



**HAL**  
open science

# Développement de matériaux composites de seconde génération utilisant des fibres de carbone recyclées pour une application nautique

Adrien Gonzalez

► **To cite this version:**

Adrien Gonzalez. Développement de matériaux composites de seconde génération utilisant des fibres de carbone recyclées pour une application nautique. Génie civil. IMT - MINES ALES - IMT - Mines Alès Ecole Mines - Télécom, 2022. Français. NNT : 2022EMAL0008 . tel-04190105

**HAL Id: tel-04190105**

**<https://theses.hal.science/tel-04190105>**

Submitted on 29 Aug 2023

**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 POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR  
DE L'INSTITUT MINES-TELECOM (IMT) –  
ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES D'ALÈS (IMT MINES ALÈS)**

**En Mécanique et Génie Civil**

**École doctorale I2S – Information, Structures, Systèmes  
Portée par l'Université de Montpellier**

**Unité de recherche UMR5508 LMGC – Equipe DMS**

**Développement de matériaux composites de seconde  
génération utilisant des fibres de carbone recyclées pour  
une application nautique**

**Présentée par Adrien GONZALEZ  
Le 22 novembre 2022**

**Sous la direction de Patrick IENNY  
et Didier PERRIN**

**Devant le jury composé de**

**Mme Laëtitia VAN SCHOORS, Directrice de recherche, Université Gustave Eiffel, CPDM**

**M. Eric LACOSTE, Professeur, IUT Bordeaux, I2M**

**M. Damien SOULAT, Professeur, Université de Lille, ENSAIT Roubaix, GEMTEX**

**M. Florentin BERTHET, Maître de Recherche HDR, IMT Mines Albi, ICA**

**M. Patrick IENNY, Professeur, IMT Mines Alès, LMGC-DMS**

**M. Didier PERRIN, Professeur IMT Mines Alès, PCH**

**M. Romain LEGER, Maître-Assistant, IMT Mines Alès, LMGC-DMS**

**M. Olivier THOURON, Business Developer, PROCOTEX**

**Rapporteuse**

**Rapporteur**

**Examineur**

**Examineur**

**Directeur de thèse**

**Co-directeur de thèse**

**Encadrant de thèse**

**Invité**





## Remerciements :

Ces trois années de thèse auront été extrêmement enrichissantes pour moi, mais en même temps impossible sans l'aide et les encouragements de nombreuses personnes. C'est pourquoi je souhaite remercier du fond de mon cœur **l'intégralité de celles et ceux qui m'ont aidées dans mes travaux ainsi que pour la rédaction de ce manuscrit.**

Je tiens tout d'abord à remercier les membres de mon encadrement qui ont su trouver des solutions pour que je continue à avancer lors des multiples difficultés que j'ai pu rencontrer lors de cette thèse. **Patrick Ienny** pour ta franchise et ta patience. **Didier Perrin** pour tes cours de français, mais aussi une positive-attitude sans faille. Romain pour la justesse de tes remarques ainsi que ta disponibilité. La multitude de conseils que vous m'avez donné tous trois m'ont permis d'apprendre énormément au cours de ces trois années et pour cela, je vous en suis reconnaissant.

Je souhaite également remercier les membres du jury et rapporteur pour avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.

Je continue mes remerciements en m'adressant aux partenaires du projet : l'entreprise **IXBlue** et **l'ADEME** (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) pour le financement de cette thèse et le support matériel qu'ils ont pu m'apporter. Ces travaux ont également été grandement facilités par l'aide de Monsieur **Olivier Thouron**, qui nous a permis de travailler sur les matériaux fabriqués par Schappe Techniques.

Je tiens à remercier **Monica Francesca Pucci, Stephane Corn, Alexandre Cheron, Lionel Sabourin, Romain Ravel, Jean-Claude Roux** ainsi que **Kevin Roque**. Vous tous qui m'avez aidé à utiliser les machines d'essais ou m'avez transmis une partie de votre savoir. Sans vous je n'aurais pas pu avancer aussi facilement et apprendre autant dans ces travaux de thèse.

Je souhaite adresser un remerciement particulier à **Guillaume Ienny**, mon coéquipier de troisième année. Son aisance avec les matériaux, mais surtout sa capacité à rebondir et à fournir une quantité incroyable de travail en peu de temps ont été un atout incroyable. Merci infiniment, c'est en bonne partie grâce à toi que j'ai pu soutenir cette thèse dans les délais.

Ensuite, je souhaite remercier les nombreux amis rencontrés avant et pendant cette thèse qui m'ont permis de m'évader et de me développer personnellement ainsi que professionnellement. **Kévin** alias Sombrechef qui sait aussi bien maîtriser mes coups de sang que faire une cuisine digne d'un chef étoilé promis, j'essayerai d'appliquer tes conseils de cuisinier. **Alex** le gamer multitâche qui joue aux jeux tout en s'occupant de ses deux petits monstres, j'espère ne pas t'avoir trop dérangé dans ton travail ni abîmer de machines. **Louis** « le Grish » merci de m'avoir logé mais aussi de m'apprendre autant de choses sur le sport et la réflexion vidéoludique. **Haithem, Thibault Estelle Léa** les soirées et discussion ou repas que l'on a pu partager était pour moi des moments de bonheur pur. Je n'oublie pas tous les autres doctorants que j'ai pu rencontrer pendant ces trois ans, car j'ai eu de la chance de vous

connaître et de vous avoir à mes côtés. **Mathieu, Claire, Timothée et Quentin** pour ces voyages et week-ends qui m'ont permis de souffler et de me ressourcer pour ces trois ans.

Mes pensées vont également à l'ensemble du personnel de l'IMT Mines Alès avec qui j'ai pu travailler et interagir. J'ai eu la chance pendant ces trois années de thèse de rencontrer de nombreuses personnes ayant des connaissances spécialisées dans des domaines multiples et votre aide m'a été très utile.

Enfin je tiens à remercier **mes parents** ainsi que **ma sœur** qui m'ont accompagné tout au long de ces trois ans de thèse. Vous avez toujours su trouver les mots justes pour m'encourager et m'empêcher de baisser les bras. Pour cela, je vous en serai éternellement redevable.

# Table des matières

Introduction générale .....	8
Chapitre 1 - Etat de l'art .....	12
1 Généralités sur les matériaux composites .....	14
2 Les matériaux composites dans le milieu du nautisme.....	14
3 Composants des matériaux composites .....	16
3.1 Les matrices.....	17
3.2 Les renforts.....	20
4 Mise en œuvre de composites à fibres de carbone par infusion .....	24
5 Interface et Interphase fibre/matrice .....	27
5.1 Rôle de l'interphase .....	27
5.2 Adhésion fibre/matrice .....	28
5.3 Accroche mécanique .....	28
5.4 Accroche spécifique .....	28
6 Modification de l'adhésion fibre matrice.....	29
6.1 Dépôt d'un revêtement de surface .....	29
6.2 Oxydation par attaque acide.....	30
6.3 Traitement plasma .....	32
6.4 Traitement gamma.....	34
7 Traitement des matériaux composites post-utilisation .....	35
7.1 Recyclage mécanique.....	35
7.2 Recyclage chimique .....	37
7.3 Recyclage thermique.....	40
7.4 Conclusion sur le marché actuel du recyclage .....	44
8 Impact environnemental.....	45
8.1 Phase de production .....	46
8.2 Phase d'utilisation .....	46
8.3 Phase de traitement.....	46
9 Réalignement des fibres recyclées.....	47
9.1 Méthode convergente.....	48
9.2 Méthode papetière .....	48
9.3 Solution alternative de réalignement .....	49
10 Prédiction de la résistance en contrainte d'un matériau composite.....	51
10.1 Prédiction de la rupture des matériaux composites continus – Homogénéisation .....	52

10.2	Prédiction de la rupture d'un matériau composite à fibres discontinues .....	54
10.3	Conclusion sur les modèles analytiques.....	59
10.4	Modélisation numérique.....	59
11	Conclusion du chapitre 1.....	64
12	Bibliographie du Chapitre 1.....	65
<b>Chapitre 2 Matériaux et Méthodes .....</b>		<b>72</b>
1	Présentation des composants .....	73
1.1	Renforts.....	73
1.2	Résines .....	74
2	Elaboration des matériaux composites par infusion sous vide.....	74
2.1	Protocole expérimental.....	74
3	Méthodes de caractérisation des matériaux composites .....	76
3.1	Caractérisation à l'échelle des fibres.....	76
3.2	Caractérisation du matériau composite.....	92
4	Conclusion du Chapitre 2 .....	97
5	Bibliographie du Chapitre 2.....	98
<b>Chapitre 3 Mise en place d'essais de recyclage .....</b>		<b>99</b>
1	Introduction.....	100
2	Mise en place d'essais de recyclage par thermosolvolyse (procédé PHYre®) .....	100
2.1	Fonctionnement du traitement PHYre® .....	101
2.2	Chronologie des essais de recyclage .....	102
2.3	Analyse de l'efficacité du procédé de recyclage thermochimique.....	102
2.4	Recyclage de plaque pour ré-infusion et caractérisation mécanique .....	111
2.5	Conclusion de l'essai de recyclage thermochimique.....	113
3	Mise en place d'un procédé de traitement thermique.....	113
3.1	Etude de dégradation de l'ensimage et du liant par ATG .....	114
3.2	Application des paramètres à un traitement thermique .....	116
3.3	Conclusion de l'essai de traitement thermique .....	122
4	Discussion .....	122
5	Conclusion du chapitre 3.....	124
6	Bibliographie du Chapitre 3.....	125
<b>Chapitre 4 Evaluation des propriétés mécaniques et adhésives de matériaux composites recyclés .....</b>		<b>126</b>
1	Introduction.....	127
2	Evaluation du comportement mécanique des fibres recyclées thermochimiquement (procédé PHYre®).....	128

2.1	Analyse statistique de Weibull des fibres traitées thermochimiquement .....	128
2.2	Caractérisation de l'adhésion interfaciale par cisaillement .....	134
2.3	Conclusion sur le procédé PHYre® .....	135
3	Evaluation du comportement mécanique de fibres traitées thermiquement à l'échelle des fibres et du composite reformulé .....	136
3.1	Application du modèle de Weibull .....	136
3.2	Caractérisation de l'adhésion interfaciale par cisaillement .....	139
3.3	Traction sur matériaux composites .....	140
3.4	Observation des faciès de rupture .....	145
3.5	Observation de surfaces polies au MEB .....	146
3.6	Mise en place d'essais de flexion rapprochée.....	147
3.7	Conclusion sur les essais de recyclage par traitement thermique .....	151
4	Discussion .....	151
5	Conclusion du chapitre 4 .....	154
6	Bibliographie du chapitre 4 .....	156
<b>Chapitre 5 - Etude de l'influence de la longueur de fibres sur les propriétés du matériau composite .....</b>		<b>157</b>
1	Introduction.....	158
2	Présentation du procédé de craquage des fibres .....	158
3	Etude multi-échelle de l'influence de la longueur de fibres de carbone discontinues.....	159
3.1	Caractérisation à l'échelle de la fibre .....	159
3.2	Conclusion de la caractérisation à l'échelle des fibres.....	167
3.3	Caractérisation à l'échelle du renfort.....	168
3.4	Caractérisation à l'échelle du matériau composite.....	177
4	Corrélation des résultats avec une simulation numérique .....	185
5	Discussion .....	187
6	Conclusion du Chapitre 5 .....	189
7	Bibliographie du Chapitre 5.....	191
<b>Conclusion et perspectives.....</b>		<b>192</b>
<b>Liste des Figures .....</b>		<b>198</b>
<b>Liste des Tableaux .....</b>		<b>203</b>
<b>Résumé .....</b>		<b>206</b>
<b>Abstract.....</b>		<b>206</b>

## Introduction générale

L'utilisation croissante des matériaux composites à renfort de fibres de carbone dans les industries de pointe comme l'aéronautique, l'automobile et la production d'énergie en France et dans le monde, laisse entrevoir une forte augmentation du gisement des déchets de ces matériaux dans les années à venir, et ceci dans un contexte réglementaire qui est amené à se durcir en matière d'exigence de recyclage. Dans les domaines de pointe tels que l'aéronautique, ces composites sont principalement constitués de fibres de carbone et de matrice époxy apportant aux structures conçues rigidité et résistance mécanique élevées, résistance à la corrosion et grande légèreté. Cependant, la production de pièces composites augmentant chaque année, la problématique de leur recyclage lors de leur fin de vie apparaît naturellement. En effet, toutes ces pièces composites fabriquées possèdent une durée de vie limitée ce qui, à terme, conduit à une production de plus en plus importante de déchets de matériaux composites à fibres de carbone. La réutilisation, le réemploi et le recyclage des fibres de carbone sont des moyens de valorisation matière mis en avant ces dernières décennies, poussés par des réglementations mises en place afin de pallier l'incinération et l'enfouissement de ces matériaux. C'est pourquoi, de nouvelles solutions techniques de recyclage ont été développées et optimisées au cours de ces 20 dernières années. Le recyclage de ces matériaux composites apparaît donc comme une nécessité, car d'une part, il permet d'éviter l'accumulation croissante de déchets composites, d'autre part, il permet de récupérer des fibres de carbone très coûteuses à produire sur le plan énergétique. La récupération de ces fibres est aussi intéressante pour ses hautes propriétés mécaniques, ce qui fait de la fibre de carbone une fibre à forte valeur ajoutée.

Le recyclage des fibres de carbone est ainsi envisagé comme une solution à moyen terme permettant de produire à plus faible coût, des renforts à hautes propriétés mécaniques spécifiques, utilisables dans la construction de pièces structurelles. Ce réemploi des fibres nécessite tout de même une récupération de fibres recyclées ayant conservé la quasi-totalité de leurs propriétés mécaniques. L'obtention de fibres recyclées et leur réemploi dans des pièces structurelles deviennent par conséquent un enjeu majeur.

Et pourtant, la valorisation matière de ces déchets est un domaine encore trop peu exploré. L'emploi de fibres de carbones recyclées (FCR) au sein de pièces composites est une véritable alternative éco-innovante par rapport aux fibres de verre, en raison de leur faible densité, mais également par rapport aux fibres de carbone vierges dont elles conservent les propriétés mécaniques. Ces propriétés conduisent les industries aéronautique, nautique, éolienne et automobile à les intégrer davantage dans la construction de leurs produits sous-réserve de garantir des propriétés mécaniques comparables aux fibres vierges.

Afin d'employer ces fibres recyclées pour réaliser des renforts tels qu'utilisés actuellement dans le nautisme ou l'aéronautique il est nécessaire de posséder un fil composé de fibres de carbones recyclées alignées. Ce fil est pour l'instant un verrou majeur à la réutilisation de fibres recyclées en grandes quantités. En France, seules quelques entreprises telles qu'Alpha Recyclage Composites ou Schappe Techniques ont commencé à s'intéresser à ce verrou. Les

solutions techniques pour réaliser ce fil n'étant pas encore disponibles, les études de recyclage telles que celle réalisée dans ces travaux se concentrent donc plutôt sur la récupération des fibres recyclées et leur caractérisation.

Ce travail de recherche concerne donc l'étude de la mise en place d'une filière de valorisation matière par recyclage thermique et/ou chimique de composites à matrice thermodurcissable et renforts de carbone issus de déchets industriels (chutes de tissus émis lors de la fabrication et pièces en composite en fin de vie). Après séparation et récupération efficaces de fibres de carbone, l'objectif de ce travail de thèse consiste en la substitution des fibres vierges de carbone par des FCR valorisées ; laquelle est possible grâce à la conservation de longueurs de fibres décimétriques leur permettant d'assurer le rôle de renfort, de la préservation de leur intégrité physico-chimique et de leurs propriétés mécaniques. Cet objectif rend ces FCR théoriquement quasi-équivalentes à des fibres neuves et permet d'envisager une nouvelle utilisation industrielle dans une logique d'économie circulaire associée, pour ce projet, au nautisme.

Cette thèse s'inscrit dans un projet collaboratif national PIA3 de recherche et de développement industriel diligenté par l'ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) et mené conjointement par la société de chantier naval ciotaden IXblue et le centre de recherche interMines ARMINES (Association par la Recherche des MINES). Le projet, intitulé NESSIE (Novel Efficient Ship Survey InitiatiVE), vise le développement d'une gamme de navires scientifiques monocoques hybrides de nouvelle génération. Un premier démonstrateur complet (navire de 48 m), commandé par le DRASSM (Département des Recherches Archéologiques Subaquatiques et Sous-Marines), a été élaboré et a pour principal objectif de réaliser de nombreuses missions normalement dévolues à des navires scientifiques de plus grandes dimensions, dans des conditions d'exploitation plus agiles et plus économiques. En outre ce navire cumulera un ensemble de technologies novatrices pour tendre vers la plus faible empreinte écologique (dont l'incorporation de fibres de carbone recyclées issues de la déconstruction d'avions) sur l'ensemble du cycle de vie du navire (la construction, l'exploitation opérationnelle et la fin de vie). Deux autres axes de recherche menés en parallèle de l'intégration de FCR matière ont concerné l'amélioration du comportement au feu de certaines parties du navire (dont la salle des machines) – cet axe ayant donné lieu à une première thèse de doctorat [Léa Floch, *Développement de matériaux composites à résistance et réaction au feu améliorée pour application dans le nautisme*, Université de Montpellier/IMT Mines Alès, Juillet 2021], ainsi que la mise en place de réseaux de BRAGG (IMT Mines Albi) pour assurer un suivi structurel du navire par la mesure en temps réel de l'état de déformation de la coque du navire en condition opérationnelle.

Dans le cadre de ces travaux, l'utilisation de FCR concernera préférentiellement les varangues ainsi que l'ensemble du portique arrière du navire démonstrateur permettant de mettre à l'eau différents équipements scientifiques de recherche océanographique plus ou moins lourds (**Figure 0-1**).

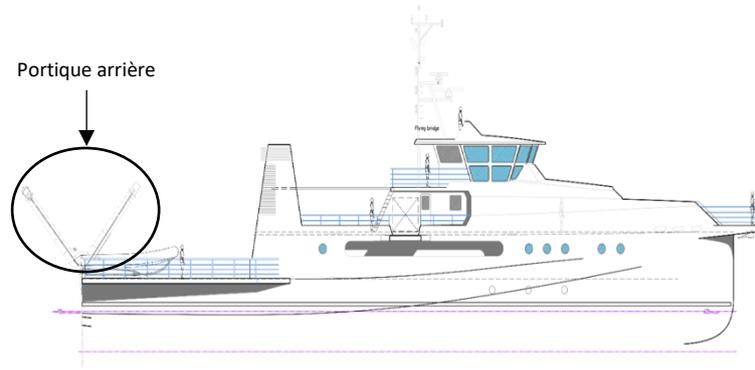


Figure 0-1: Schéma du Navire Alfred Merlin, démonstrateur du projet NESSIE

Le déroulement de cette thèse s'articule autour de cinq chapitres.

Le **chapitre I** présente des généralités sur les matériaux composites utilisés dans le nautisme et les principes d'adhésion interfaciale entre les composants de ce type de matériau ainsi que certains traitements de surface améliorant cette adhésion. Cette partie s'intéresse également aux principales techniques de valorisation matière par recyclages mécanique et chimique des composites à matrice organique et de réalignement de fibres associées aux fibres de carbone. Enfin, ce chapitre conclut sur les différentes méthodes de modélisation prédictive du comportement à rupture d'un matériau composite à fibres discontinues alignées.

Le **second chapitre** présente l'ensemble des matériaux utilisés ainsi que leurs moyens de mises en œuvre associés. Nous retrouverons également les détails techniques de l'ensemble des caractérisations mécaniques, chimiques et optiques réalisées au cours de ces travaux.

La mise en place de premiers essais de recyclage de composites à fibres de carbone et matrice thermodurcissable sera mise en avant dans le **troisième chapitre**. Deux techniques de recyclage, respectivement, par traitement thermochimique et thermique seront investiguées et comparées en termes de performances mécaniques, topographique et de mouillabilité à l'échelle de la fibre. Deux types de renfort seront employés ; l'un étant un non-tissé biaxial à fibres continues, et l'autre étant un non-tissé unidirectionnel composé de fibres discontinues avec une longueur médiane de 45mm.

Les résultats obtenus dans le troisième chapitre seront utilisés pour porter la caractérisation du traitement de recyclage à l'échelle du matériau composite au sein du **chapitre quatre**. Ces caractérisations comprennent des essais de traction sur fibres associés à une analyse probabiliste des résultats, une étude de l'adhésion entre les fibres et la matrice par essais de déchaussement de goutte, mais également des essais de traction et de cisaillement interlaminaire sur les matériaux composites. Les éprouvettes rompues lors des essais de traction seront par la suite observées au MEB dans le but de caractériser les surfaces de fracture.

Enfin, le **cinquième chapitre** sera consacré à l'influence de la longueur médiane de fibres d'un ruban à fibres discontinues alignées sur les propriétés du matériau composite. Des longueurs médianes de 36, 42 et 50 mm seront employés dans les non-tissés unidirectionnels alignés. Des caractérisations à l'échelle des fibres seront tout d'abord réalisées afin de démontrer que les fibres des trois renforts ne présentent pas de différences mécaniques, topographiques ou

de mouillabilité. Par la suite, nous présenterons les résultats des essais de traction sur tissus et barreaux composites en analysant les différences obtenues. L'emploi de différentes longueurs médianes pour des fibres vierges alignées discontinues nous permettra finalement d'émettre des hypothèses quant à l'influence de la longueur médiane des fibres de carbone recyclées sur les propriétés mécaniques du matériau composite.

# Chapitre 1 - Etat de l'art

Introduction générale .....	8
Chapitre 1 - Etat de l'art .....	12
1 Généralités sur les matériaux composites .....	14
2 Les matériaux composites dans le milieu du nautisme.....	14
3 Composants des matériaux composites .....	16
3.1 Les matrices.....	17
3.2 Les renforts.....	20
4 Mise en œuvre de composites à fibres de carbone par infusion .....	24
5 Interface et Interphase fibre/matrice .....	27
5.1 Rôle de l'interphase .....	27
5.2 Adhésion fibre/matrice .....	28
5.3 Accroche mécanique .....	28
5.4 Accroche spécifique .....	28
6 Modification de l'adhésion fibre matrice.....	29
6.1 Dépôt d'un revêtement de surface .....	29
6.2 Oxydation par attaque acide.....	30
6.3 Traitement plasma .....	32
6.4 Traitement gamma.....	34
7 Traitement des matériaux composites post-utilisation .....	35
7.1 Recyclage mécanique.....	35
7.2 Recyclage chimique.....	37
7.3 Recyclage thermique.....	40
7.4 Conclusion sur le marché actuel du recyclage .....	44
8 Impact environnemental.....	45
8.1 Phase de production .....	46
8.2 Phase d'utilisation .....	46
8.3 Phase de traitement.....	46
9 Réalignement des fibres recyclées.....	47
9.1 Méthode convergente.....	48
9.2 Méthode papetière .....	48
9.3 Solution alternative de réalignement .....	49
10 Prédiction de la résistance en contrainte d'un matériau composite.....	51
10.1 Prédiction de la rupture des matériaux composites continus – Homogénéisation .....	52
10.2 Prédiction de la rupture d'un matériau composite à fibres discontinues.....	54

10.3	Conclusion sur les modèles analytiques.....	59
10.4	Modélisation numérique.....	59
11	Conclusion du chapitre 1.....	64
12	Bibliographie du Chapitre 1.....	65

## **1 Généralités sur les matériaux composites**

Les matériaux composites à matrice polymère, et plus particulièrement ceux renforcés par des fibres de carbone, ont à l'heure actuelle une importance majeure dans le domaine des matériaux du fait de leur utilisation croissante dans l'aéronautique, l'aérospatial, et dans l'automobile. L'utilisation commune de ces matériaux provient de leur rigidité associée à leur légèreté et leur bonne résistance à la corrosion.

Depuis une dizaine d'années, on observe une forte augmentation du besoin en recyclage de matériaux composites, et ce, à cause de la quantité de déchets créés par les chutes de productions, mais également les produits en fin de vie. En 2020, on estimait que les pales d'éoliennes produisaient 30 000 tonnes de déchets à travers le monde et cette quantité devrait atteindre 90 000 tonnes en 2025 [1]. L'augmentation de la quantité de pièces composites renforcées par des fibres de carbone en fin de vie est également présente dans le secteur de l'aéronautique où ce type de matériau est majoritairement employé.

Le développement du recyclage s'explique aussi par les incertitudes sur la disponibilité des ressources et les coûts de l'énergie. En effet, le prix de la fibre de carbone pourrait augmenter d'année en année, et ce, en raison de l'apparition de pénurie de matière première comme ce fut le cas pour le bois lors de la crise du covid-19. Dans le but de réduire le coût de la fibre de carbone, il apparaît avantageux d'utiliser des pièces en matériaux composites à fibres de carbone pour récupérer des fibres possédant des propriétés mécaniques élevées et les réutiliser sur de nouvelles pièces. Plusieurs études ont notamment été effectuées sur la mise en place d'une économie circulaire autour de la fibre de carbone [2]. L'analyse de la recyclabilité des fibres de carbone a conduit à une estimation d'un prix de revient très élevé, ne serait-ce que par le développement d'étapes intermédiaires telles que le réalignement des fibres.

Bien que le recyclage des matériaux composites employant des fibres de carbone soit une préoccupation partout à travers le monde depuis une vingtaine d'année, plusieurs difficultés sont admises pour ce type de matériau. Contrairement aux composites à matrice thermoplastique, les matériaux composites à matrice thermodurcissable ne peuvent pas être fondus pour être remis en forme. De ce fait, un procédé de recyclage plus complexe qu'une simple montée en température est bien souvent nécessaire pour les matériaux composites à matrice thermodurcissable. Cet aspect du recyclage est d'autant plus important qu'actuellement plus de 70 % des matériaux composites utilisent des matrices thermodurcissables [3].

Il existe également d'autres limites au recyclage, tel que la composition chimique de la matrice thermodurcissable : en effet, le réseau réticulé qui se forme à la suite de la mise en œuvre complique grandement la recyclabilité du matériau.

## **2 Les matériaux composites dans le milieu du nautisme**

Il y a de cela plusieurs milliers d'années, le développement d'un besoin de déplacement de l'homme entraîna l'invention des premiers bateaux, ceux-ci ayant pour utilisation la traversée

de rivières, de mers ou d'océans. Les premières embarcations étaient simplement taillées dans des troncs d'arbres, mais rapidement des évolutions sont apparues afin de transporter plus de cargaisons ou bien de pouvoir mener des conflits armés.

Dans les années 1940, la plupart des navires de grandes dimensions (plusieurs dizaines voire centaines de mètres) sont construits avec des matériaux métalliques dont le principal problème est le phénomène de corrosion. Celui-ci peut provenir du contact de l'eau ou de l'atmosphère surchargée en humidité avec le métal, mais également de la friction des métaux entre eux lorsqu'ils sont soumis à un effort de flexion. Cette corrosion est à l'origine de 90 % des ruptures finales des navires et représentait dans les années 2000 une somme d'environ 800 millions de dollar de réparation pour la marine américaine [4].

Afin de pallier le problème de poids ainsi que des réparations coûteuses, des matériaux composites furent développés pendant la seconde guerre mondiale tels que le mélange résine polyester et fibres de verre. Ces mélanges se présentent le plus souvent sous la forme de matériaux sandwich proposant une bonne résistance en flexion par rapport à leur poids. Ces matériaux sandwich ont notamment été étudiés par l'équipe de McCoy [5] qui s'est assurée de la diminution de poids d'une pièce par rapport au métal tout en conservant une rigidité et résistance en flexion élevée. Bien que moins performant que l'acier, la légèreté ainsi que le faible besoin de maintenance des matériaux composites, et notamment des complexes sandwichs, a permis d'envisager l'utilisation de ces derniers comme matériaux de substitution.

Une dizaine d'année plus tard, la résine vinylester sera également employée avec de la fibre de verre pour des petites embarcations comme des navires de déplacement individuels utilisés dans la marine américaine. Les premiers emplois de ces résines rencontreront d'importantes difficultés puisque le matériau présente un phénomène d'osmose, en l'absence de protection, c'est-à-dire une pénétration de l'eau au cœur de celui-ci conduisant généralement à la rupture de la pièce. En effet, le contact de l'eau avec la résine polyester crée de l'acide acétique qui va par la suite faire office de solvant et contribuer à la ruine du matériau. Afin de pallier le problème d'osmose, des résines époxy de nature chimique différentes des résines polyester et vinylester furent proposées. Toutefois le prix des résines époxy étant au minimum trois fois plus élevé, leur utilisation est réservée à des applications particulières telles que les navires de compétitions sportives.

Les années 1970 et 80 seront une période déterminante au développement des matériaux composites. Ceux-ci, auparavant utilisés pour des navires de petites dimensions vont désormais voir leur domaine d'application s'étendre du simple navire individuel en passant par le pontage pour enfin atteindre la réalisation de coques d'embarcations de grande taille. C'est notamment le cas de certains navires chasseurs de mines qui possédaient des coques peu détectables car non-métalliques entièrement produites en matériaux composites. Cette évolution du marché des matériaux composites s'explique par une demande croissante des particuliers pour des navires moins chers, plus légers et nécessitant moins d'entretien que ceux métalliques.

Depuis 1960, on observe une utilisation massive des fibres de verre dans le milieu du nautisme, et ce, principalement pour des bateaux de plaisance. Ces fibres de verre peuvent se

retrouver sous la forme de renforts unidirectionnels ou des renforts multiaxiaux et sont majoritairement utilisées avec des résines polyester pour des navires de plaisance. Ces fibres de verre sont remplacées par des fibres plus performantes comme le carbone ou l'aramide pour des navires de compétition [6].

Plus récemment, le besoin d'allègement des navires pour diminuer la consommation de carburant ou augmenter leur vitesse dans un cadre compétitif est devenu une problématique majeure. L'augmentation de production de fibres de carbone ainsi que les propriétés mécaniques élevées de ce renfort ont permis d'envisager son utilisation à la suite d'un recyclage pour certaines pièces spécifiques tel que le portique arrière du bateau Alfred Merlin. L'apparition de fibres de carbone recyclées moins chères que les fibres vierges et possédant des propriétés supérieures aux fibres de verre pourrait permettre le réemploi de ces fibres dans les navires du futur.

### **3 Composants des matériaux composites**

Un matériau composite est un assemblage de deux matériaux non-miscibles, cet assemblage permet d'obtenir un matériau possédant des performances mécaniques parfois légèrement inférieures à celles des matériaux étudiés séparément.

Ce type de matériau est constitué de renforts pouvant être présents sous différentes formes et dont la fonction principale est d'améliorer les propriétés mécaniques, thermiques ou électriques de la matrice qui est le second constituant. Cette dernière est issue de matériaux minéraux, organiques ou naturels faisant office de liant et permettant de maintenir l'intégrité de la structure du matériau. Cette matrice permet également de protéger les renforts des agressions extérieures.

Dans le cas des matériaux composites, il est possible d'employer des renforts ou des matrices très différentes selon l'application du matériau souhaitée. Il est possible d'utiliser les renforts sous formes de fibres longues, courtes ou encore de charges de petites dimensions. Ces matériaux sont divisés en trois classes principales (**Figure 1-1**).

En premier on retrouve les composites à matrice organique (CMO) qui sont les plus employés du fait de leur faible coût de production bien qu'il soit possible de produire des pièces plus onéreuses, et ce notamment pour les domaines de l'aéronautique ou du nautisme. La particularité de ces matériaux composite est qu'ils sont, de nos jours, produits avec des fibres minérales mais aussi naturelles telles que du lin.

La seconde classe regroupe les matériaux composites à matrice céramique qui sont utilisés pour des applications haute température, dans le spatial par exemple. Les procédés de fabrication très pointus, ainsi que la difficulté d'obtention de certaines matières premières font de ces composites des matériaux très coûteux.

Enfin la troisième classe de matériau composite concerne les composites à matrice métallique qui, bien qu'essayant de se rapprocher des coûts des CMO, sont moins répandus et nécessitent un savoir-faire de mise en œuvre plus important.

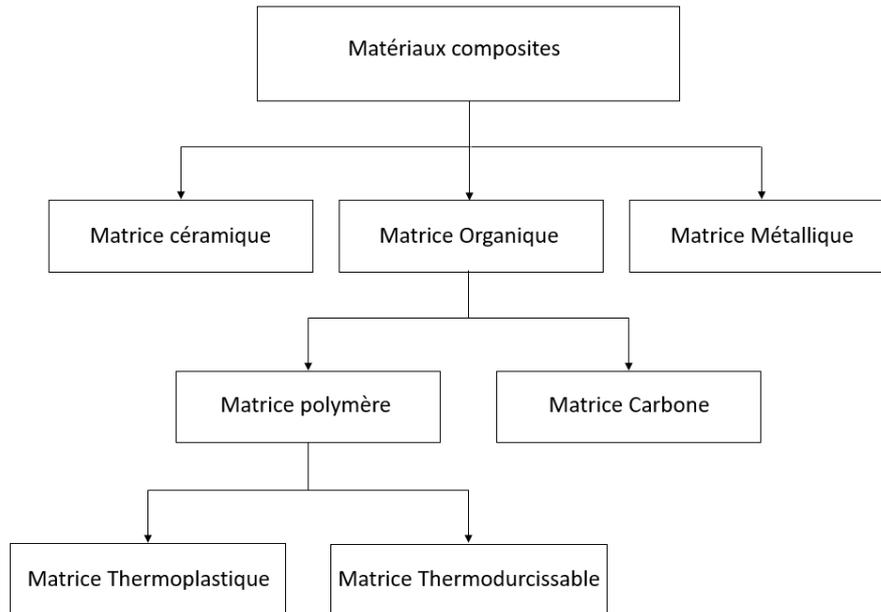


Figure 1-1: Différentes classes de matériaux composites d'après Vijay et al. [7]

## 1.1 Les matrices

Dans la majorité des cas, les matériaux composites à matrice organique (CMO) sont constitués d'une résine thermoplastique ou d'une résine thermodurcissable, chacune possédant des propriétés associées à une application particulière. Toutefois, ces matrices organiques ne sont pas utilisées pour des résistances à hautes températures, ce type d'application particulière nécessitant l'utilisation de matrice inorganique telle qu'une matrice céramique.

### 3.1.1 Matrices thermoplastiques

En termes de tonnage, les matrices thermoplastiques sont peu utilisées, car elles représentent environ 25 % des matières plastiques vendues sur le marché en 2020 bien qu'on les retrouve partout dans l'automobile ou dans les emballages. Les 75% restants correspondent principalement aux matrices thermodurcissables y compris les matrices élastomères présentes en faible quantité. Cette différence de parts de marché s'explique par leurs propriétés mécaniques, parfois inférieures et le coût de certains polymères thermoplastiques de hautes performances. En effet, les matériaux composites thermoplastiques emploient généralement des fibres courtes orientées de manière hétérogènes ce qui ne conduit pas à une augmentation spectaculaire des propriétés mécaniques du matériau final. Ces matériaux composites thermoplastiques sont toutefois de plus en plus utilisés dans la vie quotidienne, car ils ont la faculté de pouvoir être remis en forme en fin de vie. On considère le procédé de refonte et de remise en œuvre des matériaux thermoplastiques plus simple à mettre en place que la séparation des composants dans le cas d'un matériau composite thermodurcissable. En effet, la structure chimique des thermoplastiques est sous forme d'un enchevêtrement de chaînes sans réseau tridimensionnel covalent ce qui permet sous l'action de la chaleur de donner de la mobilité à ces chaînes, et ainsi d'envisager une remise en œuvre. Toutefois ces

matériaux doivent être remis en forme selon des conditions très spécifiques, telles qu'un moule fermé avec une température et une pression judicieusement choisies.

Cette mise en œuvre des matériaux thermoplastiques peut être effectuée par diminution de la viscosité de la matière sous l'action de la chaleur pour faciliter un écoulement et une mise en œuvre à l'état fondu ou caoutchoutique, ce qui est principalement le cas pour le thermoformage. La seconde technique de mise en œuvre est sous forme liquide, l'utilisation de matrices dont la température de mise en œuvre de la résine est supérieure à la température de fusion permet l'utilisation de procédés d'injection / extrusion.

Les matrices thermoplastiques les plus utilisées sur le marché des composites sont le polypropylène (PP), le polyéthylène (PE), le polyamide (PA) ou encore le Poly-ether-ether-cétone (PEEK) pour des applications nécessitant de plus hautes propriétés mécaniques.

### 3.1.2 Matrices thermodurcissables

Les matrices thermodurcissables représentent 70 % en chiffre d'affaire du marché des matériaux composites [3]. Cette dominance s'explique par leur coût faible, mais également leur facilité de mise en œuvre. Contrairement aux matrices thermoplastiques, les matériaux composites employant les matrices thermodurcissables peuvent être mis en œuvre dans des moules de très grandes dimensions qui ne nécessitent pas de fermeture ni de pression. Les propriétés mécaniques élevées de ces résines comparées aux matrices thermoplastiques (cf. **Tableau 1-1**) expliquent qu'on les retrouve dans des domaines spécifiques tels que l'aéronautique, l'aérospatial ou encore l'équipement sportif.

	Unités	Polyéthylène	Polyamide	PEEK	Polyester	vinylester	Epoxy
Densité	g/cm-3	0,91-0,96	1,14	1,23-1,32	1,14-1,43	1,04-1,34	1,11-1,5
Résistance en flexion	MPa	26,2-31	25-37	87-95	80-130	115-140	110-125
Résistance en traction	MPa	22,1 -31	30-50	70-103	34-103	63-85	55-130
Module d'élasticité en traction	GPa	1,07-1,09	0,7-1,1	3,5-3,9	2,1-3,6	2,9-3,9	2,75-5
Déformation à rupture	%	11,2-12,9	2 -16	30-150	1,4-5	4,0-9,1	2,0-5,0
Température de transition vitreuse	°C	-110°C	66-77	143	145-184	138-183	173-251

Tableau 1-1: Principales propriétés mécaniques des résines thermoplastiques et thermodurcissables [8][9][10][11]

Les résines thermodurcissables se présentent sous forme d'un liquide, qui peut être fluide ou visqueux, auquel on ajoutera par la suite un catalyseur et un durcisseur. En présence de la résine, de l'agent de réticulation et sous l'action de la chaleur, une réticulation s'opère qui a pour conséquence de créer un réseau tridimensionnel infusible et insoluble. Dans le cas de la résine polyester, le besoin en chaleur est faible ce qui permet à la réaction de se produire seule et ainsi d'entraîner la suite de la réaction. Pour les résines vinylester et époxy, le besoin en énergie pour former le réseau infusible est plus important ce qui nécessite un apport de chaleur supplémentaire. Il peut être souhaitable d'augmenter la chaleur apportée lors de la réticulation afin d'accélérer le processus. Un temps de réticulation plus court peut-être

souhaité pour ce type de matériau puisque selon le type de résine et de catalyseur employé, il faut parfois attendre jusqu'à 48 heures pour atteindre une réticulation complète [12]. L'utilisation de catalyseurs dits « rapides » ou de système de chauffage peut donc permettre de d'éviter ces temps de réticulation très long. À la suite de la réticulation, les macromolécules sont reliées par des liaisons covalentes ce qui ne permet pas de la remettre en œuvre par exposition à une source de chaleur.

On peut retrouver quatre grandes familles de matrices thermodurcissables :

- Les résines polyesters insaturées qui présentent un bon rapport coût-performance ainsi qu'une bonne durabilité lors d'une exposition à un milieu humide.
- Les résines époxy sont majoritairement utilisées dans des domaines techniques tels que l'aéronautique, aérospatial et encore bien d'autres domaines. L'emploi d'une telle résine permet aux composites d'obtenir de très bonnes performances mécaniques, toutefois, le coût de la résine est au moins deux à trois fois plus important que la résine polyester. Cette résine est utilisée dans des secteurs spécifiques tels que l'aéronautique, car elle possède une résistance à l'environnement largement supérieure aux résines polyesters.
- Les résines vinylesters présentent une très bonne résistance au vieillissement humide ce qui induit un prix plusieurs fois supérieurs à celui d'une résine polyester insaturée.
- Les résines phénoliques sont le plus souvent utilisées pour des applications à haute température ou pour des pièces nécessitant une bonne résistance aux agents chimiques.

Les résines époxy sont majoritairement utilisées dans le domaine aéronautique du fait de leurs performances élevées. Cette utilisation entraînera une accumulation de matériaux composites dans les prochaines années puisqu'on estime qu'environ 6000 avions devront être remplacés d'ici 2030. Bien que cette résine soit employée en quantité élevée, sa mise en œuvre reste complexe puisqu'il est nécessaire de réaliser une seconde exposition en température appelée post-réticulation, celle-ci étant nécessaire à la réticulation rapide et complète du matériau. Il est toutefois possible d'atteindre cette réticulation complète en laissant des temps de réticulation plus longs comme cela se fait pour les bateaux de plaisance qui sont placés en extérieur sur le tarmac pendant plusieurs jours. Cette nécessité de seconde exposition à une température comprise entre 40 et 120°C est problématique dans le cadre de fabrications navales comme cela est le cas pour le projet NESSIE puisqu'on ne garantit pas une température suffisante et/ou constante en extérieur [13]. L'apport énergétique et le coût de l'installation nécessaires pour le post traitement d'un navire de 48 mètres de long étant extrêmement élevés, cela ne permet pas pour l'instant ce type de résine à grande échelle dans l'industrie navale, bien que celles-ci soient par exemple employées dans la fabrication d'ailes d'avion.

La complexité d'utilisation des résines époxydes est actuellement la raison majeure pour laquelle les matrices polyester et principalement vinylester restent fréquemment utilisées dans les constructions navales. Dans cette thèse, nous nous intéresserons au recyclage de résines époxydes pour des pièces composites issues de l'aéronautique et à la mise en œuvre

des fibres recyclées avec une résine vinylester possédant une bonne durabilité en milieu humide.

## 1.2 Les renforts

Afin d'augmenter les propriétés mécaniques des polymères de nombreux types de renforts peuvent être employés. On retrouve le plus généralement des fibres de carbone et de verre. Les renforts utilisés dans les matériaux composites peuvent se présenter sous diverses formes, fibres longues, fibres courtes ou bien même sous forme de particules comme des poudres minérales. La distinction de ces catégories de renforts s'effectue sur leurs longueurs avec des fibres continues, des fibres longues mesurant plus de 10 cm et des fibres courtes comprise entre 1 et 10 cm. La structuration du renfort est aussi un critère de choix important, on peut trouver ainsi des mats de fibres courtes ou longues, des renforts non-tissés constitués de rubans de fibres continues empilés dans plusieurs directions, des renforts constitués de fils tissés selon une armure spécifique, et enfin des renforts tridimensionnels de fibres continues comme les interlocks. Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons uniquement aux fibres de carbone longues et courtes correspondant respectivement à des fibres vierges et recyclées.

### 3.1.3 Fibre de carbone

De manière générale, la fibre de carbone est issue de la pyrolyse d'une matière organique aussi appelée précurseur. Le polyacrylonitrile (PAN) est le précurseur le plus utilisé (fibre ex-PAN) mais l'on peut également trouver des fibres de carbone issues de précurseur de brai (fibres ex-brai). Le brai est issu de résidu de houille ou de pétrole. Ce mélange aromatique permet d'obtenir des fibres, mais celles-ci possèdent l'inconvénient majeur d'être plus fragile et moins manipulable que les fibres ex-PAN. Les propriétés de la fibre finales dépendront de la qualité du précurseur utilisé [14].

Procédure de fabrication des fibres de carbone à partir du précurseur polyacrylonitrile :

- Lors de la première étape de la fabrication du carbone, le précurseur PAN est mélangé à un solvant comme de l'acide nitrique pour être, par la suite, extrudé et filtré afin de former un fil PAN. L'étirement du polymère (**Figure 1-2**) à la suite de l'extrusion induit une orientation préférentielle des chaînes du polymère ce qui conduira par la suite à l'anisotropie de la fibre de carbone.

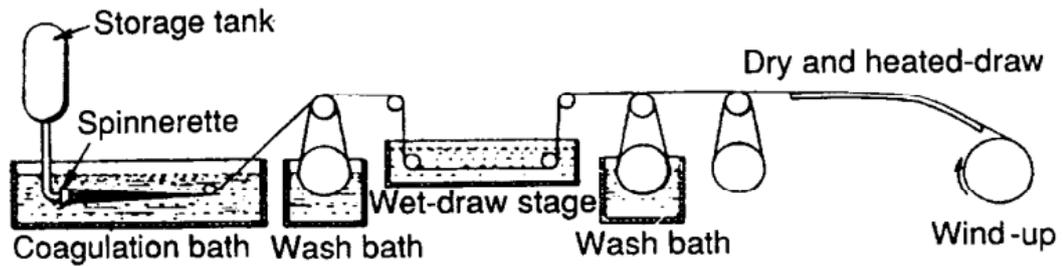


Figure 1-2: Schéma de fabrication d'une bobine de fil polyacrylonitrile [15]

- Les fibres de PAN sont oxydées pendant une durée allant de 30 min à 3 h, et ce, à des températures comprises entre 200 et 400°C sous azote ou sous air.
- S'ensuit une étape de carbonisation de la fibre à des températures se situant entre 800 et 3000°C sous atmosphère inerte pour une durée de 2 à 10 minutes seulement. D'après Rahaman et al. [15], la température de la carbonisation influera sur la valeur du module d'Young des fibres, plus cette température est élevée, plus le module est important. Les températures se situant entre 400 et 700 °C sont ignorées, car elles ne permettent pas une modification de la structure chimique du précurseur et donc aucune augmentation de propriétés mécaniques.
- Afin d'améliorer les propriétés mécaniques de la fibre, il est possible d'effectuer une étape supplémentaire appelée graphitisation sur les fibres permettant d'augmenter le taux de graphite de la fibre (environ 99 % après graphitisation). Cette étape consiste à exposer les fibres à une température supérieure allant de 1500 à 3000 °C pendant un temps d'une minute pour augmenter la valeur du module de la fibre. L'exposition à cette température élevée permet de modifier la structure des fibres pour transformer le carbone en graphite que l'on peut représenter par un ensemble d'empilement de feuillets.
- À la suite de ces différents traitements (**Figure 1-3**), les réactions entre les molécules de carbone de la surface de la fibre et son environnement sont très faibles ce qui pose un problème quant à la réalisation de matériaux composites. Il va donc être nécessaire de fonctionnaliser la surface de la fibre, pour cela, il est possible d'améliorer l'accroche mécanique ou chimique en augmentant la rugosité à la suite d'un traitement acide ou bien en modifiant les composantes chimiques de surfaces de la fibre.

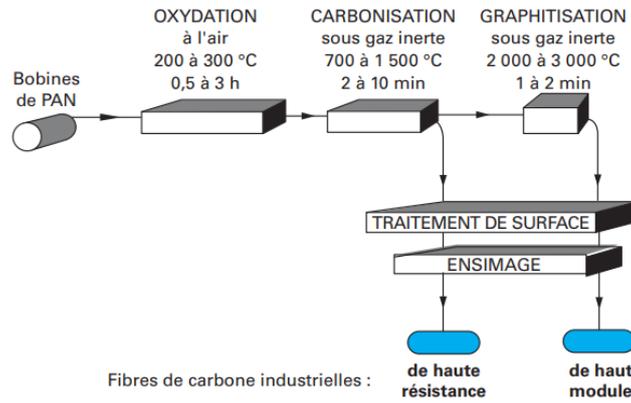


Figure 1-3 : Principe du procédé de fabrication des fibres de carbone [16]

Il est possible de trouver sur le marché d'autres fibres de carbone que celles fabriquées à partir de précurseur PAN comme les fibres de cellulose. Ces fibres présentent l'avantage de nécessiter un apport énergétique plus faible pour leur fabrication, car les étapes de mise en œuvre se font à des températures plus basses. Toutefois ces fibres ne sont que peu présentes sur le marché, car elles offrent des modules et des résistances en traction plus faibles que celles des fibres ex-PAN à cause de l'hétérogénéité des fibres. La seconde raison de la faible proportion de fibre cellulosique sur le marché est que le taux de rendement lors de la création des fibres est de 10 à 30% ce qui ne permet pas pour l'instant d'avoir une production suffisante pour répondre à la demande. [17]

#### Propriétés de la fibre de carbone :

Les fibres de carbone ex-brai sont actuellement plus difficiles à produire du fait de leurs conditions de fabrication strictes qui, si elles ne sont pas respectées, peuvent conduire à la production de semi-coke. La méthode de fabrication des fibres ex-PAN, utilisée à l'échelle industrielle, est quant à elle plus fiable et permet d'obtenir des fibres de carbone ayant une résistance en traction d'environ 4000 MPa et de plus de 5000 MPa pour les fibres très haute résistance. Toutes les fibres de carbone ne possèdent pas des propriétés mécaniques égales, car propres au traitement thermique subi pendant leur fabrication. Il est fréquent de les classer dans 5 grandes familles selon leur résistance à la rupture  $\sigma_R$  en traction ou leur module d'élasticité  $E$  :

- Les fibres à usage général (UG) :  $E < 200$  GPa et  $2$  GPa  $< \sigma_R < 4$  GPa
- Les fibres de module intermédiaire (IM) :  $250$  GPa  $< E < 350$  GPa et  $2$  GPa  $< \sigma_R < 4$  GPa
- Les fibres de haut modules (HM) :  $350$  GPa  $< E < 550$  GPa et  $2$  GPa  $< \sigma_R < 4$  GPa
- Les fibres de très hauts modules (THM) :  $550$  GPa  $< E$  et  $2$  GPa  $< \sigma_R < 4$  GPa
- Les fibres à hautes résistance (HR) :  $4$  GPa  $< \sigma_R < 8$  GPa et  $E \approx 250$  GPa

D'autre part, ces fibres possèdent une excellente résistance en compression ainsi qu'une meilleure résistance à la fatigue que des fibres de verre. En effet, il a été prouvé par Bhatt et al. [18] que la fibre de carbone résiste mieux aux sollicitations multiples que la fibre de verre. Toutefois, dans le cas d'une rupture, celle-ci sera catastrophique pour le matériau.

### 3.1.4 Marché des fibres de carbone

Le marché mondial des fibres de carbone est en nette augmentation ces dernières années et cette tendance devrait continuer pour la prochaine décennie puisque son emploi dans les véhicules de transport est de plus en plus fréquent. Son emploi est d'autant plus important ces dernières années que les avions de nouvelles générations sont composés à environ 50% de matériaux composites therm durcissables à fibres de carbone. A l'échelle mondiale, on peut s'attendre à une augmentation de la demande en fibre de carbone telle que le besoin dépasserait les 190 000 tonnes en 2050 et s'approcherait des 170 000 tonnes pour 2025 (**Figure 1-4**), ce qui est plus de deux fois supérieur à la demande en 2010 qui était d'environ 70 000 tonnes [19].

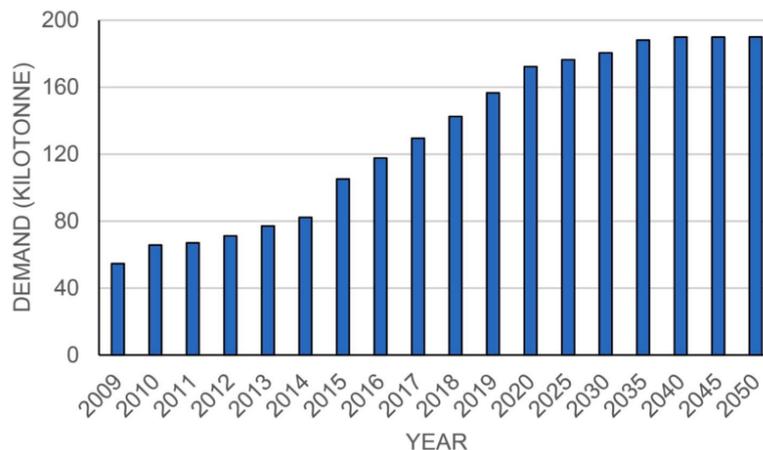


Figure 1-4 : Evolution de la demande de fibre de carbone en tonne par an

En termes de parts de marché, les secteurs les plus importants actuellement sont l'éolien et l'aérospatial avec respectivement 24 et 23% des parts (**Figure 1-5**). Bien que la quantité de fibres demandées par secteur soit assez équilibrée, lorsqu'on s'intéresse à l'aspect financier, le secteur de l'aérospatial est fortement dominant avec 73% des ventes. Cette différence peut s'expliquer par la spécificité des renforts utilisés en aéronautique avec pour objectif d'atteindre des propriétés mécaniques maximales.

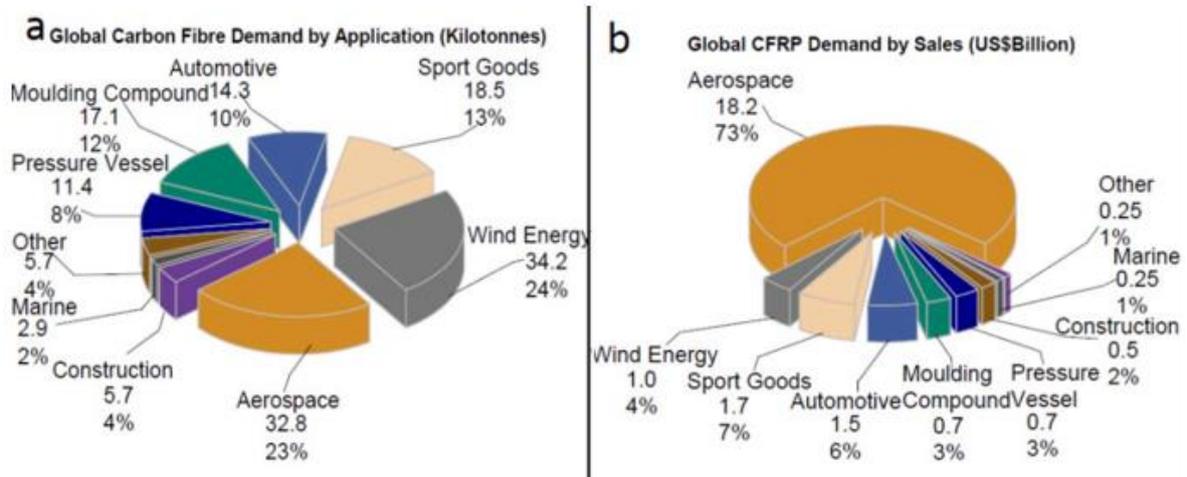


Figure 1-5 : Répartition de la demande en fibre de carbone par application et par vente

En ce qui concerne le marché français, 96 % des fibres de carbone fabriquées sont issues de polyacrylonitrile. La capacité de production française de fibres de carbone en 2019 est de 10400 t/an. On peut notamment retrouver les entreprises Toray (Abidos, 64) et Hexcel sur le site de Roussillon (38) qui proposent des fibres de carbone pour les marchés français et européen. On peut noter que près de 83 % en masse de ces fibres utilisées en 2019 ont été associées à des polymères ce qui démontre l'impact majeur du recyclage des matériaux composites dans les années à venir [20].

Bien que la capacité de production de fibres de carbone soit forte, la demande des utilisateurs augmente continuellement esquissant une augmentation des prix des fibres de carbone dans les prochaines années. Cette augmentation de prix, conjuguée à l'augmentation de la quantité de matériaux composites renforcés de fibres de carbone en fin de vie, laisse entrevoir le recyclage de fibre de carbone comme une solution indispensable sur le long terme. Cette option est toutefois envisageable à condition que les fibres de carbone recyclées aient conservé la majorité de leurs propriétés mécaniques et proposent un prix plus faible que ces mêmes fibres vierges.

#### 4 Mise en œuvre de composites à fibres de carbone par infusion

Les pièces composites ont pendant plusieurs décennies été fabriquées par moulage au contact dans des moules ouverts, mais depuis plusieurs dizaines d'années le taux de composés organiques volatiles (COV) émis dans l'air par cette technique de fabrication a fait l'objet de nombreuses critiques. Afin de réduire l'exposition humaine aux COV lors de la mise en œuvre, les procédés en moule fermé comme l'infusion sous vide, se sont fortement développés (Figure 1-6).



Figure 1-6: Infusion du Pont du voilier Monocoque Mini 6.50 d'ARKEMA en 2016

Le moulage par infusion sous vide, appelé communément infusion, est un procédé de mise en œuvre de matériaux composites pour des résines liquides. Ce procédé nécessite l'utilisation d'un moule rigide ouvert et d'un contre-moule souple venant épouser la forme du moule. On utilise une bâche de mise sous vide flexible. La présence de vide à l'intérieur du moule permet la création d'une dépression, celle-ci induira par la suite le transport de la résine au travers des renforts. Cette technique permet l'obtention d'un taux de renforts élevé pouvant atteindre 70 % en masse dans le matériau composite, un faible taux de porosité ( $< 2\%$ ) comparé au moulage au contact et une reproductibilité satisfaisante des échantillons ainsi fabriqués.

L'infusion par moulage sous vide (**Figure 1-7**) nécessite l'empilement de couches successives de renforts fibreux. Afin de faciliter le retrait du composite, la surface sur laquelle sont déposés les renforts peut être recouverte d'un agent de démoulage (cire, PVA, etc.) ou bien recouverte de scotch PTFE.

Une fois l'empilement de couches de renforts réalisé, il est possible de placer différents tissus techniques sur cet empilement afin d'améliorer l'imprégnation des fibres pendant l'infusion, mais aussi l'état de surface du matériau après le démoulage. Deux éléments clefs sont principalement utilisés pour améliorer le processus d'infusion.

- D'une part, on peut retrouver un tissu d'arrachage présent directement sur les tissus. Celui-ci ayant pour rôle de créer une surface lisse lors du démoulage.
- D'autre part, un tissu drainant est le plus souvent placé par-dessus le tissu d'arrachage. L'ajout de cette couche supplémentaire entre le tissu d'arrachage et la bâche de vide permet de créer une couche supplémentaire de diffusion de la résine lors de l'infusion.

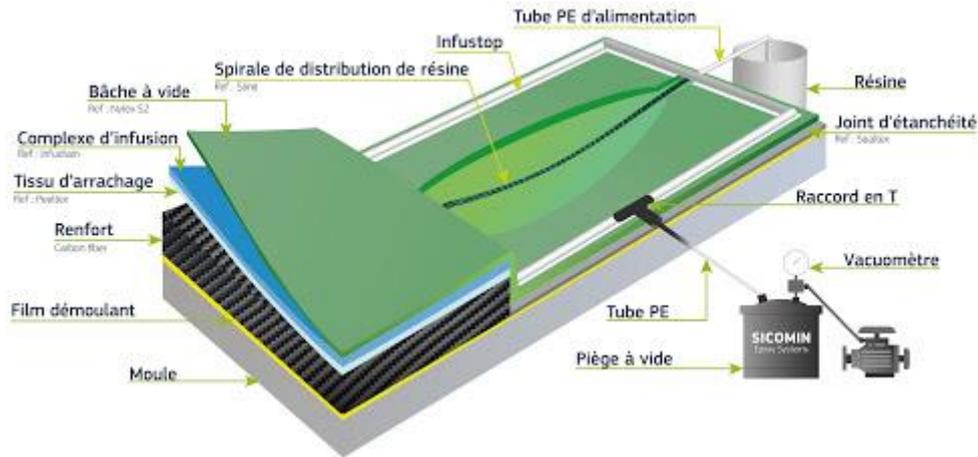


Figure 1-7: Schéma d'une infusion sous vide (source : Sicomin)

Comme énoncé précédemment, la fabrication d'échantillons par infusion sous vide permet une certaine reproductibilité. Toutefois, afin de fabriquer des matériaux possédant des propriétés optimales, il est nécessaire de choisir des paramètres procédés adéquats. Dans le cadre de l'infusion sous vide, il est possible de faire varier plusieurs paramètres comme la pression de vide, le nombre et la position des points d'injection, le temps de maintien sous vide et enfin la température ambiante de mise en œuvre.

L'une des techniques de mesure du taux de porosité la plus simple est l'observation optique du matériau en regardant plusieurs tranches de celui-ci. Ce type d'observation a permis à l'équipe de Staffan et al. [21] de démontrer qu'en augmentant la pression de vide, il est possible de réduire le taux de porosité. Aux cours de ses recherches, Staffan a également pu mettre en avant l'influence inversement proportionnelle de la température sur la quantité de porosité au cœur du matériau. Les températures étudiées variaient entre 18 et 50 °C sachant que le temps de gel est également inversement proportionnel à la température.

D'après Hammami et al. [22], la perméabilité du système joue une part importante sur les propriétés du composite final. Cette perméabilité dépend du nombre de couches de renforts, mais aussi de l'orientation de ces renforts par rapport à la direction du flux de résine. Il semblerait que la porosité externe ainsi que la forme des renforts puissent également jouer un rôle important dans la diffusion de la résine. Lorsque l'on s'intéresse aux composites unidirectionnels, il est communément admis que l'imprégnation des fibres doit être réalisée à 90° de l'orientation de celle-ci, cela permettant d'atteindre des taux de porosités plus faibles, mais induisant un temps d'infusion plus long.

Le défaut majeur de la mise en œuvre par infusion sous vide est l'absence de contrôle de l'épaisseur de la pièce composite ainsi fabriquée. Cela conduit à des variations locales d'épaisseur qui ont notamment pu être mise en évidence par l'équipe de Yenilmez et al. [23]. En effet la surface de l'échantillon, qui est en contact avec la bâche de mise sous vide, subit une compaction non-uniforme liée en partie au type de renforts et à leur empilement. Cela conduit à des différences de pression locale qui peuvent entraîner des variations de fractions volumiques locales de fibres dans le matériau composite.

## 5 Interface et Interphase fibre/matrice

Les matériaux composites étant des assemblages de composants, il est important de définir clairement la zone d'interactions entre ceux-ci. Dans la littérature, on peut retrouver deux notions décrivant l'accroche fibre matrice.

- D'une part l'interface désigne la surface de contact entre la fibre et la matrice.
- D'un autre coté l'interphase définit la zone limitrophe entre la fibre et la matrice (**Figure 1-8**). Cette zone possède une composition, une structure ainsi que des propriétés qui ne correspondent ni à celle de la matrice ni à celle du renfort. Cette notion d'interphase a été mise en avant par Drzal et al. [24] par l'étude de différents revêtements autour d'une fibre de carbone imprégnée par la suite d'une résine époxy. L'étude de la mise en place d'un revêtement sur la fibre a permis de montrer à la suite d'essais de cisaillement qu'une couche d'amine se formait entre la fibre et la matrice. La présence d'une telle phase complexifie le comportement d'un matériau composite puisqu'il n'est pour l'instant que difficilement possible de valider la présence d'une telle phase et donc de caractériser uniquement celle-ci. En effet, il n'est possible d'analyser l'adhésion entre le renfort et la résine qu'en analysant le comportement du matériau dans son intégralité.

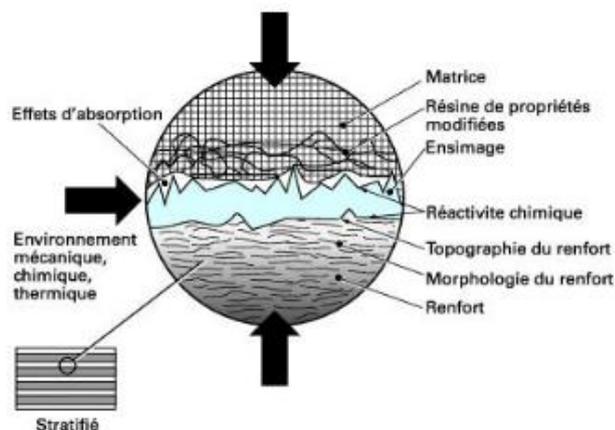


Figure 1-8: Schéma de l'interphase fibre/matrice dans le cas d'un matériau composite [25]

### 1.3 Rôle de l'interphase

Le rôle primaire de cette zone est d'assurer la continuité physique du matériau. L'homogénéité du matériau est importante puisqu'elle permet d'augmenter la résistance au vieillissement. En effet, les discontinuités entre la matrice et le renfort présentes à ce niveau sous forme par exemple, de porosité peuvent faciliter les phénomènes de diffusion dans le matériau et donc diminuer la notion de cohésion interfaciale.

Dans un second temps, l'interphase permet de transmettre les efforts entre la fibre et la matrice. La capacité de transmission sera fortement tributaire de la quantité de contraintes

thermiques résiduelles en surface de la fibre à la suite de sa fabrication, celles-ci diminuant les propriétés mécaniques du matériau composite [26].

#### 1.4 Adhésion fibre/matrice

Dans le cas de l'adhésion entre fibre et matrice, l'interphase, présentée précédemment, joue un rôle crucial dans le transfert des contraintes et contribuera ainsi aux propriétés du composite final [27]. Cette adhésion est la contribution de plusieurs phénomènes comme l'adhésion chimique, les interactions électrochimiques et enfin l'ancrage mécanique.

#### 1.5 Accroche mécanique

Dans un premier temps, l'adhésion mécanique est principalement gouvernée par la rugosité, qui s'apparente à un ancrage mécanique. Ce type d'adhésion dépendra de l'état de surface des deux matériaux lors de la formation de l'interphase. Ce phénomène a notamment été étudié par MacBain et al. [28] qui ont montré que l'adhésion entre trois plaques de différents matériaux avec l'utilisation de différents adhésifs pouvait provenir uniquement d'un ancrage mécanique. L'adhésion mécanique est importante dans la sollicitation d'un matériau composite, car des forces de cisaillement peuvent se créer à l'interface entre la fibre et la matrice conduisant à la rupture du matériau.

Afin de comprendre l'influence de la rugosité sur les propriétés interfaciales des essais de push out sur des fibres polies de façons diverses ont été mis en place par l'équipe de Pultra et al. [29]. L'obtention de cavités continues en surface n'est pas recherchée, car cela entraîne une diminution de l'énergie nécessaire pour provoquer une fracture à l'interface. Toutefois, ces cavités permettent une friction plus importante c'est pour cela que la gestion de la rugosité de surface est très importante dans le cadre de l'adhésion fibre/matrice. Les traitements mis en place doivent permettre de créer des crevasses discontinues sans trop oxyder la surface de la fibre auquel cas celle-ci redeviendra totalement lisse.

Une étude de l'influence des rugosités a aussi été menée par l'équipe de Song [30] en utilisant cette fois un traitement chimique avec de l'ammoniaque pour obtenir des variations de rugosité. L'observation des échantillons au microscope à force atomique (AFM) a permis de montrer l'augmentation de cette rugosité à la suite d'un traitement par solution d'ammoniaque. Cette augmentation de rugosité a conduit à une augmentation de mouillabilité de la fibre avec la résine, mais également à une amélioration de l'adhésion observée par une valeur de déchaussement d'une goutte d'époxy. L'obtention d'une pression de déchaussement quasiment doublée, qui est de 39 MPa au bout de 120 heures de traitement contre 25 MPa pour la même fibre non traitée, met en avant une influence positive du traitement mis en place dans les travaux de Song.

#### 1.6 Accroche spécifique

Dans un second temps, on peut observer une adhésion spécifique entre les fibres et la matrice qui peut être issue d'interactions électrostatiques ou bien de la diffusion de molécules entre les éléments constituant le matériau composite. L'équipe de Derjaguin [31] a étudié dans les années 1930 l'adhésion d'un revêtement métallique sur un polymère qui a pour résultat de

transformer le matériau en un condensateur plan. Toutefois d'après Aufray et al. [32], la force d'adhésion créée par les charges électrostatiques reste faible.

Au cours de leur étude, l'équipe de Xu et al. [33] a pu démontrer qu'un traitement par acide acrylique sur des fibres de carbone permet de tripler le pourcentage de molécule d'oxygène en surface de ces fibres. Cette augmentation s'accompagne également d'une augmentation de l'intensité du pic du groupement carboxyles (Peak III) et carbonyles (Peak IV) observé par XPS (**Tableau 1-2**). Ces différentes modifications de la surface de la fibre induiront une meilleure adhésion entre la fibre et la matrice par la suite et donc finalement une résistance en traction plus élevée du matériau composite.

	C (%)	O (%)	O/C	Peak I C-C	Peak II C-OH/C-O-C	Peak III C=O	Peak IV COOH
As-received	87.4	12.6	0.14	49.7	31.9	12.9	5.5
Pre-irradiation	73.4	26.6	0.36	41.2	26.7	19.5	12.6
Oxidation-reduction	70.9	29.1	0.41	39.1	25.4	21.4	14.1

Tableau 1-2: Résultats de mesure par XPS sur des fibres traitées et non traitées [25]

Par la suite, des essais d'amélioration d'adhésion ont été réalisés par irradiation gamma et ont permis de montrer l'augmentation des propriétés du matériau composite fibres de carbone/époxy, et ce grâce au greffage de molécules polaires en surface de la fibre. L'équipe de Yuan et al. [34] a, quant à elle, étudié la modification chimique de la surface par traitement plasma. Ces expériences leur ont permis de mettre en avant le fait que l'utilisation d'oxygène ou d'argon pour des durées inférieures à 30 min leur permettait d'améliorer l'interface et donc l'adhésion.

## 6 Modification de l'adhésion fibre matrice

Malgré les différents types d'adhésion possible entre la fibre de carbone vierge et la matrice, le renfort fibreux carboné ne présente que peu d'interactions ce qui induit des propriétés interfaciales fibre/matrice faibles. Afin de palier le problème d'adhésion, différents traitements ont été développés. Ces traitements sont regroupés en trois grandes familles, l'oxydation par attaque acide, le traitement plasma et enfin le traitement gamma.

### 1.7 Dépôt d'un revêtement de surface

Afin de résoudre le problème d'interactions faibles entre la matrice et la fibre, il est possible d'ajouter un revêtement à la surface de cette dernière pour faciliter la création de liaisons covalentes. Ce type de revêtement est appelé ensimage et est déposé sur la fibre lors de sa fabrication. Sa fonction première est la protection de la fibre lors de sa manipulation à cause de la fragilité de la fibre de carbone nue lors des procédés de tissage par exemple.

Dans un second temps, l'ensimage peut contribuer à l'augmentation de l'adhésion entre la fibre et la matrice. Afin d'augmenter cette adhésion, il est important que cet ensimage possède une formule chimique adaptée à la fois à la résine et à la matrice. L'étude menée par l'équipe de Stojcevski [35] sur l'influence de l'ensimage en surface de la fibre de carbone a

montré une augmentation de la résistance au cisaillement (ILSS) comprise entre 20 et 40 %. Cette augmentation de l'ILSS a également été corrélée à une augmentation de la mouillabilité des fibres dans les travaux de Liu et al. [36].

On observe actuellement sur le marché des fibres de carbone, que la grande majorité des fibres disponibles présentent un ensimage alors que les fibres recyclées sont exemptes de ce type de revêtement, même si quelques dépôts peuvent être présents à la surface des fibres. Bien que la présence de ce revêtement soit utile pour le tissage, elle influe fortement sur l'adhésion entre la fibre et la matrice comme décrit précédemment. Cette influence est totalement dépendante de la nature chimique de sorte qu'une accroche chimique se crée entre l'ensimage et la résine et c'est pour cela que le choix du couple ensimage-résine doit être effectué précautionneusement.

En effet dans le cas où l'ensimage n'est pas adapté à la résine, l'effet sur l'adhésion peut être négatif, pour cette raison des différences de résistance au cisaillement entre fibres vierges et fibres recyclées exemptes de ce revêtement sont attendues. Afin de pallier la difficulté du couplage chimique d'autres traitements alternatifs des fibres nues ont été développés.

### 1.8 Oxydation par attaque acide

Le traitement par oxydation consiste à augmenter le degré d'oxydation de la surface du matériau ce qui augmente la quantité d'oxygène présente en surface de la fibre et peut modifier la rugosité de surface de celle-ci également. L'augmentation de fonction oxydative en surface permet d'améliorer la composante polaire de la fibre et donc l'adhésion entre la fibre et la matrice.

On peut, par exemple, noter un essai réalisé par Zhang et al. [37] pour lequel la fibre de carbone a été soumise à un mélange d'acide sulfonitrique (environ 65 et 35 % respectivement en masse) à 60 °C pendant 15 min. Les analyses XPS effectuées ont démontré que seule la surface extérieure de la fibre avait été traitée et que le traitement entraîne une oxydation de cette surface se traduisant par une augmentation de la quantité d'oxygène en surface de la fibre.

Les premiers travaux sur les traitements des fibres par oxydation avec acide s'étalent sur plusieurs dizaines d'années. L'équipe de Sellitti [38] a notamment utilisé de l'acide nitrique pour observer l'influence du traitement de surface des fibres. Les analyses infrarouges ont permis d'observer l'augmentation du taux d'acide carboxylique en surface. Dans cet article, une hypothèse mise en avant est que la matrice époxy utilisée réagit avec ces molécules d'acides pour former des groupements ester, ce qui augmenterait l'adhésion fibre-matrice et ainsi la résistance en cisaillement du matériau composite.

Par la suite, les travaux d'oxydation par acide nitrique sur des fibres de carbone désensimées ont été complétés par l'équipe de Jang [39]. Les fibres traitées pour des temps courts (40, 60 et 80 min) ont permis de mettre en évidence la présence d'un temps optimal de traitements. En effet, l'adhésion des fibres augmente avec ce temps d'exposition jusqu'à atteindre une valeur maximale (**Figure 1-9**).

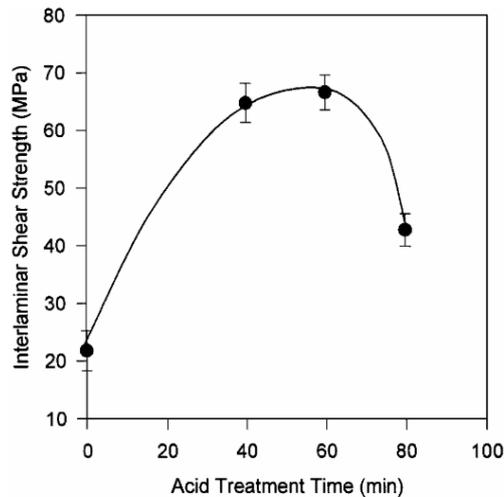


Figure 1-9: Evolution de la contrainte de cisaillement interlaminaire en fonction du temps d'exposition au traitement acide

Lorsque l'on dépasse ce temps de traitement optimal, les propriétés mécaniques du matériau diminuent. En effet, si l'érosion de surface est trop importante la surface des fibres redevient lisse et présente moins d'accroche mécanique pour la matrice. Les traitements réalisés sur les fibres ont permis d'atteindre des performances nettement supérieures au composite initial comme l'on peut l'observer sur le graphique suivant (Figure 1-10) :

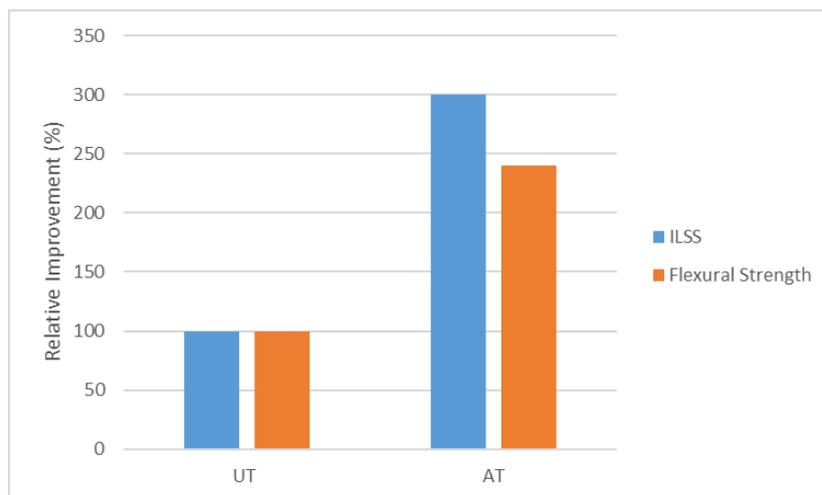


Figure 1-10: Evolution de l'ILSS pour un matériau composite polybenzoxazine/fibres de carbone en fonction du traitement. UT: Non traité ; AT: traitement acide [39]

D'autre part, Li et al. [40] ont étudié l'influence du traitement sur des fibres de carbone utilisées en faible taux par injection avec une matrice thermoplastique polyimide (10-30% en masse). Malgré le faible taux de renfort dans les barreaux composites étudiés, une augmentation de la résistance en traction des éprouvettes contenant des fibres traitées a été mise en évidence. Les analyses de surface par XPS ont démontré une présence d'oxygène et d'azote supérieure en surface des fibres après traitements ce qui expliquerait l'augmentation de l'adhésion fibre matrice et donc des propriétés du matériau composite. Cette

augmentation d'ILSS s'accompagne également d'une augmentation de la résistance en traction de la fibre seule d'environ 20% [41].

## 1.9 Traitement plasma

Le traitement plasma consiste à appliquer une décharge électrique à un gaz, ce qui a pour conséquence d'exciter une partie de celui-ci. Une fois l'étape d'excitation réalisée, le gaz peut par la suite être projeté sur la surface à traiter. Lors de l'étape d'excitation, il est possible d'atteindre des températures de plasma de l'ordre de plusieurs milliers de degrés ce qui est utile par exemple dans les incinérateurs de déchets. Toutefois il est nécessaire pour des matériaux composites d'utiliser un traitement à plus faible température ou même parfois à température ambiante afin de ne pas dégrader la fibre. Afin de réguler cette température, la densité électronique dissipée est réglée à environ  $10^{-4}$  e-/cm<sup>3</sup> pour un plasma dit *froid* ou *atmosphérique* (environ 200°C).

Le gaz contenant le plasma est constitué de plusieurs particules, notamment d'électrons, de radicaux ou bien encore d'atomes neutres en très faible quantité. Les différentes particules sont utilisées dans le but de modifier la structure chimique et physique des matériaux exposés au plasma. La création de groupement carbonyle et carboxyle (**Figure 1-11**) est recherchée dans les traitements des fibres de carbone afin d'initier des liaisons covalentes, à l'origine d'une bonne adhésion entre la fibre et la matrice. L'augmentation du nombre de liaisons peut être produite en conservant les propriétés de la fibre si un temps de traitement optimal déterminé au préalable est utilisé. Ce temps optimal d'exposition au plasma est primordial puisqu'il permet au cœur de la fibre de ne pas subir de modification et donc de conserver l'intégralité de ses propriétés mécaniques.

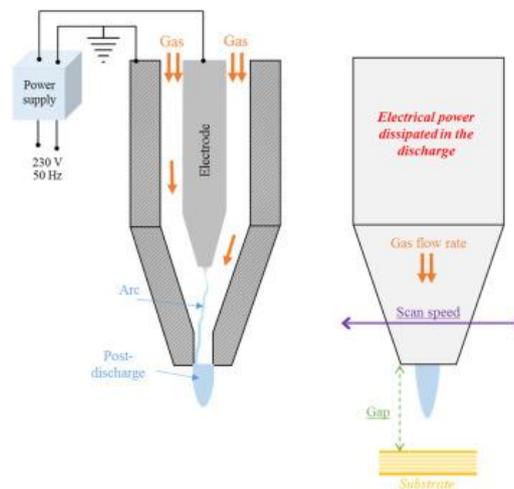


Figure 1-11: Schéma de fonctionnement d'une torche Plasma [42]

Inventé dans les années 1960, le procédé de traitement plasma atmosphérique a été la source de nombreux travaux qui ont permis son optimisation, et ce, pour différents matériaux. L'équipe de Yuan [43] a mené une étude sur le traitement des fibres de carbone par plasma atmosphérique sous oxygène pour des périodes inférieures à 40 min avec une faible puissance de 50 W. À la suite des essais de traitements plasma, des résidus de carbone ont été retrouvés

en surface de la fibre, ceux-ci proviendraient de l'érosion de la fibre induite par le traitement. Lors de ses travaux, l'équipe de Yuan a pu observer que l'augmentation de la durée de traitement des fibres était proportionnelle à l'érosion surfacique des fibres. L'utilisation d'un autre gaz de traitement tel que l'argon serait tout aussi bénéfique que l'air, mais pour un même temps de traitement l'érosion de la surface de la fibre est plus importante.

En ce qui concerne l'influence du traitement plasma à oxygène sur la résistance au cisaillement interlaminaire (ILSS) des composites utilisant des fibres de carbone, celle-ci a été étudiée par Jang et al. [44]. Une augmentation de l'ILSS proportionnelle au temps de traitement est observée, et ce, jusqu'à une durée maximum de 3 min pour laquelle une augmentation relative d'environ 20 % est observée. Une fois ce temps de traitement optimal dépassé, la valeur de l'ILSS diminue avec la durée d'exposition au plasma (**Figure 1-12**). Il n'y a pas eu de changement du composant polaire, mais la mouillabilité à tout de même été améliorée du fait de l'augmentation de la rugosité en surface de la fibre ce qui facilite l'étalement de la goutte. Il semble peu intéressant d'utiliser des temps longs avec ce genre de plasma, cette durée conduisant à une modification plus importante de la surface de la fibre. Toutefois ce traitement plasma ayant un impact uniquement sur la surface, une durée plus importante n'aura que peu de conséquence comparée aux traitements par acide présentés précédemment.

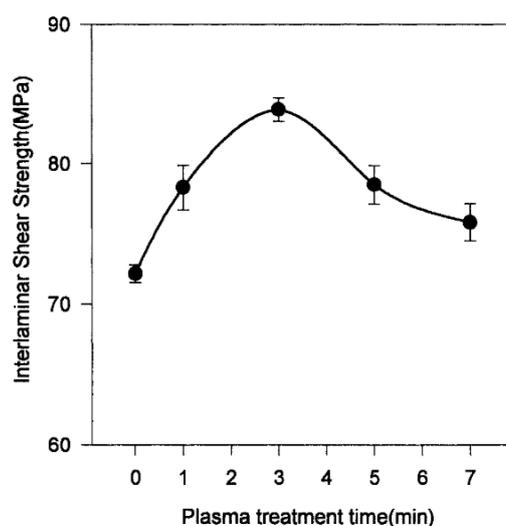


Figure 1-12: Evolution de la contrainte de cisaillement interlaminaire en fonction du temps d'exposition

Bien que de nombreuses études sur le procédé de traitement plasma sous oxygène soit présentes dans la littérature, il est possible de réaliser des traitements plasmas avec d'autres gaz. En 1998, l'équipe de Wen [45] a notamment étudié le traitement plasma à ammoniac. L'utilisation d'un tel gaz permettrait de modifier la surface chimique de la fibre et ainsi d'augmenter les interactions entre la fibre et la matrice, mais il s'agit d'un gaz beaucoup plus agressif pour la fibre ce qui peut dégrader ses propriétés mécaniques.

Le traitement plasma a d'autre part été utilisé comme solution de dépôts de revêtement de fine épaisseur sur les fibres. Ce revêtement, une fois déposé, à la surface de la fibre permet d'améliorer les transferts de charges entre la fibre et la matrice. Ce type de dépôt fait partie des recherches menées par l'équipe de Kettle [46] et celle de Nay [47]. Le traitement plasma,

réalisé par ces deux équipes de recherche, possède la particularité de modifier la surface de la fibre en même temps qu'un dépôt de revêtement. En effet, les copolymères utilisés dans ces travaux (allyl-amine, acide acrylique, allyl-alcool) sont nébulisés en sortie de buse. Ce mélange permet d'utiliser le gaz plasma pour augmenter la quantité de groupement carbonyles et carboxyles afin d'améliorer l'adhésion du revêtement de surface avec la fibre tout en permettant la fonctionnalisation du matériau par de nouveaux groupements chimiques. Les travaux réalisés par essais de fragmentation ont démontré que le traitement plasma avec dépôt de revêtement augmente la résistance en cisaillement de 57 % par rapport à la même fibre non traitée. Il est donc important de déterminer le type de gaz plasma à employer ainsi que le temps d'exposition qui définiront les propriétés mécaniques finales de la fibre et son adhésion avec la matrice.

### 1.10 Traitement gamma

Le traitement gamma consiste à exposer la fibre de carbone à une irradiation gamma ou laser. À la suite de cette exposition, il est possible d'observer une augmentation de la rugosité et de la quantité de groupes chimiques réactifs sur la surface de la fibre. Il faut toutefois prendre en compte que ce traitement-ci s'effectue en masse, ce qui signifie qu'une exposition trop longue au traitement modifiera la structure entière de la fibre et donc ses propriétés mécaniques (résistance en traction, module de Young), ce qui est moins le cas pour le traitement plasma présenté précédemment.

Les travaux réalisés sur le traitement gamma ont principalement porté sur l'augmentation de la contrainte de cisaillement inter-laminaire entre la fibre et la matrice [48], [49]. Des échantillons de composites fibres de carbone (65 % en masse) et résine époxy ont été soumis à différentes doses d'irradiations gamma, ce qui a permis d'analyser par la suite la surface des fibres. Les analyses de surface associées à la mesure de l'ILSS ont démontré qu'un temps court à forte dose de traitement gamma est optimal pour le composite étudié. En effet comme pour le traitement plasma, la création de porosité de surface par rayons gamma induit l'apparition de dépôts de carbone qui doivent être éliminés sans toutefois trop éroder la fibre. Dans ses travaux, l'équipe de Wan [50] a choisi de comparer le traitement des fibres de carbone par oxydation et par traitement gamma. Les analyses de surface montrent que le traitement gamma est plus agressif, car la fibre présente plus de rugosité. D'autre part, la présence de groupements oxygénés en surface est plus importante dans le cas du traitement gamma par rapport aux fibres oxydées par traitement acide. Une meilleure adhésion chimique et mécanique conduisant à un ILSS plus important pour un traitement gamma par rapport à un traitement plasma est ainsi démontrée (**Tableau 1-3**).

Type de traitement	Oxydation par acide	Traitement Plasma	Traitement Gamma
Matière première employée	Acide nitrique à 60%	Oxygène (10SCCM/min)	Cobalt 60
Autres conditions	-	100W	12Kv 20mA 30-250 KGy
Temps traitement (min)	60	3	-

Augmentation de l'ILSS	200%	20%	40%
------------------------	------	-----	-----

Tableau 1-3: Influence du type de traitement sur l'ILSS

Bien que possédant des améliorations nettement inférieures à l'oxydation par acide les traitements plasma et gamma sont largement préférés, car leur influence sur la baisse de la résistance en traction de la fibre est moindre [51].

## 7 Traitement des matériaux composites post-utilisation

L'émergence de nouveaux procédés de recyclage des fibres de carbone a entraîné de nombreuses avancées et optimisation sur les procédés les plus utilisés industriellement que sont le recyclage mécanique et thermique. On observe toutefois des limitations imposées par ces procédés, que ce soit concernant les propriétés de la fibre ou bien la récupération de la matrice sous diverses formes.

Lorsque l'on s'intéresse au marché actuel du recyclage des fibres de carbone, on peut retrouver les trois grands ensembles de procédés de recyclage suivants :

- Mécanique
- Chimique
- Thermique

Toutefois, depuis quelques années, on peut observer le développement de nombreux procédés hybrides, et ce, pour réduire les pertes de propriétés mécaniques de la fibre de carbone recyclée. C'est le cas du procédé PHYre développé par la société EXTRACTHIVE (38) et basé sur l'utilisation de mélanges d'acides combinés à haute température, ainsi que la technique de vapo-thermolyse développée par Alpha Recyclage Composites (ARC) (81).

Malgré le fait que l'on puisse trouver un certain nombre de procédés de recyclage différents, une notion importante reste la discontinuité des fibres obtenues après ces traitements. En effet, tous les procédés nécessitent une découpe préalable de la pièce pour adapter ses dimensions aux différents procédés de recyclage qui utilisent des cuves ou des enceintes de dimensions restreintes. Un intérêt important est donc apporté à la conservation de longueurs importantes pour ces fibres de carbone recyclées.

### 1.11 Recyclage mécanique

Le recyclage *mécanique*, souvent associé à du broyage, consiste à diminuer la taille de l'échantillon composite afin de réduire la quantité de résine présente sur la fibre. L'étape de broyage utilisée dans le recyclage mécanique est, en général suivie d'une étape d'injection ou d'extrusion. Ce procédé ne permet toutefois pas l'obtention de fibres exemptes de résine ce qui pose des problèmes d'adhésion entre la résine broyée et la résine réceptrice de ces broyats. Ces problèmes d'adhésion ont été démontrés par l'équipe de Bledzki et al. [52] qui a observé au microscope des échantillons ayant montré une baisse de résistance mécanique à la suite d'un broyage allant de 90 à 60 %. Cette diminution est causée à la fois par la présence

de résine résiduelle et aussi par la réduction importante de la longueur des fibres à la suite du broyage.

Dans le cadre du recyclage mécanique, la première étape du procédé, appelée *déchetage*, consiste à diminuer la taille des pièces composites afin de pouvoir les insérer dans le broyeur (Figure 1-13). Par la suite, le matériau est broyé pour diminuer la taille de l'échantillon jusqu'à 50-100 mm, il s'agit de l'étape de comminution. S'ensuit la dernière étape de micronisation où la vitesse de broyage est plus rapide afin d'obtenir des résidus de tailles plus fines car inférieures à 50  $\mu\text{m}$ .

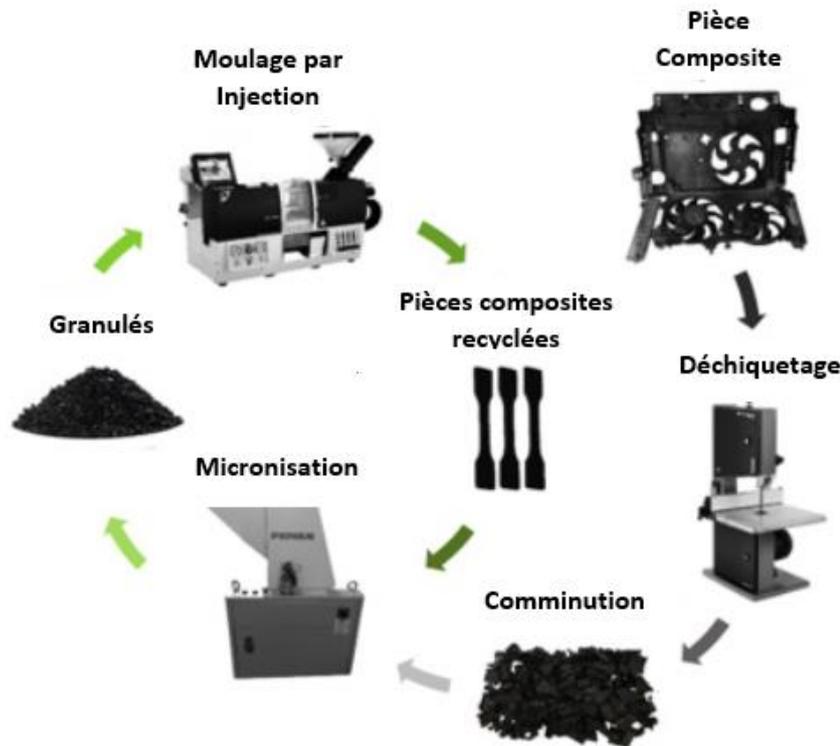


Figure 1-13 : Schéma explicatif du procédé de recyclage mécanique [53]

Une fois ces étapes de broyage terminées, il est important de séparer les produits obtenus et pour cela, il est possible d'utiliser par exemples des réacteurs cyclones. D'après Pickering [54], il semblerait que les plus petits résidus sont majoritairement constitués de matrice et de charges alors que les fibres sont présentes majoritairement dans les produits plus volumineux.

Le recyclage mécanique des fibres de carbone a subi un essor majeur dans les années 2000, mais actuellement, on observe une stagnation de cette technique de recyclage. En effet si dans un premier temps ce traitement permet de recycler des pièces avec une cadence importante du fait de la continuité de fonctionnement du procédé, les fibres récupérées ne trouvent que peu d'utilisation sur le marché des composites. Les propriétés mécaniques des fibres ainsi traitées étant très faibles puisque dépendantes de la longueur de fibres post-broyage. Sur le marché, les acteurs principaux du recyclage mécanique sont MCR Customised Composites (groupe STS) basé à Tournon (07) en France et Filon Products Ltd basé aux Royaume-Uni.

Le procédé mécanique ne permet pas d'atteindre les propriétés escomptées pour un matériau composite recyclé, et ce, à cause des fibres dont la longueur est fortement réduite à la suite des différentes étapes du traitement. Toutefois, le déchetage peut être utile pour réduire la taille des échantillons avant de réaliser un recyclage chimique par exemple.

### 1.12 Recyclage chimique

Le recyclage *chimique* consiste à utiliser un solvant pour séparer la matrice de la fibre. Cette séparation peut être effectuée de différentes manières selon le type de matrice considérée. Dans le cas d'une matrice thermoplastique, on parle de dissolution, car le solvant s'insère entre les chaînes du polymère jusqu'à permettre un glissement de ces chaînes et ainsi une remise en œuvre. Dans le cas des résines thermodurcissables, il est possible d'employer des solvants pour venir rompre certaines liaisons covalentes du réseau de la matrice. En fonction de la température de l'essai, du type de solvant et du temps de traitement, les oligomères ou monomères obtenus par ce procédé peuvent être différents. Toutefois, ces résidus de résine ne peuvent être réutilisés tels quels, car leur composition chimique est différente de celle de la résine vierge. Pour cette raison, l'emploi de résidus de résine dégradée suite au recyclage avec de la résine vierge est envisagée [55]. Ces essais de recyclage chimique peuvent employer différents solvants allant des plus agressifs jusqu'aux plus accessibles comme l'eau. Enfin, il est possible de dégrader cette matrice en employant des acides forts ce qui induit de ne pas récupérer la matrice, mais uniquement les fibres.

Le polymère constituant la matrice est sous la forme d'un ensemble de chaînes reliées entre elles par des liaisons covalentes. Il va subir une rupture de certaines liaisons en bout de chaînes. Les molécules ainsi libérées, qui peuvent être des groupements carboxylique ou hydroxyle d'après Shen et al. [56], vont par la suite contribuer à une auto-alimentation du phénomène de rupture et donc à la dépolymérisation de la matrice.

Lorsque l'on s'intéresse à la voie solvatée en premier, il est possible d'observer une évolution du type de solvant utilisé au cours des dernières années. En effet, les tous premiers essais ont été effectués avec des solvants agressifs tels que de l'acide nitrique 8 N utilisée dans les travaux de Liu et al. [57]. Le réseau formé par la matrice autour des fibres restant difficilement modifiable et destructible, l'utilisation de solution agressive était commune dans les années 2000. La création et la gestion des déchets produits par de tels acides étant compliquées, les recherches se sont par la suite portées sur des solvants moins polluants et moins dangereux.

Afin d'utiliser des solvants communs et moins néfastes, une solution a vu le jour, il s'agit de la solvolysse *sub ou supercritique*. Cette solution repose sur l'utilisation de la température critique et de la pression critique du solvant, paramètres au dessus desquels le liquide se transforme en vapeur. Le mode de recyclage *supercritique* utilise une température et une pression supérieure au point triple procurant de nouvelles propriétés chimiques au solvant. La technique de traitement *subcritique* repose quant à elle sur une température et une pression légèrement inférieure à cette valeur mais l'ajout d'additifs au solvant permet d'obtenir une dégradation de la matrice proche de celle réalisée par la solvolysse supercritique.

La méthode de solvolysse supercritique consiste, par exemple, à exposer de l'eau à une température élevée (400°C au minimum) couplée à une forte pression (280 bars environ) afin de conférer de nouvelles propriétés de dissolution au solvant. Le coefficient de diffusion dans la matière est augmenté ce qui permet de séparer plus facilement et plus rapidement la matrice des fibres. En effet, le recyclage en condition non-critique peut prendre jusqu'à 24 h en fonction de la concentration de solvant et d'épaisseur de l'échantillon à traiter. Or dans le cas de la solvolysse sous ou supercritique, la durée de traitement peut être inférieure à une heure.

On retrouve principalement deux types de solvolysse sous ou super critique :

- L'alcoolyse. L'utilisation d'un solvant de type alcool et d'additifs permet de rompre les liaisons entre les chaînes covalentes de la matrice thermodurcissable
- L'hydrolyse qui consiste à utiliser de l'eau combiné avec des agents oxydants. Le mélange d'eau sous des conditions spécifiques et d'additifs permet comme dans le cas de l'alcoolyse de rompre certaines liaisons covalentes du réseau formé par la matrice thermodurcissable. Cette technique est fréquemment employée pour une raison de facilité d'accès à l'eau que l'on considère comme un solvant non polluant.

#### 7.1.1 Solvolysse à température ambiante

Les premiers travaux de solvolysse à température ambiante portaient sur le recyclage de la résine. Dans leurs recherches, l'équipe de Dang [58], [59] a démontré la possibilité de recyclage d'une résine époxy thermodurcissable en utilisant de l'acide nitrique comme solvant.

Quelques années plus tard, les recherches menées par l'équipe de Lee [60] ont permis de recycler presque intégralement un composite fibre de verre / fibre de carbone et résine époxy. D'après les résultats obtenus dans cet article, le solvant utilisé doit posséder une agressivité suffisamment forte pour pouvoir dissoudre totalement la matrice. Plusieurs concentrations d'acide nitrique ont été testées, mais il semblerait qu'une concentration de 12N d'acide nitrique soit l'idéal pour le composite étudié. D'autre part, la température influe sur le procédé de dégradation de la résine, plus cette température sera élevée plus le procédé sera complet. Lorsque les paramètres optimaux de recyclage du composite ont été utilisés, une conservation de la résistance en traction de 99% pour les fibres de carbone a été observée.

#### 7.1.2 Solvolysse sous ou super-critique

L'alcoolyse a notamment été étudiée par Pinero et al. [61] sur des échantillons d'époxy renforcés de fibres de carbone pour déterminer l'impact du recyclage avec différents solvants tel que l'éthanol, l'acétone ou le propanol. La solvolysse en condition supercritique est un procédé de traitement très intéressant pour l'obtention de matériaux composites à hautes propriétés mécaniques, car les fibres ainsi obtenues présentent une conservation de leur résistance en traction comprise entre 85 et 99 %.

L'eau supercritique et le dioxyde de carbone font partie des solvants les plus utilisés afin de décomposer les matériaux composites. Ces deux solvants présentent l'avantage de ne pas être toxiques pour le corps humain et sont de plus réutilisables après traitements des échantillons. L'utilisation d'une ressource omniprésente et facile d'accès telle que l'eau ou le dioxyde de carbone, est apparue comme une évidence pour le recyclage des matériaux composites dès lors qu'elle permet d'éliminer suffisamment de résine en surface de la fibre tout en conservant les propriétés de la fibre.

D'après Liu et al. [62], le choix d'un solvant composé uniquement d'eau ne permet pas une dégradation totale de la résine époxy présente entre les fibres puisque, d'après les analyses, il resterait 15 % de résine en masse sur les fibres. Des additifs peuvent être ajoutés à cette eau comme des phénols ou encore de l'hydroxyde de potassium afin d'améliorer la dégradation de la résine. Dans le cas de la solvolysé sous-critique, la quantité d'additif jouera un rôle déterminant sur les propriétés de la fibre. En effet, si celle-ci est trop importante, il est possible que la structure de la fibre soit modifiée avec une érosion de la surface, ce qui conduit par la suite à des propriétés mécaniques de fibre diminuées. Dans le cas où la quantité d'additifs est trop faible, le taux de résine important en surface de la fibre entraînera une certaine rigidité et une impossibilité de cardage de la fibre.

Une autre étude menée par Kim et al. [63] a démontré l'importance des paramètres de température, de temps et de pression sur la dégradation de la matrice en surface des fibres. Il est primordial de prendre en compte que chaque type de matrice peut nécessiter des optimisations de procédé selon le taux résiduel de résine souhaité sur les fibres de carbone recyclées.

Bien que possédant de nombreux avantages, le procédé de solvolysé supercritique nécessite de placer l'échantillon dans un autoclave résistant à haute température et à de fortes pressions. Cela est actuellement un frein majeur au déploiement de tels procédés du point de vue industriel. On observe toutefois que certaines méthodes de recyclage se rapprochent des systèmes supercritiques, par exemple la vapo-thermolyse.

Mise au point il y a une dizaine d'années par la société Alpha Recyclage Composite (ARC) en lien avec l'IMT Mines Albi-Carmaux (laboratoire commun sur le site des Mines d'Albi), le procédé de vapo-thermolyse correspond à un craquage de la matrice sous l'influence de la vapeur d'eau. L'utilisation de la vapeur d'eau surchauffée pour séparer la matrice et les renforts permet de diminuer la température de traitement du matériau et augmente la formation de bulle de gaz dans la matrice ce qui a pour conséquence une diminution de la viscosité de cette matrice. Cette eau surchauffée agit comme un puissant plastifiant en s'insérant entre les chaînes du polymère ce qui favorise la rupture de celle-ci et entraîne la dépolymérisation. Ce processus de séparation fibre/matrice permet d'éliminer 99,9 % de la matrice tout en conservant les propriétés mécaniques de la fibre de carbone à quelques pourcents près. Cette conservation de propriétés s'explique par l'utilisation d'eau à environ 500°C à pression atmosphérique.

Des travaux d'optimisation du procédé ont conduit à l'obtention de taux résiduels de résines faibles tout en conservant les propriétés mécaniques de la fibre recyclée [64], [65]. La

réincorporation des fibres dans des composites à matrice thermoplastiques a également été étudiée par Boulanghien et une différence de seulement quelques pourcents en traction a été observé par rapport à des fibres vierges ensimées [66].

Ce procédé de recyclage comme ceux de la solvolysse et des pyrolyses évoquées précédemment nécessite une optimisation des paramètres de traitement.

Transféré par l'entreprise ARC à une échelle industrielle, le procédé de vapo-thermolysse est attendu pour faire concurrence au procédé leader du recyclage des matériaux composites fibres de carbone qu'est le recyclage *thermique*.

Dans le même but de conservation des propriétés des fibres, des travaux sur la solvolysse couplée à de plus basses températures ont été réalisés par l'entreprise Extractive et notamment l'équipe de Amaral ces dernières années [67]. Leur procédé PHYre consiste à soumettre l'échantillon à un mélange d'acides porté à une température d'environ 200°C sous une pression de 10 bars et ce pendant 5 h. A l'issue du traitement, les fibres sont supposées être récupérées avec une orientation identique à celle avant thermo-solvolysse et la résine, sous la forme d'un mélange de résine et de solvant, quant à elle est récupérée pour à terme pouvoir être réutilisée. Il est à noter que les études de la réutilisation de la résine ont été menées en parallèle de l'optimisation du traitement.

### 1.13 Recyclage thermique

Dans le cas du recyclage *thermique*, le matériau est soumis à de hautes températures ce qui permet la dégradation de la matrice sous forme de gaz (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, etc.). Contrairement à l'incinération qui récupère l'énergie de combustion de la matrice, constituant ainsi une valorisation énergétique, le recyclage thermique s'intéresse à la récupération de fibres et à leur valorisation. Ce mode de recyclage est divisé en deux méthodes principales. On peut retrouver d'un côté la gazéification et de l'autre la pyrolyse. La gazéification utilisant une atmosphère oxydante et de hautes températures (proche de 500°C), alors que la pyrolyse est une combinaison d'une température plus faible (proche ou inférieure à 400°C) et une atmosphère inerte (azote).

#### 7.1.3 Traitement des composites par gazéification

Fréquemment appelé *lit fluidisé* dans la littérature, le procédé de gazéification existe depuis plus d'une vingtaine d'année, et ce, notamment grâce aux travaux menés par l'université de Nottingham. Le procédé de lit fluidisé correspond à une thermo-oxydation. Le lit est le plus souvent composé de silice chauffée par de l'air à plus de 500°C. Cette méthode possède l'inconvénient majeur de dégrader mécaniquement les fibres puisqu'entraînant une trop forte oxydation de la surface de celles-ci.

Le recyclage par lit fluidisé se découpe en deux étapes. Une découpe dans un premier temps avec des dimensions maximales de 40 mm, puis un broyage pour atteindre le diamètre de la grille choisie, soit 6, 10 ou 12 mm. Pour éviter la formation d'une accumulation de matrice

obstruant à terme l'appareil, il est possible de réaliser une réticulation en plaçant les échantillons pendant 16 h à 120°C, facilitant ainsi le procédé [68].

Lors de la seconde étape, les fibres sont introduites dans le réacteur comprenant le lit fluidisé (**Figure 1-14**). La forte température appliquée aux fibres permet par la suite de séparer les fibres de la matrice, cette séparation est effectuée par un courant de gaz qui amène les fibres jusqu'au cyclone. La résine, une fois séparée des fibres, est dégradée puis transformée sous forme de gaz ou de particules de résines restantes dans l'air qui seront par la suite collectées afin d'être oxydées totalement. Cette oxydation permet l'obtention de chaleur produite par la dégradation complète de la résine. Cette chaleur peut finalement être utilisée pour chauffer l'air entrant dans le lit fluidisé.

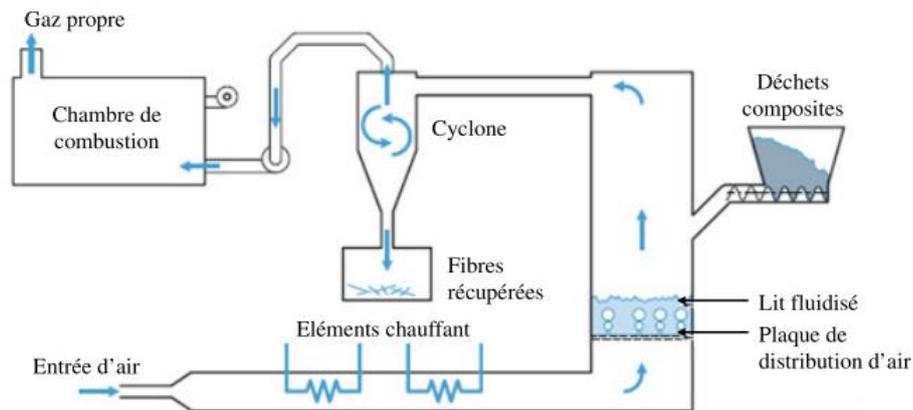


Figure 1-14: Schéma du procédé de gazéification

Les premières recherches effectuées sur cette technique de recyclage portaient sur la compréhension de l'influence des paramètres procédés sur les propriétés mécaniques de la fibre ainsi obtenue. Kennerley et al. [69] ont étudié l'influence de la température et de la vitesse du flux de gaz au sein du réacteur. Pour ces expériences, de l'air a été choisi afin de réaliser les essais dans une atmosphère oxydante pour les échantillons composites testés, ce pour une vitesse de flux de 1,3 m/s et 1,7 m/s. Les échantillons composés de résine polyester (25 % en masse), fibres de verre (22 % en masse) et d'autres éléments (53 % en masse) ont subi des traitements en température allant de 450°C à 650°C. Dans le cadre de cet article, l'augmentation de la vitesse de flux d'air semblait être une solution pour diminuer le temps de traitement subi par les fibres de verres. La vitesse de flux d'air n'a montré aucune influence sur la conservation des propriétés mécaniques des fibres, mais elle a toutefois mis en avant une réduction de la longueur des fibres obtenues lorsque cette vitesse augmente. Cette diminution de longueur semblerait due aux chocs entre fibres plus fréquents au sein du réacteur dans le cas d'un flux de gaz plus important.

Il a été mis en évidence que la température influençait fortement la conservation de la résistance en traction de la fibre. En effet, la conservation de cette résistance est de 48% pour un traitement à 450°C contre seulement de 4% lorsque la pyrolyse s'effectue à 650°C.

L'influence de la température de ce procédé sur les propriétés mécaniques des fibres de verre a été mise en avant par Pickering et al. [68]. L'équipe de Pickering a étudié l'influence des paramètres procédés sur la résistance en traction de fibres de carbone ainsi recyclées. Trois températures d'essais de dégradation de matrice ont été choisies, 450, 550 et 650°C, afin de comprendre l'impact de la température du réacteur sur les propriétés mécaniques des fibres de carbone recyclées. Le procédé de lit fluidisé, induisant un mouvement des fibres au sein du réacteur, un choix de vitesse d'avancement des fibres est nécessaire. La vitesse d'avancement a été fixée à 1 m/s dans le cadre de cet article et les échantillons ont été soumis à un flux d'air. Ces essais ont permis de démontrer que les fibres recyclées présentaient une conservation de 80 % de résistance en traction des fibres vierges pour une température de 450°C. Il a été mis en évidence que l'augmentation de la température du réacteur conduisait à la diminution de la résistance en traction des fibres, car les essais de traitement à 550 et 650°C n'ont permis qu'une conservation de la résistance en traction de l'ordre de 20 et 10 % respectivement.

Au cours de ses travaux, l'équipe de Yip [70] a, quant à elle, étudié l'influence de la température du procédé de lit fluidisé sur les propriétés de résistance en traction de la fibre de carbone seule. Dans un premier temps une conservation de 75% de la résistance en traction des fibres et de l'intégralité du module de Young a été observée. Dans un second temps cette étude a mis en avant une augmentation du diamètre des fibres à la suite du recyclage, ce qui peut s'expliquer par la présence de dépôts en surface. Il a été communément admis qu'une température faible (environ 500°C) conduit à la formation de charbonnement ou *char* en surface de la fibre, ce charbonnement aura pour conséquence la diminution des propriétés de la fibre recyclée quand celle-ci sera remise en œuvre. Il existe des traitements post-oxydants basés sur une exposition rapide de la fibre à une atmosphère oxydante pendant quelques minutes afin de retirer cette couche de char en surface. Les conditions de ces traitements sont très importantes, car cette exposition définira les propriétés mécaniques finales des fibres recyclées ainsi que leur rugosité. En effet, lors de l'oxydation, le charbonnement en surface sera dégradé ce qui permettra une meilleure adhésion avec la résine. Dans le cas où le post traitement serait trop long, il y aura augmentation de la rugosité de surface de la fibre et cela pourrait conduire à la création de défauts le long de la fibre responsable de la baisse de résistance en traction.

Les fibres récupérées par le procédé de lit fluidisé sont sous la forme de fibres courtes non-alignées possédants de bonnes propriétés mécaniques. Celles-ci pourront par la suite être réutilisées pour des procédés de moulage tel que l'injection. Toutefois, des différences d'adhésion notables sont susceptibles d'être observées par rapport à des fibres vierges, car les fibres ainsi recyclées sont exemptes d'ensimage.

#### 7.1.4 Traitement des composites par pyrolyse

Le procédé le plus développé actuellement en termes de traitement thermique est la *pyrolyse* (**Figure 1-15**). Celui-ci s'effectue dans un premier temps dans un réacteur sans la présence d'oxygène, contrairement au procédé de gazéification présenté précédemment, et ce, afin de réduire l'influence du traitement sur la résistance en traction des fibres. Une fois la résine en

surface de la fibre transformée en charbon, la deuxième étape peut être effectuée, celle-ci consiste à exposer quelques minutes la fibre à un flux d'air dont la température peut être comprise entre 500 et 800°C. Au cours de cette étape de pyrolyse, le charbonnement est retiré de la surface ce qui permet d'obtenir une fibre réutilisable notamment par injection, car la découpe des échantillons nécessaire à la pyrolyse entraîne la production de fibres courtes de taille proche du millimètre.

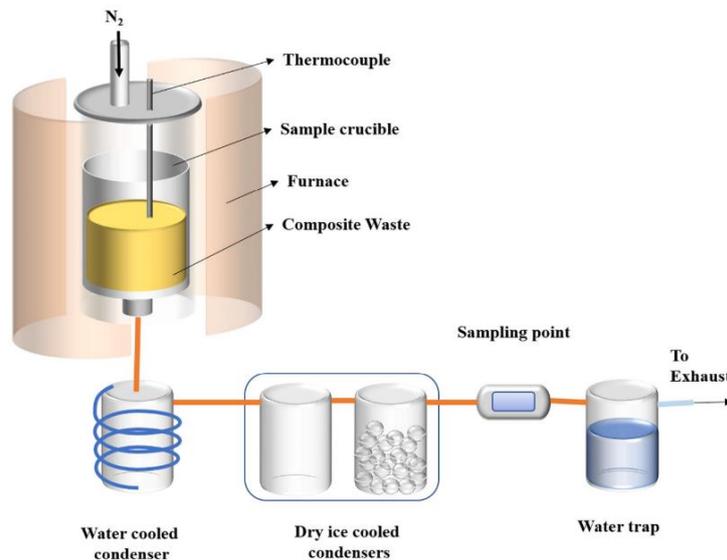


Figure 1-15: Schéma du procédé de pyrolyse[71]

Bien que les premiers travaux de pyrolyse aient été effectués sur des fibres de verre, les recherches menées par l'équipe de Candelieri [72] ont permis de démontrer que ce procédé de recyclage de matériaux composites est également applicable aux fibres de carbone. L'application de ce procédé permet d'obtenir une conservation de la résistance en traction des fibres comprises entre 10 et 25 % pour des fibres traitées entre 500 et 600°C pendant 10 min ce qui est nettement supérieur à la conservation de la résistance en traction des fibres lors d'un traitement par gazéification.

Lors de ses travaux, l'équipe de Meyer [73] a étudié les paramètres de température et d'atmosphère sur la dégradation d'un composite à matrice époxy et fibres de carbone composé à environ 70 % en masse de fibres. Des essais en température sous air et sous azote ont été réalisés pour des températures allant de 300 à 900°C. Il a été démontré que la pyrolyse sous azote ne permet pas une dégradation complète de la résine, cela correspond également aux résultats trouvés par Torres et al. [74] au préalable. Le temps de maintien à la température de dégradation a également été étudié lors de ces travaux, ce dernier ne semblant pas avoir d'influence sur la dégradation lorsque l'atmosphère est inerte. L'utilisation de l'oxygène comme gaz de traitement permet une dégradation complète et l'optimisation des procédés permet d'atteindre une conservation de la résistance en traction des fibres proche de 96% et soit une performance presque deux fois supérieure à ce qu'il est possible d'atteindre avec un lit fluidisé.

Figure de proue du recyclage thermique, *Gen 2 Carbon* (Coseley, West Midlands, UK) est associée à plusieurs des articles précédemment cités et continue les recherches dans le

domaine. Cette entreprise possède actuellement une capacité de recyclage de plus de 2000 t/an, se plaçant ainsi comme l'un des plus gros producteurs mondiaux de fibres de carbone recyclées discontinues.

#### 1.14 Conclusion sur le marché actuel du recyclage

L'étude du recyclage des fibres de carbone évolue très rapidement depuis quelques années, ce qui a permis la mise en évidence de quelques procédés de recyclage majeurs permettant la récupération de fibres à forte valeur ajoutée. Parmi les nouveaux procédés bientôt présents sur le marché, on peut retrouver la *vapo-thermolyse* ou bien la *thermo-solvolyse*.

Les procédés de traitements traditionnels présentés jusqu'ici présentent tous des avantages, mais surtout des inconvénients, parfois majeurs, comme la perte de propriétés mécaniques comme on peut le voir dans le **Tableau 1-4** pour le recyclage mécanique.

Type de procédés de recyclage	Broyage mécanique	Gazéification /Pyrolyse	Solvolyse
Longueur de fibres récupérées	< 1 mm	10-30 mm	10-200 mm (dépendant de la taille du réacteur)
Avantages	Production en continue	Conservation des propriétés de la fibre et récupération énergétique de la résine	Conservation des propriétés de la fibre et possible récupération de la résine
Inconvénients	Propriétés mécaniques des renforts faibles et présence de résines en surface des fibres	Diminution importante de la résistance en traction lorsque présence d'oxygène	Outillage (réacteur) coûteux et utilisation de solvants nocifs pour l'environnement
<b>Conservation des propriétés mécaniques</b>	<b>Faible</b> (dépendant de la longueur de fibres obtenues)	<b>96%</b>	<b>93-97%</b>

Tableau 1-4: Récapitulatif des procédés de recyclage

Afin de pallier les inconvénients, des traitements mixtes ont été développés. Ces procédés sont dans l'ensemble des couplages de techniques de valorisations thermochimiques de thermolyse et de solvolyse facilitant la décomposition de la matrice. Les procédés développés par Alpha Recyclage Composites et Extractive sont encore en cours d'étude et notamment le procédé PHYre d'Extractive dans le cadre de cette thèse.

Actuellement, les acteurs majeurs du recyclage sont *Gen 2 Carbon* et la seconde entreprise présente sur le marché est *Karborek* (Martignano (Le), Italie). Cette société de la province de Lecce dans les Pouilles fournit près de 1500 t de fibres de carbone recyclées par broyage qui sont employées dans des mats.

En France, plusieurs entreprises sont en phase de lancer une production industrielle, notamment ARC (Toulouse, France) avec son procédé de vapo-thermolyse, mais également Extractive (Sorgues, France) avec la méthode de thermo-solvolyse.

Chaque procédé nécessite des ajustements en fonction de l'épaisseur de pièces traitées, mais aussi de la composition de la résine. Il reste que les compromis perte de propriétés/ taux résiduels de résine seront obligatoires pour tout procédé de recyclage produisant des fibres cardables, mais aux propriétés mécaniques suffisantes en vue de leur réutilisation dans des pièces structurelles.

L'état actuel du marché des composites à fibres de carbone laisse supposer son attente pour de nouveaux types de fibres comme un fil de carbone recyclé. La demande en fibres de carbone moins chère corrélée à la quantité de matière première disponible en termes de déchets peut laisser supposer que le verrou lié à sa réutilisation potentielle comme élément de renfort bloque l'introduction massive de fibres de carbone recyclées sur le marché de la fibre et de ses semi-produits. Sa réutilisation est toutefois dépendante d'une conservation de plus de 50 % des propriétés de la fibre vierge (valeur de la fibre de verre) et pour un prix plus faible.

Bien que quelques essais de réutilisation de telles fibres aient été effectués sous la forme de rubans à une échelle laboratoire [75], il n'existe actuellement aucun moyen de proposer de tels semi-produits de façon industrielle.

## **8 Impact environnemental**

Le coût important de fabrication des fibres de carbone est à l'origine du développement des procédés de traitement des matériaux composites à fibres de carbone en fin de vie. L'analyse du cycle de vie d'un matériau est une technique fréquemment employée afin d'étudier la rentabilité financière ou bien l'impact environnemental d'un produit sur l'intégralité de son cycle de vie. Outil mondialement reconnu pour la gestion des ressources primaires, l'analyse du cycle de vie se limite pour le cas des fibres recyclées à l'établissement d'un bilan environnemental pour déterminer le gain d'énergie et d'émission de gaz à effet de serre les plus faibles en fonction du procédé de recyclage.

Le bilan environnemental étudié est divisé en trois parties :

- La phase de production, c'est-à-dire, la fabrication des composants nécessaires à la réalisation de la pièce composite.
- La phase d'utilisation qui correspond à la période pendant laquelle le matériau est utilisé dans son application pour laquelle il a été conçu. Cette période est extrêmement importante pour des matériaux composites utilisés dans le domaine du transport car la diminution de masse véhicule permet de réduire nettement la consommation de carburant et donc l'impact environnemental de ce véhicule.

- La dernière phase est le traitement des matériaux en fin de vie, qui peut soit conduire à une destruction du matériau (incinération ou enfouissement), soit permettre une valorisation après recyclage.

### 1.15 Phase de production

La phase de production peut être séparée en deux parties bien distinctes : la première étant la *fabrication des matières premières* (fibres et résines) et la seconde leur *mise en œuvre*. Le bilan énergétique est dominé largement par les fibres qui nécessitent 500 MJ/kg contre seulement 10 MJ/kg pour la résine. Cette dépense importante pour les fibres correspond à la montée en température élevée du précurseur et les différentes phases de création de la fibre. Ceci a pour conséquence que plus la quantité de fibres vierges ainsi que leurs propriétés mécaniques augmentent, plus la phase de production sera importante sur le bilan énergétique du matériau composite.

En ce qui concerne la seconde partie de la phase de production, et d'après l'étude menée par Tapper et al. [76], cette étape est reliée principalement au besoin de température pour la réticulation de la résine ainsi que la quantité de pression pour le moulage. Pour diminuer cette consommation, les matériaux composites sont majoritairement mis en œuvre à température ambiante.

Lorsque les deux parties de la production sont prises en compte ensemble, la fabrication des fibres vierges correspond tout de même à 90 % de la dépense énergétique. Pour des fibres non-alignées tels que des mats, de fortes pressions sont nécessaires pour la mise en œuvre, ce qui induit un coût énergétique plus important. Cet apport supplémentaire permet d'améliorer les propriétés du matériau et de se rapprocher des propriétés obtenues pour des fibres continues.

### 1.16 Phase d'utilisation

Si l'on s'intéresse au cas de l'automobile, il faut également prendre en compte les maintenances dans le bilan énergétique du matériau. Toutefois, ces maintenances sont très faibles comparées à la consommation de carburant lors des déplacements. Il est possible de diminuer cet impact environnemental en allégeant le véhicule tout en respectant le cahier des charges de résistance de la pièce composite. La consommation de carburant à cause du poids représente entre 60 et 80 % de l'intégralité des dépenses énergétiques du matériau. Pour les véhicules automobiles, cette phase d'utilisation s'étend sur une durée moyenne ou bien un nombre de kilomètres. Dans le cas des matériaux composites étudiés, cette phase sera donc considérée comme négligeable.

### 1.17 Phase de traitement

Lorsqu'on s'intéresse aux matériaux composites à fibres de carbone la méthode la moins énergivore de traitement en fin de vie serait de réaliser un enfouissement ou une incinération comme cela est majoritairement fait en France depuis de nombreuses années. Il apparaît également beaucoup moins coûteux pour les entreprises de recycler en raison des taxes d'incinération et d'enfouissement qui augmentent. Toutefois, ce genre de technique ne

permet pas de pouvoir réutiliser la matière première et donc d'éviter d'utiliser une quantité d'énergie importante pour produire des fibres de carbone vierge.

Les récents travaux de Meng et al. [77] ont mis en avant cette nécessité du recyclage, et ce, notamment à cause de la grande quantité d'énergie nécessaire à la fabrication d'un kilogramme de fibres de carbone vierge. Les fibres recyclées par lit fluidisé quant à elles nécessitent seulement 7,7 MJ/kg ce qui représente un gain d'énergie de 92 % dans le cas de la réutilisation de ces fibres telle quelles après le recyclage. Le procédé de solvolysse est quant à lui plus énergivore car il nécessite environ 50 MJ/kg d'après les travaux de La Rosa [78], dont la moitié concerne la fabrication des solvants de traitement, ce qui représente tout de même un gain d'énergie de l'ordre de 90% par rapport à l'emploi de fibres vierges. Il faut toutefois prendre en compte l'effet de taille du réacteur sur l'énergie consommée. En effet, il est actuellement difficile d'estimer la consommation énergétique d'un recyclage par solvolysse puisque contrairement à la pyrolyse, il n'y a pas de réacteur de solvolysse industriel en fonctionnement pour l'instant.

Bien que ces techniques semblent être la solution au problème de l'accumulation de matériaux composites en fin de vie, il est important de comprendre que ces études estiment que les fibres sont utilisées directement en sortie de réacteur. Pour cela, il a été supposé qu'une augmentation du taux de fibres dans les matériaux composites permettrait de compenser la perte de propriétés des fibres recyclées, néanmoins cela n'est possible que pour des matériaux dont le taux de renfort est faible (20-40%). La seconde hypothèse proposée est d'augmenter l'épaisseur du matériau composite, induisant néanmoins une augmentation de la masse du matériau composite. Deux procédés de réemplois des fibres sont considérés. Le premier consiste à utiliser une méthode papetière permettant la réalisation d'un mat isotrope, le second est le réalignement dans le but d'avoir un mat ou ruban avec une orientation définie. Ces deux solutions étant en cours de développement, il est complexe d'estimer l'énergie totale ou l'émission de gaz pour des fibres recyclées et réalignées.

## 9 Réalignement des fibres recyclées

Le recyclage de fibres de carbone a permis de soulever la question de l'utilisation des fibres discontinues à hautes propriétés mécaniques à long terme. En effet, l'emploi de ces fibres ayant comme objectif une utilisation des propriétés mécaniques élevées des fibres de carbone, de nombreuses études ont été réalisées sur l'utilisation de ces fibres pour différents matériaux et sous différentes formes. On peut retrouver un emploi de fibres sorties directement de réacteur puisque l'entreprise Karborek en Italie fabrique des mats. L'orientation variable des fibres dans les mats ne permet pas d'obtenir des propriétés élevées en traction, mais ceux-ci peuvent tout de même être réemployés dans des pièces non-structurelles. Il est donc apparu évident qu'un réalignement des fibres est nécessaire pour produire des pièces composites proposant de hautes performances mécaniques.

### 1.18 Méthode convergente

Le réalignement de fibres courtes ayant intéressé de nombreux chercheurs depuis des dizaines d'années, l'utilisation d'un milieu liquide pour orienter les fibres est apparue comme la technique la plus simple.

La méthode convergente repose sur trois étapes principales (**Figure 1-16**). Tout d'abord les fibres doivent être mises en suspension dans un solvant possédant une forte viscosité comme ce fut le cas avec de la glycérine [79]. La seconde étape consiste à faire passer les fibres au cœur d'une filière [80], celle-ci permettant d'aligner les fibres selon le sens d'écoulement. Ces fibres peuvent posséder différents alignements comme ce fut démontré au cours des travaux de l'équipe de Bagg et al. [81] ou de Flemming et al. [82]. Enfin, les fibres sont déposées sur un rail, celui-ci permettant d'évacuer le solvant.

Il est également possible d'utiliser un tambour tournant à une vitesse d'environ 5 m/s pour déposer les fibres, la vitesse imposée aux fibres permet de retirer le solvant grâce à la force aérodynamique [83].

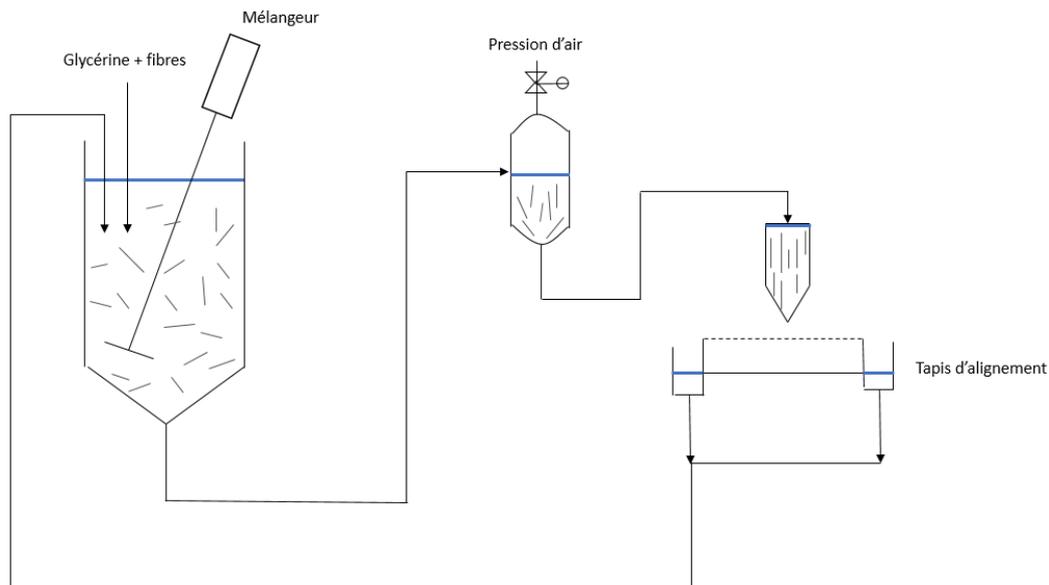


Figure 1-16: Procédé de production de renforts pré-imprégnés par suspension de fibres [80]

Bien qu'ayant subi de nombreuses optimisations ([79], [84], [85]), ce procédé d'alignement possède l'inconvénient majeur d'être peu adaptable de manière industrielle. En effet, la haute viscosité du solvant induit un temps relativement long pour le passage des fibres à travers la filière.

### 1.19 Méthode papetière

Afin de pallier la faible productivité de la méthode convergente des essais d'alignement par voie papetière ont été réalisés. En effet, l'eau remplaçant les solvants fortement visqueux pour cette méthode permet un écoulement plus rapide au travers de la filière. Le réalignement des fibres par voie papetières a été étudié par l'équipe de Wong et al. [86] dans

le cadre de la réalisation de renforts non tissés avec et sans orientation préférentielle. Une diminution de la résistance en traction et du module d'Young de l'ordre de 25 % entre fibre vierge et recyclée a été mise en évidence. Cette diminution peut s'expliquer dans un premier temps par l'emploi de fibres thermoplastiques avec les fibres de carbone lors du réalignement. Cette matière thermoplastique est présente dans un premier temps autour des fibres de carbone pour améliorer l'alignement des fibres dans une direction préférentielle, mais aussi dans un second temps pour lier les fibres pour augmenter le taux de fibres par mètre carré. Bien que les fibres thermoplastiques soient employées pour les raisons citées précédemment celles-ci présentent un inconvénient majeur. En effet, elles présentent une forme courbe ce qui empêche la réalisation d'un alignement parfait entre les fibres de carbone qui sont rectilignes et les fibres thermoplastiques curvilignes. La diminution de module d'Young mise en avant par Wong et al. peut également s'expliquer par la moyenne de longueur de fibres recyclées qui est plus faible que pour un mat utilisant des fibres vierges.

### 1.20 Solution alternative de réalignement

Les procédés précédents possédants des avantages, mais aussi des inconvénients majeurs, de nouvelles techniques d'alignement ont été mises au point ces dernières années.

On peut notamment retrouver le procédé *HiperDif* créé en 2013 par l'équipe de Yu [87] et consistant à projeter les fibres, de longueur comprises entre 0,5 et 5 mm, sur une paroi inclinée (cf. **Figure 1-17**). Afin que les fibres s'alignent, il est nécessaire que la distance entre les deux parois soit inférieure à la longueur des fibres. Les fibres sont mélangées à un liquide peu visqueux tel que de l'eau. La collision engendrée par la présence de la seconde paroi permet d'aligner les fibres dans une direction préférentielle. De plus, si l'on contrôle le flux de liquide, il est possible d'améliorer l'efficacité de ce procédé. C'est notamment ce qui a été mis en place dans le second modèle d'alignement de cette étude. Enfin, le paramètre le plus important de cette technique d'alignement semble être l'angle entre les deux plaques ; un angle optimal permettrait d'avoir une production de fibres alignées plus rapide. Par la suite, une optimisation a été mise en place puisqu'en réalité, il est possible d'utiliser des plaques verticales ce qui simplifie grandement le procédé.

La mise en œuvre de ces rubans de fibres discontinues par autoclave en utilisant une résine époxy a permis de démontrer que l'optimisation de procédés d'alignement induit une perte de propriétés mécaniques du matériau composite à renforts discontinus par rapport au matériau à renforts continus. En effet, une perte de 20 % de la résistance en traction est observée, et ce, pour des fibres ne mesurant que quelques millimètres.

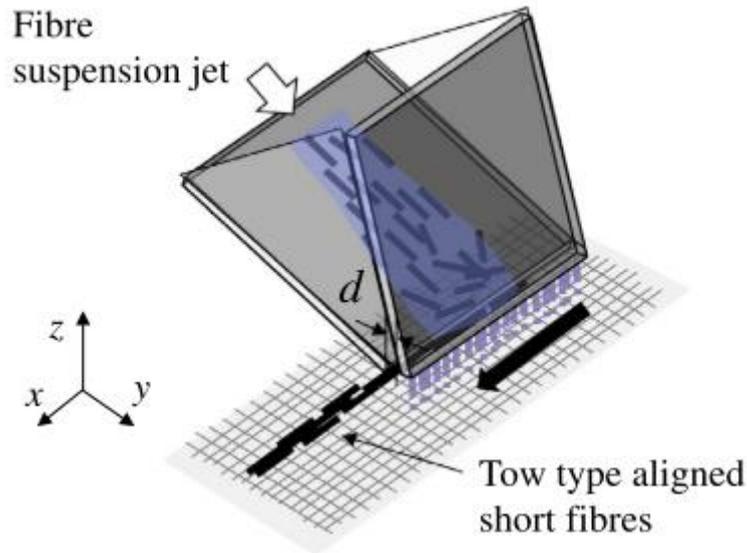


Figure 1-17: Procédé de réalignement de fibres discontinues HiperDif [88]

Le réalignement de fibres peut également être effectué par cardage. Cette technique repose sur l'utilisation de rangées de peignes décalées une à une dont le mouvement permettra d'aligner toutes les fibres dans une direction choisie. Cette méthode de réalignement est très peu présente dans la bibliographie, car elle présente des inconvénients majeurs. D'une part, l'utilisation de fibres de carbone et de peignes métalliques en mouvement entraîne de très nombreuses frictions, ce qui nécessite une protection de l'opérateur contre des phénomènes électriques, mais aussi pour éviter la détérioration de la machine. D'autre part, les fibres une fois recyclées peuvent être exemptes d'ensimage en surface, celui-ci permettant que la fibre ne se casse pas lors des phases successives de tissage. On peut donc supposer que le cardage de fibres recyclées entraînera une diminution de la longueur des fibres et donc que le matériau recyclé possèdera des propriétés mécaniques bien plus faibles que le matériau vierge.

Bien que des procédés de réalignement de fibres aient été inventés et optimisés, il ne s'agit malheureusement que d'une échelle laboratoire pour l'instant, comme c'est le cas pour le procédé de réalignement de l'équipe de Mantaux et al. [89]. Dans cet article, les fibres de carbone sont également mises sous la forme d'un ruban comme pour le procédé *Hiperdif* mais cette fois-ci une étape de cardage est rajoutée au début du processus de réalignement. Ce cardage est nécessaire pour séparer les fibres qui sont sous formes de chutes de tissus dans cette étude avant d'être réalignées. Il semblerait possible de réaliser un fil constitué de fibres de carbone discontinues d'après cette méthode, toutefois le ruban est le semi produit employé dans le cadre de cette publication.

Il existe donc actuellement des solutions pour l'emploi de fibres recyclées sur le marché bien que celle-ci doivent être mises en place à une échelle de production plus importante. Le recyclage des fibres de carbone doit donc être corrélé aux avancées dans le domaine du

réalignement des fibres afin de pouvoir réutiliser ces matières premières en produisant des renforts de seconde génération proposant des propriétés mécaniques élevées.

## 10 Prédiction de la résistance en contrainte d'un matériau composite

Depuis quelques années, un intérêt notable est porté sur la prédiction du comportement des matériaux composites à fibres discontinues lors d'une sollicitation. En effet l'utilisation de fibres de carbone recyclées induit une discontinuité des fibres et potentiellement une résistance en fatigue plus faible que pour un même matériau composite qui posséderait des fibres continues. Il est donc primordial d'estimer une valeur théorique en contrainte à ne pas dépasser si l'on souhaite que le matériau conserve son intégrité.

De manière générale pour une pièce utilisée quotidiennement, cette valeur théorique est beaucoup plus élevée que la valeur appliquée, car on emploie un coefficient de sécurité. Ce coefficient, qui est égal à la valeur théorique de rupture sur la valeur d'utilisation, est compris généralement entre 2 et 4 selon la spécificité de l'application des pièces fabriquées.

La rupture des matériaux composites à renforts multidirectionnels non-tissés est très complexe puisque plusieurs mécanismes de rupture peuvent apparaître selon le type de sollicitations, telle que la rupture interlaminaire (aussi appelé délaminage), la rupture transversale, la rupture longitudinale ou encore la rupture de fibre (**Figure 1-18**). Cette complexité s'explique par l'hétérogénéité et l'anisotropie du matériau. Dans un premier temps, il existe des coefficients de dilatation thermique différents entre résine et fibres qui peuvent être à l'origine de la formation de microfissures dans le matériau au moment de la mise en œuvre notamment pendant la cuisson. Dans un second temps, l'empilement de couches successives de renforts permettant de former le composite avec des orientations variables est à l'origine d'un état de contraintes très complexe. Chacun des plis possédant des propriétés élastiques et à rupture différentes, les modes d'endommagement et de rupture sont multiples [90]. On peut supposer que ces phénomènes de rupture sont tout d'abord observés à l'échelle microscopique (tels que la fissuration de la matrice) et par la suite transmis à l'échelle macroscopique pouvant créer ainsi différents modes de rupture (délaminage, décohésion des fibres, rupture des fibres).

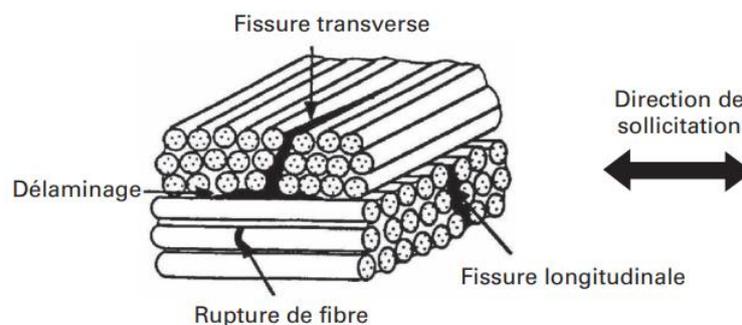


Figure 1-18 : Schéma des différents modes de rupture d'un matériau composite [90]

### 1.21 Prédiction de la rupture des matériaux composites continus – Homogénéisation

D'après Berthelot [91] dès lors qu'on s'intéresse au matériau à l'échelle macroscopique, on peut le considérer comme continu et homogène, et ce grâce à l'utilisation d'une moyenne statistique. Cette homogénéité signifie que les propriétés sont identiques en chaque point. Dans le cas des matériaux composites, chaque phase (fibre ou matrice) est considérée comme homogène.

Dans le cas d'un matériau isotrope homogène au comportement élastique, deux constantes d'élasticité telles que le module d'Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\nu$  sont suffisantes pour construire les relations de constitution. Il est également possible de déterminer d'autres constantes élastiques telles que le module de cisaillement  $G$  ou bien le module de compressibilité du matériau  $K$  se déduisant des deux autres variables intrinsèques :

$$G = \frac{E}{2 \times (1 + \nu)} \quad \text{Équation 1-1}$$

$$K = \frac{E}{3 \times (1 + \nu)} \quad \text{Équation 1-2}$$

Avec  $E$  le module de Young correspondant au coefficient directeur de la partie linéaire de la courbe contrainte-déformation obtenue lors d'un essai de traction,  $\nu$  le coefficient de Poisson est obtenu en traction selon les axes d'isotropie et correspond à la valeur négative de la déformation transverse sur la déformation longitudinale.

#### 10.1.1 Loi de Hooke pour un composite unidirectionnel

La théorie fondamentale du traitement des matériaux composites laminés à couche mince est basée sur la connaissance des propriétés thermoélastiques d'une couche unidirectionnelle du stratifié. Afin d'obtenir les propriétés de cette couche, une prédiction est réalisée sur la base des propriétés de la fibre, de la matrice, du pourcentage volumique de fibres et de la direction d'alignement de ces fibres.

La connaissance de la réponse élastique homogène du pli unidirectionnel permet par la suite d'analyser le comportement d'un empilement de couches selon des directions variables. Les équations de constitution étant nettement plus complexes dans le cas d'un matériau anisotrope, le lien entre déformation et contrainte est simplifié par des ajustements géométriques des différentes couches du composite.

Un pli unidirectionnel est constitué uniquement de fibres parallèles disposées dans une matrice. Il est possible de considérer ce pli comme une fibre entourée d'un cylindre de matrice ce qui permet de considérer le matériau comme isotrope transverse.

### 10.1.2 Matériau orthotrope

Un matériau orthotrope possède trois plans de symétrie, perpendiculaires deux à deux ce qui simplifie la matrice de rigidité présentée dans les travaux de Hooke en diminuant de façon conséquente le nombre de constantes indépendantes. Pour cela, un repère possédant trois directions est mis en place avec  $x_1$  la direction parallèle aux fibres,  $x_2$  la direction transverse aux fibres dans le plan de la couche et  $x_3$  dans la direction de l'épaisseur.

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{23} \\ 2\varepsilon_{13} \\ 2\varepsilon_{12} \end{pmatrix} \quad \text{Équation 1-3}$$

Si l'on inverse la matrice précédente on obtient la matrice de souplesse suivante :

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{23} \\ 2\varepsilon_{13} \\ 2\varepsilon_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & 0 & 0 & 0 \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} \quad \text{Équation 1-4}$$

Avec :

$$S_{11} = \frac{1}{E_{11}} ; \quad S_{22} = S_{33} = \frac{1}{E_{22}} ; \quad S_{12} = S_{13} = -\frac{\nu_{12}}{E_{11}}$$

$$S_{23} = -\frac{\nu_{23}}{E_{22}} ; \quad S_{44} = \frac{1}{G_{23}} ; \quad S_{55} = S_{66} = \frac{1}{G_{12}}$$

Et :

$$E_{11} = E_{1f} \times V_f + E_m V_m ; \quad E_{22} = E_{33} = \frac{E_m}{1 - V_f \left(1 - \frac{E_m}{E_{2f}}\right)}$$

$$G_{12} = G_{13} = \frac{G_m}{1 - V_f \left(1 - \frac{G_m}{G_{12f}}\right)} ; \quad = \frac{G_m}{1 - V_f \left(1 - \frac{G_m}{G_{23f}}\right)} ;$$

$$\nu_{12} = \nu_{13} = \nu_{12f} V_f + \nu_m V_m ; \quad \nu_{23} = \frac{E_{22}}{2G_{23}} \quad \text{Équation 1-5}$$

De manière générale  $E_{11}$ ,  $E_{22}$ ,  $\nu_{12}$  et  $G_{12}$  correspondent respectivement au module de Young longitudinal, module de Young transverse, module de Poisson et module de cisaillement. Afin de déterminer ces paramètres des essais de traction dans différentes directions ( $0^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $\pm 45^\circ$ ) doivent être mis en place.

Pour un matériau composite unidirectionnel, les relations sont considérées à deux dimensions à condition que l'épaisseur soit bien inférieure aux dimensions du plan ( $x_1, x_2$ ). Cette hypothèse de contrainte plane ( $\sigma_{33} = 0$ ), permet alors d'écrire :

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & 0 \\ S_{12} & S_{22} & 0 \\ 0 & 0 & S_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \quad \text{Équation 1-6}$$

L'obtention d'une matrice de rigidité ou de souplesse homogénéisée du composite permet alors de définir des critères de rupture afin de prédire la contrainte maximale subie par le matériau composite dans une direction donnée. Il existe plusieurs critères comme celui de Tsai-Hill, Tsai-Wu ou bien encore celui de Hoffman. Ces critères s'intéressent à la résistance de chaque couche de l'empilement, en supposant la contribution de chacun d'eux en fonction de leur orientation dans le composite. Cela conduit à définir le pli du composite à l'origine de la rupture du matériau.

## 1.22 Prédiction de la rupture d'un matériau composite à fibres discontinues

Par opposition aux modèles de prédiction des matériaux composites à fibres continues précédemment présentés, les modèles prédictifs pour des matériaux composites à fibres discontinues sont bien plus complexes. En effet, les possibles concentrations de contraintes et interactions entre fibres et matrices jouent un rôle primordial dans l'obtention des propriétés mécaniques telle que la contrainte à rupture. Cette notion de concentration de contraintes et d'interactions entre la fibre et la matrice peut dans la grande majorité des cas induire une diminution de la contrainte à rupture du matériau composite à fibres discontinues par rapport à des renforts continus, et ce pour un taux volumique de fibres équivalent.

### 10.1.3 Modèle analytique de Kelly Tyson [92]

Les premières études de prédiction de la rupture des matériaux composites à fibres discontinues alignées remontent à plusieurs dizaines d'années. C'est par exemple le cas pour le modèle développé par Kelly-Tyson (1965) qui est encore actuellement une référence dans le domaine de l'interface dans les matériaux composites. A cette époque, les matériaux principalement utilisés étaient métalliques, ce qui explique que cette étude s'intéresse au renforcement du cuivre par du tungstène et du molybdène. Les diamètres des renforts étudiés sont de 0,2 à 0,5 mm.

Les différents essais réalisés par Kelly et Tyson ont permis de mettre en avant une théorie pouvant prédire les propriétés en traction d'un matériau métallique en prenant en compte les propriétés à la fois de la fibre et de la matrice. Pour cela, une loi des mélanges est utilisée comme présentée dans **l'Equation 1-7**.

$$\sigma_{ult c} = \sigma_{ult f} \times V_f + \sigma_{m'} \times (1 - V_f) \quad \text{Équation 1-7}$$

L'utilisation de cette formule, pour laquelle  $\sigma_m'$  est la contrainte maximale en traction subie par la matrice, suppose que les fibres entourées de matrice subissent une contrainte bien inférieure à la résistance maximale des fibres.

Lorsque l'on s'intéresse aux fibres discontinues le transfert de charge s'effectue par des forces de cisaillement à l'interface fibre/matrice [93]. Les travaux réalisés par Kelly et al. ont permis de mettre en avant la formule suivante qui peut être utilisée pour les matériaux composites à matrice thermodurcissable afin de calculer la contrainte subie par une fibre discontinue dans l'alignement par rapport à la précédente.

$$\sigma_f = 2 \tau_y \frac{x}{r} \quad \text{Équation 1-8}$$

Avec  $\tau_y$  : contrainte de cisaillement maximale entre la fibre et la matrice ;  $x$  : distance du point étudié par rapport à l'extrémité de la fibre ;  $r$  : rayon de la fibre

Cette formule peut être appliquée dans le cas où la longueur de fibre est plus grande qu'une longueur critique de fibres calculée par la formule suivante :

$$l_c = \frac{\sigma_{ult f} r}{\tau_y} \quad \text{Équation 1-9}$$

avec  $\sigma_{ult f}$  : résistance en traction de la fibre ;  $r$  : le rayon de la fibre ;

Cette longueur critique est utile afin de calculer la contrainte maximale  $\sigma_{ult c}$  supportée par le matériau en fonction de la longueur des fibres. Il est possible de différencier deux modèles possibles.

Soit  $\sigma_{ult c}$  pour une longueur supérieure à la longueur critique des fibres

$$\sigma_{ult c} = V_f \sigma_{ult f} \left(1 - \frac{l_c}{2l}\right) + V_m \sigma_{ult m} \quad \text{Équation 1-10}$$

$V_f$  : % volumique de fibres ;  $\sigma_{ult f}$  : contrainte à rupture de la fibre ;  $l_c$  : longueur critique ;  $l$  : longueur de la fibre ;  $V_m$  : % volumique de matrice ;  $\sigma_{ult m}$  : contrainte à rupture de la matrice

Dans le cas où cette longueur est inférieure à la longueur critique des fibres  $\sigma_{ult c}$  se calcule de la manière suivante :

$$\sigma_{ult c} = V_f \frac{\tau_y l}{2r} + V_m \sigma_{ult m} \quad \text{Équation 1-11}$$

L'utilisation des formules précédentes induit une diminution des propriétés du matériau composite lorsque la longueur de fibre diminue, cette supposition a pu être vérifiée par Kelly et al. dans leurs résultats expérimentaux (**Figure 1-19**).

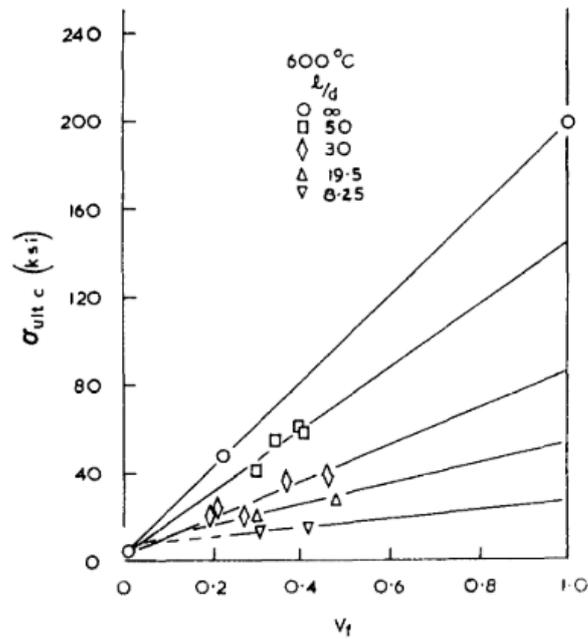


Figure 1-19: Evolution de la résistance en traction en fonction du ratio diamètre sur longueur pour des essais à 600°C

#### 10.1.4 Modèle analytique de Fukuda et Chou [94]

Dans le cadre du modèle de cisaillement seul, une modification a été ajoutée par Chou afin que la contrainte puisse se transmettre d'une fibre à l'autre. Cette modification suppose que la liaison entre la matrice et l'extrémité d'une fibre soit parfaite afin que le transfert de charge ait lieu.

Ce modèle s'appuie sur la loi des mélanges, mais en prenant en compte la rupture prématurée de la fibre en un point de faiblesse. Il semblerait que la présence de microfissures dans la matrice soit favorisée aux extrémités de la fibre où des concentrations de contraintes s'accumulent. Cette différence dans la valeur de contrainte s'explique par une accumulation de microfissures.

Dans le cadre de cette étude, la rupture dépendra du nombre de fibres continues dans la zone étudiée par rapport au nombre d'extrémités. Si les fibres sont très courtes, il est possible que la fissure contourne les fibres adjacentes et amorce la rupture du matériau. Ce mode de rupture est appelé déchaussement (pull-out) dans la littérature. A l'opposée, si les fibres sont suffisamment longues, les fissures présentes en extrémités de fibres pourraient induire la fracture des fibres voisines (**Figure 1-20**). Il est donc extrêmement important de connaître la valeur exacte de la résistance en traction de la fibre puisque la première rupture de fibre peut causer la rupture du matériau.

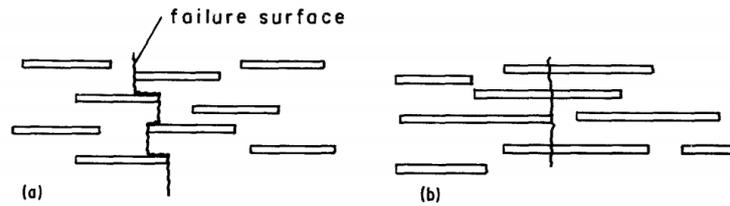


Figure 1-20: Schéma de deux phénomènes de rupture - (a) rupture dans la matrice (b) fracture de la fibre

La problématique de cette méthode de modélisation est qu'elle est trop simpliste pour être utilisable dans le cas de fibres recyclées de longueurs variables. En effet, afin de simplifier le calcul du facteur de concentration de contrainte, on considère que toutes les fibres ont la même longueur. Toutefois, les autres paramètres de la méthode tels que l'alignement des fibres, et/ou encore une rupture perpendiculaire au sens longitudinal, semblent cohérents avec le cas des fibres recyclées. Le modèle permet de prédire la résistance en rupture en estimant la quantité d'extrémités pour des fibres de mêmes longueurs dans un seul espace. Lors de leurs travaux, Fukuda et al. [94] ont introduit la notion de contrainte moyenne pour l'ensemble de la fibre et de contrainte maximale pour l'extrémité de la fibre comme l'on peut le voir sur la **Figure 1-21**.

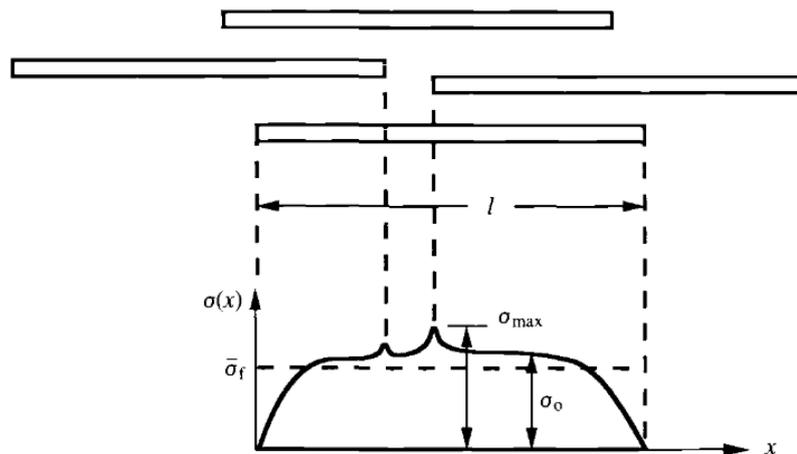


Figure 1-21: Schéma de l'évolution de la contrainte axiale en fonction de la position le long de la fibre

Bien que  $\sigma_0$  et  $\sigma_{max}$  ne soit pas les mêmes, l'augmentation de la longueur des fibres permet de réduire l'écart de valeur jusqu'à considérer les deux contraintes équivalentes.

Les résultats de ces recherches ont permis de modifier l'**Équation 1-8** de la manière suivante :

$$\sigma_{ult c} = \frac{\sigma_{ult f}}{K_r} V_f + \sigma_{ult m}(1 - V_f) \quad \text{Équation 1-12}$$

Avec  $K_r$  le facteur de concentration de contrainte que l'on peut écrire de la façon suivante :

$$K_r = \frac{4}{3} \times \frac{6}{5} \times \dots \times \left(\frac{2r+2}{2r+1}\right) \quad \text{Équation 1-13}$$

Le coefficient  $r$  correspondant au nombre de fibres adjacentes à l'extrémité considérée.

Alors que des simulations numériques ont été réalisées, ces dernières n'ont pas permis de vérifier le modèle car à cette époque il était difficile de mesurer l'orientation, la longueur ainsi que la longueur critique des fibres.

Dans une seconde étude l'équipe de Fukuda [95] s'est, cette fois-ci, intéressée à la modélisation numérique de composites à fibres discontinues possédants des orientations variables. Les formules de calcul de la contrainte sont modifiées par l'ajout de la notion d'angles.

#### 10.1.5 Modèle Analytique de Fu [96]

Lors de leurs travaux, l'équipe de Fu et al. [96] a utilisé une variation de la loi des mélanges proposée par Kelly-Tyson prenant en compte l'orientation des fibres au moyen des paramètres  $\chi_1$  et  $\chi_2$  correspondant respectivement aux coefficients d'orientation et de longueur des fibres :

$$\sigma_{ult c} = \chi_1 \chi_2 V_f \sigma_{ult f} + V_m \sigma_{ult m} \quad \text{Équation 1-14}$$

Avec  $\sigma_{ult f}$ : contrainte maximale de la fibre ;  $\sigma_{ult m}$ : contrainte maximale de la matrice.

Afin de calculer  $\sigma_{ult c}$  qui est la contrainte à rupture du matériau, il est possible de simplifier les calculs en analysant des matériaux composites unidirectionnels. En effet si les fibres sont toutes orientées dans la même direction alors  $\chi_1 = 1$  et  $\chi_2 < 1$ . De plus, si une longueur moyenne de fibres est choisie, il est possible de déterminer numériquement la valeur de  $\chi_2$  en utilisant l'**Équation 1-16**. Toutefois, pour un matériau unidirectionnel cette équation est exactement celle proposée plus haut par l'équipe de Kelly et Tyson.

$$\chi_1 = \frac{L}{2 \times L_c} \quad \text{Si } L \leq L_c$$
$$\chi_2 = 1 - \frac{L_c}{2 \times L} \quad \text{Si } L \geq L_c \quad \text{Équation 1-15}$$

L'utilisation de ces coefficients d'orientation dans la loi des mélanges a pu être vérifiée en prenant en compte la résistance en traction de matériaux composites thermoplastiques. Le **Tableau 1-5** montre que les coefficients théoriques sont très proches des résultats

expérimentaux et donc que ces équations peuvent être utilisées dans le cas de matériaux composites dont les orientations des plis sont variables.

ID	$(\chi_1\chi_2)_e$	$(\chi_1\chi_2)_t$
Nylon-1	0.2884	0.2826
Nylon-2	0.2539	0.2550
Nylon-3	0.2633	0.2682
PP-1	0.1215	0.1262
PP-2	0.1090	0.1197
PP-3	0.1707	0.1425
PBT-1	0.2284	0.2237
PBT-2	0.2199	0.2082
PBT-3	0.2258	0.2202

Tableau 1-5: Résultats des calculs de coefficients d'orientation. e : expérimental ; t : théorique

### 1.23 Conclusion sur les modèles analytiques

Les différents modèles analytiques présentés jusqu'ici ont en commun l'utilisation de la loi des mélanges. Chacun prenant en compte différents paramètres de manière à se rapprocher du comportement réel du matériau. Toutefois les modèles analytiques présentent certaines limites, car il est complexe de développer un modèle réunissant tous les paramètres induits par les interactions entre les fibres et la matrice. En effet, bien que l'interphase ou interface entre les fibres et la matrice ait fait l'objet de nombreuses études, son comportement n'est pas clairement défini, ce qui complique grandement la simulation, et ce, d'autant plus si la fibre possède une couche intermédiaire comme un ensimage.

### 1.24 Simulation numérique

La simulation numérique est un outil existant depuis plusieurs dizaines d'années qui permet de modéliser un problème de mécanique des matériaux sans pour autant avoir à mener une campagne d'essais longue et coûteuse. Cet outil est extrêmement utile, car sur la base de quelques données expérimentales, il peut permettre de prédire la réaction d'une structure à de nombreuses sollicitations réalistes. Cet outil, à l'inverse, peut aussi être utilisé pour interpréter des essais expérimentaux. Dans le cadre des matériaux composites ce type de modélisation est fréquemment utilisée, car les pièces simulées peuvent être coûteuses du fait de leur taille importante (bateau, pale d'éolienne, etc.). Un autre avantage de la modélisation numérique est la possibilité d'observer le comportement du matériau ou de la pièce étudiée pendant l'essai, ce qui peut se révéler très utile pour la compréhension des mécanismes de rupture du matériau.

### 10.1.6 Modélisation par élément finis

La technique des éléments finis consiste à proposer une solution approchée discrète d'un problème continu. Pour cela, un maillage de l'espace étudié est utilisé. L'utilisation de ce maillage permet grâce à certaines hypothèses de calculer le comportement du matériau par le biais de systèmes d'équations avancées dans la partie analytique, tout en observant le comportement du matériau lors de l'application de la contrainte.

Nishikawa et al. [97] ont, au cours de leurs travaux, comparé une estimation de prédiction de rupture calculée par la méthode des moindres carrés à des résultats de fragmentations théoriques et expérimentaux associée avec une technique de calcul statistique de Monte-Carlo. Dans cette étude, l'influence de la longueur des fibres sur le mode de rupture est mise en avant. Si la longueur est trop faible, les dégâts occasionnés à la fibre sont remplacés par la propagation d'une fissure. Il s'agit de l'intérêt de cet article qui cherche à prévoir le basculement du mode de rupture.

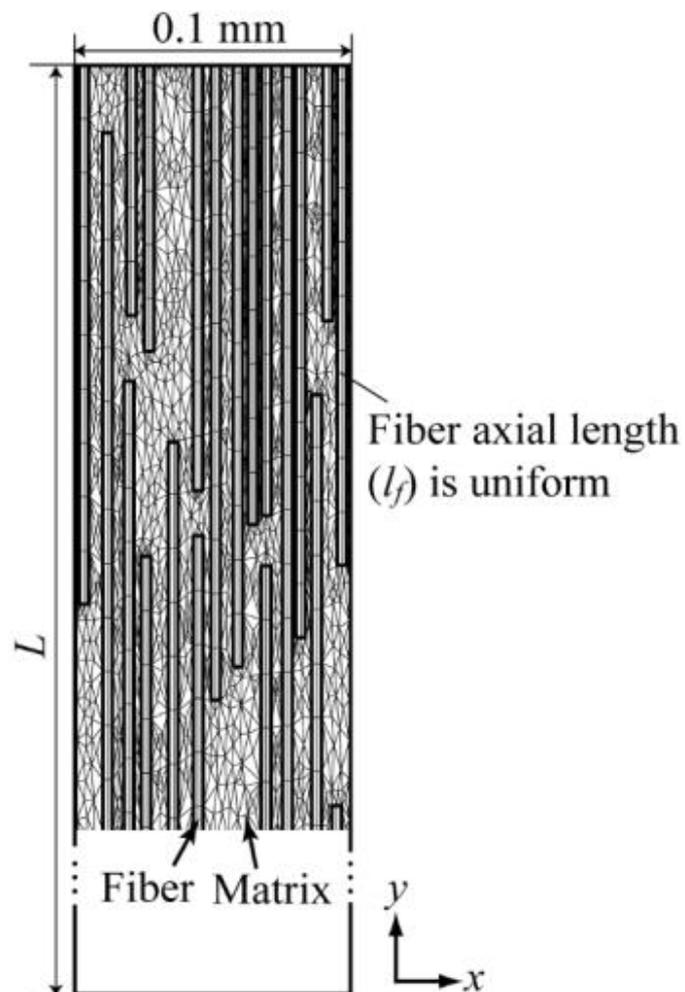


Figure 1-22: Illustration de la modélisation numérique proposée par Nishikawa [97]

Le modèle suppose que la déformation a lieu uniquement dans deux directions (x et y). Le taux de fibre est fixé à 40% en volume. Comme il est possible de le voir sur la **Figure 1-22**, la répartition de fibre est aléatoire. Les fibres sont représentées par neuf éléments quadrilatéraux (4 nœuds) et la matrice par des éléments à trois nœuds. Pour s'approcher d'une description réaliste des contraintes, il faut que la distance entre fibres soit de la moitié du diamètre d'une fibre. Il est important de définir le paramètre de rupture de la fibre et de la matrice. Dans le cas des fibres, leur rupture peut être modélisée par une approche statistique de type Weibull, admettant une distribution des contraintes de rupture de part et d'autre d'une valeur médiane associée à une probabilité de rupture de 50 %. D'un autre côté, la rupture de la matrice est estimée à partir de sa contrainte maximale à rupture avec la formule suivante :

$$\bar{\sigma} = \sigma_y + F_m \overline{\varepsilon^p} \quad \text{Équation 1-16}$$

Avec  $\bar{\sigma}$  : la contrainte effective ;  $\overline{\varepsilon^p}$  : la déformation plastique équivalente ;  $F_m$  : le module plastique de la matrice

Une seconde approche étudiée par Henry et al. [98] est de simuler sur un matériau composite à fibres discontinues sur plusieurs échelles. Dans un premier temps, quelques paramètres majeurs permettant d'utiliser le modèle pleinement doivent être définis.

La résistance en contrainte des fibres a été représentée ici par une distribution de Weibull et la concentration de contraintes aux extrémités des fibres comme un cisaillement. Pour des questions de simplification, on considère que ce taux de cisaillement possède une valeur constante sur l'extrémité de la fibre. Cette étude s'appuie également sur une hypothèse simplificatrice selon laquelle la distance inter-fibres de la moitié du diamètre de ces fibres permettait une meilleure représentation de la contrainte subie par l'échantillon.

Dans le cas de l'étude proposée par Henry et al., une découpe à plusieurs échelles est réalisée de la manière suivante :

- les fibres : celles-ci possèdent une résistance variable définie par une distribution de Weibull,
- les interactions : le transfert de charge se fait par cisaillement, chaque interaction est simulée par deux segments subissant un décalage par cisaillement.
- le VER (volume élémentaire représentatif) pour lequel la longueur de fibre est définie et la position des extrémités de fibres répartie aléatoirement, mais toutes ces fibres sont alignées dans le sens longitudinal.
- les segments : il s'agit des extrémités de fibres qui sont soumises à des forces de cisaillement importantes.
- le spécimen : c'est-à-dire une plusieurs fibres courtes alignées entourées de matrice. Cette partie est composée de plusieurs VER.

Ce modèle a pu être vérifié en comparant notamment la résistance théorique en traction de matériaux composites à fibres discontinues alignées à celle obtenue lors des travaux de Yu et al. [99] comme l'on peut le voir sur la **Figure 1-23** ci-dessous.

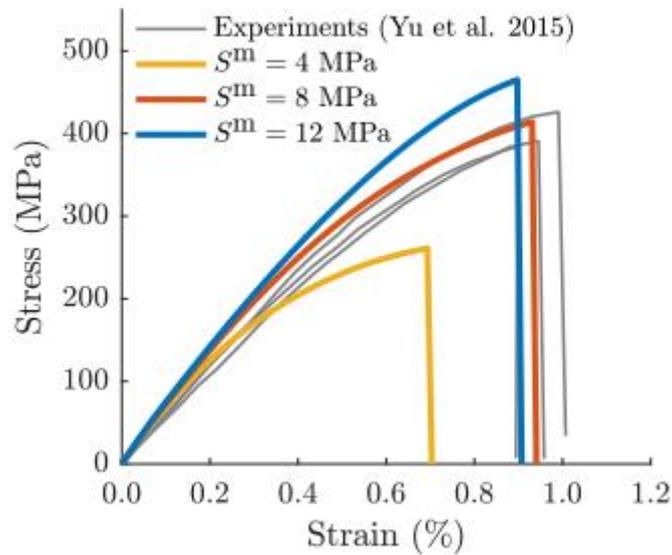


Figure 1-23: Comparaison des prédictions théorique et des essais expérimentaux avec  $S^m$  la contrainte de cisaillement

La variation de la courbe illustrée en jaune serait probablement une incertitude des dimensions de l'échantillon causée par la découpe de l'éprouvette.

Bien qu'étant très complexe du fait de son aspect multi-échelle et développé pour des fibres courtes (0.3-0.7mm), le modèle proposé par Henry et Pimenta est très proche de la réalité ce qui permet une bonne corrélation entre la simulation et des résultats expérimentaux.

Au cours de leurs recherches, l'équipe de Selezneva et al. [100] a proposé un modèle stochastique permettant de prédire la contrainte à rupture d'un matériau composite couplant des fibres de carbone et une matrice poly-éther-éther-cétone (PEEK) à fibres discontinues orientées aléatoirement. Pour cela la loi des mélanges utilisées par Kelly-Tyson et par Fu a été modifiée afin d'ajouter des facteurs d'orientation des fibres (**Équation 1-18, 1-19 et 1-20**).

$$E_c = \chi_L \chi_O E_f V_f + E_m (1 - V_f) \quad \text{Équation 1-17}$$

$$\sigma_c = \chi_L \chi_O \sigma_f V_f + \sigma_m (1 - V_f) \quad \text{Équation 1-18}$$

Contrairement au modèle de Fu présenté précédemment, Selezneva a choisi d'exprimer les facteurs d'efficacités  $\chi_0$  et  $\chi_l$  en fonction de la longueur des fibres, de leur diamètre, du cisaillement interfacial ainsi que de leur orientation.

$$\chi_0 = \sum a_n \cos^4 \theta_n \quad \text{Équation 1-19}$$

et

$$\chi_L = \begin{cases} \frac{L\tau_i}{\sigma_f d} & \text{pour } L < \frac{\sigma_f d}{2\tau_i} \\ 1 - \frac{\sigma_f d}{4L\tau_i} & \text{pour } L \geq \frac{\sigma_f d}{2\tau_i} \end{cases} \quad \text{Équation 1-20}$$

Ces différentes équations ont été employées afin de mettre en place un modèle à deux dimensions inspiré de la simulation proposée par Rabiei et al. [101] pour modéliser le comportement de la nacre. Ce modèle repose sur la détermination d'un chemin de rupture du matériau composite comme on peut le voir sur la **Figure 1-24** ci-dessous :

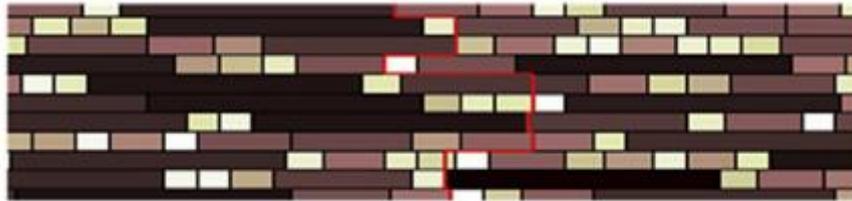


Figure 1-24: Modèle de microstructure avec propagation d'une fissure en rouge

La modification de la loi des mélanges ainsi que la génération d'un chemin de fracture du matériau ont permis d'améliorer l'estimation analytique de la résistance d'un matériau composite à fibres courtes (**Figure 1-25**). Le modèle ici développé est beaucoup plus proche des valeurs expérimentales car il prend en compte les effets de recouvrement des fibres et la rigidité de la matrice.

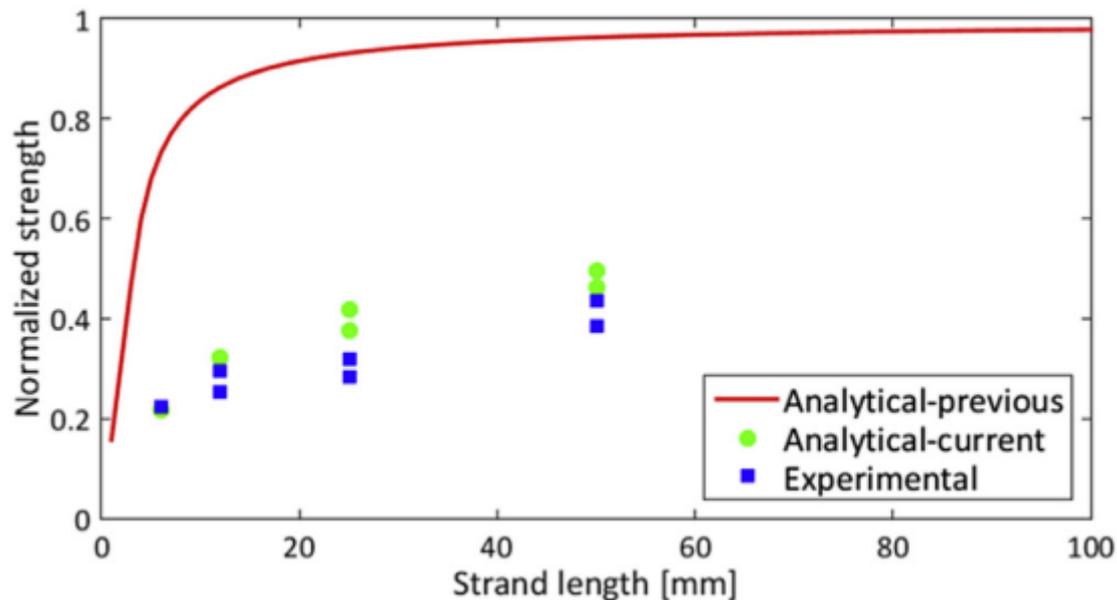


Figure 1-25: Résultats de la prédiction analytique par rapport aux résultats expérimentaux

Bien que ce modèle soit très intéressant car proche des résultats expérimentaux, celui-ci n'est applicable que dans le cas de matériaux composites renforcés avec des fibres orientées dans plusieurs directions.

### 10.1.7 Conclusion de la modélisation numérique

Plusieurs modèles plus ou moins complexes de modélisation numérique ont été présentés. Ceux-ci se différencient par leurs échelles d'analyse ainsi que par la prise en compte des phénomènes de délamination ou encore de propagation de fissures. Ils permettent tous d'estimer une résistance du matériau théorique par rapport à des valeurs expérimentales mais il faut tout de même avoir conscience de leur complexité. Cette complexité exige de connaître le comportement du matériau lors de la rupture et d'utiliser de nombreuses équations pour la mise en place du modèle.

## 11 Conclusion du chapitre 1

Nous avons, dans cette partie, pu présenter les différentes classes de matériaux composites et notamment les fibres de carbone ainsi que les matrices thermodurcissables que nous étudierons dans cette thèse. Les fibres de carbone, présentes en grande quantité dans l'aéronautique, nécessitent un intérêt particulier sur leur traitement lorsque le matériau composite atteint sa fin de vie. Ces fibres sont effectivement intéressantes du fait de leurs hautes propriétés mécaniques, ce qui permet d'envisager une réutilisation des fibres recyclées pour des applications structurelles.

Les principales techniques de recyclage ont été présentées afin de mieux comprendre par la suite les procédés que nous mettrons en place pour traiter nos propres matériaux. Nous nous sommes intéressés dans cette partie à l'influence des procédés de recyclage sur les propriétés à la fois mécaniques et d'adhésion entre la fibre de carbone et la matrice. L'objectif dans un premier temps est de mettre en place une méthode de recyclage conservant la quasi-totalité des propriétés de la fibre de carbone pour par la suite réaliser une seconde étape de mise en œuvre.

Afin de caractériser l'influence du procédé de recyclage sur les propriétés des fibres, nous utiliserons des techniques de traction sur fibre, mais aussi des essais mécaniques à l'échelle du matériau composite comme réalisés dans la littérature. Un changement de compatibilité entre fibres et matrice est attendu à la suite du recyclage. La capacité d'adhésion des fibres recyclées peut être modifiée grâce à des traitements de surface comme présenté au cours de ce chapitre.

Enfin, nous avons pu entrevoir une des problématiques majeures du recyclage, qui est le réalignement des fibres. En effet, le recyclage des composites nécessite une découpe des pièces à traiter, ce qui se traduit par l'apparition de fibres discontinues, ainsi qu'une perte d'alignement. Au cours de notre étude, nous nous intéresserons principalement à la notion de discontinuité, l'étude du réalignement nécessitant du matériel spécifique que nous ne possédons pas. Nous nous intéresserons également à la simulation du comportement d'un matériau composite à fibres de carbone discontinues, ces dernières suivant une distribution de longueurs contrôlée.

## 12 Bibliographie du Chapitre 1

- [1] A. Lefeuvre, S. Garnier, L. Jacquemin, B. Pillain, and G. Sonnemann, "Anticipating in-use stocks of carbon fibre reinforced polymers and related waste generated by the wind power sector until 2050," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 141, no. August 2018, pp. 30–39, 2019.
- [2] F. Meng, J. McKechnie, and S. J. Pickering, "An assessment of financial viability of recycled carbon fibre in automotive applications," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 109, no. February, pp. 207–220, Jun. 2018.
- [3] Markets and Markets, "Thermoset Composite Market by manufacturing Process." [Online]. Available: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/thermoset-composite-market-140513317.html>.
- [4] "Corrosion in the Shipping Industry." [Online]. Available: <https://www.green-icps.com/marine>.
- [5] J. R. V. John Mccoy, "A method for weight optimization of flat truss-core sandwich panels under laterals loads," pp. 1–58, May 1967.
- [6] P. Davies, D. Choqueuse, P. Casari, and H. Devaux, "Applications marines des matériaux composites - Cas des voiliers de compétition," *Tech. l'Ingénieur*, vol. 33, no. 0, pp. 1–16, 2014.
- [7] N. Vijay, V. Rajkumara, and P. Bhattacharjee, "Assessment of Composite Waste Disposal in Aerospace Industries," *Procedia Environ. Sci.*, vol. 35, pp. 563–570, 2016.
- [8] E. Parodi, L. E. Govaert, and G. W. M. Peters, "Glass transition temperature versus structure of polyamide 6: A flash-DSC study," *Thermochim. Acta*, vol. 657, no. September, pp. 110–122, 2017.
- [9] C. Bradai, T. Bouraoui, N. Hammed, and F. El Halouani, "Reticulation et comportement mécanique d'une résine polyester insaturée pour différents taux de catalyseur," *Ann. Chim. Sci. des Mater.*, vol. 33, no. 4, pp. 293–302, 2008.
- [10] T. F. Scott, W. D. Cook, and J. S. Forsythe, "Kinetics and network structure of thermally cured vinyl ester resins," *Eur. Polym. J.*, vol. 38, no. 4, pp. 705–716, 2002.
- [11] Y. Zhong, M. Cheng, X. Zhang, H. Hu, D. Cao, and S. Li, "Hygrothermal durability of glass and carbon fiber reinforced composites – A comparative study," *Compos. Struct.*, vol. 211, no. November 2018, pp. 134–143, 2019.
- [12] F. C. Campbell, "Manufacturing Processes For Advanced Composites," 2004.
- [13] K. Zhang, Y. Gu, M. li, and Z. Zhang, "Effect of rapid curing process on the properties of carbon fiber/epoxy composite fabricated using vacuum assisted resin infusion molding," *Mater. Des.*, vol. 54, pp. 624–631, 2014.
- [14] J. Luyckx, "Fibres de carbone," *Tech. l'ingénieur*, vol. 33, no. 0, p. 19, 1999.
- [15] M. S. A. Rahaman, A. F. Ismail, and A. Mustafa, "A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, no. 8, pp. 1421–1432, 2007.

- [16] G. Dupuet, "Fibres de Carbone," *Matériaux / Plast. Compos.*, 2008.
- [17] A. Bengtsson, P. Hecht, J. Sommertune, M. Ek, M. Sedin, and E. Sjöholm, "Carbon Fibers from Lignin-Cellulose Precursors: Effect of Carbonization Conditions," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 17, pp. 6826–6833, 2020.
- [18] P. Bhatt and A. Goe, "Carbon Fibres: Production, Properties and Potential Use," *Mater. Sci. Res. India*, vol. 14, no. 1, pp. 52–57, 2017.
- [19] J. Zhang, V. S. Chevali, H. Wang, and C. H. Wang, "Current status of carbon fibre and carbon fibre composites recycling," *Compos. Part B Eng.*, vol. 193, no. April, p. 108053, 2020.
- [20] L'élémentarium, "Fibres de carbone." [Online]. Available: <https://lelementarium.fr/product/fibres-de-carbone/>. [Accessed: 10-Jun-2021].
- [21] T. S. Lundström and B. R. Gebart, "Influence from process parameters on void formation in resin transfer molding," *Polym. Compos.*, vol. 15, no. 1, pp. 25–33, 1994.
- [22] A. Hammami and B. R. Gebart, "Analysis of the vacuum infusion molding process," *Polym. Compos.*, vol. 21, no. 1, pp. 28–40, 2000.
- [23] B. Yenilmez, M. Senan, and E. Murat Sozer, "Variation of part thickness and compaction pressure in vacuum infusion process," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, no. 11–12, pp. 1710–1719, 2009.
- [24] L. T. Drzal, M. J. Rich, M. F. Koenig, and P. F. Lloyd, "Adhesion of Graphite Fibers to Epoxy Matrices: II. The Effect of Fiber Finish," *J. Adhes.*, vol. 16, no. 2, pp. 133–152, 1983.
- [25] A. Bergeret and P. Krawczak, "Liaison renfort / matrice Comportement des composites," *Tech. l'ingénieur*, vol. 33, no. 0, pp. 0–19, 2014.
- [26] C. Ageorges, K. Friedrich, and L. Ye, "Experiments to relate carbon-fibre surface treatments to composite mechanical properties," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 59, no. 14, pp. 2101–2113, 1999.
- [27] M. Boulanghien, "Formulations de composites thermoplastiques à partir de fibres de carbone recyclées par vapo-thermolyse," no. Umr 5563, p. 118, 2014.
- [28] J. W. McBain and D. G. Hopkins, "On Adhesives and Adhesive Action," *J. Phys. Chem.*, vol. 29, no. 2, pp. 188–204, Feb. 1925.
- [29] I. S. Putra *et al.*, "The influence of fiber surface profile and roughness to fiber–matrix interfacial properties," *J. Compos. Mater.*, vol. 54, no. 11, pp. 1441–1452, 2020.
- [30] W. Song, A. Gu, G. Liang, and L. Yuan, "Effect of the surface roughness on interfacial properties of carbon fibers reinforced epoxy resin composites," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 9, pp. 4069–4074, 2011.
- [31] B. Derjaguin, "Untersuchungen über die Reibung und Adhäsion, IV - Theorie des Anhaftens kleiner Teilchen," *Kolloid-Zeitschrift*, vol. 69, no. 2, pp. 155–164, 1934.
- [32] M. Aufray, "Adhésion et adhérence des matériaux," *Cours 3A INP-ENSIACET Option*

- MAFO, pp. 6–62, 2009.
- [33] Z. Xu *et al.*, “Wettability of carbon fibers modified by acrylic acid and interface properties of carbon fiber/epoxy,” *Eur. Polym. J.*, vol. 44, no. 2, pp. 494–503, 2008.
- [34] L. Y. Yuan, S. S. Shyu, and J. Y. Lai, “Plasma surface treatments on carbon fibers. II. Mechanical property and interfacial shear strength,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 42, no. 9, pp. 2525–2534, 1991.
- [35] F. Stojcevski, T. B. Hilditch, T. R. Gengenbach, and L. C. Henderson, “Effect of carbon fiber oxidization parameters and sizing deposition levels on the fiber-matrix interfacial shear strength,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 114, no. July, pp. 212–224, 2018.
- [36] F. Liu, Z. Shi, and Y. Dong, “Improved wettability and interfacial adhesion in carbon fibre/epoxy composites via an aqueous epoxy sizing agent,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 112, no. April, pp. 337–345, 2018.
- [37] G. Zhang, S. Sun, D. Yang, J. P. Dodelet, and E. Sacher, “The surface analytical characterization of carbon fibers functionalized by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> treatment,” *Carbon N. Y.*, vol. 46, no. 2, pp. 196–205, 2008.
- [38] C. Sellitti, J. L. Koenig, and H. Ishida, “Influence of the surface treatment of graphitized carbon fibers on the curing of an amine-catalyzed epoxy-anhydride system,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 28, no. 7, pp. 1121–1135, 1990.
- [39] J. Jang and H. Yang, “Effect of surface treatment on the performance improvement of carbon fiber/polybenzoxazine composites,” *J. Mater. Sci.*, vol. 35, no. 9, pp. 2297–2303, 2000.
- [40] J. Li, “The effect of surface modification with nitric acid on the mechanical and tribological properties of carbon fiber-reinforced thermoplastic polyimide composite,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 41, no. 9, pp. 759–763, 2009.
- [41] T. A. Langston and R. D. Granata, “Influence of nitric acid treatment time on the mechanical and surface properties of high-strength carbon fibers,” *J. Compos. Mater.*, vol. 48, no. 3, pp. 259–276, 2014.
- [42] L. Brès, A. Sanchot, B. Rives, N. Gherardi, N. Naudé, and M. Aufray, “Fine-tuning of chemical and physical polymer surface modifications by atmospheric pressure post-discharge plasma and its correlation with adhesion improvement,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 362, pp. 388–396, 2019.
- [43] L. Y. Yuan, C. S. Chen, S. S. Shyu, and J. Y. Lai, “Plasma surface treatment on carbon fibers. Part 1: Morphology and surface analysis of plasma etched fibers,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 1, pp. 1–7, 1992.
- [44] J. Jang and H. Kim, “Composites Using Plasma Treatment,” *Polym. C*, vol. 18, no. 1, pp. 125–132, 1997.
- [45] H. C. Wen *et al.*, “Effects of ammonia plasma treatment on the surface characteristics of carbon fibers,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 10 SPEC. ISS., pp. 3166–3169, 2006.

- [46] A. P. Kettle, A. J. Beck, L. O'Toole, F. R. Jones, and R. D. Short, "Plasma polymerisation for molecular engineering of carbon-fibre surfaces for optimised composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 57, no. 8, pp. 1023–1032, 1997.
- [47] J. C. Nay, W. G. Pitt, and E. Armstrong-Carroll, "Improving adhesion in interleaf composites using plasma processing," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 56, no. 4, pp. 461–469, 1995.
- [48] J. Li, Y. Huang, Z. Xu, and Z. Wang, "High-energy radiation technique treat on the surface of carbon fiber," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 94, no. 2–3, pp. 315–321, 2005.
- [49] J. Q. Li, Y. D. Huang, S. Y. Fu, L. H. Yang, H. tao Qu, and G. shun Wu, "Study on the surface performance of carbon fibres irradiated by  $\gamma$ -ray under different irradiation dose," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 7, pp. 2000–2004, 2010.
- [50] Y. Z. Wan, Y. L. Wang, Y. Huang, H. L. Luo, G. C. Chen, and C. D. Yuan, "Effect of surface treatment of carbon fibers with gamma-ray radiation on mechanical performance of their composites," *J. Mater. Sci.*, vol. 40, no. 13, pp. 3355–3359, 2005.
- [51] L. B. Nohara, G. P. Filho, E. L. Nohara, M. U. Kleinke, and M. C. Rezende, "Evaluation of carbon fiber surface treated by chemical and cold plasma processes," *Mater. Res.*, vol. 8, no. 3, pp. 281–286, 2005.
- [52] A. K. Bledzki and K. Goratsi, "The use of recycled fibre composites as reinforcement for thermosets," *Mekhanika Kompoz. Mater.*, vol. 29, no. 4, pp. 473–477, 1993.
- [53] M. Pietroluongo, E. Padovano, A. Frache, and C. Badini, "Mechanical recycling of an end-of-life automotive composite component," *Sustain. Mater. Technol.*, vol. 23, p. e00143, 2020.
- [54] S. J. Pickering, "Recycling technologies for thermoset composite materials-current status," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 37, no. 8, pp. 1206–1215, 2006.
- [55] T. Liu *et al.*, "Mild chemical recycling of aerospace fiber/epoxy composite wastes and utilization of the decomposed resin," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 139, pp. 20–27, 2017.
- [56] M. Shen, H. Cao, and M. L. Robertson, "Hydrolysis and Solvolysis as Benign Routes for the End-of-Life Management of Thermoset Polymer Waste," *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, vol. 11, no. June, pp. 183–201, 2020.
- [57] Y. Liu, L. Meng, Y. Huang, and J. Du, "Recycling of carbon/epoxy composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 94, no. 5, pp. 1912–1916, Dec. 2004.
- [58] W. Dang, M. Kubouchi, S. Yamamoto, H. Sembokuya, and K. Tsuda, "An approach to chemical recycling of epoxy resin cured with amine using nitric acid," *Polymer (Guildf.)*, vol. 43, no. 10, pp. 2953–2958, 2002.
- [59] W. Dang, M. Kubouchi, H. Sembokuya, and K. Tsuda, "Chemical recycling of glass fiber reinforced epoxy resin cured with amine using nitric acid," *Polymer (Guildf.)*, vol. 46, no. 6, pp. 1905–1912, 2005.
- [60] S. H. Lee, H. O. Choi, J. S. Kim, C. K. Lee, Y. K. Kim, and C. S. Ju, "Circulating flow reactor for recycling of carbon fiber from carbon fiber reinforced epoxy composite," *Korean J.*

- Chem. Eng.*, vol. 28, no. 2, pp. 449–454, 2011.
- [61] R. Piñero-Hernanz *et al.*, “Chemical recycling of carbon fibre composites using alcohols under subcritical and supercritical conditions,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 46, no. 1, pp. 83–92, 2008.
- [62] Y. Liu, J. Liu, Z. Jiang, and T. Tang, “Chemical recycling of carbon fibre reinforced epoxy resin composites in subcritical water: Synergistic effect of phenol and KOH on the decomposition efficiency,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, no. 3, pp. 214–220, 2012.
- [63] Y. N. Kim *et al.*, “Application of supercritical water for green recycling of epoxy-based carbon fiber reinforced plastic,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 173, no. January, pp. 66–72, Mar. 2019.
- [64] Y. Y. Sheng, “Valorisation de déchets composites à renfort de fibres de carbone par un procédé de vapo-thermolyse,” p. 130, 2012.
- [65] A. O. NUNES, “Composites renforcés à fibres de carbone : récupération des fibres par vapo-thermolyse, optimisation du procédé,” pp. 0–151, 2015.
- [66] M. BOULANGHIEN, “Summary for Policymakers,” in *Climate Change 2013 - The Physical Science Basis*, Intergovernmental Panel on Climate Change, Ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2014, pp. 1–30.
- [67] V. A. de Oliveira and F. Goettmann, “High quality carbon fibers from end-of-life fiber reinforced plastics - A new recycling technology,” *ECCM 2018 - 18th Eur. Conf. Compos. Mater.*, no. June, pp. 24–28, 2019.
- [68] S. J. Pickering, R. M. Kelly, J. R. Kennerley, C. D. Rudd, and N. J. Fenwick, “A fluidised-bed process for the recovery of glass fibres from scrap thermoset composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 60, no. 4, pp. 509–523, 2000.
- [69] J. R. Kennerley, R. M. Kelly, N. J. Fenwick, S. J. Pickering, and C. D. Rudd, “The characterisation and reuse of glass fibres recycled from scrap composites by the action of a fluidised bed process,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 29, no. 7, pp. 839–845, 1998.
- [70] H. L. H. Yip, S. J. Pickering, and C. D. Rudd, “Characterisation of carbon fibres recycled from scrap composites using fluidised bed process,” *Plast. Rubber Compos.*, vol. 31, no. 6, pp. 278–282, 2002.
- [71] S. Gharde and B. Kandasubramanian, “Mechano-thermal and chemical recycling methodologies for the Fibre Reinforced Plastic (FRP),” *Environ. Technol. Innov.*, vol. 14, p. 100311, 2019.
- [72] G. C. T. Candelieri, “method an apparatus for recovering carbon and/or glass fibers from composite material,” WO2003089212A1.
- [73] L. O. Meyer, K. Schulte, and E. Grove-Nielsen, “CFRP-recycling following a pyrolysis route: Process optimization and potentials,” *J. Compos. Mater.*, vol. 43, no. 9, pp. 1121–1132, 2009.
- [74] A. Torres *et al.*, “Recycling by pyrolysis of thermoset composites: characteristics of the

- liquid and gaseous fuels obtained,” *Fuel*, vol. 79, no. 8, pp. 897–902, 2000.
- [75] O. Mantaux, A. Gillet, M. Pedros “Method for unweaving and realigning carbon fibres”, WO2016066975A1, 2014.
- [76] R. J. Tapper, M. L. Longana, A. Norton, K. D. Potter, and I. Hamerton, “An evaluation of life cycle assessment and its application to the closed-loop recycling of carbon fibre reinforced polymers,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 184, p. 107665, 2020.
- [77] F. Meng, J. McKechnie, T. Turner, K. H. Wong, and S. J. Pickering, “Environmental Aspects of Use of Recycled Carbon Fiber Composites in Automotive Applications,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 21, pp. 12727–12736, 2017.
- [78] A. D. La Rosa, D. R. Banatao, S. J. Pastine, A. Latteri, and G. Cicala, “Recycling treatment of carbon fibre/epoxy composites: Materials recovery and characterization and environmental impacts through life cycle assessment,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 104, no. January 2018, pp. 17–25, 2016.
- [79] G. E. G. Bagg, M. E. N. Evans, and A. W. H. Pryde, “The glycerine process for the alignment of fibres and whiskers,” *Composites*, vol. 1, no. 2, pp. 97–100, 1969.
- [80] A. K. Salariya and J. F. T. Pittman, “Preparation of aligned discontinuous fiber pre-pregs by deposition from a suspension,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 20, no. 12, pp. 787–797, 1980.
- [81] G. BAGG, “Manufacture of composites matériels,” 4 016 031, 1977.
- [82] T. Flemming, G. Kress, and M. Flemming, “A new aligned short-carbon-fiber-reinforced thermoplastic prepreg,” *Adv. Compos. Mater.*, vol. 5, no. 2, pp. 151–159, 1996.
- [83] Z. Liu, T. A. Turner, K. H. Wong, and S. J. Pickering, “Development of high performance recycled carbon fibre composites with an advanced hydrodynamic fibre alignment process,” *J. Clean. Prod.*, vol. 278, p. 123785, 2021.
- [84] N. J. Parratt, “Whisker alignment by the alginate process,” *Composites*, vol. 1, no. 1, pp. 25–27, 1969.
- [85] F. H. Wilson, C. Fails, T. G. Tire, and R. Company, “United States Patent TO ” 1C6,” no. 54, pp. 1–6, 1977.
- [86] K. H. Wong, T. A. Turner, and S. J. Pickering, “Challenges in developing nylon composites commingled with discontinuous recycled carbon fibre,” *16th Eur. Conf. Compos. Mater. ECCM 2014*, no. June, pp. 22–26, 2014.
- [87] H. Yu, K. D. Potter, and M. R. Wisnom, “Aligned short fibre composites with high performance,” *ICCM Int. Conf. Compos. Mater.*, vol. 2013-July, pp. 2583–2590, 2013.
- [88] H. Yu, K. D. Potter, and M. R. Wisnom, “A novel manufacturing method for aligned discontinuous fibre composites (High Performance-Discontinuous Fibre method),” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 65, pp. 175–185, 2014.
- [89] O. Mantaux, A. Gillet, G. Cazaurang, and E. Lacoste, “Réalisation de pièces structurales de technicité croissante pour le nautisme de compétition à partir de fibres de carbone recyclées Pieces of increasing technical performance manufactured with recycled carbon fibers for competitive boating,” *21 ème journée Natl. sur les Compos.*, pp. 1–10,

- 2019.
- [90] C. Bouvet, “Mécanique de la rupture des composites : délaminage et fissuration,” *Tech. l’ingénieur*, vol. 33, no. 0, 2019.
- [91] J. M. Berthelot, “Matériaux composites: comportement mécanique et analyse de structures,” vol. 245, p. 172, 1999.
- [92] W. R. Kelly, A. Tyson, “Tensile properties of fibre-reinforced metals: Copper/Tungsten and Copper/Molybdenum,” *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 13, pp. 329–350, 1965.
- [93] W. R. Tyson and G. J. Davies, “A photoelastic study of the shear stresses associated with the transfer of stress during fibre reinforcement,” *Br. J. Appl. Phys.*, vol. 16, no. 2, pp. 199–205, 1965.
- [94] H. Fukuda and T. W. Chou, “A probabilistic theory for the strength of short fibre composites,” *J. Mater. Sci.*, vol. 16, no. 4, pp. 1088–1096, 1981.
- [95] H. Fukuda and T. W. Chou, “A probabilistic theory of the strength of short-fibre composites with variable fibre length and orientation,” *J. Mater. Sci.*, vol. 17, no. 4, pp. 1003–1011, 1982.
- [96] S.-Y. Fu, B. Lauke “Effects of fiber length and fiber orientation distributions on the tensile strength of short fiber reinforced polymers,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 56, pp. 1179–1190, 1996.
- [97] M. Nishikawa, T. Okabe, and N. Takeda, “Periodic-cell simulations for the microscopic damage and strength properties of discontinuous carbon fiber-reinforced plastic composites,” *Adv. Compos. Mater.*, vol. 18, no. 1, pp. 77–93, 2009.
- [98] J. Henry and S. Pimenta, “Semi-analytical simulation of aligned discontinuous composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 144, pp. 230–244, 2017.
- [99] H. Yu, K. D. Potter, and M. R. Wisnom, “A novel manufacturing method for aligned discontinuous fibre composites (High Performance-Discontinuous Fibre method),” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 65, pp. 175–185, Oct. 2014.
- [100] M. Selezneva, S. Roy, L. Lessard, and A. Yousefpour, “Analytical model for prediction of strength and fracture paths characteristic to randomly oriented strand (ROS) composites,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 96, pp. 103–111, 2016.
- [101] R. Rabiei, S. Bekah, and F. Barthelat, “Failure mode transition in nacre and bone-like materials,” *Acta Biomater.*, vol. 6, no. 10, pp. 4081–4089, 2010.

## Chapitre 2 Matériaux et Méthodes

Chapitre 2 Matériaux et Méthodes .....	72
1 Présentation des composants .....	73
1.1 Renforts .....	73
1.2 Résines .....	74
2 Elaboration des matériaux composites par infusion sous vide.....	74
2.1 Protocole expérimental.....	74
3 Méthodes de caractérisation des matériaux composites .....	76
3.1 Caractérisation à l'échelle des fibres.....	76
3.2 Caractérisation du matériau composite.....	92
4 Conclusion du Chapitre 2 .....	97
5 Bibliographie du Chapitre 2.....	98

Comme décrit dans le chapitre 1, les matériaux composites sont composés de différents types de renforts et de matrices en fonction des sollicitations et des environnements vus en conditions de service. Toutefois, nous nous intéresserons dans cette partie à la description d'une méthode de mise en œuvre pour des composites à renforts fibreux à base de fibres de carbone et de matrices thermodurcissables vinylester ou époxy. Le choix de ce couple renfort-matrice est dû à l'importance des pièces composites issues de l'aéronautique au sein du marché des composites à recycler.

Une fois les pièces composites fabriquées, en utilisant des renforts vierges ou recyclés, celles-ci doivent être étudiées à différentes échelles au travers de nombreuses techniques de caractérisation. Ces dernières seront discutées au niveau de la fibre, des tissus ou rubans et au niveau du composite. En effet, dans un premier temps, nous étudierons les caractéristiques des fibres vierges et recyclées et ce, pour des caractérisations à la fois mécaniques et chimiques. Dans un second temps, nous présenterons alors les méthodes de caractérisation employées pour déterminer le comportement mécanique du matériau composite lors de sollicitations en traction et en cisaillement.

## 1 Présentation des composants

Les matériaux étudiés dans ces travaux de thèse sont un assemblage de deux composants parmi lesquels on retrouve des renforts carbonés offrant des propriétés mécaniques élevées. Le second composant employé est une résine thermodurcissable utilisable pour une mise en œuvre par infusion et permettant une utilisation dans un milieu marin.

### 1.25 Renforts

Les premiers essais d'infusion et de recyclage ont été réalisés avec un non tissé bi-axial carbone 24K fourni par Sicomin de référence CBX 600 ayant un grammage de 630 g/m<sup>2</sup> et un tex de 1850. Ce renfort est composé de fibres T700SC possédant une résistance en traction de 4900 MPa et un module de Young de 230 GPa d'après les données du fournisseur. Par la suite nous avons utilisé des renforts unidirectionnels continus fournis par Sicomin UD T 700 I ainsi que des renforts unidirectionnels discontinus fournis par Schappe Techniques (UD Schappe).

L'UD T 700 I est sous la forme d'une nappe carbone de 300 g/m<sup>2</sup> de grammage, avec un tex de 800 et possède un fil de liage en verre de 1g/m<sup>2</sup>. Cet UD est composé de fibres T700 comme le non tissé bi-axial CBX600. L'UD Schappe, d'un grammage de 160 g/m<sup>2</sup> et d'un tex de 1600, se présente également sous la forme d'une nappe carbone mais ne possède pas de fils de liage. Les fibres utilisées pour réaliser ce ruban sont des fibres de carbone STS40 dont la résistance en traction et le module de Young sont estimées à 4300 MPa et 250 GPa respectivement d'après les données du fournisseur. Ce dernier UD présente la particularité d'être composé de fibres discontinues dont la distribution de longueurs est comprise entre 10 mm et 150 mm avec une longueur médiane proche de 40 mm. Ce renfort est obtenu par une technique dite *de craquage* qui consiste à tirer sur des fils de carbone continus jusqu'à atteindre des ruptures statistiques. Cette technique sera présentée plus en détail dans le chapitre 5 car elle sera importante pour les matériaux employés dans cette partie. Nous avons

également pu obtenir des rovings de 3 cm de large de ces mêmes fibres non craquées avec un grammage de 160 g /m<sup>2</sup>.

### 1.26 Résines

Les renforts CBX 600 ont été infusés avec une résine Sicomin époxy Infugreen SR 8100 et un durcisseur rapide SD 8825.5 (mélange à 100/22). Une seconde résine a également été employée dans ces travaux, la résine pré accélérée époxy bisphénol-A vinylester de référence AtlaC E nova 6215. Cette résine de faible viscosité (80-90 MPa.s) peut être réticulée en ajoutant un catalyseur méthyl-ethyl-cétone Butanox M50 avec un taux massique de 2%. Quelques propriétés principales des résines utilisées sont présentées dans le **Tableau 2-1**: Propriétés des résines employées ci-dessous :

Propriétés	Infugreen SR 8100 (époxy)	AtlaC E Nova 6215 (vinylester)
Viscosité (mPa.s)	390	80-90
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1,16	1,18
Temps de gel (h)	2,5-4	1
Résistance en traction (MPa)	72	70

Tableau 2-1: Propriétés des résines employées

La viscosité de la résine époxy étant 4 fois supérieure à celle de la résine vinylester, la mise en œuvre nécessite au moins deux fois plus de temps afin d'atteindre une imprégnation complète du renfort. Cette imprégnation complète est possible grâce à un temps de gel de plusieurs heures pour cette résine époxy.

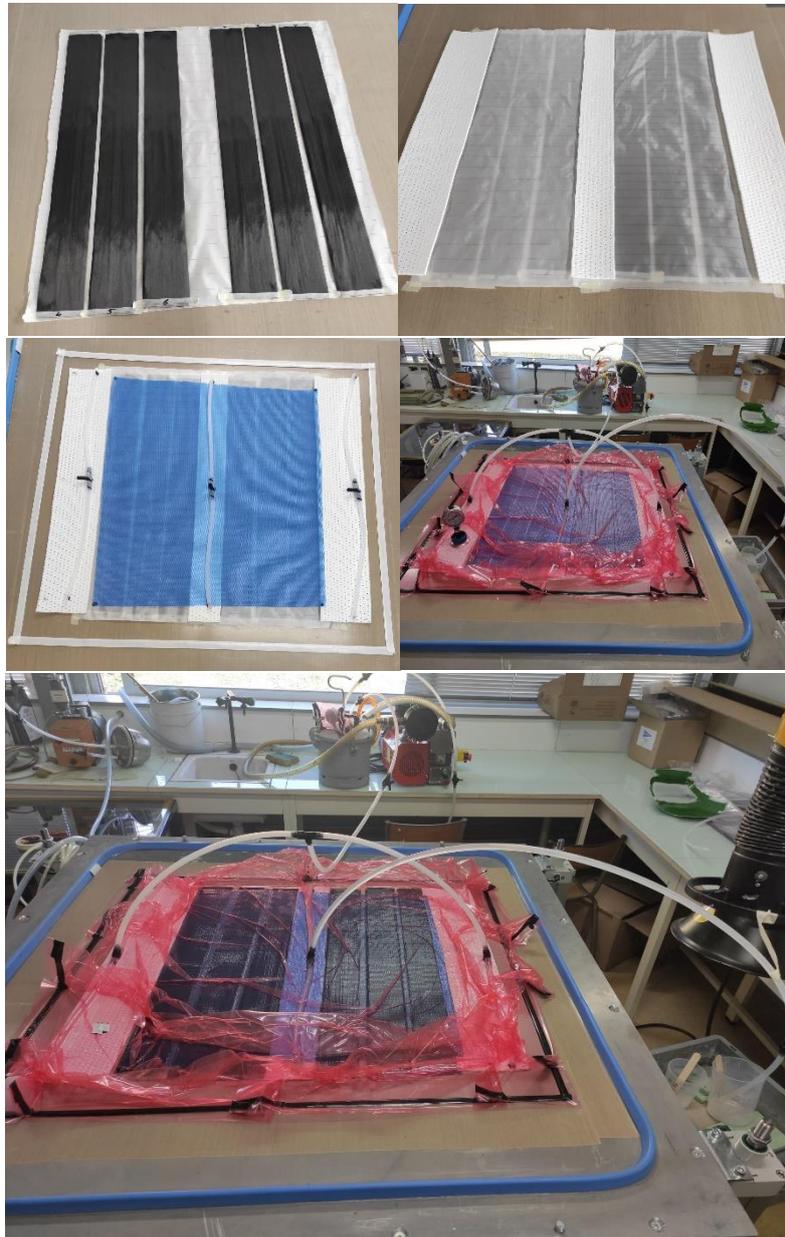
## 2 Elaboration des matériaux composites par infusion sous vide

Les matériaux composites étudiés étant similaires à ceux employés dans l'industrie aéronautique, l'objectif de la fabrication de ceux-ci est d'augmenter au maximum la proportion de fibres de manière à maximiser les propriétés mécaniques telles que le module de Young et la résistance à rupture. Nous avons donc choisi une mise en œuvre par infusion sous vide, car c'est une technique de fabrication généralement employée pour la réalisation de grandes pièces dans l'industrie nautique. L'infusion sous vide est préférée à une stratification, car elle permet à la fois d'atteindre des taux massiques de fibre proches de 70%, et une faible porosité tout en offrant une répétabilité de production des pièces.

### 1.27 Protocole expérimental

Les renforts de carbone sont pesés avant infusion afin de déterminer la quantité de résine nécessaire pour atteindre le taux de renfort cible. Afin de faciliter le démoulage des plaques, un tissu d'arrachage est placé en tant que première couche sur la plaque de verre qui fait office de moule pour la présente étude (**Figure 2-1**). Ce tissu d'arrachage est employé afin de drainer plus efficacement la résine dans le cas des renforts discontinus. Les différents plis de fibres de carbone sont ensuite placés au centre du moule. Un second tissu d'arrachage est placé sur les renforts. Un complexe formé d'un film micro-perforé et d'un drainant est disposé

sur l'ensemble pour améliorer la diffusion de la résine et l'homogénéité d'imprégnation des plis. Enfin, un mastic haute température est disposé autour de l'empilement et une bâche de mise sous vide permet de fermer l'ensemble pour faire le vide. La pompe à vide utilisée permet d'obtenir une pression de compactage de l'ordre de 0,9 bar.



*Figure 2-1: Présentation des différentes étapes du protocole de fabrication des plaques par infusion sous vide*

Avant de réaliser l'infusion, un test de maintien du vide sur une période de 10 min est réalisé à l'aide d'un manomètre branché directement sur la poche de vide. Le maintien du vide est d'autant plus important qu'il permet d'atteindre le taux massique de fibre de 70% désiré. Le procédé d'infusion sous vide a été réalisé à température contrôlée de 25°C. Après imprégnation complète des renforts, la pression et la température sont maintenues pendant 24 h afin que la résine réticule dans les conditions prescrites. La plaque est ensuite démoulée

sous hotte aspirante. Les éprouvettes sont alors découpées aux dimensions nécessaires à la réalisation des différents essais présentés dans la suite de ce chapitre.

### 3 Méthodes de caractérisation des matériaux composites

#### 1.28 Caractérisation à l'échelle des fibres

Il est important, dans un premier temps, de s'intéresser aux composants des matériaux stratifiés pris séparément afin de comprendre leurs influences respectives sur le composite. Dans ces travaux, nous nous intéresserons exclusivement au comportement des fibres car il est pour l'instant très compliqué de récupérer la résine à la suite d'un recyclage. Comme évoqué dans le chapitre I, seules les techniques de recyclage chimique permettent d'envisager une récupération de la résine, néanmoins celle-ci n'est pas directement réutilisable d'après Liu et al. [1]. En effet les premiers essais de recyclage de résine nécessitent un apport de résine vierge pour réaliser une seconde infusion.

##### 3.1.1 Analyse thermogravimétrique

Le procédé d'analyse thermogravimétrique (ATG) est un procédé thermique utilisé majoritairement sur des poudres ou bien des granulés de polymères chargés ou non chargés afin d'étudier leur comportement et leur dégradation lors d'une montée en température.

##### Principe

L'ATG repose sur un suivi de la variation de masse d'un échantillon au cours d'un processus thermique activé (gradient thermique de montée en température) ou isotherme sous différentes atmosphères gazeuses (**Figure 2-2**). Il est possible avec l'ATG utilisée, Perkin Elmer TGA 8000, de mesurer des masses comprises entre 5 et 10 mg pour une précision de  $10^{-2}$  mg, ce qui peut nécessiter la réalisation de plusieurs essais pour un matériau présentant des hétérogénéités comme c'est le cas pour les matériaux composites étudiés. Cette technique peut être employée sur tout type de matériau, néanmoins ici nous l'utiliserons pour caractériser à la fois la quantité de résine présente en surface des fibres post-recyclage mais aussi l'efficacité de la simulation d'un procédé de traitement thermique.

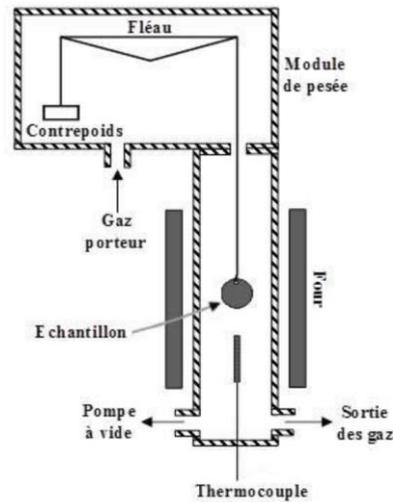


Figure 2-2: Schéma général de fonctionnement d'un appareil d'analyse thermogravimétrique [2]

#### Préparation des échantillons :

Des prélèvements de quelques milligrammes de matériaux composites ont été effectués à l'aide d'une pince coupante sur la partie centrale de chaque plaque fabriquée. Dans le cas de l'analyse des fibres, celles-ci ont été encapsulées à l'aide d'un système coupelle et couvercle fournis par Perkin-Elmer afin qu'aucune fibre ne puisse tomber du creuset au cours de l'essai.

#### Conditions expérimentales :

Lors des essais, un « blanc » correspondant à la mesure du creuset vide a été soustrait aux mesures. Dans le but de réaliser des dégradations de matières organiques, nous avons choisi de réaliser des montées en température de 40°C jusqu'à 600°C sous 20 ml/min d'azote avec un isotherme de 20 min à 600°C. Ce traitement ne peut être réalisé sous air car des essais menés préalablement sur des fibres et des matériaux composites ont mis en avant une dégradation des fibres lorsque de l'oxygène est employé à plus de 500°C d'après Ma et al. [3]. De plus d'après la littérature [4], il est souhaitable de traiter les échantillons pour une température supérieure à 450°C afin de dégrader complètement la matière organique.

#### Traitement des résultats :

Bien que les logiciels de traitements des résultats de Perkin-Elmer proposent de nombreux outils d'analyse, nous avons décidé d'utiliser principalement la mesure de masse obtenue avant et après essais ainsi que la dérivée de perte de masse comme observable sur la **Figure 2-3**. Le résultat de la perte de masse étant reporté par simple calcul de la variation de la masse avant et après essai.

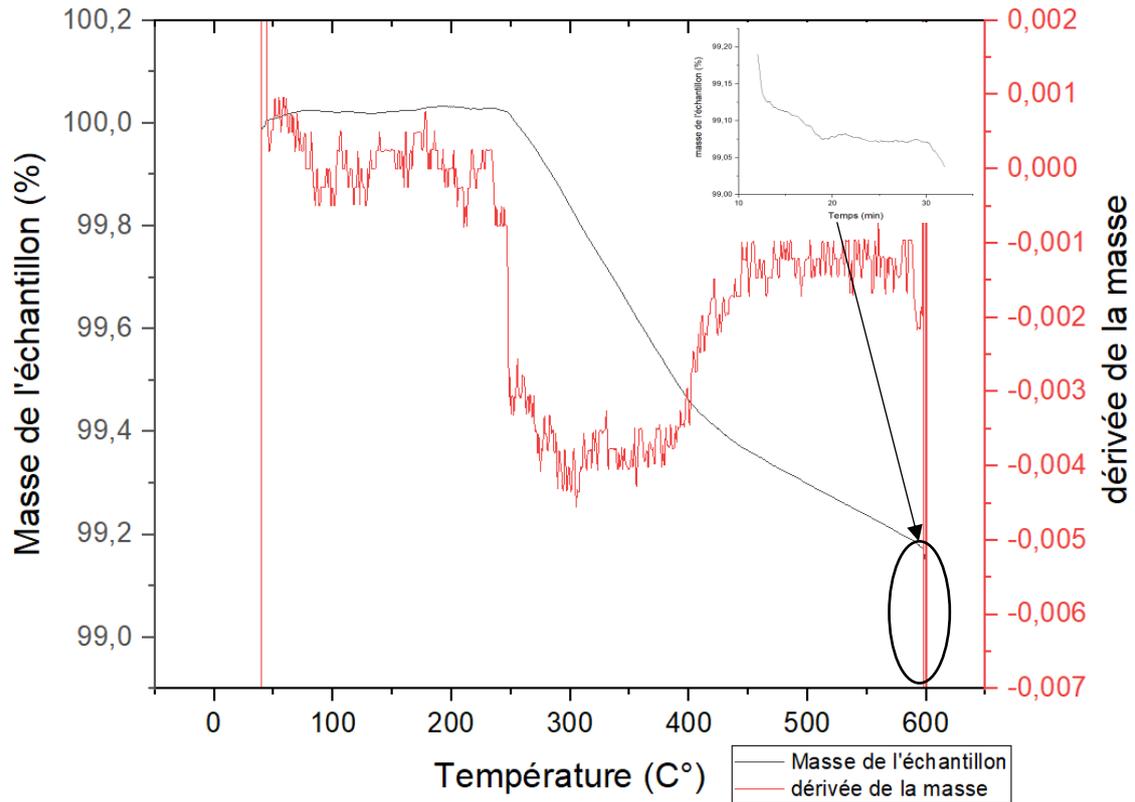


Figure 2-3: Evolution de la masse en % en fonction de la température pour des fibres de carbone UD Schappe non traitées

### 3.1.2 Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Afin d'observer la surface de fibres faisant quelques microns de diamètre, un microscope à fort grossissement doit être employé comme un microscope électronique à balayage. Ce microscope permet d'observer d'une part la surface des fibres mais également dans un second temps, l'adhésion entre fibres et la matrice lorsque des surfaces polies ou des faciès de rupture sont analysés et discutés.

#### Principe :

Le MEB est un microscope de haute précision utilisant un faisceau électronique pour analyser la surface du matériau. Les électrons projetés par le microscope sur la matière vont engendrer plusieurs types d'émissions comme on peut le voir sur le **Figure 2-4**. Les électrons rétrodiffusés permettent de réaliser une analyse chimique de la surface de l'échantillon (image de phase). Toutefois, le mode le plus couramment utilisé est l'analyse des électrons secondaires car il permet d'observer le contraste topographique à la surface du matériau analysé.

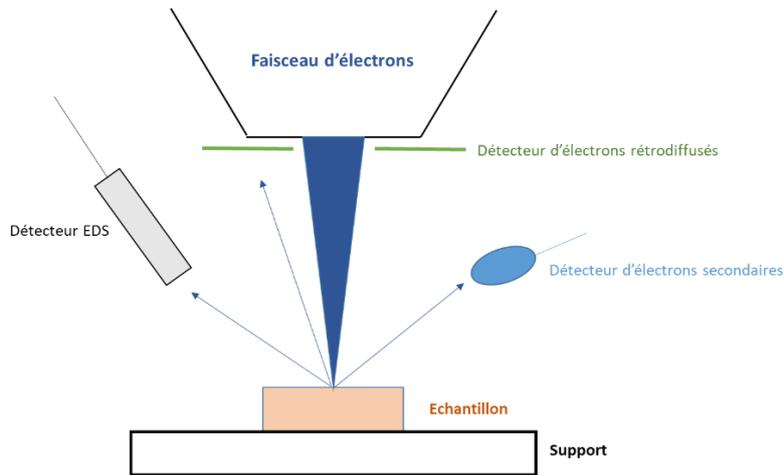


Figure 2-4: Schéma simplifié du fonctionnement d'un microscope MEB [5]

#### Protocole expérimental :

Les fibres de carbone ont tout d'abord été séparées du ruban avant d'être déposées sur une pastille carbone autocollante. Aucune métallisation n'a été nécessaire pour la mesure car les fibres analysées sont intrinsèquement conductrices.

En ce qui concerne les matériaux composites, il est possible d'observer la surface de l'échantillon directement. Toutefois, cette technique d'observation demande une surface plane ce qui difficilement réalisable après, par exemple, découpe de l'échantillon avec une scie à ruban. Pour pallier ce problème de surface, il est possible d'introduire les échantillons composites dans une résine d'enrobage et de réaliser des sections polies qui seront métallisées et observées par la suite.

Toutes les observations ont été réalisées avec un MEB environnemental FEI Quanta 200 FEG en utilisant un mode faible vide ainsi que le mode électron secondaire, afin d'observer la topographie de surface de la fibre.

#### 3.1.3 Analyse par Microscope à Force Atomique (AFM)

Comme discuté dans l'état de l'art, l'ancrage mécanique joue un rôle important dans l'adhésion entre la fibre et la matrice. Afin de qualifier cet ancrage il est possible de réaliser une mesure de rugosité à l'échelle de la fibre, et ce, notamment par mesure au microscope à force atomique (AFM).

#### Principe de fonctionnement :

L'AFM est un appareil permettant une mesure de haute résolution avec une analyse point par point de la surface d'un matériau grâce au balayage d'une pointe nanométrique. Un schéma avec les composantes principales de l'appareil est présenté sur la **Figure 2-5**. Son fonctionnement repose sur l'étude des interactions attractives et répulsives entre le matériau et la pointe. Le mode d'utilisation le plus connu permettant de réaliser une topographie de la surface de la fibre est le mode intermittent, souvent appelé tapping. La résolution théorique

de l'AFM, allant jusqu'à 0,1 nm, lui permet de mesurer des rugosités extrêmement fines comme cela peut être le cas pour les fibres de carbone étudiées.

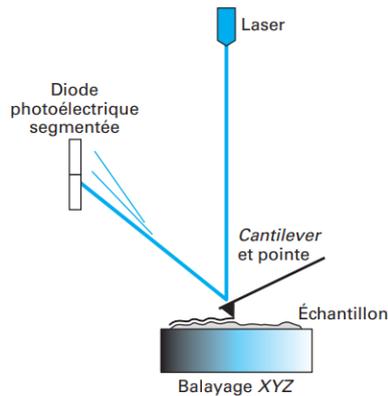


Figure 2-5: Schéma de fonctionnement d'un microscope à force atomique [6]

#### Préparation des échantillons :

Les fibres de carbone dans le cas de l'utilisation d'adhésifs à la surface de la plaque de verre avaient tendance à ne pas être stables empêchant ainsi la mesure. Pour limiter le mouvement des fibres mesurées, celles-ci ont été collées sur une plaque de verre avec un point de colle argent à chaque extrémité.

#### Protocole expérimental :

La nano-rugosité a été mesurée avec un AFM MFP-3D Infinity d'Oxford Asylum Research en utilisant le mode tapping et imposant la direction de scan orthogonale à la direction de la fibre. Les mesures ont pu être effectuées grâce à une pointe en silicium de référence AC160TS R3 avec une raideur de 26 N/m et une fréquence de résonance de 300 kHz. La topographie de chacune des fibres a été réalisée : plusieurs surfaces de  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  ont été scannées avec  $256 \times 256$  pixels. Toutes les analyses AFM ont été menées avec une vitesse de scan de 1 Hz.

#### Traitement des Résultats :

La courbure de la surface de la fibre (**Figure 2-6**) rend nécessaire un pré-traitement des mesures topographiques AFM afin d'en évaluer la rugosité quadratique.

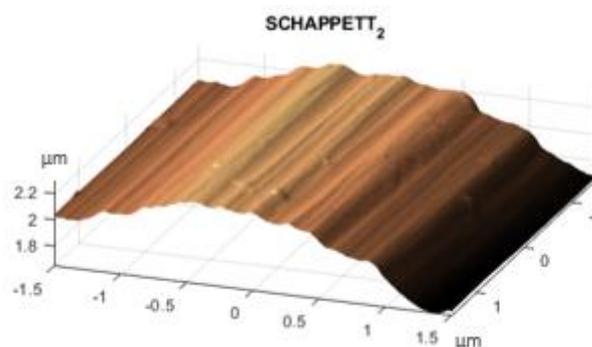


Figure 2-6: Image AFM topographique brute d'une fibre de carbone traitée thermiquement

Nous avons donc décidé de soustraire aux valeurs de topographie  $z(x,y)$  la forme globale de la surface de fibre. Cette forme est approximée à l'aide d'une interpolation numérique réalisée dans Matlab® en employant une fonction polynomiale d'ordre 4 en  $x$  et  $y$  (**Équation 2-1**).

$$z_{interp} = \sum_{i,j=0}^{i+j \leq 4} a_{ij} x^i y^j \quad \text{Equation 2-1}$$

Les coefficients du polynôme sont identifiés en minimisant au sens des moindres carrés le résidu scalaire  $\varepsilon$  qui quantifie l'écart entre cette surface d'interpolation et la topographie (**Équation 2-2 et Figure 2-7**).

$$\varepsilon_{min} = \sum_i (z - z_{interp})^2 \quad \text{Équation 2-2}$$

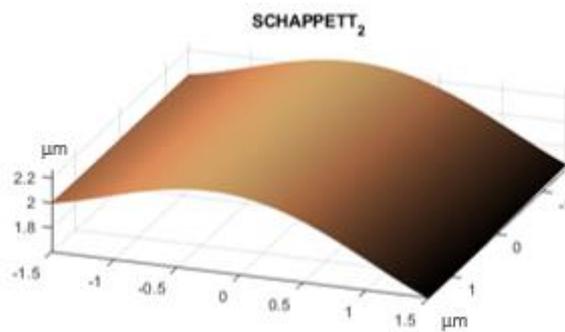


Figure 2-7: Surface d'interpolation calculée par rapport à la courbure de la fibre

Ensuite, la soustraction de la forme de la fibre permet d'obtenir la représentation  $d_z$  des écarts à cette forme, afin de mettre en évidence les rugosités et les quantifier selon des descripteurs statistiques classiques (**Équation 2-3 et Figure 2-8**).

$$d_z = z - z_{interp} \quad \text{Équation 2-3}$$

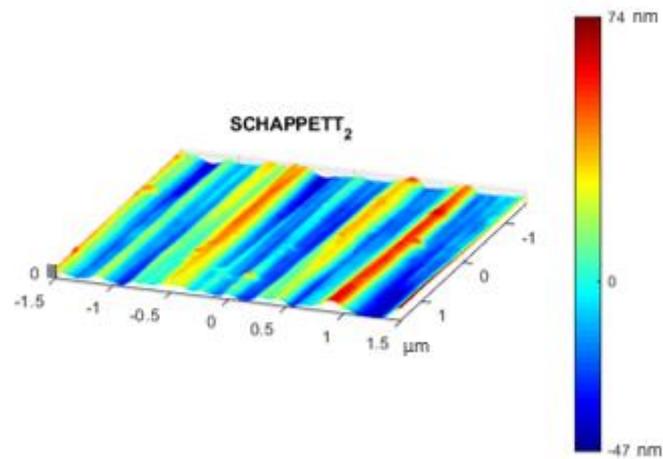


Figure 2-8: Exemple d'une surface topographique après soustraction de la courbure de la fibre

Nous avons décidé de nous concentrer sur la caractérisation des rugosités quadratiques  $R_q$  ainsi que la valeur de pic maximale observée. La valeur  $R_q$  est obtenue en évaluant l'écart quadratique moyen du profil (Équation 2-4). Cette dernière est par conséquent, plus représentative des variations locales de rugosités, car elle retire la valeur moyenne de la rugosité aux mesures.

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l Z^2(x) dx} \quad \text{Équation 2-4}$$

Avec  $Z(x)$  le profil de hauteur et  $l$  la longueur de l'échantillon en nm.

#### 3.1.4 Mesure de Mouillabilité

La mouillabilité des fibres joue un rôle important pour la mise en œuvre des matériaux composites et ce d'autant plus pour une mise en œuvre par infusion sous vide qui utilise une résine sous forme liquide. Les essais de mouillabilité permettent d'estimer les composantes dispersives et polaires de l'énergie de surface de la fibre. La résine employée par infusion étant principalement dispersive, il est primordial d'avoir des fibres possédant une composante dispersive élevée afin d'observer une bonne imprégnation des renforts lors de la mise en œuvre. La composante polaire des fibres joue également un rôle important dans le calcul du travail d'adhésion avec la matrice.

##### Principe :

L'essai de mouillabilité repose sur l'interaction entre un solide et le liquide dans lequel il est immergé. Dans ces travaux, nous étudierons l'immersion d'une fibre de carbone dans différents liquides de test. Lors de l'immersion, un ménisque se forme autour du solide (**Figure**

**2-9).** La masse du ménisque est enregistrée par le tensiomètre, qui comprend une balance de haute précision, et permet ainsi de remonter à l'angle de contact entre le liquide et le solide grâce à l'équation de Wilhelmy (**Équation 2-5**).

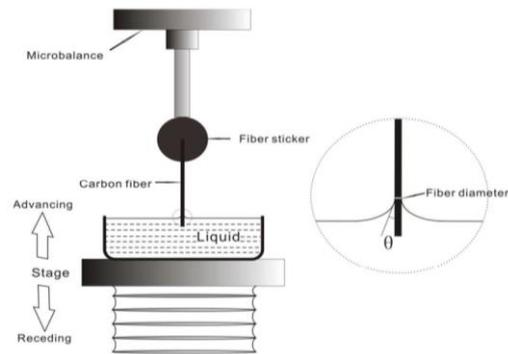


Figure 2-9: Schéma de fonctionnement du tensiomètre KRUSS K100 SF [7]

#### Protocole expérimental :

Une fibre unitaire est collée sur l'extrémité d'une cale plastique au moyen d'une colle à réticulation ultraviolette, de la marque Dymax Ultra-light weld 3193 UV. L'appareil utilisé pour réaliser les essais de mouillabilité est un tensiomètre Krüss K100SF possédant une précision de mesure de masse de  $10^{-7}$  grammes. Les mesures ont été effectuées avec 3 liquides différents qui sont de l'eau distillée, du diiodométhane et une résine époxy Infugreen SR 8100. Au cours de l'essai, la fibre est immergée dans le liquide à une vitesse de 1 mm/min jusqu'à atteindre une profondeur d'immersion définie à 5 mm. Cette immersion permet d'obtenir la force capillaire d'avancée en fonction du type de liquide. Par la suite, la fibre est maintenue statique pendant 60 s dans le but d'obtenir la force capillaire statique. Enfin la fibre est retirée du liquide à une vitesse de 1mm/min ce qui permet de mesurer une troisième force appelée force capillaire de reculée (**Figure 2-10**).

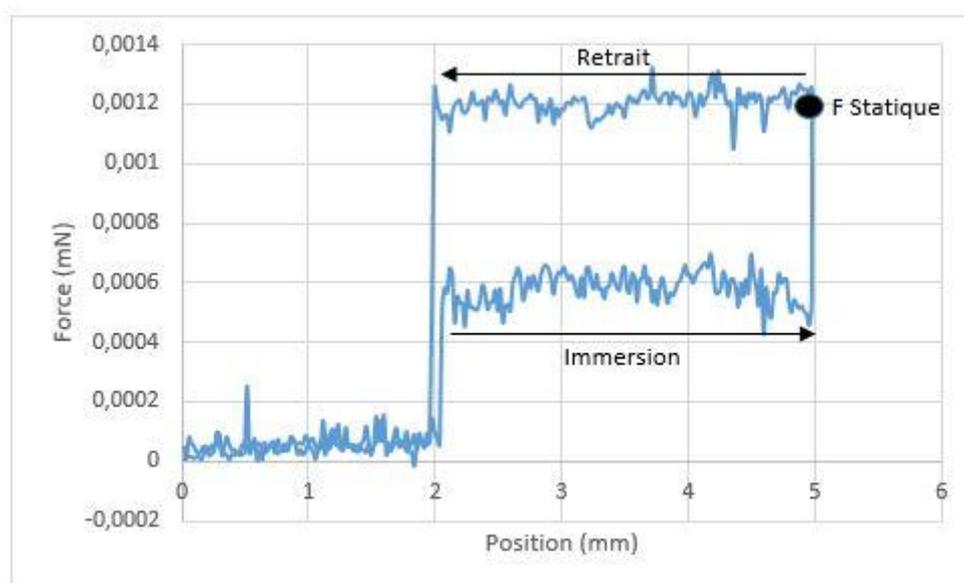


Figure 2-10: Exemple de courbe de force en fonction de la position d'une fibre de carbone dans une résine époxy

### Traitement des Résultats :

Nous avons choisi en ce qui concerne la mesure des angles de travailler principalement sur les forces statiques. En effet, les travaux réalisés par Garat et al. [8] ont démontré que les deux forces mesurées lors de l'immersion et du retrait de la fibre possèdent des variations beaucoup plus importantes qui dépendent de différents facteurs reliés à la dynamique de mouillage. L'angle statique, quant à lui, peut être considéré comme un angle d'équilibre comme il est défini dans l'équation d'Owens-Wendt pour déterminer l'énergie de surface.

Afin de calculer l'angle de contact entre la fibre et le liquide, la formule de Wilhelmy est utilisée (**Équations 2-5 et 2-6**) :

$$F = mg = \gamma_L p \cos(\theta) \quad \text{Équation 2-5}$$

$$\theta = \arccos\left(\frac{F}{\gamma_L p}\right) \quad \text{Équation 2-6}$$

Avec  $F$  la force mesurée,  $m$  la masse du ménisque,  $g$  la constante gravitationnelle,  $\gamma_L$  la tension de surface du liquide et  $p$  le périmètre de la fibre.

Une fois l'angle de contact calculé pour chaque liquide, la formule d'Owens-Wendt sous la forme d'une équation linéaire du premier degré peut être appliquée (**Équation 2-7**) pour déterminer les composantes dispersives et polaires de l'énergie de surface du matériau [9].

$$\frac{\gamma_L(1+\cos(\theta))}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \frac{\sqrt{\gamma_L^p}}{\sqrt{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad \text{Équation 2-7}$$

Avec  $\gamma_L^p$  la composante polaire et  $\gamma_L^d$  la composante dispersive de la tension de surface du liquide,  $\gamma_s^d$  et  $\gamma_s^p$  étant, respectivement, les composantes dispersives et polaires de l'énergie de surface de la fibre.

Les composantes polaires et dispersives de l'énergie de surface ainsi que leur écarts-types respectifs ont été déterminés au moyen d'une régression linéaire (**Figure 2-11**). Les lignes pointillées présentent sur cette figure font référence aux angles de contact minimum et maximum pour les différents liquides afin de calculer les écarts types de la composante polaire et dispersive de la fibre. Une telle méthodologie a déjà fait ses preuves dans d'autres travaux notamment ceux de Pucci et al. [10].

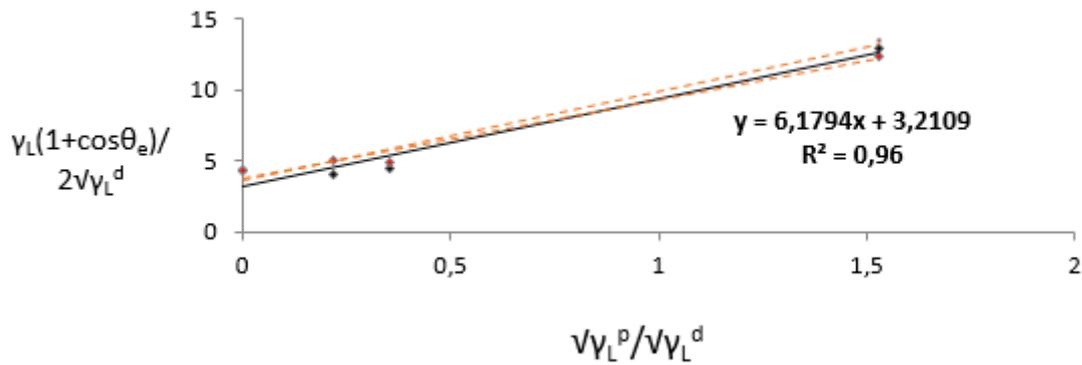


Figure 2-11: Régressions linéaires utilisées pour le calcul des composantes polaires et dispersives (en rouge les écart-types)

Le calcul des composantes polaires et dispersives nous permet par la suite de calculer le travail d'adhésion  $W_a$  entre la fibre et la matrice à condition de connaître les composantes polaires et dispersives de cette dernière. Pour calculer ce travail d'adhésion nous emploierons la formule d'Owens-Wendt (Équation 2-8).

$$W_a = \left( \sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \right) \quad \text{Équation 2-8}$$

Cette formule pourra être employée afin de comparer le travail d'adhésion avec la matrice des fibres vierges et des fibres recyclées. Plus la valeur de ce travail sera élevée, plus l'adhésion entre les fibres et la matrice sera considérée comme importante.

### 3.1.5 Mesure de traction sur fibres unitaires

Le procédé de traction sur fibre unitaire est fréquemment utilisé depuis quelques années pour caractériser des fibres recyclées (porosités, tortuosités, etc.). Au cours des essais, des variations de propriétés mécaniques (contrainte à rupture, allongement) issue de différences de structures des fibres peuvent être observées. En effet le moindre défaut présent au cœur des fibres peut créer une amorce de rupture et influencer sur la valeur de contrainte à rupture.

#### Principe :

L'essai de traction sur fibre unitaire repose sur la réalisation d'un essai de traction dans le sens longitudinal de la fibre. Pour cela, une extrémité de la fibre est maintenue fixe alors qu'un déplacement contrôlé est appliqué en fonction du temps à la deuxième extrémité. Les capteurs présents sur la machine permettent de mesurer la force en fonction de l'allongement de la fibre comme observé sur la **Figure 2-12**. Pour cet essai, l'obtention des courbes de contrainte en fonction de la déformation suppose préalablement d'avoir déterminé la section de la fibre à l'aide d'une mesure par ombroscopie laser détaillée plus loin. La méthode employée est basée sur la mesure de déplacement machine laquelle intègre la déformation de la fibre mais également la déformation du bâti et du système de préhension de la fibre (compliance machine).

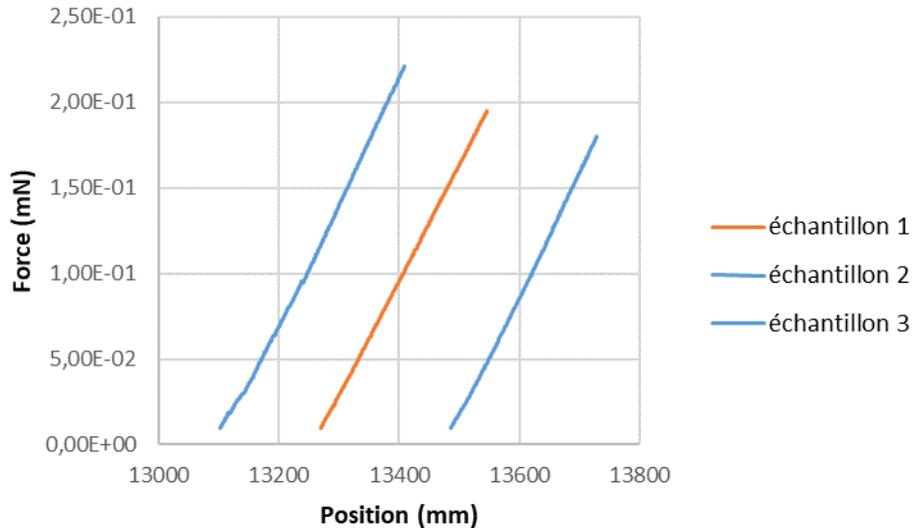


Figure 2-12: Résultats de plusieurs essais de traction obtenus par mesure de traction sur fibre unitaire

La **Figure 2-12** met en avant des longueurs de jauges différentes pour un même lot de fibres. Cette différence est propre au mode de préparation des fibres relativement complexes du fait de la fragilité des fibres. Les fibres de longueurs de jauge de 12 mm sont en réalité plus proches de 13 mm afin de faciliter la réalisation de l'essai.

#### Préparation des échantillons :

Contrairement à la norme ISO 11566 :1996 qui repose sur des essais avec un cadre papier, les fibres testées dans ces travaux ont été collées sur des cales plastiques fournies par Diastron. Ces cales permettent de positionner de manière répétable les fibres à chaque essai. Le collage des fibres est réalisé avec une colle de référence Dymax Ultra-light weld 3193 UV et un système d'air comprimé Fisnar DC50 pour obtenir une quantité de colle déposée identique. Ce collage s'effectue en quatre temps. Tout d'abord un premier point de colle est déposé dans la partie creuse de la calle. Ensuite la fibre est placée dans la colle déposée précédemment. La troisième étape consiste à déposer un deuxième point de colle. La dernière étape concerne la réticulation de la colle par un système de lumière Ultra-violette Cool LED PE100.

#### Procédure expérimentale :

Chaque échantillon est placé dans un appareil FDAS 770 pour mesurer le diamètre de la fibre sur toute sa longueur. Lors de l'essai, la fibre subit simultanément une rotation et une translation selon la direction longitudinale de la fibre afin d'observer le diamètre de la fibre sur 20 tronçons (**Figure 2-13**). Dans ces travaux, la mesure de la contrainte maximale en traction a été principalement effectuée pour une longueur de jauge de 30 mm pour une raison de simplicité de réalisation des essais. Dans le cas de la mesure de la compliance machine ainsi que la mise en place d'un modèle de Weibull des longueurs de jauge de 12 et 30 mm ont été utilisées.

La mesure de diamètre s'effectue par rotation puis par translation sur 20 tronçons différents. La **Figure 2-14** représente l'évolution du diamètre pour les 200 points de la rotation.

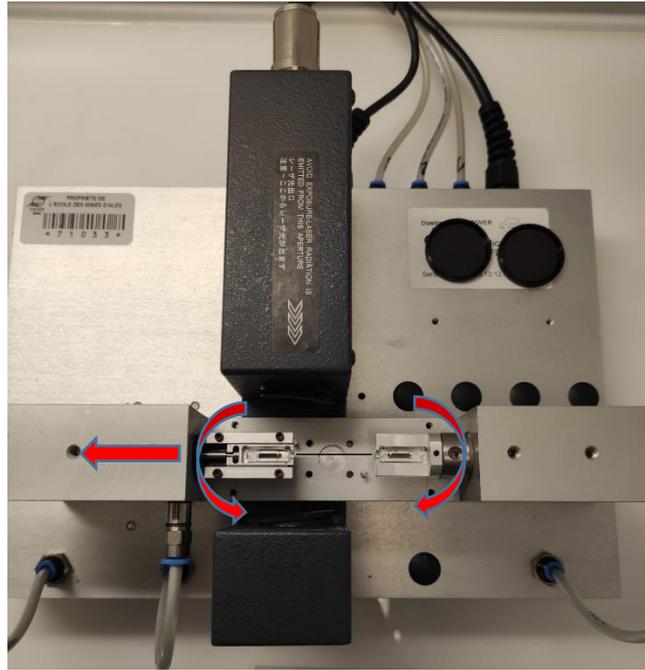


Figure 2-13: Photo du montage de l'appareil FDAS

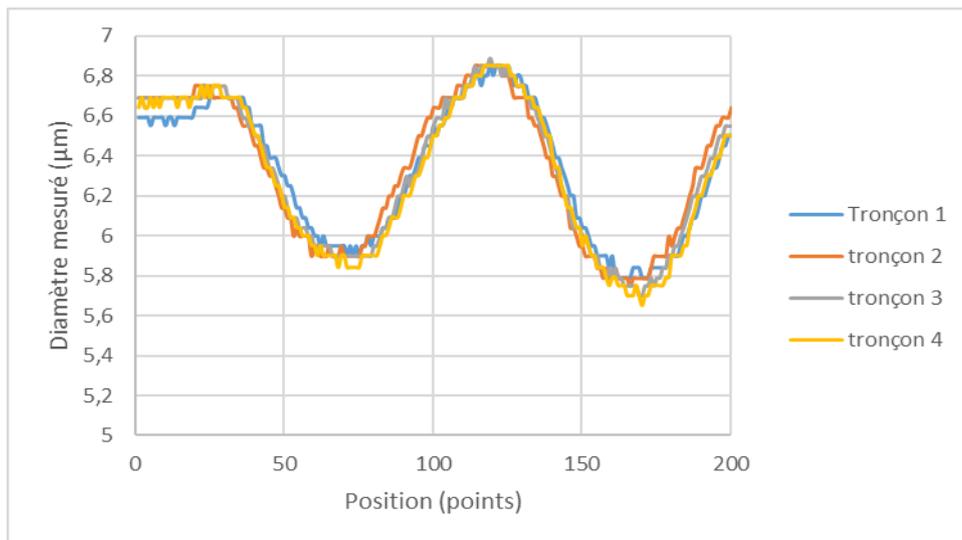


Figure 2-14: Mesure du diamètre de la fibre pour chacune des 20 positions sur la fibre

Une fois le diamètre moyen de la fibre calculé sur tous les tronçons, celle-ci peut être caractérisée par traction. Pour cela, la fibre est placée dans l'appareil LEX 820 (**Figure 2-15**) pour effectuer un test à une vitesse de 0,0098 mm/min avec un début de mesure quand l'écart de force entre le début du test et la valeur actuelle dépasse 1 g force.

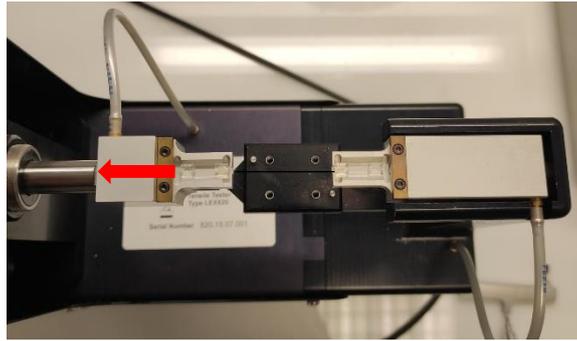


Figure 2-15: Photo du montage de l'extensomètre LEX

Chaque lot d'échantillons est testé dans des conditions similaires pour au moins 20 fibres pour chacune des longueurs de jauge.

#### Traitement des Résultats :

Dans ces travaux, la mesure de contrainte à rupture de chaque fibre a été effectuée en prenant en compte le diamètre réel de la fibre supposée parfaitement circulaire. Pour cela ce diamètre est calculé en prenant la valeur moyenne du diamètre moyen de chaque tronçon pour lesquels les écart-types sont inférieurs à 5%. En effet un rapport supérieur à 5% laisse supposer des défauts (poussières, gouttelettes de colle en surface) augmentant et faussant la mesure du diamètre moyen des fibres.

La valeur du module calculée par la machine a été mesurée sur l'intégralité des valeurs par régression linéaire. On peut retrouver une mesure de ce module pour des forces de 500 à 800 N/tex dans la norme ISO 11566 :1996. Toutefois, nous avons comparé (Figure 2-16), pour plusieurs lots d'échantillons, la mesure du module à la fois en fonction du tex (module/tex) et sur l'intégralité des valeurs (module total), ce qui a démontré des valeurs identiques. Pour des raisons de simplicité de calcul, nous avons choisi de mesurer le module sur l'intégralité des valeurs obtenues.

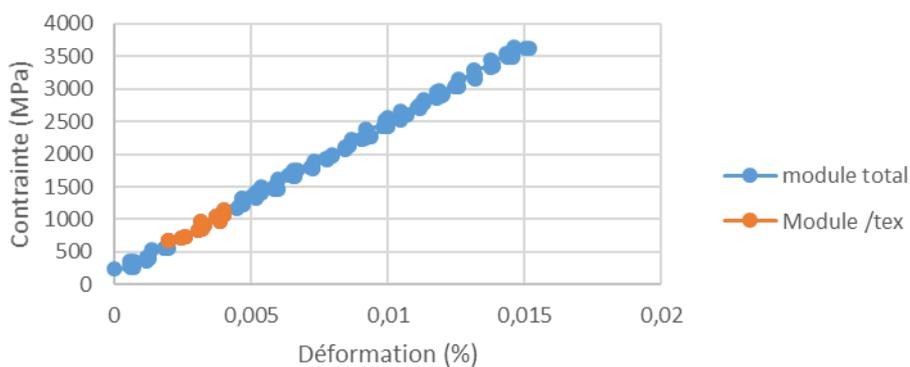


Figure 2-16: Illustration de la gamme de mesure du module de Young selon la méthode de calcul employée

Une fois connu le module d'Young de la fibre, une compliance machine a pu être calculée grâce à l'utilisation d'essais de tractions sur chaque lot de fibre pour une longueur de jauge de 12 et 30 mm. Cette compliance est importante car, d'après la norme ISO 11566 :1996, l'allongement de la fibre mesurée comprend également la déformation de l'appareil.

L'utilisation des **Équations 2-9, 2-10 et 2-11** présentées ci-dessous permet de corriger la mesure de déformation de la fibre et donc d'obtenir le module réel de la fibre.

Soit

$$\Delta l = \Delta l_e + \Delta l_m \quad \text{Équation 2-9}$$

Avec  $\Delta l$  la déformation mesurée en %,  $\Delta l_e$  la déformation réelle de l'échantillon en % et  $\Delta l_m$  la déformation de la machine en %.

On peut donc écrire

$$\Delta l_e = \Delta l - \Delta l_m \quad \text{Équation 2-10}$$

En sachant que

$$K = \frac{\Delta F}{\Delta l} \quad \text{et} \quad K_m = \frac{\Delta F}{\Delta l_m} \quad \text{Équation 2-11}$$

Avec  $K$  la compliance totale en (m/N) et  $K_m$  la compliance machine en (m/N)

La mesure de la compliance machine s'effectue en réalisant des essais de traction pour plusieurs longueurs de jauge des fibres. En effet, plus la longueur de jauge est faible, plus la déformation du bâti représentera une part importante de la déformation totale. Pour calculer la compliance machine, nous avons utilisé l'équation linéaire du premier degré suivante :

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_m} + \frac{l_e}{E S_e} \quad \text{Équation 2-12}$$

Le tracé d'une courbe de tendance linéaire (**Figure 2-17**) pour les points obtenus grâce à l'équation précédente permet d'obtenir la valeur de l'ordonnée à l'origine qui est égale à la compliance machine.

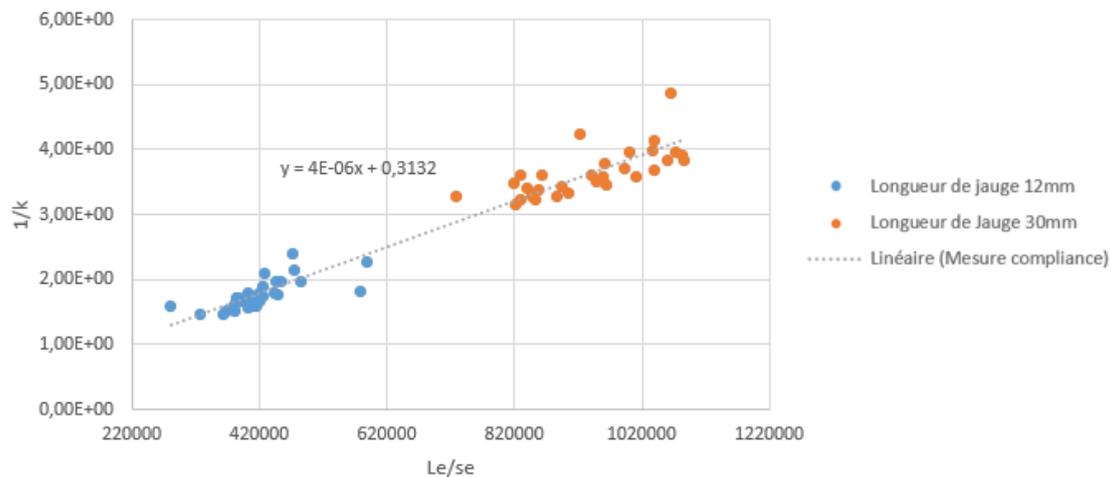


Figure 2-17: Graphique permettant l'obtention de la compliance machine par régression linéaire

La mesure de la compliance machine effectuée, celle-ci peut être employée dans l'Équation 2-13 pour corriger la valeur de la déformation de l'échantillon.

$$\Delta l_e = \Delta l - \frac{\Delta F}{K_m} \quad \text{Équation 2-13}$$

Comme  $\varepsilon_e = \frac{\Delta l_e}{l_0}$  on peut écrire :

$$\varepsilon_e = \frac{\Delta l - \frac{\Delta F}{K_m}}{l_0} \quad \text{Équation 2-14}$$

L'Équation 2-9 précédente nous a permis d'obtenir la déformation de la fibre seule. Afin d'obtenir le module de Young, une linéarisation de la courbe contrainte en fonction de la déformation permet de connaître le module.

### 3.1.6 Essai de résistance interfaciale

La cohésion entre la fibre et la matrice est primordiale pour la conservation de l'intégrité du matériau composite. Bien que la meilleure technique pour étudier la résistance d'un matériau composite soit de caractériser celui-ci en appliquant une contrainte, il est possible que deux phénomènes soient à l'origine d'une chute des propriétés du matériau composite à la suite d'un recyclage. Le premier est la perte de propriétés mécaniques du renfort, comme étudié précédemment. Le second phénomène possible est une baisse de l'adhésion entre la fibre et la matrice comme nous l'étudierons par des essais de déchaussement décrits ci-dessous.

#### Principe :

L'essai de déchaussement de goutte repose sur la rupture de l'interface entre une fibre unitaire et une goutte de matrice. La goutte est maintenue en position fixe alors qu'un déplacement est imposé à la fibre permettant de créer une force de cisaillement à l'interface entre la fibre et la matrice (**Figure 2-18**). Cet essai est particulièrement utilisé pour caractériser l'influence d'un traitement des fibres (recyclage par thermolyse/solvolyse, traitement de comptabilisation tel que plasma froid...) sur l'adhésion entre les fibres et la matrice d'après Lee et al., ainsi que Liang et al. [11], [12].

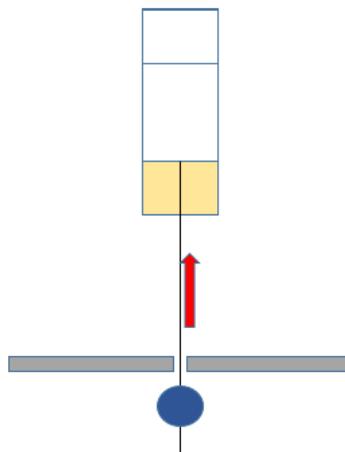


Figure 2-18: Schéma de fonctionnement de l'essai de pull-out

#### Protocole expérimental :

Une fibre unitaire est collée grâce à une colle UV Dymax Ultra-light weld 3193 UV à une extrémité d'une cale en plastique. Le dépôt de goutte à la surface de la fibre a été effectué à l'aide d'un Goniomètre KRUSS DSA30 et d'une aiguille téflon de 0,5 mm de diamètre. Des gouttes de 50-100  $\mu\text{m}$  de longueur sont déposées à la surface de la fibre, la fente de la lame retenant la goutte ne permettant pas de traiter des tailles inférieures. Il est donc préférable d'obtenir des gouttes de 100  $\mu\text{m}$ . Toutefois le faible diamètre de la fibre et sa capillarité rendent le dépôt de goutte plus difficile.

Une fois le dépôt de goutte réalisé le mélange résine et durcisseur réticule pendant 24 h à température ambiante avant de réaliser l'essai. Cet essai est effectué sur le Diastron LEX 820 équipé d'une lame d'IFSS métallique possédant une largeur de fente de 20  $\mu\text{m}$  dans laquelle est insérée la fibre (**Figure 2-19**). Nous avons choisi de réaliser les essais avec une vitesse de 0,0058 mm/s et sur une distance de 1 mm afin de faciliter l'essai.

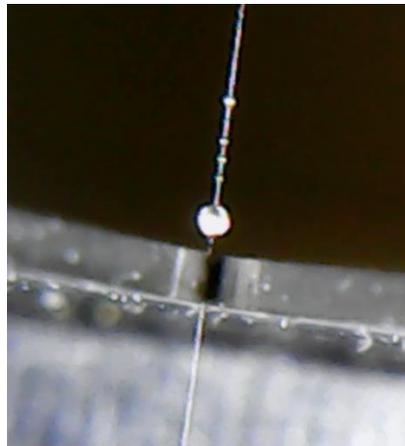


Figure 2-19: Photographie de l'essai de déchaussement de goutte sur une fibre de carbone

#### Traitement des résultats :

On choisit de se placer dans le cadre d'essai le plus simple, soit d'une contrainte de cisaillement interfaciale constante tout le long de la goutte ce qui nous permet d'employer l'Équation 2-15 pour mesurer la contrainte de cisaillement apparente  $\tau_{app}$ .

$$\tau_{app} = \frac{F_{max}}{\pi \times d \times l_e} \quad \text{Équation 2-15}$$

Avec  $F_{max}$  la force maximale mesurée en N,  $d$  le diamètre de la fibre en mm, et  $l_e$  la longueur de goutte de matrice en mm.

Afin de mesurer la force maximale nous avons utilisé une caméra pour ne pas prendre en compte les valeurs des essais où il y a une rupture de la fibre, ce type de rupture étant majoritairement observé pour des longueurs de gouttes de plus de 200  $\mu\text{m}$ . Une fois assurés d'observer des ruptures en cisaillement, nous avons ensuite relevé l'allure des courbes et sélectionné la valeur de force maximale (**Figure 2-20**) pour au moins 8 fibres à cause de la dispersion des résultats. Le second pic observé après la chute de la force maximale peut être associé à un résidu de résine encore présent sur la fibre.

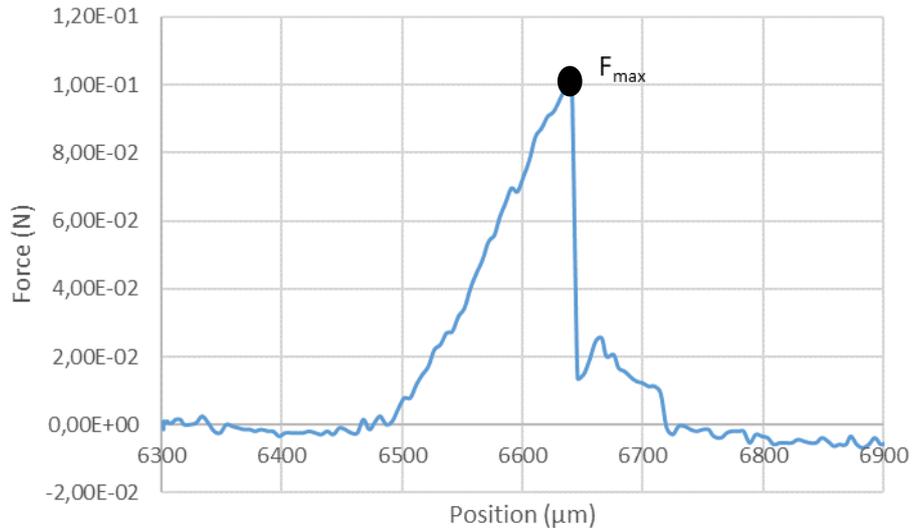


Figure 2-20 Exemple de courbe d'essai de cisaillement pour une fibre de carbone

### 1.29 Caractérisation du matériau composite

La caractérisation préalable du comportement des différents composants du matériau composite nous permet d'obtenir des informations sur le comportement du stratifié. Dans le cas de matériau unidirectionnel sans porosité il est possible d'estimer les propriétés du matériau composite en employant les caractéristiques des composants. Toutefois les matériaux ici étudiés ne sont pas parfaits (porosités internes, adhésion fibre/matrice variable). Il devient donc nécessaire de caractériser un matériau composite selon différentes techniques présentées ci-dessous.

#### 3.1.7 Mesure de porosité

Les porosités présentes dans les matériaux peuvent nuire grandement au comportement du matériau en agissant comme des amorces de rupture. Un pycnomètre à gaz a été employé afin de mesurer le taux de porosités des plaques de stratifiés produites.

##### Principe :

Le pycnomètre est un appareil permettant de mesurer la densité d'un matériau. Comme la **Figure 2-21** l'indique, une certaine quantité de gaz est envoyée avec une pression constante de 19,5 psig dans la cellule de mesure contenant le matériau étudié jusqu'à ce que celle-ci ne puisse plus être remplie. La quantité de gaz ayant servi à remplir la cellule de mesure est par la suite mesurée dans la chambre d'expansion afin de déterminer par différence le volume présent dans la cellule de mesure. Grâce au volume ainsi déterminé et à la masse de l'échantillon mesurée au préalable, la densité du matériau est indiquée par le pycnomètre.

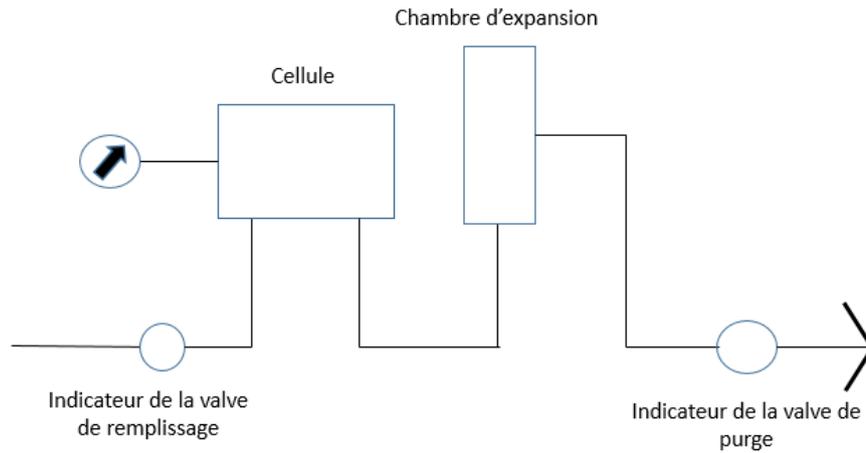


Figure 2-21: Schéma de fonctionnement d'un pycnomètre à gaz

#### Préparation des échantillons :

Les échantillons pour chaque essai sont découpés en forme de plaque rectangulaire de dimensions 15 x 25 mm<sup>2</sup> et ce, avec deux outils possibles différents. Le premier est avec une scie diamantée à eau ce qui nécessite un séchage des échantillons. La seconde technique de découpe est une scie à ruban. Après découpe les échantillons doivent être ébavurés en utilisant un papier abrasif.

#### Protocole Expérimental :

Quatre échantillons de plaques composites du même matériau composite sont déposés tout d'abord sur une balance et pesés avec le porte-échantillon de la cellule. Ensuite les échantillons sont placés dans le porte échantillon dans la chambre du pycnomètre Accupyc 1330. Une fois la masse rentrée dans l'appareil, trois mesures de densité sont réalisées.

#### Traitement des résultats :

Le pycnomètre nous permet seulement d'obtenir la densité de l'échantillon. Afin d'obtenir la quantité de porosités présente dans l'échantillon il faut tout d'abord estimer la masse de fibre en gramme ainsi que la fraction volumique de fibre et de résine. Pour cela, nous avons utilisé les formules ci-dessous :

$$W_f = A_w N L l \quad \text{Équation 2-16}$$

Où  $W_f$  est la masse de fibre en grammes,  $A_w$  le grammage de l'échantillon en g.m<sup>-2</sup>,  $N$  le nombre de plis,  $l$  la largeur de l'échantillon en mètre et  $L$  la longueur de l'échantillon en mètre.

$$V_f = \frac{W_f}{\rho_f V_c} \quad \text{Équation 2-17}$$

Avec  $V_f$  la fraction volumique en %,  $\rho_f$  la densité volumique de fibres en g.m<sup>-3</sup> et  $V_c$  le volume de l'échantillon composite en m<sup>3</sup>

$$V_r = \frac{W_c - W_f}{\rho_r V_c} \quad \text{Équation 2-18}$$

Avec  $V_r$  la fraction volumique de résine en %,  $\rho_r$  la densité volumique de résine en  $\text{g.m}^{-3}$

$$V_p = 100 - V_f - V_r \quad \text{Équation 2-19}$$

### 3.1.8 Essais de traction sur barreaux composites

La caractérisation des matériaux par essai de traction est largement employée car cette technique permet de caractériser le matériau selon une ou plusieurs directions choisies avec un champ de contrainte uniforme et uniaxial à l'échelle macroscopique. Ces essais sont fréquemment réalisés pour évaluer la résistance d'un matériau et valider son utilisation dans une structure.

#### Principe :

Les essais de traction sur barreaux composites reposent sur le même principe que les essais sur fibres avec le maintien d'une partie de l'échantillon fixe et l'application d'un déplacement contrôlé à l'autre extrémité. Ces essais peuvent être réalisés dans le sens longitudinal ou transversal des fibres mais également pour un angle défini. Dans le cas des barreaux composites et notamment de ceux renforcés avec des fibres de carbone, la mesure seule du déplacement de la partie mobile n'est pas équivalente au déplacement de l'extrémité de l'éprouvette. En effet la rigidité du matériau est telle que le bâti peut se déformer et donc fournir des mesures d'allongement fausses. Les extensomètres à contact devant être retirés avant rupture sous peine de les casser, nous nous sommes tournés vers des moyens de mesure sans contact de la déformation de la pièce comme l'extensométrie laser ou bien la corrélation d'image numérique (CIN).

#### Découpe des échantillons :

Plusieurs techniques de découpe ont été envisagées dans ces travaux, notamment la découpe jet d'eau qui assure une découpe aux dimensions exactes mais qui nécessite des plaques composites de grande dimension pour leur maintien lors de cette découpe. Les plaques réalisées dans ces travaux de recherche comportant des largeurs comprises entre 150 mm et 100 mm, la technique jet d'eau n'a pas pu être utilisée. La découpe par scie à ruban a également été testée mais le guidage de la lame pour des échantillons de plusieurs dizaines de centimètres de longueurs ne permet pas d'obtenir des éprouvettes aux dimensions normées. À la suite des deux essais infructueux précédents, nous avons décidé de fabriquer les éprouvettes en utilisant une scie à eau avec une lame diamantée et un système de guidage.

Les échantillons ainsi découpés sont ensuite séchés à température ambiante pendant au moins 24 h afin d'éliminer l'eau absorbée par le matériau.

#### Protocole expérimental :

Les échantillons sous forme de barreaux composites de dimensions  $250 \times 25 \times 2 \text{ mm}^3$  pour les renforts bi-axiaux et  $250 \times 25 \times 1,4 \text{ mm}^3$  pour les rubans unidirectionnels ont été découpés comme recommandé par la norme ISO 527-4. Dans le cas des barreaux composites, l'une des difficultés des essais de traction est la rupture du matériau à proximité des mors à cause des concentrations de contraintes produites par le serrage des mors. Pour éviter ce type de

rupture, des talons en aluminium de dimensions 50 x 25 x 2 mm<sup>3</sup> ont été collés grâce à une colle Loctite Super Glue 3 à chaque extrémité et de chaque côté de l'éprouvette.



Figure 2-22: Photo du Montage de traction

Tous les tests ont été effectués avec une machine de traction MTS Criterion C45.105 (**Figure 2-22**) équipée d'un capteur de force de 100 kN, et ce, pour une vitesse de déplacement imposée de 1 mm/min. Les essais ont été effectués pour au moins 4 échantillons afin d'observer la dispersion des résultats. Préalablement aux essais, un mouchetis a été appliqué sur chaque éprouvette afin de fournir une signature de la surface pour la CIN. Ce dernier consiste en un voile de peinture blanche destiné à uniformiser la teinte de la surface, puis à une dispersion aléatoire de gouttes de peinture noire de taille variable nécessaire à l'application de la technique de corrélation d'images numériques. Une caméra SVS 2150MTLGEC de résolution 1920 x 1080 px<sup>2</sup> équipée d'un objectif Senko 50 mm F 0,95 a été employée pour produire les images nécessaires à la détermination de la déformation par CIN. La fréquence d'enregistrement choisie est de 1 image/s.

#### Traitement des résultats :

La contrainte est directement déterminée à partir de la force enregistrée divisée par la section résistive initiale. Pour ce qui est des déformations longitudinales et transversales, elles sont déterminées par corrélation d'images au moyen du logiciel interne CINema. Le module d'Young est déterminé par régression linéaire sur la courbe contrainte/déformation longitudinale dans la gamme de déformation 0,05%-0,25% comme recommandé par la norme ISO 527-4. Le coefficient de Poisson est déterminé pour la gamme de déformation sur la courbe déformation transversales/déformation longitudinale.

#### 3.1.9 Essais de flexion rapprochée

Les matériaux composites employés dans de très nombreux secteurs ne sont pas soumis à des efforts uniques. Si l'on prend l'exemple d'une coque de bateau, celle-ci peut être soumise à de la traction, à de la torsion et à de la flexion donc possiblement à du cisaillement

longitudinal. Il est donc important d'évaluer le comportement d'un matériau composite face à ce type de sollicitation de cisaillement pour comprendre pleinement ses limites mécaniques. Le cisaillement interlaminaire joue un rôle d'autant plus crucial que nous étudions des matériaux comportant des empilements successifs de renforts entre lesquels une zone riche en résine est observée.

#### Principe :

L'essai de flexion 3 points (ou essai ILSS pour Inter-Laminar Shear Strength) est un essai pour lequel l'échantillon est placé sur deux appuis cylindriques et une charge est appliquée au centre des deux appuis (**Figure 2-23**). Le champ de contrainte obtenu est composé de contraintes normales de traction/compression et de contraintes de cisaillement longitudinales. On parle de flexion rapprochée quand la distance entre les deux appuis extérieurs est égale ou inférieure à 5 fois l'épaisseur d'après la norme ASTM D-2344. Dans le cas de l'essai rapproché, les contraintes de cisaillement, indépendantes de la distance entre appuis, deviennent prépondérantes par rapport aux contraintes normales qui, elles, dépendent de cet écartement. Lorsque la rupture est atteinte (chute brutale de la force), il convient de vérifier que la contrainte normale maximale est inférieure à la contrainte à rupture observée en traction simple. Dans ce cas, la rupture en cisaillement peut être confirmée.

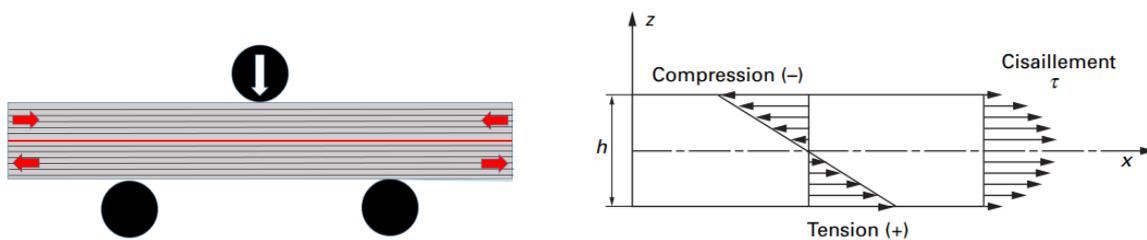


Figure 2-23: Schéma de fonctionnement et de répartition des efforts pour un essai de flexion rapprochée [13]

#### Préparation des échantillons et protocole expérimental :

Des éprouvettes ont été découpées avec une scie à ruban MBS 240/E aux dimensions 10x40 mm<sup>2</sup>. L'écartement des supports d'appui ne devant pas dépasser un rapport de quatre fois l'épaisseur nous avons choisi de définir l'écart entre appuis à environ 20mm. Ce choix permet d'utiliser des échantillons avec une épaisseur devant dépasser 5 mm. Pour les raisons précédemment citées les plaques composites étudiées en flexion rapprochée possèdent deux fois plus de plis que les essais de traction (20 plis pour l'UD Schappe et 8 plis pour l'UD Sicomin), ce qui nous amène à considérer une épaisseur d'échantillon de 4 à 5mm. Une presse Zwick-Roell Z010/TH avec un banc de flexion 3 points et un capteur de 10 kN ont été utilisés pour appliquer un déplacement de 1 mm/min à l'échantillon.

#### Traitement des résultats :

Les mesures de force réalisées sur au moins 6 échantillons lors des essais d'ILSS ont permis de déterminer la contrainte en cisaillement à rupture du matériau  $\tau$  en employant l'équation suivante :

$$\tau = \frac{3 P_m}{4 b h} \quad \text{Équation 2-20}$$

Avec  $P_m$  la force maximale mesurée pendant l'essai,  $b$  et  $h$  sont respectivement la largeur et l'épaisseur de l'échantillon.

#### **4 Conclusion du Chapitre 2**

Ce chapitre présente une méthode de fabrication de matériaux composites employant des fibres de carbone sous la forme d'un non-tissé bi-axial ou de rubans unidirectionnels et des résines thermodurcissables. Le procédé d'infusion sous vide employé permet l'obtention de manière répétable de pièces comportant environ 60% en volume de renforts et ainsi des propriétés mécaniques élevées. Afin d'étudier le comportement des matériaux ainsi fabriqués, plusieurs techniques de caractérisation ont été mises en avant. Ces techniques sont regroupées en deux familles, la première regroupant les caractérisations à l'échelle du renfort et la seconde les caractérisations à l'échelle du matériau composite. L'ensemble des caractérisations présentées rassemble à la fois des essais de caractérisation mécanique et chimique. L'enjeu est ici de comprendre les éventuelles variations de propriétés du renfort avant et après recyclage pour pouvoir par la suite interpréter les essais à l'échelle du matériau composite. Les différentes caractérisations seront également employées dans le chapitre 5 avec comme objectif de démontrer les similitudes entre les rubans de différentes longueurs médianes de fibres.

## 5 Bibliographie du Chapitre 2

- [1] T. Liu *et al.*, “Mild chemical recycling of aerospace fiber/epoxy composite wastes and utilization of the decomposed resin,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 139, pp. 20–27, 2017.
- [2] R. Rolland and C. À. B. D. E. Nickel, “Etude de l’ Influence de la vapeur d’ eau sur l’ oxydation à haute température d’ un alliage chromino-formeur à base de nickel To cite this version : HAL Id : tel-00721006 Présentée pour obtenir le grade de,” no. March 2012, 2012.
- [3] C. Ma, D. Sánchez-Rodríguez, and T. Kamo, “Influence of thermal treatment on the properties of carbon fiber reinforced plastics under various conditions,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 178, 2020.
- [4] N. Rose, M. Le Bras, R. Delobel, B. Costes, and Y. Henry, “Thermal oxidative degradation of an epoxy resin,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 42, no. 3, pp. 307–316, 1993.
- [5] F. Hernandez, “Microscopie électronique et analytique.” [Online]. Available: <https://mea.edu.umontpellier.fr/meb/>.
- [6] J.-C. RIVOAL and C. FRÉTIGNY, “Microscopie à force atomique (AFM),” *Frott. usure Lubrif.*, vol. 33, no. 0, 2005.
- [7] S. Qiu, C. A. Fuentes, D. Zhang, A. W. Van Vuure, and D. Seveno, “Wettability of a Single Carbon Fiber,” *Langmuir*, vol. 32, no. 38, pp. 9697–9705, Sep. 2016.
- [8] W. Garat *et al.*, “Surface energy determination of fibres for Liquid Composite Moulding processes: Method to estimate equilibrium contact angles from static and quasi-static data,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 611, no. xxxx, p. 125787, 2021.
- [9] D. K. Owens and R. C. Wendt, “Estimation of Estimation of,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 13, pp. 1741–1747, 1969.
- [10] M. F. Pucci, M. C. Seghini, P. J. Liotier, F. Sarasini, J. Tirilló, and S. Drapier, “Surface characterisation and wetting properties of single basalt fibres,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 109, pp. 72–81, 2017.
- [11] K.-W. Kim, H.-M. Lee, J.-H. An, D.-C. Chung, K.-H. An, and B.-J. Kim, “Recycling and characterization of carbon fibers from carbon fiber reinforced epoxy matrix composites by a novel super-heated-steam method,” *J. Environ. Manage.*, vol. 203, pp. 872–879, Dec. 2017.
- [12] W. Song, A. Gu, G. Liang, and L. Yuan, “Effect of the surface roughness on interfacial properties of carbon fibers reinforced epoxy resin composites,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 9, pp. 4069–4074, 2011.
- [13] Y. CHEVALIER, “Essais dynamiques sur composites - Caractérisation aux hautes fréquences,” *Plast. Compos.*, vol. 33, no. 0, 2003.

## Chapitre 3 Mise en place d'essais de recyclage

Chapitre 3 Mise en place d'essais de recyclage .....	99
1 Introduction.....	100
2 Mise en place d'essais de recyclage par thermosolvolyse (procédé PHYre®) .....	100
2.1 Fonctionnement du traitement PHYre® .....	101
2.2 Chronologie des essais de recyclage .....	102
2.3 Analyse de l'efficacité du procédé de recyclage thermochimique.....	102
2.4 Recyclage de plaque pour ré-infusion et caractérisation mécanique .....	111
2.5 Conclusion de l'essai de recyclage thermochimique.....	113
3 Mise en place d'un procédé de traitement thermique.....	113
3.1 Etude de dégradation de l'ensimage et du liant par ATG .....	114
3.2 Application des paramètres à un traitement thermique .....	116
3.3 Conclusion de l'essai de traitement thermique .....	122
4 Discussion .....	122
5 Conclusion du chapitre 3.....	124
6 Bibliographie du Chapitre 3.....	125

## 1 Introduction

Le recyclage des matériaux composites représente un enjeu crucial pour les années à venir. La quantité de matériaux composites en fin de vie étant en constante augmentation par rapport au nombre de nouvelles pièces produites, il apparaît nécessaire de trouver une alternative à l'enfouissement ou à la combustion, actuellement principaux exutoires de la valorisation de ces matériaux multiphasiques. Le recyclage considéré dans cette étude concerne principalement un traitement des renforts comme le développement de recyclage de la résine est peu étudié dans les projets de recherche. Ce faible intérêt pour la résine s'explique majoritairement par la forte valeur ajoutée des renforts dont la production est énergivore, ce qui en fait une matière première au coût important. Comme introduit lors du premier chapitre « Etat de l'art », les combinaisons de renforts et matrice peuvent être nombreuses. Toutefois, cette étude portera uniquement sur des fibres de carbone. Les fibres de carbone, employées en quantité très importante dans l'aéronautique pour leurs hautes propriétés mécaniques, sont coûteuses énergiquement à produire à cause des multiples étapes de chauffage réalisées. La quantité de pièces composites augmentant chaque année, l'emploi d'une technique de recyclage conservant la majorité des propriétés mécaniques des fibres de carbone apparaît comme une solution pour remplacer la production de fibres vierges. Le réemploi de ces fibres de carbone est d'autant plus intéressant que celles-ci sont stables dans le temps, ce qui assure des renforts aux propriétés mécaniques élevées même pour un matériau composite en fin de vie.

La mise en place de techniques de recyclage à une échelle industrielle est une problématique à la fois d'enjeu national, européen et international majeure, car seules quelques entreprises telles que Gen 2 Carbon ou Procotex sont implantées sur le marché des fibres de carbone de seconde vie. Nous allons, au cours de ces travaux, envisager d'autres procédés de traitement des matériaux composites que celui employé par Gen 2 carbon. Pour cela, nous avons, dans un premier temps, travaillé en collaboration avec l'entreprise Extractive spécialisée dans le traitement de matériaux en fin de vie par une valorisation matière par recyclage chimique sous forme de thermosolvolyse.

Dans cette partie, nous présenterons des travaux de recyclage menés à la fois en collaboration avec l'entreprise Extractive en comparaison à un procédé développé en interne. Afin de pouvoir traiter des matériaux composites, ceux-ci ont dû être fabriqués au sein de notre laboratoire selon le protocole d'infusion sous vide décrit dans le chapitre 2 « Matériaux et méthodes ».

## 2 Mise en place d'essais de recyclage par thermosolvolyse (procédé PHYre®)

La société Extractive a développé le procédé thermochimique *PHYre*®. Cette dernière a pour objectif de s'implanter sur le marché des fibres de carbone recyclées dans les années à venir. Pour cela, elle dispose d'un réacteur de 250 ml lui permettant de vérifier le rendement du procédé de dégradation de la résine pour tous types de composites, ce qui par la suite, permet d'envisager de recycler ces matériaux dans les réacteurs de plus grandes tailles (*scale up*). Le second réacteur utilisé par Extractive d'une contenance de 10 l permet d'atteindre une

capacité de recyclage de 1 à 2 kg de composites. Un troisième réacteur de 800 l a été installé en mars 2020 afin de recycler des plaques de plusieurs dizaines de centimètres de longueur et de largeur. En collaboration avec Extractive, les deux premiers réacteurs de 250 ml et 10 l ont pu être utilisés dans le cadre de ce projet de recherche.

## 2.1 Fonctionnement du traitement PHYre®

Le procédé PHYre®, développé par l'entreprise Extractive, repose sur un traitement thermochimique du matériau en appliquant une température et une pression constante pendant une durée de plusieurs heures. Les échantillons, sous forme de plaques rectangulaires, sont déposés dans un panier, comme indiqué sur la **Figure 3-1**. Par la suite, un mélange de solvants et de catalyseurs, composé d'acide acétique et d'acide chlorhydrique avec un ratio massique de 16/1 (brevet FR3077756), est versé au fond du réacteur. L'enceinte du réacteur est ensuite portée à une température de 180°C en maintenant une pression de 11 bars pendant 5 h. Ce réacteur présente la particularité de ne pas avoir de système de convection ; c'est donc l'atmosphère du réacteur chargée en solvant qui a pour rôle de rompre les liaisons de la résine thermodurcissable. Une fois le traitement des échantillons réalisé, le mélange de solvants, catalyseur et résine dégradée est récupéré en ouvrant la vanne située en dessous du réacteur. Les fibres traitées sont par la suite extraites du panier pour être lavées dans un bac à ultrason avec de l'eau distillée portée à 40°C pendant 20 min. Il est effectivement nécessaire de nettoyer ces plaques, car une fois sorties du réacteur, elles comportent encore un mélange d'acide et de résidus de traitements

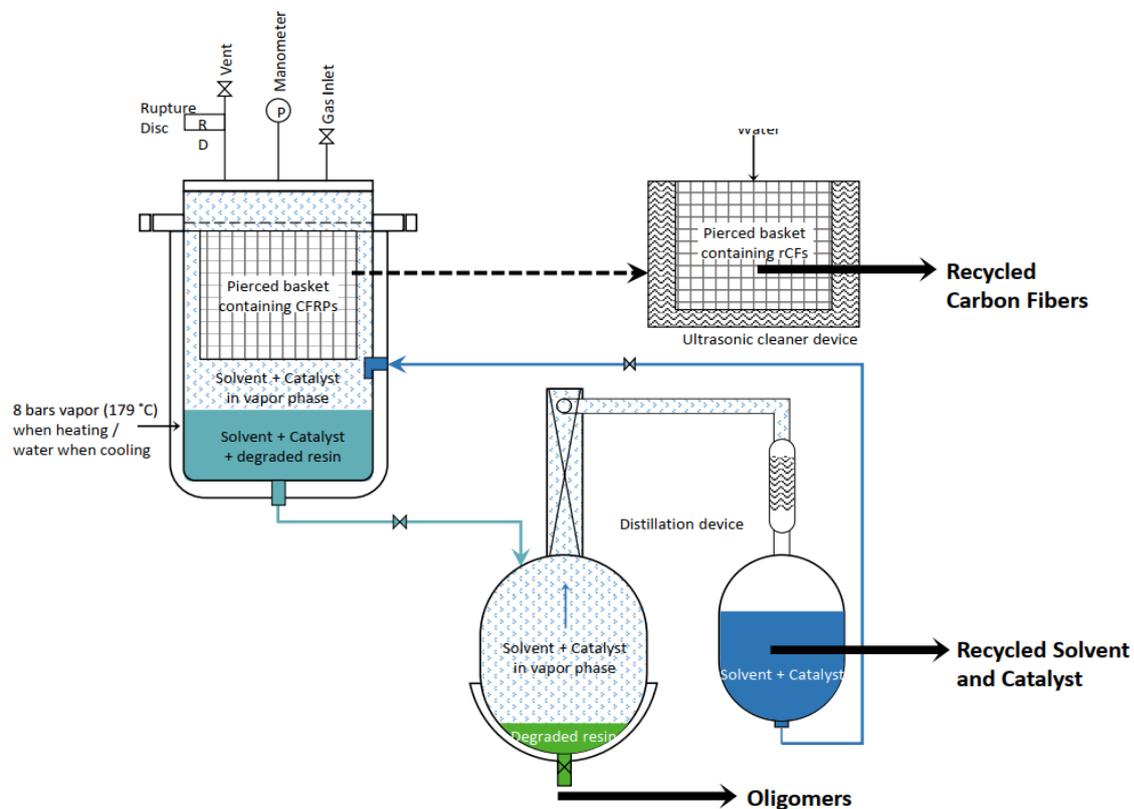


Figure 3-1: Schéma du réacteur utilisé par la société Extractive [1]

## 2.2 Chronologie des essais de recyclage

Au cours des premiers travaux, seul le réacteur de laboratoire de 250 ml était disponible pour réaliser des essais de faisabilité. Pour cette raison, la première tentative de recyclage a été effectuée sur des plaques composites de dimension 30x20x1,5 mm<sup>3</sup>, composées de résine vinylester (30% en masse) et de fibres de carbone CBX600 (70% en masse).

Quelques mois plus tard, le réacteur de 10 l a pu être employé pour le traitement de plaques de 130x10x1,5 mm<sup>3</sup>. Les plaques composites étaient quasi-identiques en tout point à celles traitées sur le réacteur de 250 ml hormis la résine, qui, cette fois, était de la résine époxy SR8100. En effet, le procédé PHYre® d'Extractive a principalement été développé pour des composites utilisant des fibres de carbone et de la résine époxy. Bien que la résine vinylester soit un mélange de résine polyester et d'époxy, nous avons préféré changer de résine afin de s'assurer de conditions de traitement optimales.

Une fois ces différents essais de recyclage réalisés et l'orientation des fibres conservée, une partie de ces fibres devait être réinfusée afin de caractériser les matériaux composites comportant des fibres recyclées.

## 2.3 Analyse de l'efficacité du procédé de recyclage thermo-chimique

Les procédés de recyclage chimique sont reconnus comme ayant un impact plus faible sur la perte de propriétés mécaniques que des procédés thermiques ou mécaniques. L'objectif ici est dans un premier temps de s'assurer que ce procédé de recyclage, dit « doux », permet tout de même de retirer la quasi-totalité de la résine présente entre les fibres de carbone.

Afin d'analyser l'efficacité du traitement mis en place, nous étudierons tout d'abord la présence de matière organique sur la surface des fibres par mesure ATG. Une fois le taux de résidus de résine en surface des fibres mesuré, des caractérisations à l'échelle des fibres pourront être mises en place. Ces caractérisations peuvent être séparées en deux grandes familles.

Tout d'abord, nous étudierons la différence de morphologie entre des fibres vierges et recyclées par AFM, mais également leur mouillabilité. Dans un second temps, nous nous intéresserons à la conservation de la contrainte à rupture en traction pour des fibres unitaires. Ces caractérisations permettront de comparer l'influence du traitement sur le renfort afin d'expliquer plus tard d'éventuelles différences de propriétés mécaniques ou chimiques à l'échelle du matériau composite.

### 2.3.1 Détermination de l'efficacité du procédé de recyclage par analyse thermogravimétrique

Nous avons choisi de mettre en place des essais d'analyse thermogravimétrique comme première caractérisation des matériaux recyclés. Ces essais ont pour objectif de déterminer le taux résiduel de résine présent en surface des fibres et ainsi l'efficacité du protocole de recyclage. Il n'existe pas de valeur imposée dans la littérature en termes de pourcentage de résidu en surface des fibres. Toutefois, pour éviter des problèmes d'adhésion entre les résidus de résine et la matrice lors d'une remise en œuvre, nous considérerons qu'un taux maximal de 5% de résine permet une seconde mise en œuvre par infusion.

Avant de nous intéresser à l'efficacité du recyclage, nous avons également étudié la mise en place d'essais d'ATG en atmosphère oxydante pour évaluer l'évolution du taux résiduel de résine en fonction du type de gaz. Des essais sous air (**cf. Tableau 3-1**) avaient été réalisés au préalable avec le même cycle de température que décrit dans le chapitre 2 « Matériaux et méthodes » (paragraphe 3.1.1). Ce taux ainsi atteint de 40,8% dépasse le taux massique de résine présent initialement dans le composite, il faut en déduire une dégradation complémentaire des fibres elles-mêmes. De plus, il a été constaté que les résultats de dégradation n'étaient pas stabilisés à la fin de l'essai, la dégradation des fibres se poursuivant au-delà de 500°C.

Gaz employé lors de l'essai	% de dégradation de l'échantillon
Air	40,8 ± 2,7
Azote	30,0 ± 2,1

Tableau 3-1: Analyse thermogravimétrique d'échantillons composites Vinylester/ Bi axial carbone CBX 600 (30/70% en masse)

Il apparaît clairement que le protocole d'analyse thermogravimétrique ne peut être réalisé sous oxygène puisqu'il est observé simultanément une dégradation de la fibre et de la résine.

Afin de vérifier la performance du recyclage des fibres, les échantillons traités par le laboratoire d'Extractive, ainsi que des échantillons de composites non traités, ont été testés par analyse thermogravimétrique sous azote. Tous les essais d'analyse thermique (ATG) suivants ont été réalisés sur trois échantillons du même matériau décrit dans le chapitre 2, ceux-ci ont subi le protocole expérimental indiqué dans la partie « Matériaux et méthodes » précédente.

Les résultats du premier essai de recyclage réalisé par Extractive ont présenté des performances de recyclage inférieures à la valeur de résine résiduelle maximale attendue et fixée de 5%. En effet, les échantillons recyclés pendant 5 h et nettoyés sont encore rigides et présentent des taux résiduels de résine trop élevés pour envisager une réutilisation des fibres dans un procédé d'infusion sous vide (perméabilité). Le **Tableau 3-2** représente le taux de résine éliminé lors du procédé de recyclage. Aussi, d'après les résultats, il demeure dans les échantillons environ 16% de la résine résiduelle après un traitement thermochimique de 5 h.

Nom de l'échantillon	Taux résiduel de résines en poids
CBX600 recyclées 5h/ vinylester	16,3 ± 1,9
CBX600 recyclées 10h « rigides » / vinylester	6,3 ± 2,3
CBX600 recyclées 10h « souples » / vinylester	1,0 ± 0,3

Tableau 3-2: Résultat d'ATG sous azote pour des plaques composites recyclées Vinylester/Carbone CBX 600

L'échantillon de matériau composite CBX600/résine vinylester, recyclé 10 h, met en avant une hétérogénéité puisque l'on retrouve des « zones rigides » avec un taux de résine d'environ 6%pds. En faisant le choix d'analyser des zones plus souples, on observe un résidu de résine égal à 1%pds de la résine totale introduite dans le composite. Ce taux résiduel pourrait également correspondre à un résidu d'ensimage, qui est généralement de l'ordre de 0,2 à 0,5% en masse, si l'on suppose que le procédé thermochimique laisse intègre ce revêtement. Néanmoins, l'emploi de mélange d'acides laisse supposer un retrait de l'ensimage.

Pour décrire cette hétérogénéité et donc comparer la surface des fibres, il est possible d'observer ces dernières au Microscope Electronique à Balayage. Pour cela, les fibres recyclées 10 h, à la fois rigides et souples, ont été analysées (**Figure 3-2, Figure 3-3 et Figure 3-4**).

### 2.3.2 Observations des fibres recyclées au MEB

Nous avons décidé d'observer les fibres précédemment recyclées afin de pouvoir mettre en évidence d'éventuels dépôts de résine en surface. Comme on peut l'observer sur la **Figure 3-3** et **Figure 3-4** ci-dessous, les fibres recyclées 10 h de nature rigide sont présentes sous forme d'un amas alors que les fibres souples peuvent être séparées et analysées plus facilement.

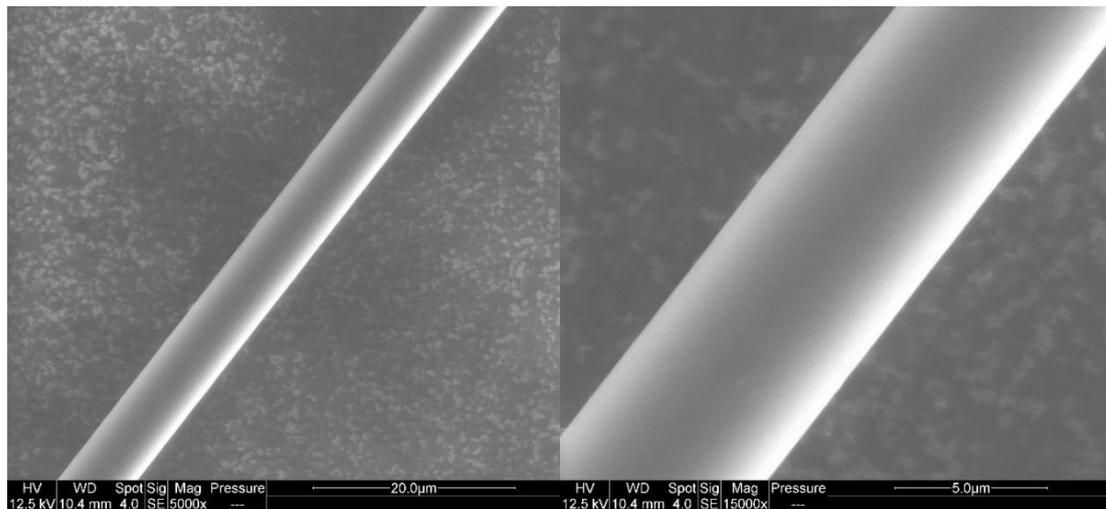


Figure 3-2: Observation de fibres de carbone cbx600 vierges avec un grossissement de 5000 et 15 000.

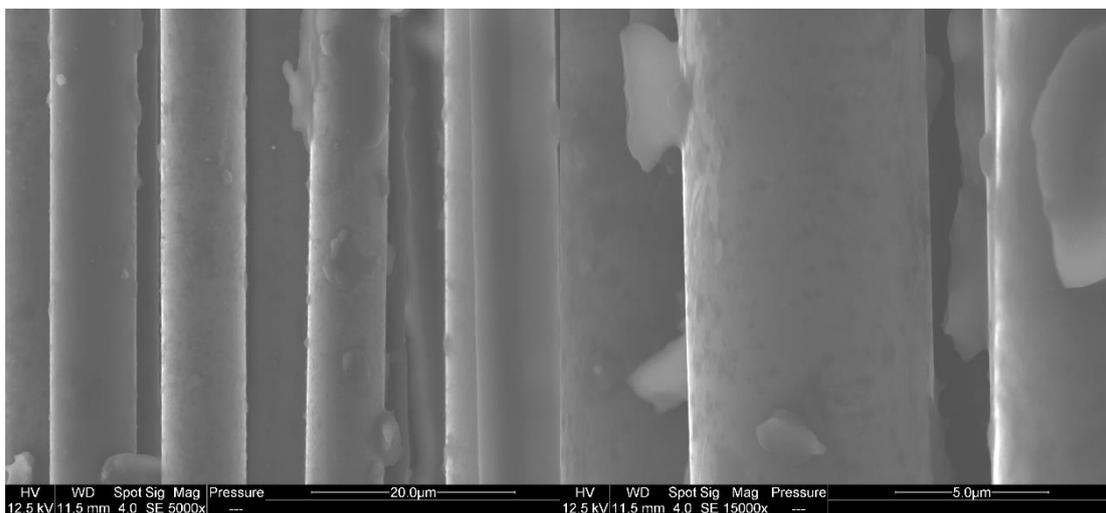


Figure 3-3: Observation de fibres de carbone recyclées 10h pour une matrice vinylester « zone rigide » (9% de résine résiduelle) avec un grossissement de 5000 et 15 000.

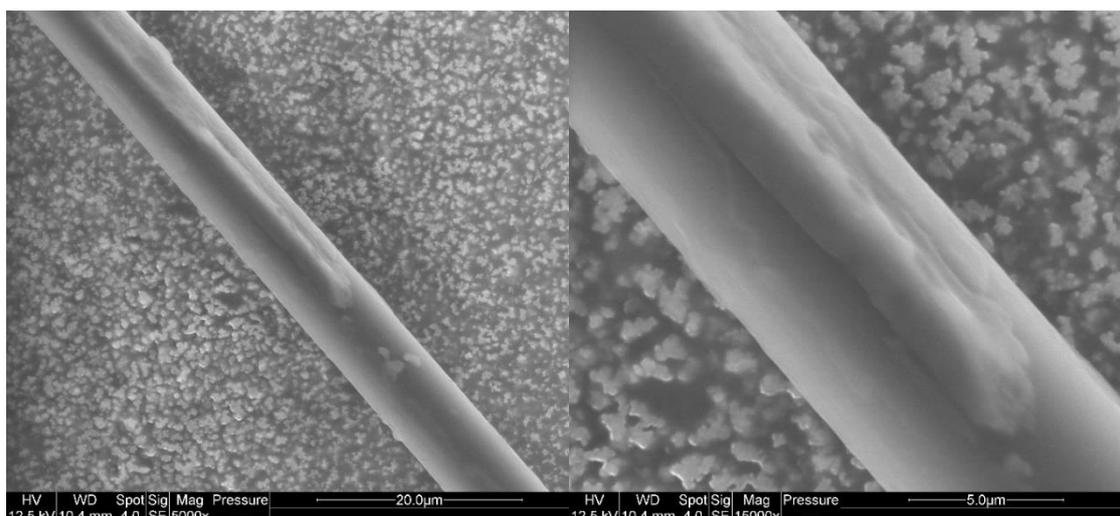


Figure 3-4: Observation de fibres de carbone recyclées 10h pour une matrice vinylester « zone souple » (1% de résine résiduelle) avec un grossissement de 5000 et 15 000.

On remarque sur les photos précédentes que la fibre vierge (**Figure 3-2**) présente une surface lisse alors que les fibres recyclées présentent au contraire des dépôts en surface pouvant être associés à de la résine au vu de la quantité de dépôt. Ces images montrent une hétérogénéité d'états de surface des fibres de la « zone rigide » après traitement pouvant être problématique pour la perméabilité de la préforme fibreuse et l'adhésion fibre recyclée/matrice vierge si ces fibres étaient ré-infusées (**Figure 3-2**).

Les images obtenues pour la zone souple mettent en avant l'aptitude au recyclage de la résine vinylester par le procédé PHYre<sup>®</sup> d'Extractive. Toutefois, après la phase de lavage, des dépôts hétérogènes sont observés (**Figure 3-3**).

La présence de fibres avec des zones « souples » d'un côté, mais également d'hétérogénéité de taux de dégradation des fibres à l'échelle de plaques de 2,5x2,5 cm<sup>2</sup> était un frein à l'utilisation du procédé de thermosolvolyse à une échelle plus importante. De plus, l'emploi de traitement de plus de 10 h, soulève une question de temps de traitement nécessaire au retrait complet de la résine, mais aussi d'énergie consommée pour un mode recyclage dont l'objectif est d'être le moins énergivore possible. Les discussions menées avec l'entreprise Extractive nous ont permis de comprendre que cette hétérogénéité de la résine serait causée par la résine vinylester employée. Le procédé PHYre<sup>®</sup>, mis en place par la société Extractive, ayant été développé pour des matériaux composites à matrice époxy. Nous avons réalisé un essai complémentaire avec, cette fois-ci, non pas une résine vinylester, mais une résine époxy Infugreen<sup>®</sup>.

Nom de l'échantillon	% de dégradation
CBX600 recyclées 5h/ époxy	0,8 ± 0,4

Tableau 3-3: Observation de fibres de carbone recyclées 10h pour une matrice époxy avec un grossissement de 5000 et 15 000.

Les résultats d'analyse thermogravimétrique démontrent une bonne efficacité du recyclage avec une résine époxy, car le taux de résine pour 4 mesures est proche de 1% laissant supposer une infusion possible après recyclage (**Tableau 3-3**). De plus, l'ensemble des fibres obtenues présentent un taux de résine résiduelle proche de 0,8% contrairement aux échantillons avec la résine vinylester qui présentaient des zones rigides.

Nous avons également souhaité observer la présence en surface de dépôts de résine par analyse MEB pour comparer ces résultats avec les images obtenues auparavant (**Figure 3-3** et **Figure 3-4**).

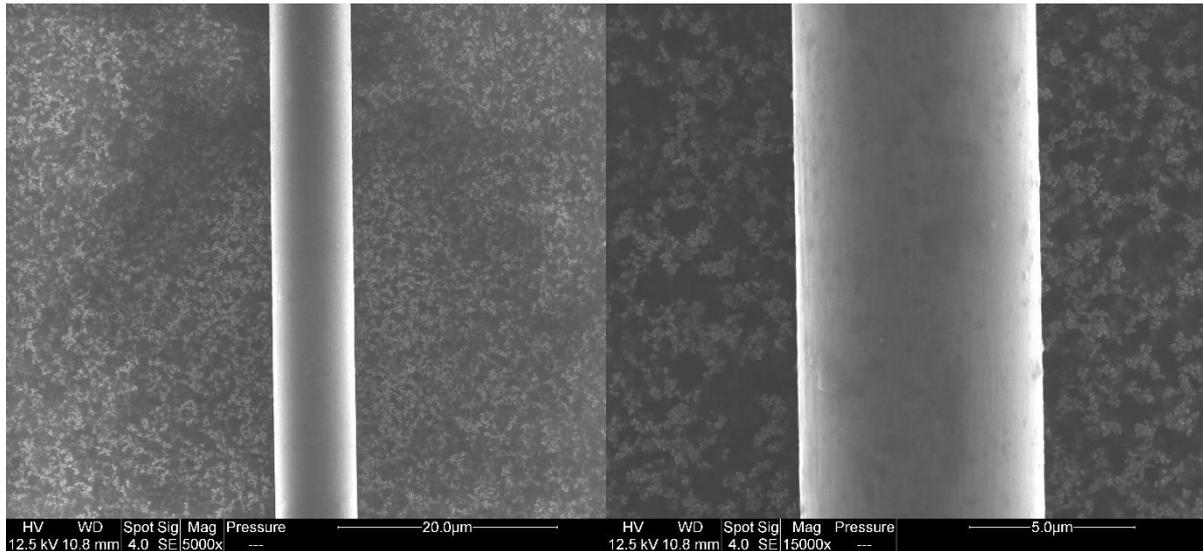


Figure 3-5: Observation de fibres de carbone recyclées 5h pour une matrice époxy avec un grossissement de 5000 et 15 000.

On aperçoit **Figure 3-5** que quelques taches sont présentes en surface de la fibre, il pourrait s'agir de résidus de résine ou bien de l'ensimage. On note toutefois que la fibre suite à un traitement de thermo-solvolyse ne comporte pas de résidus majeurs en surface.

Pour le reste des travaux, afin de réaliser des essais de recyclage avec des temps plus courts et surtout de s'assurer d'une dégradation complète de la résine, il a été décidé en collaboration avec l'entreprise Extracitive de n'utiliser que des matériaux composites avec des résines époxy. L'ensemble des essais de recyclage par thermo-solvolyse sur fibres et matériaux composites concernera donc des fibres CBX600 avec une matrice époxy Infugreen®.

Bien que des taux faibles de résine résiduelle aient été trouvés, les fibres obtenues par ce procédé présentent un désalignement visible sur la **Figure 3-6**. Ce désalignement après traitement de solvolyse, causée par un retrait du fil de liage qui entraîne un affaissement des couches biaxial maintenu verticalement, constitue un problème majeur dans la réintégration de ces fibres recyclées dans un composites supposé de hautes performances mécaniques.

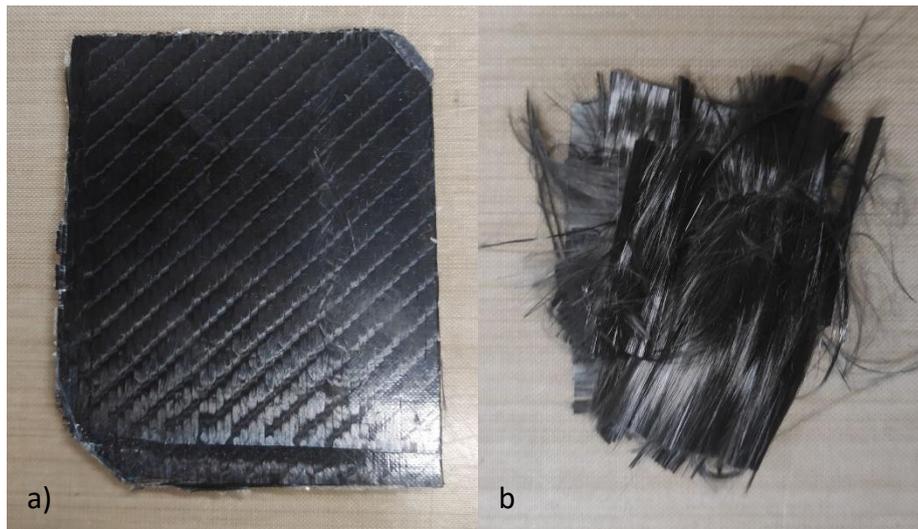


Figure 3-6: Photographie d'une plaque CBX600/époxy vierge (a) et recyclées 5h (b) (1% de résine résiduelle)

Bien que l'alignement n'ait pas été conservé, le procédé a tout de même permis le retrait de la quasi-totalité de la résine. Nous avons donc décidé d'analyser la tension de surface de ces fibres. Cette analyse pourrait par la suite être corrélée à l'adhésion entre les fibres recyclées et la matrice dans le cadre d'une seconde mise en œuvre par infusion.

### 2.3.3 Mouillabilité des fibres

Les fibres, obtenues précédemment et présentant une surface homogène, nous avons mis en place des essais de mouillabilité. Les fibres extraites de la zone rigide n'ont, quant à elle, pas été traitées car la variation des résultats serait trop importante à cause de l'hétérogénéité de taille des dépôts.

La mesure de l'angle de contact nous a permis d'obtenir les valeurs présentées dans le **Tableau 3-4**. Lorsqu'on s'intéresse à l'angle de contact pour l'ensemble des liquides, on peut apercevoir une faible augmentation de ce dernier pour les fibres recyclées modulo les écarts-types.

Nom de l'échantillon	Angle contact moyen Eau	Angle de contact moyen Diodomethane	Angle de contact moyen Epoxy Infugreen
CBX 600 vierges	55,6 ± 8,9	45,8 ± 10,3	47,4 ± 4,9
CBX 600 recyclées	62,5 ± 7,1	51,3 ± 3,1	56,3 ± 4,2

Tableau 3-4: Angles de contacts moyens pour des fibres de carbone CBX 600 vierges et recyclées

L'obtention des angles de contact moyens des différents liquides a permis le tracé de la droite d'Owens-Wendt et la mesure des composantes polaire et dispersive de chacun des lots de fibres. D'après les deux tracés d'Owens-Wendt, les mesures d'angles de contact sont cohérentes, car Le  $R^2$  de chacune des courbes est proche de 0,99 (**Figure 3-7**).

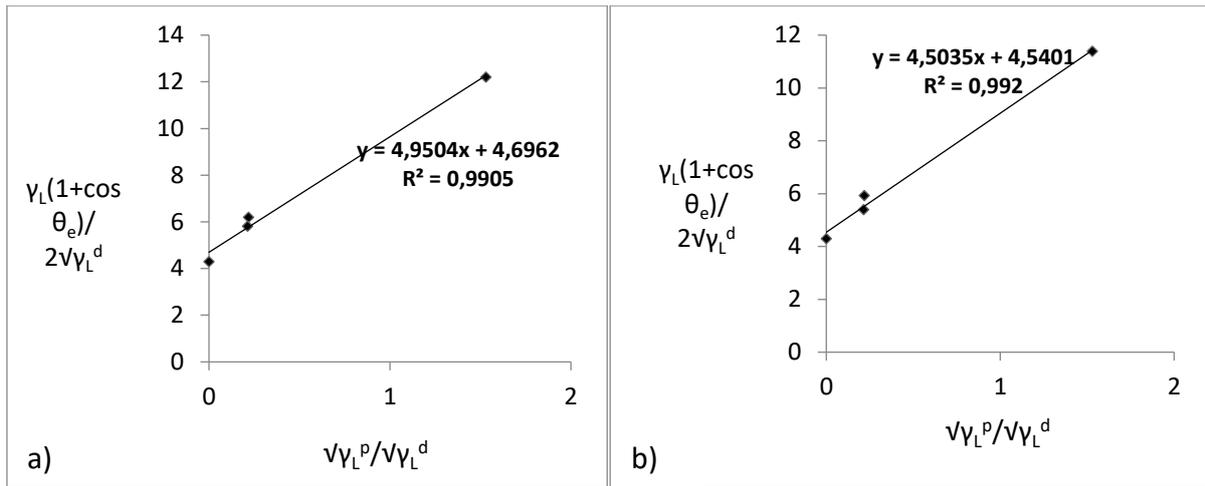


Figure 3-7: Linéarisation d'OWENS-WENDT pour des fibres CBX600 vierges (a) et recyclées (b)

Bien que des écarts aient été observés au niveau des angles de contact, on peut conclure que la différence est très faible au regard des écarts-types calculés sur les composantes d'énergie de surface des fibres (**Tableau 3-5**). D'un côté, on remarque que la composante dispersive est conservée, d'un autre côté, on peut noter une légère diminution de la composante polaire des fibres après traitement ce qui, logiquement, entraîne la baisse de la composante totale.

Nom de l'échantillon	Composante Polaire (mJ/m <sup>2</sup> )	Composante Dispersive (mJ/m <sup>2</sup> )	Composante Totale (mJ/m <sup>2</sup> )
CBX 600 vierges	25,3 ± 7,0	20,0 ± 1,7	45,3 ± 5,9
CBX 600 recyclées	21,1 ± 5,5	19,3 ± 1,0	40,5 ± 4,7

Tableau 3-5: Composantes d'énergie de surface calculées pour des fibres CBX600 vierges et recyclées

Les essais de mouillabilité mis en place ont démontré qu'il existait peu de disparités physico-chimiques de surface entre les fibres avant et après traitement s'exprimant principalement par des angles de contacts proches pour tous les liquides testés. Ainsi, cela permet de supposer que le traitement thermochimique des fibres a conduit à une faible modification de leur surface. La diminution de l'angle de contact pour les différents liquides a entraîné une baisse de la composante polaire et donc de la composante totale mais de manière peu significative. Un changement de mouillabilité, à la suite du traitement des fibres de carbone, a été observé et celui-ci pourrait être dû à un retrait de l'ensimage ou bien une oxydation de la surface des fibres. Le calcul de ces différentes composantes nous a permis de calculer le travail d'adhésion et, au vu des écarts de composantes polaires, il n'y a que peu de différences (**Tableau 3-6**).

Nom de l'échantillon	Travail d'adhésion (mJ/m <sup>2</sup> )
Fibres CBX600 vierges	73,3 ± 4,6
Fibres CBX600 recyclées 5h	71,2 ± 3,2

Tableau 3-6: Travail d'adhésion des fibres CBX600 vierges et recyclées

Afin de comprendre ce changement opéré à la surface des fibres de carbone, d'autres caractérisations, à la fois chimiques et topographiques de la surface des fibres, ont été réalisées.

### 2.3.4 Observation de la topographie de surface

Les essais de mouillabilité mis en place pour les fibres traitées par le procédé PHYre® présentent des différences minimales de mouillabilité pouvant être causées par des variations de rugosité de surface des échantillons, mais surtout, par des modifications chimiques causées par le traitement de recyclage d'après la littérature [2]. Nous avons donc décidé d'observer ces rugosités en réalisant des analyses topographiques par AFM (**Figure 3-8** et **Figure 3-9**). Afin de mieux observer les variations de rugosités, des nuances de couleurs allant du bleu au rouge sont mises en avant en plus des images directement issues de l'AFM en mode tapping.

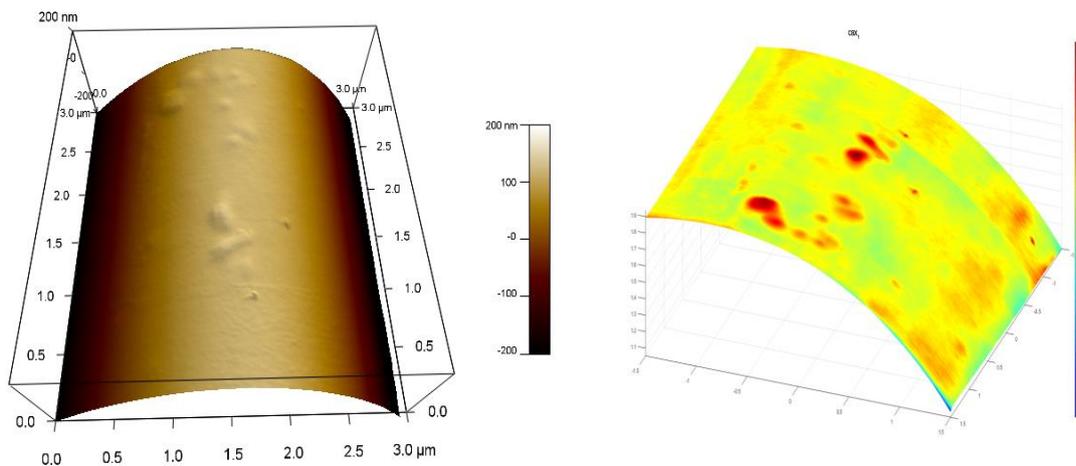


Figure 3-8: Image topographique d'une fibre CBX600 vierge

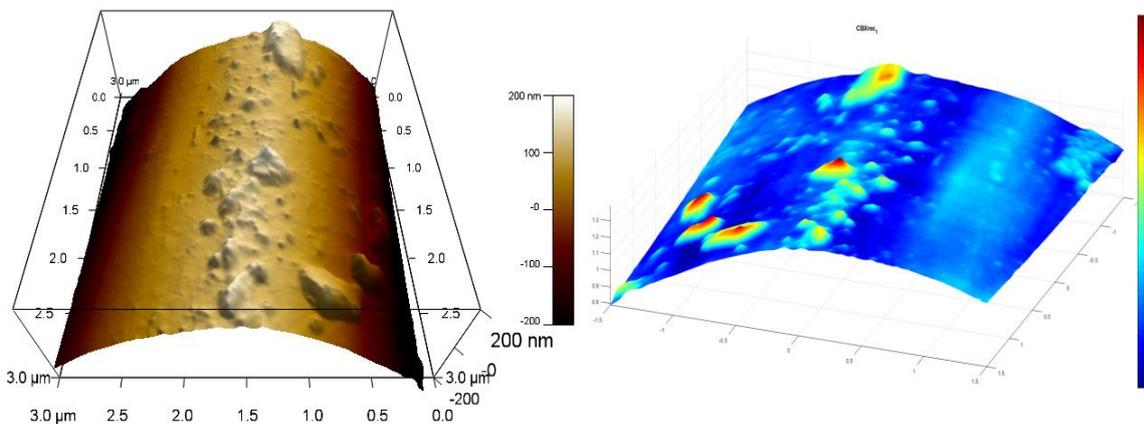


Figure 3-9: Image topographique d'une fibre CBX600 traitée par le procédé PHYre®

L'observation d'une surface de  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  au microscope à force atomique permet d'observer les dépôts déjà mis en avant lors de l'observation au MEB. Il est toutefois important de rappeler qu'il s'agit d'études préliminaires. Ces premières observations nous fournissent des premières informations qui auraient nécessité un nombre de mesures plus important pour être représentatives. On observe tout de même que la surface de la fibre vierge possède un aspect plus lisse et cela se confirme par des valeurs de rugosité quadratique et de hauteur

maximale de 2,25 nm et 32 nm respectivement pour la fibre vierge, contre 10,3 nm et 91 nm pour la fibre recyclée (**Tableau 3-7 échantillon n°1**).

Nom de l'échantillon	Rq (nm)	Hauteur de crête max (nm)
CBX 600 vierges n°1	1,7	13,1
CBX 600 vierges n°2	2,8	14,4
CBX 600 recyclées n°1	11,7	66,3
CBX 600 recyclées n°2	8,8	41,2

Tableau 3-7: Valeurs de rugosités et crête maximale pour deux mesures AFM sur des fibres CBX600 vierges et recyclées

D'après les topographies analysées, il ne peut être démontré si les quelques dépôts détectés en surface de la fibre conduiront ou non à une meilleure adhésion. D'un côté l'influence des dépôts de résine pourrait être positive, car l'augmentation de rugosité crée une accroche mécanique pour la matrice. D'un autre coté nous ne savons pas si ces dépôts de résine résiduelle interagissent chimiquement avec la matrice. Or, s'il n'y a pas d'interactions, alors cela induirait des points de fragilité. Ces points de fragilité entraîneraient alors des amorces de ruptures.

### 2.3.5 Essais de traction sur fibres

Nous avons pour l'instant étudié l'influence d'un traitement de recyclage sur les propriétés de surface et de mouillabilité des fibres. Néanmoins, l'une des problématiques majeures du recyclage des fibres de carbone est la conservation des propriétés mécaniques élevées de ces fibres à hautes valeurs ajoutées. Bien que le traitement employé pour retirer la résine soit considéré comme l'un des moins impactant pour les propriétés mécaniques de la fibre, il est tout de même intéressant de connaître son effet sur la résistance à rupture ainsi que sur le module de Young des fibres.

Aussi, nous avons réalisé des essais de traction sur fibres unitaires pour des fibres CBX 600 vierges ainsi que celles traitées pendant 10 h qui représentaient le meilleur résultat en termes d'extraction des fibres du composite (**Tableau 3-8**). Ces différents essais ont été menés pour une longueur de jauge de 30 mm.

Nom de l'échantillon	Résistance en traction (MPa)	Module d'Young (GPa)	Diamètre des fibres ( $\mu\text{m}$ )
CBX 600 vierges	4520 $\pm$ 960	305 $\pm$ 29	6,9 $\pm$ 0,3
CBX 600 recyclées	3660 $\pm$ 670	294 $\pm$ 24	7,1 $\pm$ 0,3

Tableau 3-8: Résultats d'essais de traction sur fibre unitaire pour des fibres CBX600 vierges et recyclées

On peut observer, d'après les résultats présentés dans le **Tableau 3-8**, que la résistance est fortement diminuée (environ 20%) à la suite du traitement thermo-chimique PHYre®. Il faut toutefois prendre en compte que les écarts-types sont importants. Il ne semble pas que cette diminution de la résistance provienne d'une érosion de la fibre car le diamètre moyen mesuré sur 20 fibres reste similaire. Ce procédé de recyclage ne semble pas être néfaste pour la rigidité des fibres, car le module de Young est conservé. Une interprétation de ces premiers essais de caractérisation en traction uniaxiale sera proposée dans le prochain chapitre. Une

approche probabiliste permettra notamment de signifier si le même défaut est à l'origine de la rupture de ces deux types de fibres.

Une difficulté du recyclage est ici mise en avant : conserver les propriétés mécaniques de la fibre tout en éliminant suffisamment la résine des fibres pour pouvoir les réemployer. En effet, si le procédé retire toute la résine thermodurcissable de la surface de la fibre, il est également possible que les propriétés mécaniques de la fibre soient diminuées par ce traitement. Il peut donc être souhaitable de ne pas chercher un retrait complet de la résine mais de conserver seulement quelques pourcents de résine résiduelle en surface des fibres, et potentiellement, son ensimage.

#### 2.4 Recyclage de plaque pour ré-infusion et caractérisation mécanique

À la suite de l'analyse de résultats encourageants sur les fibres traitées, nous avons décidé de mettre en place le traitement thermochimique pour des échantillons de plus grandes dimensions. Les plaques, composées de renforts biaxiaux et de résine époxy, mises en œuvre par infusion sous vide, mesuraient entre 30x130 mm<sup>2</sup> et 110x130 mm<sup>2</sup>. La variation des dimensions des plaques provient de la forme circulaire du réacteur d'Extractive (**Figure 3-1**). Ces plaques ont été traitées pendant 5 h d'après le protocole du procédé PHYre<sup>®</sup> dans un réacteur de 10 l en utilisant les mêmes paramètres que pour le traitement des plaques de petites dimensions. Néanmoins, un problème de mise en pression est apparu en milieu de traitement, ce qui a nécessité de relancer la procédure. À la suite de ce traitement, les fibres obtenues ont pu être caractérisées par analyse thermogravimétrique.

Les plaques composites utilisant un renfort non tissé biaxial CBX 600 et une résine époxy ont pu être traitées à l'aide du procédé PHYre<sup>®</sup> (paragraphe 2.1) et analysées par ATG pour en vérifier le taux de résine résiduelle. La **Figure 3-10** montre une plaque composite CBX600 et résine époxy traitée par le procédé PHYre<sup>®</sup> d'Extractive.



Figure 3-10: Plaque CBX600/matrice époxy recyclée 5h (% de résine résiduelle =25%)

Les résultats présents dans le **Tableau 3-9** montrent le taux résiduel de résine avant et après nettoyage à l'acétone ou dans un bac à ultrason avec de l'eau.

Nom de l'échantillon	% de résine résiduelle après Nettoyage
Plaque non rincée	25,1 ± 0,8
Bac à ultrason (eau Distillée)	24,9 ± 0,4
Immersion et rinçage à l'Acétone	23,5 ± 0,7

Tableau 3-9: Analyse thermogravimétrique de composites FC/époxy recyclés 5h nettoyé et non nettoyé à l'eau

On peut observer dans le **Tableau 3-9** que le taux de résine après nettoyage est encore bien trop élevé car proche de 25%, que ce soit avant ou après nettoyage à l'acétone ou bien à l'eau avec un bac à ultrason. L'échantillon vierge possédant 30% en masse de résine, seul 16% de résine a été éliminée par le procédé. Selon les indications de la société Extractive, ces résultats témoignent d'un mauvais nettoyage des plaques après le procédé de recyclage. En effet, de nouveaux travaux devront être réalisés afin d'améliorer ce dernier traitement et de considérer ainsi un taux résiduel de résine tel qu'attendu.

Les taux résiduels trop élevés pouvant être causés par un nettoyage tardif des plaques ou bien l'arrêt de la procédure de traitement puis le redémarrage, nous avons décidé d'effectuer un deuxième essai de traitement pour cette taille de plaques composites allant de 30x130 mm<sup>2</sup> à 110x130 mm<sup>2</sup>. À la suite du traitement des échantillons, l'alignement des fibres n'a pas pu être conservé comme il est possible de le voir sur la **Figure 3-11**.



Figure 3-11: Photographie d'une plaque epoxy/fibre de carbone 100 x 130 x 2,4 mm<sup>3</sup> recyclée

Ce problème d'alignement provient du matériau car le renfort bi-axial n'est pas maintenu sur les côtés lors du traitement de thermo-solvolyse, ce qui induit un affaissement des couches et donc une perte de l'alignement. Plusieurs solutions de conservation de l'alignement ont été mises en avant comme l'utilisation de grilles maintenant les fibres de chaque côté de l'échantillon. Toutefois avant d'envisager ces techniques de maintien, nous avons souhaité vérifier le taux de résine présent dans ces plaques composites après recyclage afin de valider le procédé sur ces tailles de plaques.

Des mesures ATG ont été réalisées sur les échantillons recyclés 5 h par thermosolvolyse avant et après avoir subi un nettoyage de 30 min dans un bac à ultrasons utilisant de l'eau. Les essais ont permis d'obtenir les résultats présents dans le **Tableau 3-10** ci-dessous.

Nom de l'échantillon	% de résine résiduelle
Recyclé 5 h avant nettoyage	10,0 ± 2,7
Recyclé 5 h + nettoyage bac ultrason (eau)	9,7 ± 1,7

Tableau 3-10: Analyse thermogravimétrique de composites CBX600 / époxy recyclés 5h nettoyé et non nettoyé à l'eau (ultrasons)

On peut s'apercevoir d'une part que le taux de résine résiduel reste encore trop important car proche de 10% ce qui rend les fibres impropres à une ré-infusion mais aussi à l'emploi d'un cardage par la suite du recyclage pour un éventuel réalignement. D'autre part, le nettoyage n'a pas permis de retirer une quantité supplémentaire de résine, ce qui laisse supposer que la résine présente en surface des fibres est encore réticulée. Ces essais d'extraction des fibres n'ont pas démontré le potentiel de réutilisation des fibres ainsi traitées.

## 2.5 Conclusion de l'essai de recyclage thermochimique

Malgré tout le soin apporté à cette étude dédiée aux essais de recyclage thermochimique, il n'a pas été possible d'atteindre le critère voulu (<5% de résine résiduelle en masse sur les renforts) avec le procédé PHYre® qu'il s'agisse des matériaux de notre étude (FC/vinylester) ou bien de matériau déjà traités par la société Extrachive (FC/epoxy). Bien que ce procédé soit supposé moins agressif qu'un procédé thermique, on observe ici une perte des propriétés mécaniques de 20% de la résistance en traction du matériau. On retrouve de plus des dépôts hétérogènes en surface des fibres présentant 1% de résine résiduelle dans le meilleur des cas, ce qui soulève des interrogations quant à l'adhésion de ces fibres avec une résine dans le cas d'une seconde infusion. Les mesures de mouillabilité laisseraient supposer une faible diminution de l'adhésion entre les fibres et la résine du fait de la baisse de la composante polaire de l'énergie. Néanmoins, cela n'est qu'une hypothèse car les observations topographiques tendent à montrer que l'ensimage subsisterait par ce traitement supposé « doux ». Nous répondrons à ces interrogations dans le prochain chapitre, le but étant ici de démontrer la faisabilité du recyclage par ce procédé à l'échelle des fibres seules.

## 3 Mise en place d'un procédé de traitement thermique

Le procédé de traitement thermochimique proposé par Extrachive n'ayant pas permis l'obtention de fibres quasi exemptes de résine, nous avons décidé de développer un traitement de fibres discontinues au sein du laboratoire. Nous nous sommes également rendu compte que le retrait du fil de liage des non-tissés biaxiaux est propice à engendrer un désalignement des fibres au cours du traitement. Pour éviter ce désalignement, nous avons envisagé d'utiliser des rubans unidirectionnels non tissés.

Lors de nos recherches sur des rubans et la discontinuité des différentes fibres au sein de ces derniers, nous avons pu examiner les rubans unidirectionnels fournis par la société Schappe Techniques. La discontinuité des fibres, leur alignement ainsi que la répartition de longueurs des fibres (cf chapitre 2 « Matériaux et méthodes ») ont de fortes similitudes avec les premiers essais de rubans composés de fibres recyclées [3],[4]. Contrairement aux rubans composés de fibres recyclées, le ruban de Schappe Techniques présente un ensimage en surface des fibres ainsi qu'un liant PVA utilisé pour la fabrication du ruban. Afin de simuler un ruban recyclé, qui soit potentiellement désensimé à la suite d'un traitement chimique plus radical ou d'un

traitement thermique, nous avons donc mis en place à l'échelle du laboratoire un traitement thermique du renfort pour retirer toute matière organique de la surface de la fibre.

D'après la littérature, plusieurs procédés de désensimage existent comme l'extraction Soxhlet que l'on retrouve dans de nombreuses publications [5],[6],[7]. Toutefois, dans notre cas, nous étudions un ruban unidirectionnel de fibres de carbone discontinues. Ce ruban possède une répartition de longueur de fibres allant de 10 mm jusqu'à plus de 150 mm ce qui pose un problème quant à l'extraction chimique. Il est en effet très compliqué pour une technique de désensimage chimique de conserver l'alignement des fibres, ce qui pose un inconvénient majeur dans notre cas pour les fibres de petites longueurs comme vu auparavant dans le § 2.4.

Le traitement chimique n'étant pas adapté à notre type de renfort, nous avons choisi de mettre en place un procédé de valorisation par traitement thermique. L'une des difficultés du traitement thermique des fibres est la conservation de l'intégralité des propriétés mécaniques post-traitement. Bien que complexe, le procédé de traitement thermique des matériaux composites à fibres de carbone est utilisé par l'entreprise Gen 2 Carbon pour recycler plus de 2000 tonnes de matériaux composites à fibres de carbone par an. Afin de mettre en place ce type de valorisation, nous avons tout d'abord corrélié la littérature avec des essais d'ATG.

### 3.1 Etude de dégradation de l'ensimage et du liant par ATG

D'après la publication de Kiss et al. [8], il est possible de retirer l'ensimage d'une fibre de carbone en effectuant une montée en température sous oxygène à seulement 350°C avec un rampe de 10°C/min et un isotherme de 15 min. La première montée en température réalisée dans la littérature a été complétée par un second cycle de montée en température sous azote jusqu'à 600°C à 40°C/min, suivi d'un isotherme de 5 min pour observer la présence de résidus post-traitement (**Figure 3-12**).

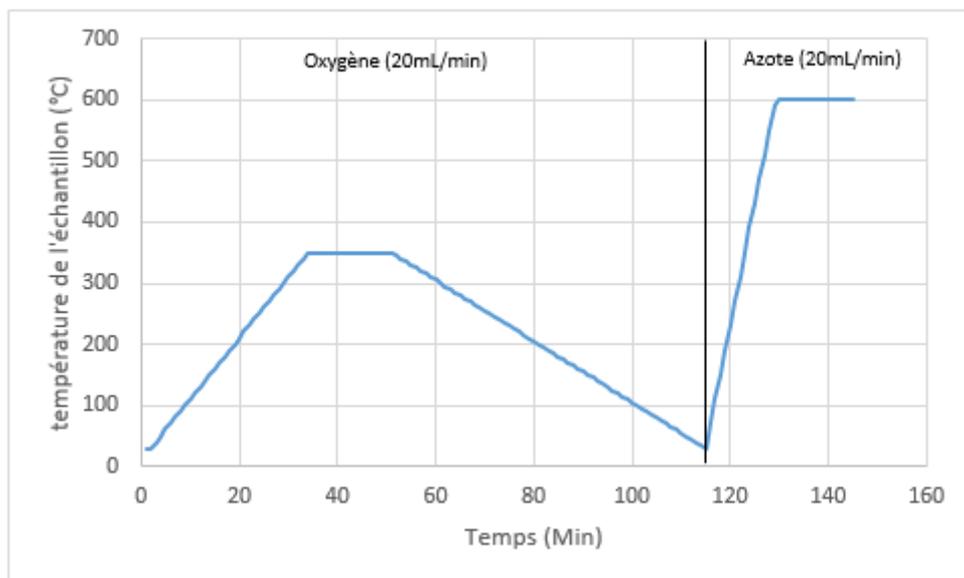


Figure 3-12: Protocole d'analyse thermogravimétrique simulant un recyclage thermique

Il a été observé qu’une température de 350°C n’est pas suffisante pour retirer l’ensemble de la matière organique à la surface de la fibre, car la seconde montée en température sous azote présente une perte de masse de l’ordre de 0,3% (**Figure 3-13**). Ces pertes de masse sont observables sur la figure représentant respectivement la perte de masse de la montée à 600°C sous azote et l’isotherme de 15 min qui s’ensuit. Cette perte de masse peut être attribuée à des résidus d’ensimage ou bien un char en surface issu de la dégradation de l’ensimage et du liant.

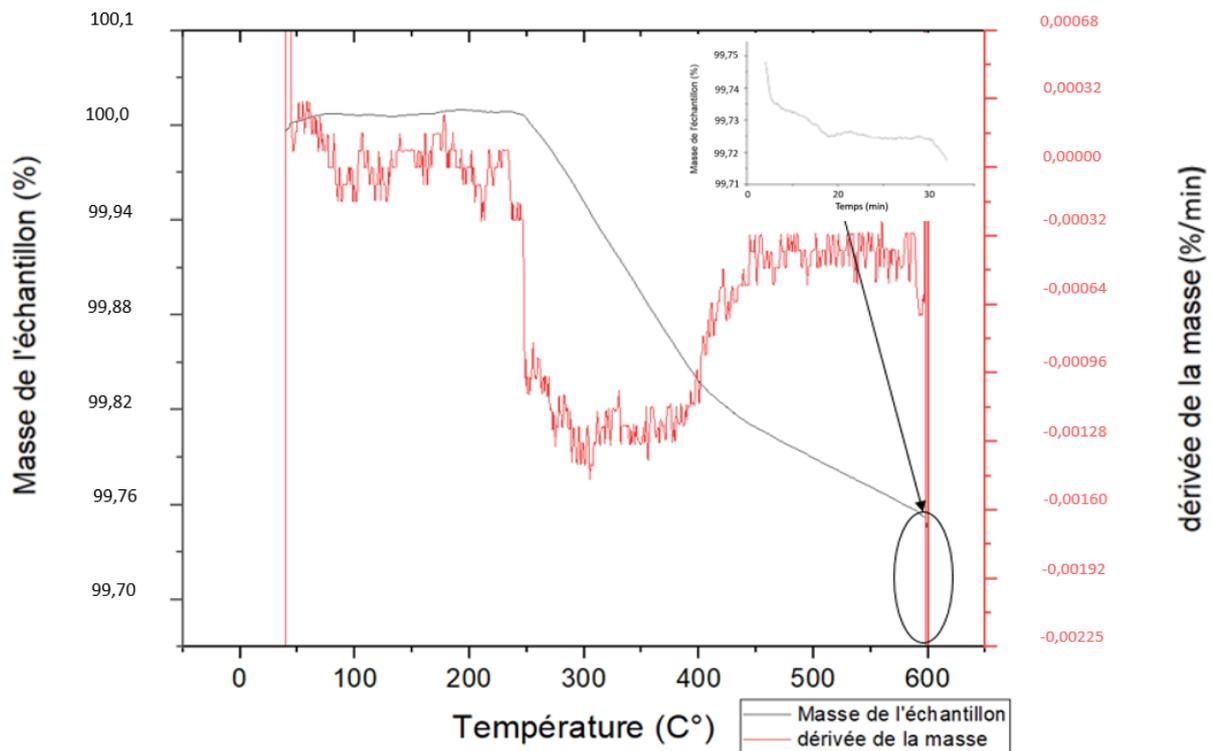


Figure 3-13: Résultats d'essai dégradation sous azote à 600°C après un traitement sous oxygène à 350°C

Par la suite, nous avons choisi d’augmenter la température d’isotherme sous atmosphère oxydante en employant le même protocole expérimental pour des températures plus élevées, ce qui a permis d’obtenir le **Tableau 3-11** mettant en évidence le pourcentage de dégradation des fibres sous 20 ml/min d’oxygène pour différentes températures avec trois essais d’ATG par température.

Température de traitement	350°C	380°C	400°C	450	500	600
% dégradé sous oxygène	0,81 ± 0,18	0,93 ± 0,12	1,00 ± 0,17	1,42 ± 0,12	1,53 ± 0,32	33,8 ± 11,0
% dégradé sous azote (600°C 15min)	0,30 ± 0,09	0,29 ± 0,08	0,35 ± 0,14	0,42 ± 0,19	0,59 ± 0,17	2,59 ± 0,51

Tableau 3-11: Résultats des essais de dégradation des fibres Schappe Techniques par traitement thermique

Les essais précédents nous indiquent que le taux maximal de liant et d’ensimage est proche de 1%. On peut donc supposer par la suite que toute dégradation de plus de 1% comprend

une dégradation de la fibre. On s'aperçoit que pour 450, 500 et 600°C, la dégradation de la fibre est présente car le taux de dégradation est supérieur à 1%.

L'utilisation de températures supérieures à 400°C semble logique, car d'après la littérature, l'ensimage, s'il est composé d'époxy, se dégrade avec trois paliers de 310, 380 et enfin 420°C [9]. Nous avons tout de même étudié la mise en place d'un traitement thermique à haute température, et ce, afin d'observer si des températures de plus de 500°C permettaient de dégrader l'ensimage en dix minutes sans détérioration des propriétés mécaniques de la fibre. On remarque qu'une température de 600°C est beaucoup trop élevée car la perte de masse de la fibre sous oxygène est de plus de 30%. Enfin, il apparaît qu'un char est présent sur tous les essais comme nous l'indique le pourcentage dégradé sous azote pour tous les échantillons.

### 3.2 Application des paramètres à un traitement thermique

Les premiers essais de traitement thermique ont été réalisés en suivant les paramètres de test appliqués pour les analyses ATG. Des différences notables entre les traitements thermiques par ATG et au four ont tout de suite pu être mises en avant. En effet, le traitement au four est beaucoup moins oxydant que celui mené à l'ATG. Cette différence s'explique par le débit de gaz car nous ne possédons pas de four avec un système d'afflux de gaz ce qui ne permet pas d'atteindre les 20 ml/min d'air employé dans les essais d'ATG. De plus, un effet de masse peut apparaître car nous avons traité des rubans de 30 cm de long, correspondant à plusieurs grammes de fibres de carbone alors que les essais d'ATG sont, quant à eux, menés sur quelques milligrammes.

Il a donc été décidé d'appliquer des traitements au four sur des isothermes égales ou supérieures à 450°C sous air de différentes durées. Nous avons réalisé des pesées des rubans avant et après traitement au four pour pouvoir observer la perte de masse, à la suite du traitement, sans devoir réaliser d'ATG (cf. **Tableau 3-12**).

Température d'essai (°C)	350	380	400	450	500	600
% dégradé	0,925	0,915	0,927	1,34	1,83	6,28
Ecart-type	0,040	0,180	0,230	0,09	0,39	3,38

Tableau 3-12: Perte de masse des rubans suite au traitement thermique au four pour une durée de 10 minutes

En parallèle des essais de dégradation thermique, nous avons mené des essais de traction sur fibres unitaires pour mesurer la conservation de propriétés mécaniques des fibres post-traitement. Il est important de rappeler que ces fibres Schappes (STS40) sont de nature différente que les fibres CBX600 étudiées précédemment, toute comparaison entre les propriétés mécaniques des fibres Schappes et CBX ne peut donc pas être effectuée.

Les résultats des essais de traction sur les fibres Schappe Vierges (UD Schappe UT) unitaires menés pour différents traitements thermiques peuvent être retrouvés dans le **Tableau 3-13** et sur la **Figure 3-14**.

Température et temps de traitement	$\sigma_{\max}$ (MPa)	E (GPa)	$\emptyset$ fibres ( $\mu\text{m}$ )	% dégradé
UD Schappe UT (Vierges)	4000 $\pm$ 1180	284 $\pm$ 18	6,5 $\pm$ 0,3	-
450°C 10 min	4180 $\pm$ 960	291 $\pm$ 20	6,4 $\pm$ 0,2	1,34 $\pm$ 0,09
450°C 30 min	3770 $\pm$ 870	287 $\pm$ 17	6,5 $\pm$ 0,4	1,43 $\pm$ 0,26
450°C 4h	3470 $\pm$ 590	271 $\pm$ 11	6,5 $\pm$ 0,2	4,33 $\pm$ 0,16
500°C 10 min	4160 $\pm$ 690	282 $\pm$ 22	6,5 $\pm$ 0,3	1,83 $\pm$ 0,39
500°C 4h	2880 $\pm$ 780	264 $\pm$ 22	6,6 $\pm$ 0,2	15,2 $\pm$ 1,56
550°C 10 min	3560 $\pm$ 610	283 $\pm$ 20	6,4 $\pm$ 0,3	1,96 $\pm$ 0,37
600°C 10 min	2660 $\pm$ 650	248 $\pm$ 60	6,5 $\pm$ 0,2	6,28 $\pm$ 3,38

Tableau 3-13: Résultats des essais de tractions sur fibre unitaire pour des fibres traitées thermiquement

Lorsque la température de traitement dépasse les 500°C, une chute de la contrainte moyenne à rupture des fibres de carbone est observée (**Figure 3-14**), et ce, en accord avec les travaux de Ma et al. pour des températures de 600°C [10]. On remarque par ailleurs que l'utilisation de temps de traitement plus longs à 450 et 500°C est à l'origine de taux de dégradation plus important et donc de perte de propriétés mécaniques des fibres. Cette diminution est d'autant plus facilement observable lorsqu'on considère les essais ayant le même temps de traitement comme sur le graphique suivant :

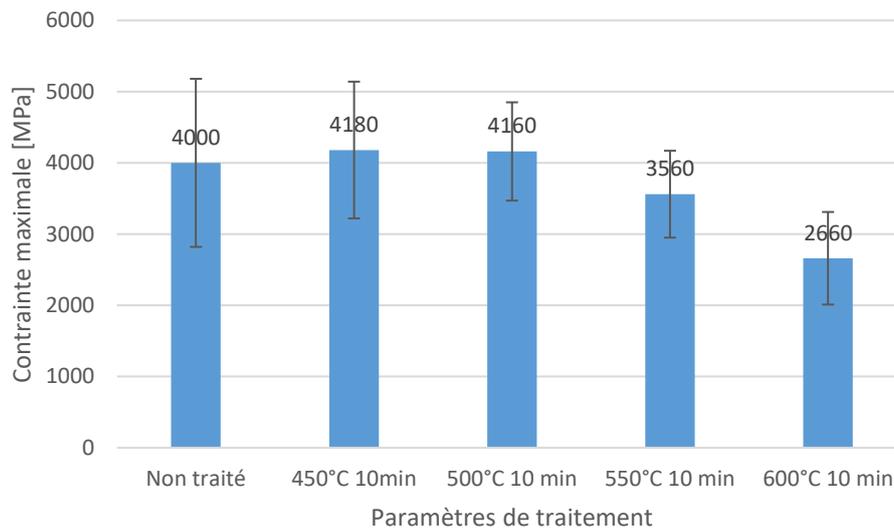


Figure 3-14: Evolution de la résistance des fibres traitées thermiquement pendant 10 minutes en fonction de la température

On remarque que la contrainte maximale, pour un temps de traitement de 10 min, est conservée jusqu'à 500°C et qu'au-delà, la fibre commence à se dégrader jusqu'à perdre un tiers de sa résistance en traction à 600°C. Le traitement influence également négativement le module de Young, car la dispersion des valeurs augmente grandement et la valeur moyenne diminue.

Les différents essais réalisés nous ont démontré que la température de 500°C est un palier à ne pas dépasser pour conserver la quasi-totalité des propriétés mécaniques de la fibre, car le taux de dégradation induit tout de même une dégradation de la fibre par oxydation. Nous avons décidé de mettre en place un traitement thermique avec une température de 450°C et pour un temps de 30 min, car ce temps paraît suffisant pour retirer l'ensimage et le liant sans trop dégrader la fibre. Ce protocole étant le plus adapté avec notre équipement pour permettre à la fois d'envisager un retrait total ou partiel de l'ensimage ainsi qu'une conservation des propriétés mécanique de la fibre.

Nous avons par la suite appliqué ce traitement thermique à l'UD continu T 700I faisant office de référence en termes de propriétés mécaniques et le **Tableau 3-14** nous montre qu'il y a bien conservation des propriétés mécaniques de la fibre de carbone.

Température et temps de traitement	$\sigma_{\max}$ (MPa)	E (GPa)	$\varnothing$ fibres ( $\mu\text{m}$ )
UD Schappe UT	4390 $\pm$ 950	296 $\pm$ 18	6,3 $\pm$ 0,2
450°C 30 min	4440 $\pm$ 1190	287 $\pm$ 21	6,4 $\pm$ 0,2

Tableau 3-14: Propriétés mécaniques et morphologiques des fibres vierges et traitées thermiquement

### 3.2.1 Observation de la surface des fibres traitées thermiquement

Les essais de retrait d'ensimage présentés précédemment nécessitent des observations minutieuses de la surface des fibres, car il est possible que des agglomérats de résine soient encore présents sur la fibre. Ces agglomérats de résine dégradés en surface de la fibre, comme nous avons pu le voir sur les clichés MEB du renfort CBX600 recyclé, peuvent être à l'origine de points de fragilité de l'adhésion fibre/matrice (**Figure 3-15** et **Figure 3-16**). Le but est ici de s'assurer que le traitement thermique est homogène sur les fibres.

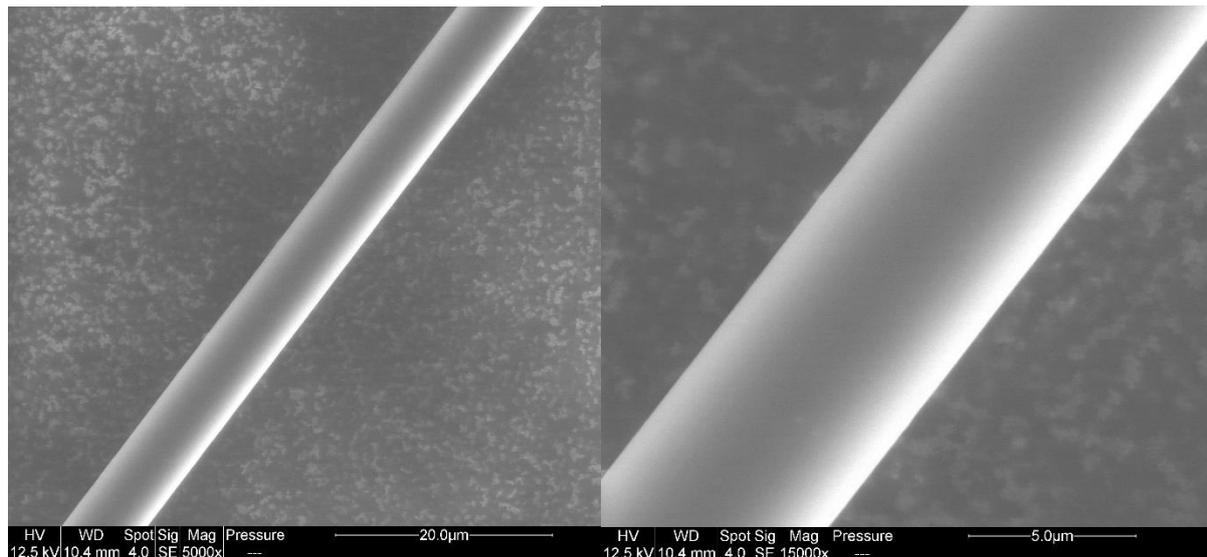


Figure 3-15: Observation de fibres de carbone UD Schappe UT avec un grossissement de 5000 et 15000.

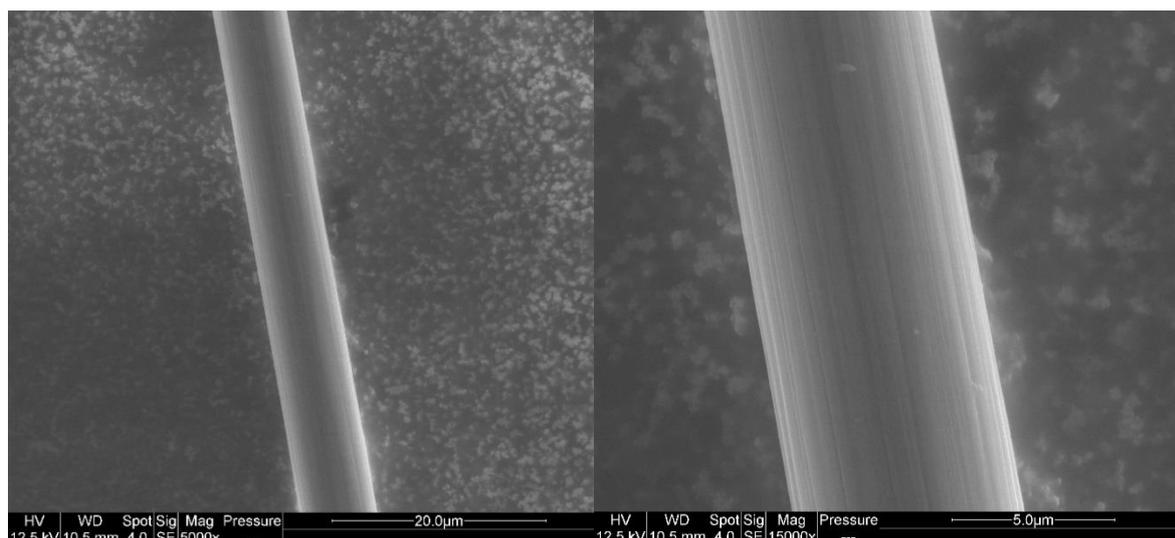


Figure 3-16: Observation de fibres de carbone UD Schappe TT avec un grossissement de 5000 et 15000.

On observe après traitement thermique des fibres une apparition de ce qui s'apparente à des rainures sur les fibres UD Schappe TT, ce que l'on peut supposer dû à un changement de topographie de surface de la fibre. Ce changement peut être causé par une disparition de l'ensimage présent sur les fibres, mais également par une oxydation de la fibre. Ces observations seront par la suite complétées par des mesures de rugosité par AFM.

### 3.2.2 Mesures de Mouillabilité

Nous avons choisi de ne représenter que les résultats de mouillabilité pour les fibres Schappe Techniques, car les fibres de l'UD T700 I n'ont pas la même référence et donc possiblement un ensimage différent ce qui rendrait toute comparaison impossible. Les résultats des essais de mesures de mouillabilité ont été rapportés dans le **Tableau 3-15**.

Nom échantillon	Eau	SR 8100 Infugreen	Diiodométhane
	Angle de contact [°]	angle de contact [°]	Angle de contact [°]
Fibres Schappe UT	51,91 ± 8,50	50,19 ± 5,50	49,94 ± 7,97
Fibres Schappe TT	61,02 ± 5,20	52,42 ± 5,10	53,94 ± 4,03

Tableau 3-15: Angles de contacts moyens pour des fibres de carbone UD Schappe UT et TT

Il apparaît que les fibres après traitement possèdent des angles de contact différents pour le diiodométhane mais surtout pour l'eau. L'angle de contact avec la résine époxy est quant à lui préservé. Il est important de noter que les différences observées pour les angles contact sont considérées comme minimales lorsque les écart-types sont pris en compte.

Les angles de contact moyen entre les fibres et les liquides précédemment mesurés ont été reportés dans l'équation d'Owens-Wendt afin de calculer l'énergie de surface de chacun des lots de fibre.

La linéarisation du tracé nous montre une très bonne adéquation entre les points et la droite, car le coefficient de détermination  $R^2$  est supérieur à 0,99 pour les deux courbes (**Figure 3-17**). Pour rappel, sur le même graphique, les courbes en trait plein noir représentent les valeurs d'angle de contact moyens et les droites en pointillées rouges les valeurs minimales et maximales.

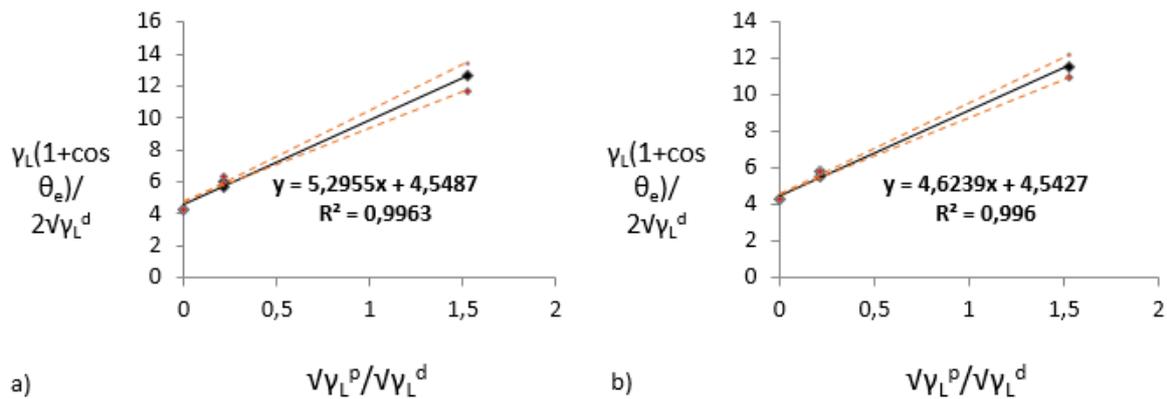


Figure 3-17: Linéarisation d'OWENS-WENDT pour des fibres UD Schappe UT (a) et TT (b).

Nom de l'échantillon	Composante polaire [mJ/m <sup>2</sup> ]	Composante dispersive [mJ/m <sup>2</sup> ]	Composante totale [mJ/m <sup>2</sup> ]
Fibres Schappe UT	27,3 ± 6,6	22,0 ± 1,5	49,3 ± 5,8
Fibres Schappe TT	20,9 ± 4	21,6 ± 1,0	42,5 ± 3,4

Tableau 3-16: Composantes d'énergie de surface calculées pour des fibres UD Schappe UT et TT.

On remarque, **Tableau 3-16**, que la composante dispersive des fibres reste identique après traitement et que celui-ci influence principalement la composante polaire. Cette différence de composante polaire induit donc une légère chute de la composante totale de la fibre traitée thermiquement. Néanmoins, il est important de noter que les écart-types montrent qu'il faut être prudent sur les conclusions de cette analyse. De plus amples études de l'interface fibre/matrice sont nécessaires pour obtenir une compréhension de l'influence de cette mouillabilité.

Lorsque l'on s'intéresse au travail d'adhésion les résultats de mesure des composantes polaires et dispersives n'étant pas significativement différentes, le travail d'adhésion est donc très proche pour les deux types de fibre (**Tableau 3-17**). Il semblerait donc que le comportement en termes de mouillabilité des fibres Schappe UT et TT soit similaire.

Nom de l'échantillon	Travail d'adhésion (mJ/m <sup>2</sup> )
Fibres Schappe UT	76,9 ± 3,8
Fibres Schappe TT	74,5 ± 2,7

Tableau 3-17: Travail d'adhésion pour des fibres UD Schappe UT et UD Schappe TT

### 3.2.3 Observation de la topographie de surface des fibres

L'observation topographique de la surface des fibres UD Schappe TT et UD Schappe UT a pu être réalisée afin d'obtenir une mesure de leurs rugosités respectives. Les images MEB ayant montré ce que l'on pourrait supposer être une augmentation de la rugosité des fibres, nous avons étudié la topographie des fibres. (**Figure 3-18** et **Figure 3-19**)

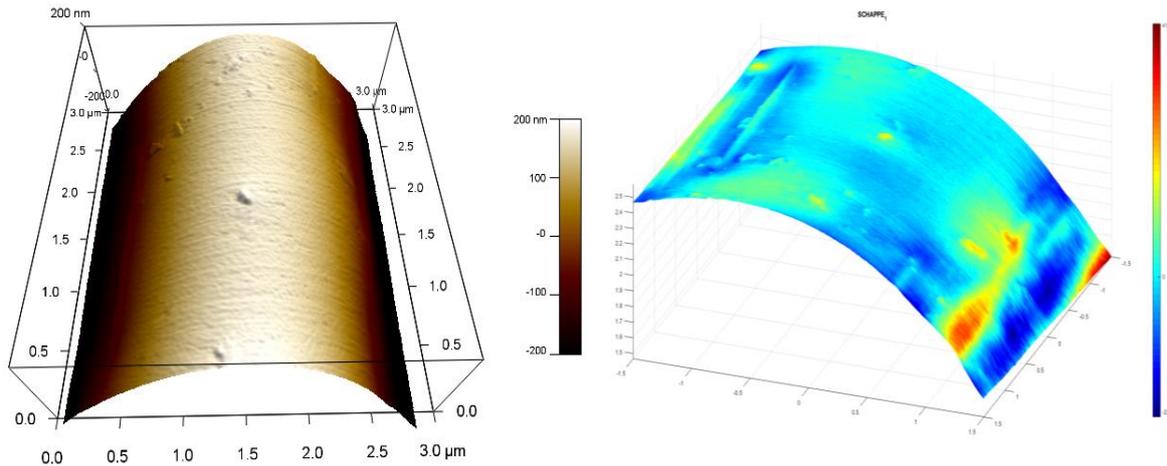


Figure 3-18: Image topographique d'une fibre UD Schappe UT

La topographie de surface des fibres UD Schappe UT montre une hétérogénéité de surface qui peut être causée par la présence d'un petit défaut présent naturellement à la surface de la fibre. Ce type de défaut a effectivement été observé sur plusieurs zones de la fibre et semble donc appartenir à la fibre elle-même.

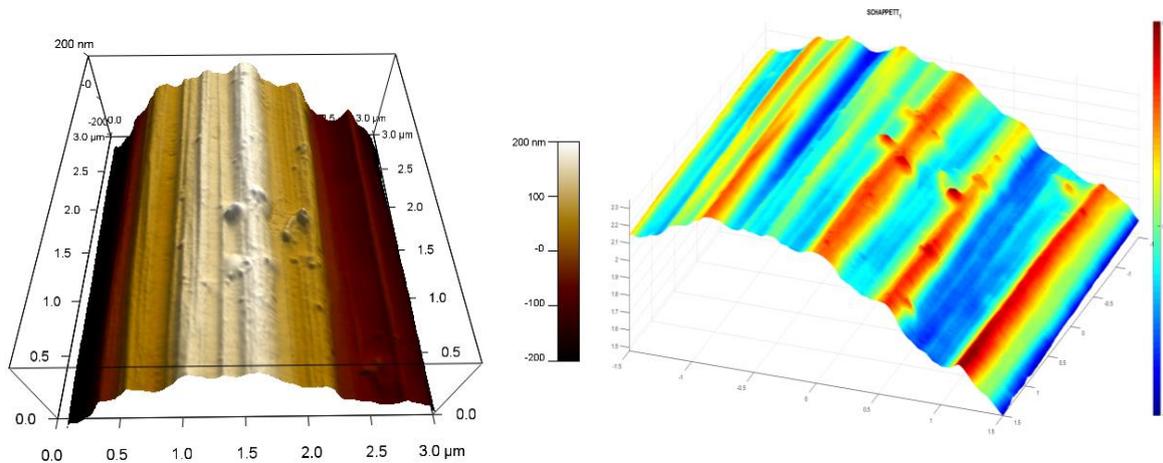


Figure 3-19: Image topographique d'une fibre UD Schappe TT

Dans le cas des fibres UD Schappe TT, on peut supposer qu'il n'y a plus d'ensimage en surface de la fibre, car l'on observe une surface cannelée avec quelques résidus que l'on peut attribuer à des défauts de surface de la fibre d'après l'image des fibres vierges. L'obtention des topographies de surface permet donc d'observer l'importance du traitement thermique sur le retrait de couche organique mais également de mesurer l'influence du traitement thermique sur l'érosion de surface de la fibre elle-même.

Les valeurs de rugosité moyenne et quadratique sont quasiment doublées après traitement thermique ( $6,4 \text{ nm} \pm 5,0$  contre  $23,4 \text{ nm} \pm 0,9$ ), ce qui montre qu'une érosion de la surface est bien réalisée. Cette érosion peut correspondre soit à un retrait de l'ensimage, soit à un retrait de l'ensimage et une attaque de la fibre de carbone. Enfin, les variations de rugosité observées

sur les échantillons (**Tableau 3-18**), dépendent fortement des défauts majeurs présents sur l'échantillon comme l'indiquent les écarts-types de hauteur de crête maximale. En effet, une analyse de fibre UD Schappe UT a présenté un gros défaut, soit de fibre, soit de résine résiduelle, ce qui augmente considérablement les mesures de rugosités. Il apparaît primordial de réaliser des mesures sur plusieurs fibres pour obtenir des valeurs de rugosités cohérentes, toutefois, nous n'avons pas pu réaliser plus de mesure dans ces travaux par manque de temps.

Nom de l'échantillon	Rq (nm)	Hauteur de crête max (nm)
UD Schappe UT n°1	6,4	41,2
UD Schappe UT n°2	15,2	125,2
UD Schappe TT n°1	23,8	68,5
UD Schappe TT n°2	22,4	74,1

Tableau 3-18: Valeurs de rugosités et crête maximale pour deux mesures AFM sur des fibres UD Schappe UT et TT

### 3.3 Conclusion de l'essai de traitement thermique

Les analyses thermogravimétriques combinées à des essais de dégradation de la résine et du liant au four ont permis de développer un protocole de désensimage des fibres. Ces fibres, traitées à 450°C pendant 30 min sous air, présentent l'avantage d'avoir conservé la quasi-totalité de leurs propriétés mécaniques (résistance à rupture et module de Young). Les observations au MEB ont permis de mettre en avant une apparition de cannelures à la surface de la fibre UD Schappe TT.

A une échelle plus fine et notamment en termes de mouillabilité des différences ont été observées après traitement. Il semblerait que la fibre traitée possède une composante polaire d'énergie de surface plus faible conduisant à une diminution de l'énergie adhésion entre la fibre et la matrice. Cette perte d'adhésion pourrait se traduire par de moins bonnes propriétés mécaniques de matériaux composites utilisant des fibres recyclées. Cette hypothèse semble renforcée par l'analyse topographique effectuée par MEB et par AFM des fibres UD Schappe TT où est observée une surface parfaitement cannelée laissant supposer un retrait complet ou partiel de l'ensimage.

Toutefois, il faut prendre en compte que cette surface de fibre traitée semble présenter une rugosité plus importante que les fibres vierges et qu'une augmentation de rugosité peut aussi être à l'origine d'une amélioration de l'adhésion entre les fibres de carbone et la matrice (cf. *chapitre 1 – paragraphe 1.1.6*).

## 4 Discussion

La seule valorisation chimique par thermo solvolysé (méthode par dissolution chimique en présence d'acides) ne semble pas être complètement adaptée à nos matériaux, car d'une part la quantité résiduelle de résine de la majorité des tests effectués est élevée (supérieure à 10%), et d'autre part, une chute importante de la résistance en traction des fibres de l'ordre de 20% est observée. Bien que ce procédé soit considéré comme moins impactant pour les propriétés mécaniques des fibres, on s'aperçoit ici qu'il est difficile de retirer toute la résine en surface des fibres sans dégrader les propriétés mécaniques de cette dernière. De plus, le

système mis en place par Extracthive, fonctionnant sans convection, semble difficilement applicable à nos plaques composites Epoxy/fibres de carbone malgré plusieurs propositions de techniques de nettoyage employées de la part de l'industriel après un traitement de 5 h.

Une problématique soulevée par l'essai de recyclage chimique en réacteur est le maintien de l'alignement des fibres. Les procédés de réalignement de fibres étant à un stade expérimental (cf. Chapitre 1 - paragraphe 1.5), il nous a semblé plus facile d'envisager un maintien de l'alignement des renforts biaxiaux sous forme de plaques dans le réacteur. Toutefois, cette technique de maintien n'a pas pu être essayée, car les derniers essais de recyclage présentaient des taux de résine résiduelle beaucoup trop importants pour envisager d'autres essais. Il sera donc important par la suite, si des prochains essais de recyclage thermochimique devaient être réalisés, de s'assurer d'une part, du maintien de l'alignement des renforts, et d'autre part, que les paramètres du procédé de recyclage sont bien adaptés pour retirer les 30% en masse de résine présents dans les composites.

L'utilisation par la suite d'un ruban discontinu et d'un traitement thermique nous a permis d'éviter les problèmes de résidu et d'alignement rencontrés dans le premier essai de recyclage. L'emploi d'un four est préférable pour le maintien des couches de renfort à plat et donc leur alignement, contrairement au réacteur vertical d'Extracthive. Les différents essais menés ont démontré qu'un seuil de température de 500°C sous oxygène ne devait pas être dépassé. Nous savons qu'il est possible d'employer des traitements thermiques à atmosphère inerte pour faire une pré-dégradation de la résine, et ensuite, réaliser un traitement oxydant afin de retirer les éventuels résidus présents en surface des fibres. Toutefois, ne possédant pas de fours adaptés à ce type de traitement, nous avons mis en place un protocole de traitement sous oxygène simplifié.

Ce protocole nous a permis de produire des fibres discontinues simulant des fibres recyclées et semble adapté au traitement des fibres, car on observe une conservation quasi-totale de la résistance en traction des fibres. De plus, la topographie laisse supposer un retrait de l'ensimage et du liant présent auparavant sur la surface des fibres. Néanmoins, il aurait été intéressant de réaliser des caractérisations chimiques telles qu'une analyse de surface XPS à la surface des fibres pour s'assurer de ce retrait en termes d'orbitales moléculaires et de teneur en O et C présentes.

Les différentes caractérisations menées sur l'ensemble des fibres vierges et recyclées mettent en lumière des différences plus ou moins marquées selon le type d'essai réalisé. Ces différences soulèvent des questions quant à l'adhésion entre les fibres et la matrice. Dans le cas des fibres traitées thermochimiquement, on peut s'attendre à une chute de l'adhésion car, d'une part, on observe des dépôts en surface de la fibre ainsi que, d'autre part, des pertes de propriétés mécaniques, mais également la topographie de surface, ne démontre pas un retrait de l'ensimage et une augmentation des rugosités importante.

En ce qui concerne les fibres traitées thermiquement, il est plus complexe d'estimer l'influence du traitement sur la surface des fibres même si la diminution de l'énergie de surface laisse supposer une baisse de l'adhésion entre les fibres et la matrice.

Les résultats des différentes caractérisations mises en place à l'échelle de la fibre sont des indications que nous prendrons en compte pour mieux comprendre le comportement du matériau analysé dans le chapitre 4 consacré à l'étude de l'influence d'un procédé de recyclage sur les propriétés du matériau composite.

## 5 Conclusion du chapitre 3

Des essais de recyclage de composites à matrice organique thermodurcissable ont été mis en place selon deux techniques utilisables industriellement. Dans un premier temps, une collaboration avec l'entreprise Extracthive a permis d'employer un procédé thermochimique basé sur de la dissolution sélective de la résine pour éliminer la résine du matériau composite. Ce procédé, considéré comme peu agressif pour les fibres, n'a pour l'instant pas démontré une efficacité de retrait suffisante pour être employé dans ces travaux de thèse. En effet, les taux de résine résiduels de plus de 10% en masse, à la suite du recyclage chimique par dissolution acide, sont encore trop élevés pour envisager un réalignement des fibres ou une ré-infusion. Il a également été démontré que les fibres traitées par ce procédé présentaient une hétérogénéité de surface à l'origine de potentiels problèmes d'adhésion entre la fibre et la résine. De plus, les fibres obtenues avec des taux de résine résiduels (d'environ 1% en masse) présentent une perte de résistance de traction de près de 20%. Afin de pouvoir être employé sur les matériaux étudiés dans ces travaux de thèse, ce procédé thermochimique devra être optimisé, et pour cette raison, nous avons décidé de changer de type de traitement de valorisation matière en travaillant sur un traitement thermique des composites.

Dans cette nouvelle optique de recyclage, un traitement thermique de fibres de carbone vierges a été développé à une échelle de laboratoire. Nous nous sommes ici intéressés directement à un ruban unidirectionnel de fibres de carbone discontinues s'approchant de ce qui pourrait exister sur le marché des fibres de carbone recyclées et réalignées. Le traitement thermique développé a consisté à exposer la fibre ensimée industriellement à une atmosphère oxydante pendant une période de 30 min à 450°C. De nombreux essais préalables de traitement thermique ont été menés afin de ne pas dégrader la fibre. L'optimisation des paramètres de traitement thermique a permis d'obtenir une fibre avec des paramètres de mouillabilité, mais également une résistance en traction de la fibre unitaire, proches de ceux de la fibre vierge. Contrairement aux essais de recyclage thermochimique, le traitement thermique mis en place semble avoir retiré la majorité de l'ensimage et du liant présent à la surface des fibres, comme l'ont montrées les images de topographie de surface.

Enfin les résultats des caractérisations laissent supposer pour les deux traitements une influence négative sur l'adhésion entre la fibre et la matrice, ce que nous chercherons à étudier lors du prochain chapitre.

## 6 Bibliographie du Chapitre 3

- [1] V. A. de Oliveira and F. Goettmann, "High quality carbon fibers from end-of-life fiber reinforced plastics - A new recycling technology," *ECCM 2018 - 18th Eur. Conf. Compos. Mater.*, no. June, pp. 24–28, 2019.
- [2] Y. Luo, Y. Zhao, Y. Duan, and S. Du, "Surface and wettability property analysis of CCF300 carbon fibers with different sizing or without sizing," *Mater. Des.*, vol. 32, no. 2, pp. 941–946, 2011, doi: 10.1016/j.matdes.2010.08.004.
- [3] H. Yu, K. D. Potter, and M. R. Wisnom, "A novel manufacturing method for aligned discontinuous fibre composites (High Performance-Discontinuous Fibre method)," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 65, pp. 175–185, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.compositesa.2014.06.005.
- [4] O. Mantoux, A. Max, D. Gillet, G. Cazaurang, "Réalisation de pièces structurales de technicité croissante pour le nautisme de compétition à partir de fibres de carbone recyclées," in *21ème Journées Nationales sur les Composites, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (ENSAM), Juillet 2019, Bordeaux, France*.
- [5] L. T. Weng *et al.*, "Sizing removal and functionalization of the carbon fiber surface studied by combined TOF SIMS and XPS," *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 9, no. 7, pp. 859–871, 1995, doi: 10.1163/156856195X00743.
- [6] H. N. Petersen, Y. Kusano, P. Brøndsted, and K. Almdal, "The influence of removing sizing on strength and stiffness of conventional and high modulus E-glass fibres," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 139, no. 1, 2016, doi: 10.1088/1757-899X/139/1/012040.
- [7] D. J. Eyckens *et al.*, "Covalent sizing surface modification as a route to improved interfacial adhesion in carbon fibre-epoxy composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 140, no. August 2020, 2021, doi: 10.1016/j.compositesa.2020.106147.
- [8] P. Kiss, J. Glinz, W. Stadlbauer, C. Burgstaller, and V. M. Archodoulaki, "The effect of thermally desized carbon fibre reinforcement on the flexural and impact properties of PA6, PPS and PEEK composite laminates: A comparative study," *Compos. Part B Eng.*, vol. 215, no. January, p. 108844, 2021, doi: 10.1016/j.compositesb.2021.108844.
- [9] N. Rose, M. Le Bras, R. Delobel, B. Costes, and Y. Henry, "Thermal oxidative degradation of an epoxy resin," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 42, no. 3, pp. 307–316, 1993, doi: 10.1016/0141-3910(93)90226-9.
- [10] C. Ma, D. Sánchez-Rodríguez, and T. Kamo, "Influence of thermal treatment on the properties of carbon fiber reinforced plastics under various conditions," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 178, 2020, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109199.

# Chapitre 4 Evaluation des propriétés mécaniques et adhésives de matériaux composites recyclés

<b>Chapitre 4 Evaluation des propriétés mécaniques et adhésives de matériaux composites recyclés .....</b>	<b>126</b>
1 Introduction.....	127
2 Evaluation du comportement mécanique des fibres recyclées thermochimiquement (procédé PHYre®).....	128
2.1 Analyse statistique de Weibull des fibres traitées thermochimiquement.....	128
2.2 Caractérisation de l'adhésion interfaciale par cisaillement .....	134
2.3 Conclusion sur le procédé PHYre® .....	135
3 Evaluation du comportement mécanique de fibres traitées thermiquement à l'échelle des fibres et du composite reformulé .....	136
3.1 Application du modèle de Weibull .....	136
3.2 Caractérisation de l'adhésion interfaciale par cisaillement .....	139
3.3 Traction sur matériaux composites.....	140
3.4 Observation des faciès de rupture .....	145
3.5 Observation de surfaces polies au MEB .....	146
3.6 Mise en place d'essais de flexion rapprochée.....	147
3.7 Conclusion sur les essais de recyclage par traitement thermique .....	151
4 Discussion.....	151
5 Conclusion du chapitre 4.....	154
6 Bibliographie du chapitre 4 .....	156

## **1 Introduction**

Les matériaux composites utilisant des fibres de carbone sont actuellement employés dans de très nombreux domaines en raison de leurs hautes propriétés mécaniques apparentes et de leurs bonnes résistances à la corrosion [1]. Les propriétés d'un matériau composite dépendent essentiellement de la nature et de la qualité du renfort choisi, de son orientation, mais aussi de son taux de renfort. La matrice, quant à elle, assure la conservation de l'empilement et de l'orientation des plis. Elle permet également le transfert des contraintes entre fibres au travers des interfaces, et protège aussi ces dernières des agressions extérieures. Comme présenté dans le chapitre 1 consacré à l'état de l'art de la relation structure/propriétés des composites renforcés fibres de carbone, il existe de nombreuses possibilités pour obtenir des fibres recyclées mais avec une baisse plus ou moins significative de leurs propriétés mécaniques. Cette baisse dépend beaucoup du type de valorisation matière retenu (notamment par recyclage chimique). La seconde difficulté rencontrée lors de ces étapes de traitement est le réalignement du renfort fibreux. Des techniques de réalignement existent à l'échelle du laboratoire, mais ne permettent pas d'atteindre des taux de renforts au-delà de 60% en masse dans un matériau composite ce qui induit des pertes en termes de résistance mécanique (traction, cisaillement, etc.) non négligeables. Nous chercherons donc dans ces travaux à étudier la remise en œuvre d'un matériau en conservant son alignement ainsi qu'un taux de renfort élevé (supérieur à 60% en masse).

Dans la partie précédente, nous avons discuté d'un mode de recyclage disponible sur le marché ainsi que d'un traitement développé en interne, ayant permis l'obtention de fibres recyclées quasi-exemptes de matières organiques. Nous allons tout d'abord discuter de la valeur de contrainte à rupture des fibres vierges et recyclées par thermo-solvolyse, issues d'un non-tissé bi-axial CBX600, en utilisant un modèle statistique de Weibull. Par la suite, nous analyserons l'influence du traitement de la thermo-solvolyse sur l'adhésion de fibres discontinues avec la résine époxy en mettant en œuvre un essai de déchaussement de goutte (IFSS).

Dans un second temps, nous appliquerons le modèle statistique de Weibull pour des fibres vierges et des fibres traitées thermiquement issues de rubans composés de fibres discontinues fournis par Schappe Techniques. Pour rappel, ce traitement de fibres de carbone discontinues simule un recyclage pour des fibres alignées et découpées à des longueurs variables. Nous réaliserons également des essais de déchaussement de goutte pour évaluer l'adhésion fibre/matrice avant de réaliser des caractérisations mécaniques à l'échelle du matériau composite. L'objectif pour ces fibres traitées thermiquement est de pouvoir utiliser les différences entre les fibres de carbone vierges et traitées thermiquement présentées dans le chapitre précédent, pour mieux comprendre d'éventuelles variations de propriétés mécaniques à l'échelle du matériau composite.

## **2 Evaluation du comportement mécanique des fibres recyclées thermochimiquement (procédé PHYre®)**

Lors du chapitre précédent, nous avons présenté une technique de recyclage thermochimique employant un mélange d'acide à 180°C et une pression de 11 bars ainsi que son influence sur les propriétés des fibres de carbone ainsi obtenues. Les différences observées entre des fibres traitées et vierges sont plus ou moins importantes selon le type de caractérisation mise en place (mouillabilité, traction sur fibres unitaires, IFSS, etc.). Néanmoins, pour comprendre pleinement l'impact du traitement des fibres sur le comportement du matériau composite, il est primordial de caractériser l'adhésion entre les fibres et la matrice. N'ayant pas pu obtenir de fibres recyclées de longueur supérieure à 30 mm ainsi qu'un alignement conservé, nous avons décidé de caractériser l'adhésion par des essais de déchaussement de goutte. Préalablement à ces essais, nous présenterons une analyse probabiliste de nos résultats de traction sur fibres par le modèle de Weibull.

### **2.1 Analyse statistique de Weibull des fibres traitées thermochimiquement**

Bien que les fibres traitées par l'entreprise Extractive aient montré un taux de résine trop important ou une forte baisse de résistance en traction lorsque le taux résiduel de résine devenait intéressant, nous avons souhaité appliquer une approche statistique à nos résultats afin d'expliquer les écarts-types importants obtenus lors des essais de traction sur fibres unitaires. Ces écarts soulèvent une question de représentativité de la valeur de moyenne de résistance maximale en traction à des fins de comparaison avec les autres traitements de fibres effectués dans cette étude. Parmi les approches probabilistes de rupture utilisées, nous avons choisi d'appliquer celle de Weibull.

#### **2.1.1 Présentation du modèle de Weibull**

Lorsque l'on s'intéresse aux performances mécaniques telles que la résistance en traction ou le module d'élasticité d'un matériau, la majorité des performances du matériau composite provient des performances du renfort employé. Afin de caractériser ce renfort, les techniques de caractérisation mises en place par les équipes de recherche peuvent être nombreuses. La résistance des fibres unitaires à un essai de traction fait partie de ces techniques. Il s'agit d'un facteur d'autant plus intéressant qu'il permet d'estimer à terme la résistance en traction pour un matériau composite employant ces fibres sous la forme continue (théorie des stratifiés).

Comme nous avons pu le voir les résultats d'essais de traction présentent des écarts-types importants, ces fibres pouvant présenter des défauts de structure causés à la fois par la production et la manutention des fibres. Le modèle statistique de Weibull estimant la résistance des fibres est communément associée à la théorie du maillon le plus faible ce qui signifie que la rupture complète se produira sur le premier défaut activé [2]. La présence de défauts dans les fibres inorganiques telle que la fibre de carbone induit une distribution de valeurs de contrainte à rupture.

La théorie de Weibull repose sur l'hypothèse que la rupture des fibres en fonction de la contrainte appliquée est causée par un type de défaut qui peut être positionné sur toute la

longueur de la fibre. L'hypothèse précédente permet d'utiliser des équations reliant la probabilité de rupture  $P_f$  à la contrainte subie par l'échantillon ( $\sigma$ ) pour un volume  $V$  sollicité à cette contrainte lors d'un essai de traction sur fibre unitaire. L'**Équation 4-1** donne la densité d'activation  $d_a$  des défauts pour la sollicitation appliquée. Deux paramètres importants apparaissent aussi dans cette équation : le paramètre de forme  $m$ , aussi appelé module de Weibull, et le paramètre d'échelle noté  $\lambda$  (**Équation 4-2**).

$$d_a = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \quad \text{Équation 4-1}$$

$$\lambda = \sigma_0 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{1/m} \quad \text{Équation 4-2}$$

Si l'on prend en compte la loi de Poisson on peut écrire la loi de probabilité de rupture des fibres suivante :

$$P_f = 1 - e^{-(\sigma/\lambda)^m} = 1 - \exp\left(-\frac{V}{V_0} \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m\right) \quad \text{Équation 4-3}$$

Dans la littérature, l'équipe de Zinck et al [3] a utilisé différentes longueurs de jauges, et donc de volume effectif  $V$ , pour mesurer le module de Weibull de plusieurs fibres de verre. Pour une même longueur de jauge testée, l'équation précédente devient :

$$\ln(-\ln(1 - P_f)) = m \ln(\sigma) - m \ln(\lambda) \quad \text{Équation 4-4}$$

Il arrive parfois que les résultats expérimentaux ne suivent pas une loi normale à cause de différents modes de rupture de la fibre. Pour diminuer ces écarts avec la courbe normale des modèles multimodaux existent dans la littérature [4][5]. Cependant, nous utiliserons ici un modèle supposant un seul mode de rupture des fibres.

### 2.1.2 Application du modèle de Weibull

Le choix de l'utilisation d'un modèle de Weibull permet, dans notre étude, d'avoir une représentation graphique de la répartition statistique des ruptures des fibres de carbone quelle que soit leur nature (vierge ou recyclée). L'analyse de cette représentation graphique prodigue un complément d'informations en affichant l'écart des points expérimentaux avec une courbe de répartition normale théorique.

Dans le but de diminuer les écarts avec une distribution normale théorique employée par le modèle nous avons utilisé un solveur GRG que l'on peut observer sur la **Figure 4-1** pour des fibres unitaires de carbone issues du renfort non-tissé bi-axial CBX600. Afin d'obtenir une cohérence dans l'observation des résultats, le module de Weibull doit être employé pour un nombre d'échantillons suffisant. Nous avons défini que le nombre minimal d'essais de traction sur fibre unitaire pour un lot devait être d'au moins 20 afin de rendre l'analyse de Weibull exploitable.

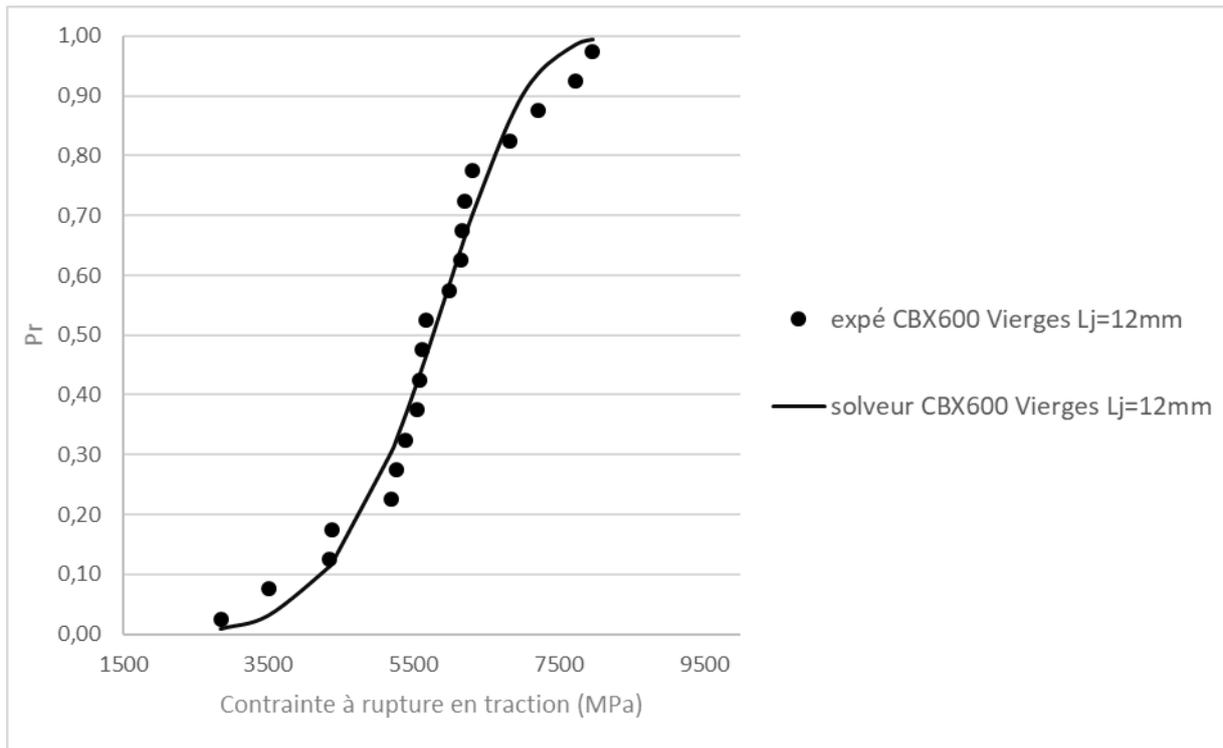


Figure 4-1: Courbe de répartition des ruptures pour un lot de fibres de carbone CBX 600 vierges

Dans un premier temps, il convient de vérifier la validité du modèle de Weibull pour ces fibres CBX600. Pour cela des mesures du module de Weibull  $m$  doivent être mises en place pour un même type de fibre avec deux longueurs de jauge, soit différents volumes effectifs (**Figure 4-2** et **Figure 4-3**).

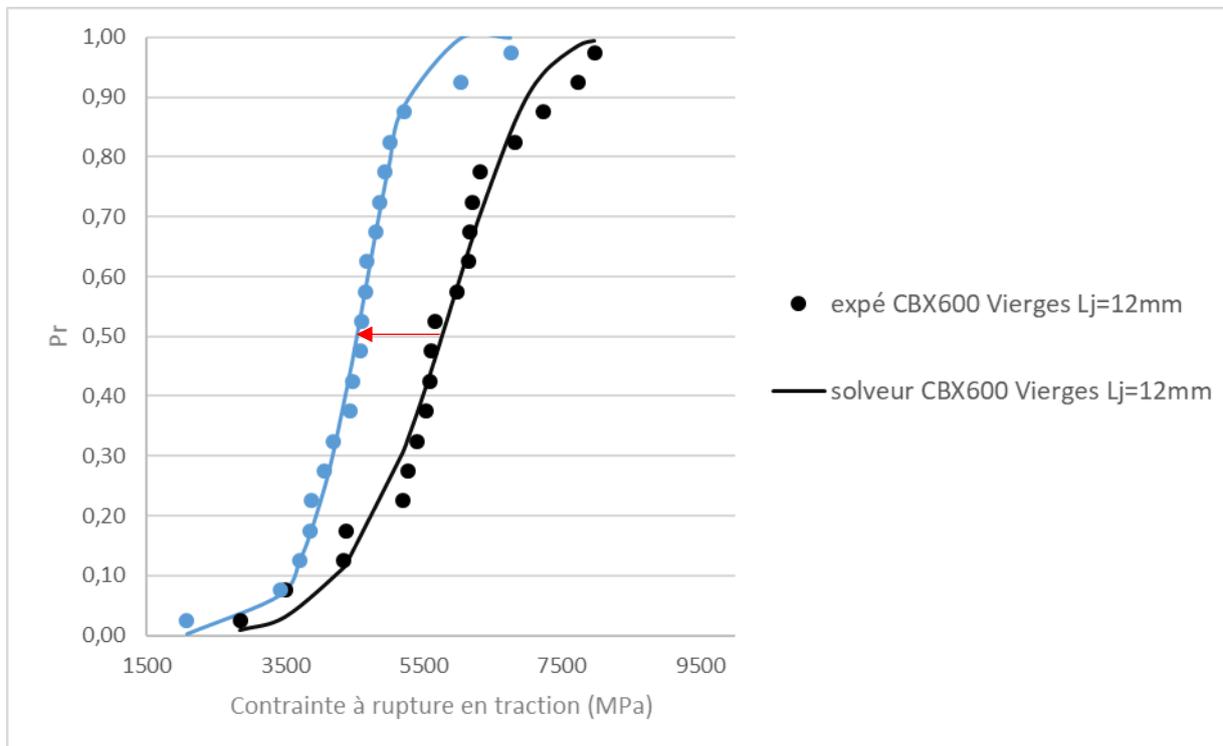


Figure 4-2: Impact du changement de longueur de jauge sur la statistique de Weibull des fibres CBX600 vierges.

Longueur de jauge	$\sigma_{\text{expé}}$ (MPa)	$\sigma_{0,5}$ (MPa)	m
12 mm	5700 ± 1200	5770 ± 290	6,2
30 mm	4500 ± 960	4580 ± 390	8,2

Tableau 4-1: Mesure de contraintes à rupture et de module de Weibull pour des fibres CBX600 vierges

Dans un premier temps, on remarque que nous avons bien une dispersion normale car les valeurs de  $\sigma_{\text{expé}}$  sont très proches de  $\sigma_{0,5}$  pour chaque longueur de jauge. Par la suite, on observe pour les fibres vierges (**Figure 4-2 et Tableau 4-1**) que l'augmentation de la longueur des fibres entraîne une baisse de l'ensemble des contraintes à rupture avec 5700 MPa pour 12 mm de jauge contre 4500 MPa pour 30mm. Cette baisse est expliquée par la présence d'un plus grand volume d'échantillon et donc de plus de défauts présents le long des fibres pour la longueur de jauge de 30 mm comparée à celle de 12 mm. La baisse de la contrainte à  $P_r=0,5$  s'accompagne également d'une augmentation du module de Weibull  $m$ , attestant d'une diminution de la dispersion des contraintes à rupture. Cet aspect est pour autant, non attendu puisque selon cette théorie, le module de Weibull constitue le seul paramètre intrinsèque au matériau, la contrainte de rupture moyenne étant dépendante du volume effectivement sollicité : cette grandeur mécanique reste alors une variable non intrinsèque du matériau.

Lorsqu'on s'intéresse aux fibres recyclées par procédé de thermo-solvolyse, on observe que pour chacune des deux longueurs de jauge, la contrainte à rupture a tendance à diminuer ce qui montre que nous avons bien une influence du volume effectif. (**Figure 4-3 et Tableau 4-2**).

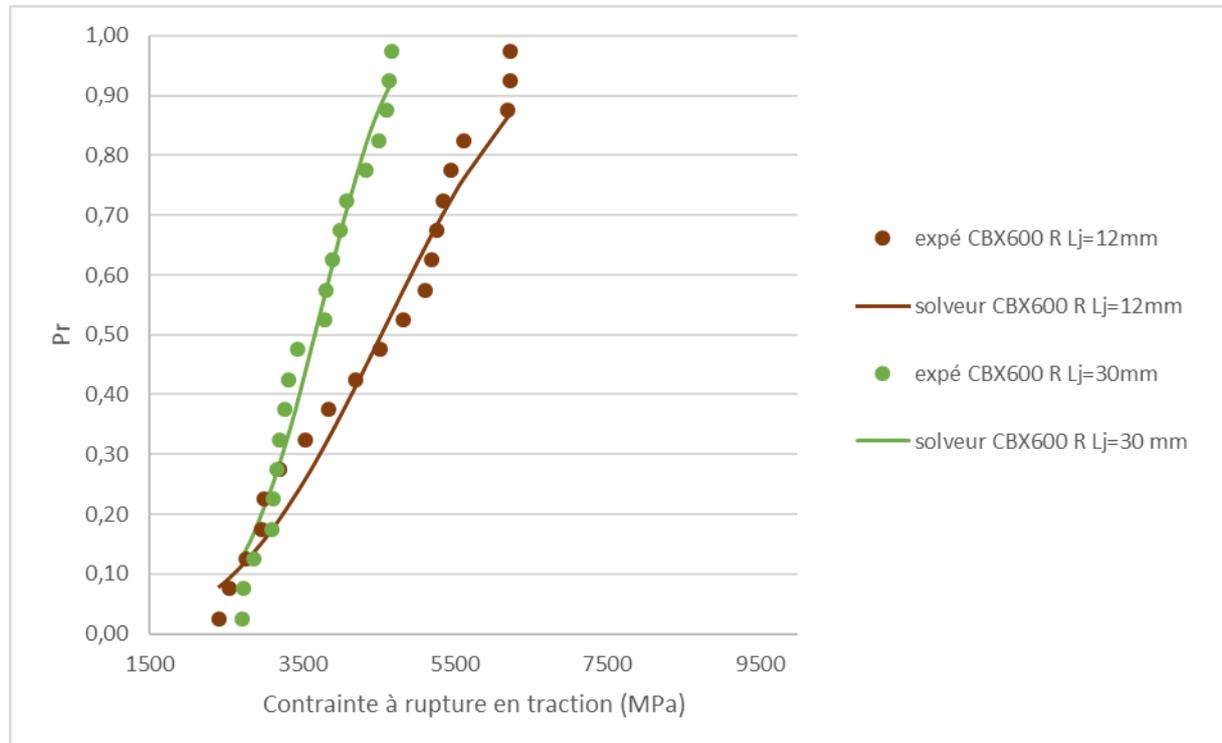


Figure 4-3: Impact du changement de longueur de jauge sur la statistique de Weibull des fibres CBX600 recyclées.

Longueur de jauge ( $L_j$ )	$\sigma_{\text{expé}}$ (MPa)	$\sigma_{0,5}$ (MPa)	m
12 mm	4420 ± 1300	4450 ± 376	3,4
30 mm	3660 ± 660	3663 ± 220	5,4

Tableau 4-2: Mesure de contraintes à rupture et de module de Weibull pour des fibres CBX600 recyclées

Ainsi, les essais pour différentes longueurs de jauge ( $L_j$ ) nous ont montré une grande variabilité des résultats d'essais de traction pour les fibres vierges et recyclées. Pour plus de réalisme, nous avons imposé un module de Weibull unique sur les deux longueurs de jauge (12 mm et 30 mm), ce pour chaque série de fibres vierges ou recyclées (Tableau 4-3). Pour le CBX600 vierge (CBX600 V), l'optimisation du modèle de Weibull est tracée sur la Figure 4-4. Pour le CBX600 recyclé (CBX600 R), la représentation des points obtenus sur la Figure 4-4 pour les deux longueurs de jauge témoigne de deux aspects phénoménologiques pour la classe à 12 mm : d'une part des points de contrainte plus faible que pour la série à 30 mm et d'autre part une rupture de pente indiquant une bimodalité de rupture. Sans plus d'explication sur les ruptures à faible contrainte pour cette série à 12 mm, il peut être opéré la même optimisation que précédemment sur les deux séries en retirant les points non attendus.

Nom de l'échantillon	$m_{L_j=12\text{mm}}$	$m_{L_j=30\text{mm}}$	$m_{L_j \text{ optimisé}}$
CBX600 vierges	6,2	8,2	7,3
CBX600 recyclées	3,4	6,1	7,0

Tableau 4-3: Résultats de mesure des modules de Weibull avant et après optimisation sur deux longueurs de jauge pour des fibres CBX600 vierges et recyclées

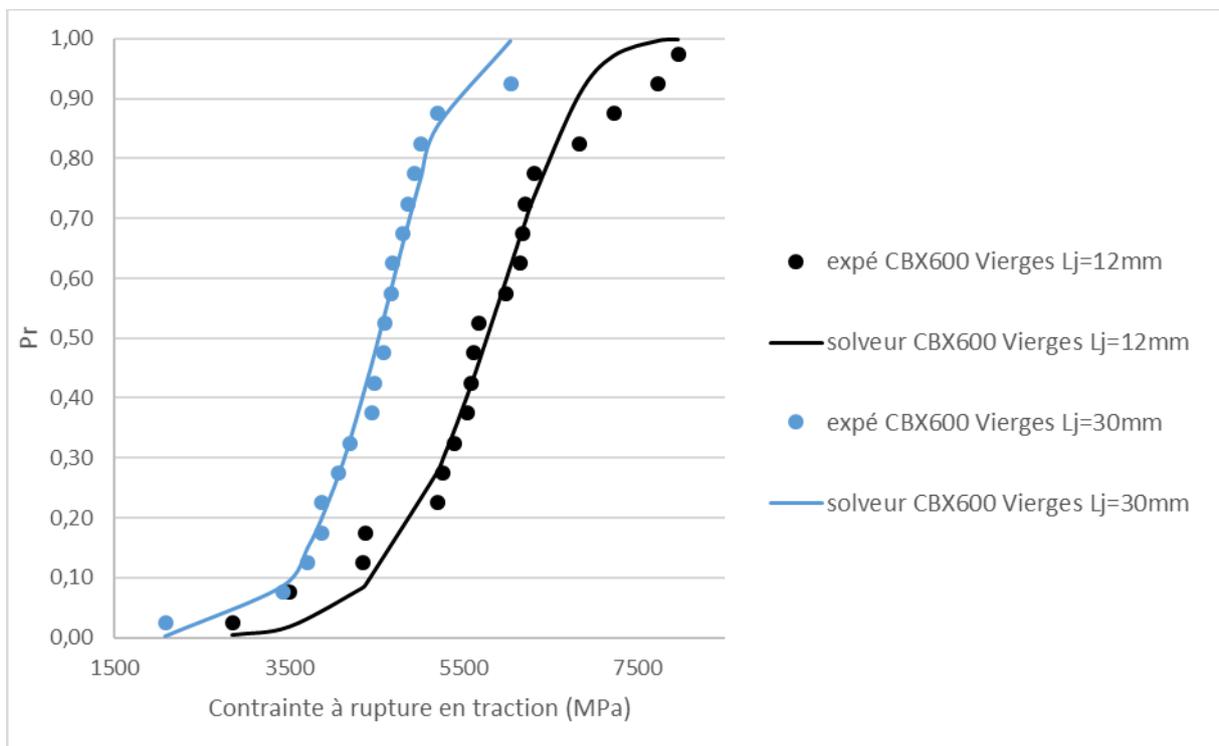


Figure 4-4: Représentation graphique des valeurs expérimentales et de l'optimisation du solveur avec deux longueurs de jauge pour des fibres CBX600 vierges

Cette optimisation pour les deux séries rend compte d'une valeur de module de Weibull unique et des écarts faibles entre les courbes issues du solveur et les points expérimentaux supposés valides, ce qui nous permet de mettre en avant un même mode de rupture pour les deux longueurs de jauges (**Tableau 4-3**). Le même module obtenu pour les deux types de fibre (7,3 pour le vierge et 7,0 pour le recyclé) témoigne d'un défaut identique pour ces deux fibres, soit un défaut déjà présent au départ dans la fibre vierge.

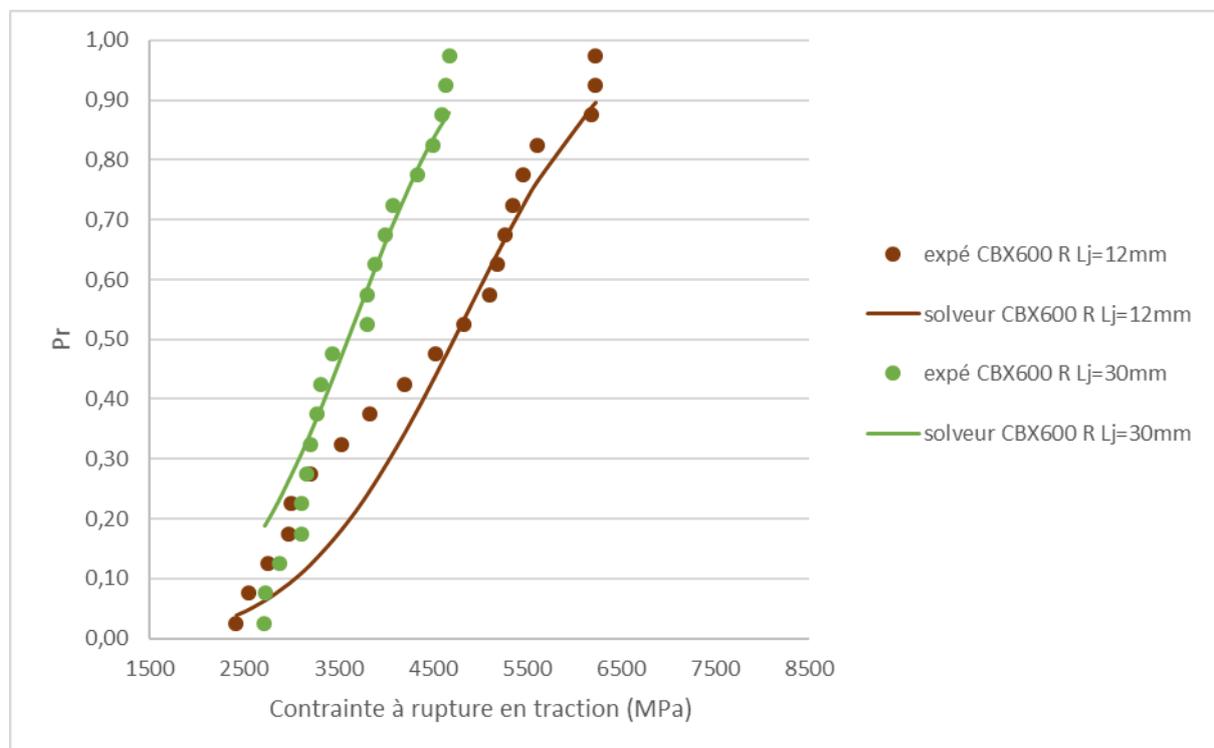


Figure 4-5: Représentation graphique des valeurs expérimentales et de l'optimisation du solveur avec deux longueurs de jauges pour des fibres CBX600 recyclées

Le modèle statistique de Weibull étant validé pour les fibres CBX600 vierges et recyclées, nous avons pu obtenir des valeurs de contrainte à rupture pour une probabilité de 0,5 avec cette valeur de module de Weibull optimisé d'environ 7 pour les deux lots de fibres.

Nom de l'échantillon	d ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_{0,5}$ (MPa) Lj=30 mm	Module de Weibull (m) (optimisé)
CBX600 vierges (12)	6,8 $\pm$ 0,3	5776 $\pm$ 410	7,3
CBX600 recyclées (12)	7,2 $\pm$ 0,4	4163 $\pm$ 680	7,0
CBX600 vierges (30)	6,9 $\pm$ 0,4	4529 $\pm$ 715	7,3
CBX600 recyclées (30)	7,1 $\pm$ 0,4	3638 $\pm$ 796	7,0

Tableau 4-4: Comparaison des contraintes expérimentales, du solveur optimisé et des modules de Weibull (Lj = 30mm)

On observe un décalage net des contraintes à rupture pour les fibres recyclées. De plus, la dispersion de ces contraintes est conservée après traitement. On peut tout de même noter des variations dans l'alignement des points d'après la littérature qui peuvent être causées par différents modes de rupture. Ces variations de l'alignement des points sont plus marquées dans le cas de la fibre vierge comparée à la fibre recyclée.

L'utilisation du modèle de Weibull permet de réduire les écart-types importants observés sur les essais de traction et de s'assurer d'une différence de résistance en traction des fibres. On retrouve une perte d'environ 20% des propriétés mécaniques (**Figure 4-6**), ce qui confirme la perte de résistance en traction observée dans le chapitre précédent au paragraphe 2.3.5.

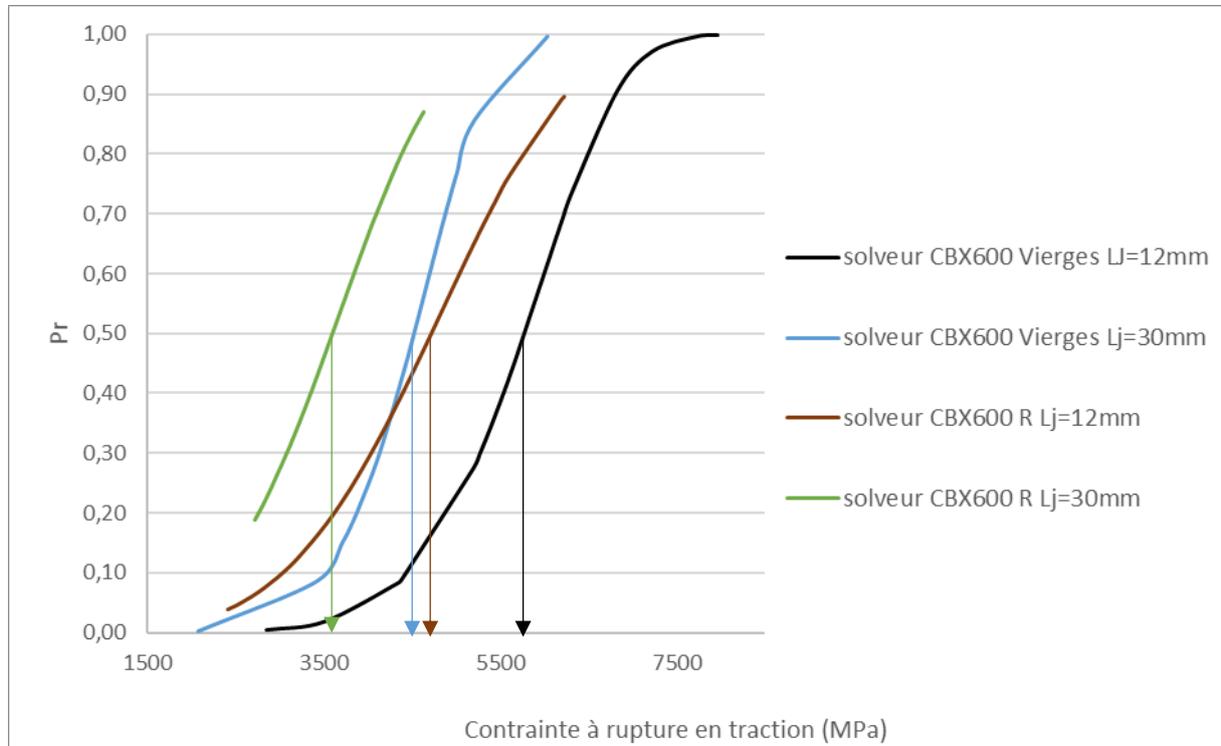


Figure 4-6: Répartition des contraintes à rupture pour des fibres CBX600 vierge et recyclées pour une même longueur de jauge de 30 mm

## 2.2 Caractérisation de l'adhésion interfaciale par cisaillement

Comme énoncé précédemment et à la suite des essais de recyclage thermochimique, il n'est pas possible de réaliser des caractérisations à l'échelle du matériau composite, compte tenu de l'absence d'alignement des fibres ainsi que du taux résiduel de résine observé sur les fibres. Toutefois, comme nous possédions des fibres CBX600 avec seulement 1% de résine résiduelle obtenu par recyclage thermochimique sur le réacteur de 250 ml d'Extractive, nous avons pu mettre en place des essais de déchaussement de goutte (IFSS). Afin d'être représentatifs de cette adhésion fibre-matrice, il est nécessaire de réaliser ces essais sur suffisamment d'échantillons, c'est-à-dire au moins 8 fibres dans ce cas-ci d'après la dispersion des résultats observés lors des premiers essais réalisés. Ces résultats nous ont permis de calculer la valeur moyenne ainsi que la répartition des quartiles présents sur la **Figure 4-7** par IFSS.

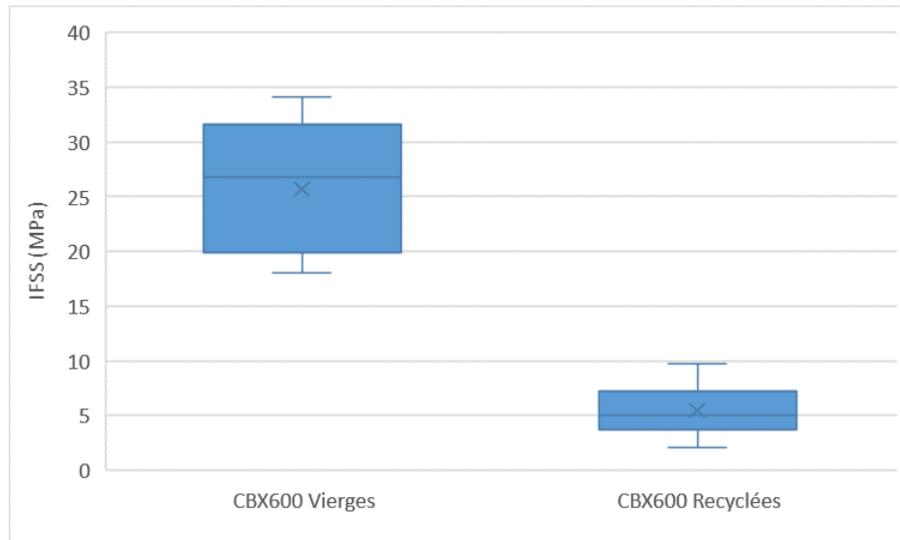


Figure 4-7: Résultats des essais de cisaillement pour 8 fibres CBX600 vierges et recyclées

On observe une diminution très importante d'environ 80% de la force de cisaillement interfaciale à la suite du traitement thermo-chimique avec seulement une valeur moyenne de 5,5 MPa pour les fibres recyclées contre 25 MPa pour les fibres vierges. Des variations importantes des valeurs d'adhésion sont obtenues comme l'atteste, sur ce graphique, le deuxième et troisième quartile qui sont compris entre 30 et 20 MPa. Les écart-types obtenus pour ces résultats d'IFSS de fibres CBX600 recyclées sont d'autant plus importants qu'ils représentent 50% de la valeur d'IFSS moyenne pour la fibre recyclée (**Tableau 4-5**).

Nom de l'échantillon	Composante polaire (mJ/m <sup>2</sup> )	Composante dispersive (mJ/m <sup>2</sup> )	IFSS (MPa)
CBX600 vierges	25,3 ± 7,0	20,0 ± 1,7	25,7 ± 5,9
CBX600 recyclées	21,1 ± 5,5	19,3 ± 1,0	5,5 ± 2,6

Tableau 4-5: Comparaison des résultats de mouillabilités et d'IFSS pour des fibres CBX600 vierges et recyclées

D'après la littérature, la chute de l'adhésion est cohérente, car une diminution de la composante polaire des fibres entraîne une chute de l'adhésion fibre/matrice ([6]).

### 2.3 Conclusion sur le procédé PHYre®

Les différents essais mécaniques menés sur les fibres CBX 600 traitées par le procédé PHYre® ont démontré une chute des propriétés d'adhésion fibre/matrice post-traitement. La réduction de l'adhésion entre les fibres recyclées par thermo-solvolyse s'accompagne également d'une perte de 30% de la résistance en traction des fibres. Cette diminution pourrait être causée par une attaque chimique de la fibre induisant son endommagement [7]. Toutefois, le module de Weibull est conservé pour les fibres recyclées ce qui témoignerait qu'un même type de défaut soit à l'origine de la rupture pour ces deux types de fibres.

Nous n'avons malheureusement pas pu obtenir suffisamment de fibres discontinues longues (environ 100 mm) alignées et quasi-exemptes de matrice pour fabriquer des matériaux composites. Il n'a donc pas été possible de réaliser des essais tels que de la flexion rapprochée ou de la traction uniaxiale simple. Pour le matériau étudié, composé de ruban carbone bi-axial

et de résine époxy, nous avons considéré que le procédé n'était pas encore adapté à cette échelle pilote.

### 3 Evaluation du comportement mécanique de fibres traitées thermiquement à l'échelle des fibres et du composite reformulé

Les essais de traitement thermochimique pratiqués à l'échelle pilote n'ayant pas permis d'aboutir à la qualité de surface recherchée, nous avons décidé d'employer un procédé de traitement thermique sur des rubans de fibres alignées, longues et discontinues nous permettant de simuler le traitement d'extraction des fibres d'un composite à renfort carbone à recycler. Comme décrit dans le chapitre 2, ces rubans fournis par Schappe Techniques se présentent sous la forme de nappes unidirectionnelles de fibres de carbone avec une répartition de longueurs de fibres allant de 10 à 200 mm pour une longueur médiane de 45 mm.

Lors des précédentes caractérisations réalisées, nous avons essayé d'analyser si les traitements d'extraction des fibres permettaient de conserver les propriétés mécaniques et de surface des fibres. Bien que les fibres traitées semblent posséder un comportement similaire aux fibres vierges, nous allons étudier les différences minimales existantes. Pour rappel, les fibres traitées thermiquement (Schappe TT) présentaient des propriétés mécaniques équivalentes, mais une mouillabilité plus faible ainsi qu'une surface beaucoup plus rugueuse que les fibres vierges (Schappe UT) d'après le chapitre 3 paragraphe 3.2.3. Nous avons tout d'abord appliqué la même approche probabiliste avec le modèle de Weibull que pour les fibres précédentes traitées avec le procédé PHYre® dans leur caractérisation mécanique mais également caractérisé leur adhésion avec la matrice. Nous avons également choisi de compléter les essais par des mesures de cohésion interfaciale entre la fibre et la matrice. Le traitement thermique ayant permis l'obtention de rubans de grandes dimensions simulant un recyclage, il a été possible de mettre en place des caractérisations de traction et de cisaillement interfacial (ILSS) à l'échelle du matériau composite reformulé.

#### 3.1 Application du modèle de Weibull

Sur la base d'une vingtaine de fibres par longueur de jauge (12 et 30 mm), le modèle de Weibull a été appliqué aux fibres traitées thermiquement issues du ruban Schappe. L'effet du volume effectif sur les résultats du modèle a également été étudié comme pour les fibres CBX 600 vierges. On rappelle que cette analyse sur plusieurs longueurs de fibre permet de définir le module de Weibull, seul paramètre intrinsèque au matériau analysé et de considérer ainsi les contraintes à rupture selon le volume effectivement sollicité.

L'optimisation du modèle de Weibull proposée avec deux longueurs de jauge de 12 et 30 mm, a permis d'obtenir une valeur de module de Weibull commune (**Tableau 4-6**).

Nom de l'échantillon	$m_{Lj=12mm}$	$m_{Lj=30mm}$	$m_{Lj}$ optimisé
UD Schappe UT	5,1	3,4	4,1
UD Schappe TT	5,9	4,4	5,0

Tableau 4-6: Résultats de mesure des modules de Weibull avant et après optimisation sur deux longueurs de jauge pour des fibres CBX600 vierges et recyclées

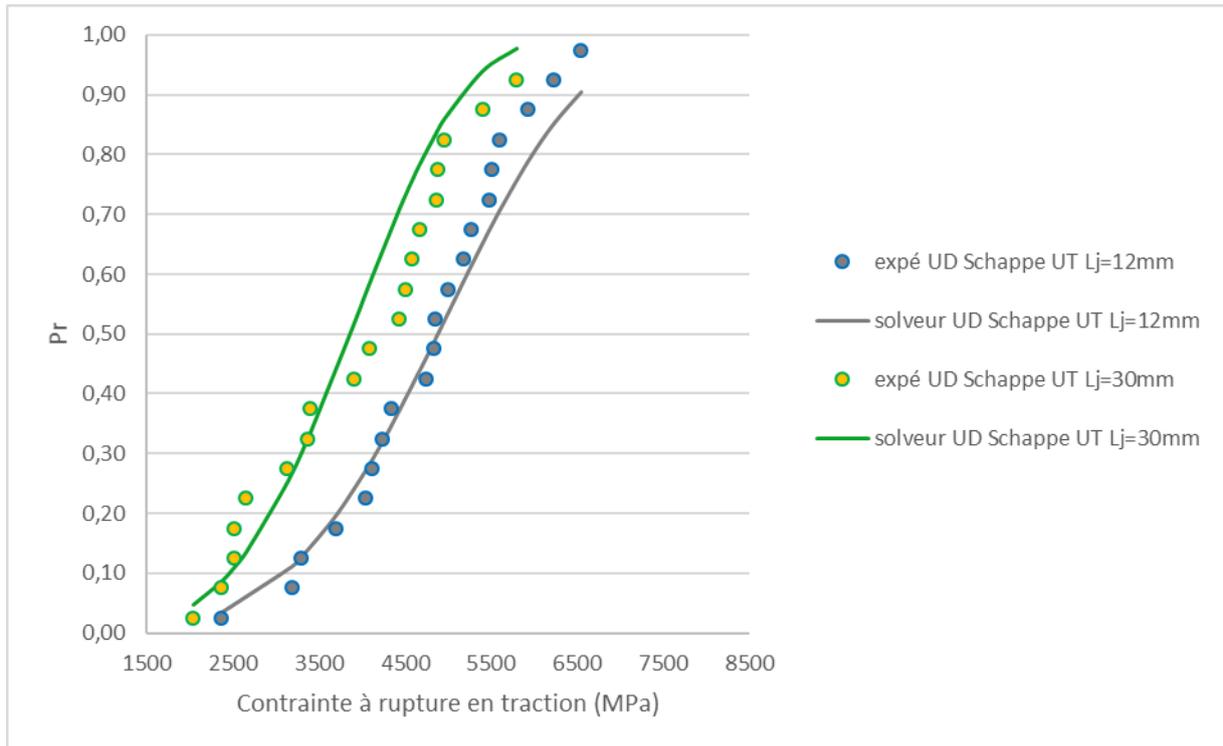


Figure 4-8: Représentation graphique des valeurs expérimentales et de l'optimisation avec un solveur pour les deux longueurs de jauges pour des fibres UD Schappe UT

On remarque **Figure 4-8** que l'emploi d'un même module de Weibull pour les deux séries de longueur de jauge permet de reproduire des courbes statistiques satisfaisantes justifiant ainsi de l'applicabilité de cette approche.

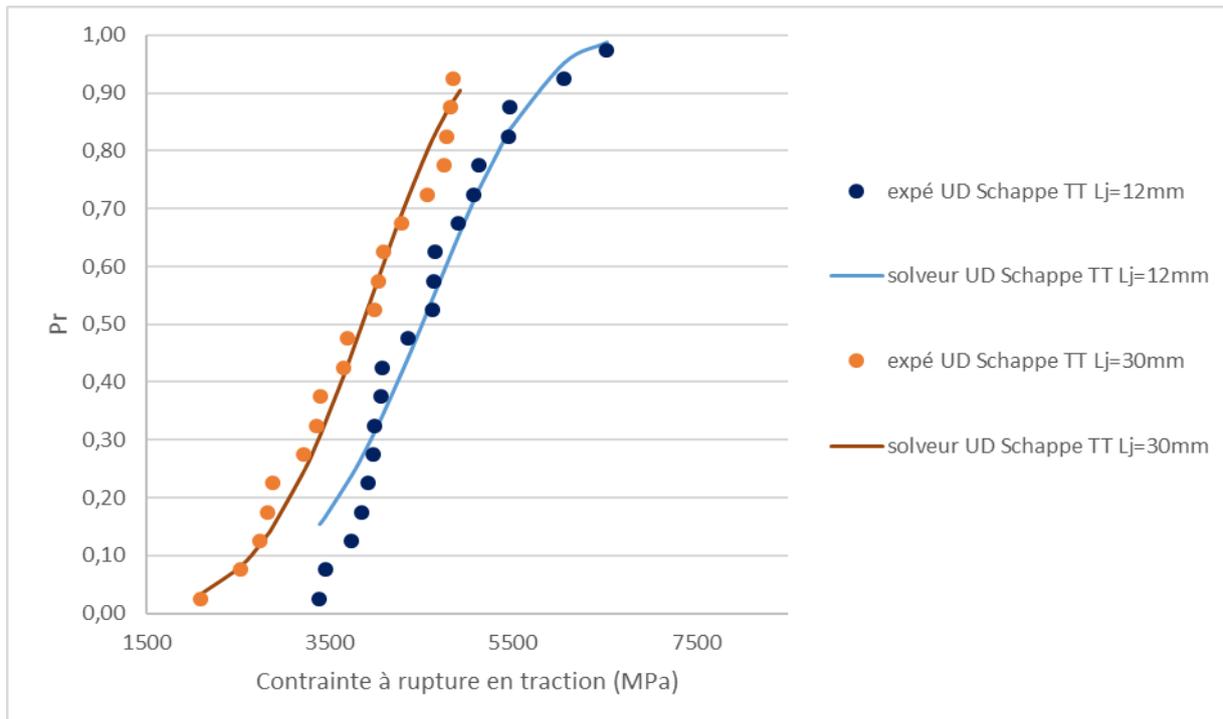


Figure 4-9: Représentation graphique des valeurs expérimentales et de l'optimisation du solveur avec deux longueurs de jauges pour des fibres UD Schappe TT

Dans le cas des fibres traitées thermiquement la distance entre les points expérimentaux et la courbe optimisée par le solveur pour les deux longueurs de jauge reste faible (**Figure 4-9**).

Nous avons par la suite utilisé l'optimisation du module de Weibull pour mesurer la variation de contraintes à rupture entre les fibres vierges et traitées thermiquement. Comme on peut l'apercevoir dans le **Tableau 4-7**, il n'y a que peu de différence de contrainte à rupture entre les deux lots de fibres UT et TT, les modules de Weibull presque similaires indiquant également que le même type de défaut est à l'origine de la rupture.

Nom de l'échantillon	d (μm)	$\sigma_{0.5}$ (MPa) Lj=30mm	Module de Weibull (m) (optimisé)
UDS UT (12)	6,48 ± 0,32	4883 ± 270	4,2
UDS TT (12)	6,42 ± 0,39	4504 ± 313	5,0
UDS UT (30)	6,51 ± 0,35	3858 ± 260	4,2
UDS TT (30)	6,45 ± 0,37	3852 ± 166	5,0

Tableau 4-7: Comparaison des contraintes expérimentales, du solveur et des modules de Weibull (Lj = 30mm et 12mm)

On aperçoit par ailleurs sur la **Figure 4-10** que pour les courbes solveurs de 12 mm une légère baisse de la contrainte à rupture entre les fibres traitées thermiquement et vierges est observée. Cette différence n'est pas présente pour la longueur de jauge de 30 mm.

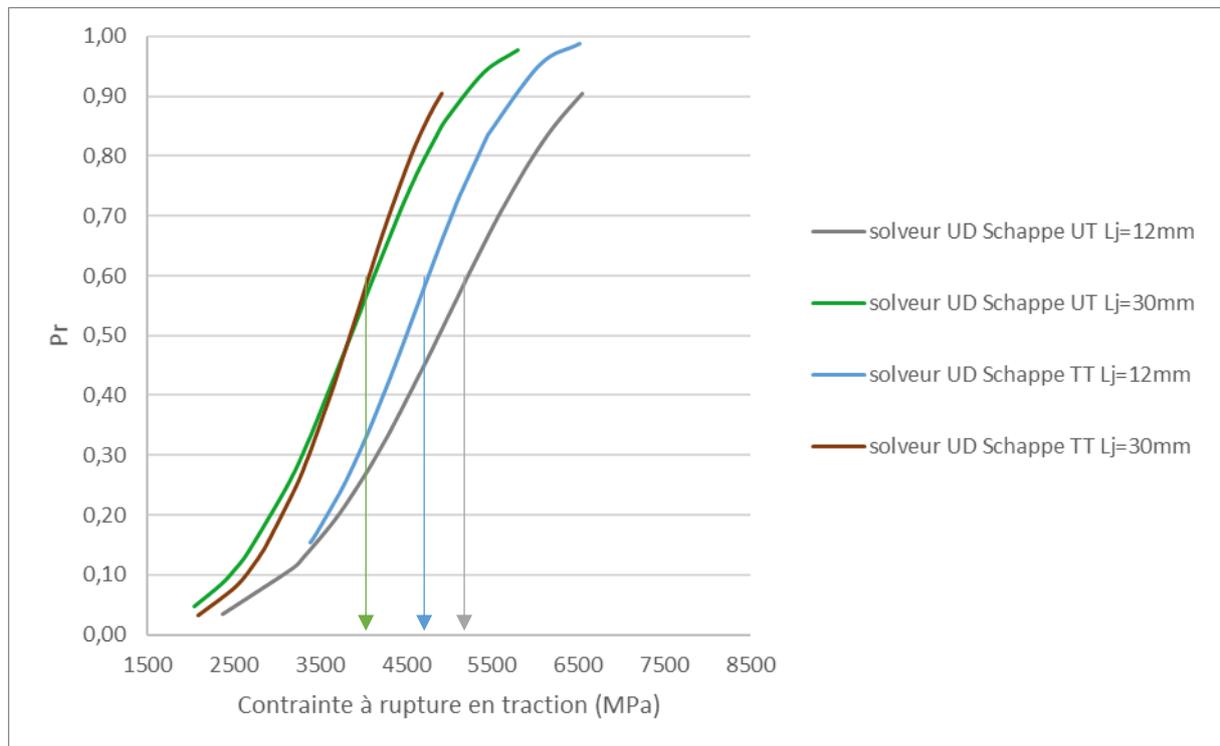


Figure 4-10: Répartitions des contraintes à ruptures pour des fibres schappe UT et TT

Enfin nous avons pu comparer les valeurs de module de Weibull des fibres vierges CBX600 et de l'UD Schappe vierge (UD Schappe UT) :

Nom de l'échantillon	d (μm)	$\sigma_{0.5}$ (MPa) Lj=30mm	Module de Weibull (m) (optimisé)
CBX600 vierges (12)	6,8 ± 0,3	5776 ± 410	7,3
UD Schappe UT (12)	6,48 ± 0,32	4883 ± 270	4,2
CBX600 vierges (30)	6.9 ± 0,4	4529 ± 715	7,3
UD Schappe UT (30)	6.51 ± 0,35	3858 ± 260	4,2

Tableau 4-8: Comparaison des résultats d'essais de traction entre des fibres CBX600 vierges et UD Schappe UT

On observe une différence majeure de module de Weibull optimisé, qui montre que les valeurs de contrainte obtenues pour les essais de traction sur les fibres CBX600 vierges sont beaucoup moins dispersées. Par ailleurs, on observe une baisse de 15 % de la contrainte à rupture médiane pour les fibres UD Schappe, qui pourrait être attribuée à la fabrication du ruban discontinu et le procédé de réalignement.

Néanmoins, les différences de contraintes à rupture et de module de Weibull entre les fibres Schappe et CBX600 peuvent aussi s'expliquer par une nature de fibre différente, car il ne s'agit pas des mêmes fibres de carbone, comme les fibres Schappe sont des STS40 contrairement aux fibres du non-tissé bi-axial qui sont des fibres T700. La différence de dispersion des contraintes à rupture peut également provenir d'une dispersion différente de défauts surfaciques ou volumiques dans les fibres ou bien de défauts de nature différente.

### 3.2 Caractérisation de l'adhésion interfaciale par cisaillement

Nous avons observé une énergie d'adhésion légèrement inférieure pour les fibres traitées thermiquement ainsi qu'une surface beaucoup plus rugueuse (chapitre 3 paragraphe 3.2.2 et 3.2.3). On peut donc supposer que des différences d'adhésion entre les fibres traitées thermiquement et vierges avec la matrice seront observées.

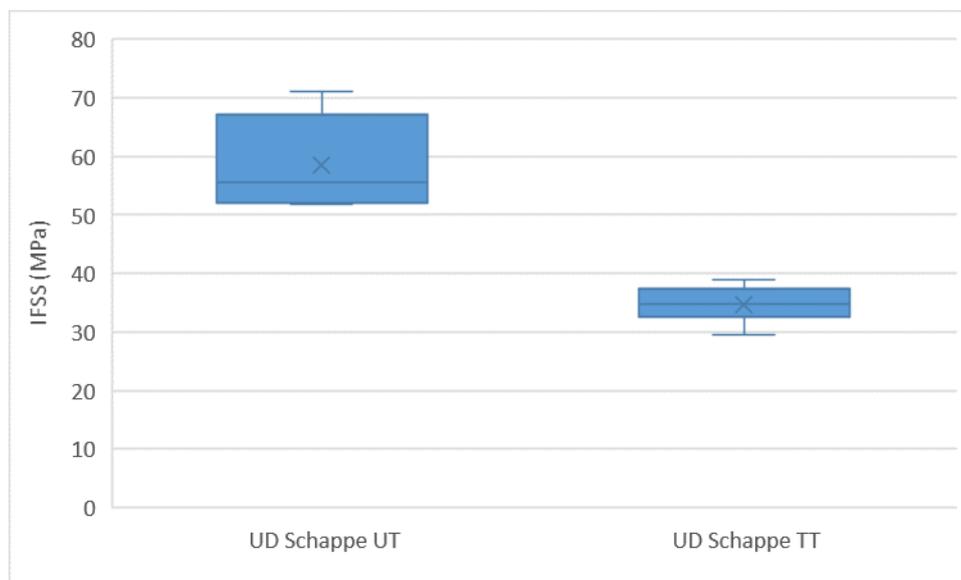


Figure 4-11: Résultats des essais de cisaillement pour 8 fibres UD Schappe UT et TT

On observe sur la **Figure 4-11** une baisse importante de l'ordre de 35% de la contrainte interfaciale suite au traitement thermique des fibres de carbone. Les variations observées préalablement sur l'adhésion des fibres CBX600 sont également présentes sur les fibres Schappe vierges comme le montrent les trois quartiles compris entre 52 et 67 MPa. Les fibres Schappe étudiées ici présentaient des différences de composante polaire de surface qui peut expliquer la baisse d'adhésion observée (**Tableau 4-9**).

Nom de l'échantillon	Composante polaire (mJ/m <sup>2</sup> )	Composante dispersive (mJ/m <sup>2</sup> )	IFSS (MPa)
UD Schappe UT	27,3 ±6,2	22,0 ±1,5	58,5 ± 7,7
UD Schappe TT	20,9 ±4,0	21,6±1,2	34,7 ± 3,0

Tableau 4-9: Comparaison des résultats de mouillabilités et d'IFSS pour des fibres Schappe UT et TT

Cette diminution d'adhésion est un paramètre important dans l'étude du matériau composite comme il s'agit ici d'employer des fibres discontinues. Cela signifie que l'on peut s'attendre à une baisse de la résistance en traction pour le matériau composite traité par rapport à l'échantillon employant des fibres vierges. Enfin, on remarque que les fibres Schappe vierges étudiées ici présentent une meilleure adhésion que les fibres CBX600 (58.5 MPa pour les fibres UD Schappe UT contre 25 MPa pour les fibres CBX600 vierges), ce qui pourrait provenir d'un ensimage des fibres Schappe plus adapté à la résine époxy Infugreen 8100.

### 3.3 Traction sur matériaux composites

Lors des premiers essais de traction réalisés, nous avons observé pour certaines éprouvettes une variabilité importante sur les déformations longitudinales et transversales. Ces premiers résultats nous ont permis d'obtenir des modules d'Young faibles (inférieur à 80 GPa) et surtout des coefficients de Poisson supérieurs à 0,5, valeurs non physiquement admissibles et témoignant soit d'un problème matériau soit de mesures photomécaniques erronées. Nous avons, dans un premier temps, pensé que ces erreurs de mesure étaient liées à des déplacements hors plan inhérents à la finesse de l'échantillon et le fait que nous travaillions avec une seule caméra (corrélation 2D). Afin de vérifier cela, nous avons réalisé une mesure de la déformation longitudinale avec un extensomètre laser sur une jauge de 50 mm. La distance de travail du laser permettant une mesure équiprojective, il est possible d'établir une correction des déformations obtenues par Corrélation d'image numérique (CIN) si nécessaire. Malheureusement la mesure laser a montré les mêmes défauts que ceux obtenus par CIN. Nous en avons donc conclu que le problème provenait du matériau lui-même. En effet, il est possible que ce dernier soit plus hétérogène qu'attendu du fait de la discontinuité des fibres, ce problème de dérive n'ayant pas été observé pour des matériaux composites à fibres continues.

Afin de réduire les problèmes de dérives, nous avons augmenté la surface d'analyse photomécanique pour étudier la variation de l'écart-type de la mesure d'allongement longitudinal.

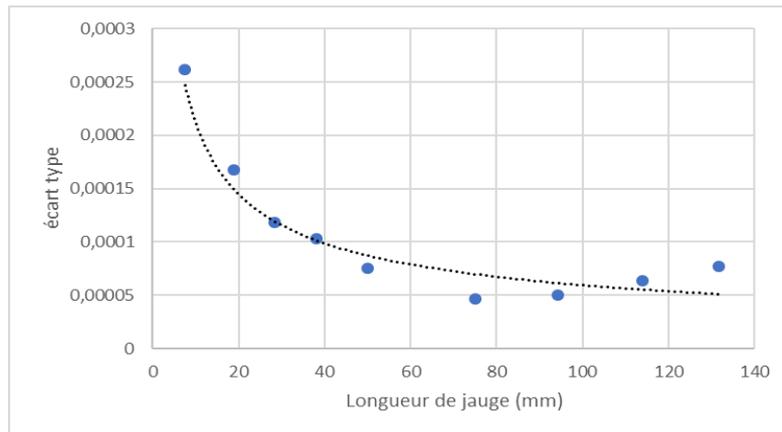


Figure 4-12: Evolution de l'écart-type pour une déformation longitudinale mesurée de 0.15% selon la longueur de jauge pour les éprouvettes UD Schappe UT/époxy étudiées

A partir des images traitées par corrélation d'images, nous avons étudié l'effet de la longueur de jauge (soit le nombre de points verticaux choisis pour analyser le gradient de transformation) sur la stabilité de la mesure (écart type). L'essai choisi a été réalisé sur un matériau UD Schappe (longueur médiane 45mm). S'agissant d'un seul essai traité, les différentes mesures nécessaires à l'estimation d'un écart type ont été obtenues en balayant toute la hauteur de la zone utile (150 mm) pour chaque longueur de jauge choisie.

On observe **Figure 4-12** que l'écart type sur la mesure d'allongement est 5 fois plus élevé pour des dimensions de zone d'étude inférieures à 20 x 20 mm. Il est à noter que pour cette longueur de jauge faible l'écart type est de l'ordre de la déformation longitudinale à mesurer ( $2 \cdot 10^{-4}$ ). Pour la longueur de jauge utilisée pratiquement pour nos essais de traction sur composites (2,3 cm), cet écart type représente encore les  $\frac{3}{4}$  de la déformation longitudinale mesurée. On remarque également que pour une longueur de jauge proche de celle admise par la norme (50 mm), cet écart type reste encore d'un niveau élevé. Cette variabilité de la réponse du composite selon la position du point calculé sur la hauteur utile de l'éprouvette témoigne clairement d'une inhomogénéité du comportement à cette échelle. En conséquence, les courbes d'évolution du comportement obtenues pour différentes longueurs de jauge (2,3 – 5 – 15 cm) conduisent à des réponses différentes liées à cette inhomogénéité du matériau (**Figure 4-13**). On observe par ailleurs des courbes d'évolution des déformations longitudinales/transverses quasi-exemptes de bruit pour la mesure photomécanique pour une longueur de jauge de 15 cm.

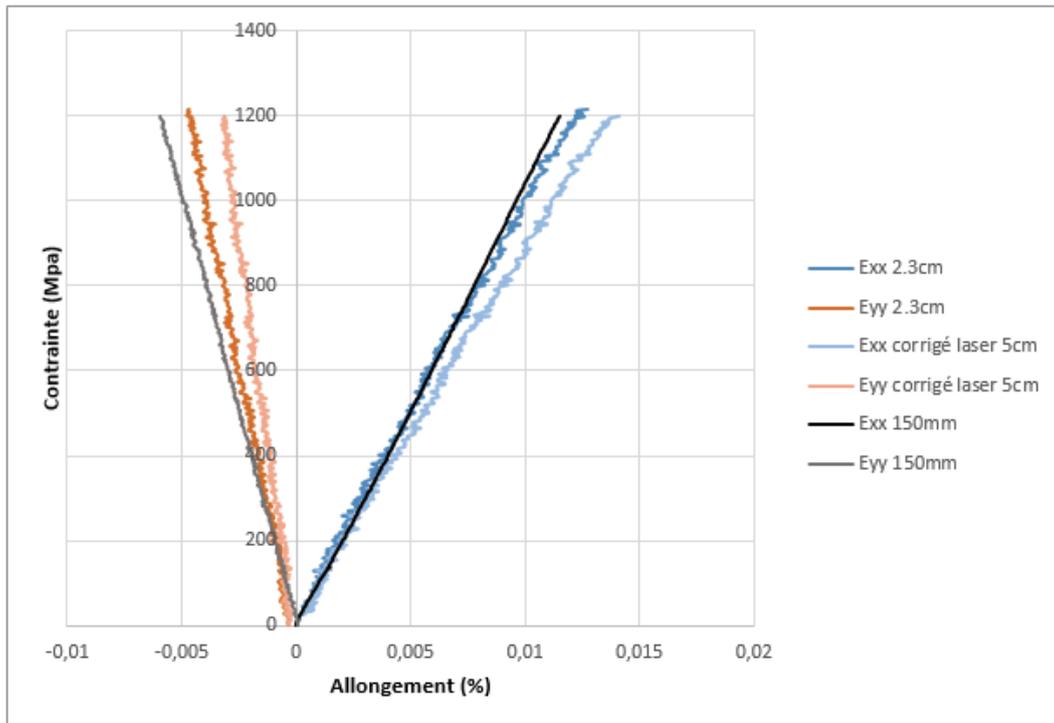


Figure 4-13: Contrainte en fonction de l'allongement longitudinal et transversal avec dérive et profil entier de l'échantillon

On peut ainsi calculer, pour chaque échantillon issu de la même plaque composite, les propriétés élastiques pour différentes longueurs de jauge, présentées dans le **Tableau 4-10**. Nous avons également pu mettre en lumière que la zone de calcul de déformation est extrêmement importante pour le calcul du module d'Young.

Mesure du déplacement	Module de Young (GPa)	Coefficient de Poisson
Carré central (2,3 cm)	$75 \pm 3$	$0,38 \pm 0,10$
Correction laser (5 cm)	$71 \pm 3$	$0,29 \pm 0,10$
15 cm	$85 \pm 6$	$0,34 \pm 0,09$

Tableau 4-10: Résultats des essais de mesure photomécanique pour l'UD Schappe TT

Nous avons choisi d'effectuer la mesure du module pour une déformation comprise entre 0,5% et 0,25% comme le préconise la norme 527-4. Ces mesures de variations d'écart type sur la déformation longitudinale et l'allure des courbes de contraintes/déformations nous permettent d'asseoir une méthodologie de mesure du module d'Young et du coefficient de Poisson. La mesure de ces deux grandeurs sera donc effectuée sur l'intégralité de l'échantillon pour l'ensemble des essais sur ruban Schappe afin de pallier l'hétérogénéité du matériau composite (**Figure 4-14**).

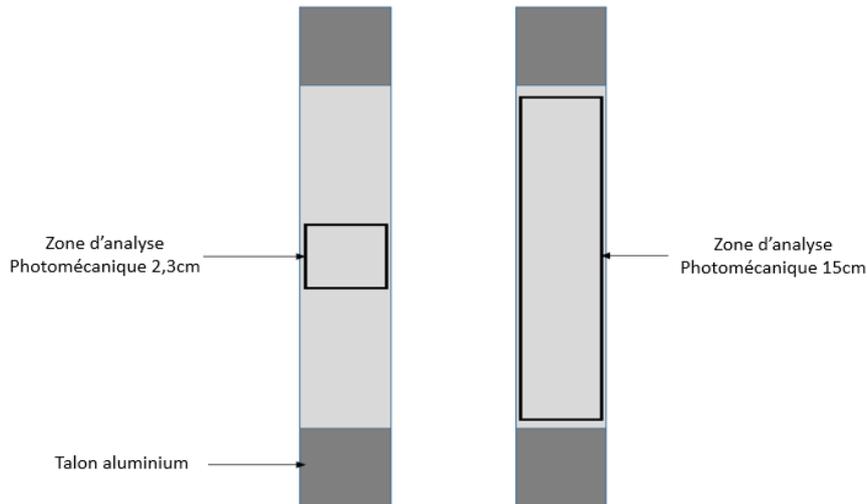
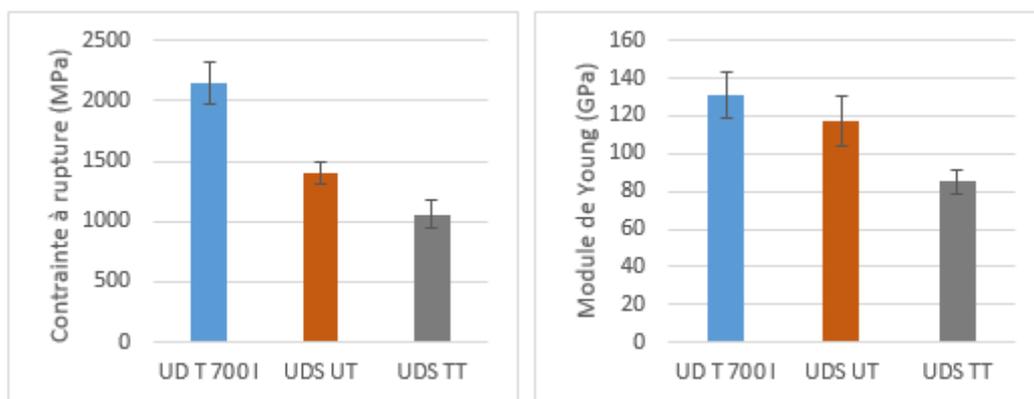


Figure 4-14: Identification de la zone de calcul photomécanique employée

Les courbes obtenues pour les matériaux composites employant des fibres continues et discontinues nous ont permis de calculer les différentes composantes présentées dans le **Tableau 4-11**. Les mesures ont été effectuées pour au moins 5 échantillons sur une gamme de déformation de 0,05-0,25 % (domaine élastique linéaire) et comme nous avons pu l’apercevoir sur la **Figure 4-13**.

Nom de l'échantillon	Contrainte maximale en traction (MPa)	Module d'Young (GPa)	Coefficient de Poisson	Taux de porosités (%)
UD T700 I	2145 ± 172	131 ± 12	0,30 ± 0,03	4,0
UDS UT	1403 ± 85	117 ± 13	0,32 ± 0,09	2,5
UDS TT	1059 ± 113	85 ± 6	0,34 ± 0,09	6,0

Tableau 4-11: Mesures des caractéristiques mécaniques moyennes pour des composites UD T 700 I, UD Schappe UT et TT avec une résine époxy



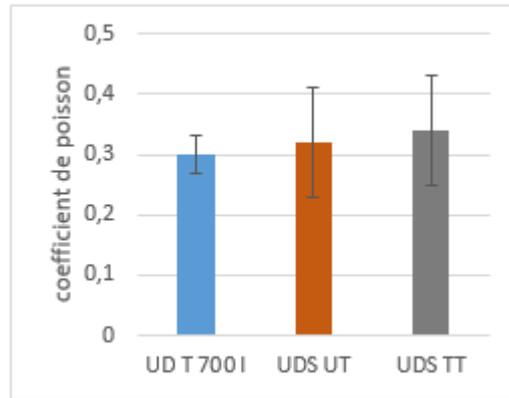


Figure 4-15: Comparaison des valeurs moyennes de contrainte à rupture, de module d'Young et de coefficient de Poisson pour les UD T 700 I, Schappe UT et Schappe TT

Les essais de traction réalisés montrent tout d'abord une perte de propriétés mécaniques des éprouvettes causées par la discontinuité des fibres (**Figure 4-15**). Les fibres Schappe non traitées présentent une perte de résistance en traction de plus de 30% comparées aux fibres continues. Cette variation de propriétés mécaniques des fibres peut provenir de concentrations de contraintes aux extrémités des fibres discontinues entraînant une rupture prématurée de ces zones. Ces zones n'existant pas dans le matériau composite à fibres continues, les performances sont meilleures. Ce point sera abordé lors d'une approche par modélisation au chapitre 5.

Dans un second temps, les échantillons traités thermiquement possèdent une résistance en traction ainsi qu'un module d'élasticité plus faible de l'ordre de 20 à 30%.

Enfin, lorsqu'on s'intéresse aux coefficients de Poisson, ceux-ci ne semblent pas être impactés par la discontinuité des fibres, ni par le traitement thermique (**Figure 4-16**).

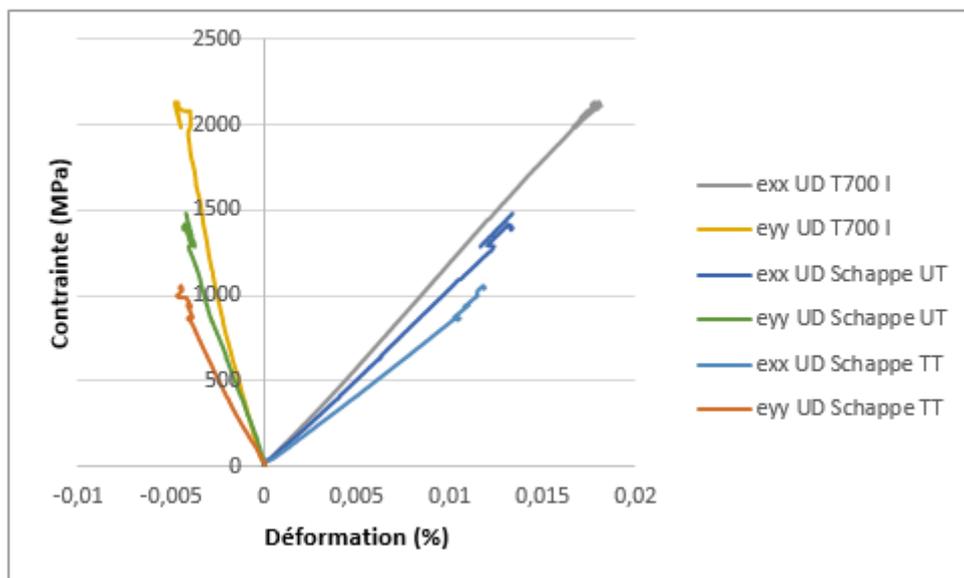


Figure 4-16: Contrainte interpolée en fonction de la déformation pour les matériaux composites utilisant des UD T700I, Schappe UT ou Schappe TT

### 3.4 Observation des faciès de rupture

Les essais de traction mis en place précédemment ont permis d'obtenir des éprouvettes ayant rompues pour une sollicitation longitudinale, soit selon la direction des fibres. Afin de mieux comprendre le type de rupture de ces éprouvettes, il est possible d'observer l'état de l'interface entre les fibres et la matrice par une observation au MEB sur les surfaces de fracture. Des échantillons de petites dimensions (inférieures à 0,5x0,5 cm<sup>2</sup>) ont été prélevés sur les éprouvettes traitées thermiquement et vierges afin de caractériser l'adhésion fibre/matrice.

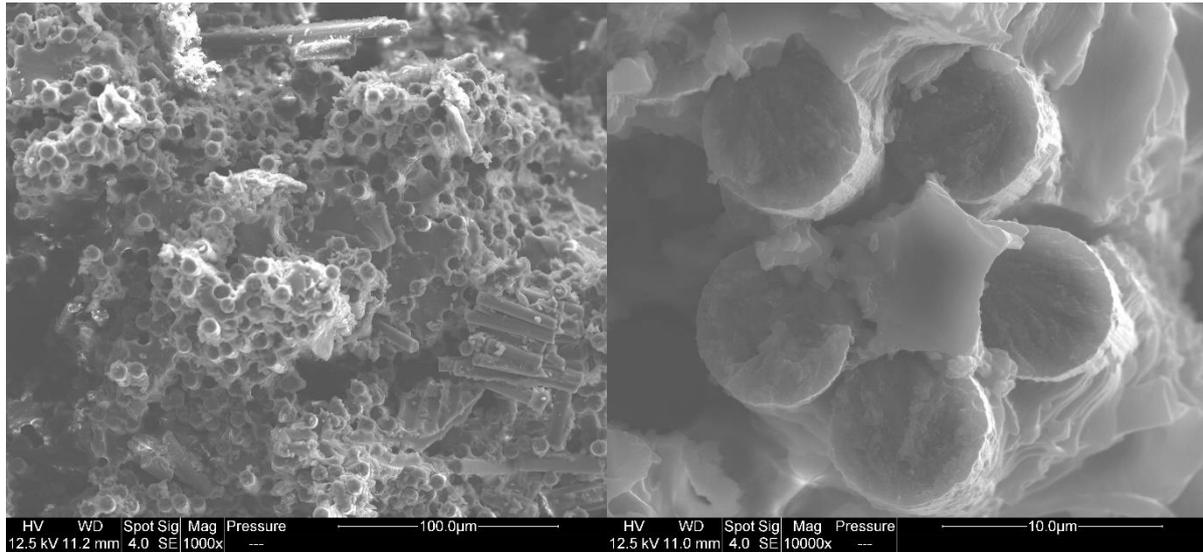


Figure 4-17: Observation MEB du faciès de rupture de l'UD Schappe vierge

Lorsque l'on observe le faciès de rupture d'un échantillon composite renforcé avec des fibres Schappe vierges (**Figure 4-17**), on aperçoit une rupture nette de la fibre et de la matrice sur la photo avec un grossissement de x10 000. Cette rupture des fibres montre que le matériau possède une bonne cohésion se traduisant par une rupture franche constatée sur les courbes d'évolution du comportement.

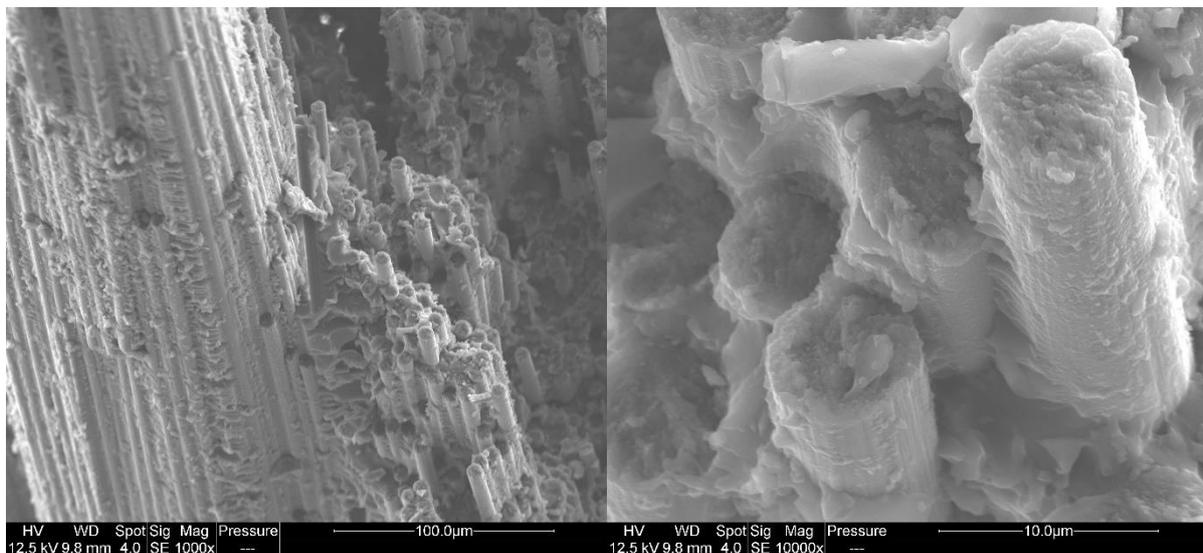


Figure 4-18: Observation MEB du faciès de rupture de l'UD Schappe TT

On remarque **Figure 4-18** que la fracture n'est pas aussi nette que pour les échantillons vierges étudiés précédemment. Il semblerait ici que le mode de rupture soit une fissure qui se propage à la fois verticalement et horizontalement dans l'échantillon, ce qui témoignerait d'un problème de cohésion dans le matériau qui engendrerait localement du déchaussement de fibres. Ces problèmes d'adhésion signifient que l'adhésion entre les fibres traitées thermiquement et la matrice est plus faible. La rupture s'amorcerait donc par la propagation d'une fissure au niveau de l'interface fibre/matrice et induirait une résistance en traction plus faible. Néanmoins, il s'agit ici d'une hypothèse car le mode de rupture est difficilement observable et donc, il serait nécessaire de mettre en place un grand nombre d'observations pour s'assurer des différences de comportement à rupture entre les matériaux.

### 3.5 Observation de surfaces polies au MEB

La préparation de surfaces polies permet d'observer à l'aide d'un MEB la surface d'un matériau. Lorsqu'on utilise une coupe de celui-ci on peut également étudier l'interface entre les fibres et la matrice. Des échantillons composites de 0,5x0,5 cm<sup>2</sup> ont pu être observés après métallisation.

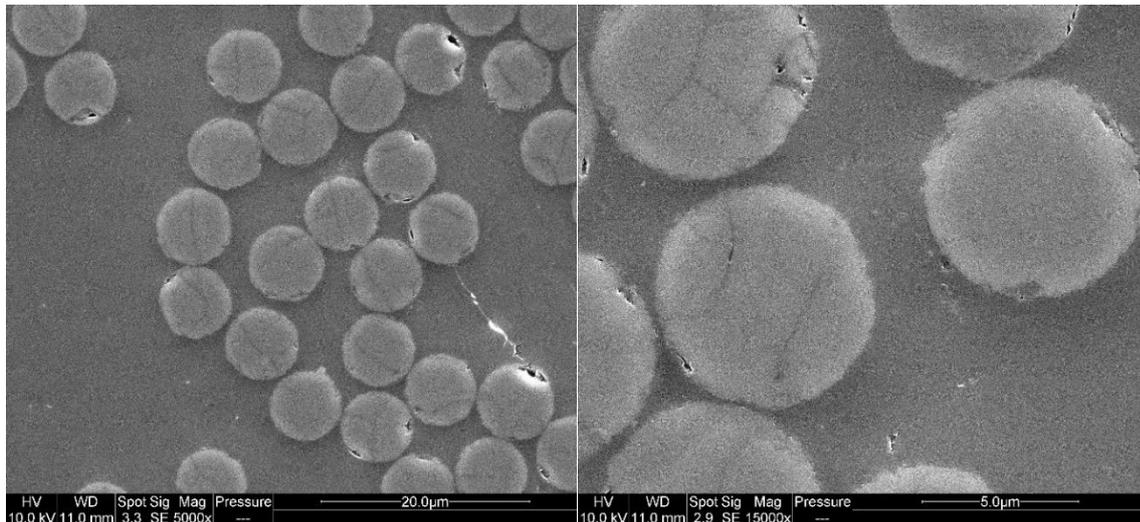


Figure 4-19: Observation MEB de la surface polie d'un échantillon composite UD Schappe UT/époxy

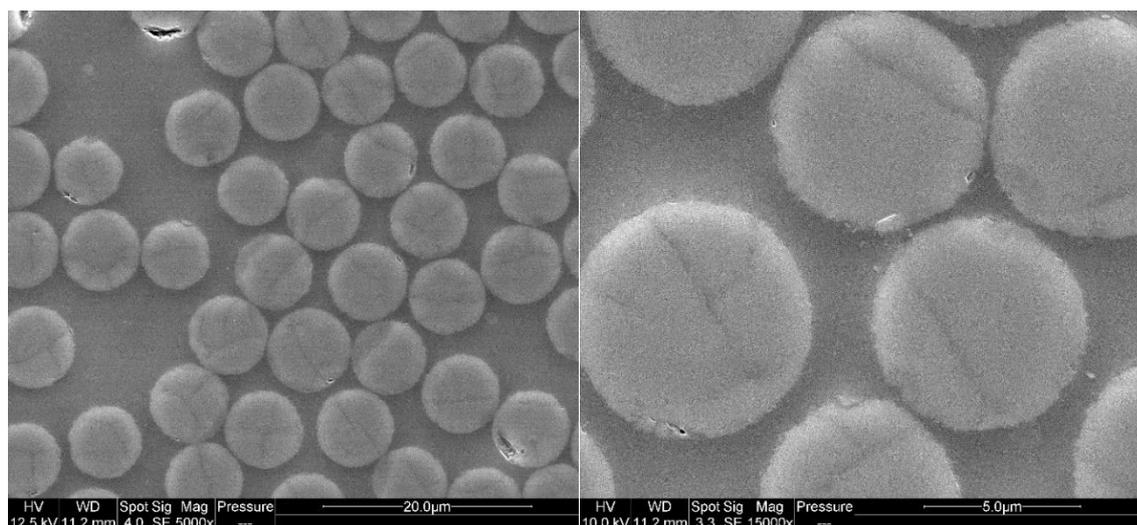


Figure 4-20: Observation MEB de la surface polie d'un échantillon composite UD Schappe TT/époxy

Les quelques fissures présentes à la surface des fibres sont induites par le procédé de préparation des sections par polissage. Lorsqu'on analyse l'effet du traitement thermique sur l'interface entre les fibres et la matrice, on n'observe aucune fissure à l'interface entre les fibres traitées thermiquement et la matrice (**Figure 4-20**) comparées aux mêmes fibres non traitées (**Figure 4-19**). A la préparation des échantillons, il n'est pas décelé de différence aux interfaces, l'imprégnation étant complète dans tous les cas. Les chutes de propriétés viennent donc d'une part de la baisse des performances des fibres selon le traitement subi et de la qualité de l'adhésion interfaciale.

### 3.6 Mise en place d'essais de flexion rapprochée

Nous nous sommes préalablement intéressés à l'adhésion entre fibre et matrice par des essais de cisaillement par déchaussement de goutte. A l'échelle du matériau composite, il est également possible de caractériser le matériau en cisaillement. Les différents échantillons sont pour cela soumis à un essai de flexion rapprochée (ILSS). Les mesures ont été effectuées sur des éprouvettes comprenant 20 plis permettant de respecter le rapport élancement entre appuis et épaisseur comme décrit dans le chapitre 2 : « Matériaux et Méthodes ». Dans le but d'obtenir des résultats représentatifs, le nombre d'échantillons minimal pour les essais de flexion rapprochée a été fixé à 6.

Nom de l'échantillon	ILSS $\tau$ (MPa)	Contrainte maximale moyenne en traction (MPa)	Contrainte à rupture en traction (MPa)
UD T700 I	48,1 $\pm$ 2,6	380 $\pm$ 37	2145 $\pm$ 172
UDS Untreated	52,4 $\pm$ 2,1	474 $\pm$ 38	1403 $\pm$ 85
UDS TT	52,6 $\pm$ 1,9	480 $\pm$ 28	1059 $\pm$ 113

Tableau 4-12: Résultats d'essais de flexion rapprochée pour des matériaux composites employant l'UD T700 I, et les UD Schappe UT et TT

Dans un premier temps, les valeurs de contraintes maximales obtenues pour la couche supérieure étant bien inférieure à la résistance en traction (**Tableau 4-12**), on peut supposer que la rupture se produit bien en cisaillement interlaminaire.

Dans un second temps, les résultats présents dans le tableau montrent un maintien des grandeurs de cisaillement interlaminaire après traitement. Les valeurs obtenues pour les fibres Schappe traitées et non traitées sont proches de l'UD T700 I. Lorsque l'on s'intéresse aux courbes d'essais de flexion rapprochée, on observe **Figure 4-21** des différences notables de comportement à rupture entre le composite à fibres continues et celui à fibres discontinues.

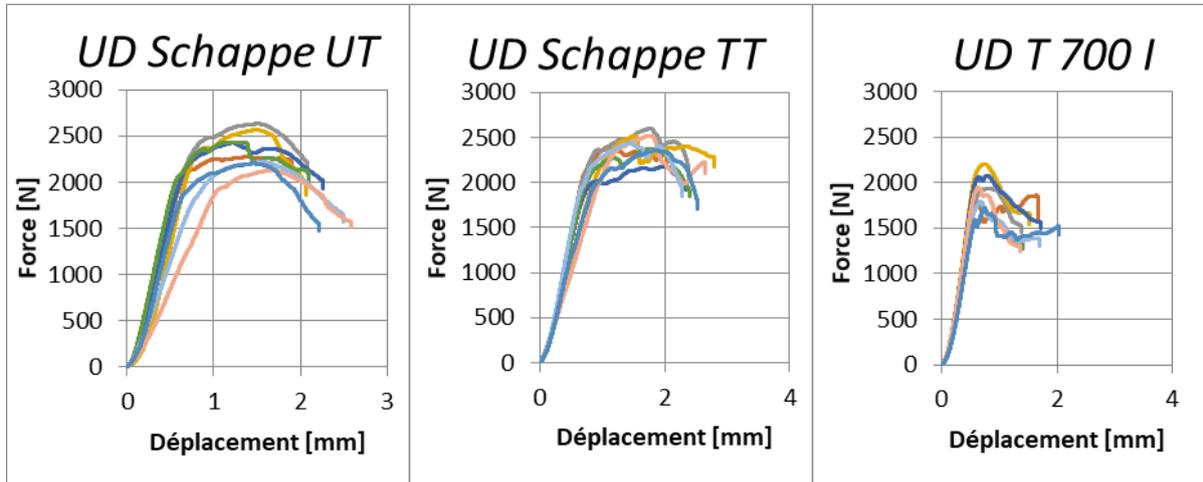


Figure 4-21: Résultats de la force en fonction du déplacement pour les essais de flexion rapprochée

Il ne semble pas y avoir de chute nette des propriétés pour les échantillons à fibres discontinues lorsqu'une valeur maximale est atteinte. Il est possible que l'empilement des fibres ne soit pas uniquement dans une direction, car aucun fil de liage n'empêche une orientation des fibres dans le sens z (**Figure 4-22**).

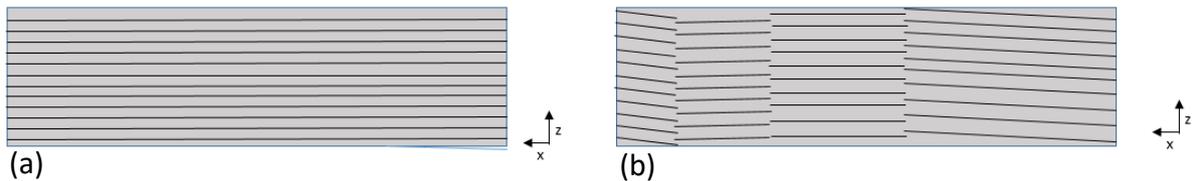


Figure 4-22: Schéma de l'empilement pour un matériau composite utilisant des renforts tissés (a) et non tissés (b)

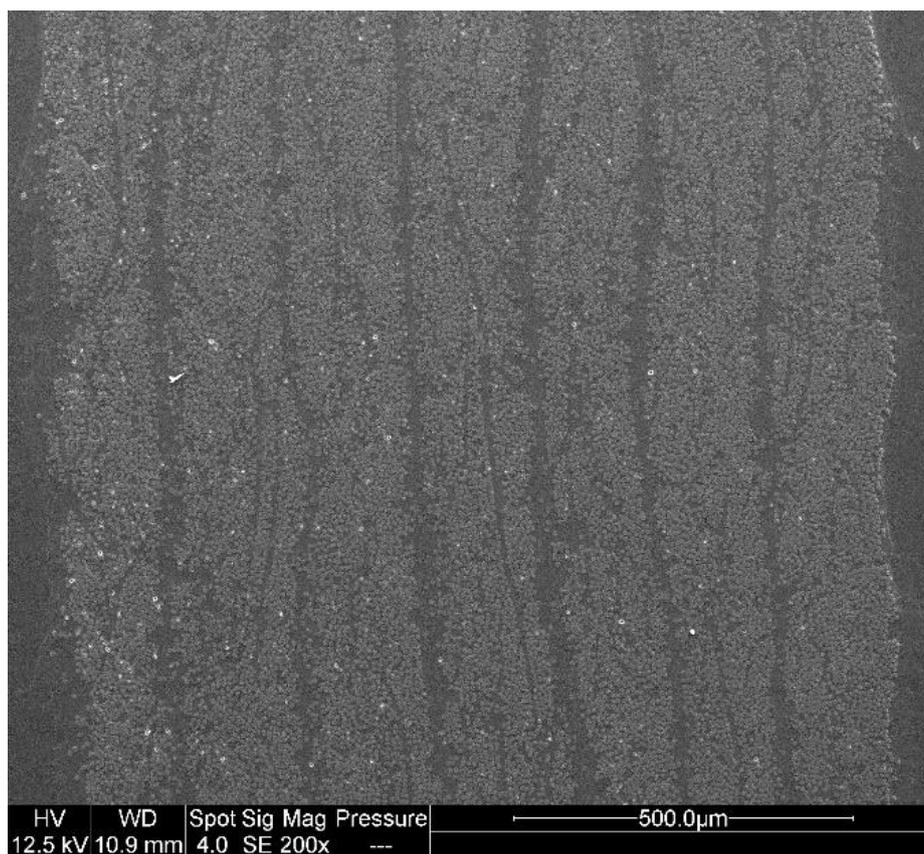


Figure 4-23: Image MEB d'une section polie d'un matériau composite renforcé avec des UD Schappe Techniques

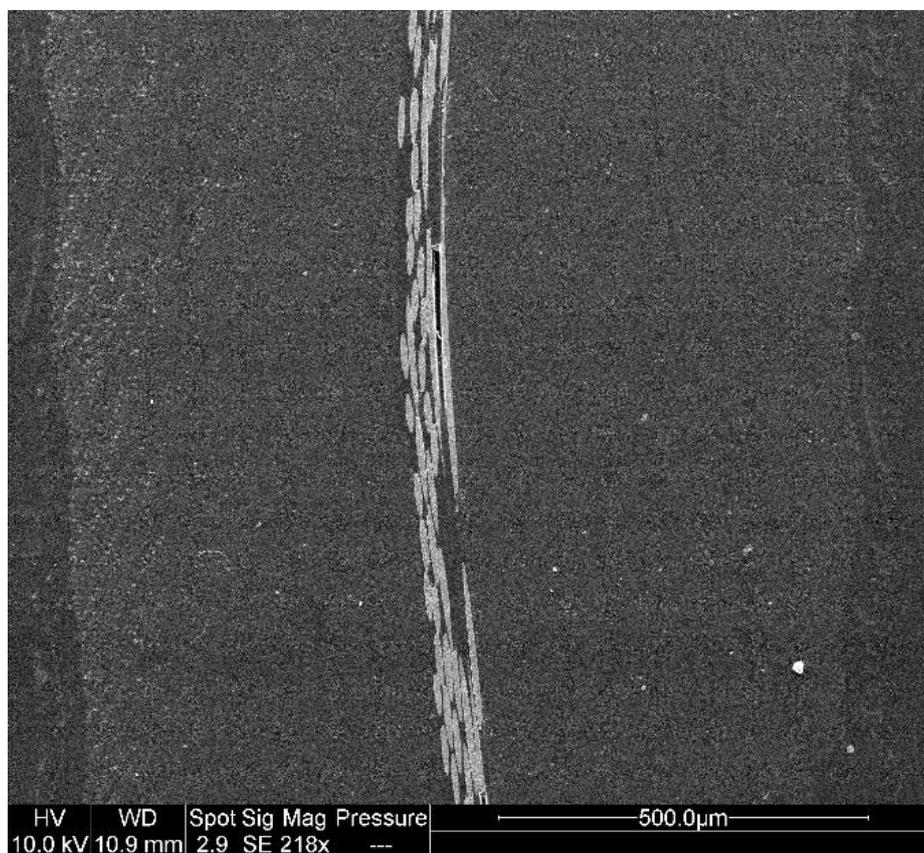


Figure 4-24: Image MEB d'une section polie d'un matériau composite renforcé avec des UD T700 I

On observe **Figure 4-23** que l'UD Schappe présente un empilement de couches successives avec des zones plus ou moins riches en matrice. Dans le cas du matériau composite renforcé avec l'UD T 700 I (**Figure 4-24**), on note une excellente compaction des plis avec très peu de zones riches en résine à l'exception des abords du fil de liage nettement distinguable au centre de l'empilement. Il n'est, par ailleurs, pas repéré de plis suggérant une interpénétration de ceux-ci lors de la compaction sous vide de la préforme. Pour le matériau composite employant les fibres Schappe, on peut supposer qu'une fissure puisse se développer dans la matrice époxy et se propager entre les plis. Néanmoins, on observe une interpénétration entre certains plis, ce qui empêcherait la fissure de se propager complètement. Il est donc possible que la matrice présente une réponse plastique rendant ainsi difficile l'interprétation des courbes obtenues. Cette accommodation plastique de la matrice au cours de l'essai conduit sans doute à une surestimation de la valeur à rupture en cisaillement. Cette surestimation pourrait expliquer la valeur d'ILSS conservée entre le matériau Schappe vierge et traité thermiquement, alors que ce dernier présente une chute des valeurs d'IFSS témoignant d'une diminution de l'adhésion entre les fibres et la matrice.

Enfin, lorsque l'on compare les courbes d'essais de flexion rapprochée moyennes issues des faisceaux de courbes illustrées **Figure 4-25** pour chaque lot d'échantillons, on observe que les courbes de force en fonction du déplacement des matériaux discontinus se superposent quasiment. D'un autre côté, la valeur de force maximale moyenne obtenue pour la courbe du matériau composite à fibres continues est plus faible que celles pour les fibres discontinues. La **Figure 4-25** nous montre les limites de l'application des essais d'ILSS pour des échantillons à fibres discontinues pour lesquels la matrice dissipe beaucoup d'énergie. Les essais d'ILSS suggère un comportement fragile ce qui n'est pas le cas pour ces composites à fibre discontinues.

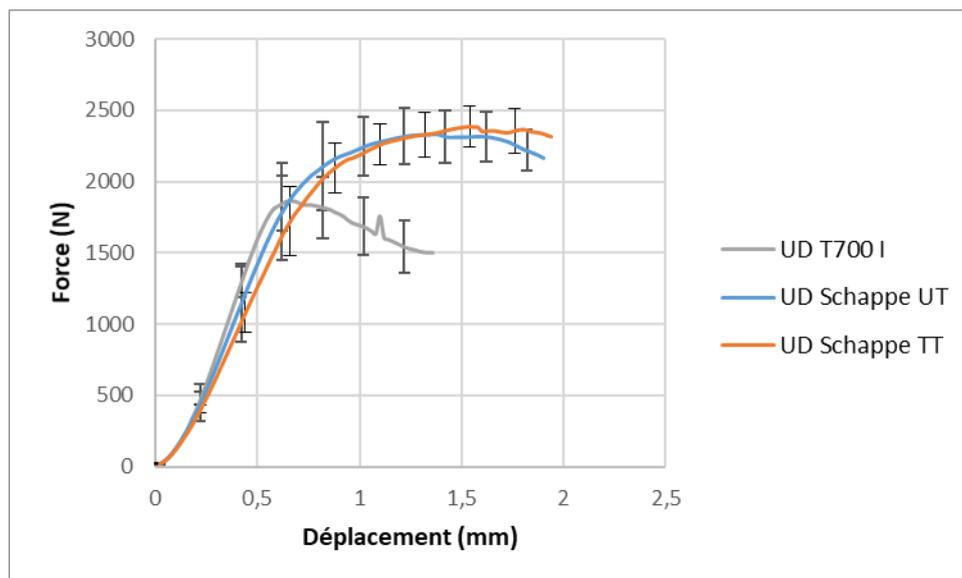


Figure 4-25: Comparaison des courbes de flexion rapprochée moyennes pour l'UD T700 I ainsi que les UD Schappe UT et TT

### 3.7 Conclusion sur les essais de recyclage par traitement thermique

Le recyclage par traitement thermique a permis une conservation de la quasi-totalité de la résistance en traction comme nous l'a montré les essais de rupture sur fibres analysées par une approche de Weibull. Sur les aspects chimique et topographique, les fibres traitées présentent l'inconvénient d'être cannelées ce qui semble indiquer une élimination de l'ensimage. Cette hypothèse du retrait de l'ensimage est appuyée par une baisse de l'adhésion entre les fibres et la matrice d'environ 25%.

Les essais de traction sur composites montrent eux aussi une baisse de la contrainte à rupture ainsi qu'une diminution du module d'Young, mais un maintien du coefficient de Poisson. Les observations des faciès de rupture réalisées à la suite des essais de traction ont révélé une interface plus cohésive pour des fibres non traitées. Les essais d'ILSS n'ont pas montré de changement significatif alors que les modes de rupture entre matériaux à fibres continues et discontinues ne semblent pas être les mêmes. Il serait à l'avenir intéressant d'étudier un procédé pour améliorer l'adhésion entre les fibres et la matrice tel qu'un traitement plasma modifiant la composition chimique de la surface de la fibre. Même s'il est attendu une baisse des propriétés mécanique de 50% pour les composites produits à partir de ruban de fibres discontinues, une augmentation de l'adhésion par un traitement permettrait aux matériaux composites à fibres discontinues recyclées de maintenir des propriétés mécaniques intéressantes.

## 4 Discussion

Nous avons pu observer l'influence de deux traitements de recyclage sur les propriétés des fibres et par la suite sur celle du matériau composite. D'un premier abord, les traitements semblent généralement avoir un impact néfaste sur les propriétés des matériaux composites telles que la cohésion entre les fibres et la matrice ainsi que la résistance en traction des fibres. Il est toutefois important de séparer les deux méthodes de recyclage pour discuter plus amplement des résultats obtenus.

D'un côté, nous avons un procédé de thermo-solvololyse qui n'a pas permis d'éliminer de manière répétable suffisamment de matrice thermodurcissable présente en surface des fibres. Des fibres présentant un taux d'environ 1% en masse de résine résiduelle ont tout de même pu être obtenues. Nous avons au préalable démontré par un modèle statistique de Weibull que les fibres recyclées par ce procédé thermo-chimique présentent bien une chute de résistance en traction de l'ordre de 30%. De plus, les essais d'adhésion mettent en avant une baisse importante de l'adhésion entre la fibre et la matrice. Cette chute de la valeur de cisaillement interfacial pourrait être causée par la présence de dépôt de résine en surface de la fibre. Les dépôts présents en surface de la fibre et ayant déjà réticulés lors de la première infusion, n'offrent pas ici de point d'accroche chimique pour la matrice ce qui engendre des points de fragilité. Néanmoins, ces dépôts introduisent une forte augmentation de la rugosité et donc une possible accroche mécanique. L'augmentation de l'ancrage mécanique proposée par ces dépôts ne semble pas suffisante pour conserver l'intégralité de la résistance en

cisaillement des fibres. Bien que n'ayant pas pu réaliser d'essais à l'échelle du matériau composite du fait des petites dimensions des renforts secs extraits par les essais de solvolysé ( $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ ), nous pouvons tout de même supposer que les propriétés en traction et en cisaillement d'un matériau recyclé par ce procédé thermo-chimique soient fortement diminuées.

D'un autre côté, nous avons pu confirmer que les fibres traitées thermiquement ne présentent que quelques pourcents de perte sur la résistance en traction. Néanmoins, les fibres traitées thermiquement présentent une perte d'adhésion interfaciale avec la résine de plus de 30%. L'une des hypothèses est que les stries observées par AFM à la surface de la fibre (**Figure 3-19**) correspondent à une surface sur laquelle l'ensimage a été éliminé lors du traitement. Bien que la rugosité des fibres recyclées ait été augmentée (23 nm contre 6 nm pour les fibres vierges) l'adhésion semble être, pour ces fibres, majoritairement liée à une accroche chimique qui est très faible pour ces fibres. Les différences de comportement entre les fibres traitées thermiquement et vierges ont également été observées en traction à l'échelle du matériau composite, et ce, pour une valeur de résistance en traction qui diminue de 25%. Bien qu'une augmentation de la rugosité ait été observée à la suite du traitement thermique, les mesures d'IFSS ont démontré une baisse d'adhésion pour les fibres TT. Il semblerait donc qu'entre les fibres TT et la matrice époxy, l'adhésion mécanique du fait de l'augmentation de rugosité ne permet pas de compenser la perte d'accroche chimique inhérente au retrait de l'ensimage. Le possible retrait de l'ensimage induit donc une baisse de la résistance en traction post traitement thermique, l'interface étant devenue moins cohésive. Les images de fracture réalisées au MEB ont mis en lumière des comportements de rupture adhésive avec la matrice après traitement thermique des renforts, contre un comportement cohésif pour des fibres non traitées. Il est également important de noter que la présence de fibres discontinues dans le matériau induit une baisse de 25% des propriétés mécaniques du matériau par rapport à des fibres continues. Ces diminutions successives de 25 % de la résistance en traction du matériau composite causées par la discontinuité des fibres et le traitement thermique, mettent en avant une chute de 50% de cette résistance par rapport à un matériau vierge à fibres de carbone continues.

Par la suite, nous avons mis en place des essais d'ILSS, car ceux-ci sont facilement réalisables sur des échantillons composites de petites dimensions. Les résultats de ces essais ne vont pas dans le sens de la baisse de l'adhésion observée par déchaussement de goutte préalablement réalisée. En effet, l'ensemble des échantillons présentent des valeurs proches et donc on observe difficilement une influence de l'adhésion fibre/matrice par ce type d'essai. Les échantillons de matériau composite à fibres discontinues ne présentent pas un caractère de rupture fragile comme prévu par la norme ASTM-D2344. En effet, l'essai de flexion rapprochée nécessite une rupture à la ligne neutre de l'éprouvette en cisaillement, ce qui semble difficilement observable sur des renforts tels que les rubans UD fournis par Schappe Techniques. Nous pouvons donc conclure pour ces essais de flexion rapprochée sur des matériaux composites à fibres discontinues que ces essais sont difficilement interprétables sans considérer le comportement réel de la résine. Il serait intéressant par la suite de faire varier la vitesse d'essai pour observer si le mode de rupture se rapproche d'une rupture

élastique fragile par cisaillement interlaminaire comme observé pour les matériaux composites à fibres continues.

Finalement, la question de l'adhésion entre les fibres et la matrice pour des fibres recyclées se pose. Les deux techniques de recyclage employées ont démontré que la présence de résine en surface ou son absence et le retrait complet de l'ensimage ne permettent pas une bonne adhésion avec la matrice lors d'une réinjection. Il apparaît donc primordial d'employer des traitements modifiants cette adhésion avec pour objectif d'améliorer la résistance du matériau composite.

Ces traitements peuvent prendre la forme soit d'un dépôt d'ensimage soit d'un traitement d'activation chimique de la surface tel que le traitement plasma [8] ou gamma [9]. Le dépôt d'un ensimage est avancé comme solution, car nous avons vu que les fibres traitées thermiquement présentent des rugosités plus élevées supposant un retrait de l'ensimage recouvrant initialement les fibres. L'objectif serait donc de choisir un ensimage adapté aux fibres et à la résine époxy pour recréer des liaisons chimiques et améliorer le transfert des contraintes au sein du matériau composite à fibres discontinues.

Il est également possible de ne pas déposer de revêtement sur la fibre, mais de réactiver chimiquement la surface de la fibre. C'est notamment ce que permet un traitement plasma employé fréquemment sur les fibres de carbone ([10][11]). Il s'agit là d'une solution à explorer pour améliorer l'adhésion entre les fibres recyclées et la matrice. Cette solution peut notamment être employée afin de réactiver les résidus de résine présent à la surface des fibres traitées avec le traitement PHYre® pour réintroduire des liaisons chimiques. En ce qui concerne les fibres du ruban Schappe traitées thermiquement, l'utilisation d'un traitement plasma pourrait permettre de venir greffer en surface de la fibre des espèces chimiques améliorant l'adhésion physico chimique et donc la résistance au cisaillement de la fibre par la suite. L'efficacité de ce type de traitement pourrait être confortée par quelques caractérisations physico-chimiques telles que des observations MEB, des mesures de tensions de surface ou encore des mesures par spectrométrie de photoélectrons X.

## 5 Conclusion du chapitre 4

Des caractérisations ont été mises en place pour déterminer les propriétés des matériaux composites à fibres recyclées. Dans un premier temps, la valeur de résistance en traction des fibres a été analysée sur la base d'une approche probabiliste et l'utilisation du modèle de Weibull. Les valeurs obtenues ont permis de démontrer une perte de résistance en traction de plus de 30% des fibres traitées thermochimiquement contrairement aux fibres traitées thermiquement pour lesquelles les propriétés mécaniques demeurent inchangées. Nous avons par la suite pu émettre des suppositions quant au comportement du composite employant des fibres traitées thermochimiquement. La chute drastique de l'adhésion ainsi que de la résistance de la fibre indique que ce mode de recyclage nécessiterait des traitements de surface pour espérer des propriétés mécaniques intéressantes du matériau composite.

Dans le cas des fibres traitées thermiquement, cette baisse de l'adhésion, causée par le traitement, est également observée et représente un paramètre important pour la mise en œuvre de matériaux composites à fibres discontinues recyclées. Bien que l'interface ne semble pas être différente lorsqu'on observe au microscope, celle-ci se comporte différemment après traitement thermique de la fibre. Les essais de traction sur barreaux composites ont montré une perte de 25% de la résistance en traction post traitement par rapport à des fibres discontinues vierges et 50% par rapport à des fibres continues. Cette diminution semble être causée par une interface peu cohésive entre les fibres traitées et la matrice. Les essais de flexion rapprochée n'ont pas permis d'étudier plus en détail cette interface, car il semblerait que la méthode employée ne soit pas applicable en l'état pour des matériaux composites à fibres discontinues.

Finalement, nous avons pu analyser d'un point de vue d'une économie circulaire deux procédés de recyclage, l'un semi-industriel et l'autre développé dans notre laboratoire. Ces deux techniques n'ont pas démontré de potentiel de recyclage pour la résine. En effet, le procédé thermochimique crée un mélange de résine et de solvant qui n'est pas réemployable tel quel, alors que le procédé thermique dégrade complètement la résine qui n'est donc pas récupérée. Toutefois, dans ces travaux, nous nous intéressons principalement aux fibres de carbone à hautes valeurs ajoutées. Dans le cas de la revalorisation de ces fibres, les deux procédés de recyclage ont démontré des limites. Dans un premier temps, la méthode thermochimique (PHYre®) dans son état actuel est difficilement applicable pour des plaques de grandes dimensions, lorsque des taux de résine résiduelle inférieure à quelques pourcents sont souhaités. De plus, les fibres quasi-exemptes de résine obtenues par recyclage thermochimique présentent des pertes de propriétés mécaniques importantes ainsi que des problèmes d'adhésion avec la matrice époxy. Ces problèmes mis en avant par le procédé de recyclage PHYre® sont également accompagnés d'une perte de l'alignement complexifiant grandement la réutilisation des fibres de carbone recyclées. Dans un second temps le procédé thermique présente comme seul inconvénient une baisse de l'adhésion que l'on peut supposer dû au retrait de l'ensimage. La baisse de propriétés mécaniques du matériau composite à fibres discontinues par rapport à un même matériau à fibre continue atteint une valeur élevée de 50 %. Afin de diminuer cette chute de propriétés mécaniques, des traitements de surface de fibres peuvent être réalisés pour optimiser le transfert des efforts

entre les fibres et la matrice. Néanmoins, ces traitements induisent une augmentation du coût et de la réutilisation des fibres de carbone.

Pour conclure, la revalorisation des fibres de carbone et l'emploi de fibres recyclées semblent encore complexes du fait des problèmes d'alignement et de perte de propriétés mécaniques sont fréquemment rencontrés. Il serait intéressant par la suite de continuer ces travaux sur la notion de composites à fibres discontinues ainsi que d'adapter les traitements de recyclage pour diminuer l'influence sur l'adhésion entre les fibres et la matrice. Par la suite des travaux de recherche pourraient être réalisés sur une réactivation de la surface des fibres pour obtenir une interface proche de celle présente sur les fibres vierges et donc une adhésion plus cohésive entre les fibres et la matrice.

## 6 Bibliographie du chapitre 4

- [1] P. Cognard, "Résistance chimique et à la corrosion des composites. Guide de choix," *Corros. Vieil.*, vol. 33, no. 0, 2004.
- [2] J. L. Thomason, "On the application of Weibull analysis to experimentally determined single fibre strength distributions," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 77, pp. 74–80, 2013.
- [3] P. Zinck, M. F. Pays, R. Rezakhanlou, and J. F. Gerard, "Extrapolation techniques at short gauge lengths based on the weakest link concept for fibres exhibiting multiple failure modes," *Philos. Mag. A Phys. Condens. Matter, Struct. Defects Mech. Prop.*, vol. 79, no. 9, pp. 2103–2122, 1999.
- [4] P. Zinck, E. Mäder, and J. F. Gerard, "Role of silane coupling agent and polymeric film former for tailoring glass fiber sizings from tensile strength measurements," *J. Mater. Sci.*, vol. 36, no. 21, pp. 5245–5252, 2001.
- [5] C. Park and W. J. Padgett, "Analysis of strength distributions of multi-modal failures using the EM algorithm," *J. Stat. Comput. Simul.*, vol. 76, no. 7, pp. 619–636, 2006.
- [6] X. Chen, H. Xu, D. Liu, C. Yan, Y. Yao, and Y. Zhu, "Effect of hybrid polysphosphazene coating treatment on carbon fibers on the interfacial properties of CF/PA6 composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 137, no. 37, pp. 1–15, 2020.
- [7] Y. Liu, L. Meng, Y. Huang, and J. Du, "Recycling of carbon/epoxy composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 94, no. 5, pp. 1912–1916, 2004.
- [8] L. B. Nohara, G. P. Filho, E. L. Nohara, M. U. Kleinke, and M. C. Rezende, "Evaluation of carbon fiber surface treated by chemical and cold plasma processes," *Mater. Res.*, vol. 8, no. 3, pp. 281–286, 2005.
- [9] Y. Z. Wan, Y. L. Wang, Y. Huang, H. L. Luo, G. C. Chen, and C. D. Yuan, "Effect of surface treatment of carbon fibers with gamma-ray radiation on mechanical performance of their composites," *J. Mater. Sci.*, vol. 40, no. 13, pp. 3355–3359, 2005.
- [10] W. Song, A. Gu, G. Liang, and L. Yuan, "Effect of the surface roughness on interfacial properties of carbon fibers reinforced epoxy resin composites," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 9, pp. 4069–4074, 2011.
- [11] H. Lee, I. Ohsawa, and J. Takahashi, "Effect of plasma surface treatment of recycled carbon fiber on carbon fiber-reinforced plastics (CFRP) interfacial properties," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 328, pp. 241–246, 2015.

## Chapitre 5 - Etude de l'influence de la longueur de fibres sur les propriétés du matériau composite

<b>Chapitre 5 - Etude de l'influence de la longueur de fibres sur les propriétés du matériau composite.....</b>	<b>157</b>
1 Introduction.....	158
2 Présentation du procédé de craquage des fibres .....	158
3 Etude multi-échelle de l'influence de la longueur de fibres de carbone discontinues .....	159
3.1 Caractérisation à l'échelle de la fibre .....	159
3.2 Conclusion de la caractérisation à l'échelle des fibres.....	167
3.3 Caractérisation à l'échelle du renfort.....	168
3.4 Caractérisation à l'échelle du matériau composite.....	177
4 Corrélation des résultats avec une simulation numérique .....	185
5 Discussion .....	187
6 Conclusion du Chapitre 5 .....	189
7 Bibliographie du Chapitre 5.....	191

## **1 Introduction**

Nous nous sommes intéressés jusqu'ici à la mise en place de procédés de recyclage et à leur efficacité. Toutefois, l'un des enjeux majeurs de ce recyclage repose essentiellement sur le réemploi de fibres de longueurs variables obtenues en sortie de ces procédés de recyclage. En effet, l'utilisation de différents types de réacteurs de recyclage chimique (solvolyse, vapo-thermolyse, etc.) de dimensions finies nécessite une découpe préalable des échantillons composites. Ces découpes ont pour conséquence un raccourcissement des fibres initialement continues selon une distribution plus ou moins maîtrisée. N'ayant pas eu la possibilité via nos partenaires d'obtenir des fibres de carbone recyclées pouvant être remises en œuvre par infusion, il a été décidé d'utiliser des fibres obtenues par craquage puis désensimage afin de simuler des fibres de carbone recyclées de longueurs variables.

Afin d'étudier l'influence de la longueur de ces fibres, nous envisageons de nous intéresser à la longueur médiane des rubans fournis par Schappe Techniques constituées de longueurs de fibres variables. Ces longueurs variables sont comprises entre 10 et 200 mm ce qui peut nous permettre de mieux comprendre l'influence des fibres les plus courtes, et ainsi de déterminer une taille minimale de fibres de carbone admissibles pour renforcer le matériau composite produit à partir de ces fibres recyclées. Nous avons pu, dans les chapitres précédents, étudier le recyclage des fibres de carbone ainsi que la problématique de discontinuité des fibres suite à ce type de traitement. Afin de simuler un recyclage, nous avons caractérisé des fibres de différentes longueurs réparties dans un même ruban, comme le permettent les rubans de Schappe Techniques. La longueur de ces fibres est d'autant plus importante que la valorisation des fibres de carbone repose sur l'obtention de matériaux composites de seconde génération avec des propriétés mécaniques élevées. Il apparaît donc intéressant de connaître la longueur minimale de fibres recyclées conférant un renforcement suffisant du matériau composite.

Par ailleurs, il est fréquent lors du recyclage d'avoir un retrait de l'ensimage ce qui va modifier l'adhésion future entre les fibres recyclées et la matrice. Le fait de considérer des fibres ensimées n'est pas très compatible avec la simulation de fibres extraites d'un procédé de solvolyse qui élimine l'ensimage. Mais devoir considérer l'effet de la taille des fibres implique de s'affranchir de cet aspect cohésif et de considérer des fibres ensimées (soit ré-ensimées pour des fibres recyclées). Pour considérer cette adhésion, les fibres craquées constituant les rubans Schappe sont revêtues d'un ensimage époxy adapté à la résine époxy Infugreen 8100 utilisée.

## **2 Présentation du procédé de craquage des fibres**

Afin de réaliser le craquage des fibres, celles-ci sont tout d'abord étirées au sein de plusieurs rouleaux puis alignées (**Figure 5-1**). Une fois l'alignement de l'ensemble des fils de carbone réalisé, une force de traction est appliquée aux fibres. Cette force est à l'origine de nombreuses ruptures de fibres à des positions aléatoires, car dépendantes de la position d'éventuels défauts au cœur de la fibre. Afin de conserver une stabilité dimensionnelle suffisante pour obtenir un ruban, un liant (époxy ou polyvinyle alcool) est projeté sur les fibres craquées ce qui permet d'obtenir un ruban de fibres discontinues alignées. Ce liant représente une proportion très faible en masse du ruban (environ 0,5 % d'après les données fournisseur).

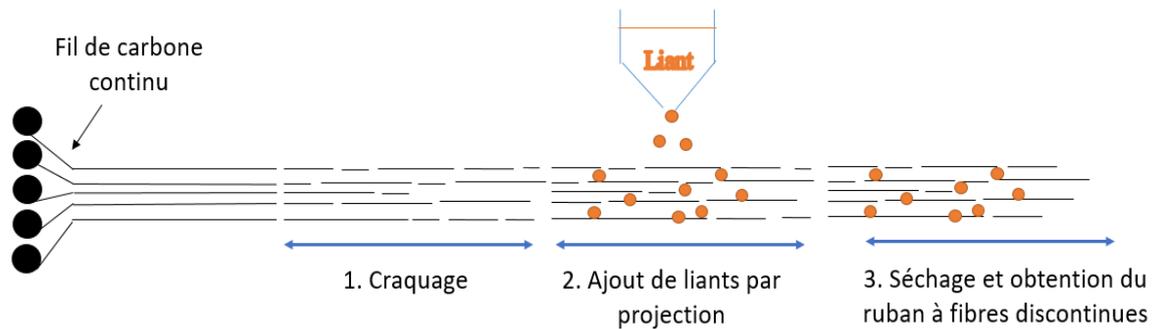


Figure 5-1: Schéma simplifié du procédé de craquage de Schappe Techniques

### 3 Etude multi-échelle de l'influence de la longueur de fibres de carbone discontinues

À la suite d'essais expérimentaux sur leur ligne de craquage, l'entreprise Schappe Techniques a pu nous fournir trois rubans de fibres de carbone discontinues alignées avec des longueurs médianes de 36, 42 et 50 mm (ruban S36, ruban S42, ruban S50). Les forces appliquées pour obtenir ces rubans étant différentes en fonction de la longueur médiane obtenue, une question de conservation des propriétés mécaniques se pose à la suite de l'étape de craquage.

Nous nous sommes donc intéressés dans un premier temps aux propriétés des fibres unitaires en traction avant et après craquage pour ces 3 lots de fibres. Bien que le procédé de fabrication soit uniquement mécanique, nous avons tout de même souhaité démontrer que les trois rubans possédaient des propriétés morphologiques et chimiques de surface similaires. Une fois ces similitudes confirmées, nous avons étudié les propriétés en traction et en cisaillement des matériaux composites réalisés avec ces renforts unidirectionnels à fibres discontinues.

#### 3.1 Caractérisation à l'échelle de la fibre

L'objectif de cette partie est de déterminer l'impact du craquage sur les caractéristiques mécaniques, les propriétés de mouillabilité et les propriétés d'adhésion entre fibre et résine époxy (IFSS). Nous avons cherché à déterminer si le procédé de craquage nous permettait de bien obtenir des fibres unitaires aux caractéristiques quasi-similaires. Cette éventuelle similarité sera importante par la suite pour l'étude de l'influence de la longueur médiane des fibres sur les propriétés du matériau composite.

##### 3.1.1 Essais de traction sur fibres

Une vingtaine de fibres unitaires extraites de chaque ruban ont été analysées en traction comme le suggère la norme ISO 11566 :1996 (**Tableau 5-1**). Ces résultats ont été comparés à ceux obtenus sur des fibres extraites de rubans non craqués (UD Schappe NC).

Nom de l'échantillon	Contrainte à rupture (MPa)	$E_{corr}$ (GPa)	$\varnothing$ ( $\mu\text{m}$ )
UD Schappe NC	3934 $\pm$ 1213	294 $\pm$ 21	6,56 $\pm$ 0,3
UD Schappe 36	3751 $\pm$ 620	279 $\pm$ 25	6,70 $\pm$ 0,5
UD Schappe 42	3603 $\pm$ 585	280 $\pm$ 10	6,68 $\pm$ 0,3
UD Schappe 50	3682 $\pm$ 701	285 $\pm$ 17	6,72 $\pm$ 0,3

Tableau 5-1: Résultats des essais de tractions pour 20 fibres

Dans un premier temps, on peut observer une légère diminution de la résistance en traction des fibres ; celle-ci étant plus faible d'environ 8% pour tous les rubans craqués par rapport au ruban non-craqué. Cette diminution de contrainte à rupture s'accompagne également d'une baisse d'environ 5% du module d'Young après craquage ce qui suppose une légère détérioration des propriétés des fibres post-craquage. Cette diminution du module de Young n'était pas attendue, néanmoins elle peut s'expliquer par les faibles variations du diamètre des fibres après craquage. On peut également remarquer que, à la suite du craquage, les fibres présentent une dispersion de leur valeur à rupture plus faible, car les écart-types sont presque deux fois inférieurs pour les fibres craquées que pour celles non craquées.

Dans un second temps, la conservation du diamètre des fibres suggère que les faibles modifications apportées par le procédé de craquage seraient uniquement liées à la matière et non à la géométrie.

Les résultats d'essais de traction présentés précédemment montrent que les fibres prélevées des rubans craqués de différentes longueurs médianes présentent un comportement similaire en traction. Néanmoins, nous avons souhaité valider ces résultats en appliquant le modèle statistique de Weibull présenté au chapitre 4.

Nous avons tout d'abord vérifié la validité du modèle de Weibull sur les rubans de différentes longueurs en cherchant à optimiser le module de Weibull pour différentes longueurs de jauge comme le montre l'exemple sur le ruban S36 (**Tableau 5-2 et Figure 5-2**).

Nom de l'échantillon	$m_{Lj=12\text{mm}}$	$m_{Lj=30\text{mm}}$	$m_{Lj}$ optimisé
ruban S36	6,2	7,2	6,8

Tableau 5-2: Exemple de résultat de mesure des modules de Weibull avant et après optimisation sur deux longueurs de jauge pour des fibres du ruban S36

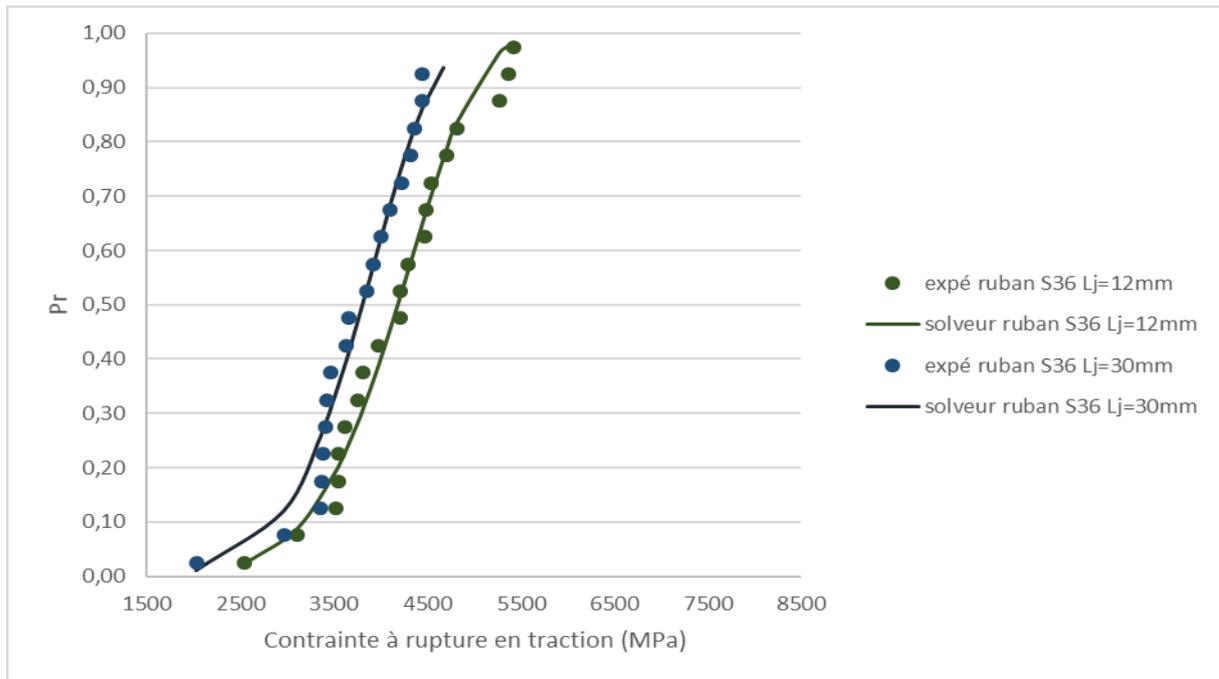


Figure 5-2: Exemple de répartition statistique des contraintes à rupture après optimisation pour des fibres du ruban S36

Les résultats de l'optimisation des courbes solveurs pour un unique module de Weibull de 6.8 montrent une bonne adéquation entre les points expérimentaux et les courbes analytiques dans le cas du ruban S36. Les fibres ici caractérisées en traction présentent donc un mode de rupture identique pour deux longueurs de jauge, ce qui valide l'emploi d'un modèle de Weibull. Le modèle ainsi optimisé pour chaque longueur de jauge et les trois rubans de longueurs médianes différentes est tracé sur la **Figure 5-3**.

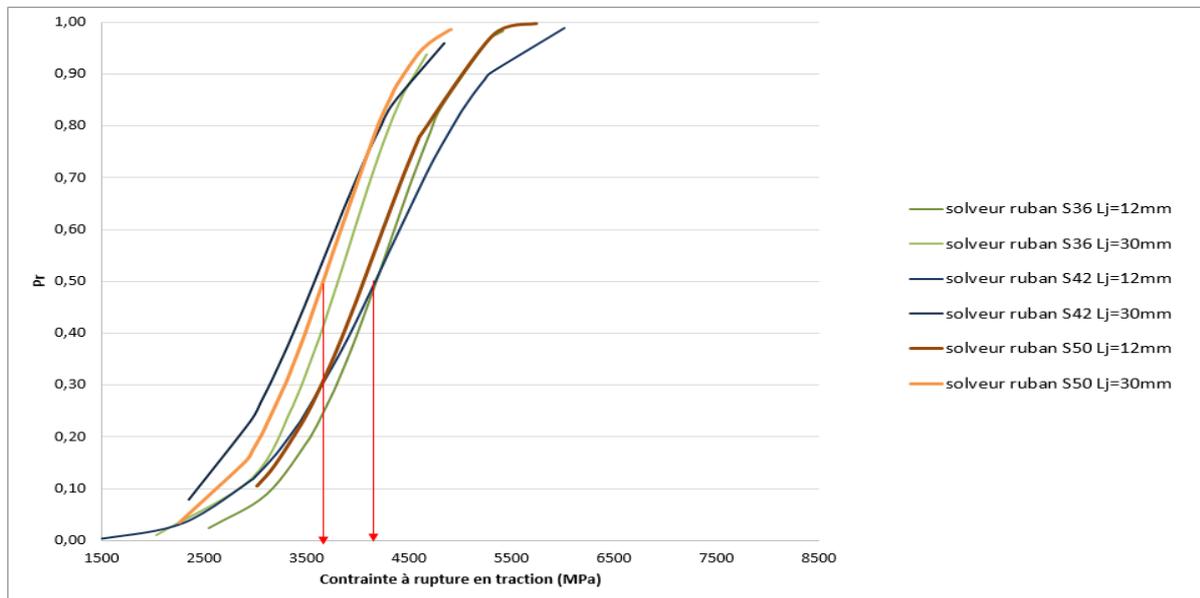


Figure 5-3: Tracé de la probabilité de rupture en fonction de la contrainte pour chaque ruban ( $L_j=30\text{mm}$ )

On observe ainsi sur la figure que la contrainte à rupture des fibres craquées (ruban S36, S42 et S50) n'est pas intrinsèque, car dépendante de la longueur de jauge étudiée. On remarque tout de même que pour une même longueur de jauge, l'ensemble des valeurs de contrainte

$\sigma_{0,5}$  pour une probabilité de rupture égale à 0.5, semblent très proches. Ces similitudes de contrainte à rupture ont été confirmée par les valeurs  $\sigma_{0,5}$  présentes dans le **Tableau 5-3** ci-dessous :

Nom de l'échantillon	d ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_{0,5}$ (MPa)	Module de Weibull (m) Optimisé
UD Schappe NC (30mm)	6.74 $\pm$ 0,3	3849 $\pm$ 268	3,7
ruban S36(12mm)	6,46 $\pm$ 0,3	4183 $\pm$ 131	6,8
ruban S36 (30mm)	6,70 $\pm$ 0,5	3806 $\pm$ 145	6,8
ruban S42 (12mm)	6,67 $\pm$ 0,2	4172 $\pm$ 380	5,1
ruban S42 (30mm)	6,68 $\pm$ 0,3	3604 $\pm$ 111	5,1
ruban S50 (12mm)	6,49 $\pm$ 0,3	4057 $\pm$ 272	6,2
ruban S50 (30mm)	6,72 $\pm$ 0,3	3665 $\pm$ 152	6,2

Tableau 5-3: Comparaison des contraintes solveur et des modules de Weibull pour des rubans NC, S36, S42 et S50 ( $L_j = 30\text{mm}$ )

On observe, dans un premier temps, que les différences entre les fibres de l'ensemble des rubans craqués présentent des contraintes à rupture équivalentes pour une même longueur de jauge. On peut donc supposer qu'une capacité de renforcement mécanique identique sera fournie par ces fibres dans le matériau composite. Ensuite, on remarque des faibles variations entre les modules de Weibull optimisés entre les rubans S36, S42 et S50. Ces faibles variations du module optimisé peuvent être causées par les différences de force de craquage utilisée pour fabriquer les rubans.

Une même analyse peut être faite quelle que soit la longueur de jauge utilisée pour les essais. Il faut également noter que l'augmentation de la contrainte à rupture entre fibres craquées et non craquées s'accompagne d'une augmentation du module de Weibull (de 3,7 pour les fibres NC à 6-7 pour les fibres craquées). Ce module correspond à la dispersion des défauts dans la fibre. Cette dispersion se retrouve dans la variation des contraintes à rupture dont on a précisé que l'écart type était deux fois plus faible, à la suite du craquage (environ 1200 MPa pour des fibres non craquées et environ 600 MPa pour des fibres craquées).

La technique de craquage reposant sur l'application d'un effort de traction menant à la rupture statistique de fibres pour obtenir un ruban discontinu, il est possible que ce craquage soit favorisé par des défauts majeurs au sein des fibres. La disparition de ces défauts à la suite du craquage peut donc entraîner une augmentation de l'homogénéité des fibres, conduisant ainsi à la réduction de la dispersion des contraintes à rupture des fibres. Ceci pourrait également expliquer des valeurs de « m » supérieures à l'échantillon non craqué, mais aussi des valeurs de « m » équivalentes entre les trois rubans (environ 6-7,5).

Finalement, les essais de traction sur fibre ont permis de montrer qu'une perte modérée de propriétés mécaniques est engendrée par le procédé de craquage. Cette perte s'accompagne aussi d'une homogénéisation du comportement à rupture des fibres, comme le montre

l'élévation du module de Weibull, proches pour les trois rubans. Toutefois, ces propriétés étant globalement constantes entre tous les lots de fibres, il en résulte une capacité de renfort mécanique équivalente pour l'ensemble des rubans au sein d'un matériau composite.

### 3.1.2 Caractérisation de la mouillabilité des fibres craquées

L'objectif est ici de présenter les résultats d'essais de mouillabilité des fibres des différents rubans. Ces rubans ayant été fabriqués par un procédé uniquement mécanique, on peut s'attendre à observer des angles de contacts moyens proches pour les liquides employés. Nous avons donc mesuré dans un premier temps les angles de contact pour trois liquides (**Tableau 5-4**).

Nom de l'échantillon	Angle de contact (eau)	Angle de contact (diiodométhane)	Angle de contact (Infugreen 8100)
Ruban S36	55,3 ± 4,1	52,8 ± 5,2	51,1 ± 3,3
Ruban S42	52,0 ± 5,8	51,7 ± 3,8	53,6 ± 2,0
Ruban S50	48,7 ± 5,4	49,3 ± 4,9	48,9 ± 4,5

Tableau 5-4: Mesure d'angles de contacts pour les Rubans S36, S42, S50

L'ensemble des valeurs d'angles de contact est proche pour les trois rubans ce qui semble logique, car il s'agit de la même fibre de carbone ayant uniquement subi une force de craquage différente. Les différences d'angles de contact observées pour les trois solvants (**Figure 5-4**) permettant de calculer les composantes polaires et dispersives.

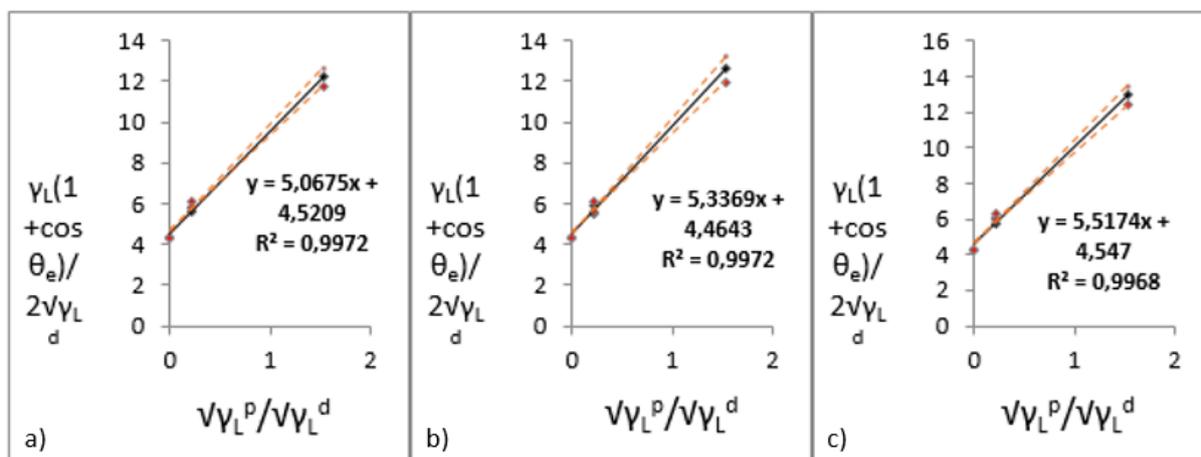


Figure 5-4: Linéarisation d'OWENS-WENDT pour des fibres extraites des rubans S36 (a), S42 (b) et S50 (c)

On remarque que l'ensemble des régressions présentent un coefficient de détermination  $R^2$  proche de 0,99 ce qui signifie une cohérence des résultats de mouillabilité obtenus pour l'ensemble des liquides. Les faibles variations de pentes et d'ordonnées à l'origine observées sur ces graphiques se répercutent dans les variations de composantes polaires et dispersives du **Tableau 5-5**.

Nom de l'échantillon	Composante polaire (mJ/m <sup>2</sup> )	Composante dispersive (mJ/m <sup>2</sup> )	Composante totale (mJ/m <sup>2</sup> )
Schappe 36 mm	25,7 ± 3,5	21,3 ± 0,9	<b>47,0 ± 2,9</b>
Schappe 42 mm	28,1 ± 4,6	20,5 ± 0,7	<b>48,6 ± 4,1</b>
Schappe 50 mm	29,8 ± 4,3	21,6 ± 1,0	<b>51,4 ± 3,8</b>

Tableau 5-5: Résultats des essais de mouillabilité pour les trois rubans

On observe que les fibres unitaires extraites des différents rubans possèdent des mouillabilités similaires comme le montrent leurs composantes dispersives quasiment identiques. La composante polaire est quant à elle un peu plus dispersée et légèrement plus élevée avec les rubans S42 et S50 mm, mais cela reste négligeable si on prend en compte les écart-types. Ces faibles variations sont reportées sur la composante totale qui n'est autre que la somme des composantes polaires et dispersives citées. On peut également remarquer dans le **Tableau 5-6** que le travail d'adhésion entre les fibres et la matrice est quasiment identique pour l'ensemble des fibres.

Nom de l'échantillon	Travail d'adhésion (mJ/m <sup>2</sup> )
UD Schappe 36 mm	75,6 ± 2,2
UD Schappe 42 mm	75,1 ± 2,3
UD Schappe 50 mm	77,0 ± 2,5

Tableau 5-6: Résultats des calculs du travail d'adhésion pour des rubans schappe de 36, 42 et 50 mm

### 3.1.3 Observation de la topographie

Des observations topographiques de la surface des fibres ont été réalisées afin d'analyser d'éventuelles différences à la surface des fibres causées par des forces de craquage de fibres différentes (**Figure 5-5, Figure 5-6 et Figure 5-7**). Ces observations ont été réalisées sur au moins une zone pour trois fibres différentes ce qui permet d'obtenir des premières informations sur la topographie des fibres.

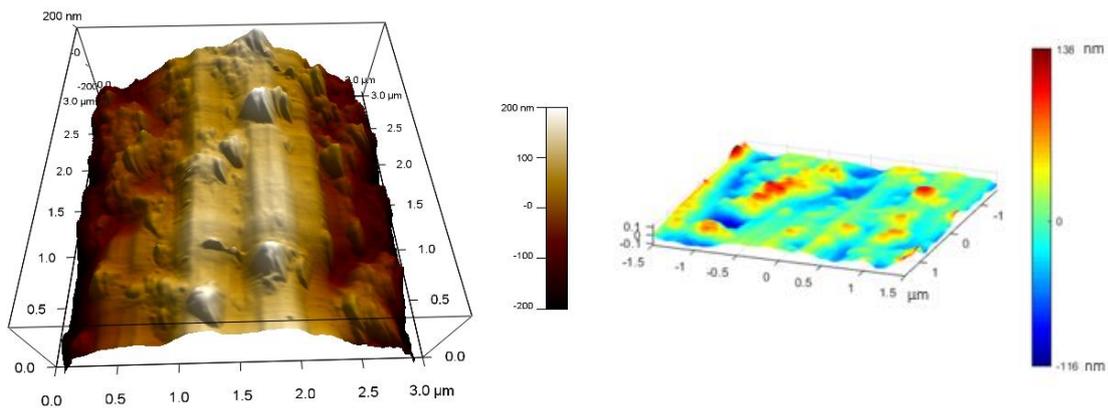


Figure 5-5: Observation de la topographie d'une fibre du ruban S36

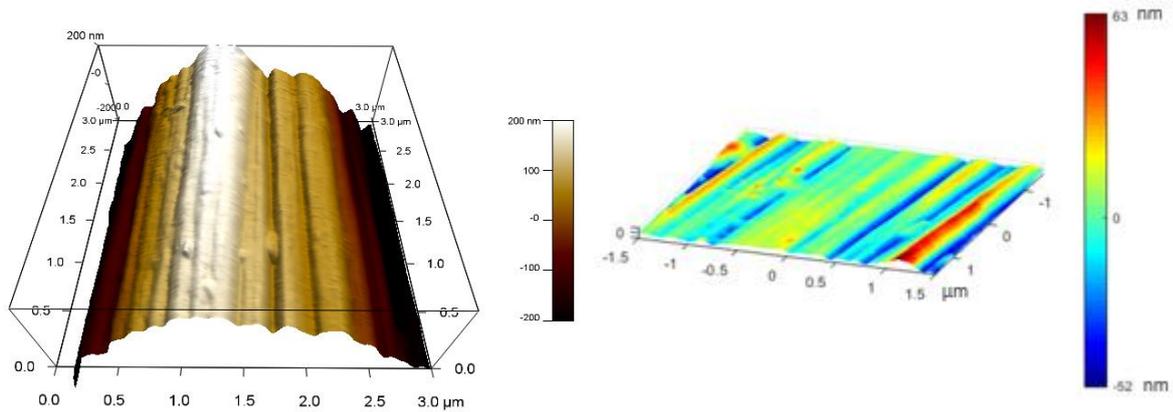


Figure 5-6: Observation de la topographie d'une fibre du ruban S42

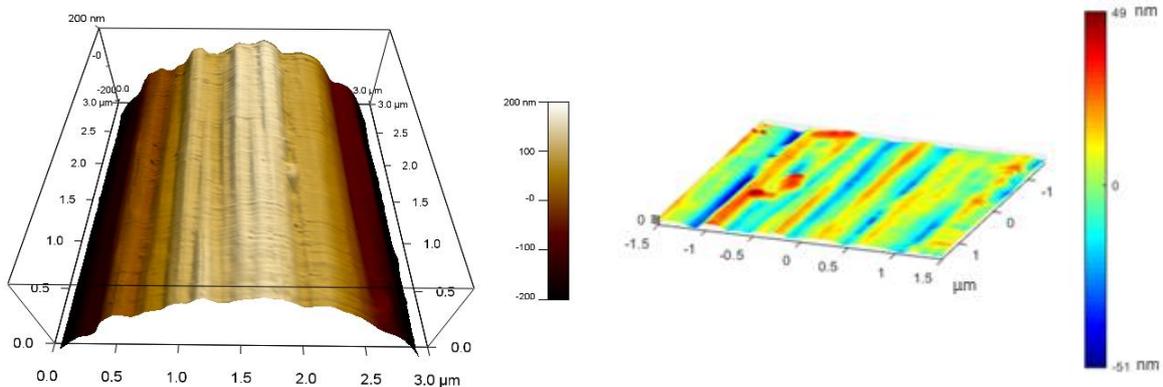


Figure 5-7: Observation de la topographie d'une fibre du ruban S50

Les observations topographiques de surfaces des fibres des différents rubans, réalisées sur une zone de  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  pour trois fibres différentes au moins, ont mis en avant des similitudes de rugosités. Bien que la quantité de mesures réalisées ne soit pas suffisante pour être représentative des fibres, ces premières mesures permettent tout de même d'obtenir des informations préliminaires sur les fibres de chaque ruban. On observe pour les trois rubans que la fibre n'est pas lisse en surface et présente des stries ce qui explique une valeur de rugosité quadratique de 16,9 et 13,3 nm pour les rubans de 42 et 50 mm. En ce qui concerne le ruban S36 bien que les stries de la fibre soient visibles en surface, elles demeurent en partie masquées par des dépôts importants de liant. Cette présence de dépôts induit une rugosité quadratique environ deux fois plus importante avec 34,8 nm pour ce ruban S36 (**Tableau 5-7**). Cette influence des dépôts pour l'UD36 est également observable sur la hauteur de crête qui est deux fois plus importante pour ce ruban. Dans le cas de ces fibres S36 nous nous sommes assurés de la présence de dépôts plus importants, pour cela nous avons non pas effectué une mesure sur trois fibres, mais cinq mesures par fibre pour trois fibres différentes.

Nom de l'échantillon	$R_q$ (nm)	Hauteur de crête max (nm)
UD 36mm	34,8	131
UD 42mm	16,9	63,7
UD 50mm	13,3	49,3

Tableau 5-7: Valeurs de rugosité et crête maximale pour deux mesures AFM sur des fibres du ruban S36, S42 et S50

Bien que le taux massique de liant déposé sur les fibres soit censé être identique et uniformément dispersé pour les trois rubans, ces derniers ont été fabriqués spécifiquement pour ces travaux de thèse avec des paramètres de procédés expérimentaux, ce qui peut expliquer de possibles différences de taux de liants à la fois en quantité et en dispersion. Ces différences de quantités massiques de liant ont également été étudiées par analyse thermogravimétrique (**Tableau 5-8**) pour quatre fibres par ruban avec une montée en température sous azote jusqu'à 600 °C et un isotherme de 20 minutes.

Nom de l'échantillon	Taux de liant (%)
UD Schappe 36mm	1,5 ± 0,3
UD Schappe 42mm	0,94 ± 0,3
UD Schappe 50mm	0,99 ± 0,2

Tableau 5-8: Mesure du taux de liant pour les rubans S36, S42 et S50

Le taux massique de liant mesuré pour les rubans S42 et S50, en tenant compte des écarts-types, est proche de 1%, alors que le taux massique pour le ruban S36 est plus proche de 1,5%. Ceci est en accord avec les observations topographiques précédentes. La fabrication des rubans étant expérimentale, il est possible que des différences minimales soient observées entre les renforts. Toutefois, il est important dans le cas de cette étude que ces différences n'influencent pas le caractère de renforcement mécanique du ruban, comme nous souhaitons étudier uniquement l'influence de la longueur des fibres sur les propriétés mécaniques du matériau composite dans ce chapitre. On pourrait s'attendre à une augmentation de l'adhésion entre les fibres et la matrice pour le ruban S36 comparé aux autres rubans, et ce, à cause de l'augmentation de la rugosité des fibres S36 pouvant induire un ancrage mécanique plus important pour ce ruban.

#### 3.1.4 Essais de déchaussement de goutte

Nous avons choisi de réaliser des essais de déchaussement de gouttes avec la résine d'infusion époxy pour 8 fibres extraites des trois rubans, et ce, afin d'étudier l'influence de la modification du procédé de craquage permettant l'obtention de longueurs médianes différentes. L'adhésion entre les fibres et la résine étant gouvernée à la fois par un ancrage mécanique et chimique, il est possible que des différences de rugosité de surface soient observées entre les fibres d'après Mamalis et al. [1].

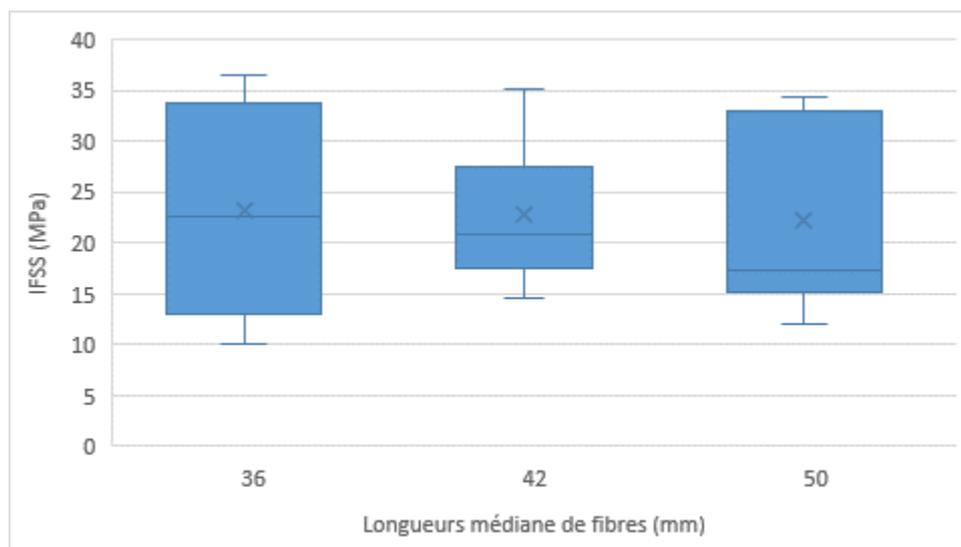


Figure 5-8: Résultats des essais de déchaussement de goutte avec une matrice époxy Infugreen SR8100 pour des fibres unitaires de chaque ruban

On peut remarquer sur la **Figure 5-8** que les fibres extraites des 3 rubans possèdent des valeurs moyennes d'adhésion avec des dispersions similaires comprises entre 10 et 35 MPa. On observe toutefois que le ruban S42 comporte ses deux quartiles centrés entre 18 MPa et 27 MPa contrairement aux deux autres rubans pour lesquels ces quartiles sont plus dispersés, car compris entre environ 15 et 34 MPa. Ces résultats montrent une variation importante de l'adhésion entre les fibres et la matrice d'une part, mais également des comportements similaires pour les trois rubans. Les résultats similaires de l'adhésion entre les fibres des trois rubans avec la matrice corroborent ceux déjà obtenus sur la faible variation de composante polaire précédemment observée (**Tableau 5-9**).

Nom de l'échantillon	Composante polaire (mJ/m <sup>2</sup> )	Composante dispersive (mJ/m <sup>2</sup> )	IFSS (MPa)
Schappe 36 mm	25,7 ± 3,5	21,3 ± 0,9	23,2 ± 10,4
Schappe 42 mm	28,1 ± 4,6	20,5 ± 0,7	22,8 ± 6,7
Schappe 50 mm	29,8 ± 4,3	21,6 ± 1,0	22,2 ± 9,5

Tableau 5-9: Comparaison des variations d'IFSS avec les composantes de tension de surface des fibres de carbone Schappe

### 3.2 Conclusion de la caractérisation à l'échelle des fibres

Des essais de caractérisation des propriétés mécaniques et physico-chimiques des fibres unitaires de chaque ruban ont été réalisés. Les essais de traction sur fibres unitaires ont, dans un premier temps, mis en avant une perte de 5% de la résistance en traction pour l'ensemble des fibres à la suite du craquage. Dans un second temps, les essais ont démontré que la résistance en traction des fibres est similaire pour tous les rubans bien qu'il semblerait que la force utilisée pour craquer ces rubans ait été modifiée. À la suite du craquage des fibres, leur module de Weibull est quasiment doublé, ce qui signifie une distribution plus resserrée de contrainte à rupture des fibres.

Bien que des différences de topographie sur les premières mesures d'AFM aient été relevées avec un taux de liant plus important pour le ruban S36, cette possible différence de rugosité ne semble pas impacter de manière significative les mesures de mouillabilité et d'adhésion.

En effet, l'adhésion avec la résine époxy utilisée pour la mise en œuvre par infusion est similaire pour les trois rubans (cf. résultats d'IFSS). Nous avons donc pu mettre en évidence une capacité de renforcement équivalente des fibres pour les trois rubans de longueurs médianes de fibres étudiées.

### 3.3 Caractérisation à l'échelle du renfort

Nous avons par la suite choisi de nous intéresser au comportement du ruban. La fabrication de semi-produits à partir de fibres discontinues étant peu étendue, il n'existe que très peu de caractérisations mécaniques de ces matériaux à l'échelle des rubans produits. De plus l'étude de ruban discontinu nous permet d'envisager une estimation des propriétés mécaniques (modélisation prédictive) de futurs rubans de fibres recyclées qui seront eux aussi composés de fibres de carbone discontinues.

#### 3.3.1 Traction sur renforts

Afin d'éviter le glissement des fibres entre les mors, les extrémités des rubans de 40 mm de largeur testés ont été imprégnées de résine thermodurcissable. Cette imprégnation réalisée avec une résine époxy Infugreen 8100 a permis d'obtenir des extrémités rigides du renfort de 5 cm de longueur et ainsi une mesure en traction. Cet essai de traction a été mis en place sur une presse Zwick-Roell Z010/TH avec une vitesse de déplacement de 1 mm/min et un capteur de 10 kN. S'agissant d'essais de traction sur des tissus avec des épaisseurs faibles, nous avons choisi d'exporter et d'analyser les résultats sous forme de force en newton sur un allongement en millimètre. Afin de vérifier une répétabilité des essais, 8 rubans pour chaque longueur de jauge choisie ont été caractérisés en traction pour chacun des trois rubans de longueurs médianes différentes. Les échantillons non craqués (NC) testés en traction sur fibre unitaire précédemment n'ont pas pu être caractérisés par cette méthode, car ce renfort nous a été fourni sous forme de roving de seulement 2-3cm de largeur.

#### Etude du ruban constitué de fibres de longueur médiane de 36 mm :

On observe que pour les échantillons issus du ruban S36, 70% de la population en nombre des fibres possède une longueur comprise entre 10 et 30 mm d'après les données de la courbe cumulée (**Figure 5-9**).

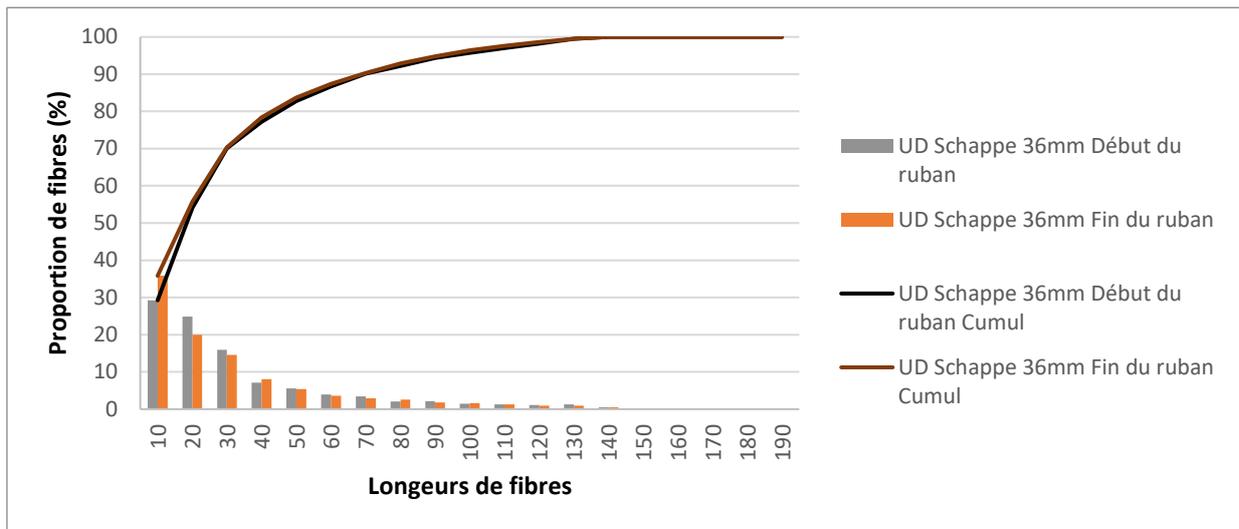


Figure 5-9: Répartition en % des longueurs de fibres au sein du ruban pour  $l_m = 36\text{mm}$

Nous avons par la suite étudié l'influence de la longueur de jauge entre mors pour des rubans de 40 mm de large (**Figure 5-10**). Pour caractériser l'influence de la longueur médiane, nous avons choisi un pas de 5 mm pour les longueurs de jauge proches de cette valeur médiane.

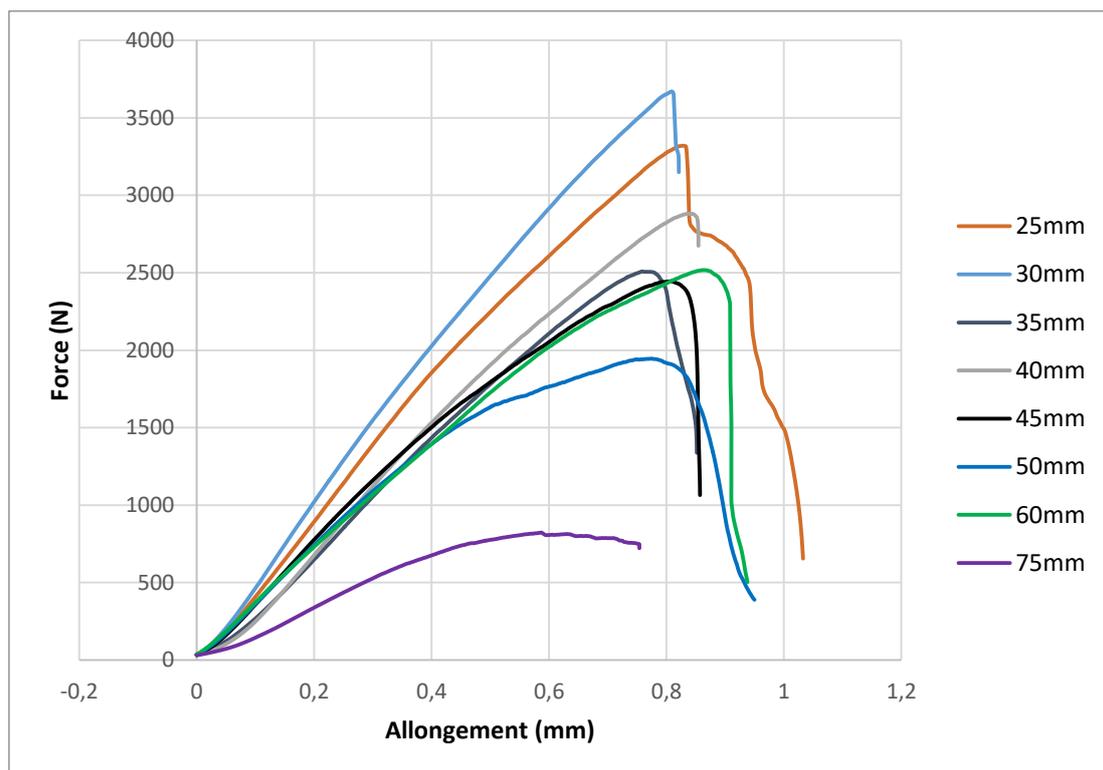


Figure 5-10: Tracé de la force en fonction de l'allongement pour différentes longueurs de jauge pour le ruban S36

On remarque, dans un premier temps, qu'une transition du mode de rupture semble apparaître à partir d'une longueur de jauge de 50 mm. En dessous de cette longueur de jauge, les courbes obtenues présentent une rupture franche de type fragile. Une fois cette longueur de jauge de 50 mm dépassée, le mode de rupture par désenchevêtrement devient

prédominant comme en témoigne un arrondi sur la courbe d'évolution force-allongement qu'accompagne une chute des propriétés mécaniques.

Dans un second temps, on peut noter une augmentation de la raideur des échantillons (pente de la courbe force/allongement dans sa partie linéaire) avec l'accroissement des longueurs de jauge.

Un modèle prédictif simple de cette force à rupture est ensuite proposé (**Figure 5-11**). Il s'agit de considérer que, pour une jauge de longueur  $L_j$ , les fibres de longueur  $l < L_j$  du ruban craqué ne contribuent pas à la résistance en traction. Il convient donc pour chaque longueur de jauge de déterminer, à partir des diagrammes de répartition de longueurs de fibres fournies par Schappe Techniques, les pourcentages de fibres contribuant à la tenue à la rupture de l'éprouvette testée. Ces taux sont visibles dans le **Tableau 5-10** ci-dessous. La longueur de jauge de 30 mm faisant office de référence, un simple calcul de proportionnalité permet d'estimer les forces à rupture pour les autres longueurs de jauge  $L_j$  connaissant le taux de fibres de longueur  $l > L_j$ . Il est à noter que cette même règle appliquée à un tissu UD composé de fibres, et pour lequel toutes les fibres deviennent contributrices, nous fournit une estimation de la force à rupture du même tissu composé de fibres continues.

Longueur de jauge (mm)	0	30	40	50	60
% de fibres comptabilisées	100	44,95	30,19	22,21	17,41
Force estimée (N)	7819	3514	2360	1736	1360

Tableau 5-10: Evolution du pourcentage de fibres par rapport au ruban S36 en fonction de longueur de jauge

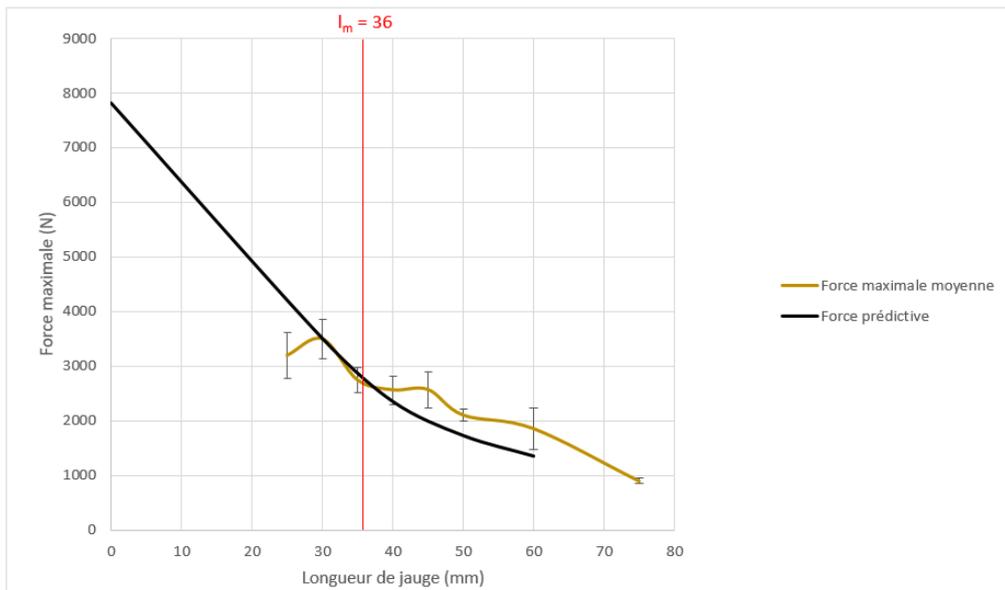


Figure 5-11: Evolution de la force moyenne à rupture en fonction de la distance entre mors pour le ruban S36

L'importance de la population des fibres plus courtes se traduit par une baisse majeure de 45% de la force de traction par rapport à la valeur mesurée pour  $L_j=30$  lorsque la distance

entre mors dépasse la longueur de jauge de 35 mm pour la courbe de force maximale moyenne. Cette longueur de jauge de 35 mm correspond à la longueur médiane ( $l_m$ ) de ce ruban S36. Bien que le ruban soit constitué de quelques fibres longues de plus de 100 mm, celles-ci ne semblent pas être en quantité suffisante (12 %) pour assurer un maintien de la force en traction lorsque la distance entre mors augmente. L'augmentation de cette distance entre mors jusqu'à atteindre 75 mm conduit à une conservation de seulement 20 % de la résistance en traction du ruban.

Il apparaît que la variation de la force maximale moyenne n'est pas directement proportionnelle à la longueur de jauges ou au taux de fibres de longueurs supérieures à la longueur de jauge (Force prédite). On peut tout de même noter des valeurs proches entre la force maximale moyenne et la force prédite, cette dernière étant basée sur un modèle simplifié n'utilisant que le pourcentage de fibres de longueurs supérieures ou égales à la longueur de jauge. Ce modèle de prédiction intègre le fait qu'une longueur de fibre supérieure à la longueur de jauge soit nécessaire pour être tenue dans les mors. Mais cette réalité se complique encore si la fibre n'est pas centrée entre les mors et présente alors un bord libre. D'autre part, la contribution non négligeable du mécanisme de désenchevêtrement n'est pas prise en compte dans cette estimation. Si le premier fait conduit à une surestimation des valeurs de force à rupture par le modèle, le désenchevêtrement non pris en compte a pour conséquence une sous-estimation du modèle vis-à-vis de la courbe expérimentale.

#### Etude d'un ruban de longueur médiane de 42mm :

Contrairement au premier ruban qui, pour une longueur médiane de 36 mm, était composé à 70 % de fibres de longueurs comprises entre 10 et 30 mm, ce second ruban est constitué de 67 % de fibres de mêmes longueurs, ce qui permet d'avoir une longueur médiane de 42 mm (Figure 5-12).

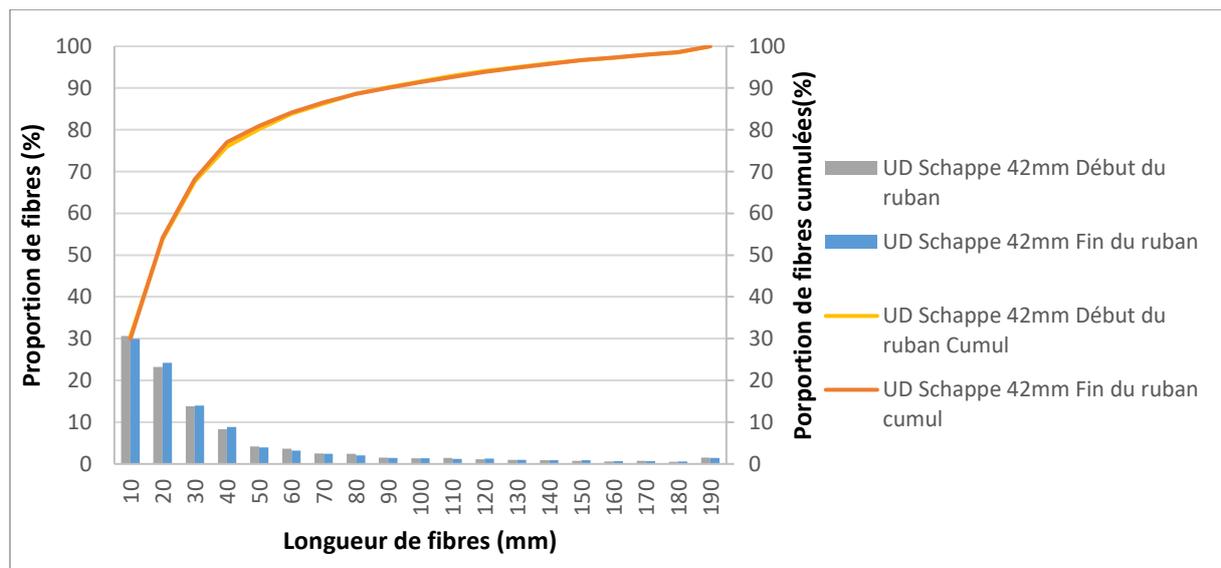


Figure 5-12: Répartition en % des longueurs de fibres au sein du ruban S42

Nous avons par la suite réalisé des essais de traction sur des rubans de 40mm de large pour ce ruban S42 (Figure 5-13).

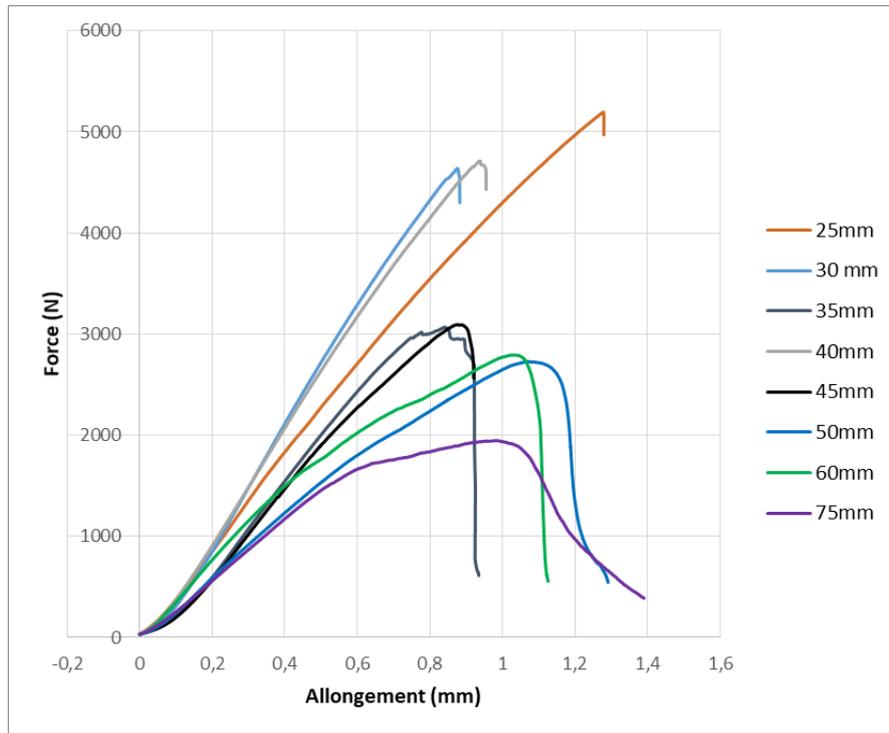


Figure 5-13: Tracé de la force corrigée en fonction de l'allongement pour différentes longueurs de jauges pour le ruban S42

On observe une rupture plus fragile dans le cas où les longueurs de jauge sont inférieures à la longueur médiane. Lorsque la longueur médiane des fibres est proche de la longueur de jauge, on note une baisse de la force à rupture et un arrondissement de la courbe. Lorsque la distance entre les mors dépasse la longueur médiane des fibres, on remarque une phase transitoire avant la force maximale. Cette phase transitoire peut être causée par le désenchevêtrement des fibres.

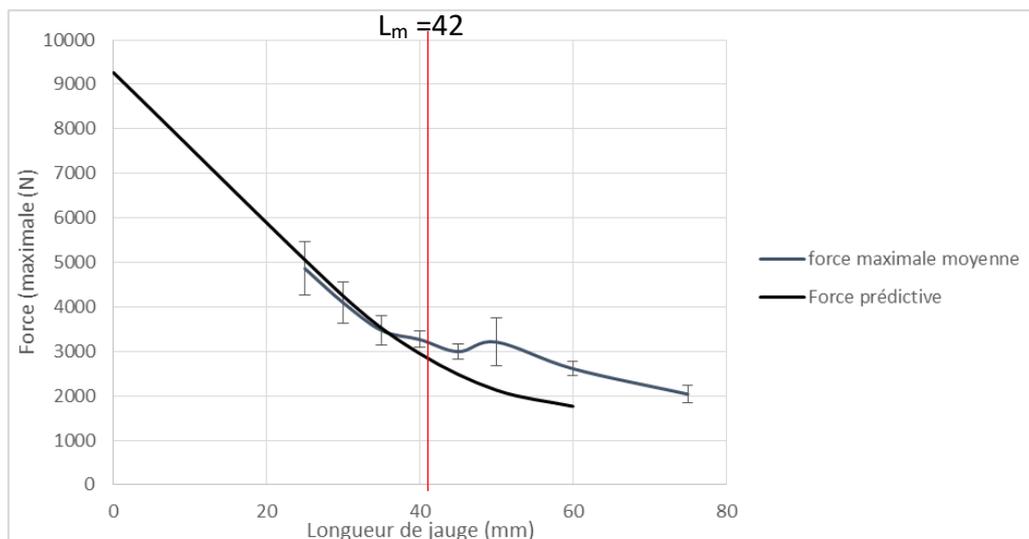


Figure 5-14: Evolution de la force moyenne à rupture en fonction de la distance entre mors pour le ruban S42

Les renforts caractérisés en traction présentent un comportement similaire au ruban précédent avec une chute de la force maximale en traction qui semble proportionnelle à la longueur de jauge (**Figure 5-14**). Cette proportionnalité est mise en avant par de faibles écarts entre la courbe de force maximale moyenne et la courbe de force prédictive. On retrouve également une baisse de la résistance en traction du renfort de plus de 50 % entre la longueur de jauge de 20 mm et la longueur médiane. Toutefois, on observe une ré-augmentation de la force pour la longueur de jauge de 50 mm. Cette non-linéarité sur la courbe n'a pas pu être expliquée dans ces travaux, en effet elle ne semble pas causée par un désenchevêtrement pour cette longueur de jauge, car ce désenchevêtrement est présent pour l'ensemble des longueurs de jauge. Contrairement aux rubans précédents, les renforts ici présentent une conservation de la force à rupture d'environ 30 % pour la distance entre mors la plus élevée par rapport à la force mesurée pour une longueur de jauge de 30 mm.

#### Etude d'un ruban de longueur de fibres médiane de 50 mm :

Dans le cas du ruban de 50 mm de longueur médiane les fibres possédant des longueurs comprises entre 10 et 30 mm, la proportion de ces fibres représente seulement 64 % (**Figure 5-15**), soit 10 % de moins que les rubans S36 et S42. Comparée au ruban précédent, la proportion de fibres plus longues est donc plus importante, ce qui suppose une chute des propriétés en traction du ruban pour des distances entre mors plus importantes.

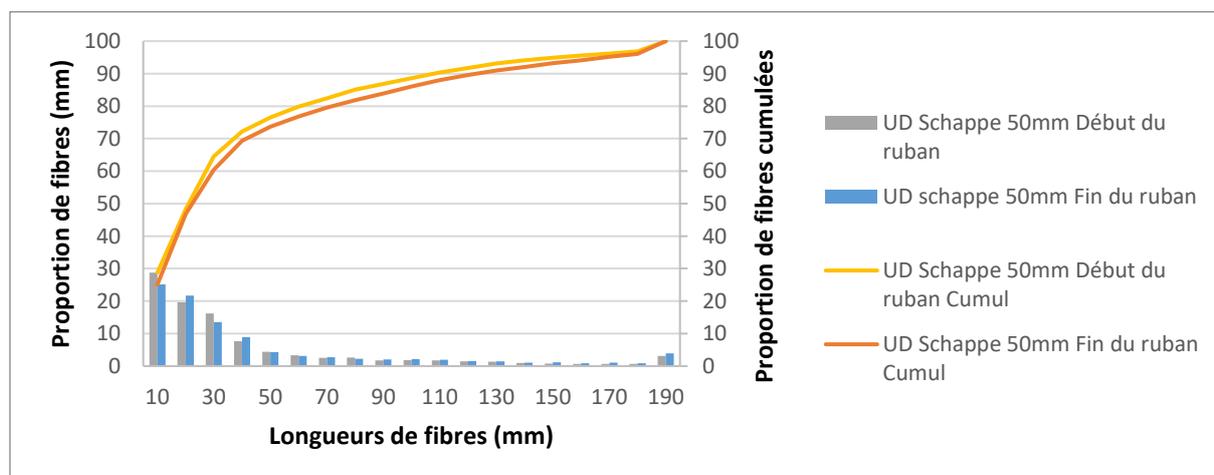


Figure 5-15: Répartition en % des longueurs de fibres au sein du ruban S50

Nous avons, par la suite, réalisé des essais de traction sur des rubans de 40 mm de large pour ce ruban S50 comportant des fibres de carbone de longueur médiane de 50 mm (**Figure 5-16**).

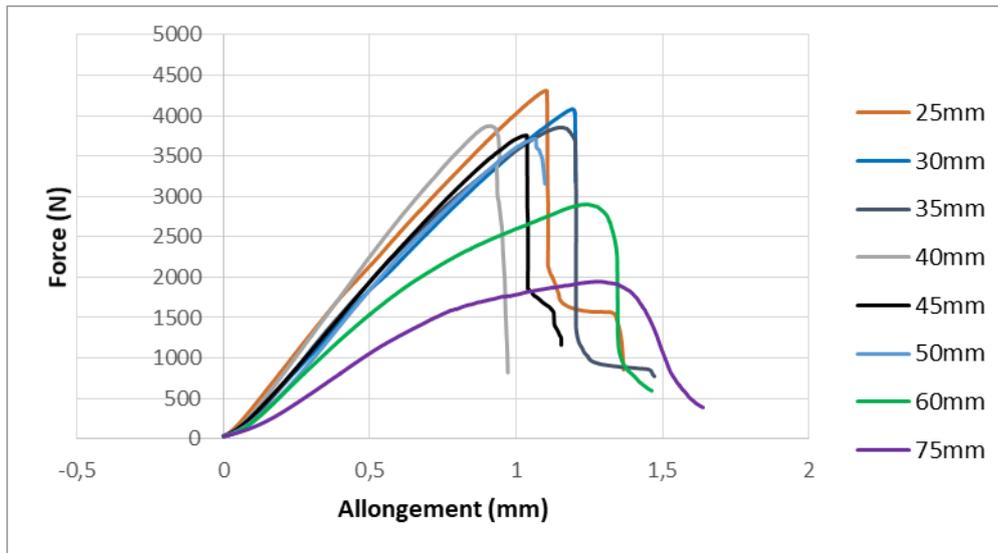


Figure 5-16: Tracé de la force corrigée en fonction de l'allongement pour différentes longueurs de jauges pour le ruban S50

On remarque sur les courbes de force maximale moyenne que l'ensemble des valeurs maximales semble assez proche avec tout de même une baisse pour les longueurs de jauge les plus importantes. Cette valeur étant légèrement supérieure à la longueur médiane des fibres, on peut supposer qu'il s'agit d'un début de transition entre une rupture des fibres seules et une compétition entre la rupture des fibres et un déchaussement. Lorsque la distance entre les mors dépasse la longueur médiane des fibres, un arrondissement des courbes associé au désenchevêtrement est observé. En effet toutes les courbes faisant référence à des distances entre mors plus faibles semblent linéaires et donc font référence à une rupture principalement de la fibre.

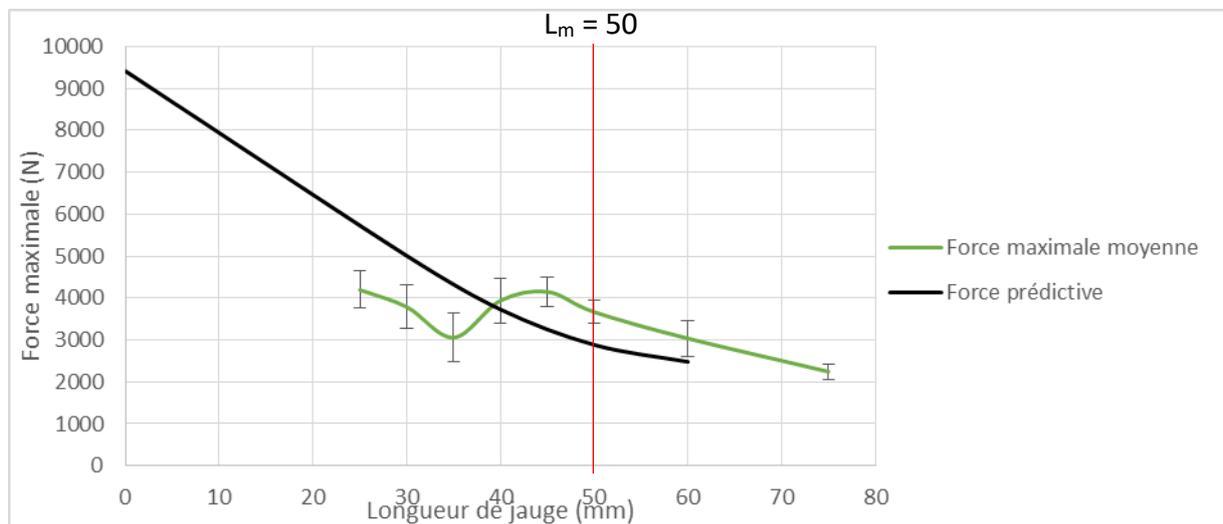


Figure 5-17: Evolution de la force moyenne à rupture en fonction de la distance entre mors pour le ruban S50

Dans un premier temps, on observe **Figure 5-17** une baisse de seulement 10 % de la force maximale entre une longueur de jauge de 20 et 50 mm, ce qui démontre une présence importante de fibres discontinues au sein du ruban même pour des longueurs de jauge faibles. Ensuite lorsqu'on étudie la courbe de force maximale moyenne, on remarque tout d'abord une baisse de la force maximale avant une quasi-stabilisation de la valeur pour des longueurs

de jauge supérieures à 40 mm. Enfin, la force prédictive semble assez proche des valeurs expérimentales, bien que légèrement supérieure. Pour les raisons évoquées précédemment ce modèle estimatif tend à surestimer la contribution des fibres. Cette surestimation ne semble pas être compensée par le désenchevêtrement sauf au-delà de 60mm.

### 3.3.2 Influence de la variation de la longueur médiane sur la résistance en traction des rubans

Jusqu'ici, nous avons étudié chaque ruban unidirectionnel séparément afin de comprendre l'influence de la longueur de jauge en fonction de la longueur médiane des fibres. Nous allons désormais comparer les résultats de traction des différents rubans entre eux pour éventuellement dégager une tendance en utilisant la figure ci-dessous.

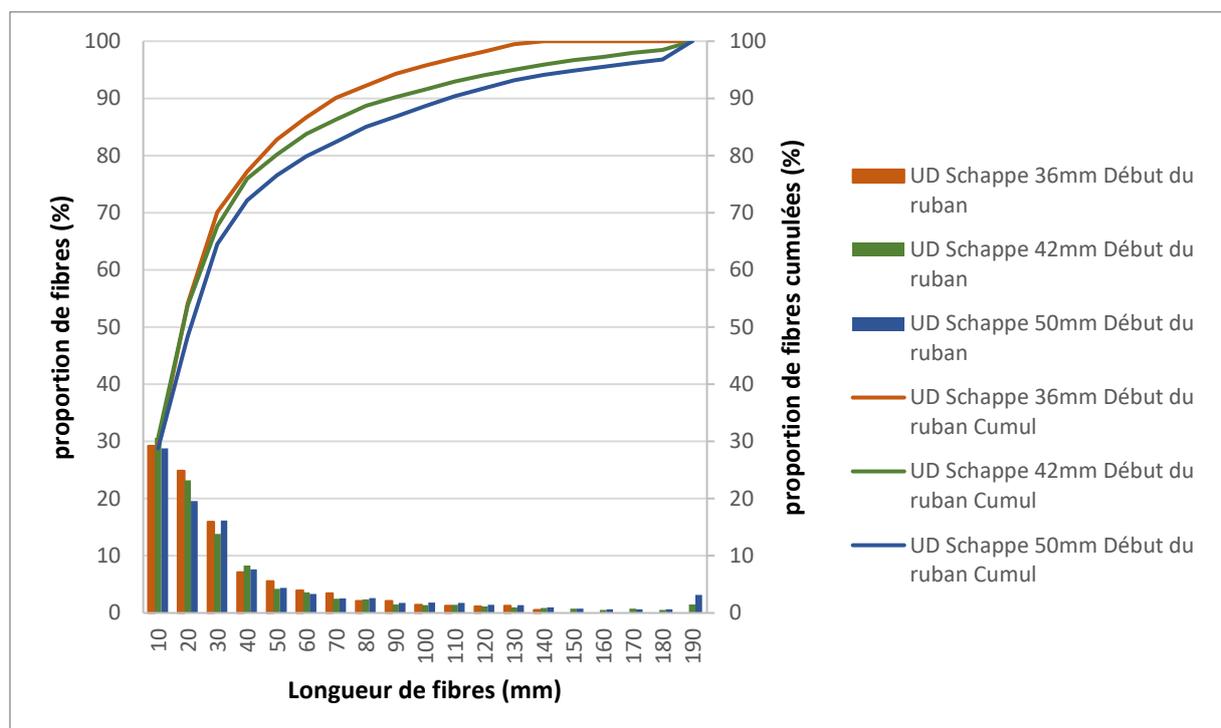


Figure 5-18: Répartition en % des longueurs de fibres au sein du ruban pour  $l_m = 36, 42, 50$  mm

Les courbes de proportion de fibres et de cumul en fonction de leur longueur en millimètres nous permettent d'observer que la différence de longueur médiane des fibres provient principalement d'un ajustement de la proportion de fibres ayant des longueurs comprises entre 10 et 60 mm pour le ruban S36. Dans le cas du ruban S50 le taux de fibre de longueur supérieure à 190 mm est plus important que le ruban S42, ce qui peut expliquer la différence de longueur médiane des fibres (Figure 5-19).

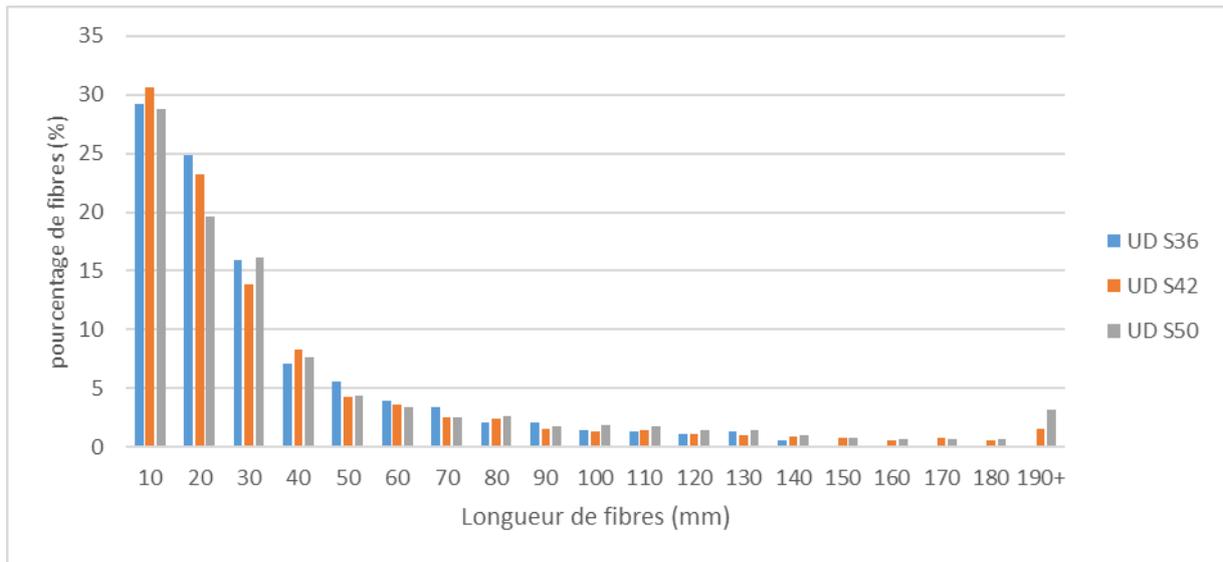


Figure 5-19: Variation du taux de fibres par rapport au ruban S36 pour chaque longueur de fibre

Bien que les différences entre les lots semblent faibles au vu des variations des longueurs médianes, celles-ci influencent le comportement du tissu lors d'un essai de traction faisant varier la longueur de jauge comme l'on peut le remarquer **Figure 5-20**.

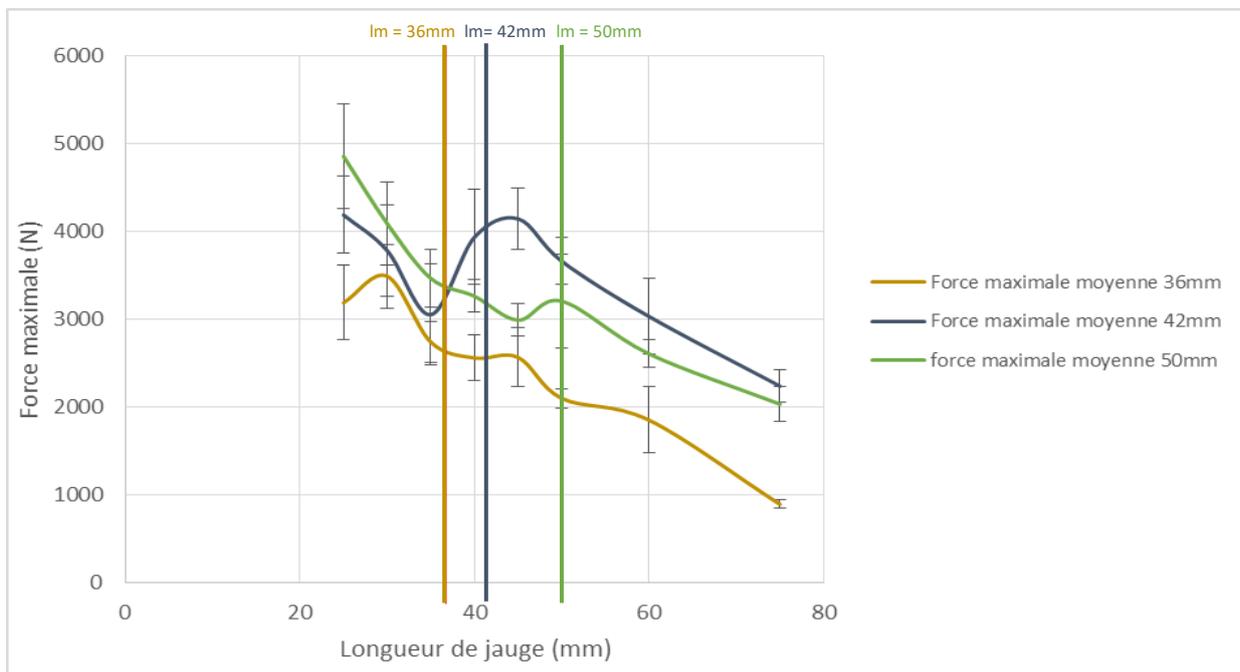


Figure 5-20: Evolution de la force moyenne à rupture en fonction de la distance entre mors pour les trois rubans étudiés

Lorsque l'on compare l'évolution de la force maximale en fonction de la longueur de jauge pour les trois rubans, on remarque dans un premier temps des comportements similaires en traction. Ce comportement se caractérise par une baisse de la force en traction du renfort jusqu'à atteindre une longueur de jauge égale à la longueur médiane des fibres.

Une fois cette longueur de jauge atteinte le mécanisme de désenchevêtrement vient compenser progressivement la faible contribution des fibres pour les longueurs de jauge supérieure ce qui assure une quasi-stabilisation de la force à rupture.

Enfin on remarque que le ruban qui possède le plus de fibres courtes, soit inférieures à 60mm possède des forces maximales plus faibles que les deux autres rubans, ce qui peut supposer une capacité de renforcement mécanique de ce renfort plus faible. Il semblerait que les rubans S42 et S50 aient, quant à eux, une capacité de renforcement mécanique équivalente.

### 3.4 Caractérisation à l'échelle du matériau composite

Dans un premier temps, nous avons démontré que les fibres unitaires de chaque ruban possèdent des propriétés mécaniques, physico-chimiques et morphologiques similaires. Dans un second temps, nous avons mis en avant des différences de comportement en traction des rubans pour des longueurs de jauges différentes, mais également par comparaison entre les rubans. Nous allons donc chercher dans cette partie à étudier le comportement de matériaux composites unidirectionnels utilisant des renforts à longueurs de fibres médianes variables.

#### 3.4.1 Mise en place d'essais de traction

Les essais de traction menés sur au moins 4 barreaux composites de dimensions 250 x 25x 1,4 mm<sup>3</sup> ont permis d'obtenir les résultats présentés dans le tableau suivant (**Tableau 5-11**) :

Nom de l'échantillon	$\sigma$ max (MPa)	E (GPa)	$\nu$
UD T700 I continu	2145 ± 172	107 ± 2,0	0,31 ± 0,02
UD Schappe 36mm	1075 ± 97	94 ± 1,5	0,33 ± 0,04
UD Schappe 42mm	1119 ± 165	112 ± 17,0	0,31 ± 0,05
UD Schappe 50mm	1200 ± 70	81 ± 5,9	0,29 ± 0,10

Tableau 5-11: résultats des essais de traction sur barreaux composites pour des fibres de carbone de longueur variable et une matrice époxy Infugreen SR8100

Les essais de traction montrent que les trois rubans Schappe possèdent des propriétés mécaniques distinctes. Comme attendu, le ruban avec la longueur médiane de fibres la plus faible présente la résistance en traction la plus faible (**Figure 5-21** et **Figure 5-22**). En ce qui concerne les modules d'Young, le ruban S50 possède une valeur légèrement plus faible.

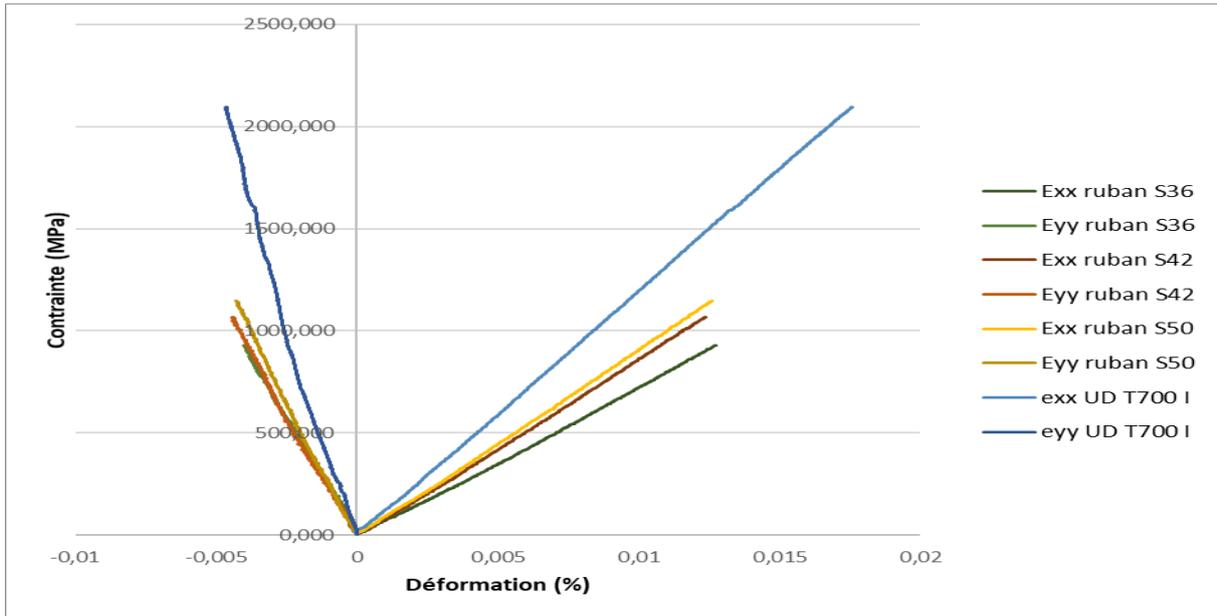


Figure 5-21: Courbe médiane en fonction de la déformation pour les matériaux composites utilisant des UD t700I, UD36, UD 42 et UD 50 avec une matrice époxy Infugreen SR8100.

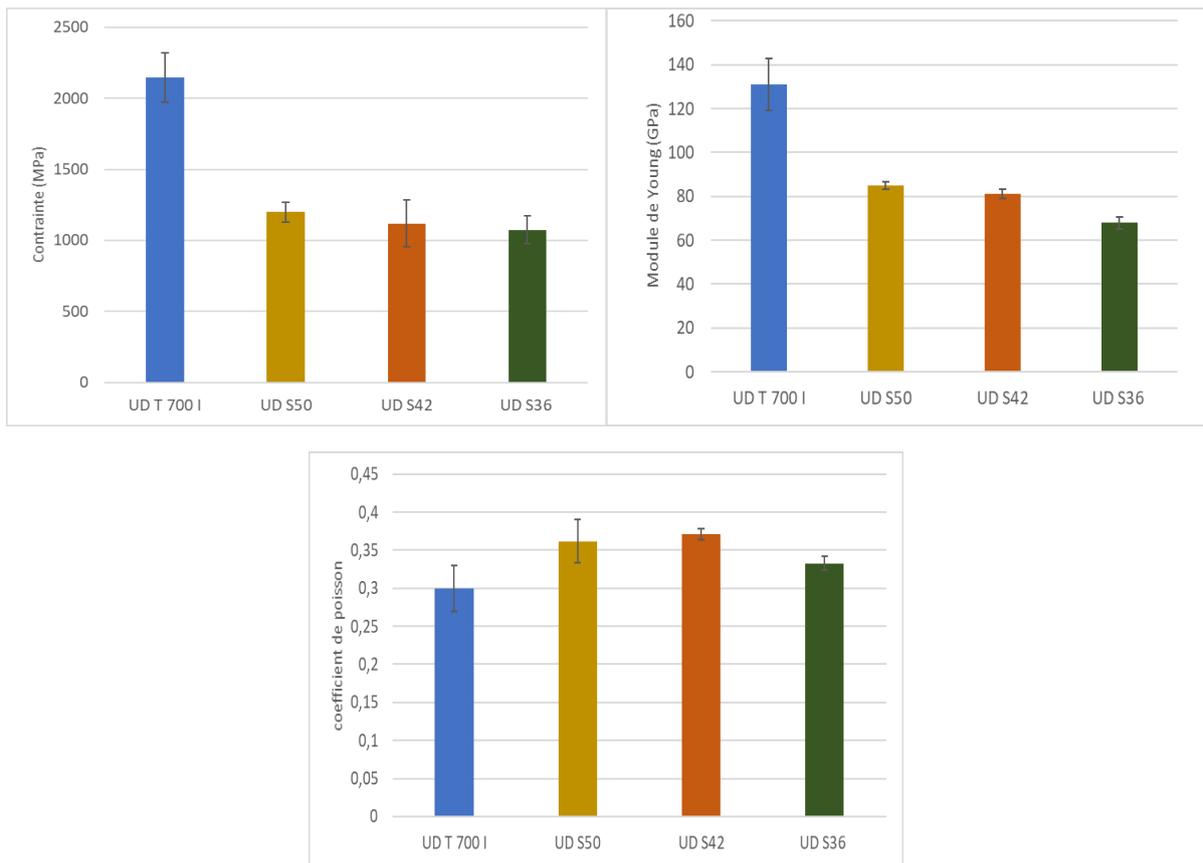


Figure 5-22: Résultats des essais de traction sur barreaux composites pour les rubans Schappe 36,42 et 50mm et l'UD T 700 I avec une résine époxy Infugreen SR8100

Les coefficients de Poisson sont, quant à eux, très proches pour les trois rubans. Enfin, on s'aperçoit que l'utilisation de rubans discontinus entraîne une perte de la contrainte à rupture d'environ 50 % par rapport à un ruban similaire continu avec seulement 1000 à 1200 MPa à

rupture pour les rubans étudiés contre 2000 MPa pour l'UD de référence T 700 I (cf. chapitre 4). Ces matériaux composites présentent également une résistance en traction plus faible que pour le matériau composite à fibres discontinues mesurée dans le chapitre précédent (valeur à rupture de 1500 MPa). Cette différence entre les rubans S36, S42, S50 et l'UD Schappe UT peut s'expliquer par des méthodes de production du renfort différentes.

### 3.4.2 Essais de traction pour différentes longueurs de jauges

Les rubans étudiés présentent tous des proportions différentes de fibres de longueurs inférieures à 50 mm importantes. Pour cette raison, nous avons choisi de mettre en place des essais de traction avec distances entre mors variables pour des éprouvettes de 10 mm largeur, et ce, afin de conserver un facteur d'élanement au moins égal à 2 pour rester sur un essai de traction simple. Les résultats présentés ci-dessous ont été obtenus pour au moins 4 échantillons par longueurs de jauge (**Figure 5-23**) :

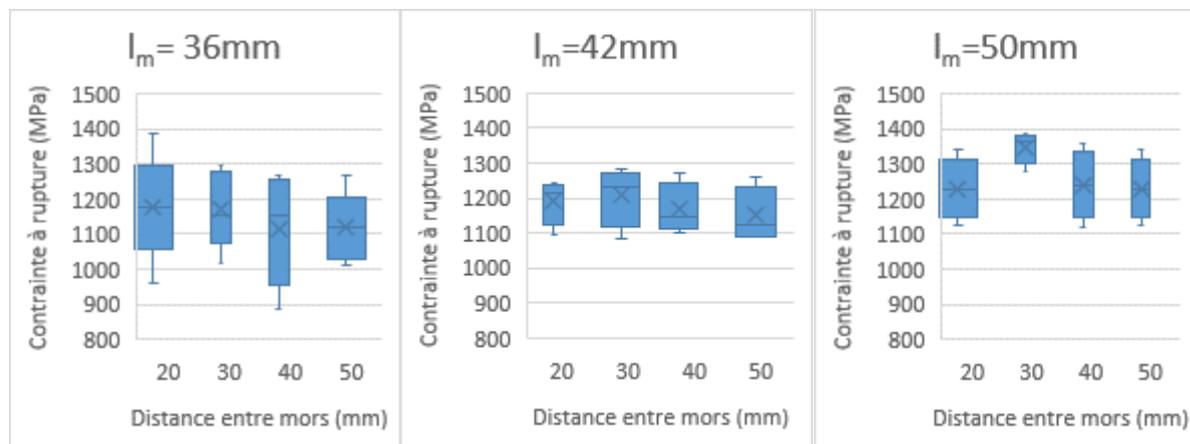


Figure 5-23: Résultats des essais de traction en fonction de la distance entre mors pour chaque ruban (FC/époxy)

Les résultats de traction pour différentes distances entre mors ne mettent pas en avant de résultats significativement différents, eu égard aux écarts-types obtenus. On remarque une diminution progressive de la contrainte à rupture en fonction de la distance entre mors, ce qui était attendu, cette diminution étant d'autant plus faible que la longueur médiane augmente.

Il apparaît complexe d'observer des différences de comportement pour des faibles distances entre mors, et ce, d'autant plus pour des variations de longueurs médianes de fibres situées entre 35 et 50 mm. De plus, les petites dimensions des éprouvettes n'ont pas permis de mettre en place de mesures photomécaniques pour observer les déformations longitudinales et transversales de l'échantillon. On se doute qu'à l'échelle des éprouvettes testées l'hétérogénéité des tissus conduit inévitablement à des dispersions de la contrainte à rupture.

### 3.4.3 Observation de la surface de rupture

De faibles différences ayant été observées sur les essais de traction, nous avons tout de même étudié les surfaces de rupture des trois matériaux composites. Des échantillons de  $0,5 \times 0,5 \text{ cm}^2$

ont été prélevés sur les zones de rupture et observés au MEB (Figure 5-24, Figure 5-25 et Figure 5-26).

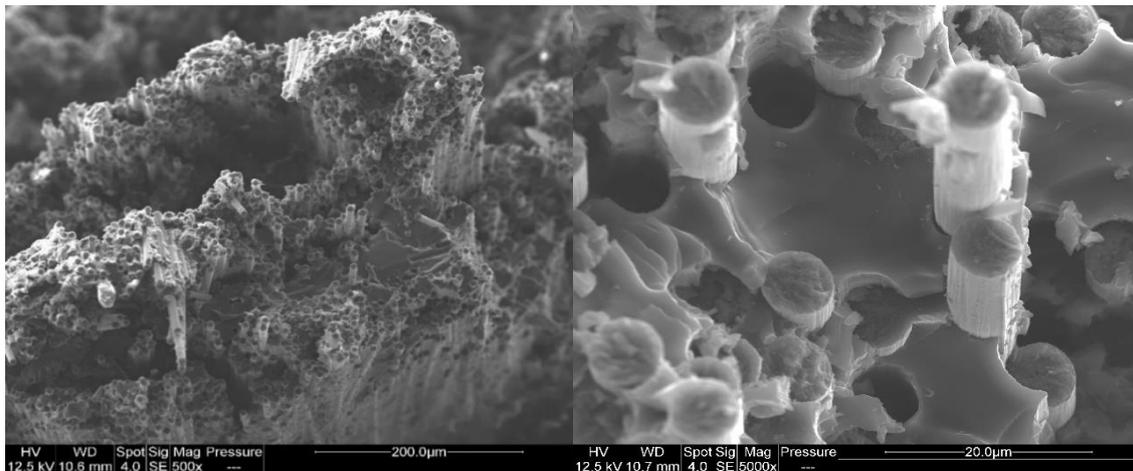


Figure 5-24: Observation MEB de surface de fracture pour un matériau composite renforcé avec un ruban Schappe lm=36 mm et une matrice époxy Infugreen SR8100

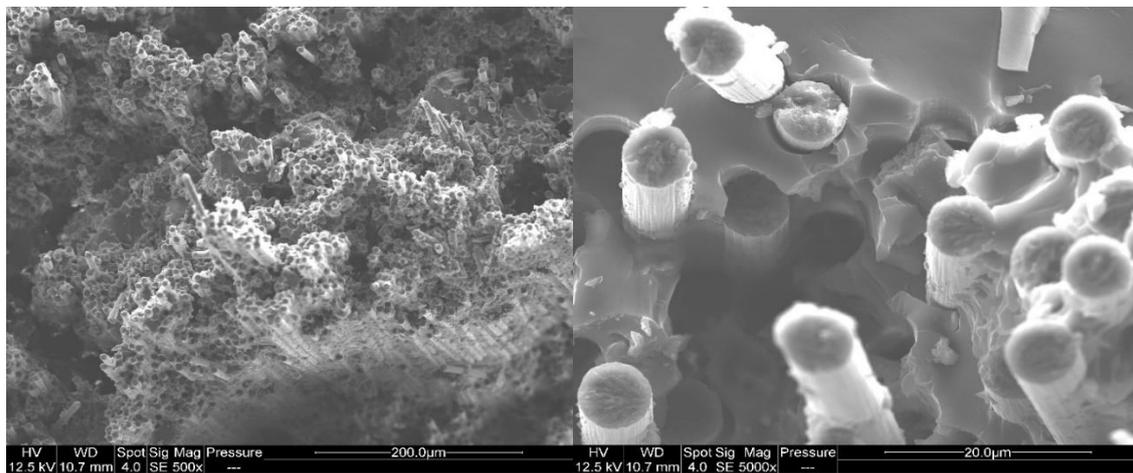


Figure 5-25: Observation MEB de surface de fracture pour un matériau composite renforcé avec un ruban Schappe lm=42mm et une matrice époxy Infugreen SR8100

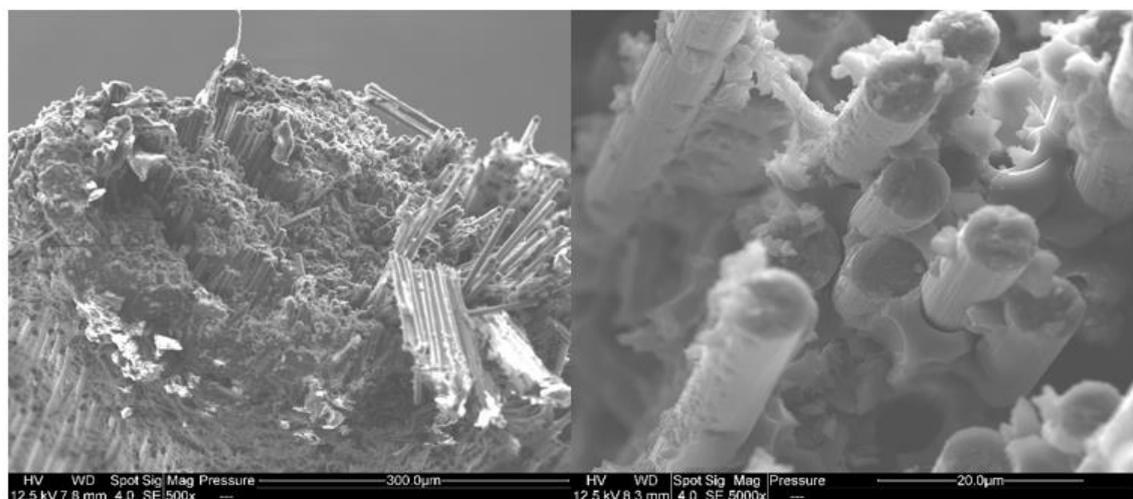


Figure 5-26: Observation MEB de surface de fracture pour un matériau composite renforcé avec un ruban Schappe lm=50mm et une matrice époxy Infugreen SR8100

On remarque, sur l'ensemble des images de rupture, que la rupture du matériau semble être causée par un déchaussement des fibres. Malheureusement comme décrit dans le chapitre précédent, il n'est pas possible de comparer ces surfaces de rupture de fibres discontinues avec des matériaux composites à fibres continues. En effet, le matériau composite à fibres continues, une fois rompu en traction, s'effrite. Ce type de rupture traduit le fait que la contrainte plus homogène induit une rupture simultanée de toute la partie sollicitée de l'éprouvette. Les déchaussements sont la preuve d'une faible adhésion entre les fibres et la matrice mais également d'une hétérogénéité de répartition du renfort. La présence de déchaussements montre que malgré l'emploi d'une fibre ensimée, il est complexe pour un matériau composite d'avoir une cohésion parfaite entre les fibres et la matrice. On peut, néanmoins, supposer que le phénomène de déchaussement observé ici serait plus important si l'on devait employer des fibres recyclées, car ces fibres sont exemptes d'ensimage.

#### 3.4.4 Essais de flexion rapprochée

Ces essais d'ILSS (Interlaminar Shear Stress) ou résistance au cisaillement interlaminaire caractérise la cohésion entre plis d'un empilement donné. On s'attend à ce que les résultats corroborent ceux obtenus sur la cohésion entre la fibre et matrice (IFSS, fractographie). Il est donc important d'évaluer le comportement d'un matériau composite par cisaillement pour comprendre pleinement ses limites mécaniques. Le cisaillement joue un rôle d'autant plus crucial que nous étudions des matériaux comportant des empilements successifs de renforts pouvant induire une hétérogénéité selon l'axe d'empilement.

Dans un objectif de reproductibilité, les résultats présentés ci-dessous sont issus d'au moins 6 mesures de force de cisaillement interlaminaires (ILSS) (**Tableau 5-12**).

Nom de l'échantillon	ILSS $\tau$ (MPa)	Contrainte normale maximale de traction pour l'essai de flexion (MPa)	Contrainte à rupture lors des essais de traction simple (MPa)
UD T700 I	<b>48,1</b> $\pm$ 2,6	380 $\pm$ 37,0	2145 $\pm$ 172
UD Schappe 36mm	<b>49,8</b> $\pm$ 1,8	398,4 $\pm$ 14,1	1075 $\pm$ 97
UD Schappe 42mm	<b>46,8</b> $\pm$ 4,0	378,8 $\pm$ 31,0	1119 $\pm$ 165
UD Schappe 50mm	<b>46,6</b> $\pm$ 3,8	366,6 $\pm$ 27,0	1200 $\pm$ 70

Tableau 5-12: Résultats des essais de flexion rapprochée pour des matériaux composites à fibres de carbone et matrice époxy Infugreen SR8100

On observe que les résultats d'ILSS sont très proches pour les trois références d'échantillons. Ces résultats d'essais de flexion rapprochée démontrent que la longueur médiane ne semble que faiblement influencer la résistance en cisaillement d'un matériau composite à fibres discontinues. De plus, ces valeurs sont très proches de la contrainte à rupture pour un matériau composite à fibres continues. Néanmoins, lorsqu'on s'intéresse aux courbes de force en fonction de la flèche, la question du mode de rupture du matériau se pose (**Figure 5-27**).

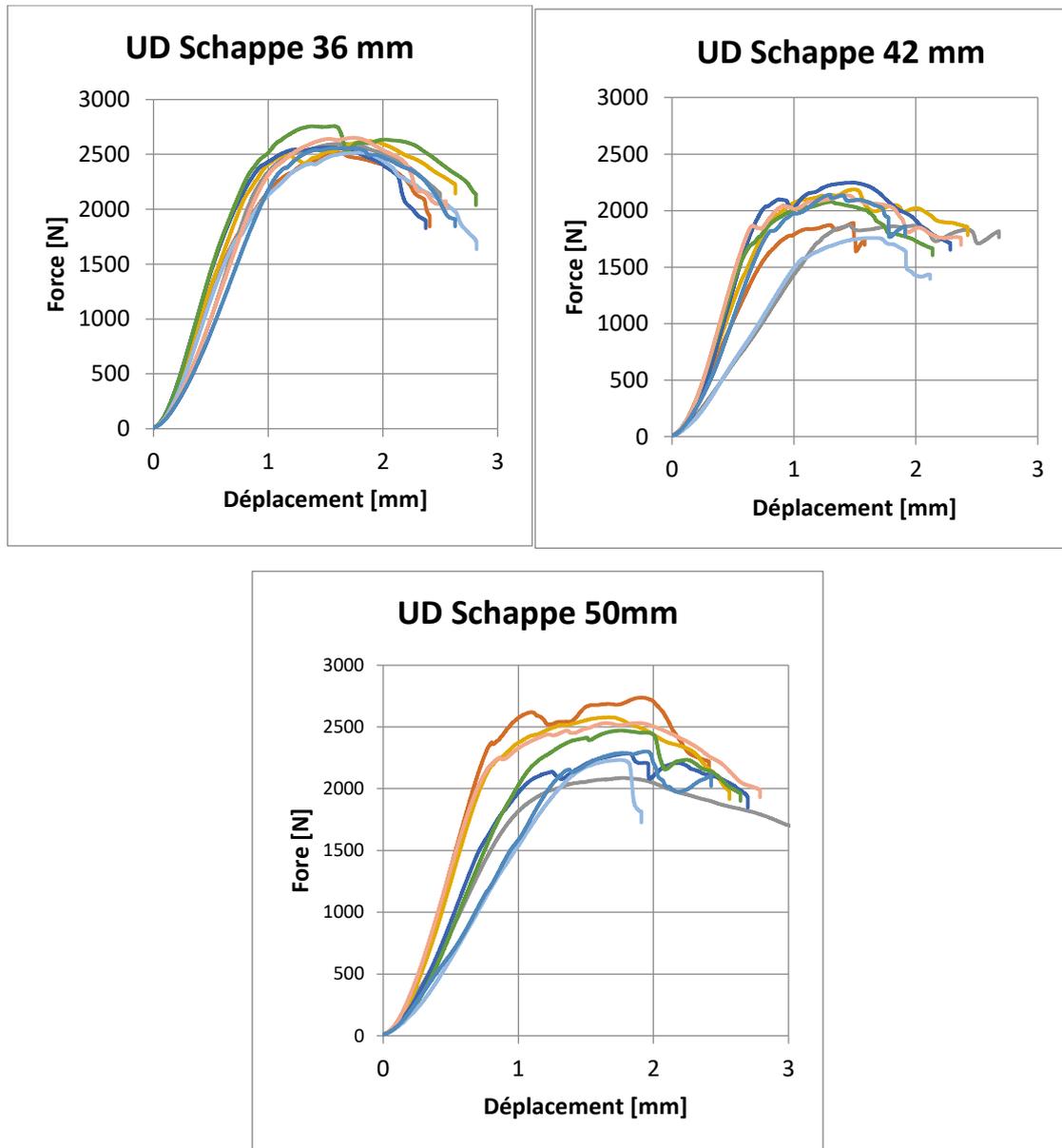


Figure 5-27: Ensemble des courbes d'ILSS obtenues pour les matériaux composites utilisant la résine époxy Infugreen SR8100 ainsi que les rubans S36, S42 et S50

En effet, les courbes ne présentent pas de chute de la force nette ce qui peut supposer une plastification du matériau. Il apparaît donc difficile de conclure sur ces résultats d'essais de cisaillement. On peut tout de même conclure de la **Figure 5-27** et du **Tableau 5-12** que les valeurs et modes de rupture pour les trois matériaux composites semblent similaires.

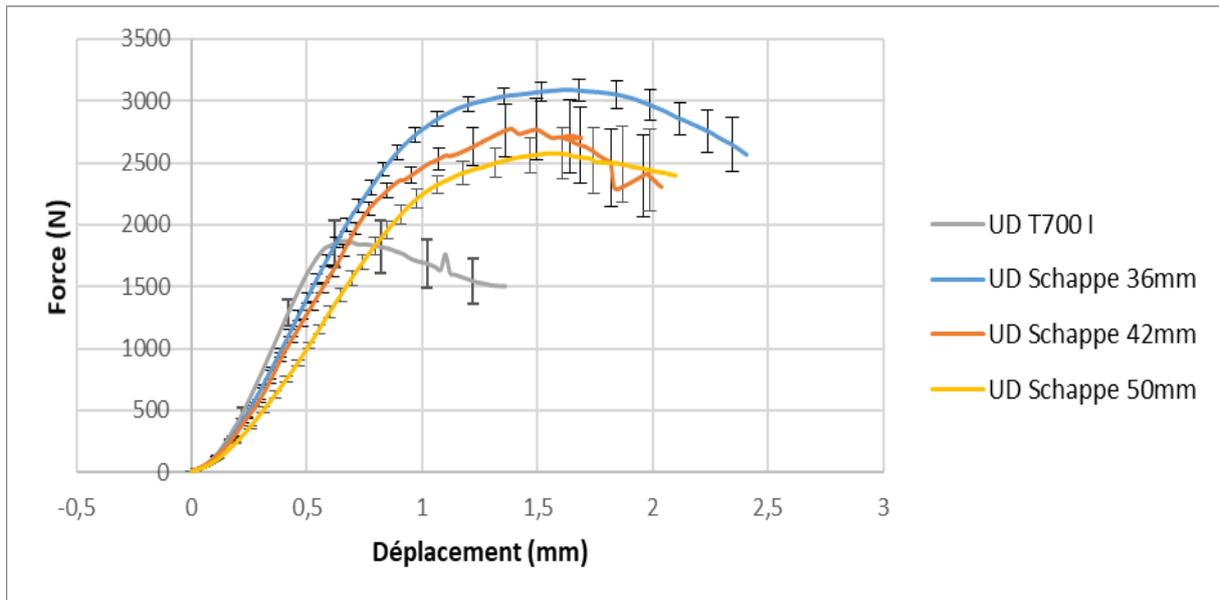


Figure 5-28: Comparaison de l'allure des courbes moyennes d'ILSS pour les quatre matériaux composites (FC/époxy)

On aperçoit **Figure 5-28** que la force atteint un extremum puis diminue lentement ce qui peut signifier une plastification du matériau qui perturbe l'analyse de l'essai à partir de formules de RDM pour un comportement supposé élastique. Cette courbe arrondie n'est pas observée pour le matériau à fibre continue qui semble rompre lui en cisaillement. Ces différences de comportement s'expliquent grâce aux images prises au MEB des surfaces polies pour des matériaux composites renforcés avec les rubans discontinus et continu (**Figure 5-29** et **Figure 5-30**).

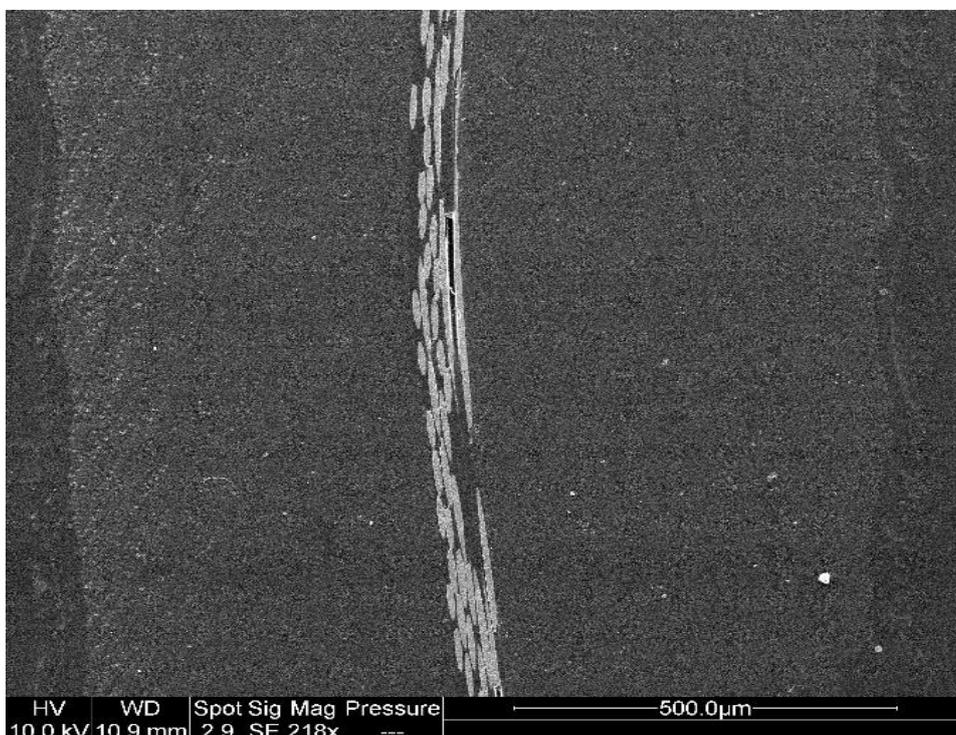


Figure 5-29: Observation MEB d'un système multicouche UD T700 I / Infugreen 8100

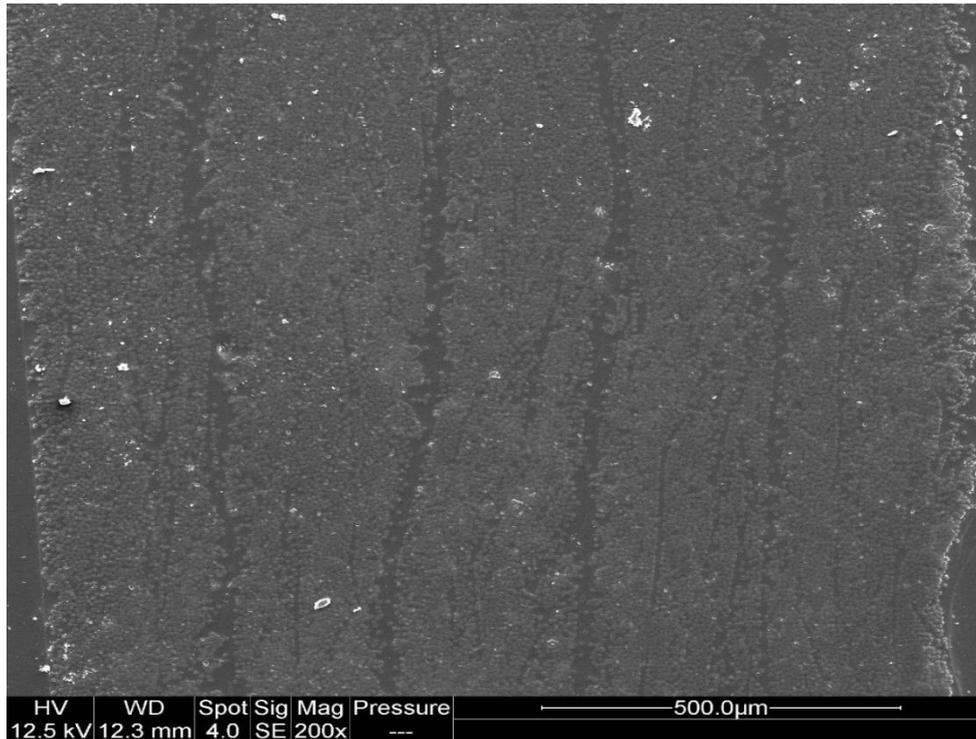


Figure 5-30: Observation MEB d'un système multicouche UD 50 / Infugreen 8100

Pour les rubans à fibres discontinues, on remarque des zones riches en résine entre chaque pli ce qui peut expliquer un phénomène de plasticité observé sur les courbes d'ILSS. En effet, ces zones riches en résine vont fortement se déformer sous l'action des contraintes de cisaillement jusqu'à plastifier. A l'inverse sur le renfort vierge à fibres continues, le compactage est plus important ce qui peut entraîner une rupture de l'interface entre les fibres et la matrice.

#### 3.4.5 Conclusion des caractérisations à l'échelle du matériau composite

Les essais de traction sur barreaux composites pour différentes longueurs médianes ont démontré que le ruban S50 possède la résistance en traction la plus élevée et que les échantillons composites du ruban S36 possèdent la contrainte la plus faible. Bien que des différences existent, celles-ci sont difficilement exploitables compte-tenu de la dispersion des valeurs obtenues. Cette dispersion est inhérente à la mauvaise répartition des fibres à l'échelle des éprouvettes testées. Il aurait été intéressant de compléter ces essais par des mesures pour des matériaux composites avec des longueurs médianes de 25 et 75 mm. Les essais de traction sur des longueurs de jauge sont également tributaires de la répartition du renfort dans ces rubans et ces essais ne permettent pas de mettre en avant de réelles différences selon la taille médiane des rubans.

De plus, ces essais présentent des contraintes à rupture presque 50 % plus faibles que des échantillons composites unidirectionnels employant eux des fibres continues. Nous avons, dans cette étude, choisi d'utiliser des fibres discontinues ensimées afin de caractériser uniquement l'influence de la longueur des fibres sur les propriétés mécaniques du matériau. L'emploi de fibres ensimées supposait une adhésion fibre-matrice quasi parfaite, or nous

avons pu observer par fractographie que l'adhésion n'est pas parfaitement cohésive entre les fibres et la matrice, ce qui est démontré par le déchaussement de certaines fibres.

Enfin, les essais d'ILSS n'ont pas mis en exergue de différences notables entre les rubans, et ce, car nous observons ici ce qui semblerait être une plastification de la matrice au lieu d'une rupture en cisaillement de l'interface entre les fibres et la matrice. Il serait intéressant de faire d'autres essais avec par exemple des vitesses d'essais différentes pour étudier s'il est possible d'atteindre ce cisaillement pour les matériaux à fibres discontinues.

Pour conclure sur la caractérisation des matériaux composites, on peut dire que l'utilisation de fibres discontinues semble donc impacter négativement les propriétés en traction du matériau composite. Dans le cas de l'utilisation de tels matériaux composites à fibres discontinues, une longueur médiane minimale doit être définie en fonction de la résistance en traction attendue pour répondre au cahier des charges de la pièce.

#### 4 Corrélation des résultats avec une simulation numérique

Contrairement aux matériaux composites à fibres continues dont la théorie des stratifiés délivre une prédiction satisfaisante de leurs comportements en fonction de l'orientation et l'empilement des plis, ceux utilisant des fibres discontinues soulèvent de nombreux problèmes liés à la discontinuité des fibres. On peut tout d'abord mettre en avant la présence d'extrémités de fibres réparties aléatoirement dans le composite, mais également l'interface de toutes les extrémités de fibres comme paramètres complexifiant la modélisation.

Lorsqu'on s'intéresse à la littérature, on s'aperçoit que la majorité des publications de matériaux composites concerne des essais d'injection pour lesquels le matériau comporte des fibres de longueurs beaucoup plus faibles que celles étudiées dans notre cas ainsi qu'une orientation de fibres variables. En effet, les fibres employées pour des mises en œuvre par injection ont des longueurs finales inférieures à 0,5 mm de manière générale. Il est possible de retrouver dans la littérature (chapitre I « Etat de l'art ») différents modèles permettant de prédire le comportement en traction d'un matériau composite à fibres discontinues.

On peut notamment retrouver un modèle récent proposé par Barnett et al. [2] employant la quasi-totalité des hypothèses utilisées dans les autres techniques de prédiction présentées. Le modèle appliqué par l'auteur est d'autant plus intéressant que des fibres de carbone de longueurs variables, proches des longueurs des fibres de nos rubans, sont employées (**Figure 5-31**).

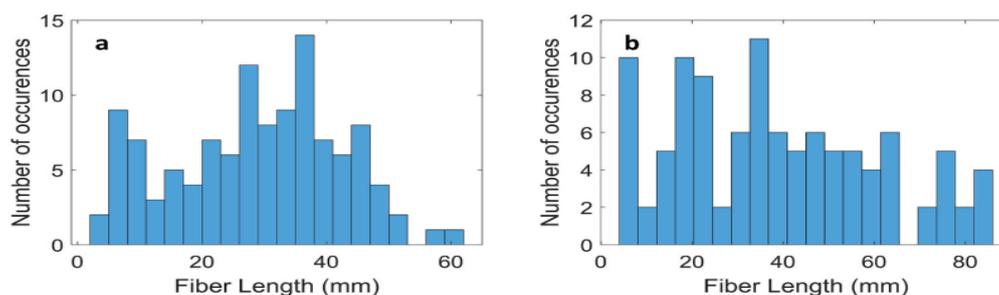


Figure 5-31: Longueurs des fibres vierges et recyclées étudiées dans la publication de Barnett et al

Nous avons appliqué ce modèle de rupture à nos composites et l'avons comparé aux modèles préalablement décrits afin de prédire la résistance des matériaux composites de notre étude. Un rappel des formules des différents modèles est présent ci-dessous :

Modèle de Kelly-Tyson [3] :

$$\sigma_{ult c} = \sigma_{ult f} V_f + \sigma_{m'} (1 - V_f) \quad \text{Équation 5-1}$$

Avec  $V_f=0.5$  (mesuré),  $\sigma_f=4000$  MPa (mesurée),  $\sigma_m=70$ MPa (données fournisseur),  $L_c=2$ mm (mesurée) et  $l=50$ mm (données fournisseur).

Modèle de Fukuda [4]

$$\sigma_{cu} = \frac{\sigma_{fu}}{K_r} V_f + \sigma_{m'} (1 - V_f) \quad \text{Équation 5-2}$$

Avec  $V_f=0.5$  (mesuré),  $\sigma_f=4000$  MPa (mesurée),  $\sigma_m=70$ MPa (données fournisseur) et  $K_r$  le nombre de fibres adjacentes calculé de la manière suivante :

$$K_r = \frac{4}{3} \times \frac{6}{5} \times \dots \times \left(\frac{2r+2}{2r+1}\right) \quad \text{Équation 5-3}$$

Modèle de Selezneva [5]:

$$\sigma_c = \chi_L \chi_0 \sigma_f V_f + \sigma_m (1 - V_f) \quad \text{Équation 5-4}$$

Avec  $V_f=0,5$  (mesuré),  $\chi_0=1$ ,  $d=6$   $\mu$ m (mesuré),  $L=50$  mm (données fournisseur),  $\sigma_f=4000$  MPa (mesurée),  $\sigma_m=70$  MPa (données fournisseur) et  $\chi_L$  :

$$\chi_L = \begin{cases} \frac{L\tau_i}{\sigma_f d} & \text{pour } L < \frac{\sigma_f d}{2\tau_i} \\ 1 - \frac{\sigma_f d}{4L\tau_i} & \text{pour } L \geq \frac{\sigma_f d}{2\tau_i} \end{cases} \quad \text{Équation 5-5}$$

Modèle de Barnett :

$$\sigma_1 = \frac{E_1 \sigma_f}{E_{1f}} \frac{1}{1 - \operatorname{sech}\left(\frac{L_c}{2} \sqrt{\frac{E_m}{E_1 \times r_f \times (r_m - r_f) \times (1 + \nu_m)}}\right)} \quad \text{Équation 5-6}$$

Avec  $E_1=122$  GPa (mesuré),  $E_{1f}=240$  GPa (mesuré),  $\sigma_f=4000$  MPa (mesurée),  $E_m=4$  GPa (données fournisseur),  $r_f=3$   $\mu$ m (mesuré),  $r_m=4,2 \times 10^{-3}$  (mesuré),  $L_c=2$ mm (mesurée),  $\nu_m=0,3$ . Avec  $r_f$  le rayon de la fibre et  $r_m$  le rayon de la matrice entourant cette fibre.

Les résultats de contraintes à rupture pour les différents modèles sont présentés dans le **Tableau 5-13** ci-dessous.

Nom du modèle	Kelly Tyson	Fukuda	Selezneva	Barnett [2]
$\sigma$ max (MPa)	2031	1535 (r=2) 1285 (r=3)	2030	2030

Tableau 5-13: résultats des prédictions de la contrainte de rupture en traction uniaxiale pour différents modèles

L'ensemble des calculs de prédiction de la résistance à rupture du matériau semble surestimer la résistance du matériau composite à fibres discontinues qui est d'environ 1000-1500 MPa selon le type de renfort considéré contre environ 2000 MPa pour les modèles. Cette différence de contrainte provient de la concentration de contrainte causée par les extrémités de fibres présentes dans notre renfort de manière aléatoire. On peut tout de même noter que le modèle de Fukuda, si l'on considère une fibre entourée de seulement deux ou trois fibres à son extrémité ( $r = 2$  ou  $3$ ), semble plus proche des valeurs de contraintes de traction de 1000 MPa obtenues précédemment (**Tableau 5-11**). Néanmoins, cette méthode possède l'inconvénient de ne pas prendre en compte la longueur de la fibre. En effet pour simplifier les calculs, la majorité des modèles supposent un renforcement identique des fibres pour des longueurs supérieures à la longueur critique, soit 0,2 mm pour nos fibres. L'utilisation de cette longueur critique et les hypothèses d'une adhésion parfaite entre la fibre et la matrice semble être à l'origine de la surestimation de la contrainte à rupture du matériau. Bien qu'employant des fibres discontinues ensimées pour n'étudier que l'influence de la longueur des fibres uniquement, nous avons remarqué par fractographie que l'adhésion entre les fibres et la matrice époxy n'était pas parfaite.

Des logiciels tels que DIGIMAT sont utiles pour représenter facilement en 3D un matériau composite à fibres discontinues avec toutefois un problème majeur de taux volumique de fibre maximal de 40%. Il serait donc nécessaire dans de futurs travaux, soit de réaliser une mesure statistique de la dispersion des fibres avec un scanner ou un tomographe pour reproduire de manière réaliste le renfort, soit de développer un modèle prédictif simulant la discontinuité des fibres.

## 5 Discussion

Des caractérisations ont tout d'abord été menées à l'échelle de la fibre pour comparer les rubans de trois longueurs médianes de fibres de carbone fabriqués par Schappe Techniques (36, 42 et 50 mm). Nous avons remarqué des propriétés de mouillabilité, de résistance en traction et de résistance au cisaillement similaires pour les trois rubans. Il semblerait que hormis leurs longueurs médianes variables, seule la fibre du Ruban S36 possède une topographie de surface différente, et ce, à cause de dépôts de liant plus importants. Toutefois, cette différence n'influence pas l'adhésion entre les fibres et la matrice. On peut donc supposer l'interaction des fibres des trois rubans de longueurs médianes variables avec la matrice époxy similaire à l'échelle du matériau composite.

Nous nous sommes par la suite intéressés à l'influence de la longueur médiane des fibres sur le comportement du ruban lors d'un essai de traction uniaxiale. Les essais ont mis en avant un comportement élastique du renfort tant que la longueur de jauge ne dépassait pas la longueur médiane. Nous avons pu remarquer que lorsque la longueur de jauge s'approche ou dépasse la longueur médiane, le comportement à rupture du tissu semble être une compétition entre la rupture élastique des fibres et leur désenchevêtrement. Ces essais de traction sur tissus ont démontré de légères différences entre les trois rubans de longueurs médianes différentes qui pourraient influencer le comportement du matériau composite en traction. Par ailleurs, nous avons employé un modèle simpliste et prédictif basé sur la contribution des fibres pour une longueur de jauge donnée. Celui-ci conduit à une diminution progressive et non linéaire de la force à rupture des tissus en fonction de la longueur de jauge employée. Même si ce modèle est supposé surestimer la valeur de force atteinte, on observe une bonne corrélation entre modèle et expérience sans doute en raison du phénomène de désenchevêtrement qui augmente les valeurs expérimentales.

A l'échelle du matériau composite des différences faibles de propriétés mécaniques entre les échantillons renforcés avec les différents rubans, sont observées. Celles-ci semblent être causées par la variation de la longueur médiane. Néanmoins, les écarts observés sur la résistance en traction pour les matériaux composites ne sont pas suffisants pour pouvoir clairement mettre en avant l'influence de la longueur des fibres. Une différence en termes de rigidité des matériaux est observée pour les fibres avec un module de Young plus faible pour le ruban S36. L'ensemble de ces résultats montre qu'une influence de la longueur médiane est présente pour les matériaux. Toutefois, les variations de cette longueur ne semblent pas suffisantes pour observer clairement ce phénomène.

Il aurait été intéressant de pouvoir analyser des rubans avec des longueurs médianes de 25, 50 et 75 mm pour évaluer l'influence de la longueur médiane sur les propriétés mécaniques du matériau. Ces variations n'ont malheureusement pas été possibles, car le procédé de craquage est majoritairement utilisé pour produire une seule longueur médiane proche de 40 mm. L'influence de la longueur des fibres de carbone est d'autant plus importante qu'avec l'augmentation de l'importance du recyclage des fibres, on peut s'attendre à une arrivée sur le marché de fibres recyclées de longueurs variables. Il sera donc nécessaire de connaître la longueur minimale de fibres de carbone recyclées admissible pour un renforcement jugé suffisant du matériau composite.

Les essais de traction sur les éprouvettes composites ont également montré une baisse importante d'environ 50 % de la résistance en traction pour l'ensemble des composites à fibres discontinues par rapport au matériau de références à fibres continues. Cette forte baisse s'explique par les concentrations de contrainte induites par les extrémités de fibres, mais également par une interface qui n'est pas parfaitement cohésive. Nous avons choisi d'employer des fibres ensimées afin de favoriser une adhésion cohésive, mais les images de fractographie ont montré la présence de déchaussement. Bien que tout a été mis en place pour caractériser un matériau composite à fibres discontinues avec une adhésion supposée parfaite, il s'agit de rubans fabriqués expérimentalement pour les besoins de ces travaux. Par ailleurs la fabrication des rubans de longueurs médianes diffère de celle employée pour le

ruban UD Schappe UT caractérisé dans le chapitre précédent. Le ruban UD Schappe UT étant commercialisé cela peut expliquer des mesures de contraintes de traction sur des éprouvettes composites 25 % plus élevée que les rubans expérimentaux R36, R42 et R50. Il apparaît donc que, pour les futures fibres de carbone recyclées, la fabrication du ruban de fibres alignées conditionnera les propriétés du renfort final.

Les différences observées entre les matériaux composites utilisant différents rubans à fibres discontinues, mais également par rapport au matériau à fibres continues n'ont pas pu être observées en flexion rapprochée. En effet, comme pour le paragraphe 3.6 du chapitre 4 les échantillons semblent présenter un phénomène de plasticité de la matrice sans doute à cause des zones riches en matrice présente entre les couches.

Enfin, il aurait été souhaitable de pouvoir modéliser nos matériaux composites à fibres discontinues afin de vérifier leur valeur de rupture et de rigidité, mais nous nous sommes heurtés au problème de discontinuité des fibres. En effet, il existe peu de renforts à fibres discontinues présents sur le marché des fibres de carbone qui sont majoritairement employés sous forme continue. Les différents modèles prédictifs présents dans la littérature ont été développés pour des fibres courtes telles que celles employées dans le procédé d'injection. Nous avons dans un premier temps appliqué les différents modèles présentés dans le chapitre I « Etat de l'art », il s'est avéré que l'ensemble de ces modèles surestime la contrainte à rupture des matériaux étudiés et ne prend pas en compte la longueur des fibres. La variation de longueurs et du nombre d'extrémités de fibres induit des concentrations de contraintes et une rupture prématurée du matériau non prise en compte par ces modèles.

## **6 Conclusion du Chapitre 5**

Les procédés de recyclage envisagés n'étant pour l'instant pas optimisés pour des matériaux composites à résine therm durcissable, l'étude s'est concentrée sur le réemploi de fibres discontinues. Dans cet objectif, une prestation de sous-traitance avec l'entreprise Schappe Techniques réalisant des rubans de fibres de carbone discontinues vierges a été mise en place. Trois rubans de longueurs médianes de 36, 42 et 50 mm ont pu être produits.

Dans un premier temps, il a été démontré que les fibres de carbone unitaires de chacun des trois rubans étudiés présentaient des propriétés à la fois mécaniques, de mouillabilité ou d'adhésion avec la matrice quasi-similaires. Ces similitudes nous ont permis de démontrer que la seule différence entre les trois rubans est leur longueur médiane de fibres.

Dans un second temps, l'influence de la longueur médiane sur le comportement du renfort a été étudiée en réalisant des essais de traction sur renforts avec des distances entre mors variables. Les résultats de traction sur renfort ont mis en lumière des comportements de transition entre une rupture purement fragile des fibres et une compétition entre cette rupture fragile et un phénomène de désenchevêtrement. Cette transition apparaît lorsque la longueur de jauge s'approche de la longueur médiane des fibres du ruban. Il a, par ailleurs, pu être observé que le ruban S36 semble présenter une capacité de renforcement mécanique

plus faible que les autres rubans. De plus cette capacité de renforcement, qui dépend de la longueur de jauge, s'est avérée proche d'un modèle prédictif simplifié.

Par la suite, le comportement du matériau composite employant chacun des trois rubans séparément a été caractérisé en traction et en cisaillement. De faibles différences de contraintes à rupture ont été mises en évidence à l'aide d'essais de traction avec les valeurs les plus faibles obtenues pour le ruban S36. On peut donc supposer logiquement que la résistance en traction est proportionnelle à la longueur médiane des fibres de carbone du ruban. Les résultats de traction obtenus ont également mis en lumière une diminution de la contrainte à rupture en traction de 50 % causée par la discontinuité du ruban et une interface imparfaite. On peut donc s'attendre à ce que la réduction de la longueur des fibres au cours du recyclage influence fortement les matériaux composites fabriqués par la suite et induise des propriétés mécaniques moindres.

L'influence de la longueur médiane des fibres sur la résistance en cisaillement des matériaux composites à fibres discontinues n'a pas pu être démontrée. Il semblerait que la zone caractérisée par ces essais de flexion rapprochée soit des zones riches en matrice et non l'interface entre la fibre de carbone et la matrice époxy.

Enfin, la prédiction de la résistance des matériaux composites par des outils de simulation numérique représenterait des outils utiles à la définition d'une distribution de taille fibres pour l'optimisation des performances du composite à base de fibres recyclées. Nous avons donc étudié différents modèles analytiques présents dans la littérature et commencé l'adaptation d'un modèle plus récent. L'emploi de ces modèles a mis en évidence une surestimation de la contrainte à rupture pour des matériaux composites à fibres continues. Cette surestimation peut provenir de la supposition d'une interface parfaite entre les fibres et la matrice, ce qui, comme nous avons pu remarquer par fractographie et flexion rapprochée, ne semble pas être réaliste.

## 7 Bibliographie du Chapitre 5

- [1] D. Mamalis, J.-J. Murray, J. McClements, D. Tsikrotsis, V. Koutsos, E. D. McCarthy, C. M. O. Bradaigh “Novel carbon-fibre powder-epoxy composites: Interface phenomena and interlaminar fracture behaviour,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 174, no. May, 2019.
- [2] P. R. Barnett, S. A. Young, N. J. Patel, and D. Penumadu, “Prediction of strength and modulus of discontinuous carbon fiber composites considering stochastic microstructure,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 211, no. May, p. 108857, 2021.
- [3] A. Kelly and W. R. Tyson, “Tensile properties of fibre-reinforced metals: Copper/tungsten and copper/molybdenum,” *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 13, no. 6, pp. 329–350, Dec. 1965.
- [4] H. Fukuda and T. W. Chou, “A probabilistic theory for the strength of short fibre composites,” *J. Mater. Sci.*, vol. 16, no. 4, pp. 1088–1096, 1981.
- [5] M. Selezneva, S. Roy, L. Lessard, and A. Yousefpour, “Analytical model for prediction of strength and fracture paths characteristic to randomly oriented strand (ROS) composites,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 96, pp. 103–111, 2016.

## Conclusion et perspectives

Depuis plusieurs décennies, l'utilisation des matériaux composites à matrice polymère dans les secteurs industriels de pointe connaît une croissance exponentielle. Ces matériaux sont choisis pour la conception de nombreuses structures dans les domaines du transport, de la production d'énergie ou encore des sports et loisirs tels que le nautisme. Pour répondre aux besoins des consommateurs, une forte augmentation de la demande en matériaux composites a été observée sur les 20 dernières années. Cette augmentation s'est également accompagnée d'une nécessité de développer des matériaux à hautes performances pour des domaines spécifiques tels que l'aéronautique et l'aérospatial. Afin de répondre à ces besoins, des matériaux composites utilisant des fibres de carbone et une matrice époxy ont été largement utilisés. En effet, la fibre de carbone possède des propriétés mécaniques élevées et, en combinaison avec une matrice époxy, offre une très bonne résistance à l'environnement. Toutefois, les pénuries de différentes matières premières, démontrées par la crise du Covid-19, ont mis en lumière le problème d'épuisement des stocks de matières premières. La question de la mise en place de solutions alternatives à la production très énergivore de ces fibres de carbone devient dès lors particulièrement prégnante.

D'un autre côté, l'augmentation de production de pièces composites induit une accumulation de ces matériaux en fin de vie. Cette problématique est d'autant plus importante que la quantité de déchets produits par les industries de l'aéronautique et de l'énergie dépasse les dizaines de milliers de tonnes par an. Pour répondre à cette constante augmentation de matériaux composites en fin de vie ou de rebuts de production, de nombreuses études sur le recyclage de ces matériaux ont vu le jour. Ces techniques doivent permettre de fournir une alternative viable aux moyens de gestion actuels des composites en fin de vie que sont l'enfouissement et l'incinération. Le recyclage des matériaux composites renforcés avec des fibres de carbone est d'autant plus important et intéressant que ces fibres sont fortement valorisables de par leurs hautes propriétés mécaniques. L'obtention de fibres de carbone recyclées ayant conservé la majorité de leurs propriétés mécaniques est un objectif clef pour leur réinsertion sur le marché des matières premières. Il sera également nécessaire, pour la majorité des applications, de procéder à un réaligement des fibres après recyclage afin de proposer des semi-produits pouvant concurrencer les solutions à base de fibres vierges utilisées dans les secteurs de pointe.

La problématique actuelle majeure du recyclage des fibres de carbone réside dans un verrou technique de fabrication d'un fil puis d'un tissu de fibres de carbone recyclées. C'est un enjeu mondial et un livrable qui était attendu au début du projet NESSIE. En fonction de ce verrou technique, force est de constater qu'aucun acteur sur le marché de fibres recyclées n'a la capacité de produire du fil. Il existe quelques essais comme un système comélé PET développé par Alpha Recyclage Composites, mais cela ne semble pas constituer une solution de réutilisation de fibres discontinues avec pour objectif de fournir un renfort proposant des propriétés mécaniques élevées. Créer à l'origine pour caractériser un fil composé de fibre de carbone recyclées, ce projet a donc nécessité de remonter le processus de réalisation d'un fil, et ce, jusqu'à une problématique post-production en réacteur (batch) de fibres de carbone courtes et de nature très hétérogènes issues de valorisations thermique ou chimique. L'étude

s'est par la suite portée sur le recyclage de matériaux composites issus de procédé employés par ARC et Extrachive. L'objectif redéfini de ce projet étant l'étude de la séparation des fibres de carbone du matériau composite fibre/matrice et de discuter de leur réel potentiel de réutilisation par des approches physico-chimiques et mécaniques et topographiques.

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit se sont concentrés, dans un premier temps, sur deux essais de recyclage, ainsi que sur la caractérisation et le potentiel de réutilisation des fibres de carbone discontinues ainsi obtenues. Pour cela, nous avons cherché à recycler des matériaux composites renforcés avec des fibres de carbone utilisant des résines thermodurcissables telles que les résines vinylester ou époxy. L'objectif principal était, sur la base de composites produits par infusion sous vide de résine en laboratoire, de réaliser un recyclage permettant de récupérer des fibres ayant conservé leur alignement ainsi que la quasi-totalité de leurs propriétés mécaniques. Ces fibres ainsi collectées devront pouvoir être remise en œuvre par infusion de résine. Le procédé de recyclage mécanique a été éliminé, car il ne permet pas de conserver la longueur et l'alignement des fibres. Les procédés thermiques et chimiques ont, en revanche, été investigués en vue de recycler les composites. Ces fibres de carbone recyclées sont envisagées pour venir renforcer les matrices polymères des composites utilisés dans l'industrie nautique, comme cela est prévu dans le cadre du projet NESSIE, avec un navire démonstrateur de 48 m de long.

Comme observé dans la littérature, le recyclage des fibres de carbone présente trois limites majeures qui sont corrélées. La première limite concerne la dégradation insuffisante de la matrice présente sur les fibres. Ces dépôts peuvent entraîner des défauts d'adhésion après remise en forme, et donc un matériau composite de seconde vie moins performant. Cette problématique de dégradation de la résine a été mise en avant lors des essais de recyclage avec le procédé PHYre<sup>®</sup> d'Extrachive des composites à renforts non tissés bi-axiaux de fibres de carbone CBX600 avec une matrice époxy. Les taux de résines résiduelles de résine sur les fibres recyclées au moyen de ce procédé variaient en effet entre 1 et 25 % en masse. La présence de dépôts hétérogènes et plus ou moins importants est un véritable frein à la réutilisation de telles fibres, car leur adhésion avec une nouvelle résine d'infusion est fortement diminuée. Une telle diminution conduira vraisemblablement à une baisse de la résistance du matériau composite à terme. Cette difficulté à atteindre un taux de résine résiduelle cible ainsi qu'à conserver les propriétés mécaniques de la fibre sont les principales limites de ce procédé de recyclage dit « soft ».

La seconde limite connue de la plupart des procédés de recyclage concerne la dégradation des propriétés mécaniques et de surface des fibres une fois toute la résine retirée. Ce phénomène a pu être observé au cours de ces travaux de thèse pour les deux techniques de recyclage thermochimique et thermique mises en place même s'il était beaucoup plus important dans le cas du procédé PHYre<sup>®</sup>. De plus, l'érosion de la fibre suppose un retrait complet de l'ensimage ce qui conduit par la suite à une baisse de la capacité d'adhésion et donc des difficultés de remise en œuvre de ces fibres. Il semble donc obligatoire d'optimiser les paramètres du procédé pour trouver un compromis entre la quantité de dépôts en surface de la fibre et sa perte de propriétés mécaniques. Il est également envisageable de mettre en place des traitements de surface des fibres post-recyclage pour favoriser l'emploi des fibres

recyclées avec une matrice époxy vierge. Ces traitements peuvent être soit une ré-activation de la surface des fibres (traitement plasma ou gamma) soit un dépôt d'un revêtement favorisant les interactions avec la matrice. La nécessité d'une qualité d'adhésion optimale entre les fibres recyclées et la matrice démontre toute l'importance des futures études de traitement de la surface des fibres de carbone post recyclage.

La troisième limite concerne l'alignement des fibres qui, pour la majorité des procédés de recyclage, n'est pas conservé en sortie de réacteur. En effet, l'utilisation de réacteurs de recyclage induit un mouvement des fibres, ce qui dans le cas des fibres CBX600 entraîne un affaissement des couches de renforts et donc une perte totale de l'alignement. Cet alignement a pu être conservé pour le traitement thermique réalisé en laboratoire. Toutefois, il est évident que pour des pièces de très grandes dimensions, telles que des pales d'éolienne, il sera complexe d'utiliser un four de plusieurs dizaines de mètres de long permettant de récupérer les renforts parfaitement alignés. Le réalignement des fibres en sortie de réacteur de recyclage est donc un point bloquant dans l'avancée majeure du recyclage. Bien que quelques techniques existent à une échelle laboratoire pour réaligner des fibres plus ou moins longues et discontinues en vue d'en faire des renforts surfaciques (comélage, cardage pour la fabrication d'un ruban), il n'existe pas encore à notre connaissance de techniques permettant de fabriquer un fil de fibres de carbone recyclées pour une utilisation à l'échelle industrielle. Si tant est qu'une solution à ce problème de réalignement des fibres soit trouvée dans les prochaines années, le renfort composé de fibres de carbone recyclées pourrait s'apparenter à un ruban unidirectionnel composé de fibres de carbone alignées discontinues recyclées. N'ayant pas pu obtenir un tel ruban en laboratoire ou grâce aux partenaires de l'étude, nous nous sommes intéressés à un renfort « théorique » simulant ce ruban recyclé. Ce ruban « théorique » fourni par Schappe Techniques est composé de fibres de carbone discontinues vierges alignées et ensimées. Ce ruban est obtenu par un procédé dit de craquage qui consiste à appliquer un effort de traction contrôlé dans la direction des fibres de manière à rompre ces dernières de manière statistique et à obtenir des distributions de longueurs de fibres connues. Le caractère discontinu des fibres constituant le ruban aura évidemment un impact marqué sur les propriétés mécaniques du composite reformulé sur la base de ce renfort « théorique ».

Le choix d'un ruban unidirectionnel comme renfort pour le matériau composite étudié par la suite a été effectué afin de minimiser le problème d'alignement rencontré lors des essais de recyclage thermochimique. L'utilisation d'un ruban à fibres de carbone discontinues ensimées et alignées nous a indiqué une baisse de la résistance de l'ordre de 25 % en traction pour ces matériaux composites par rapport à une référence composée de fibres continues. Le procédé de craquage n'induit pas de baisse significative de la résistance et de la rigidité des fibres de carbone. Aussi, la chute de résistance de 25% constatée pour le composite n'est pas à attribuer au craquage des fibres. Ce changement de comportement est plutôt à attribuer à de potentielles surcontraintes pouvant apparaître aux extrémités des fibres discontinues. Cette baisse de la résistance en traction est problématique lorsque l'on étudie des fibres recyclées ou similaire à des fibres recyclées. Une chute de 50 % de la résistance en traction pour des barreaux composites renforcés avec des fibres discontinues traitées thermiquement par rapport à un matériau à fibres continues a été mise en évidence dans ces travaux. Cette

diminution majeure est causée à la fois par un retrait de l'ensimage à la suite du traitement thermique, mais aussi par la discontinuité des fibres de carbone étudiées. La discontinuité et les problèmes d'adhésion signifient que l'on peut s'attendre à une baisse systématique de la résistance en traction pour les matériaux composites à fibres de carbone recyclées. Le caractère discontinu des fibres recyclées est difficile à éviter du fait de la découpe nécessaire des plaques de composites pour les faire entrer dans le réacteur de recyclage. Néanmoins, ces hypothèses devront être validées en utilisant des fibres discontinues issues d'un procédé de recyclage.

La perte de propriétés mécaniques des matériaux composites employant des fibres de carbone recyclées est un point critique en vue de leur réutilisation. En effet, sous un certain seuil de renforcement mécanique, les fibres de carbone recyclées peuvent difficilement être envisagées pour des pièces structurelles, et ce, d'autant que leur réalignement n'est pas garanti. Il est donc nécessaire d'étudier l'influence de la variation de la longueur des fibres et notamment en faisant varier la longueur médiane des fibres de carbone ensimées pour plusieurs rubans unidirectionnels. Pour cela, des caractérisations allant de l'échelle de la fibre à celle du matériau composite ont été mises en place.

Il est apparu nécessaire dans un premier temps de vérifier que les fibres de carbone issues de rubans possédant des longueurs médianes de 36, 42 et 50 mm comportaient des propriétés mécanique, d'adhésion ainsi que de mouillabilité similaires. Les différentes caractérisations réalisées ont permis de démontrer que la fabrication des rubans par craquage n'influe pas sur les propriétés des fibres. La mise en avant de propriétés de fibres similaires a permis par la suite une comparaison du comportement des différents rubans en traction simple. Il a été observé que les essais de traction devaient être corrigés comme la raideur pour l'ensemble des échantillons n'était pas identique. Ces différences de raideur peuvent s'expliquer par des largeurs d'éprouvettes variables, et donc une quantité de fibres testées en traction différente. Les résultats d'essais de traction sur rubans ont mis en avant des modes de ruptures divers influencés par la longueur de jauge associée à un phénomène de rupture de fibres et de désenchevêtrement. Par ailleurs l'exploitation d'une simulation prédictive n'intégrant pas le phénomène de désenchevêtrement, corrobore les résultats expérimentaux. Ces résultats expérimentaux ont démontré une tendance d'un renforcement mécanique plus faible lorsque la longueur médiane de fibre diminue.

Toutefois, il aurait été intéressant pour aller plus loin dans cette étude de traction sur rubans de pouvoir caractériser des rubans de fibres de carbone discontinues avec des variations de longueurs médianes plus importantes. L'utilisation de tels rubans serait d'autant plus profitable que les caractérisations de barreaux composites pour les rubans S36, S42 et S50 n'ont pas démontré de réelles tendances. L'usage de rubans avec des longueurs médianes plus courtes, par exemple de 25 mm, pourrait permettre de définir une longueur minimale de fibres issue d'un ruban proposant un renforcement mécanique jugé acceptable pour un matériau composite. L'identification d'une longueur minimale joue un rôle important pour à terme définir la longueur minimale des fibres de carbone recyclées permettant une remise en œuvre.

Lors de ces travaux de recherche des essais de cisaillement interfacial ont été mis en place. Ceux-ci ont mis en avant des difficultés d'interprétation des résultats pour des matériaux composites renforcés avec des fibres discontinues. En effet, l'ensemble des résultats n'a pas mis en évidence de différences notables. L'obtention de valeurs d'ILSS similaires pour l'ensemble des échantillons soulève une question du mode de rupture de ce type de matériau avec les conditions d'essai choisies. L'observation des courbes de flexion rapprochée a mis en avant un comportement différent entre un matériau composite à fibres de carbone continues et discontinues. Dans le cas des matériaux composites employant des fibres discontinues, les différents clichés MEB ainsi que les courbes d'ILSS observées laissent supposer que la rupture s'opère par plastification de la matrice. Cette hypothèse semble crédible comme la rupture sur les courbes du matériau composite à fibres continues est plus « franche ». Afin d'éviter ces problèmes de plastification de la matrice, il serait intéressant de réaliser des essais de flexion rapprochée avec des paramètres différents. Une étude de l'influence de la vitesse d'essai sur la valeur d'ILSS et le mode de rupture serait intéressante puisqu'elle permettrait d'engager plus ou moins la plasticité matricielle.

Finalement, nous nous sommes intéressés à la prédiction de la contrainte à rupture d'un composite à renfort unidirectionnel constitué de fibres de carbone recyclées longues et discontinues. L'exploitation de modèles prédictifs intégrant la discontinuité des fibres a montré que, si la discontinuité des fibres induit une baisse des performances du composite, les grandeurs expérimentales ne sont pas retrouvées. Cela peut s'expliquer, dans un premier temps, par le peu de modèles analytiques adaptés à ce type de matériau dans la littérature. La plupart des modèles concernent des composites renforcés par des fibres de carbone courtes et non alignées comme celles utilisées pour les procédés d'injection. De plus, l'adhésion supposée parfaite dans ces modèles a été démontrée imparfaite par les observations de fractographie des échantillons composites. Il apparaît donc logique que les valeurs de contrainte de ces modèles soient surestimées par rapport aux valeurs mesurées lors des essais de traction sur barreaux composites. Il serait intéressant de mettre en place un modèle pour prédire la contrainte à rupture d'un matériau composite à fibres discontinues et matrice thermodurcissable en utilisant dans un premier temps des fibres longues de plusieurs dizaines de millimètres. Ce modèle devrait se concentrer sur la transmission de l'effort entre deux fibres discontinues entourée d'une matrice époxy avant d'élargir le modèle à l'ensemble du matériau.

Pour conclure, les travaux menés sur le recyclage ont démontré une nécessité de conserver un certain alignement des fibres, car même avec cet alignement conservé, une perte de propriété mécanique est engendrée par la discontinuité des fibres. L'étude de procédés de réalignement sera donc un enjeu majeur pour l'avancée future du recyclage des fibres de carbone.

À la suite des recherches réalisées, on peut également proposer une étude de l'influence du traitement de surface pour des fibres recyclées sur leur adhésion avec la matrice. L'objectif serait d'essayer d'atteindre des propriétés à la fois d'adhésion de la fibre et mécaniques pour

le matériau composite employant des fibres recyclées similaires à celles obtenues pour des fibres vierges.

La caractérisation de matériaux composites employant des fibres discontinues plus courtes que celles employées au cours de cette étude serait une réelle plus-value. L'utilisation de fibres avec des longueurs proches de 1 ou 2 cm pourrait permettre de définir une longueur minimale de fibres recyclées assurant un renforcement mécanique jugé suffisant. On peut par ailleurs proposer le développement d'une simulation numérique associée à ces longueurs. Cette modélisation permettrait de comparer des résultats prédictifs et expérimentaux pour valider le modèle, mais aussi réaliser des estimations en fonction de la longueur de fibres et du pourcentage volumique de fibre choisi.

## Liste des Figures

Figure 0-1: Schéma du Navire Alfred Merlin, démonstrateur du projet NESSIE .....	10
Figure 1-1: Différentes classes de matériaux composites d'après Vijay et al. [7] .....	17
Figure 1-2: Schéma de fabrication d'une bobine de fil polyacrylonitrile [15] .....	21
Figure 1-3 : Principe du procédé de fabrication des fibres de carbone [16] .....	22
Figure 1-4 : Evolution de la demande de fibre de carbone en tonne par an.....	23
Figure 1-5 : Répartition de la demande en fibre de carbone par application et par vente.....	24
Figure 1-6: Infusion du Pont du voilier Monocoque Mini 6.50 d'ARKEMA en 2016.....	25
Figure 1-7: Schéma d'une infusion sous vide (source : Sicomin).....	26
Figure 1-8: Schéma de l'interphase fibre/matrice dans le cas d'un matériau composite [25]	27
Figure 1-9: Evolution de la contrainte de cisaillement interlaminaire en fonction du temps d'exposition au traitement acide .....	31
Figure 1-10: Evolution de l'ILSS pour un matériau composite polybenzoxazine/fibres de carbone en fonction du traitement. UT: Non traité ; AT: traitement acide [39] .....	31
Figure 1-11: Schéma de fonctionnement d'une torche Plasma [42] .....	32
Figure 1-12: Evolution de la contrainte de cisaillement interlaminaire en fonction du temps d'exposition .....	33
Figure 1-13 : Schéma explicatif du procédé de recyclage mécanique [53] .....	36
Figure 1-14: Schéma du procédé de gazéification .....	41
Figure 1-15: Schéma du procédé de pyrolyse[71] .....	43
Figure 1-16: Procédé de production de renforts pré-imprégnés par suspension de fibres [80] .....	48
Figure 1-17: Procédé de réalignement de fibres discontinues HiperDif [88] .....	50
Figure 1-18 : Schéma des différents modes de rupture d'un matériau composite [90] .....	51
Figure 1-19: Evolution de la résistance en traction en fonction du ratio diamètre sur longueur pour des essais à 600°C.....	56
Figure 1-20: Schéma de deux phénomènes de rupture - (a) rupture dans la matrice (b) fracture de la fibre.....	57
Figure 1-21: Schéma de l'évolution de la contrainte axiale en fonction de la position le long de la fibre.....	57
Figure 1-22: Illustration de la modélisation numérique proposée par Nishikawa [97].....	60
Figure 1-23: Comparaison des prédictions théorique et des essais expérimentaux avec $S^m$ la contrainte de cisaillement.....	62
Figure 1-24: Modèle de microstructure avec propagation d'une fissure en rouge.....	63
Figure 1-25: Résultats de la prédiction analytique par rapport aux résultats expérimentaux	63
Figure 2-1: Présentation des différentes étapes du protocole de fabrication des plaques par infusion sous vide .....	75
Figure 2-2: Schéma général de fonctionnement d'un appareil d'analyse thermogravimétrique [2] .....	77
Figure 2-3: Evolution de la masse en % en fonction de la température pour des fibres de carbone UD Schappe non traitées .....	78

Figure 2-4: Schéma simplifié du fonctionnement d'un microscope MEB [5] .....	79
Figure 2-5: Schéma de fonctionnement d'un microscope à force atomique [6] .....	80
Figure 2-6: Image AFM topographique brute d'une fibre de carbone traitée thermiquement .....	80
Figure 2-7: Surface d'interpolation calculée par rapport à la courbure de la fibre .....	81
Figure 2-8: Exemple d'une surface topographique après soustraction de la courbure de la fibre .....	82
Figure 2-9: Schéma de fonctionnement du tensiomètre KRUSS K100 SF [7] .....	83
Figure 2-10: Exemple de courbe de force en fonction de la position d'une fibre de carbone dans une résine époxy.....	83
Figure 2-11: Régressions linéaires utilisé pour le calcul des composantes polaires et dispersives (en rouge les écart-types) .....	85
Figure 2-12: Résultats de plusieurs essais de traction obtenus par mesure de traction sur fibre unitaire .....	86
Figure 2-13: Photo du montage de l'appareil FDAS .....	87
Figure 2-14: Mesure du diamètre de la fibre pour chacune des 20 positions sur la fibre.....	87
Figure 2-15: Photo du montage de l'extensomètre LEX .....	88
Figure 2-16: Illustration de la gamme de mesure du module de Young selon la méthode de calcul employée.....	88
Figure 2-17: Graphique permettant l'obtention de la compliance machine par régression linéaire.....	89
Figure 2-18: Schéma de fonctionnement de l'essai de pull-out .....	90
Figure 2-19: Photographie de l'essai de déchaussement de goutte sur une fibre de carbone.....	91
Figure 2-20 Exemple de courbe d'essai de cisaillement pour une fibre de carbone.....	92
Figure 2-21: Schéma de fonctionnement d'un pycnomètre à gaz.....	93
Figure 2-22: Photo du Montage de traction .....	95
Figure 2-23: Schéma de fonctionnement et de répartition des efforts pour un 'essai de flexion rapprochée [13].....	96
Figure 3-1: Schéma du réacteur utilisé par la société Extracthiv [1] .....	101
Figure 3-2: Observation de fibres de carbone cbx600 vierges avec un grossissement de 5000 et 15 000.....	104
Figure 3-3: Observation de fibres de carbone recyclées 10h pour une matrice vinylester « zone rigide » (9% de résine résiduelle) avec un grossissement de 5000 et 15 000. ....	104
Figure 3-4: Observation de fibres de carbone recyclées 10h pour une matrice vinylester « zone souple » (1% de résine résiduelle) avec un grossissement de 5000 et 15 000. ....	105
Figure 3-5: Observation de fibres de carbone recyclées 5h pour une matrice époxy avec un grossissement de 5000 et 15 000.....	106
Figure 3-6: Photographie d'une plaque CBX600/époxy vierge (a) et recyclées 5h (b) (1% de résine résiduelle).....	107
Figure 3-7: Linéarisation d'OWENS-WENDT pour des fibres CBX600 vierges (a) et recyclées (b) .....	108
Figure 3-8: Image topographique d'une fibre CBX600 vierge.....	109
Figure 3-9: Image topographique d'une fibre CBX600 traitée par le procédé PHYre® .....	109
Figure 3-10: Plaque CBX600/matrice époxy recyclée 5h (% de résine résiduelle =25%) .....	111

Figure 3-11: Photographie d'une plaque époxy/fibre de carbone 100 x 130 x 2,4 mm <sup>3</sup> recyclée .....	112
Figure 3-12: Protocole d'analyse thermogravimétrique simulant un recyclage thermique..	114
Figure 3-13: Résultats d'essai dégradation sous azote à 600°C après un traitement sous oxygène à 350°C .....	115
Figure 3-14: Evolution de la résistance des fibres traitées thermiquement pendant 10 minutes en fonction de la température .....	117
Figure 3-15: Observation de fibres de carbone UD Schappe UT avec un grossissement de 5000 et 15000.....	118
Figure 3-16: Observation de fibres de carbone UD Schappe TT avec un grossissement de 5000 et 15000.....	119
Figure 3-17: Linéarisation d'OWENS-WENDT pour des fibres UD Schappe UT (a) et TT (b)..	120
Figure 3-18: Image topographique d'une fibre UD Schappe UT .....	121
Figure 3-19: Image topographique d'une fibre UD Schappe TT.....	121
Figure 4-1: Courbe de répartition des ruptures pour un lot de fibres de carbone CBX 600 vierges .....	130
Figure 4-2: Impact du changement de longueur de jauge sur la statistique de Weibull des fibres CBX600 vierges. ....	130
Figure 4-3: Impact du changement de longueur de jauge sur la statistique de Weibull des fibres CBX600 recyclées. ....	131
Figure 4-4: Représentation graphique des valeurs expérimentales et de l'optimisation du solveur avec deux longueurs de jauges pour des fibres CBX600 vierges .....	132
Figure 4-5: Représentation graphique des valeurs expérimentales et de l'optimisation du solveur avec deux longueurs de jauges pour des fibres CBX600 recyclées.....	133
Figure 4-6: Répartition des contraintes à rupture pour des fibres CBX600 vierge et recyclées pour une même longueur de jauge de 30 mm .....	134
Figure 4-7: Résultats des essais de cisaillement pour 8 fibres CBX600 vierges et recyclées. ....	135
Figure 4-8: Représentation graphique des valeurs expérimentales et de l'optimisation avec un solveur pour les deux longueurs de jauges pour des fibres UD Schappe UT.....	137
Figure 4-9: Représentation graphique des valeurs expérimentales et de l'optimisation du solveur avec deux longueurs de jauges pour des fibres UD Schappe TT.....	138
Figure 4-10: Répartitions des contraintes à ruptures pour des fibres schappe UT et TT .....	138
Figure 4-11: Résultats des essais de cisaillement pour 8 fibres UD Schappe UT et TT.....	139
Figure 4-12: Evolution de l'écart-type pour une déformation longitudinale mesurée de 0.15% selon la longueur de jauge pour les éprouvettes UD Schappe UT/ époxy étudiées.....	141
Figure 4-13: Contrainte en fonction de l'allongement longitudinal et transversal avec dérive et profil entier de l'échantillon.....	142
Figure 4-14: Identification de la zone de calcul photomécanique employée.....	143
Figure 4-15: Comparaison des valeurs moyennes de contrainte à rupture, de module d'Young et de coefficient de Poisson pour les UD T 700 I, Schappe UT et Schappe TT.....	144
Figure 4-16: Contrainte interpolée en fonction de la déformation pour les matériaux composites utilisant des UD T700I, Schappe UT ou Schappe TT .....	144
Figure 4-17: Observation MEB du faciès de rupture de l'UD Schappe vierge .....	145
Figure 4-18: Observation MEB du faciès de rupture de l'UD Schappe TT .....	145

Figure 4-19: Observation MEB de la surface polie d'un échantillon composite UD Schappe UT/époxy .....	146
Figure 4-20: Observation MEB de la surface polie d'un échantillon composite UD Schappe TT/époxy.....	147
Figure 4-21: Résultats de la force en fonction du déplacement pour les essais de flexion rapprochée .....	148
Figure 4-22: Schéma de l'empilement pour un matériau composite utilisant des renforts tissés (a) et non tissés (b).....	148
Figure 4-23: Image MEB d'une section polie d'un matériau composite renforcé avec des UD Schappe Techniques.....	149
Figure 4-24: Image MEB d'une section polie d'un matériau composite renforcé avec des UD T700 I.....	149
Figure 4-25: Comparaison des courbes de flexion rapprochée moyennes pour l'UD T700 I ainsi que les UD Schappe UT et TT .....	150
Figure 5-1: Schéma simplifié du procédé de craquage de Schappe Techniques.....	159
Figure 5-2: Exemple de répartition statistique des contraintes à rupture après optimisation pour des fibres du ruban S36 .....	161
Figure 5-3: Tracé de la probabilité de rupture en fonction de la contrainte pour chaque ruban ( $l_j=30\text{mm}$ ) .....	161
Figure 5-4: Linéarisation d'OWENS-WENDT pour des fibres extraites des rubans S36 (a), S42 (b) et S50 (c) .....	163
Figure 5-5: Observation de la topographie d'une fibre du ruban S36 .....	164
Figure 5-6: Observation de la topographie d'une fibre du ruban S42 .....	165
Figure 5-7: Observation de la topographie d'une fibre du ruban S50 .....	165
Figure 5-8: Résultats des essais de déchaussement de goutte avec une matrice époxy Infugreen SR8100 pour des fibres unitaires de chaque ruban .....	167
Figure 5-9: Répartition en % des longueurs de fibres au sein du ruban pour $l_m= 36\text{mm}$ .....	169
Figure 5-10: Tracé de la force en fonction de l'allongement pour différentes longueurs de jauges pour le ruban S36.....	169
Figure 5-11: Evolution de la force moyenne à rupture en fonction de la distance entre mors pour le ruban S36 .....	170
Figure 5-12: Répartition en % des longueurs de fibres au sein du ruban S42 .....	171
Figure 5-13: Tracé de la force corrigée en fonction de l'allongement pour différentes longueurs de jauges pour le ruban S42 .....	172
Figure 5-14: Evolution de la force moyenne à rupture en fonction de la distance entre mors pour le ruban S42 .....	172
Figure 5-15: Répartition en % des longueurs de fibres au sein du ruban S50 .....	173
Figure 5-16: Tracé de la force corrigée en fonction de l'allongement pour différentes longueurs de jauges pour le ruban S50.....	174
Figure 5-17: Evolution de la force moyenne à rupture en fonction de la distance entre mors pour le ruban S50 .....	174
Figure 5-18: Répartition en % des longueurs de fibres au sein du ruban pour $l_m= 36, 42, 50$ mm.....	175

Figure 5-19: Variation du taux de fibres par rapport au ruban S36 pour chaque longueur de fibre .....	176
Figure 5-20: Evolution de la force moyenne à rupture en fonction de la distance entre mors pour les trois rubans étudiés.....	176
Figure 5-21: Courbe médiane en fonction de la déformation pour les matériaux composites utilisant des UD t700I, UD36, UD 42 et UD 50 avec une matrice époxy Infugreen SR8100..	178
Figure 5-22: Résultats des essais de traction sur barreaux composites pour les rubans Schappe 36,42 et 50mm et l'UD T 700 I avec une résine époxy Infugreen SR8100.....	178
Figure 5-23: Résultats des essais de traction en fonction de la distance entre mors pour chaque ruban (FC/époxy).....	179
Figure 5-24: Observation MEB de surface de fracture pour un matériau composite renforcé avec un ruban Schappe $l_m=36$ mm et une matrice époxy Infugreen SR8100.....	180
Figure 5-25: Observation MEB de surface de fracture pour un matériau composite renforcé avec un ruban Schappe $l_m=42$ mm et une matrice époxy Infugreen SR8100.....	180
Figure 5-26: Observation MEB de surface de fracture pour un matériau composite renforcé avec un ruban Schappe $l_m=50$ mm et une matrice époxy Infugreen SR8100.....	180
Figure 5-27: Ensemble des courbes d'ILSS obtenues pour les matériaux composites utilisant la résine époxy Infugreen SR8100 ainsi que les rubans S36, S42 et S50 .....	182
Figure 5-28: Comparaison de l'allure des courbes moyennes d'ILSS pour les quatre matériaux composites (FC/époxy).....	183
Figure 5-29: Observation MEB d'un système multicouche UD T700 I / Infugreen 8100.....	183
Figure 5-30: Observation MEB d'un système multicouche UD 50 / Infugreen 8100.....	184
Figure 5-31: Longueurs des fibres vierges et recyclées étudiées dans la publication de Barnett et al.....	185

## Liste des Tableaux

Tableau 1-1: Principales propriétés mécaniques des résines thermoplastiques et thermodurcissables [8][9][10][11] .....	18
Tableau 1-2: Résultats de mesure par XPS sur des fibres traitées et non traitées [25] .....	29
Tableau 1-3: Influence du type de traitement sur l'ILSS .....	35
Tableau 1-4: Récapitulatif des procédés de recyclage .....	44
Tableau 1-5: Résultats des calculs de coefficients d'orientation. e : expérimental ; t : théorique .....	59
Tableau 2-1: Propriétés des résines employées .....	74
Tableau 3-1: Analyse thermogravimétrique d'échantillons composites Vinylester/ Bi axial carbone CBX 600 (30/70% en masse) .....	103
Tableau 3-2: Résultat d'ATG sous azote pour des plaques composites recyclées Vinylester/Carbone CBX 600 .....	103
Tableau 3-3: Observation de fibres de carbone recyclées 10h pour une matrice époxy avec un grossissement de 5000 et 15 000.....	105
Tableau 3-4: Angles de contacts moyens pour des fibres de carbone CBX 600 vierges et recyclées.....	107
Tableau 3-5: Composantes d'énergie de surface calculées pour des fibres CBX600 vierges et recyclées.....	108
Tableau 3-6: Travail d'adhésion des fibres CBX600 vierges et recyclées.....	108
Tableau 3-7: Valeurs de rugosités et crête maximale pour deux mesures AFM sur des fibres CBX600 vierges et recyclées.....	110
Tableau 3-8: Résultats d'essais de traction sur fibre unitaire pour des fibres CBX600 vierges et recyclées.....	110
Tableau 3-9: Analyse thermogravimétrique de composites FC/ époxy recyclés 5h nettoyé et non nettoyé à l'eau .....	112
Tableau 3-10: Analyse thermogravimétrique de composites CBX600 / époxy recyclés 5h nettoyé et non nettoyé à l'eau (ultrasons) .....	113
Tableau 3-11: Résultats des essais de dégradation des fibres Schappe Techniques par traitement thermique .....	115
Tableau 3-12: Perte de masse des rubans suite au traitement thermique au four pour une durée de 10 minutes .....	116
Tableau 3-13: Résultats des essais de tractions sur fibre unitaire pour des fibres traitées thermiquement .....	117
Tableau 3-14: Propriétés mécaniques et morphologiques des fibres vierges et traitées thermiquement .....	118
Tableau 3-15: Angles de contacts moyens pour des fibres de carbone UD Schappe UT et TT .....	119
Tableau 3-16: Composantes d'énergie de surface calculées pour des fibres UD Schappe UT et TT .....	120
Tableau 3-17: Travail d'adhésion pour des fibres UD Schappe UT et UD Schappe TT .....	120

Tableau 3-18: Valeurs de rugosités et crête maximale pour deux mesures AFM sur des fibres UD Schappe UT et TT.....	122
Tableau 4-1: Mesure de contraintes à rupture et de module de Weibull pour des fibres CBX600 vierges .....	131
Tableau 4-2: Mesure de contraintes à rupture et de module de Weibull pour des fibres CBX600 recyclées.....	132
Tableau 4-3: Résultats de mesure des modules de Weibull avant et après optimisation sur deux longueurs de jauge pour des fibres CBX600 vierges et recyclées.....	132
<i>Tableau 4-4: Comparaison des contraintes expérimentales, du solveur optimisé et des modules de Weibull (Lj = 30mm).....</i>	<i>133</i>
Tableau 4-5: Comparaison des résultats de mouillabilités et d'IFSS pour des fibres CBX600 vierges et recyclées .....	135
<i>Tableau 4-6: Résultats de mesure des modules de Weibull avant et après optimisation sur deux longueurs de jauge pour des fibres CBX600 vierges et recyclées .....</i>	<i>136</i>
Tableau 4-7: Comparaison des contraintes expérimentales, du solveur et des modules de Weibull (Lj = 30mm et 12mm).....	138
Tableau 4-8: Comparaison des résultats d'essais de traction entre des fibres CBX600 vierges et UD Schappe UT.....	139
Tableau 4-9: Comparaison des résultats de mouillabilités et d'IFSS pour des fibres Schappe UT et TT.....	140
Tableau 4-10: Résultats des essais de mesure photomécanique pour l'UD Schappe TT .....	142
Tableau 4-11: Mesures des caractéristiques mécaniques moyennes pour des composites UD T 700 I, UD Schappe UT et TT avec une résine époxy .....	143
Tableau 4-12: Résultats d'essais de flexion rapprochée pour des matériaux composites employant l'UD T700 I, et les UD Schappe UT et TT .....	147
Tableau 5-1: Résultats des essais de tractions pour 20 fibres .....	160
Tableau 5-2: Exemple de résultat de mesure des modules de Weibull avant et après optimisation sur deux longueurs de jauge pour des fibres du ruban S36 .....	160
Tableau 5-3: Comparaison des contraintes solveur et des modules de Weibull pour des rubans NC, S36, S42 et S50 (Lj = 30mm) .....	162
Tableau 5-4: Mesure d'angles de contacts pour les Rubans S36, S42, S50 .....	163
Tableau 5-5: Résultats des essais de mouillabilité pour les trois rubans .....	164
Tableau 5-6: Résultats des calculs du travail d'adhésion pour des rubans schappe de 36, 42 et 50 mm.....	164
Tableau 5-7: Valeurs de rugosités et crête maximale pour deux mesures AFM sur des fibres du ruban S36, S42 et S50.....	166
Tableau 5-8: Mesure du taux de liant pour les rubans S36, S42 et S50.....	166
Tableau 5-9: Comparaison des variations d'IFSS avec les composantes de tension de surface des fibres de carbone Schappe .....	167
Tableau 5-10: Evolution du pourcentage de fibres par rapport au ruban S36 en fonction de longueur de jauge.....	170
Tableau 5-11: résultats des essais de traction sur barreaux composites pour des fibres de carbone de longueur variable et une matrice époxy Infugreen SR8100 .....	177

Tableau 5-12: Résultats des essais de flexion rapprochée pour des matériaux composites à fibres de carbone et matrice époxy Infugreen SR8100.....	181
Tableau 5-13: résultats des prédictions de la contrainte de rupture en traction uniaxiale pour différents modèles .....	187

## Résumé

Cette étude s'inscrit dans le cadre du projet NESSIE dont le but est de développer un matériau composite utilisant des fibres de carbone recyclées et une résine thermodurcissable pour une application nautique. Chaque année, plusieurs dizaines de milliers de tonnes de matériaux composites en fin de vie renforcés avec des fibres de carbone sont produits par les industries aéronautique, automobile, ou encore productrice d'énergie. La récupération de fibres de carbone, dont l'objectif est la conservation de l'ensemble de leurs propriétés initiales, est en théorie possible grâce à des traitements thermiques ou chimiques. Il s'avère en réalité, que les procédés utilisés actuellement à des échelles prototypes conduisent à des dégradations non négligeables des fibres telles que des pertes de résistance mécanique ou bien une modification des propriétés de surface menant à une baisse de l'adhésion avec la matrice. Une des problématiques principales rencontrée actuellement dans le recyclage est le désalignement des fibres au cours des procédés. L'alignement est nécessaire à la réutilisation des fibres de carbone recyclées afin de prodiguer un renforcement mécanique contrôlé et suffisant pour une application de structure. Si tant est que le réalignment des fibres recyclées soit possible à une échelle industrielle dans les prochaines années, un ruban constitué de fibres de carbone vierges discontinues alignées représente le renfort « théorique » le plus proche de ce qui pourrait être obtenu post recyclage et réalignment. Dans la suite de l'étude, l'influence de l'état de surface des fibres après traitement thermique, de l'alignement et de la longueur médiane des fibres de carbone constituant un ruban « théorique » ont été étudiées. Les résultats ont permis d'avancer des recommandations sur la qualité des fibres de carbone recyclées admissibles après recyclage thermique ou chimique en vue de l'élaboration d'un fil de fibres de carbone recyclées. Ces recommandations concernent un maintien de l'alignement des fibres et une adhésion optimale fibres/matrice.

Mots clefs :

Fibres de carbone ; Résine thermodurcissable ; recyclage ; fibres discontinues.

## Abstract

This study is part of the NESSIE project, which aims to develop a composite material using recycled carbon fibres and a thermosetting resin for a nautical application. Every year, tens of thousands of tonnes of end-of-life carbon fibre-reinforced composite materials are produced by the aeronautics, automotive and energy industries. The recovery of carbon fibres, whose objective is to preserve all their initial properties, is theoretically possible thanks to thermal or chemical treatments. The processes currently used at prototype scale led to significant degradation of the fibres, such as loss of mechanical strength or modification of surface properties leading to a reduction in adhesion with the matrix. One of the main problems currently encountered in recycling is the loss of alignment of fibres during the process. Alignment is necessary for the reuse of recycled carbon fibres to provide controlled and sufficient mechanical reinforcement for a structural application. If realignment of recycled fibres is possible on an industrial scale in the next few years, a sliver of aligned virgin discontinuous carbon fibres represents the closest "theoretical" reinforcement that could be obtained after recycling and realignment. In the remainder of the study, the influence of the surface condition of the fibres after heat treatment, the alignment and the median length of the carbon fibres constituting a "theoretical" sliver were studied. The results allowed recommendations to be made on the quality of recycled carbon fibres eligible after thermal or chemical recycling for the development of a recycled carbon fibre yarn. These recommendations include maintaining fibre alignment and optimal fibre/matrix adhesion.

Keywords:

Carbon fibres ; Thermoset resin ; recycling ; discontinuous fibres.