



HAL
open science

Valorisation de déchets composites à matrices polymériques renforcées de fibres de carbone par un procédé de vapo-thermolyse

Sheng Yin Ye

► **To cite this version:**

Sheng Yin Ye. Valorisation de déchets composites à matrices polymériques renforcées de fibres de carbone par un procédé de vapo-thermolyse. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2012. Français. NNT : 2012INPT0158 . tel-04281585

HAL Id: tel-04281585

<https://theses.hal.science/tel-04281585>

Submitted on 13 Nov 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.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :

Sheng Yin YE

Le lundi 3 décembre 2012

Titre :

Valorisation de déchets composites à matrices polymériques renforcées de fibres de carbone par un procédé de vapo-thermolyse

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil et Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Centre RAPSODEE (CNRS UMR 5302)

Directeur(s) de Thèse :

M. Radu BARNA – Directeur de thèse – École des Mines d'Albi-Carmaux, RAPSODEE
M. Yannick SOUDAIS – Co-directeur de thèse – École des Mines d'Albi-Carmaux, RAPSODEE

Rapporteurs :

Mme. C. Gisèle JUNG – Dr.Sc., Senior Research Fellow – Université Libre de Bruxelles
M. Belkacem BENADDA – Professeur – Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Autre(s) membre(s) du jury :

M. Serge DA SILVA – Docteur en génie des procédés – Société 6TMIC
M. Gérard BERNHART – Professeur – École des Mines d'Albi-Carmaux, ICA-Albi
M. Jean-Louis PECH – Président-directeur Général – Société IDE-Environnement (Invité)
M. André KUNÉGEL – Ingénieur – Dépt. de la Gestion Optimisée des Déchets, ADEME (Invité)
M. Guy DUPUPET – Dr.Sc., Corporate Adviser – Société Toray Carbon Fibers Europe (Invité)
M. Yann BUZARÉ – Ingénieur Projet Développement – Centre Composite, Toray CFE (Invité)
M. Arezki BOUNACEUR – Ingénieur de Recherche – École des Mines d'Albi-Carmaux (Invité)

Remerciements

Ce travail de thèse financé par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie, s'est déroulé au sein du Centre RAPSODEE (Centre de Recherche d'Albi en génie des Procédés des Solides Divisés, de l'Énergie et de l'Environnement, CNRS UMR 5302) à l'École des Mines d'Albi-Carmaux. Sans l'aide de nombreuses personnes, ceci n'aurait jamais pu aboutir.

Je tiens en premier lieu à remercier Mme. Dr Céline Gisèle Jung et M. Prof Belkacem Benadda pour m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail, et pour les remarques constructives dont ils m'ont fait part. Je tiens à remercier l'ADEME pour le financement de mon travail et l'ingénieur M. André Kunegel qui a assuré son suivi.

Je suis très reconnaissant à M. Jean-Louis Pech, Gérant de la société Simav Recyclage et M. Serge Da Silva Directeur Scientifique du 6TMIC pour initier ce projet. Mes remerciements vont également à M. Guy Dupupet et M. Yann Buzaré pour la qualité de notre échange et pour l'invitation à visiter Toray Carbon Fibers Europe à Abidos.

Je saisis cette occasion d'exprimer ma profonde gratitude à mes directeurs de thèse, Radu Barna et Yannick Soudais pour m'avoir confié ce travail de recherches, ainsi que pour leur soutien et leur écoute durant ces trois années. J'ai apprécié leur confiance et la grande liberté d'autonomie qu'ils m'ont accordées au cours de ces travaux.

Je tiens à remercier en particulier Gérard Bernhart, Florentin Berthet de chez Institut Clément Ader sur le site d'Albi pour la fourniture des échantillons indispensables pour cette étude. Merci à Florentin pour son aide, ses conseils pour la réalisation des plans d'expériences.

Mes remerciements vont également à l'ingénieur de recherche Arezki Bounaceur pour sa bonne humeur, ses conseils pertinents, les nombreuses commandes des matériaux et des équipements d'analyses effectuées et son aide sur l'installation et l'instrumentation du réacteur pilote.

J'aimerais adresser un remerciement particulier à Céline pour les heures consacrées à effectuer les analyses thermiques de nombreux échantillons et Nora pour les caractérisations physico-chimiques. Je remercie aussi Jean-Marie pour son expertise en analyses élémentaires et les chromatographies. J'en profite pour remercier Bernard, Michael et Denis pour leur disponibilité, leur intérêt, leurs conseils avisés et leurs supports techniques importants.

Je voudrais remercier Christine pour son assistance remarquable en microscopie électronique à balayage environnemental. Je n'oublie pas à exprimer mes appréciations à Christophe et Maxime pour leurs gentillesse de toujours s'intéresser à mes questions et me partager leurs expériences précieuses.

Je remercie l'ensemble des techniciens de laboratoire RAPSODEE et d'ICA Albi pour la qualité de leur travail et leur compréhension. Je remercie non seulement tous les ingénieurs de recherche et enseignants chercheurs qui ont participé de près ou de loin à ces travaux à travers leurs échanges et leurs idées, mais aussi les secrétaires du laboratoire pour leur aide précieuse.

Je souhaite aussi remercier tous les stagiaires qui ont travaillé à mes côtés, Barbara, Elsa, Albeto, Rabeb et Julien pour l'intérêt et le sérieux qu'ils ont bien voulu porter à ce sujet.

Un sincère merci à mes amis, en particulier, la documentaliste Nelly pour traiter régulièrement mes commandes d'articles, Michelle, François, Germain, Clément, Stephen, Maxime, Marta, Christophe et Victor. Mes pensées enfin vont toutes à ma famille et surtout à mes parents, qui m'auront permis de poursuivre mes études en France jusqu'à aujourd'hui.

Sommaire

Remerciements	1
Glossaire et Nomenclature	7
Contexte et problématiques	10
Chapitre I	
État de l'art de la valorisation de déchets composites à renfort de fibre de carbone	11
I.1 Généralités sur les matériaux composites à renfort de fibres de carbone (CFRP)	11
I.1.1 Matrice organiques	11
I.1.1.1 Polymères thermodurcissables	12
I.1.1.1.1 Époxydes	12
I.1.1.1.2 Autres types de résines	13
I.1.1.2 Polymères thermoplastiques	13
I.1.1.3 Mélanges thermodurcissables/thermoplastiques	14
I.1.2 Renforts de fibre de carbone	14
I.1.2.1 Procédé de fabrication des fibres de carbone ex-PAN	15
I.1.2.2 Propriétés de fibres de carbone	16
I.1.2.2.1 Propriétés mécaniques	17
I.1.2.2.2 Propriétés thermiques	18
I.1.3 Procédés d'élaboration des FRP (Polymères renforcés de fibres)	19
I.1.3.1 Moulage par injection	19
I.1.3.2 Moulage par compression	20
I.1.3.3 Moulage des pièces en stratifié	20
I.1.4 Interface fibres/matrice	21
I.1.5 État actuel du marché des CFRP	23
I.2 Technologies de recyclage des composites à renfort de fibres de carbone	24
I.2.1 Technologies en stades de développement à l'échelle laboratoire	25
I.2.1.1 Pyrolyse et combustion	25
I.2.1.1.1 Pyrolyse	25
I.2.1.1.2 Combustion	26
I.2.1.2 Solvolyse	27
I.2.1.2.1 Solvolyse en milieu aqueux souscritique/supercritique	28
I.2.1.2.2 Solvolyse en milieu alcoolique supercritique	28
I.2.1.3 Vapo-thermolyse	30
I.2.2 Technologies à l'échelle pilote et industrielle	31
I.3 Conclusions	34

Chapitre II

Présentation des matériaux et des techniques expérimentales principales de l'étude	36
II.1 Présentation des matériaux composites utilisés au cours de l'étude	36
II.1.1 Fibres de carbone	37
II.1.2 Résines de matrice	38
II.1.2.1 Résine RTM6	38
II.1.2.2 Résine SR1710	39
II.1.2.3 Résine M21	40
II.1.2.4 Résine Sikadur 30	41
II.1.2.5 Résine PPS	42
II.2 Procédé d'élaboration	42
II.2.1 Moulage par infusion sous vide (RTM6 et SR1710)	42
II.2.2 Moulage au sac en autoclave (M21 et PPS)	44
II.3 Techniques d'analyse de la dégradation thermique des matériaux composites	44
II.3.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)	44
II.3.2 Analyse thermique différentielle (ATD)	45
II.3.3 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	46
II.4 Conclusions	46

Chapitre III

Étude de la dégradation thermique des composites à renfort de fibres de carbone à l'échelle thermogravimétrique	48
III.1 Instrumentation à l'échelle thermogravimétrique	48
III.2 Caractérisation de la dégradation thermique de la fibre de carbone par ATG	49
III.2.1 Thermogravimétrie dynamique	49
III.2.1.1 ATG de la fibre de carbone IMS60	49
III.2.1.2 ATG des résines polymérisées	50
III.2.1.2.1 Résine RTM6 polymérisée	50
III.2.1.2.2 Résine SR1710 polymérisée	51
III.2.1.3 ATG des composites	51
III.2.2 Détermination de la chaleur de réaction durant la dégradation des composites par DSC	53
III.2.3 Analyse élémentaire CHNS des échantillons RTM6	55
III.2.4 Caractérisation des surfaces des échantillons RTM6 par XPS	57
III.3 Étude cinétique de la dégradation thermique des polymères réticulés par ATG	58
III.3.1 Méthode de Kissinger	59
III.3.2 Méthode IKP	59
III.3.3 Évaluation des paramètres cinétiques	60
III.3.4 Détermination du modèle cinétique le plus probable	63
III.4 Conclusions	64

Chapitre IV	
Étude de la dégradation thermique des composites à renfort de fibres de carbone à l'échelle pilote	66
IV.1 Installation et la mise en œuvre à l'échelle pilote	66
IV.2 Plan d'expériences par la méthode de Taguchi	68
IV.2.1 Mise en œuvre des plans d'expériences	69
IV.2.1.1 Objectifs et ses mesures	70
IV.2.1.2 Facteurs paramètres opératoires	71
IV.2.1.3 Mode d'opérateur	71
IV.2.1.4 Résultats des tests préliminaires sur le composite RTM6	72
IV.2.2 Résultats des plans d'expériences affinés	77
IV.2.2.1 Composite RTM6	78
IV.2.2.2 Composite SR1710	85
IV.2.2.3 Profilé Sikadur 30	87
IV.2.2.4 Profilé PPS	92
IV.2.3 Conclusions	95
IV.3 Caractérisations des produits de la vapo-thermolyse	96
IV.3.1 Caractérisation de la phase gazeuse permanente par micro-GC	96
IV.3.2 Caractérisation de la phase condensable par GC-MS	99
IV.3.3 Établissement du bilan de matière	102
IV.3.4 Caractérisations de la phase solide	103
IV.3.4.1 Analyse élémentaire des fibres de carbone récupérées	103
IV.3.4.2 Caractérisation de la surface des fibres de carbone récupérée par XPS	104
IV.4 Conclusions	105
Chapitre V	106
Modélisation du procédé et Analyse du cycle de vie	106
V.1 Modélisation par le logiciel COMSOL Multiphysics	106
V.1.1 Modélisation des écoulements de fluides et des transferts de chaleur au sein du four pilote	106
V.1.1.1 Écoulement de fluide	107
V.1.1.2 Transferts thermiques	109
V.1.1.3 Analyse des résultats de la modélisation	109
V.1.1.3.1 Influences des paramètres initiaux	111
V.1.1.3.1.1 Influences sur l'écoulement de fluide	111
V.1.1.3.1.2 Influences sur le profil de température	111
V.1.1.3.2 Influences de la géométrie à l'intérieur du creuset	112
V.1.2 Modélisation/Simulation de la dégradation thermique des composites	113
V.1.2.1 Première phase de la dégradation en vapo-thermolyse	114
V.1.2.2 Deuxième phase de la dégradation en vapo-thermolyse	117
V.1.2.3 Comparaison avec les résultats expérimentaux à l'échelle pilote	120
V.1.3 Conclusions	121
V.2 Analyse du cycle de vie	122

V.2.1 Objectifs de l'étude	122
V.2.2 Analyse de l'inventaire	125
V.2.2.1 Phase de fabrication	126
V.2.2.2 Phase de recyclage	127
V.2.2.3 Phase de mise en décharge	129
V.2.3 Analyse des impacts	129
V.2.4 Conclusions	134
Conclusions générales et perspectives	135
Références	139
Annexes	143
A - Fiches techniques & Fiches de sécurité	144
A.1 - Fibres de carbone	144
A.1.1 - Toho Tenax® IMS60 E13 24K 8301 tex	144
A.1.2 - HexTow® AS4C	150
A.1.3 - Torayca® T700S	155
A.2 - Matrices polymériques	157
A.2.1 - HexFlow® RTM6	157
A.2.2 - Sicomin® SR1710	161
A.2.3 - HexPly® M21	176
A.2.4 - SikaDur® 30	182
A.2.5 - Pi-Preg® PPS	191
A.2.6 - Carbostamp® PPS	193
A.3 - Bystronic® Byjet Pro Waterjet cutting system	196
B - Images MEBE	198
B.1 - Métallisation en utilisant le platine	198
B.2 - Fibres de carbone issues des tests préliminaires (<i>L9</i>)	199
B.2.1 - Fibres de carbone vierges IMS60	199
B.2.2 - Fibres issues des traitements des composites RTM6	200
B.3 - Fibres de carbone issues des plans d'expériences affinés (<i>L4</i>)	209
B.3.1 - Fibres de carbone vierges AS4C	209
B.3.2 - Fibres issues des traitements des composites RTM6	210
B.3.3 - Fibres issues des traitements des composites SR1710	214
B.3.4 - Fibres issues des traitements des composites Sikadur 30	218
B.3.5 - Fibres issues des traitements des composites PPS	222
C - $f(\alpha)$ des modèles cinétiques des réactions d'état solide proposées par la méthode IKP	223
D - Valeurs moyennes de S_j pour les 18 fonctions d'avancement	223
E - Configurations des paramètres de modélisation	224

E.1 - Configuration des paramètres du modèle du pilote en régime stationnaire	224
E.2 - Configuration des paramètres du modèle de la dégradation d'un CFRP	226
F - Fractiles de la loi de Fisher-Snedecor (F) (extrait) avec $P = 0,95$	226
G - Terminologie spécifique dans le domaine des plans d'expériences	228
Résumé et Abstract	229

Glossaire et Nomenclature

A

ACV	Analyse du Cycle de Vie
ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie
ANAVAR	ANALYse de la VARiance
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATD	Analyse ThermoGravimétrique
ATG	Analyse Thermique Différentielle

C

CET	Centre d'Enfouissement Technique
CF	Fibre de carbone
CFRP	Composite à renfort de fibres de carbone
CTE	Coefficient de dilatation thermique

D

DDA	DicyanDiAmine
DDS	4,4' DiaminoDiphénylSulfone
DGEBA	DiGlycidylEther du Bisphénol A
DMAP	N,N-DiMéthylAminoPyridine
DMT	DiMéthylTéréphtalate
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
dTG	Thermogravimétrie dérivée

E

EC	Conseil européen
EG	Éthylène Glycol
EP	Résine époxyde
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis

F

FIT	Fibre Imprégnée de Thermoplastique
FRP	Polymère renforcé de fibres

G

GC	Gas Chromatography
GFRP	Composite à renfort de fibres de verre
GPC	Gel Permeation Chromatography

H

HM	Haut Module
HR	Haute Résistance

I

ICA	Institut Clément Ader
IFSS	InterFace Shear Strength
ILSS	InterLaminar Shear Strength
IM	Module Intermédiaire
IRTF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
ISO	International Organization for Standardization

J

JCMA	Japan Carbon Fiber Manufacturers Association
------	--

L

LFT Technologie des fibres longues)

M

MEBE Microscopie électronique à balayage environnemental
MS Spectrométrie de masse

P

PA PolyAmide
PAN PolyAcryloNitrile
PBI PolyBenzImidazole
PBT Polytéréphtalate de butylène
PC PolyCarbonate
PEEK Polyétheréthercétone
PEI PolyÉthylenImine
PES PolyÉtherSulphone
PET Polytéréphtalate d'éthylène
PF Formophénoliques
PP PolyPropylène
PPE Poly(Phénylène Éthynylène)
PPS PolyPhénylène Sulfide
PUR PolyUréthane
PVAc Polyacétate de vinyle

R

RH Humidité relative
RTM Resin Transfer Molding

S

SMC Sheet Molding Compound
SSIMS Static Secondary Ion Mass Spectrometry

T

TG ThermoGravimétrie
TGAP TriGlycidyl-p-AminoPhénol
TGDDM 4,4' TetraGlycidylDiaminoDiphenylMéthane (TGMDA en français)
THF TétrahydroFuranne
TMA Thermo-Mechanical Analysis
ToF-SIMS Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry
TRE Thermoplastique Renforcé Estampé

U

UD Uni-Directionnel
UG Usage Général
UP Polyester insaturé
USB Unité Structurale de Base

V

VAc-A Vinyl Acetate- Acrylic copolymer
VARTM RTM assisté par le vide
VE VinylEster
vf. Fraction volumique

X

XPS X-ray Photoelectron Spectroscopy

Contexte et problématiques

Les composites plastiques à renfort de fibres de carbone sont des produits à forte valeur ajoutée et nécessitent une énergie de production considérablement importante. La faible masse volumique de ces matériaux au regard de celle des métaux permet de réduire largement le poids des pièces structurales (automobiles ou aéronautiques) et la consommation du carburant. En même temps, leurs excellentes propriétés physico-mécaniques et thermo-chimiques assurent la performance, la sécurité, la fiabilité et la durabilité des pièces finales produites. Le souci d'allègement des structures et de réduction des émissions de CO₂ favorisera la pénétration de ces matériaux composites dans de nombreux secteurs industriels.

Pourtant, le recyclage des composites plastiques (surtout des thermodurcissables) est problématique. En Europe, une grande majorité des composites polymériques en fin de vie est mise en centre d'enfouissement technique (CET). Dans un souci de respect de l'environnement, la réglementation européenne limite l'enfouissement de ces déchets et impose aux industriels la recherche de solutions de valorisation [1999/31/EC]. Les fibres de carbone contenues dans ces déchets composites présentent une forte valorisabilité (un prix de 50 à 150 fois celui des fibres de verre) qui rend leur recyclage très intéressant. L'objectif sera donc de récupérer des fibres de carbone de qualité en termes de propriété mécanique afin de pouvoir envisager un réemploi dans des applications autres que celles d'origines, tout en considérant la consommation énergétique ainsi que l'impact environnemental du procédé de recyclage.

Ce travail de thèse étudie en particulier la faisabilité puis la rectification d'un procédé de recyclage des fibres de carbone à partir de composites à diverses matrices polymériques par une vapo-thermolyse à différentes échelles, du laboratoire (par analyse thermogravimétrique) jusqu'au pilote semi-industriel. La vapo-thermolyse dans notre étude se déroule à température modérée (< 600 °C) et pression atmosphérique, en couplant un réacteur pyrolytique et un générateur de la vapeur d'eau surchauffée (> 200 °C). Ainsi, cette étude se focalise sur la dégradation des matrices de résine de faible recyclabilité (époxydes) ou de haute stabilité thermique (thermoplastiques techniques) lors des procédés et les caractérisations physico-chimiques des matériaux entrants (fibres de carbone, résines, composites) et sortants (solide, gazeuse non-condensable, liquide condensée) des traitements thermiques.

Le premier chapitre présente un état de l'art détaillé de la valorisation de déchets composites à renfort de fibres de carbone. Après une introduction générale à ces matériaux composites, les différentes technologies de recyclage sont plus particulièrement abordées et comparées entre elles.

La description des matériaux utilisés (les fibres de carbone, les résines, les composites) et des techniques d'analyse de leur dégradation thermique est donnée dans le deuxième chapitre. La complexité de la composition chimique des fibres de carbone et de celle des matrices est mise en évidence.

L'étude à la petite échelle thermogravimétrique est présentée dans le troisième chapitre. À l'aide des analyses thermiques et des différentes caractérisations physico-chimiques de la phase solide (fibres de carbone, résines durcies et composites), une compréhension initiale de différents comportements thermiques et de la cinétique de dégradation des matériaux étudiés est aboutie.

Le quatrième chapitre basera sur les travaux réalisés à l'échelle pilote qui complètent la connaissance des phénomènes de dégradation, obtenue à l'échelle précédente à travers la réalisation des plans d'expériences par la méthode de Taguchi. L'étude des influences de différents paramètres opératoires sur la dégradation de matrice et les propriétés de traction et d'adhérence des fibres de carbone récupérées permet de déterminer les conditions optimales du procédé et en même temps, de valider sa faisabilité technique. L'estimation du bilan de matière du procédé optimisé est établie grâce aux caractérisations quantitatives des produits gazeux et liquides.

Enfin, le dernier chapitre étend les résultats obtenus aux deux échelles à l'aide des modélisations du procédé visant à simuler les écoulements des fluides, les transferts de chaleur et la dégradation réelle des déchets composites à l'échelle industrielle. Une approche comparative de l'analyse de cycle de vie d'un composite à renfort de fibres de carbone « recyclable » sera également présentée.

Chapitre I

État de l'art de la valorisation de déchets composites à renfort de fibres de carbone

I.1 Généralités sur les matériaux composites à renfort de fibres de carbone (CFRP)

Un composite est un matériau constitué de deux éléments complémentaires non miscibles : un liant, appelé matrice et un renfort de fibres. Les propriétés mécaniques des composites sont très dépendantes des fibres employées. Toutefois, les propriétés mécaniques, électriques, chimiques, photochimiques, thermiques sont largement affectées par celles de la matrice et cela d'autant plus que la fibre est plus courte et en plus faible proportion. Le composite à base de fibres de carbone est constitué par une matrice organique renfermant des fibres de carbone souvent réparties de façon optimale pour assurer la plus grande résistance dans la direction des plus grandes contraintes. Tandis que leurs masses volumiques sont généralement autour de $1,7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, les résistances à la rupture ainsi que les modules d'Young massiques des composites unidirectionnels (dans le sens des fibres) de ces composites sont nettement supérieurs à celles des métaux (acier, alliage aluminium, etc.). L'examen du diagramme de la figure 1.1 permet de dégager les différences significatives existant entre les différents types de renforts : la résistance à la traction spécifique (rapportée à la densité $\text{MPa}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{dm}^{-3}$) et le module de Young spécifique ($\text{MPa}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{dm}^{-3}$) des fibres de carbone (haute résistance HR ou haut module HM) sont nettement supérieurs que la plupart des renforts.

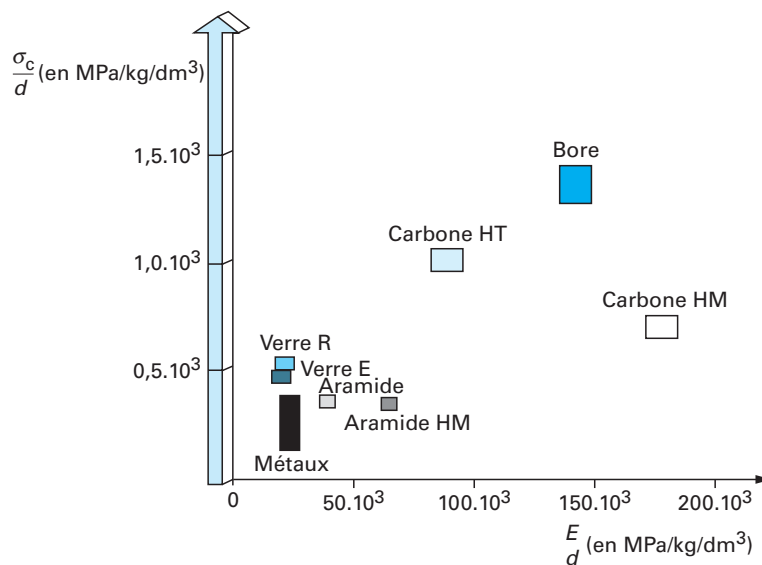


Figure 1.1 - Performance des composites - Résistances et modules spécifiques [Hamelin, 2010]

I.1.1 Matrices organiques

Grâce à leur facilité de mise en œuvre sans pression, les polymères transformés à l'état liquide ont été initialement choisis pour servir de matrices et continuent à l'être le plus souvent. Les polymères utilisés dans la mise en œuvre du composite à renfort de fibres de carbone peuvent être classés en deux familles : les thermoplastiques et les thermodurcissables. De plus, souvent les composés thermoplastiques produits via la thermocompression et les composés thermodurcissables via l'injection sont respectivement renforcés par les fibres courtes et les fibres longues ; les stratifiés (carbone/thermodurcissables) généralement renforcés par les fibres longues continues sont produits par le moulage à la main sous vide ou par le procédé RTM (Resin Transfer Moulding). La nature de la matrice détermine dans une large mesure la recyclabilité du composite. Les matrices thermoplastiques se ramollissent et fondent lorsqu'elles sont chauffées au-dessus de la température de fusion. Leur thermoplasticité facilite leur mise en œuvre bien qu'elles puissent aussi pénaliser leur utilisation à haute température : les composites perdent toute résistance lorsque l'on atteint la température de transition vitreuse ou la température de fusion. En

théorie, il est possible de les recycler par remoulage. On remarque qu'en effet les composites thermoplastiques en fin de vie peuvent être déchiquetés, fractionnés et lavés avant d'être mélangés en fonction de la nouvelle utilisation envisagée. La dégradation des propriétés mécaniques du renfort et de la matrice provient seulement de la répétition des cycles thermiques et de moulage.

Au contraire, les matrices thermodurcissables une fois réticulées avec les réseaux tridimensionnels créés, il en résulte une structure très rigide qui ne peut plus être remise en forme. Les matrices se dégradent uniquement par voie thermique ou voie chimique et sont considérées comme non recyclables. Ainsi, les choix de la valorisation de ce type de composite ont été limités soit à l'incinération avec récupération d'énergie soit au broyage mécanique pour les réutiliser comme des charges de faible valeur.

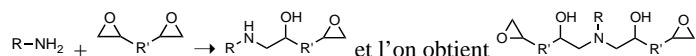
I.1.1.1 Polymères thermodurcissables

I.1.1.1.1 Époxydes

Les polymères utilisés dans la fabrication des CFRP sont souvent les résines thermodurcissables, surtout les résines époxydes (EP). Les époxydes sont bien connus par leurs propriétés d'adhésivité et sont choisis malgré leur prix plus élevé quand il y a des impératifs de liaison avec une structure ou un mécanisme métallique [Bardonnat, 1992]. Le terme époxyde désigne une grande variété de prépolymères comportant un ou plusieurs motifs époxydiques qui, après polycondensation avec un durcisseur, conduisent à des produits thermodurcis dont les principales applications concernent le collage et les matériaux composites.

La chimie des résines nécessite trois étapes distinctes : la préparation de la molécule de résine qui aboutit à un monomère plus ou moins complexe, mais comportant toujours au moins un motif époxydique ; une formulation par mélange ou une modification de cette molécule par réaction chimique ; le passage du monomère (ou de la résine formulée) à un réseau tridimensionnel par le transformateur.

Ces résines sont la plupart du temps employées avec un agent de réticulation appelé durcisseur. Parfois, un accélérateur qui est chargé de faire amorcer la réaction est adjoint au durcisseur. Parfois, des adjuvants supplémentaires sont aussi ajoutés dont les plus importants sont les charges. Dans la plupart des cas, les résines époxydes réticulent avec un durcisseur contenant des amines (*cf.* figure 1.2) ou des anhydrides d'acides pour former un réseau tridimensionnel qui est stable et, de ce fait, infusible. En effet, la réticulation est une réaction de polyaddition puisqu'il n'y a pas formation de tiers produit comme l'eau : c'est ce qui explique le faible retrait de ces matières.



†Cet hydrogène va encore réagir sur une deuxième molécule d'époxyde

Figure 1.2 - Réaction des époxydes avec les amines

On remarque que les deux autres groupes époxydiques qui subsistent pourront réagir avec d'autres molécules d'amine et l'on conçoit que les liaisons vont se développer dans les trois dimensions. Par ailleurs, la quantité d'amines nécessaire pour réticuler l'époxyde est assez faible et les proportions peuvent varier suivant les cas de 10 à 35 *pp* (parties pondérales) pour 100 *pp* de résine finale.

Les résines époxydes sont, parmi les matières plastiques, celles qui ont les emplois les plus diversifiés. On les rencontre dans presque tous les domaines industriels : industrie aéronautique et automobile, industrie électrique moyenne et haute tension, électronique, sport, outillages, stratifiés et composites, revêtements résistants aux agents chimiques, réparation de fissures de barrages, etc. Les résines époxydes DGEBA (éther de bisphénol A diglycidyle, à base de bisphénol A et d'épichlorhydrine) étaient les premières résines apparues sur le marché et sont encore les plus répandues puisqu'elles constituent à elles seules 95% du tonnage mondial. Plus fluides que celles de bisphénol A, il y a les résines de bisphénol F (F pour Formol, *cf.* figure 1.3) qui servent à abaisser la viscosité sans diminuer les propriétés thermiques, comme le feraient les diluants réactifs (les époxydes à chaîne courte). Autres types de résines époxydes sont : les novolaques (constituées de noyaux phénoliques reliés par des groupes méthylènes) qui montrent d'excellentes résistances aux agents chimiques et à la chaleur ; les cycloaliphatiques (résines saturées : ne possèdent aucune double liaison) qui permettent d'obtenir une meilleure résistance au cheminement par rapport au bisphénol A ; les hétérocycliques (tri et tétrafonctionnelles) qui possèdent 3 ou 4 groupes époxydiques, présentent des qualités exceptionnelles de résistance thermique (prix beaucoup plus élevé que celles de bisphénol A) et sont utilisées pour des stratifiés à hautes performances (tenue en température supérieure à 200-250 °C), etc.

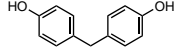


Figure 1.3 - Bisphénol F

I.1.1.1.2 Autres types de résines

Parmi les autres types de résines thermodurcissables, nous pouvons citer : les polyesters insaturés (UP, unsaturated polyesters), qui occupent toujours une position dominante par leur tonnage dans la fabrication de nombreux bateaux, carrosseries, réservoirs ; les résines vinylesters (VE), souvent copolymérisées avec le styrène, qui se rapprochent des résines époxydes par leur mode de polymérisation et leurs applications ; les polyuréthanes (PUR) utilisés pour les colles, peintures, élastomères, mousse, etc. ; les formophénoliques (PF), obtenues par polymérisation du phénol et du formol, qui résistent bien à la chaleur et ne commencent à se décomposer qu'aux environs de 300 °C et ont donc un bon comportement au feu avec une faible émission de fumés pour des applications dans le bâtiment.

I.1.1.2 Polymères thermoplastiques

En ce qui concerne les résines thermoplastiques, les polymères susceptibles de servir de matrice à des fibres courtes sont : le polyéthersulphone (PES), le polyamide (PA), le polycarbonate (PC), les polyesters à base de polytéraphthalate de butylène (PBT) et de polytéraphthalate d'éthylène (PET), le polyphénylène sulfide (PPS), le polyéther imide (PEI), le polyétheréthercétone (PEEK) et le polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Comme principales matrices thermoplastiques à fibres longues, on peut citer du FIT (fibre imprégnée de thermoplastique) et de l'utilisation du polypropylène (PP) (ou PA, PET, PUR thermoplastique) dans la technique du TRE (thermoplastique renforcé estampé). Seules les résines thermoplastiques de haute performance telle que le PEI et le PEEK sont en concurrence avec les résines thermodurcissables à base de polyesters insaturés et d'époxyde en termes de propriétés mécaniques.

I.1.1.3 Mélanges thermodurcissables/thermoplastiques

Bien que les pièces composites fabriquées à partir des polyesters insaturés présentent une rigidité, une résistance et une ténacité élevées, le fort retrait de polymérisation engendre très souvent des contraintes internes importantes et des creux à la surface [Polymer Blends Handbook, 2002]. Par conséquent, les pièces à base de UP qui doivent répondre à des exigences de surface apparente (i.e. panneau de carrosserie automobile ou les préimprégnés) ne possèdent pas une longue durée de vie. Une solution à cette courte durée de vie a été trouvée par l'addition de certains thermoplastiques : PVAc (Polyacétate de vinyle), copolymère VAc-A, PUR thermoplastique, polyéthylène, etc. qui forment une phase séparée pendant la cuisson et ainsi aident à réduire le retrait de polymérisation et former une surface lisse de haute qualité. Presque tous les SMC (sheet moulding compound) utilisés dans l'industrie automobile sont à base d'additifs à faible retrait.

Les résines époxydes possèdent une très bonne combinaison des propriétés utiles comme une forte adhésion, faible retrait, grande résistivité électrique et haute résistance thermique. La fragilité et la sensibilité à l'humidité des époxydes peuvent être réduites en les mélangeant avec un additif thermoplastique tel que le poly(phénylène éthynylène) (PPE). Le PPE est un polymère ductile de haute température de transition vitreuse (T_g) avec une faible constante diélectrique et une très faible absorption d'humidité. Il améliore en définitive la propriété thermique du mélange grâce à sa haute T_g . En outre, la constante diélectrique du mélange est baissée. Ce type d'additifs est couramment employé dans les composites pour les stratifiés et les circuits imprimés.

La plupart des thermodurcissables de haute température de transition vitreuse T_g manifestent des fragilités et de faibles allongements à la traction à cause de leur structure intrinsèque de réseau réticulé. L'addition des caoutchoucs dispersés dans la matrice peut améliorer la ductilité et la résistance au choc en augmentant l'absorption de l'énergie de déformation. Toutefois, la dispersion des caoutchoucs de masse moléculaire élevée dans la matrice monomère ou prépolymère thermodurcissable est souvent difficile à cause de leur incompatibilité en termes de viscosité et de solubilité. Les élastomères de faible masse moléculaire sont utilisés à cet effet pour renforcer la résistance au choc des résines thermodurcissables. Les époxydes peuvent être renforcés ou flexibilisés par plusieurs types d'oligomères élastomères : l'éther diglycidyle du polypropylène glycol, les polyaminoamides, les polysulfides liquides, les polyesters aliphatiques et les copolymères butadiène-acrylonitrile. Les époxydes renforcés à caoutchoucs sont principalement utilisés dans les composites, le collage structural et les applications électroniques.

I.1.2 Renforts de fibres de carbone

Les fibres de carbone de renforcement utilisées dans les matériaux composites se sont développées principalement à partir de polyacrylonitrile (PAN, cf. figure 1.4). D'autres précurseurs de fibres de carbone comme le brai de mésophase restent plus utilisés dans le cas de module très élevé. Quant au brai isotrope, son utilisation est devenue très importante pour produire des textiles de carbone à usage d'isolation haute température, concurrençant ainsi les matériaux issus de rayonne.

Les mèches de PAN sont fabriquées selon la technologie bien établie de polymérisation et de filage des fibres acryliques à usage textile par voie solvant et coagulation en milieu solvant/non-solvant, mais avec des différences sensibles. La pureté du PAN est directement liée à sa stabilité thermique et est déterminée par les choix du solvant du PAN et de la solution coagulante. La nature des impuretés métalliques présentes dans la fibre de carbone dépend des impuretés présentes dans le PAN précurseur et des sels utilisés lors de la fabrication du précurseur. Après filages, les monofilaments subissent un étirage à chaud afin de leur conférer une orientation axiale préférentielle.

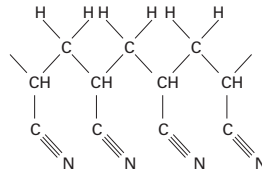


Figure 1.4 - Précurseur PAN

I.1.2.1 Procédé de fabrication des fibres de carbone ex-PAN

L'ensemble du procédé d'obtention des fibres de carbone à partir de PAN (ex-PAN) est présenté sur la figure 1.5. Lors de l'oxydation sous air, le précurseur est partiellement déshydrogéné et des doubles liaisons apparaissent. Le précurseur oxydé est ensuite carbonisé sous azote, à des températures de 1 200 à 1 500 °C pendant 2-10 min en éliminant environ 50% de sa masse. La fibre obtenue est constituée d'un empilement de couches carbonées polyaromatiques (unité structurale de base, USB), d'un diamètre d'environ 1 nm. Les zones cristallines sont désordonnées et peu développées. En effet, les caractéristiques mécaniques de la fibre sont directement liées au réarrangement des plans polyaromatiques qui s'effectue pendant cette étape. Une fibre « carbonisée » contient entre 90 et 97% de carbone, moins de 10% d'azote, environ 1% d'oxygène et moins de 1% d'hydrogène. En règle générale, les propriétés mécaniques, dont le module de traction, augmentent avec la température du traitement de la carbonisation, alors que la ténacité (la résistance à la traction) atteint son optimum vers 1 400 °C (cf. figure 1.6). Ceci explique bien les voies d'obtention des différents types de fibres de carbone : fibres à haute résistance (HR), fibres à module intermédiaire (IM) et fibres à haut module (HM). Dans l'étape de graphitisation, la fibre carbonisée est portée, sous gaz inerte, quelques minutes à une température de 2 000 à 3 000 °C sous une tension contrôlée. Cette fibre contient alors plus de 99% de carbone grâce à l'élimination des atomes d'azote et d'oxygène de la structure. Comparée à la fibre carbonisée, la fibre graphitisée possède une structure où l'unité structurale de base contient un nombre de couches polyaromatiques plus élevé (une dizaine ou plus), son diamètre est de l'ordre de 5 nm. Les soudures entre USB engendrent une structure plus compacte, plus dense et plus continue, ce qui conduit à une meilleure organisation cristalline, et ainsi une fibre dite « haut module ».

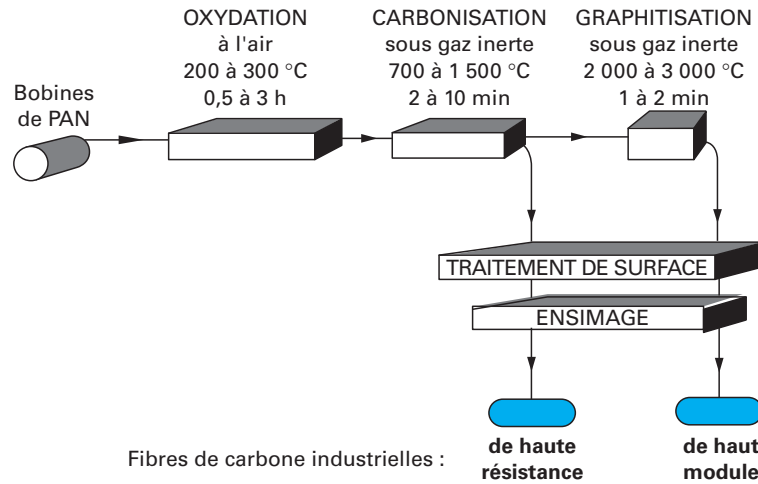


Figure 1.5 - Principe du procédé de fabrication des fibres de carbone ex-PAN [Dupupet, 2008]

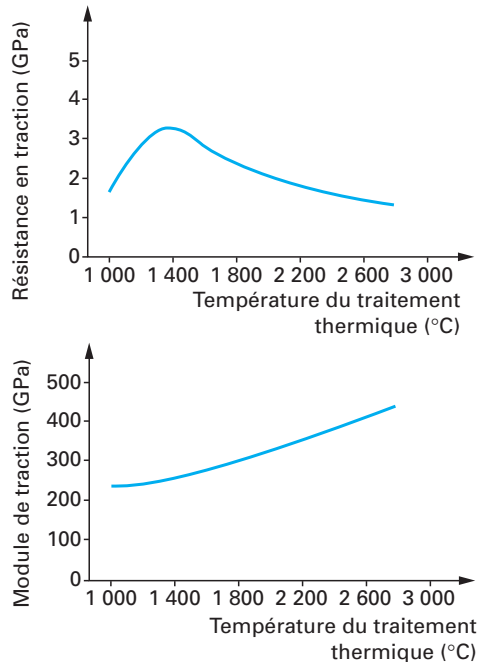


Figure 1.6 - Effets de la température de traitement thermique sur les propriétés mécaniques en traction des fibres de carbone ex-PAN [Dupupet, 2008]

Comme le carbone est chimiquement peu réactif et présente naturellement une faible adhérence vis-à-vis d'une matrice polymérique, il est donc essentiel de rendre les fibres de carbone adhérentes. Cette condition est obtenue en traitant la fibre en surface par un procédé physique ou chimique. Un procédé physique peut être, par exemple, la modification/transformation de la surface des filaments afin de créer une certaine rugosité ; un procédé chimique peut être un traitement de surface par oxydation. La plupart des fabricants utilisent aujourd'hui l'oxydation électrolytique qui peut être contrôlée, appliquée en continu, pour des durées relativement courtes. Par ailleurs, une dispersion aqueuse de produits chimiques appelée ensimage est déposée en sortie de filière sur les filaments de fibres de carbone. L'agent d'ensimage a pour fonction de lier les monofilaments dans une mèche et d'améliorer la résistance au frottement, facilitant ainsi la mise en œuvre des fibres de carbone lors des opérations d'enroulement, de tissage et de préimprégnation, tout en évitant la formation de « bourres ». On note que les composants de l'ensimage sont judicieusement choisis pour être compatibles avec les matrices polymériques et n'avoir aucune influence néfaste sur les propriétés physiques ou chimiques du matériau composite.

I.1.2.2 Propriétés des fibres de carbone

Les fibres de carbone présentent des propriétés mécaniques élevées, une excellente conductivité électrique, et une bonne conductivité thermique. L'utilisation des fibres de carbone s'est développée dans les matériaux composites à « hautes performances ». Les matériaux composites sont hétérogènes et anisotropes, en concurrence avec les métaux, matériaux isotropes et homogènes. Ces composites à propriétés anisotropes nécessitent parfois un calcul poussé des structures à réaliser afin de placer les fibres de carbone de renfort selon les sollicitations appliquées aux pièces envisagées. Ils peuvent remplacer les métaux les plus légers tels que le titane et l'aluminium ou ses alliages.

I.1.2.2.1 Propriétés mécaniques

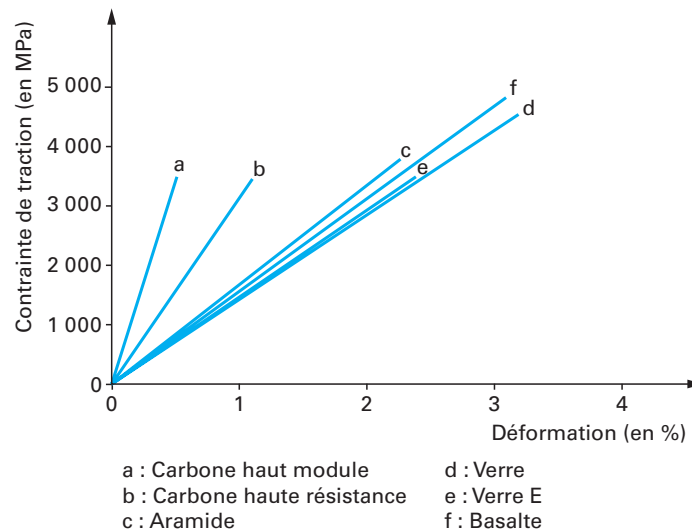


Figure 1.7 - Différentes lois de comportements des fibres [Hamelin, 2010]

Les fibres de carbone sont, en général, classées selon leurs propriétés mécaniques, les plus importantes étant les propriétés en traction (*cf.* figure 1.7). Elles ont un module d'élasticité (la pente de la courbe) beaucoup plus élevée et un faible allongement à la rupture par rapport aux autres types de fibres (fibres de verre, fibres d'aramide obtenues à partir de polymères polyamides aromatisés, fibres de basalte...) [Hamelin, 2010]. Il convient de distinguer les propriétés mécaniques obtenues sur les fibres elles-mêmes de celles obtenues sur les matériaux composites. Dans le premier cas, les valeurs obtenues sont propres à la fibre, alors que dans le second, l'influence de la matrice peut être déterminante. Le contrôle de qualité des fibres de carbone en production porte, pour l'essentiel, sur les caractéristiques suivantes :

- propriétés en traction (résistance en traction et module d'Young) ;
- masse volumique ;
- masse linéique ;
- taux d'ensimage.

Le critère de classement reste les propriétés en traction :

- le module d'élasticité (ou d'Young) en traction ;
- la contrainte (ou résistance) à la rupture en traction ;
- l'allongement à la rupture en traction.

La classification des fibres de carbone d'après leurs propriétés en traction se fait en cinq catégories (E désigne le module de traction, en *GPa*) :

- d'usage général ou d'applications thermiques (fibres UG) : $E < 200$;
- de haute résistance (fibre HR) : $200 < E < 250$;
- de module intermédiaire (fibre IM) : $250 < E < 350$;
- de haut module (fibres HM) : $350 < E < 550$;
- de très haut module (fibre THM) : $E > 550$.

Les propriétés en cisaillement (mesurées par un test de cisaillement interlaminaire ILSS) sont une mesure de l'adhésion des fibres de carbone à la résine qui constitue la matrice du composite. Les valeurs typiques d'ILSS sont de 70, pour des fibres haut module, à 100 MPa pour des fibres haute résistance (cf. tableau 1.1). Les fibres de carbone ont une excellente tenue en compression par rapport aux autres fibres de renforts du type fibres de verre ou fibres d'aramide. La résistance à la fatigue des fibres carbone est aussi absolument remarquable. En effet, on constate une perte de propriétés mécaniques de 20 à 30% pour un composite à base de fibres de carbone après 10 millions de cycles alors qu'un composite à base de fibres de verre perd 50% de ses propriétés et un alliage d'aluminium plus de 70%. Par contre, la tenue au choc des composites fibres de carbone est faible en particulier si l'on compare aux composites à base de fibres d'aramide ou aux composites à base de fibres de verre (GFRP). Elle peut néanmoins être améliorée en ajoutant des charges (généralement thermoplastiques) dans les résines époxydes utilisées comme matrice en aéronautique.

Tableau 1.1 - Propriétés comparées des composites unidirectionnels à base de résines époxydes (1) renforcés par différentes fibres [Dupupet, 2008]

Fibre	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Traction 0° (2)		Compression 0° (2)	Résistance au cisaillement interlaminaire (MPa)
		Résistance (MPa)	Module (GPa)	Résistance (MPa)	
Carbone (3)					
T 300	1,53	1 760	125	1 370	100
T 300 J	1,54	2 050	125	1 370	100
T 400 H	1,56	2 450	135	1 470	100
T 800 H	1,56	2 840	150	1 570	100
M 40	1,57	1 180	215	930	80
M 40 J	1,54	2 250	215	1 130	90
M 60 J	1,64	1 860	340	780	70
Verre					
E	2,04	1 400	46	910	70
R	2,01	1 900	52	970	70
Aramide (4)					
KEV 49	1,38	1 380	72	276	60
Bore					
	2,01	1 700	220	2 400	100

(1) résines époxydes, classe 180 °C (endurance thermique selon la norme CEI 60216-1). Taux volumique de fibres : 60%

(2) dans le sens longitudinal.

(3) Fibres Torayca produites par Toray.

(4) Fibres Kevlar produites par DuPont.

I.1.2.2 Propriétés thermiques

Par nature, les fibres de carbone sont sensibles aux agents oxydants, mais la cinétique d'attaque dépend beaucoup de l'histoire thermique de la fibre, de sa composition chimique et de sa microstructure (les fibres graphitisées résistent mieux que les fibres carbonisées). En fait, la microstructure à la périphérie du monofilament joue un rôle prédominant sur la résistance des fibres à l'oxydation dans l'air à température élevée. La conductivité thermique de la fibre de carbone varie avec le degré de graphitisation de la fibre. Quelques valeurs sont données dans le tableau 1.2. À la température ambiante, le coefficient de dilatation thermique volumique ou CTE (Coefficient of Thermal Expansion) dans le sens longitudinal est proche de zéro. Il est de plus en plus négatif au fur et à mesure de l'augmentation du degré de graphitisation des fibres de carbone. Au-dessus de 700 °C, le CTE de toutes les fibres de carbone devient positif.

Tableau 1.2 - Conductivité thermique et coefficient de dilatation thermique volumique des fibres de carbone (1)

Fibre	Précurseur	Type	Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)		Coefficient de dilatation thermique volumique ($10^{-6} K^{-1}$)	
			Long. (2)	Trans. (3)	Long. (2)	Trans. (3)
Torayca T 300	PAN	HR	6,3	0,7	0,3	36
Torayca M 40 J	PAN	HM	40	1,2	0	34
Thornel P 55-S	Brai mésophase	HM	100		-0,9	
Thornel P 75-S	Brai mésophase	HM	520		-1,3	
Graphite		Monocristallin	2 600	100	-1,5	7

(1) d'après les fiches techniques des producteurs.

(2) dans le sens des fibres.

(3) dans le sens transversal.

I.1.3 Procédés d'élaboration des FRP (Polymères renforcés de fibres)

I.1.3.1 Moulage par injection

Il existe de nombreuses méthodes de mise en œuvre des matières plastiques à renfort de fibres. Parmi les méthodes, le moulage par injection est le procédé le plus utilisé pour la transformation des composites thermoplastiques. À l'heure actuelle, il est aussi possible d'appliquer cette technique à la transformation des composites thermodurcissables. Les résines thermoplastiques couramment utilisées sont le polypropylène, les polyamides ; alors que les résines thermodurcissables utilisées sont typiquement le polyester et le vinylester. Le procédé est utilisé en général pour les composants produits en masse, par lequel la résine polymérique ramollie par la chaleur contenant des fibres courtes (v.f. 20-40% ou des prémix qui contiennent v.f. 12-25% de fibres) est forcée sous haute pression ($> 20 MPa$), à travers un cylindre de plastification, dans l'empreinte d'un moule fermé. L'avantage de cette technique est qu'elle permet de raccourcir le temps de cycles, ainsi une production en masse à un moindre coût. Les matériaux produits sont renforcés par les fibres courtes, principalement les fibres de verre, mais également les fibres de carbone. La longueur des fibres est réduite à moins de 5 mm une fois mis en œuvre, puisque les contraintes de cisaillement résultantes du cylindre de plastification endommagent les fibres et réduisent leur longueur moyenne. Malgré la longueur réduite des fibres, certains composites issus du moulage par injection sont classés comme LFT (technologie des fibres longues) en conservant le ratio diamètre/longueur lors de l'utilisation des pastilles spécifiques dans des conditions de faible cisaillement.

I.1.3.2 Moulage par compression

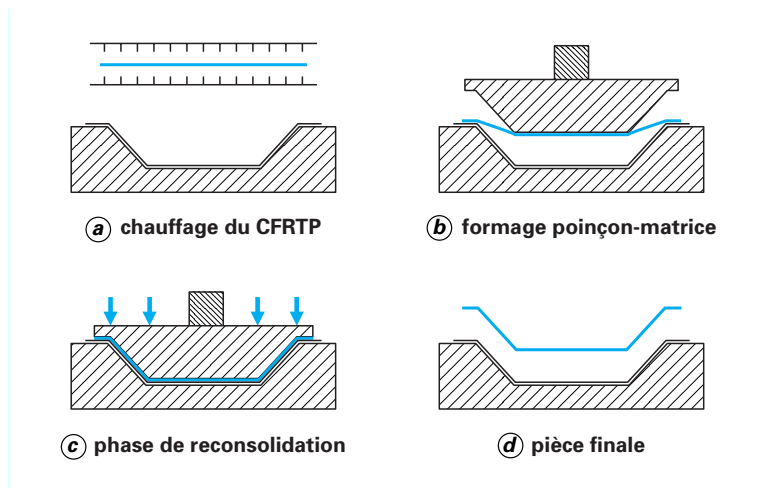


Figure 1.8 - Principe du moulage par compression [Boisse, 2004]

Le moulage par compression est un procédé de moulage des résines dans une cavité fermée, par application de haute pression ($> 10 \text{ MPa}$), et habituellement, de chaleur (cf. figure 1.8). Il en résulte une structure 3D de fibres pseudo-aléatoire, la possibilité d'avoir des régions riches en résine vers les bords des pièces, ou des nervures et des bossages est accrue. Pour cette raison, les pièces sont en général plus simples en géométrie par rapport à celles obtenues par injection, quoiqu'elles possèdent souvent des dimensions plus grandes avec des cycles de cuisson considérablement plus lents. Comme les fibres risquent moins d'être endommagées par les cycles de moulage, elles peuvent être beaucoup plus longues. Les fibres de verre restent le principal renfort utilisé avec moins de choix de types de résine possible : principalement les polypropylène (thermoplastiques) et les polyester/vinylester (thermodurcissables). Le moulage par compression est utilisé pour fabriquer les préimprégnés, un semi-produit proche du prémix en utilisant la matrice de polyester hautement chargée avec les fibres plus longues (v.f. 15-60%). Il est fréquemment utilisé dans le secteur automobile, marin, électrique et des transports. Dans le cas du moulage par compression LFT, les mèches des fibres sont imprégnées dans une matrice de polypropylène (v.f. 20-40%) dans une extrudeuse et sont soit transformées directement dans un outil de presse soit pelletisées sous forme de granules pour un moulage extrusion/compression séquentiel. Ceci est principalement utilisé pour les composants complexes avec un haut niveau d'intégration comme le support frontal de carrosserie automobile.

I.1.3.3 Moulage des pièces en stratifié

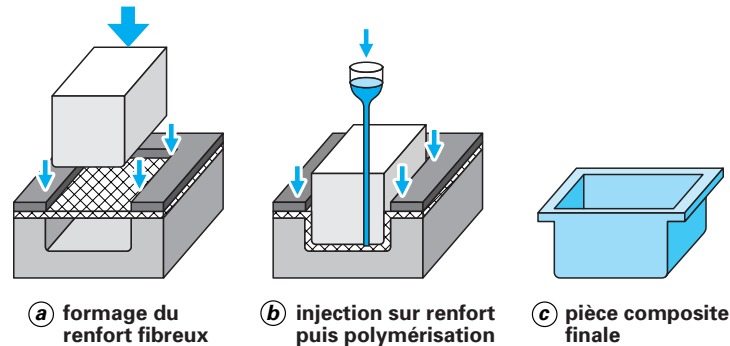
Le moulage des pièces en stratifié permet l'obtention des matériaux composites de hautes propriétés mécaniques à fibres de renfort très longues, mais au coût plus élevé et un temps de cycle plus long. Les fibres de carbone ainsi que les fibres de verre y sont régulièrement employées avec des résines thermodurcissables de type polyestérique et époxydique. Lors du procédé stratifié, on garde toujours les placements initiaux des fibres de renfort pendant que la résine est introduite ou consolidée durant la fabrication. Les fibres de renfort sont donc placées de manière précise vis-à-vis des sollicitations envisagées selon les applications durant le service. L'architecture de fibres stratifiées varie de l'uni-directionnel (UD), où toutes les fibres sont alignées dans une seule direction, aux multi-directionnels tel que les plis croisés à 0° et 90° , jusqu'à la stratifiée multicouche quasi-isotrope à 0° , 45° , 90° , et -45° . Plus rigoureusement, le procédé stratifié peut être classé en différentes techniques :

- le moulage à la main : la simplicité de cette technique permet de fabriquer les structures de très grande dimension (i.e. coque de bateau) en utilisant les fibres continues. Le volume de fibres (max v.f. 40%) atteint est plus faible par rapport au procédé RTM et au procédé préimprégné, aussi avec une porosité plus élevée et une moindre qualité de surface ;
- le procédé RTM (cf. figure 1.9) : la résine est injectée par infusion sous basse pression ($0,1-1 \text{ MPa}$) entre le moule et le contre-moule et polymérise dans le moule fermé puis la pièce durcie est évacuée lors de l'ouverture du moule. Cette technique permet d'améliorer la productivité de l'infusion sous vide et l'obtention de deux surfaces finies. Les fibres de carbone sont plus souvent utilisées comme renfort (max v.f. 60%). Ces composites à renfort de fibres de carbone répondent à un marché automobile de niche pour les panneaux de carrosserie et les éléments structurels ;
- le procédé RTM assisté par le vide (VARTM) : pour encore améliorer la pénétration de la résine dans le moule et les tissus, le vide est créé dans le moule et la pression d'injection de la résine est réduite par

l'aspiration (150-300 *kPa*). Il est moins coûteux que le procédé RTM et est adapté à la moyenne série de pièces (1 à 30 pièces/jour) de grandes dimensions (max v.f. de fibres 55-60%) ;

- le procédé d'ensachage sous vide ou la cuisson en autoclave des préimprégnés : les préimprégnés consistent d'un renfort tissé entièrement mouillé dans une résine thermodurcissable de l'état B (étape intermédiaire de la réaction de certaines résines thermodurcissables). L'utilisation de l'ensachage sous vide (100 *kPa*) ou de la cuisson en autoclave (0,5 *MPa*) permet de produire les composants avec la fraction volumique de fibres (souvent les fibres de carbone) élevée (max v.f. 55-60%). Toutefois, il peut être difficile d'obtenir des pièces de grande dimension par cette méthode à cause de la haute température nécessaire pour les faire. Les produits composites sont utilisés plutôt pour les applications de pointe où les propriétés spécifiques sont demandées telles que le sport automobile et l'aérospatiale.

Figure 1.9 - Principe du procédé RTM [Boisse, 2004]



I.1.4 Interface fibres/matrice

Les traitements de surface des fibres et les ensimages jouent un rôle essentiel dans la création de la liaison renfort fibres/matrice. Le premier traitement de surface des fibres consiste le plus souvent en une oxydation pour créer sur la surface des groupes réactifs susceptibles de se combiner à la matrice polymérique. Le second assure un revêtement par le dépôt d'une faible quantité d'ensimage (appelée extrait sec) sur les filaments de fibre. L'ensimage reste toutefois déterminant pour la formation de la liaison fibre/matrice, et donc pour les performances finales du composite. L'ensimage est constitué d'un agent de couplage, d'un agent filmogène collant, d'un lubrifiant et d'agents antistatiques. L'agent filmogène collant est le constituant majoritaire de l'ensimage (environ 80% en masse par rapport à l'extrait sec de l'ensimage), pourtant l'agent de couplage est l'élément le plus déterminant en termes d'amélioration des performances mécaniques du composite, car il comporte deux fonctions réactives qui assurent un accrochage d'une part à la fibre et d'autre part à la matrice polymérique.

Le concept d'interphase correspond à une zone d'épaisseur non nulle où localement les propriétés commencent à être différentes de celles du renfort en masse et qui s'étend jusqu'à ce qu'elles deviennent identiques à celles de la matrice en masse [Bergeret et Krawczak, 2006]. Cette zone d'épaisseur finie s'étend de part et d'autre de l'interface à la fois au sein du renfort et surtout au sein de la matrice. La complexité de l'interphase est illustrée schématiquement par la figure 1.10 [Herrera-Franco et Drzal, 1992]. C'est une zone de transition qui incorpore les effets de chimisorption et physisorption, les interactions chimiques, les gradients de densité de réticulation ou les modifications de textures cristallines, mais aussi les défauts (mouillages imparfaits, vides et autres anomalies locales). L'interface a une contribution essentielle à la transmission des efforts mécaniques, ainsi qu'à la protection vis-à-vis du vieillissement du composite, notamment en milieu humide. Lorsqu'un composite est sollicité mécaniquement, le transfert de charge de fibre à fibre via la matrice s'effectue par l'intermédiaire de contraintes de cisaillement à l'interface. Les liaisons interfaciales fortes engendrent certes des composites à haute rigidité et haute résistance, mais contribuent également à une faible ténacité, à une certaine fragilité et à une sensibilité au choc. Une interphase souple en revanche permet d'accroître l'absorption d'énergie à l'interface et/ou sa distribution/répartition dans la masse. Tout dépend du choix de l'agent de couplage approprié. Ainsi, l'interface devient l'élément pondérateur de la matrice qui peut modifier volontairement certaines propriétés. Au-delà, la zone de l'interface a été considérée comme étant la région la plus sensible à l'agression de l'humidité et des fluides. En choisissant des agents de couplage et/ou collants adaptés créant une barrière efficace à la diffusion, le renfort sera ainsi protégé à l'abri des fluides.

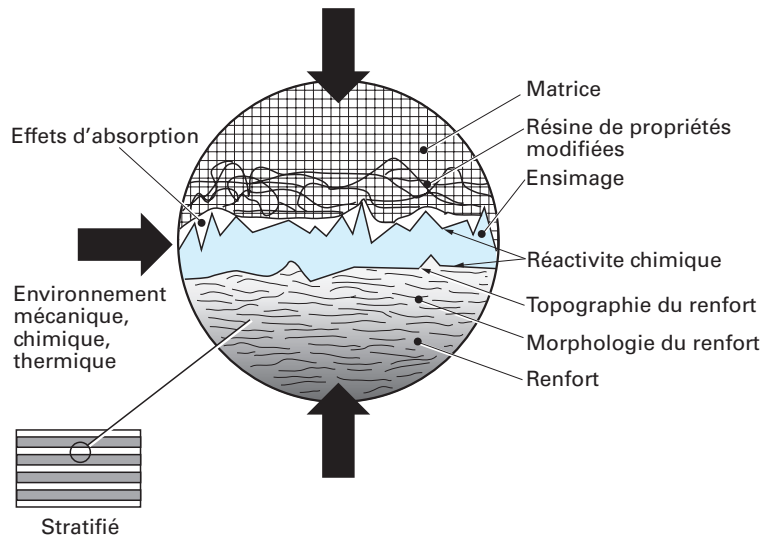


Figure 1.10 - Interphase renfort/matrice dans un matériau composite

La qualité de l'interphase peut être caractérisée par les analyses physicochimiques qui incluent : d'une part, des analyses locales par des techniques d'analyse de surface (XPS, SSIMS, Tof-SIMS, Auger, énergie de surface...) des couches superficielles de quelques nanomètres d'épaisseur en surfaces des renforts ; d'autre part, des méthodes globales, par des techniques d'analyse thermique (DSC, TMA...), des techniques spectroscopiques (IRTF, Raman...) et des techniques chromatographiques (GPC...). En ce qui concerne les caractérisations mécaniques, elles consistent à étudier la manière dont les modifications de la zone interfaciale viennent influencer les caractéristiques mécaniques, viscoélastiques ou diélectriques du composite. Les essais micromécaniques sur composites modèles monofilamentaires permettent d'accéder localement au comportement de la liaison renfort/matrice en mesurant la résistance interfaciale - essentiellement en cisaillement (IFSS), plus rarement en traction - et d'établir les traits fondamentaux du transfert de charge et de la rupture ; les essais macromécaniques peuvent être menés directement sur des composites industriels.

I.1.5 État actuel du marché des CFRP

Une analyse du marché des CFRP, y compris les déclarations, les estimations, les tendances ainsi qu'une vision globale, n'a de sens que si celle-ci se penche aussi sur les fibres de carbone elles-mêmes, qui sont les matériaux premiers du CFRP. Vu que le procédé de fabrication de fibres de carbone est très consommateur d'énergie, le prix de la fibre de carbone est effectivement corrélé au prix d'énergie, et en particulier au prix d'électricité. En ce qui concerne le marché des fibres de carbone, la demande en 2011 a été estimée par les fabricants de fibres de carbone à entre 35 000 et 37 000 tonnes et le taux de croissance associé est déjà revenu aux niveaux prévus avant la crise économique de 2009. Les leaders mondiaux de fibres de carbone ont annoncé respectivement leurs plans d'expansion pour augmenter la capacité de production et une estimation optimiste évalue qu'en 2015, la demande mondiale pourrait atteindre jusqu'à 65 000 tonnes (*cf.* figure 1.11).

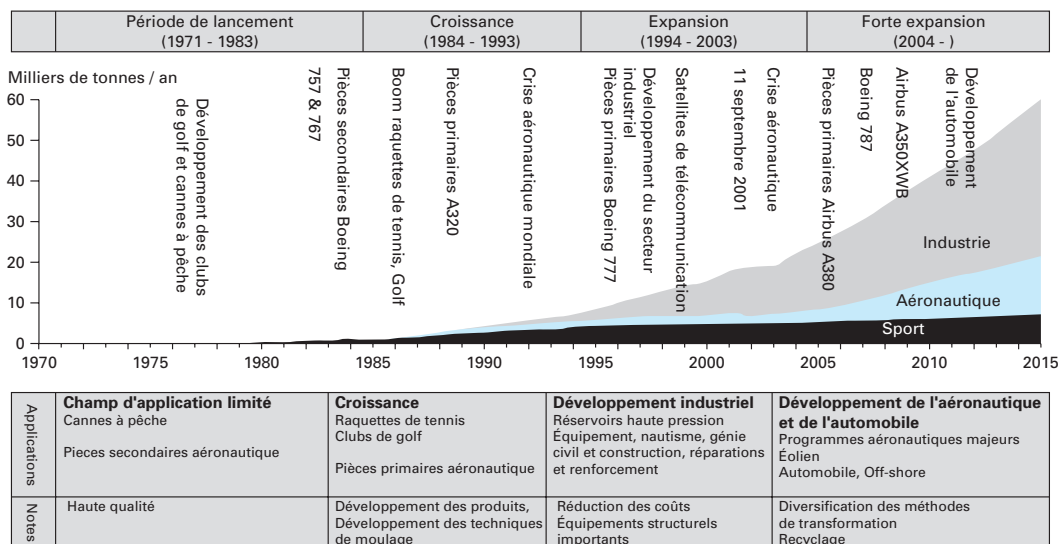


Figure 1.11 - Évolution de la demande mondiale des fibres de carbone (estimation Toray) [Dupupet, 2008]

La grande majorité (supérieure à 98%) des fibres de carbone produites sont transformées en matériaux composites. Par conséquent, le tonnage de ces composites est beaucoup plus important, correspondant à une addition d'environ 35-40% en masse de la matrice de résine (époxyde, phénolique, polyester, thermoplastique, carbone, céramique, etc.). La plus grande part de marché dans le secteur du composite à base de fibre de carbone est prise par les CFRP. Or, parmi les CFRP, les plastiques à base de thermoplastique dominent le marché et comptent pour environ 90% de la production. Les 10% restants sont constitués par les thermoplastiques tels que le PEEK (polyétheréthère), PBI (polybenzimidazole), PPS (polyphénylène sulfide), PEI (polyéthylèneimine) et les autres thermoplastiques de haute performance. Les résines époxydes sont les plastiques thermoplastiques les plus utilisés avec une part de marché d'environ 72% dans un large éventail d'applications en raison de leurs profils de propriétés. Les résines polyesters sont de plus en plus utilisées dans les applications de grande valeur, surtout dans les applications marines (p. ex. coques des bateaux à moteur) et dans le secteur de la construction.

Dans les voitures électriques, les poids supplémentaires des moteurs électriques et des batteries doivent être compensés par une construction plus légère par ailleurs. Les véhicules conventionnels peuvent également profiter de la construction légère pour réduire la consommation de carburant. En termes de construction légère, les CFRP montrent un potentiel exceptionnel qui surpasse tous les matériaux concurrents. Un composant en CFRP avec une conception optimale peut devenir de 70% plus léger que celui en acier et 30% que sa version en aluminium. De même, les réductions de poids à l'aide de CFRP, en particulier dans les nouveaux modèles d'avions, contribuent à améliorer significativement l'efficacité énergétique et ainsi réduire les coûts d'exploitation.

Suite à l'accident nucléaire de Fukushima en mars 2011, la pression sur la demande d'une transition plus rapide vers des énergies propres, sûres et renouvelables ne cesse d'augmenter. Sur le court terme, celle-ci ne serait réalisable que par l'installation des éoliennes de nouvelles générations (les turbines de puissance de plus de 5 MW) ou en alimentant les sites existants. Les éoliennes de capacité supérieure à 5 MW nécessitent des pales encore plus grandes, ce qui en conséquence demande une rigidité plus importante des matériaux. Les pales à base de GFRP seul ne peuvent pas totalement satisfaire à ces exigences. Les renforts à base de CFRP seront donc de plus en plus utilisés dans ce domaine. À la fin de 2010, la capacité totale de production électrique éolienne déployée dans le monde entier a été portée autour de 190 GW. Et une production moyenne annuelle de 30 GW supplémentaires est attendue dans les années à venir. Pourtant, les analystes n'ont pas encore pris en compte l'effet de l'accident de Fukushima dans cette estimation. Toutefois, les avantages environnementaux et économiques de la construction légère ne peuvent être atteints que si elle est appliquée sur une grande échelle. Pour cela, il est essentiel que les parties en CFRP puissent être fabriquées en série, exigeant donc l'automatisation des processus. Les CFRP à base de matrices thermoplastiques sont censés être une bonne candidature pour atteindre cet objectif. À l'avenir, les aspects écologiques plutôt que les aspects économiques pourraient bien être un facteur décisif.

I.2 Technologies de recyclage des composites à renfort de fibres de carbone

Les matériaux composites offrent des performances physiques et chimiques exceptionnelles. Leur cycle de vie est aussi généralement plus long, ce qui conduit à un scénario de mise en décharge potentiellement très différent de ceux de matériaux utilisés dans les applications en grand volume ou à moindre coût. L'enfouissement des composites en fin de vie n'est pas une solution de gestion, car la durabilité inhérente du matériau ne fait que ralentir le processus de sa dégradation. L'incinération peut être considérée comme un technique de valorisation, car elle permet de récupérer l'énergie d'exploitation. Pourtant, l'efficacité de cette technique est directement liée à la nature de la composition du composite et au procédé d'oxydation. Les matériaux non inflammables ou résistants à haute température sont incompatibles avec le procédé courant, alors que les thermoplastiques inflammables présentent une forte valeur calorifique. En ce qui concerne le traitement mécanique, c'est une option à faible intérêt, qui peut être utilisée dans les cas de la mise en décharge (réduction de valeurs). La voie chimique, thermique ou encore souvent thermo-chimique du recyclage permettant de récupérer les fibres ou les charges de renfort sont présentées dans la partie qui suit.

I.2.1 Technologies en stades de développement à l'échelle laboratoire

I.2.1.1 Pyrolyse et combustion

Ce sont deux technologies similaires. Les deux processus ont été examinés pour recycler non seulement les fibres de verre, mais aussi les fibres de carbone. La différence majeure est que l'oxydation se déroule beaucoup plus lentement en pyrolyse qu'en combustion. La séparation/extraction des matrices organiques des renforts est possible grâce à une excellente stabilité thermique des fibres de carbone. La phase gazeuse non-condensable, la phase gazeuse condensable (les goudrons), et la phase solide (les résidus et les fibres de carbone) sont les trois phases obtenues de la pyrolyse/combustion. La phase gazeuse contient notamment l'hydrogène, le méthane et d'autres hydrocarbures, ce qui permet une valorisation énergétique. La phase condensable est constituée des hétéro-oligomères de faible poids moléculaire et peut être condensée sous forme d'huile utilisable comme des fiouls. La phase solide contient les résidus carboniques et les fibres de carbone récupérées. Il a été observé qu'en pyrolyse, la dégradation de la matrice polymérique se réalise en une seule étape. Alors qu'en combustion, la dégradation se fait successivement en deux étapes : la première étape est similaire à celle en pyrolyse ; la deuxième étape assure la continuité de la dégradation des résidus issus de la carbonisation de la matrice dans l'étape précédente sous atmosphère oxydante. Par conséquent, les fibres de carbone obtenues par la pyrolyse sont couvertes par une couche de résidus carbonique, situation indésirable dans la plupart des cas. La combustion, par contre, permet de restituer les fibres de carbone propres à leur surface, sans besoin de lavage. Cependant, les propriétés mécaniques des fibres récupérées peuvent subir une forte réduction si l'oxydation était excessive.

I.2.1.1.1 Pyrolyse

Adrian M. Cunliffe et al. ont étudié la possibilité de recycler les plastiques à renfort de fibres de carbone par pyrolyse sous azote à l'échelle laboratoire et ont montré que la température de la pyrolyse a une influence remarquable sur le bilan de matière ainsi que la composition des gaz produits en sortie [2003]. Selon eux, en général, la décomposition de la plupart des matrices plastiques se fait en une seule étape en ATG. Par contre, les composites à base de résine époxyde continuent à perdre leur masse après la fin de décomposition polymérique, ceci peut être expliqué par la carbonisation des résidus. Torres et al. ont caractérisé les produits liquides et gazeux issus de la pyrolyse des préimprégnés thermodurcissables (à base de polyesters insaturés) [2000]. La phase liquide condensée dans la pyrolyse est un mélange de composés organiques et d'eau. La phase gazeuse est très riche en CO (56-68 vol%) et CO₂ (22-34 vol%). Ils ont trouvé qu'il n'existe pas une grande différence entre les compositions du gaz et du liquide obtenus à différentes températures (de 300 à 700 °C). Pourtant, le rendement des résidus solides est plus important à 300 °C et la phase solide contient plus de composants aromatiques justifiant un faible ratio atomique H/C, ce qui peut être traduit par le fait que la matrice polymérique n'est pas complètement dégradée à cette température.

D'ailleurs, la décomposition thermique des résines époxydes ou phénoliques a été bien étudiée. La connaissance du processus pourrait être pertinente dans une approche pyrolytique pour recycler les composites à matrice thermodurcissable. Chen et al. ont étudié la cinétique de la dégradation de la résine bisphénol-A réticulée en pyrolyse sous azote [1996]. L'analyse thermogravimétrique montre que la résine se dégrade en une seule étape. L'énergie d'activation moyenne a été estimée à 172,75 kJ.mole⁻¹ avec un ordre de réaction de 0,4 en utilisant la méthode de Friedman. La température initiale de la dégradation varie entre 258 °C et 279 °C, dépendant de la vitesse de chauffe. Puglia et al. ont examiné la thermogravimétrie d'un mélange époxy/amine/phénolique. Le

mécanisme de réaction est très complexe comprenant au moins deux processus différents qui conduisent à la formation d'une structure carbonique thermiquement stable et résistante [2001]. Lors de la dégradation, les réactions de scission de chaîne et de réticulation se produisent simultanément et il est impossible de découpler les deux contributions et de déterminer l'énergie d'activation de chaque réaction. Mais l'estimation de l'énergie d'activation globale est tout à fait envisageable et le mécanisme de dégradation peut être modélisé par une équation de type radicalaire autocatalytique, qui donne des résultats assez cohérents avec les données expérimentales. Denq et al., qui ont étudié la décomposition thermique du système de résine diglycidyl éther bisphénol-A/polyphosphazène réticulée, proposent que la pyrolyse amorce d'abord la scission des liaisons C-O des groupes éther de chaque côté de l'unité bisphénolique pour former des radicaux, qui forment ensuite le bisphénol [2001]. En augmentant la température, le bisphénol-A se décompose en plus petites molécules tels que le phénol et l'isopropyle. En fait, la décomposition de la résine époxyde commence probablement par les scissions des liaisons O-CH₂ et C-N, grâce à une électronégativité élevée des atomes O et N, pour former le phénol, les amines, et d'autres petites molécules liées à la structure de départ.

Les conclusions similaires ont été déduites par Luda et al., qui ont étudié la dégradation thermique des résines époxydes bromées ignifuges réticulées avec différents durcisseurs aminés [2007]. Les résultats expérimentaux ont mis en évidence une action commune de l'azote et du brome dans les scissions de chaîne durant la dégradation. La dégradation thermique du système se produit en trois étapes : décomposition de la partie bromée du système, décomposition de la partie non bromée du système, formation du char. Les deux premières étapes se chevauchent lors du chauffage en continu tandis qu'ils peuvent être séparés en condition quasi-isothermique. Il est très probable que les formations des produits soient principalement basées sur les processus homolytiques. Les groupes contenant de l'azote s'accablent dans le résidu en raison d'une forte réticulation tandis que les cycles insaturés contribuent à la carbonisation du résidu. Le mécanisme de dégradation a été explicitement décrit [Luda et al., 2002]. Dans un premier temps, la formation du HBr a lieu à partir de l'ortho- ou para-bromophénol due à l'instabilité inhérente de C_{arm}-Br par la tautomérie céto-énolique, ce qui peut ensuite catalyser la scission des unités 2-hydroxy triméthylène. Le bromure d'hydrogène issu de la dégradation pourrait être fixé par le durcisseur aminé selon la basicité de l'atome N du durcisseur, ce qui conduit finalement à la scission des liaisons C-N. Ainsi, la stabilité thermique du système époxyde bromé est largement dépendante de la basicité de l'azote du durcisseur utilisé : une faible basicité correspond à une haute stabilité thermique. D'une manière générale, la stabilité thermique des époxydes varie avec la structure réticulée, la stoechiométrie époxy/durcisseur au départ et la densité de réticulation.

I.2.1.1.2 Combustion

Chen et al. ont effectué une étude comparative entre la pyrolyse et la combustion des résines époxydes (bisphénol-A) [1997]. Contrairement à la pyrolyse où la dégradation se fait en une étape, une réaction en deux étapes apparaît lorsque l'oxygène est présent dans le gaz porteur. De plus, la température initiale de réaction ainsi que l'énergie d'activation ont diminué avec l'augmentation de la concentration d'oxygène. En conséquence, la fraction solide résiduelle a été fortement réduite. Rose et al. ont étudié la dégradation en combustion des résines époxydes (TGDDM/DDS et TGDDM/DDA) et ont trouvé des résultats similaires [1994]. Ils ont déduit par la méthode IKP que l'étape limitante de la perte de masse principale des résines n'est pas un processus chimique (l'élimination intramoléculaire de l'eau ou l'oxydation de la surface), mais un processus physique contrôlé par la diffusion.

Ushikoshi K. et al. ont fait des recherches sur la pyrolyse sous atmosphère inerte et la combustion sous air des composites de fibres de carbone à matrice de résine époxyde et phénolique [1995]. Les résultats indiquent que les fibres de carbone issues de la pyrolyse/combustion des composites à 500 °C subissent peu de dégradation de propriété en traction. Par contre, lorsque la combustion s'opère sur les fibres elles-mêmes, on a une diminution de 25% en module de traction.

De même, Monobe et al. ont comparé les propriétés mécaniques des fibres de carbone extraites par la combustion avec celles des fibres de carbone issues de la pyrolyse [2012]. Dans leur étude, les composites fibres de carbone/époxy ont été incinérés sous air dans un four électrique ou pyrolysés sous atmosphère inerte. Plus de 80% de la résistance à la traction des fibres vierges est conservée dans le cas d'une combustion sous air à 400-500 °C. Néanmoins, les composites recyclés à base de polyphénylène avec les fibres de carbone issues de la combustion gardent 88% de la résistance en traction par rapport aux composites reformulés avec les fibres issues d'une pyrolyse à 800 °C, sachant que le processus de la pyrolyse prend beaucoup plus de temps (4+ h pour une pièce de 20 x 50 mm) et nécessite de l'énergie supplémentaire. La perte en propriété mécanique en traction des fibres est considérée comme liée aux creux formés à la surface latérale des fibres durant la combustion.

Néanmoins, une amélioration du procédé est possible en contrôlant le taux d'oxygène [Meyer et al., 2009]. Meyer et al. ont ajouté une étape d'oxydation sous air synthétique (ou combustion) à 500-600 °C directement après

la pyrolyse entre 400 °C et 600 °C des CFRP afin de séparer les fibres de carbone des chars pyrolytiques. Les fibres de carbone selon la thermogravimétrie ne sont pas oxydées en-dessous de 600 °C. Les résultats montrent que les fibres récupérées ne sont pas endommagées par le procédé et conservent presque la même résistance à la traction que celles neuves. En effet, les résidus carboniques peuvent être légèrement réduits par l'augmentation de température ou de durée d'isotherme en pyrolyse tandis qu'en combustion, il est possible d'éliminer tous les chars. À 500 °C, la durée d'isotherme nécessaire pour enlever complètement les résidus carboniques est 2 h ou plus. À 600 °C, le risque d'endommager les fibres par l'oxydation doit être pris en compte.

I.2.1.2 Solvolyse

La valorisation mécanique et la valorisation pyrolytique ont été déjà développées pour recycler les composites à fibres de carbone généralement non-biodégradables, toutefois elles ne sont pas totalement satisfaisantes [Krawczak, 2012]. La valorisation mécanique conduit au mélange des fibres courtes et des charges avec une propriété pauvre de renfort. La valorisation pyrolytique est souvent opérée à une très haute température ou sous air. Ainsi, les fibres obtenues par cette voie ont plus ou moins une perte en propriété mécanique. La valorisation chimique par solvolyse a ouvert une nouvelle voie pour convertir les déchets plastiques en leurs constituants initiaux, c'est-à-dire, les monomères ou les matières premières pétrochimiques.

M. Goto et al. ont étudié la dégradation de divers polymères (PET, nylon 6, résine phénolique et FRP) dans l'eau, l'alcool, l'éther sous- ou supercritiques [2009]. R. Piñero-Hernanz et al. ont prouvé que la glycolyse ou l'hydrogénolyse peuvent être utilisées pour dégrader les résines époxydes en leurs monomères initiaux [2008]. D'après eux, la solution d'acide nitrique à 343-363 K peut jouer le rôle d'un milieu réactif dans lequel les résines époxydes bisphénol-F se décomposent. Autre approche pour le recyclage chimique des résines époxyde type BPF (bisphénol F) autopolymérisées avec l'amine en utilisant l'acide nitrique a été poursuivie par Weirong Dang et al. [2002]. Leurs résultats montrent que les résines recyclées, puis repolymérisées avec les durcisseurs type polyamide (PA) ont une performance mécanique encore plus haute que celle des résines vierges. La température de transition vitreuse des résines recyclées est également plus haute que celle des résines originales, car la densité du réseau époxy est augmentée grâce à l'accélérateur contenu dans les résines recyclées. Kubouchi et Tsuda utilisent également l'acide nitrique concentré comme solvant pour recycler les résines époxydes durcies avec l'amine [Dang et al., 2005]. Cette approche permet d'obtenir des polymères recyclés en incorporant les quasi-monomères issus de la décomposition des résines époxydes au mélange résine neuve/durcisseur neuf. Néanmoins, le développement de la valorisation chimique est encore à l'échelle laboratoire. Les coûts et la qualité des produits sont toujours les problèmes principaux à surmonter. Une amélioration des technologies liées à la valorisation chimique est fortement nécessaire afin de pouvoir imposer les atouts de cette voie et d'agrandir le domaine d'utilisation.

I.2.1.2.1 Solvolyse en milieu aqueux souscritique/supercritique

L'eau est classée comme un milieu réactionnel « éco-efficace », car l'eau est largement disponible, économiquement rentable et contient une faible toxicité potentielle. Elle peut donc être employée comme le « solvant » principal pour décomposer la matrice des résines époxydes et libérer les fibres vierges. Le point critique de l'eau est à 374 °C et 22,1 MPa. L. Yuyan et al. ont étudié cette méthode sous différentes conditions paramétriques [2009]. Les paramètres contrôlant la conversion ont été identifiés et examinés dans leurs travaux, incluant la température, le temps de réaction, le catalyseur, le ratio des échantillons ainsi que la pression. Ils ont trouvé que l'augmentation de la température conduit à la dégradation complète de la matrice à 290 °C ; la destruction du réseau réticulé nécessite un temps suffisamment long afin de recevoir assez d'énergie pour casser complètement les liaisons chimiques ; la pression de vapeur joue un rôle important dans la dégradation des résines. La résistance en traction des fibres recyclées a été mesurée pour vérifier l'effet de la solvolyse sur leurs propriétés mécaniques. Les fibres issues de la réaction (ratio 1 g de résine / 5 mL de solvant) à 260 °C pendant 105 min dont le taux de décomposition est 100% ont été choisies pour être analysées. Les fibres de carbone recyclées ont en moyenne une réduction en traction de 1,8% par rapport aux fibres vierges dont la résistance en traction est autour 2,0 GPa. Par contre, pour les fibres issues des conditions où la température est plus haute et le temps de réaction plus court, la réduction de la résistance en traction est de l'ordre de 3,2%. Quant aux fibres traitées en milieu acide, cette réduction devient plus évidente et est proche de 4,1%.

Les mécanismes d'interaction de l'eau avec la matrice de composite carbone-époxy ont été étudiés dans la thèse de J. Defois [1995]. À température ambiante, l'eau diffuse dans le réseau de la résine en pénétrant le volume libre de la matrice poreuse, puis se fixe sur les sites les plus polaires restreignant localement la possibilité ultérieure d'accueillir de nouvelles molécules d'eau. En effet, la structure des résines époxydes contient plusieurs dipôles dont les plus susceptibles d'attirer un dipôle de l'eau sont par exemple l'hydroxyle (-OH), les amines (-NH), ou bien encore des fois le sulfone (-OS). Watanabe et al. ont observé que la solvolyse du polyéthylène dans l'eau

supercritique produit plus d'hydrocarbures de chaîne courte que la pyrolyse sous l'argon [2001]. Le taux 1-alcène/n-alcane et le taux de conversion obtenus sont aussi supérieurs. Idzumi Okajima et al. ont examiné la décomposition et la débromation de la résine époxy type bisphénol A (tétrabromo) en utilisant l'eau sous- et supercritique [2001]. À 300 °C et 25 MPa, et une durée de réaction de 30 min, l'hydrolyse non-catalytique de la résine bromée a inhibé la carbonisation de résine et les produits de décomposition sont soit solubles dans l'eau incluant phénol, soit solubles dans le tétrahydrofurane (THF) concernant les substances de haut poids moléculaire. Plus de 68% du brome contenu dans la résine a été transféré dans l'eau. Par rapport à la pyrolyse, ce traitement dans l'eau surchauffée a permis non seulement d'inhiber la carbonisation de la résine, mais aussi d'accélérer la décomposition de la résine et l'élimination des bromes de la résine. Takeshi Sako a réussi à récupérer les fibres de carbone sans résidus organiques à partir des déchets CFRP en utilisant l'eau supercritique à 25 MPa pendant 30 min [2002]. La résine a commencé à être décomposée à 300 °C et le taux de décomposition a atteint 100% à 380 °C. Les produits de la décomposition peuvent être dissouts complètement dans le méthanol.

I.2.1.2.2 Solvolysse en milieu alcoolique supercritique

Les alcools supercritiques peuvent aussi offrir un milieu réactionnel non polluant et ils sont capables de dissoudre de nombreux composés organiques et inorganiques dont la plupart peuvent être recyclés par distillation [Saito et al., 1995]. De plus, les alcools ont une pression critique basse (typiquement entre 2,0 et 6,0 MPa) et une température critique élevée, mais moins élevée que celle de l'eau, entre 200 °C et 300 °C. N.B. : cette température critique élevée est due au fait qu'une grande quantité d'énergie est nécessaire pour casser les liaisons d'hydrogène [Lalanne et al., 2002]. Au niveau du procédé de la solvolysse, l'utilisation des alcools à chaîne courte est aussi avantageuse parce que leurs prix sont relativement faibles par rapport au prix de fibres de carbone (les prix approximatifs : 395 €/t¹ pour méthanol, 900 €/t¹ pour éthanol, 1290 €/t¹ pour 1-propanol et 990 €/t¹ pour 2-propanol) [ICIS, 2007]. R. Piñero-Hernanz et al. ont abordé une recherche détaillée sur le recyclage des composites à fibres de carbone par l'alcool dans des conditions supercritiques [2008]. Dans un réacteur batch semi-continu sans agitation (pour ne pas endommager les fibres, mais le désavantage est que la loi de vitesse globale de la réaction sera dominée par le transfert de masse) à température de 200 à 450 °C, ils ont utilisé les catalyseurs alcalins (NaOH, KOH et CsOH de 0,016 à 0,50 M suffisante pour décomposer 95% de la résine dans moins de 15 min) afin d'accélérer la réaction de dégradation. Le débit de l'écoulement de l'alcool varie de 1,1 à 2,5 kg d'alcool/kg de fibre/min. Les fibres obtenues montrent qu'elles conservent 85-99% de la résistance des fibres vierges. Ils ont utilisé le processus de la solvolysse en deux étapes principales : réaction et dissolution du polymère dans le solvant. Pendant la dépolymérisation, l'épaisseur des couches de résine rétrécit jusqu'à ce que les fibres se séparent de l'une et l'autre. Ensuite, la résine reste sous forme de gouttelettes jusqu'à la fin de dégradation. D'après eux, la dissolution réactive de la résine est un processus non-stationnaire où cinq étapes principales de transfert peuvent être identifiées (cf. figure 1.12) : (1) et (2) diffusion (ou dissolution) du réactif vers la surface de composite (la théorie du double film), (3) réaction à la surface du composite, (4) diffusion (ou dissolution) des produits de décomposition vers le fluide supercritique et (5) transfert de masse externe par convection vers le solvant. Les étapes de transfert de masse (1), (2), (4) et (5) peuvent être renforcées par l'agitation, augmentant le risque d'endommager les fibres. C'est pourquoi seulement le transfert induit par l'écoulement a été essayé.

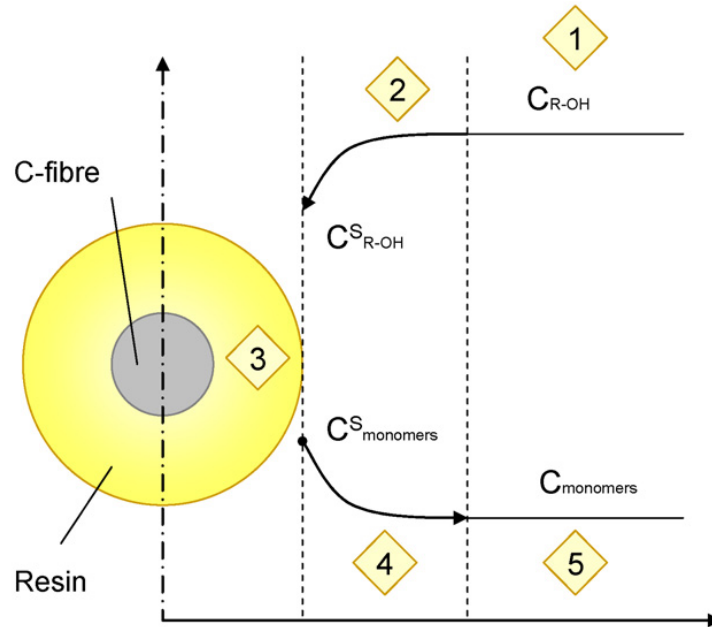


Figure 1.12 - Étapes de transfert de masse dans le processus de l'extraction de la matrice des CFRP. Profil de concentration dans un seul filament de fibre de carbone. [Piñero-Hernanz et al., 2008]

A. Kamimura et al. ont utilisé la DMAP (N,N-diméthylaminopyridine, un catalyseur d'estérification et d'amidation) pour dépolymériser les polymères FRP insaturés dans le méthanol et l'éthanol supercritique pour recycler les fibres de verre [2008]. Sako et al. ont démontré que la dépolymérisation complète de PET en deux monomères, le diméthyltéréphtalate (DMT) et l'éthylène glycol (EG) a été obtenue par méthanololyse supercritique sans catalyseur [2000]. R. Piñero-Hernanz et al. ont réalisé la solvololyse du composite de fibre de carbone à matrice de la résine LTM26EL (époxy bisphénol A + crésol) dans du méthanol et l'éthanol supercritiques. Le temps de réaction dure 15,5 min pour s'assurer que le taux de conversion n'atteint pas 100% afin de comparer les taux d'avancement des réactions pour chaque solvant utilisé. La température de réaction varie entre 300 à 450 °C pour un volume de solvant de 3 mL (aux conditions ambiantes). Leurs résultats montrent que le méthanol donne un taux de conversion plus faible (7,60% en masse) que l'éthanol (8,70%). Il est de 9,4% pour le 1-propanol et 25,4% pour l'acétone.

Le 1-propanol a une température critique de 241 °C et une pression critique de 5,2 MPa. Ses conditions supercritiques sont beaucoup plus faciles à obtenir par rapport à celle de l'eau. De plus, il a 3 atomes de carbone et un pouvoir de solubilisation fort pour rendre l'attaque de la résine époxyde plus efficace. Une recherche précédente de R. Piñero-Hernanz a montré que le 1-propanol est une option pratique pour la dépolymérisation de résine époxyde à 450 °C et 5,0 MPa [2008]. La recherche de J. R. Hyde et al a conduit à la même conclusion [2006]. Et G. Jiang et al. ont caractérisé les différents types de fibres de carbone (Toray T600S, T700S et Tenax STS5631) récupérées après la solvololyse en utilisant le 1-propanol supercritique [Jiang et al., 2009]. La propriété mécanique des fibres a été conservée, cependant la teneur en oxygène à la surface a diminué significativement, principalement à cause de la réduction du groupement C-OH de surface. Ainsi, la résistance de la liaison renfort/matrice a été réduite.

I.2.1.3 Vapo-thermololyse

La valorisation de déchets composites à renfort de fibres de carbone par la vapo-thermololyse est étudiée et développée dans notre laboratoire. Parmi les différents procédés de recyclage des composites en fin de vie, la vapo-thermololyse est une nouvelle approche qui se distingue des autres sur les points suivants : il s'agit d'un procédé thermique de craquage des matrices organiques des composites par la vapeur d'eau surchauffée ; la vapeur d'eau surchauffée permet de dégrader plus complètement les matrices des polymères des composites par rapport à la pyrolyse classique à la même température ; le milieu réactionnel moins oxydant que celui de la combustion permet de conserver une meilleure propriété mécanique des fibres de renfort récupérées ; contrairement à la solvololyse en milieu supercritique/souscritique, le procédé se réalise sous pression ambiante ; par ailleurs, l'introduction de la vapeur d'eau permet de non seulement diminuer le risque d'explosion [Kalitko, 2009] en stabilisant la température

dans le réacteur (ce qui diminue le rendement des gaz non-condensables et en même temps augmente celui des gaz condensables), mais aussi réduit fortement la pression partielle ainsi que la température de condensation des gaz émis durant la dégradation des matrices polymériques.

Il semble que le procédé de vapo-thermolyse réalise un bon compromis entre les avantages des différents procédés cités précédemment. Le char issu de la pyrolyse doit être efficacement éliminé par la vapeur d'eau surchauffée. Il a été trouvé que la vapeur d'eau surchauffée permet de diminuer la température de transition vitreuse des structures carboniques et facilite la formation et l'évolution des bulles de gaz en abaissant la viscosité du polymère à l'état fondu [Zhang et al., 2009]. Par conséquent, le temps de séjour des matières volatiles dans le solide est réduit et l'émission de matières volatiles à partir du résidu carbonique est favorisée par la présence de la vapeur d'eau, ce qui évite l'extension des réactions secondaires et donne un ratio atomique H/C du char relativement plus élevé que celui obtenu dans l'atmosphère inerte. Une autre hypothèse est que les chars formés par la vapo-thermolyse à haute température ont une structure plus creuse, notamment avec une porosité ouverte significativement plus grande. Celle-ci facilite la diffusion de l'oxygène et la réaction d'oxydation. En définitive, la formation du char est fortement limitée en vapo-thermolyse.

Fait intéressant, une approche similaire a été réalisée, mais de manière différente et pour atteindre un objectif complètement différent : Nahil et al. ont essayé de recycler les CFRP pour la production des fibres de carbone activées par la vapeur d'eau surchauffée [2011]. Les composites à renfort de fibres de carbone sont d'abord traités en pyrolyse à 500 °C et ensuite subissent une oxydation sous air pour pouvoir séparer les fibres de carbone des résidus carboniques à 500 °C. 90% des propriétés mécaniques des fibres d'origine sont retenues. L'activation par la vapeur d'eau se déroule à une température de 850 °C pendant 5 h. Les fibres de carbone activées sont obtenues avec une surface spécifique maximale supérieure à 800 m².g⁻¹. La phase gazeuse issue de la pyrolyse consiste principalement en CO₂, CO, CH₄, H₂ et d'autres hydrocarbures tandis que la phase liquide récupérée contient l'aniline en majorité avec des composants aromatiques oxygénés et azotés.

1.2.2 Technologies à l'échelle pilote et industrielle

Plusieurs recherches et développements sont en cours dans le domaine du recyclage des fibres de carbone. L'objectif est non seulement d'éviter les enfouissements en décharge des déchets (ou rebut) de CFRP, mais aussi de produire des fibres de carbone réutilisables grâce au fait que les fibres de carbone conservent une grande partie de leurs propriétés initiales même après une deuxième valorisation. De plus, Boeing a estimé que le procédé de recyclage coûte approximativement 70% moins cher que la production des fibres de carbone vierges (13-20 €/kg⁻¹ vs 26-51 €/kg⁻¹) et utilise 5% d'électricité de moins (approximativement 3-10 kWh.kg⁻¹ vs 55-165 kWh.kg⁻¹) [Wood, 2010].

À l'heure actuelle, la pyrolyse (ou traitement thermique) sans ou avec l'utilisation d'un catalyseur est le procédé le plus présent du recyclage des CFRP à l'échelle industrielle. Il existe d'autres technologies en développement telles que le traitement chimique en milieu supercritique ou le traitement par micro-ondes. Elles restent pourtant encore à peu près à l'échelle laboratoire. La difficulté du recyclage de CFRP, toutefois, réside dans le fait que les fibres récupérées ne sont plus entières, car souvent un pré-traitement mécanique (broyage, coupage, etc.) est imposé.

Pickering et al. à l'université de Nottingham ont étudié un procédé de combustion à lit fluidisé (*cf.* figure 1.13) qui est dédié spécifiquement au recyclage des CFRP [2000]. Cette approche, à l'échelle industrielle, utilise un flux d'air. Le four a plusieurs zones de température de chauffage, la plus haute atteignant 550 °C. Le temps de séjour des composites ne dépasse pas 20 minutes pour minimiser l'oxydation des fibres de carbone. Le matériau organique contenant notamment la matrice de résine époxy est oxydé à haute température et il est possible de récupérer l'énergie de chaleur portée par les gaz de combustion en sortie du four. Les fibres de carbone légères sont entraînées par le courant d'air vers un cyclone alors que les matériaux métalliques lourds restent dans le réacteur (séparation multi-étages). Les gaz toxiques émis durant la dégradation de la résine sont siphonnés puis brûlés en accord avec les réglementations environnementales. L'avantage du procédé est sa tolérance aux contaminations provenant des différents types de matériaux. Cependant la longueur des fibres de carbone récupérées est limitée en dessous de 30 mm afin d'éviter le phénomène d'agglomération dû à la présence des charges électrostatiques des fibres longues désensimées après la récupération, sachant que les fibres de carbone sont plus conductrices dans la direction parallèle au plan des feuilles de graphite que dans celle perpendiculaire. Cette technologie est maintenant commercialement appliquée par l'entreprise Recycled Carbon Fibre Ltd. en Angleterre (récemment acquise par l'ELG Haniel GmbH en Allemagne). Celle-ci a construit un réacteur sophistiqué de 37 m de long avec une capacité annuelle qui peut monter jusqu'à 1 200 t [Wood, 2011]. Cependant, les fibres de carbone issues du procédé présentent une perte en résistance de traction de 25 à 50%.

Pickering et al. ont aussi étudié la solvolysse en utilisant l'alcool (1-propanol) en conditions supercritiques (> 4,83 MPa, 300 °C) à l'échelle pilote [Jiang et al., 2009]. Les fibres de carbone obtenues de cette manière sont

propres et conservent jusqu'à 97% de la résistance à la traction de départ. Par ailleurs, il est possible de réduire la température du procédé à l'aide d'un catalyseur alcalin. Un système semicontinu a été testé avec un débit massique d'alcool 1.1 kg pour 1 kg de CF par minute, et ceci permet d'enlever 98% en masse de la résine à 350 °C en présence de KOH. Le taux d'élimination de résine diminue à 96,5% si la température est inférieure à 275 °C.

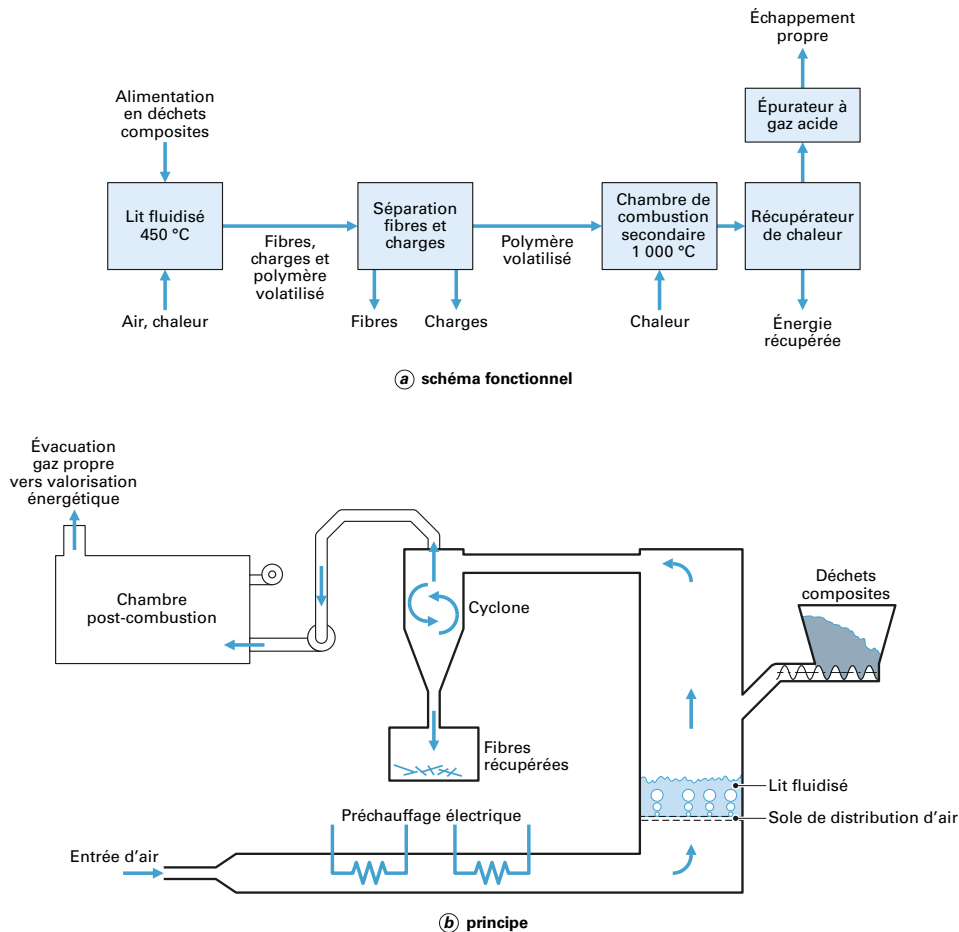


Figure 1.13 - Procédé de recyclage de composites par traitement thermique en four à lit fluidisé

En Europe, à part RCF Ltd., Hadeg Recycling GmbH et CFK Valley Recycling GmbH (tous à Stade, Allemagne) ont mis en place des procédés pyrolytiques de recyclage appliqués industriellement. Boeing et Aeronautica (Rome, Italie) ont aussi lancé une opération de recyclage des composites en Italie. En France, des études existent sur le recyclage de CFRP par solvolyse en milieu subcritique (projet AERDECO : 200 bar, 400 °C) ou supercritique (projet RECCO, ICMCB). Des programmes de recherche étudient les avantages de l'utilisation de l'eau sous/supercritique pour la dépolymérisation. L'idée encore plus intéressante est d'hydrolyser les polymères utilisés dans des composites, dans l'eau supercritique pour régénérer des monomères, et de les réutiliser en polymérisation.

Aux Etats-Unis, Adherent Technologies Inc. (Albuquerque, N. M.) a planifié de construire prochainement une installation capable de traiter 1 000 tonnes par an de recyclats [McConnell, 2010]. Leur procédé multi-étapes vise à non seulement récupérer les fibres, mais aussi à décomposer les polymères en produits chimiques ou fioul. Le processus de pyrolyse catalytique vise à recycler en particulier les composites de fibres de carbone à matrice de résine époxy. La pyrolyse se déroule à basse température, vers 200 °C, en présence de catalyseur, et est alimentée par les déchets composites initialement déchetés en continu. Les polymères sont complètement dégradés en hydrocarbures de faible poids moléculaire sous forme liquide et gazeuse et ainsi libèrent les fibres au fur et à mesure. Les déchets composites en provenance de l'industrie aéronautique et des préimprégnés utilisent à la fois les fibres unidirectionnelles et les fibres tissées. Les matériaux préimprégnés avec des supports en papier ont été également traités et les papiers ont été complètement dégradés pendant le processus. Les hydrocarbures liquides

récupérés ont la composition exposée dans le tableau 1.3 et celle des produits gazeux est montrée dans le tableau 1.4, bien que la proportion des deux n'a pas été signalée. Les espèces chimiques récupérées sont réutilisées dans la fabrication de la résine et les fibres de carbone recyclées sont caractérisées en termes de résistance en traction et de chimie de surface. La dégradation des fibres de carbone en traction varie entre 1 et 17%. La surface des fibres contient dans un cas 83% plus d'oxygène que celles des fibres vierges et dans un autre cas 18% de moins pour différentes conditions du procédé. Dans les deux cas, l'oxygène est fixé par des liaisons similaires à celles des fibres vierges et par conséquent, ces fibres seront appropriées pour se lier de nouveau avec la matrice de polymère dans un composite. Aujourd'hui, ce processus est en cours de développement en collaboration avec Boeing [Allred et al., 1997]. Par ailleurs, Firebird Advanced Materials Inc. (Raleigh, N. C.) a développé un procédé de recyclage continu par micro-onde [Wood, 2010]. Materials Innovation Technologies (Lake City, S. C.) a aussi envisagé à son tour une installation de pyrolyse censée d'être capable de recycler 450 tonnes par an de fibres de carbone à partir des déchets CFRP fournis par Boeing (North Charleston) [Wood, 2010].

Tableau 1.3 - Produits liquides de la pyrolyse catalytique des composites époxy à fibres de carbone

Produit	Proportion (par mol) (%)
Acide acétique	6.1
Complexe pyridine-SO ₃	6.1
Phénol	5.1
Aniline	73.9
<i>p</i> -Toluidine	4.4
Isoquinoléine	4.3

Tableau 1.4 - Produits gazeux de la pyrolyse catalytique des composites époxy à fibres de carbone

Produit	Proportion (par mol) (%)
1-Propène	14.7
Eau	41.9
Dioxyde de soufre	10.8
Cyanure d'hydrogène	5.5
1-Butène	2.3
1,3-Butadiène	5.0
Bromométhane	1.4
Acétone	13.4
Acétonitrile	2.5
1,3-Cyclopentadiène	2.6

Au Japon, les membres du comité de recyclage du JCMA (Japan Carbon Fiber Manufacturers Assn.) : Toray Industries Inc. (Tokyo, Japon), Toho Tenax Co. (Tokyo, Japon), et Mutsubishi Rayon Co. (Osaka, Japon) ont

formé une co-entreprise de recyclage des fibres de carbone à Omuta [Wood, 2010]. L'installation (Mitsui Mining Co.) produirait jusqu'à 1 000 tonnes de recyclats. Les fibres recyclées après reformulation sont destinées aux équipements électroniques et l'industrie automobile. Récemment, Teijin Ltd a annoncé qu'elle a établi la première technologie de production en masse de CFRP par l'introduction au marché de l'automobile d'un nouveau préimprégné compatible avec les thermoplastiques et complètement recyclable. Par ailleurs, Hitachi Ltd. au Japon (Nakagawa et al.) a réussi à développer un procédé de dépolymérisation catalytique des CFRP (époxyde) dans l'alcool benzylique par la trans-estérification sous pression atmosphérique [2009]. Les fibres de carbone recyclées peuvent être utilisées pour reformuler les composites à renfort de fibres non tissées et il a été montré que les propriétés mécaniques des composites « recyclés » restent largement supérieures par rapport à celles de GFRP (polymères renforcés de fibres de verre). Ci-dessous est un schéma qui regroupe tous les types des procédés de recyclage des composites (cf. figure 1.14).

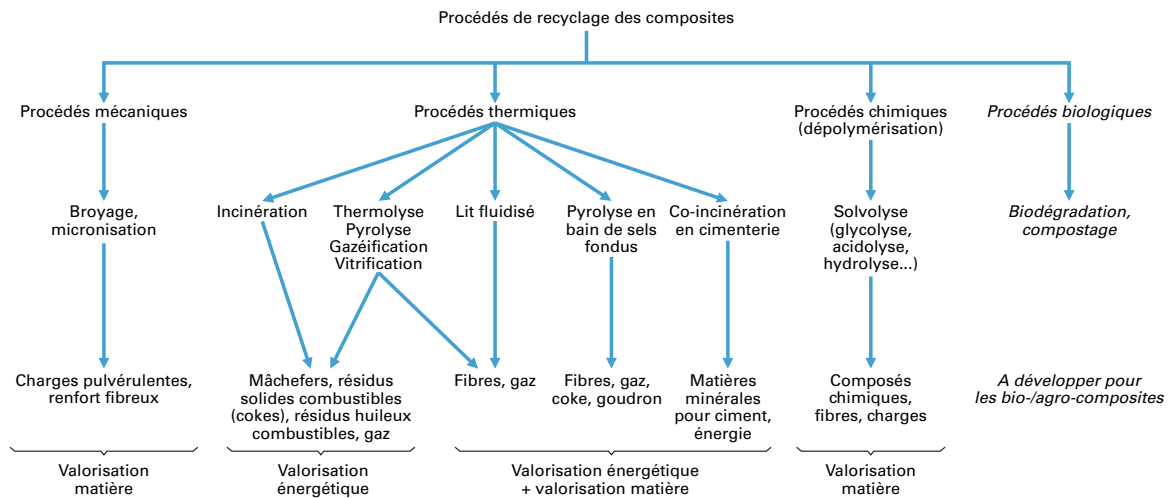


Figure 1.14 - Procédés de recyclage et de valorisation des matériaux composites organiques [Krawczak, 2012]

Évidemment, la sécurisation d'approvisionnement des déchets CFRP de haute qualité (principalement provenant du secteur aéronautique, potentiellement du secteur éolien) joue un rôle critique dans l'industrie de recyclage de fibres de carbone. Le marché automobile est considéré comme un accès important des fibres de carbone courtes recyclées. Le recyclage des CFRP nécessite une production des fibres recyclées à grande échelle pour être rentable. Le risque de contamination, le broyage ou le découpage, aussi bien que la réutilisation, etc. sont encore les défis à relever pour cette filière.

I.3 Conclusions

Les généralités sur des matériaux composites à renfort de fibres de carbone sont présentées pour situer le contexte de l'étude. De nombreuses technologies de recyclage des composites thermodurcissables ou thermoplastiques ont été étudiées à l'échelle laboratoire ainsi qu'à l'échelle industrielle, ce qui traduit la présence d'une volonté affirmée de recyclage et un potentiel de recyclage des déchets composites en pleine croissance. Les problématiques d'actualité du procédé de valorisation des composites à renfort de fibres de carbone sont complexes : le triage et le découpage des déchets composites, la valorisation des polymères dégradés, le traitement des solvants utilisés dans le cas de la solvolyse, les pertes des propriétés mécaniques des fibres récupérées, la diminution de longueur des fibres, le phénomène d'agglomération des fibres désensimées, l'incompatibilité des fibres recyclées avec des matrices polymériques, le remoulage, la réutilisation, etc.

Le procédé de vapo-thermolyse, qui apparaît comme prometteur pour valoriser les déchets de composite, a été développé et étudié dans notre laboratoire de l'échelle thermogravimétrique (environ 20 mg d'échantillon) à celle du pilote (environ 100 g d'échantillon). L'objectif de l'étude est d'établir les paramètres de fonctionnement du processus industriel qui conduiront à optimiser la part valorisable des déchets composites et de minimiser l'impact environnemental global, tout en répondant aux spécifications technico-économiques souhaitées sur les produits valorisés (les fibres de carbone). Dans cette intention, les composites à base de différentes matrices polymériques et les principaux produits résultant de la vapo-thermolyse ont été caractérisés. À l'échelle thermogravimétrique, les

études cinétiques ont été réalisées sur la dégradation des composites polymériques afin d'obtenir une meilleure compréhension sur les mécanismes des réactions. Pour déterminer les conditions optimales du contrôle de procédé, les paramètres de fonctionnement utilisés pendant le processus (le domaine de température, la vitesse de chauffage, durée, atmosphère...) ont été étudiés par la réalisation des plans d'expériences à l'échelle pilote. Les bilans approximatifs des flux de matières en fonction des paramètres d'optimisation du processus industriel ont été établis. Une modélisation d'écoulement et de transfert de chaleur qui a pour but de simuler la réaction de dégradation des matériaux composites a été également élaborée. Enfin, une analyse du cycle de vie visant à estimer l'impact environnemental des filières des composites à fibres de carbone ayant des scénarios de fin de vie différents (recyclage et mise en décharge) a été effectuée.

Chapitre II

Présentation des matériaux et des techniques expérimentales principales de l'étude

La présentation générale des matériaux composites à renfort de fibres de carbone ainsi que des procédés de fabrication a été donnée au chapitre précédent. En effet, la détermination des paramètres de fonctionnement du procédé de recyclage est hautement liée à la nature de la matrice de résine vis-à-vis des composites. Il est indispensable de s'intéresser aux propriétés thermochimiques des résines et de les caractériser précisément. Dans ce chapitre, les méthodes de caractérisation du comportement thermogravimétrique des résines seront abordées après une présentation globale des matériaux utilisés.

II.1 Présentation des matériaux composites utilisés au cours de l'étude

La présentation commence par la description et la nomenclature des renforts de fibres de carbone suivies par celles des matrices de résine. L'objectif de notre étude est de dégrader le plus que possible la matrice polymérique des composites. La résistance thermique des matrices polymériques dépend essentiellement de leurs compositions chimiques. Pour cela, la présentation des matrices se focalisera sur, à la fois, les structures moléculaires des produits chimiques contenus et leur propriété thermique.

À cause de la nature résistante de leurs matrices polymériques, les composites thermodurcissables ainsi que certains thermoplastiques techniques possèdent une recyclabilité moins visible hors de l'enfouissement. Or, les résines époxydes sont les plastiques thermodurcissables les plus utilisés dans les matériaux composites à renfort de fibres de carbone. Ainsi, trois types de matrices de résines ont été choisis au cours de cette étude : la résine purement époxyde (RTM6 et SR1710), la résine de mélange époxy/thermoplastique (M21), et la résine polyphénylène sulfide (Pi-Preg, purement thermoplastique) ont été étudiés à l'échelle thermogravimétrique.

Parmi les quatre composites retenus, présentés ci-dessous, le composite RTM6 est représentatif des composites à renfort de fibres de carbone de haute performance qui constitue l'objet principal de la présente étude. Les composites étudiés à cette échelle nous sont fournis par ICA (Institut Clément Ader) de l'École des Mines d'Albi et Carmaux. Les échantillons analysés sont préalablement découpés en petits morceaux de quelques *mg* dont les pourcentages volumiques de fibres varient fortement les uns des autres.

L'échelle pilote nécessite des composites de dimensions considérablement plus importantes que celles à petite échelle. De même, les plaques composites à matrices époxydes (RTM6 et SR1710), fabriquées chez ICA en respectant une exigence sur l'homogénéité des échantillons (fraction volumique de fibres constante) ont été étudiées. Les rubans profilés thermodurcissables (Sikadur 30) et thermoplastiques (PPS) produits par pultrusion (fourni par Toray Carbon Fibers Europe S.A.) font également l'objet d'étude à cette échelle. Le choix des composites est basé en première instance sur la difficulté de recyclage de ces matériaux et en deuxième sur l'aspect économique du procédé (qualité des fibres de carbone récupérées, valorisation énergétique des oligomères, des gaz combustibles...). L'ensemble des échantillons utilisés est listé ci-dessous (*cf.* tableau 2.1).

Tableau 2.1 - Inventaire des matériaux utilisés au cours de l'étude

Échelle de l'étude	Fibres de carbone	Matrice de résine	Nature de la résine
Thermo-gravimétrique	IMS60	RTM6	Époxyde, thermodurcissable
	Inconnues	SR1710	Époxyde, thermodurcissable
	Préimprégnées	M21	Mélange, thermodurcissable/ thermoplastique
	Préimprégnées	Pi-Preg	PPS, thermoplastique
Pilote	AS4C	RTM6	Époxyde, thermodurcissable
	AS4C	SR1710	Époxyde, thermodurcissable
	T700	Sikadur 30	Époxyde, thermodurcissable

Tableau 2.1 - Inventaire des matériaux utilisés au cours de l'étude

Échelle de l'étude	Fibres de carbone	Matrice de résine	Nature de la résine
	T700	PPS	PPS, thermoplastique

II.1.1 Fibres de carbone

Les fibres de carbone sont généralement classées en fonction des propriétés mécaniques notamment la résistance à la traction (en *MPa*) et le module de Young (en *GPa*). Un chiffre suivi par la lettre « K » est souvent associé avec le code du produit pour indiquer le nombre de filaments. Parfois, les types d'ensimage et la quantité mise en œuvre sont également inclus dans la nomenclature. Le composite RTM6 contient de la fibre de carbone continue Toho Tenax® IMS60 E13 24K 830tex. Il s'agit d'une fibre de carbone de module intermédiaire (290 *GPa*, IMS : Intermediate Modulus) adaptée pour les applications où la résistance et la rigidité sont exigées. IMS60 E13 contient > 95% de fibres de carbone à base de polyacrylonitrile et 0,1 - < 1% de produit de réaction : résine époxyde à base du bisphénol-A-(épichlorhydrine). E13 indique le type d'ensimage de la fibre ainsi que son pourcentage massique : résine époxy à 1,3%. 24K signifie que le nombre de filaments est de 24 000 et 830 *tex* la densité linéaire nominale (sans ensimage). La fibre de carbone contenue dans le composite SR1710 n'est pas identifiée par le fournisseur, probablement une Toho Tenax® HTA-7. La description de la composition de cette fibre est malheureusement impossible. Cela en revanche ne nous empêche pas d'effectuer les études complètes sur le composite lui-même et la résine SR1710. Les autres composites (M21 et Pi-Preg) contiennent les fibres de carbone préimprégnées dont les caractérisations ne font pas l'objet d'étude à cette échelle.

Les deux composites époxy (RTM6 et SR1710) abordés à l'échelle pilote utilisent principalement la fibre de carbone HexTow® AS4C. Ce type de fibre de carbone correspond à une fibre haute résistance de grade aérospace (résistance de traction : 4320 *MPa*, module de Young : 231 *GPa*, AS4 est la spécification d'HexCel). Le ruban thermodurcissable (Sika CarboDur® 30) et celui thermoplastique (Carbostamp® PPS) contiennent respectivement la fibre de carbone Torayca® T700SC-12K-60E et T700SC-12K-M0E. T700S indique la résistance de traction (T pour Tensile Strength) de la fibre : 4 900 *MPa* (711 *ksi*) et un module standard de la fibre haute résistance (230 *GPa*). La lettre « C » ici signifie que le type de structure textile est sans torsion. 12K représente le nombre de filaments, les trois derniers lettres spécifient respectivement le type d'ensimage vis-à-vis de la compatibilité avec la matrice de résine (« 6 » est le code d'un ensimage compatible époxy ; « M » est celui d'un ensimage compatible thermoplastique), la réalisation d'un traitement de surface et la quantité d'ensimage employée.

L'ensemble des données des fibres de carbone (*cf.* tableau 2.2) selon les fiches techniques (*cf.* annexe A.1) est détaillé dans le tableau suivant (N.B. les valeurs des propriétés mécaniques sont mesurées en utilisant la méthode d'essai de la mèche imprégnée) :

Tableau 2.2 - Les caractérisations des fibres de carbone utilisées

Propriétés typiques de la fibre	IMS60 échelle ATG	AS4C échelle pilote	T700SC échelle pilote
Résistance à la traction (MPa)	5600	4320	4900
Module de traction (GPa)	290	231	230
Allongement (%)	1.9	1.8	2.1
Ensimage et sa teneur (%)	EP (1,3%)	EP (0,9 - 1,3%)	M0E
Densité (g/cm ³)	1.8	1.8	1.8
Poids au mètre (tex = g/1000 m)	830	400	800
Nombre de filaments	24000	6000	12000
Chaleur spécifique cal/g. °C	-	-	0.18
Résistivité volumique (x10 ⁻³ Ω.cm)	1.45	-	1.6

Tableau 2.2 - Les caractérisations des fibres de carbone utilisées

Propriétés typiques de la fibre	IMS60 échelle ATG	AS4C échelle pilote	T700SC échelle pilote
Coef. de dilatation thermique à 0° (x10 ⁶ °C ⁻¹)	-	-	-0.38
Conductivité thermique à 0° (cal/cm.s. °C)	-	-	2,24 x 10 ⁻²
Section en coupe (mm ²)	-	0.22	0.44
Diamètre du filament (µm)	5	6.9	7
Teneur en carbone (%)	>95,0	94,0	93,0
Torsion	sans	sans	sans
Température de décomposition (°C)	> 650 (dans l'air)	-	-

II.1.2 Résines de matrice

Dans cette étude, chaque échantillon composite est nommé d'après la résine utilisée dans sa fabrication (sauf la résine PPS). Par exemple, le composite RTM6 utilise la résine RTM6, le composite SR1710 utilise la résine SR1710 injection, le composite M21 utilise la résine M21 qui est un successeur de la résine RTM6. Le composite Pi-Preg et le Carbostamp utilisent tous la résine PPS. Afin de différencier les deux, le terme « Pi-Preg » est utilisé à l'échelle thermogravimétrique et le terme « PPS » est conservé pour indiquer le Carbostamp traité à l'échelle pilote. Les fiches techniques décrivant les propriétés physico-chimiques des résines sont incluses dans l'annexe A.2.

II.1.2.1 Résine RTM6

La résine RTM6 est une résine époxyde mono-composant (dégazée et pré-mélangée) développée spécialement pour répondre aux exigences des industries aéronautiques et aérospatiales dans le procédé RTM avancé, dont la température de service est de -60 °C à 180 °C. A la température ambiante, la résine est sous forme d'une colle brune translucide, mais sa viscosité diminue rapidement avec l'augmentation de sa température, ce qui facilite la mise en œuvre de l'injection. Le système mono-composant de la résine s'explique par le fait qu'elle est constituée d'un pré-mélange d'un seul monomère comportant des motifs époxydiques et deux durcisseurs isométriques (la colonne « Densité » correspond à une densité relative à 25 °C) (cf. tableau 2.3) :

Tableau 2.3 - Structures des ingrédients chimiques de la résine époxyde RTM 6

Nomenclature IUPAC	Formule brute	Structure	Fonction	Densité	Contenu	Ratio H/C
4,4'-méthylènebis(2,6-diéthylaniline)	C ₂₁ H ₃₀ N ₂		durcisseur	1.02	10 - 40%	1,4
4,4'-méthylènebis(N,N-diglycidylaniline)	C ₂₅ H ₃₀ N ₂ O ₄		résine	1.30	30 - 60%	1,2
4,4'-méthylènebis(2-isopropyl-6-méthylaniline)	C ₂₁ H ₃₀ N ₂		durcisseur	0.99	10 - 40%	1,4

La réaction de réticulation entre la résine tétrafonctionnelle, tétraglycidyl méthylène dianiline (TGDDM) et les durcisseurs amines aromatiques est réalisée à une température de 120 °C. Une fois que le système époxyde est réticulé, un réseau complexe tridimensionnel est formé (illustré dans le schéma ci-dessous, cf. figure 2.1) et rend le matériau rigide.

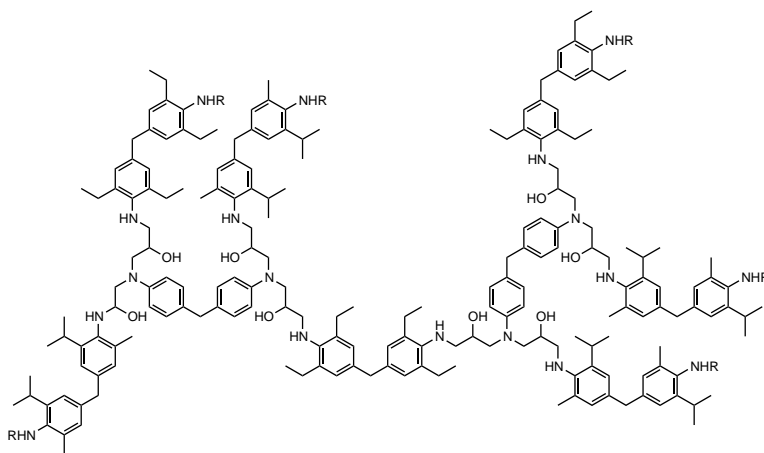


Figure 2.1 - Réseau tridimensionnel du système époxyde réticulé (RTM6)

II.1.2.2 Résine SR1710

De même que la résine RTM6, la résine SR1710 inj/SD8822 (*cf.* tableau 2.4) est aussi développée pour les procédés utilisant le transfert de résine RTM (infusion/injection à basse pression) dont la réactivité est adaptée à la réalisation de grandes pièces. Différent de RTM6, SR1710 est un système époxyde à deux composants (c'est-à-dire deux pré-polymères comportant des motifs époxydiques : DGEBA en majorité et N,N-diglycidylaniline jouant le rôle d'abaisser la viscosité de la résine) qui réticule avec un mélange de durcisseurs du type polyamine (SD8822). La résine elle-même présente une très faible viscosité, une excellente rétention des propriétés mécaniques en milieu humide ainsi qu'une tenue plus faible en température par rapport à la résine RTM6 (sa température maximale de transition vitreuse est 100 °C).

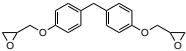
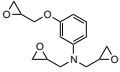
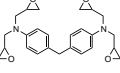
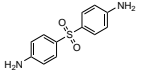
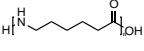
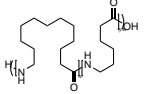
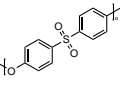
Tableau 2.4 - Structures des ingrédients chimiques de la résine SR1710 injection

Nomenclature IUAP	Formule brute	Structure	Fonction	Densité	Contenu	Ratio H/C
SR1710 inj (74% en masse)						
N,N-bis (2,3-époxypropyl) aniline	$C_{12}H_{15}NO_2$		résine		19 - 37%	1,3
phénol, 4,4'-(1-méthyléthylidène)bis, polymère avec le (chlorométhyl)oxirane	$(C_{15}H_{16}O_2 \cdot C_3H_5ClO)_x$		résine	>1	37 - 74%	1,1
SD8822 (26% en masse)						
3-aminométhyl-3,5,5-triméthyl cyclohexylamine	$C_{10}H_{22}N_2$		durcisseur		13 - 26%	2,2
O,O'-Bis(2-aminopropyl)polypropylène glycol	$C_3H_8N(C_3H_6O)_nNH_2$		durcisseur	<1	3 - 7%	>2

II.1.2.3 Résine M21

La résine M21 est une matrice époxyde de haute performance utilisée dans les structures primaires aéronautiques et aérospatiales. Elle est développée pour offrir aux préimprégnés unidirectionnels une meilleure tolérance aux dommages, surtout sous impacts à haute énergie, sans compromettre les propriétés mécaniques de la matrice. La cuisson (ou durcissement) en autoclave est recommandée pour la matrice non-durcie afin de permettre d'obtenir une performance mécanique optimale du composite formé. La composition exacte du système de la matrice M21 n'est pas précisée dans la fiche technique de la résine, cette information est pourtant disponible dans les différents brevets rédigés par HexCel (cf. tableau 2.5). Ces données nous indiquent que la matrice M21 est basée sur un système classique époxy/amine réactionnel similaire de celui de la RTM6. La différence entre les deux est que la résine M21 est constituée du mélange des composés époxydes : un éther diglycidique bifonctionnel, le bisphénol F diglycidyl éther synthétisé à partir du formaldéhyde, le polymère avec le (chlorométhyl)oxirane et le phénol ; une amine trifonctionnelle, le triglycidyl-p-aminophénol (TGAP) ; et une amine tetrafonctionnelle, le tetraglycidyl méthylènedianiline (TGDDM), renforcé par les agents de ténacité thermoplastiques.

Tableau 2.5 - Structures des ingrédients chimiques de la résine M21

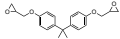
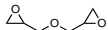
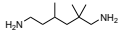
Nomenclature IUAP	Formule brute	Structure (du produit)	Fonction	Densité	Contenu	Ratio H/C
2-(chlorométhyl)oxirane; formaldéhyde; phénol	$C_{10}H_{13}ClO_3$		résine bifonctionnelle	1.19	15 - 20%	1,3
N,N-diglycidyl-4-glycidyoxyaniline	$C_{15}H_{19}NO_4$		résine trifonctionnelle	1.22	20 - 30%	1,3
4,4'-méthylènebis(N,N-diglycidylaniline)	$C_{25}H_{30}N_2O_4$		résine tetrafonctionnelle	1.30	5 - 15%	1,2
4-(4-aminophényl)sulphonylaniline	$C_{12}H_{12}N_2O_2S$		durcisseur	1.39	15 - 20%	1,0
polyamide 6	$H(C_6H_{11}NO)_nOH$		thermoplastique à fusion élevée	0.90	3 - 10%	1,8
co-polyamide 6/12	$[(C_6H_{11}NO)_x(C_{12}H_{23}NO)_y]_nOH$		thermoplastique à fusion basse	1.01	3 - 10%	1,8-1,9
poly(oxy-1,4-phénylènesulphonyl-1,4-phénylène)	$(C_{12}H_8O_3S)_n$		agent de ténacité	1,37 - 1,51	10 - 20%	0,7

Le rapport stœchiométrique entre les résines époxydes et le durcisseur 4,4'-DDS avoisine 3. La particularité de la résine M21 est qu'elle contient non seulement un système époxyde mais aussi différents agents thermoplastiques, dont 3-10% de polymères thermoplastiques à fusion élevée (e.g. polyamide 6 pur avec un point de fusion de 217 °C), 3-10% de polymères thermoplastiques à fusion basse (e.g. copolymère polyamide 6/12 dont le pourcentage du polyamide 6 est inférieure à 70%) et 10-20% d'agents de ténacité thermoplastiques (le polyéthersulphone). Les thermoplastiques à fusion élevée comportent une température de fusion au-dessus de celle de durcissement (140-200 °C) alors que les thermoplastiques à fusion basse ont un point de fusion en dessous. La présence de thermoplastiques permet de renforcer la matrice thermodurcie en améliorant la résistance au choc du système et la tenue à la propagation de fissure.

II.1.2.4 Résine Sikadur 30

C'est une pâte adhésive époxyde structurale bi-composant, 100% solide, de haute tolérance à l'humidité, à haut module et à haute résistance. La résine Sikadur 30 (cf. tableau 2.6) est principalement utilisée pour le collage structural de stratifiés composites (Sika CarboDur CFRP) au béton.

Tableau 2.6 - La composition principale de la résine SikaDur 30


Ingrédient	Formule brute	Structure	Contenu	Ratio H/C
composant A (époxy) (75%)				
éther diglycidyle du bisphénol-A	C ₂₁ H ₂₄ O ₄		< 19%	2
éther diglycidyle	C ₆ H ₁₀ O ₃		< 4%	1,7
dioxyde de silicium	SiO ₂	O=Si=O	< 53%	-
ingrédients non-dangereux	-	-	jusqu'à 75%	-
composant B (amine) (25%)				
dioxyde de silicium	SiO ₂	O=Si=O	< 18%	-
triméthyl hexaméthylène diamine	C ₉ H ₂₂ N ₂		< 5%	2,4
pigments non-dangereux	-	-	< 0,3%	-
charges minéraux inertes	-	-	jusqu'à 25%	-

On remarque que la composition de la résine Sikadur 30 est relativement moins complexe (1 époxy + 1 amine) que celles présentées auparavant et qu'elle se durcit à température ambiante sans être chauffée. Sa faible teneur aromatique donne un ratio atomique H/C largement supérieur à 1. On suppose qu'elle se dégrade potentiellement facilement sous effet thermique et la formation du char devrait être limitée (cf. § I.2.1.1.1). D'autre part, la récupération de la silice dans les résidus solides après les traitements thermiques est attendue.

II.1.2.5 Résine PPS (Pi-Preg et Carbostamp)

La résine PPS (cf. tableau 2.7), thermoplastique semi-cristallin, est, parmi les polymères techniques, une des plus stables à haute température et présente en même temps une très bonne résistance chimique et une faible absorption d'humidité. D'après la description de la fiche technique, son point de fusion des zones cristallines est 280 °C et la température de transition vitreuse 90 °C. Par conséquent, le moulage s'effectue à environ 310 °C sous une pression de 10 bars et la température de service du polymère réticulé est autour de 240 °C. Ceci implique qu'il sera beaucoup plus difficile de dégrader la résine PPS via la voie thermique.

Tableau 2.7 - Structures de la résine PPS

Nomenclature IUAP	Formule brute	Structure	Fonction	Densité	Ratio H/C
poly(1,4-phénylène sulfide)	(C ₆ H ₄ S) _n		thermoplastique	1.35	0,7

II.2 Procédé d'élaboration

Les échantillons composites RTM6 et SR1710 étudiés, fournis par ICA, sont fabriqués par voie humide : un procédé de moulage par infusion sous vide. Tandis que les plaques composites M21 et Pi-Preg sont élaborées par voie sèche : le moulage au sac en autoclave. On remarque qu'il est parfois difficile d'obtenir une plaque composite

d'épaisseur parfaitement constante : les bordures de la plaque contenant souvent plus de résine qu'au centre sont alors découpées pour rendre la plaque plus homogène.

II.2.1 Moulage par infusion sous vide (RTM6 et SR1710)

Pour la préparation de l'échantillon, les tissus stratifiés (0/90°, cf. figure 2.2) de fibres de carbone (IMS60 à l'échelle thermogravimétrique et IMS60 ou ASC4 à l'échelle pilote, 65-70% en masse) taillés à une dimension désirée (dans notre cas : 15 x 30 cm) sont positionnés au centre d'une plaque en aluminium qui servira de moule. Au-dessus de l'empilement des tissus de fibres, on place un tissu d'arrachage pour éviter les fastidieuses phases de ponçage et un tissu drainant de même dimension que celle des tissus de fibres, fortement perméable pour obtenir une infusion de résine uniforme. Les joints de silicone sont disposés aux bords de la plaque pour la renfermer. En dernier lieu, un film plastique polyéthylène est employé afin d'assurer l'étanchéité de la plaque lors de la mise sous vide.

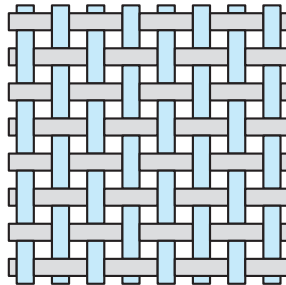


Figure 2.2 - Tissage du taffetas (0/90°) [Boisse, 2004]

Une fois la préparation terminée, l'entrée de la plaque est reliée à un système d'infusion par un tuyau de silicone et la sortie à une pompe à vide par un tuyau polyéthylène de longueur appropriée. Le vide est effectué par une pompe jusqu'à la pression de 1 mbar à l'intérieur du moule. La différence de pression entre l'entrée (pression atmosphérique) et l'évent (sous vide) provoque ensuite l'infusion de la résine dégazée et préchauffée (RTM6 ou SR1710, 30-40% en masse) dans le tissu drainant puis à travers l'épaisseur des préformes. Le cas échéant, une pression supplémentaire peut être appliquée durant cette étape sur le système pour maintenir une épaisseur d'échantillon constante (\cong 3 ou 4 mm). Après remplissage, l'ensemble subit un cycle de cuisson d'environ 2 h qui provoque la polymérisation et le durcissement de la résine. L'ensemble des procédés est illustré dans la figure 2.3.

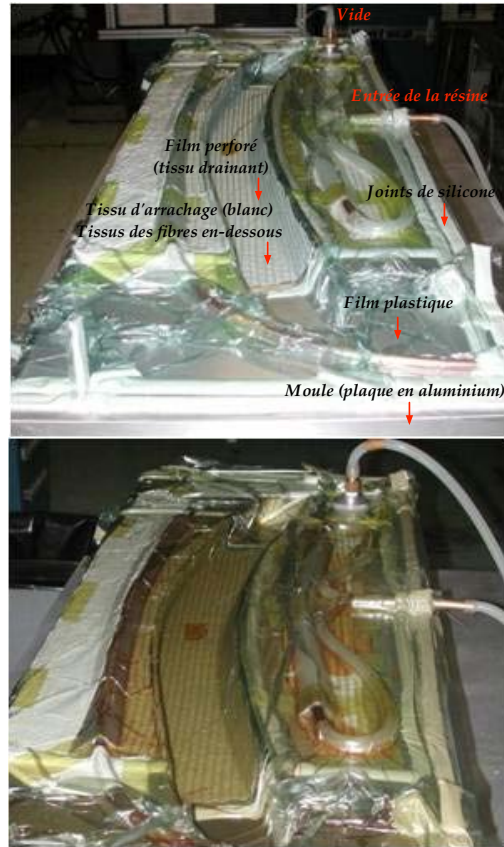


Figure 2.3 - Moulage par infusion sous vide [HexCel, site web]

II.2.2 Moulage au sac en autoclave (M21 et Pi-Preg)

Le moulage à chaud des préimprégnés (70-80% de fibres C uni-directionnelles ou tissus 0/90° + 20-30% de résine M21 ou Pi-Preg, 2 mm en épaisseur) est réalisé dans une enceinte dont l'utilisation est réservée aux pièces de hautes performances et de grandes dimensions, où la pression peut atteindre 7 bars afin de contrôler les paramètres de cuisson. Contrairement aux procédés voie humide, celui-ci ne demande pas d'apport de résine supplémentaire. La préparation du moule des préimprégnés est similaire à celle du moulage par infusion qui nécessite des tissus d'arrachage, un film microperforé qui permet de limiter l'écoulement de résine tout en autorisant l'application du vide, un tissu drainant, et un sac à vide. Après mise sous vide, le dispositif hermétique contenant les préimprégnés est ensuite placé dans l'autoclave chauffé par conduction. Le cycle de cuisson qui consiste en une succession de paliers en températures est néanmoins plus lent (au moins 4,5 h pour les pièces de faible épaisseur) et rend difficile les cuissons uniformes des pièces à cause d'une inertie thermique extrêmement importante (qui limite la vitesse de chauffe à 5 °C.min⁻¹ max) de l'autoclave.

II.3 Techniques d'analyse de la dégradation thermique des matériaux composites

Les techniques d'analyse thermique principalement utilisées dans cette étude sont présentées dans cette partie : l'analyse thermogravimétrique, l'analyse thermique différentielle et la calorimétrie différentielle à balayage dont les informations sont complémentaires et permettent d'identifier les évolutions des propriétés des matériaux composites. Les masses d'échantillons prises à l'échelle thermogravimétrique sont de l'ordre de quelques mg avec précision. Ainsi, la notion « l'échelle thermogravimétrique » est utilisée pour différencier ces analyses de celles effectuées à grande échelle (échelle pilote : masse d'échantillons ≃ 100 g), en sachant qu'on utilise en général parfois la même technique d'analyse aux deux échelles, avec des dispositifs différents et des degrés de précision différents.

II.3.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique expérimentale d'étude macroscopique de la matière permettant de caractériser les matériaux par mesure directe de la variation de leur masse en fonction de la température et du temps à l'aide d'une thermobalance sous atmosphère contrôlée. Cette technique est souvent couplée avec d'autres méthodes d'analyse simultanément (e.g. l'analyse thermique différentielle, la calorimétrie, des techniques de séparation : spectrométrie de masse, chromatographie).

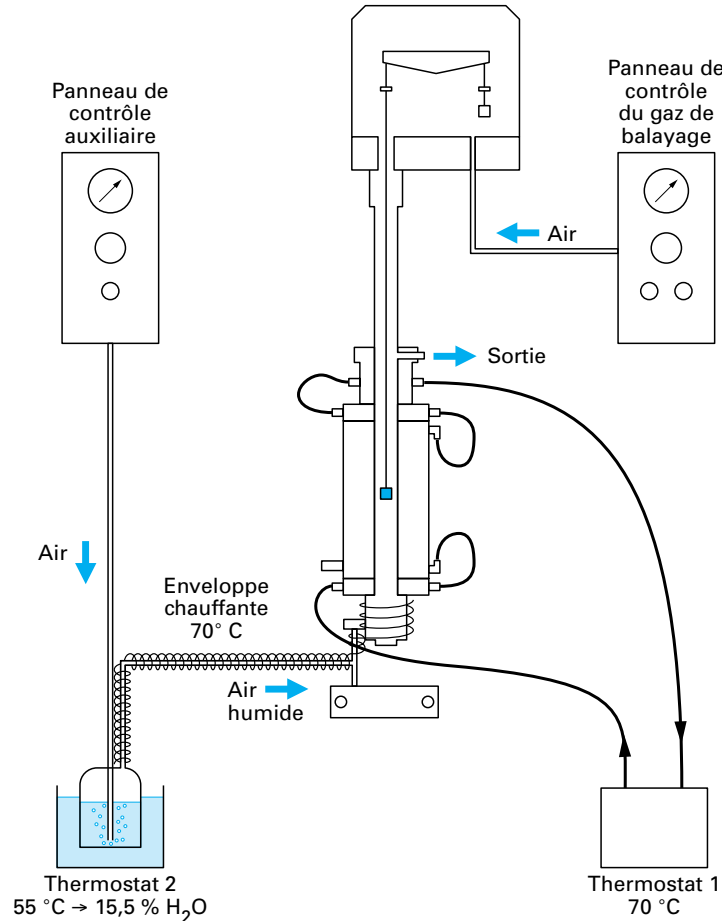


Figure 2.4 - Expérience en atmosphère humide [Daudon, 2001]

On remarque qu'il est possible de réaliser une hydro-thermolyse en contrôlant la teneur en humidité de l'atmosphère de l'échantillon. L'appareil (cf. figure 2.4) comprend un système de générateur d'humidité permettant de définir et de garantir la teneur en vapeur d'eau du gaz utilisé pour balayer la chambre de mesure. L'ensemble du réseau de tuyaux véhiculant le gaz humide est maintenu à une température supérieure à celle du générateur de vapeur d'eau, évitant ainsi toute condensation, préservant le gaz de balayage de toute variation de teneur en vapeur d'eau. La réaction échantillon/gaz humide est étudiée en fonction du temps, en général à température constante. L'inertie chimique d'un échantillon dans une atmosphère contenant une forte proportion de vapeur d'eau peut ainsi être déterminée.

II.3.2 Analyse thermique différentielle (ATD)

En analyse thermique différentielle, la grandeur mesurée est le gradient de température entre l'échantillon et le témoin. Dans ce cas, les flux de chaleur transmis à l'échantillon et au témoin sont identiques. Cette technique est plutôt réservée aux études à haute température sur les matériaux.

II.3.3 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

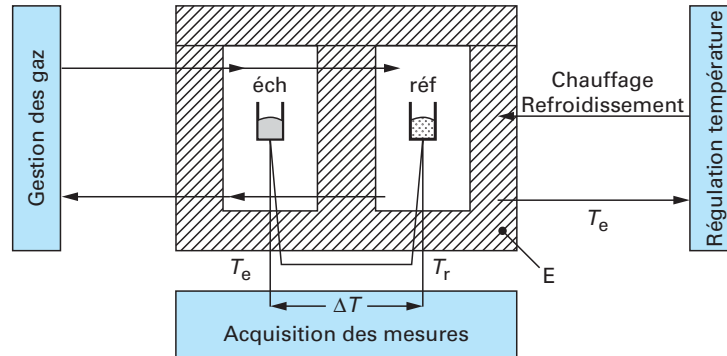


Figure 2.5 - Montage d'un appareil d'analyse calorimétrique différentielle [Legendre et Grenet, 2010]

La DSC se rapporte à l'étude de la température de l'échantillon et des échanges thermiques entre celui-ci et le milieu extérieur et est réalisée sur la base de deux enceintes identiques, régulées en température, contenant l'échantillon à analyser et le témoin. De fait, elle est la technique la plus courante pour la caractérisation des polymères : elle permet une analyse quantitative des transitions en termes énergétique. Dans notre étude, on s'intéresse en particulier au suivi de la dégradation des polymères et la quantification de la chaleur de réaction durant la dégradation.

La partie essentielle de l'appareillage est constituée d'une enceinte dans laquelle la température peut être programmée. Deux creusets sont compris dans l'enceinte, une contient l'échantillon à étudier et l'autre un corps de référence, inerte thermiquement dans le domaine de température programmée. Enfin, un dispositif permet d'enregistrer la température d'échantillon et celle de référence (ou leur différence) en fonction du temps ou de la température du four. L'ensemble du montage doit être parfaitement symétrique pour que l'échantillon et la référence reçoivent la même quantité d'énergie thermique (*cf.* figure 2.5). On mesure alors, en principe, le gradient de puissance électrique nécessaire pour maintenir l'échantillon et le témoin à une température identique, soit dans les conditions isothermes, soit en imposant une montée en température. Contrairement à l'analyse thermique simple (où l'on mesure la température de l'échantillon en fonction du temps ou de la température), la mesure différentielle permet d'augmenter de façon considérable la sensibilité du montage.

II. 4 Conclusions

La connaissance sur les compositions principales des composites à étudier nous révèle une complexité de ces matériaux. Ces informations nous guideront éventuellement vers une meilleure compréhension des mécanismes de dégradation des matrices polymériques. On remarque que dans les composites à renfort de fibres de carbone, la composition de l'ensimage de fibres de carbone est souvent proche de celle de la matrice de résine afin d'obtenir une meilleure compatibilité. La température de service de la plupart de résines étudiées est supérieure à 200 °C alors que les fibres de carbone ne se décomposent qu'à partir d'une température beaucoup plus supérieure. Cela nous donne une idée approximative de la gamme de température à étudier. On considère alors que la vapo-thermolyse a pour but, en premier lieu, de dégrader entièrement la matrice organique y compris l'ensimage, en deuxième lieu, de garder les propriétés mécaniques de fibres de carbone, et en dernier lieu, d'assurer, si possible, une bonne adhérence de fibres sur les nouvelles matrices en polymère (plutôt thermoplastiques).

Toutefois, avant de passer à l'échelle pilote, les caractérisations des échantillons à l'échelle thermogravimétrique seront indispensables. À l'aide des analyses thermiques couplées avec des techniques de séparation sous différents régimes de température, on comparera et vérifiera la constitution ainsi que les propriétés thermiques des échantillons par rapport aux données de référence. Le chapitre suivant s'attachera à décrire notamment l'étude à cette échelle. Une étude de la cinétique de dégradation ainsi qu'une comparaison entre la vapo-thermolyse et la pyrolyse seront également abordées.

Chapitre III

Étude de la dégradation thermique des composites à renforts de fibres de carbone à l'échelle thermogravimétrique

Ce chapitre traite de la compréhension fine des mécanismes de dégradation du composite, plus précisément, de la matrice de résine. Dans un premier temps, l'étude insiste en particulier sur le composite de référence RTM6. L'étude complémentaire sur les autres échantillons sera également présentée, mais la présentation reste vague et moins complète. Après une description globale de l'instrumentation d'analyses thermiques, l'étude de la cinétique de dégradation et l'application des méthodes diverses à partir de la loi d'Arrhénius seront abordées. L'accent sera également mis sur la comparaison entre la vapo-thermolysse et la pyrolyse classique par les caractérisations sur les résidus solides des traitements, qui mettront en évidence l'avantage de la thermolysse en présence de la vapeur surchauffée. On déterminera la nature de la réaction thermochimique durant la dégradation des composites et en fin, quantifiera la chaleur de réaction pour établir le bilan énergétique et les intégrer ensuite dans la modélisation.

III.1 Instrumentation à l'échelle thermogravimétrique

Dans un premier temps, les analyses thermogravimétriques ont été effectuées sur la fibre de carbone IMS60 et les quatre composites présentés précédemment pour étudier leurs comportements durant la dégradation thermique. L'échantillon d'environ 20 mg découpé de la plaque composite est placé dans un creuset en platine situé dans l'enceinte d'un analyseur Setaram® TG-ATD 92. Ce dernier est chauffé de la température ambiante jusqu'à une température cible à une vitesse de chauffe constante. La température cible est ensuite maintenue le temps de former un palier isotherme suivi d'un refroidissement également à une vitesse constante. Deux types différents de thermolyses (la pyrolyse et la vapo-thermolysse) sont réalisés par le contrôle de l'atmosphère dans l'analyseur, plus précisément, en réglant le taux d'humidité relative (RH) du gaz inerte (azote) à une deuxième entrée du four (la première entrée étant l'inertage par l'azote) à l'aide d'un générateur d'humidité Setaram® Wetsys ($\pm 0,3\%$ RH). Les entrées du gaz ont été calorifugées pour éviter les risques de condensation. Un essai à blanc (sans échantillon) sous les mêmes atmosphères et régime de température a été effectué chaque fois pour compenser le phénomène de poussée aérostatique. Les thermogrammes (TG) obtenus ont été alors corrigés en soustrayant les blancs.

L'humidité relative φ est définie comme le rapport entre la pression partielle de la vapeur d'eau dans le gaz considéré P_{vap} (soit la quantité de vapeur d'eau contenue) et la pression saturante $P_{\text{sat}}(T)$ de la vapeur d'eau (soit la quantité que ce gaz pourrait contenir s'il était saturé) :

$$\varphi [\%] = P_{\text{vap}}/P_{\text{sat}}(T) \times 100$$

où $P_{\text{sat}}(T)$ est une fonction croissante de la température qui s'exprime par la formule de Clapeyron en supposant le gaz parfait (1 bar) en équilibre :

$$\ln(P_{\text{sat}}/P_0) = M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot L_v / R \cdot (1/T_0 - 1/T)$$

où $P_0 = 1 \text{ atm}$, $T_0 = 373 \text{ K}$, R (constante des gaz parfaits) = $8,31447 \text{ J.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$, $M_{\text{H}_2\text{O}}$ (masse molaire de l'eau) = $0,018 \text{ kg.mole}^{-1}$, L_v (chaleur latente de vaporisation de l'eau) = $2,26.10^6 \text{ J.kg}^{-1}$.

En supposant que les gaz se comportent comme des gaz parfaits sous pression atmosphérique, on a :

$$Q_{\text{vap}}/Q_{\text{total}} = P_{\text{vap}}/P_0$$

où Q_{vap} et Q_{total} sont respectivement le débit volumique de la vapeur d'eau et celui du mélange humide. Dans le cas de la vapo-thermolysse, le taux d'humidité relative initial de l'azote humide (30 mL.min^{-1}) est fixé à 80%, (à $70 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{sat}} \equiv 0,32 \text{ atm}$), ce qui correspond à un débit massique de la vapeur d'eau d'environ 72 mg/h ($\rho_{\text{vap}} \equiv 0,16 \text{ kg.m}^{-3}$, $P_{\text{vap}} \equiv 0,25 \text{ atm}$). On peut considérer que la quantité de la vapeur d'eau introduite est largement en excès par rapport à la masse d'échantillons ($\leq 20 \text{ mg}$).

III.2 Caractérisation de la dégradation thermique des échantillons

Les analyses TG sans et avec le couplage du générateur d'humidité sont d'abord réalisées sur l'échantillon de fibre de carbone IMS60. On rappelle que le programme de température est constitué d'une rampe, un palier et le refroidissement. La vitesse de rampe de température est fixée à $5 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$. Les températures du palier isotherme des

analyses sont respectivement 500 °C et 1 000 °C. Les paliers d'isotherme sont maintenus pendant 30 min suivis par refroidissement à -50 °C.min⁻¹.

De nombreuses analyses ont été aussi effectuées sur la résine RTM6 cuite (ou réticulée), la résine SR1710 cuite et les échantillons de composite RTM6, SR1710, M21 et Pi-Preg (PPS). La résine mono-composante pré-mélangée RTM6 et la résine bi-composante SR1710 sont les seules résines disponibles sous forme de liquide. L'analyse thermique utilise la résine RTM6 thermodurcie après un cycle de cuisson à 180 °C durant 2 h et la résine SR1710 durcie à 60 °C pendant 16 h. Alors que les autres résines polymériques sont fournies sous forme de préimprégnés et par conséquent non disponibles pour étudier la thermogravimétrie de la résine seule. La partie principale du programme de température est composée toujours d'une rampe à 5 °C.min⁻¹ et une isotherme de 30 min. Une bonne reproductibilité des résultats a été montrée par la répétition des analyses sous les mêmes conditions expérimentales.

III.2.1 Thermogravimétrie dynamique

III.2.1.1 ATG de la fibre de carbone IMS60

La figure 3.1 ci-dessous montre l'allure des thermogrammes de la fibre de carbone IMS60 sous atmosphère humide et inerte :

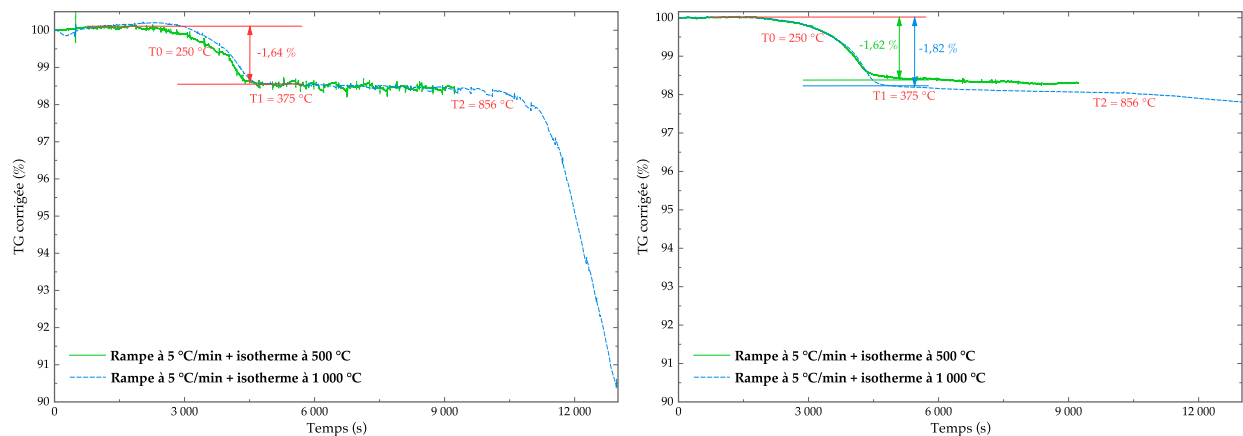


Figure 3.1 - Thermogravimétrie dynamique de la fibre de carbone IMS60 en vapo-thermolyse (gauche) et en pyrolyse (droite)

En vapo-thermolyse, la fibre de carbone subit une première perte de masse d'environ 1,64% à partir de 250 °C (T_0) jusqu'à 375 °C (T_1) et la courbe TG se stabilise de nouveau jusqu'à ce que la température soit supérieure à 856 °C (T_2). Cette première perte de masse correspond en effet à une élimination des matières organiques volatiles (e.g. l'ensimage) contenue dans la fibre de carbone. On note également que sa valeur est proche de 1,3% qui est le pourcentage massique de l'ensimage époxyde contenu dans la fibre IMS60. Apparemment, la fibre est thermiquement stable jusqu'à 800 °C, ce qui est cohérent avec la description dans la fiche technique. Au-delà de cette température, la fibre commence à se décomposer. En pyrolyse, la même allure de courbe TG a été obtenue avant la décomposition de la fibre de carbone : une perte de masse due à la décomposition de l'ensimage plastique (< 2%). On peut considérer alors le taux d'ensimage de la fibre IMS60 est autour de 1,7%. Une thermolyse à basse température (< 800 °C) des fibres de carbone vierges conduit aux fibres de carbone désensimées. On remarque qu'en vapo-thermolyse, la réaction avec la vapeur surchauffée entraîne une décomposition de la fibre suivant une cinétique nettement supérieure à celle observée en pyrolyse, à partir d'une température au-dessus de 850 °C.

III.2.1.2 ATG des résines polymérisées

L'intérêt de ces analyses se porte sur le comportement en température de la matrice de résine seule en supposant que le mécanisme de dégradation ne soit pas forcément identique avec la présence du renfort et de l'interface renfort/matrice dans le cas des composites.

III.2.1.2.1 Résine RTM6 polymérisée

Les courbes TG de la résine époxy RTM6 réticulée en vapo-thermolyse et en pyrolyse sont présentées dans la figure 3.2 ($5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

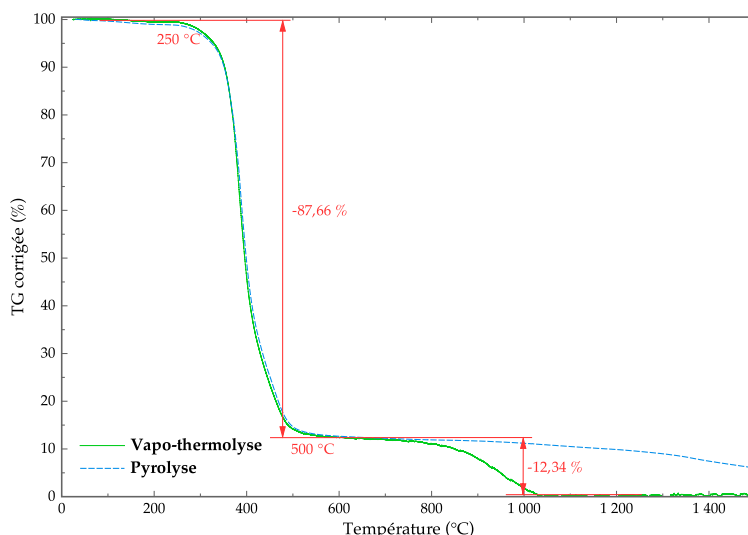


Figure 3.2 - Thermogravimétrie dynamique de la résine RTM6 polymérisée

Dans les deux cas, la résine RTM6 polymérisée se dégrade sous l'effet thermique exactement de la même manière de 250 °C à 500 °C. Une perte de masse d'environ 87,7% a été observée. Cette première phase de dégradation peut être considérée comme plutôt « pyrolytique » : il s'agit en effet d'une carbonisation de la partie organique du matériau. En revanche, une gazéification complète a eu lieu dans le cas de la vapo-thermolyse à haute température, ce qui n'est pas le cas en pyrolyse, car le char ou le brai issu de la pyrolyse reste thermiquement stable sous l'atmosphère inerte. Cette deuxième phase de dégradation pourrait être alors considérée comme l'élimination des résidus carboniques formés pendant la phase précédente par la vapeur d'eau surchauffée. On peut considérer qu'une température de 500 °C est nécessaire pour dégrader la plupart de la matrice.

III.2.1.2.2 Résine SR1710 polymérisée

La résine SR1710 réticulée a été également analysée par la thermogravimétrie dynamique à une vitesse de chauffe de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (cf. figure 3.3). Différente que celles de la dégradation de la résine RTM6, les courbes de perte de masse ont une allure identique (commencent à 250 °C et se finissent vers 550 °C) en vapo-thermolyse et en pyrolyse. Néanmoins, la perte de masse apparaît de plus en plus importante vers la fin de la dégradation en vapo-thermolyse tandis que celle en pyrolyse reste presque inchangée. On peut très bien imaginer qu'en vapo-thermolyse le début de la phase d'élimination du char se superpose avec la fin de la phase « pyrolytique ». Cette hypothèse pourrait être justifiée par le fait que la résine SR1710, en raison de sa structure polymérique, a non seulement une température de service moins élevée, mais aussi un rendement du char plus faible durant la montée en température (environ 7%) par rapport à la résine RTM6.

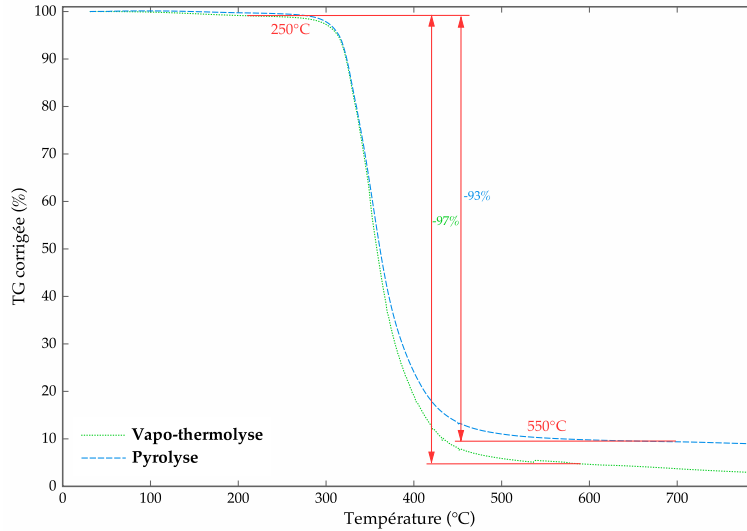


Figure 3.3 - Thermogravimétrie dynamique de la résine SR1710 polymérisée en vapo-thermolysé

III.2.1.3 ATG des composites

En ce qui concerne les composites, la figure 3.4 montre les courbes TG de chaque échantillon de composite en vapo-thermolysé :

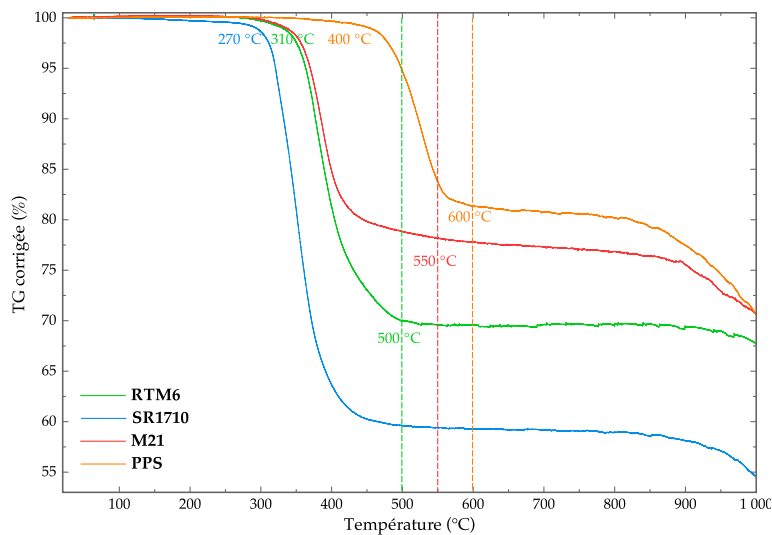


Figure 3.4 - Thermogravimétrie dynamique des composites en vapo-thermolysé

On constate que les différents composites ont des températures initiales de dégradation différentes, tout dépend de la nature de la matrice de résine employée. Les gammes de température de dégradation des composites sont listées dans le tableau 3.1. On rappelle que la température initiale est définie comme la plus basse température à laquelle le début de la perte de masse peut être détecté (où la variation de masse $> 0,5\%$) ; la température finale est définie comme la température à laquelle la variation de la masse se termine ($< 0,5\%$). La différence entre les deux nous donne ce qu'on appelle l'intervalle de réaction. Les principales pertes de masse correspondent aux dégradations de la partie polymérique des composites. Cependant, les valeurs de perte de masse ne sont pas tout à fait égales aux pourcentages initiaux des résines utilisées lors de la fabrication à cause de la forte non-homogénéité des échantillons à cette échelle. La matrice époxyde du composite SR1710, polymérisée à basse température ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$), se dégrade facilement à partir de $270\text{ }^{\circ}\text{C}$. La matrice du composite RTM6, réticulée à une plus haute température ($180\text{ }^{\circ}\text{C}$), ainsi que celle du composite M21, se dégradent plus tard aux environs de $310\text{ }^{\circ}\text{C}$. En effet, la structure de la résine

époxyde dans le système RTM6 est très proche de celle du M21. Or, les agents thermoplastiques de haute fusion et le durcisseur sulfoné incorporés à la matrice du composite M21 font que la dégradation du polymère se termine à une température un peu plus haute (550 °C) que celle du SR1710 (500 °C). Alors que le composite Pi-Preg, de par la nature thermiquement résistante de sa matrice en PPS, se dégrade à très haute température (400-600 °C).

Tableau 3.1 - Intervalle de réaction des composites

Composite	T _i (°C)	T _f (°C)	Perte de masse (%)	Résine utilisée dans la fabrication (%)
RTM6	310	500	-30.6%	30-35%
SR1710	270	500	-40.6%	40-45%
M21	310	550	-22.4%	25-30 %
PPS	400	600	-18.8%	20-25 %

Bien que chaque matrice de résine résiste différemment aux effets thermiques, la décomposition des fibres de carbone contenues dans tous les quatre composites débute à environ 850 °C, similaire à la température identifiée précédemment dans la vapo-thermolysse des fibres IMS60. La comparaison entre la vapo-thermolysse et la pyrolyse des composites sera discutée dans la partie d'étude cinétique (cf. § III.3).

III.2.2 Détermination de la chaleur de réaction durant la dégradation des composites par DSC

La nature thermique de la réaction (exothermique ou endothermique) pourrait être extrêmement importante pour maîtriser la température du procédé. Pour cela, les analyses calorifiques différentielles (à 10 °C.min⁻¹) ont été effectuées sur les quatre composites (la masse d'échantillons est fixée à 20 mg) à l'échelle laboratoire afin de déterminer l'exothermicité/endothermicité de la dégradation de ces matrices polymérique. On remarque que seuls les résultats en pyrolyse sont présentés, car en vapo-thermolysse, les signaux du flux sont fortement perturbés par la vapeur d'eau et non-interprétables. Les flux de chaleur enregistrés durant les pyrolyses des résines sont présentés dans les figures 3.5-8. Ces données sont utilisées plus tard dans la modélisation numérique de la dégradation du composite (cf. § V.1.2.2).

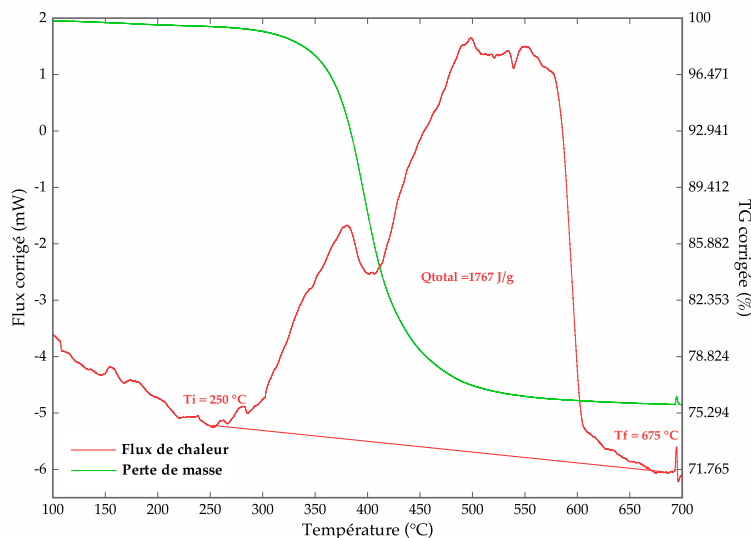


Figure 3.5 - DSC du composite RTM6 en pyrolyse à 10 °C.min⁻¹

La réaction de dégradation de la matrice époxyde du composite RTM6 apparaît fortement exothermique. Deux pics exothermiques ont été identifiés durant la dégradation : le premier a eu lieu à partir de 250 °C et s'étale vers 400 °C, suivi par le deuxième qui apparaît plus important et se termine à 675 °C vers la fin de la dégradation.

Le premier pic est lié à la réaction de dégradation de la matrice (solide) tandis que le deuxième est supposé correspondre aux réactions secondaires aux interphases, car seule une faible perte de masse se produit. Le flux total dégagé de la réaction est environ $1\,767\text{ kJ.kg}^{-1}$.

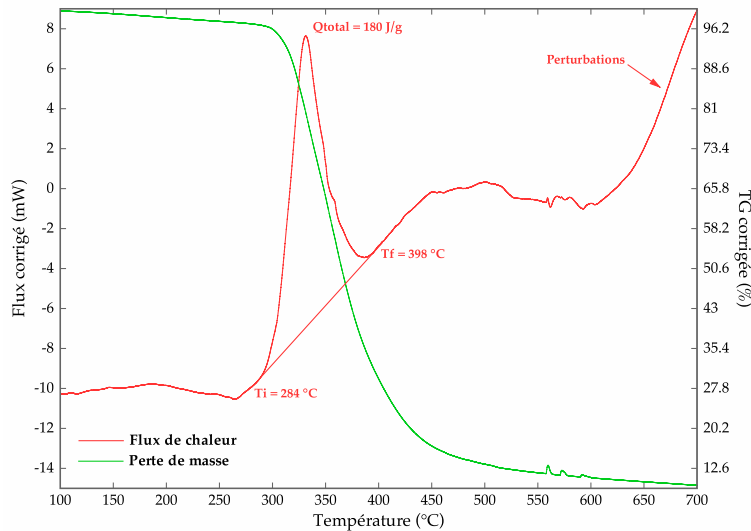


Figure 3.6 - DSC du composite SR1710 en pyrolyse à $10\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$

La dégradation de la matrice époxyde du composite SR1710 ne donne qu'un seul pic exothermique. De plus, le flux apparaît beaucoup moins important que celui issu de la dégradation du composite RTM6. Il est de l'ordre de 180 kJ.kg^{-1} .

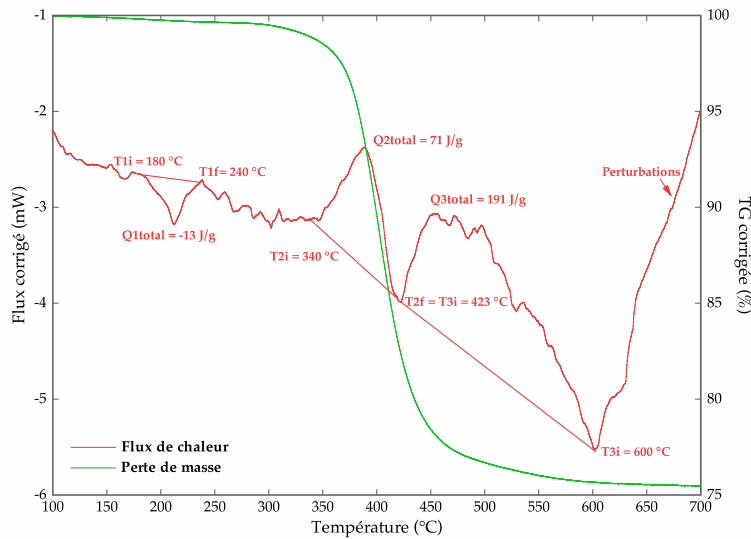


Figure 3.7 - DSC du composite M21 en pyrolyse à $10\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$

Concernant le composite M21, sa dégradation semble plus complexe. Un très petit pic endothermique (-13 kJ.kg^{-1}) a été identifié entre $180\text{ }^\circ\text{C}$ et $240\text{ }^\circ\text{C}$. Ceci probablement correspond à la fusion des matières thermoplastiques incorporées dans la matrice (et/ou à l'évaporation des matières des réactifs restant). Ensuite, la destruction de la matrice est exothermique et, de la même façon que celle du composite RTM6, donne deux pics exothermiques distincts. On peut en déduire que ce phénomène est probablement lié à la composition initiale de la matrice. Toutefois, les deux flux exothermiques sont beaucoup plus faibles que dans le cas du RTM6, respectivement 70 et 190 kJ.kg^{-1} .

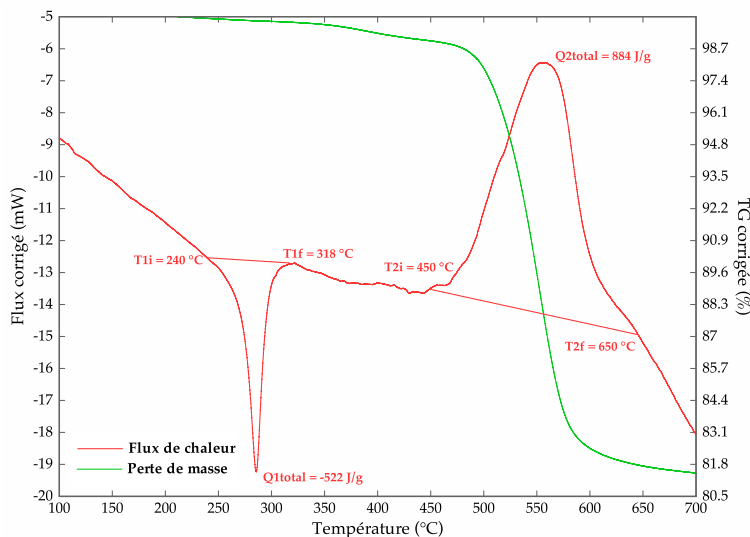


Figure 3.8 - DSC du composite Pi-Preg en pyrolyse à 10 °C.min⁻¹

Finalement, la matrice du composite Pi-Preg en PPS se dégrade de façon similaire à celle du composite M21. Le premier pic endothermique correspond bien à la fusion des polyphénylènes sulfide dont le point de fusion est autour de 280 °C. Lorsque la température dépasse 450 °C, la réaction fortement exothermique de dégradation a lieu jusqu'à 650 °C. Les deux flux sont relativement importants, respectivement -522 et 884 kJ.kg⁻¹.

III.2.3 Analyse élémentaire CHNS des échantillons RTM6

La thermogravimétrie de la fibre de carbone IMS60 a été complétée par une analyse élémentaire (CHNS) sur les fibres neuves initiales et les résidus du composite RTM6 issus de l'ATG (à 5 °C.min⁻¹) par un analyseur CHNS (Thermo Scientific® FLASH 2000). À titre de référence, la résine RTM6 réticulée ainsi que le composite RTM6 sont aussi analysés. Les résultats de cette analyse sont présentés dans le tableau 3.2 où chaque valeur est la moyenne des trois essais sur le même échantillon. La colonne « O et al. (%) » indique le pourcentage massique des éléments non détectés par l'analyseur en calculant la différence entre 100% et la somme des pourcentages des éléments C, H, N et S. La teneur d'un élément peut augmenter à cause de la diminution de celle d'un autre et réciproquement. Apparemment, la fibre de carbone neuve ensimée ne contient pas ou très peu d'hydrogène. Le pourcentage de carbone est en accord avec l'indication donnée par la fiche technique : supérieure à 95%. La présence minoritaire de l'élément N dans la fibre de carbone provient notamment du précurseur de la synthèse, polyacrylonitrile. Il reste environ 1,7% de masse de fibre de carbone composé des éléments autres que N, C, H et S : on peut envisager qu'il s'agit principalement de l'oxygène issu de l'ensimage époxyde.

Tableau 3.2 - Analyse élémentaire des échantillons RTM6 (% en masse)

Nom d'échantillon	Type de l'ATG	Température finale en TG (°C)	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O et al. (%)
Fibre IMS60 neuve	Non concerné.	Non concerné.	2,57 ±0,02	95,7 ±0,3	< 100ppm	< 100ppm	1,7 ±0,3
Résine RTM6 durcie	Non concerné.	Non concerné.	8,12 ±0,02	75,2 ±0,3	8,71 ±0,02	< 100ppm	5,3 ±0,4
Composite RTM6 initial	Non concerné.	Non concerné.	6,11 ±0,02	85,0 ±0,3	5,65 ±0,02	< 100ppm	3,2 ±0,4
		400	3,23 ±0,02	93,2 ±0,3	931ppm ±10	< 100ppm	3,5 ±0,3
	Vapo-thermolyse	500	2,54 ±0,02	97,2 ±0,3	< 100ppm	< 100ppm	0,3 ±0,3

Tableau 3.2 - Analyse élémentaire des échantillons RTM6 (% en masse)

Nom d'échantillon	Type de l'ATG	Température finale en TG (°C)	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O et al. (%)
Résidu issu de l'ATG du composite RTM6		600	2,11 ±0,02	74,6 ±0,3	< 100ppm	< 100ppm	23.3 ±0,3
		400	2,82 ±0,02	92,8 ±0,3	0,20 ±0,01	< 100ppm	4,2 ±0,3
	Pyrolyse	500	2,14 ±0,02	89,1 ±0,3	175ppm ±10	< 100ppm	8,7 ±0,3
		600	2,11 ±0,02	65,8 ±0,3	103ppm ±10	< 100ppm	32.1 ±0,3

La résine RTM6 polymérisée contient moins de carbone, mais plus d'azote que la fibre de carbone. Logiquement, le rapport du pourcentage de l'azote sur celui de l'hydrogène est proche de 28/30. En effet, si l'on regarde les formules de la résine époxyde et ses durcisseurs [cf. § II.1.2.1], ils contiennent tous 2 atomes d'azote et 30 atomes d'hydrogène. De plus, on peut déduire le ratio époxy/durcisseur en supposant que la résine est constituée de x moles d'époxy et y moles d'amine. Et on trouve que $x/y \cong 17/100$, ce qui équivaut à 23% de composant époxyde en masse dans le système RTM6. Si cette estimation est correcte, on doit retrouver un pourcentage d'élément oxygène d'environ 2,7%. Il reste alors encore 2,6% (5,3 - 2,7) d'autres éléments, y compris l'oxygène dans la résine RTM6. Concernant les résultats de l'analyse élémentaire sur le composite, la teneur en azote reste toujours supérieure à celle de fibre de carbone seule grâce au fait que la résine seule contient deux fois plus d'azote par rapport à la fibre neuve. Celle-ci peut être utilisée pour indiquer l'existence de traces de résine époxyde dans les résidus solides récupérés de l'ATG, de même pour la teneur en hydrogène et celle en oxygène et d'autres éléments.

Les résultats de l'analyse sur les résidus (ou les fibres sans ou avec les traces de résine) récupérés, soit de la vapo-thermolyse, soit de la pyrolyse, sous différents régimes de température, nous indiquent assez clairement une variation de la composition des résidus en changeant la température à laquelle les traitements thermiques s'arrêtent. Plus la température finale de l'ATG est élevée (ou la durée de traitement est longue), plus la teneur en azote (ou en hydrogène) de l'échantillon diminue, signifiant une réduction de la teneur en résine. Dans les cas où les analyses thermiques s'achèvent à 400 °C, les teneurs en azote restent légèrement supérieures à celle de la fibre neuve, ce qui veut dire que la dégradation de résine est encore incomplète. D'ailleurs, les teneurs en carbone inférieures à 95% vérifient bien cette hypothèse. Lorsque les échantillons de composite sont chauffés jusqu'à 600 °C, les teneurs en azote chutent à une valeur inférieure à celle de fibre neuve. La dégradation de la résine peut-être considérée comme complète. Toutefois, les teneurs en carbone sont réduites de plus de 20% et les teneurs en oxygène ou d'autres éléments montent à une valeur au-delà de 20%. Les fibres de carbone récupérées ont subi probablement une forte oxydation ou encore une dégradation grave. Afin de minimiser la dégradation des fibres, la température de thermolyse devra être inférieure à 600 °C.

La différence entre les deux types de traitements thermiques se situe lorsque la température finale de l'ATG est fixée à 500 °C. Cette différence subtile est moins remarquable, mais non-négligeable. Il semble que dans le cas d'une pyrolyse, une « oxydation » plus importante ait lieu vu que la teneur en carbone descend de 93% à 89% et la teneur en oxygène (et d'autres éléments) augmente vivement. Tandis qu'en vapo-thermolyse, cette valeur s'accroît de 93% à 97% et la teneur en oxygène (et d'autres éléments) devient proche de 0%. On note que les fibres récupérées de la vapo-thermolyse avec une température finale de 500 °C ont une composition élémentaire la plus proche de celle de fibre IMS60 neuve. La diminution en pourcentage de l'oxygène et al. est probablement liée à la gazéification de l'ensimage par la vapeur d'eau. Afin de récupérer les fibres de carbone « propres » en dégradant complètement la matrice époxyde, la température appropriée de la vapo-thermolyse devra se situer entre 400 °C et 600 °C.

III.2.4 Caractérisation des surfaces des échantillons RTM6 par XPS

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS ou l'ESCA) est une technique de surface qui consiste, lorsqu'un échantillon de matière est irradié par des rayons X, à analyser les spectres caractéristiques que forment les photoélectrons qui sont alors émis à sa surface avec les profondeurs moyennes d'analyse dont l'ordre de grandeur est pris égal à 2-3 nm. En fait, elle s'est imposée comme l'analyse élémentaire quantitative de surface qui permet d'identifier directement les liaisons chimiques à la surface des fibres récupérées et à la fois de compléter l'analyse élémentaire de volume CHNS. Les échantillons de fibres de carbone IMS60 vierges, ceux issus de la vapo-thermolyse en ATG, la résine RTM6 réticulée et le composite RTM6 ont été analysés par un appareil K-Alpha de Thermo Scientific® au laboratoire CIRIMAT (Centre Interuniversitaire de Recherche Ingénierie Matériaux) chez

l'ENSIACET à Toulouse (École Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques Et Technologiques). La source d'excitation est une raie Al K α à 1486,6 eV monochromatique et micro-focalisée. La surface analysée étant de 400 \times 400 (en μm), les mesures reproductibles réalisées sont données avec une incertitude relative maximale de $\pm 15\%$ et la limite de détection est d'environ 0,5% atomique. L'ensemble des résultats est présenté dans le tableau 3.3 en sachant que les rapports atomiques sont normalisés à 100% par rapport aux éléments détectés. Toutefois, l'élément hydrogène est non-mesurable par XPS et n'est pas inclus dans les quantifications.

Tableau 3.3 - Analyse XPS des échantillons RTM6 (% atomique)

Nom d'échantillon	C1s (%)					O1s (%)		N1s (%)	Na1s (%)	Zn2p 3 (%)	Si2p (%)	O/C
	C-C, C-H	C-O, CN...	C=O	R-O-C=O	Liaison π	O-C, R-O-C=O, O=CN	R-O-C=O					
Fibre IMS60 vierge (ensimée)	82 \pm 5,0					15 \pm 2,3		2 \pm 0,3	-	trace	trace	0,18
	57 \pm 5,0	20 \pm 3,0	2 \pm 3,0	1 \pm 0,2	2 \pm 0,2	14 \pm 2,1	1 \pm 0,2					
Résidu RTM6 (vapo-thermolyse en TG jusqu'à 500 °C)	82 \pm 5,0					15 \pm 2,3		2 \pm 0,4	trace	-	-	0,19
	59 \pm 5,0	14 \pm 2,0	5 \pm 0,7	4 \pm 0,6	-	11 \pm 1,6	4 \pm 0,7					
Résine RTM6 durcie	89 \pm 5,0					9 \pm 1,3		2 \pm 0,3	-	-	trace	0,09
	74 \pm 5,0	10 \pm 1,5	3 \pm 0,5	2 \pm 0,2	-	8 \pm 1,3	1 \pm 0,2					

La surface de la fibre C IMS60 ensimée contient environ 82% de carbone (78% en masse), 15% d'oxygène (19% en masse) et 2% d'azote (2,5% en masse). Ce résultat différent de celui de l'analyse CHNS démontre bien que la fibre de carbone est beaucoup plus riche en oxygène en surface qu'en profondeur. Cet enrichissement en oxygène est en fait dû à l'utilisation de l'ensimage époxyde. Ici, la teneur en azote n'a pas trop d'importance. Les traces de contamination de zinc et de silice ont été identifiées pourtant avec des valeurs autour de la limite de détection de l'appareil. Par ailleurs, la surface de résine époxyde durcie ne contient étonnamment que 9% de l'atome oxygène, moins que celle de la fibre vierge. Par rapport à la fibre vierge, les fibres de carbone récupérées de la vapo-thermolyse ($T_{\text{max}} = 500 \text{ °C}$) en ATG ont une surface de composition élémentaire presque identique. La quantification des liaisons chimiques montre également que les fibres traitées ont une distribution des groupes fonctionnels parfaitement similaires de la fibre vierge (cf. figure 3.9).

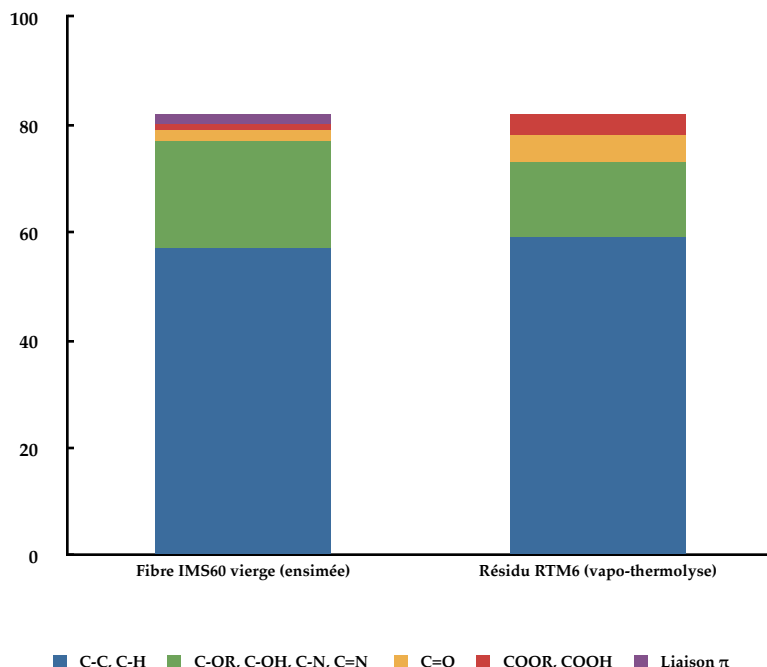


Figure 3.9 - Compositions relatives (% atomique) des groupes fonctionnels

La concentration des carbones aliphatiques à la surface des fibres récupérées est un peu supérieure (2%) à celle pour les fibres vierges. Or, la concentration des carbones hydroxylés, éther-oxydés ou azotés est réduite de 6% alors que celle du groupe carbonyle ainsi que celle du groupe carboxylé ou de fonction ester s'accroissent de 3% pour les fibres traitées comparées avec la surface des fibres vierges. On note que la concentration des oxygènes du groupement carbonyle (C=O) des fonctions carboxylées ou esters a augmentée également de 3% pour les fibres récupérées. On peut très bien envisager un scénario où les liaisons C-OH sont oxydées pour former les carbonyles ou/et sont transformés en esters par estérification. La présence de la liaison π (2%) représente vraisemblablement certaines structures aromatiques à la surface de la fibre vierge. Ces liaisons insaturées ne sont pas présentes à la surface des fibres récupérées, ce qui traduirait une réduction/hydrogénation de structures aromatiques et pourrait expliquer l'augmentation de la concentration des carbones aliphatiques. Dans le cas des fibres récupérées, le ratio O/C en surface est légèrement supérieur, ce qui suppose de nouveau une faible oxydation. Globalement, tous les résultats sont très cohérents avec ces hypothèses.

III.3 Étude cinétique de la dégradation thermique des polymères réticulés par ATG

Afin d'étudier les influences des différentes conditions expérimentales sur la vitesse de la réaction de dégradation thermique des polymères, une étude cinétique a été réalisée. Les quatre composites RTM6, SR1710, M21 et Pi-Preg ont été analysés par l'ATG en vapo-thermolyse ainsi qu'en pyrolyse sous azote. Pour chaque des quatre composites, les échantillons sont chauffés de la température ambiante jusqu'à 700 °C avec quatre différentes vitesses de montée en température β , respectivement : 1, 5, 10, et 20 °C.min⁻¹. Les courbes de TG enregistrées et celles de DTG calculées ont été utilisées pour étudier la cinétique de la réaction thermo-chimique globale durant les thermolyses.

L'hypothèse fondamentale de cette étude suppose qu'en condition non-isotherme (TG dynamique), la dégradation thermique de la matrice polymérique, étant une réaction hétérogène de l'état solide avec une seule étape, s'exprime par :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = Af(\alpha) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

où α est le taux de conversion, défini par le rapport de la perte de masse à un moment t sur la perte de masse totale (de la première phase de dégradation) ; β la vitesse de chauffe ; A le facteur pré-exponentiel ; $f(\alpha)$ le modèle de la

réaction (ou la fonction différentielle de conversion) ; E l'énergie d'activation et R la constante universelle des gaz parfaits ; en effet, la constante de vitesse de la réaction, k , dépendante de la température, est décrite par la loi d'Arrhénius [E. Brown et al., 1980] :

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

Ainsi, la détermination des paramètres cinétiques, notamment de l'énergie d'activation de la dégradation thermique de la matrice polymérique est possible à partir de données thermogravimétriques en conditions dynamiques.

III.3.1 Méthode de Kissinger

La méthode de Kissinger est préconisée par ASTM International pour prédire l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel de la dégradation thermique des matériaux thermiquement instables. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet de déterminer l'énergie d'activation sans besoin de connaître précisément le mécanisme de la réaction (ou la fonction différentielle de conversion) en utilisant l'équation suivante :

$$E = -R \frac{d(\ln(\beta / T_m^2))}{d(T_m^{-1})}$$

où T_m est la température correspondante au point d'inflexion de la courbe TG où la vitesse de réaction atteint son maximum. L'énergie d'activation E est déterminée en traçant la régression linéaire de $\ln(\beta/T_m^2)$ en fonction de T_m^{-1} . Il a été montré que, quel que soit le mécanisme de réaction, l'erreur de la valeur de l'énergie d'activation déduite est inférieure à 5%, à condition que $E/R > 10$ [Criado et Ortega, 1986].

III.3.2 Méthode IKP

La méthode IKP (Invariant Kinetic Parameters), proposée par Lesnikovich et Levchik [1985], permet non seulement de déterminer les paramètres cinétiques, mais aussi de discriminer les modèles cinétiques parmi les modèles considérés. Cette méthode est basée sur l'observation que la même courbe TG expérimentale peut être plus ou moins correctement décrite par plusieurs fonctions de conversion différentes. De plus, les valeurs des paramètres cinétiques obtenues pour les différentes formes de $f(\alpha)$, peuvent être corrélées par un effet de compensation apparent :

$$\ln A = \alpha^* + \beta^* E$$

où α^* et β^* sont constants (les paramètres de l'effet de compensation).

Afin d'appliquer la méthode pour une réaction hétérogène donnée, les courbes TG enregistrées avec différentes vitesses de chauffe sont utilisées. Une liste de fonctions de conversion est également proposée (cf. annexe C). Pour chaque vitesse de chauffe, β_v ($v = 1, 2, 3, \dots$), on détermine les couples (A_{vj}, E_{vj}) qui sont caractéristiques de chaque fonction de conversion, $f_j(\alpha)$ ($j = 1, 2, 3, \dots$), par un calcul intégral (ou différentiel). Dans notre étude, la méthode de Coats et Redfern [1964] est utilisée pour obtenir l'équation suivante :

$$\log\left(\frac{g_j(\alpha_{iv})}{T_{iv}^2}\right) = \log\left(\frac{A_{jv} R}{\beta_v E_{jv}}\right) - \frac{E_{jv}}{2, 3 RT_{iv}}$$

avec $g(\alpha)$ la forme intégrale de la fonction de conversion :

$$g_j(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f_j(\alpha)}$$

L'évolution de $\log(g(\alpha)/T^2)$ en fonction de T^{-1} pour une forme analytique de $f(\alpha)$ donnée doit être une ligne droite dont la pente vaut $-E/R$ et l'ordonnée à l'origine $\log(AR/\beta E)$.

Grâce à la relation de l'effet de compensation apparent, les paramètres de compensation (α_v^* , β_v^*) sont déterminées pour chaque vitesse de chauffe. Le point d'intersection des lignes droites $\ln A_v$ vs E_v pour les différentes vitesses de chauffe nous donnent les vraies valeurs de A et E . Ceux sont ce que Lesnikovich et Levchik appellent les paramètres d'activation invariants (A_{inv} , E_{inv}). Certaines variations des conditions expérimentales nous donnent plutôt une zone d'intersection. Pour cette raison, l'évaluation des paramètres d'activation invariants est effectuée en utilisant la relation :

$$\ln A_{inv} = \alpha_v^* + \beta_v^* E_{inv}$$

qui conduit à la corrélation finale :

$$\alpha_v^* = \ln A_{inv} - \beta_v^* E_{inv}$$

où les paramètres d'activation invariants sont évalués en traçant la régression linéaire de α_v^* vs β_v^* . Les relativement hautes déviations standards de α_v^* peuvent induire des erreurs plus ou moins importantes dans l'évaluation de $\ln A_{inv}$, alors qu'une petite erreur de l'évaluation de l'énergie d'activation E est envisageable.

III.3.3 Évaluation des paramètres cinétiques

Afin d'appliquer la méthode de Kissinger et celle de IKP, les analyses thermogravimétriques dynamiques ont été réalisées à quatre vitesses de chauffe différentes (1, 5, 10 et 20 °C.min⁻¹) en vapo-thermolyse et en pyrolyse. Il a été observé que, quelle que soit l'ambiance (humide ou inerte) de l'analyse, la température T_m (à laquelle on obtient la vitesse maximale de perte de masse dTG_{max}) ainsi que la vitesse de perte de masse augmentent avec la vitesse de chauffe (cf. figures 3.10-13).

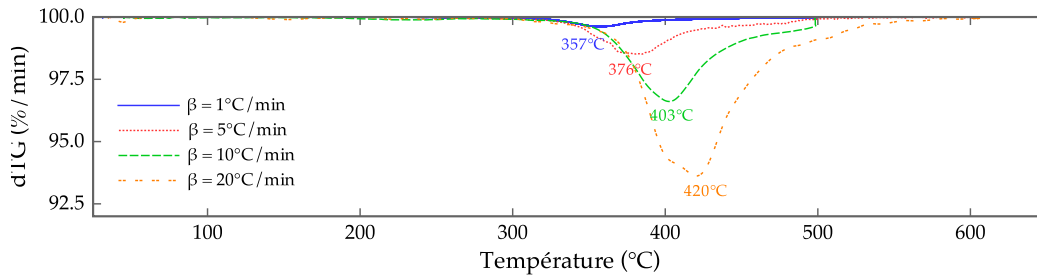


Figure 3.10 - dTG (la vitesse de perte de masse) du composite RTM6 en fonction de la température

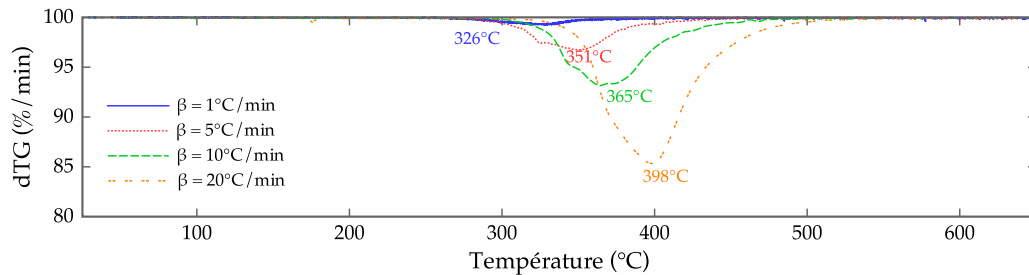


Figure 3.11 - dTG (la vitesse de perte de masse) du composite SR1710 en fonction de la température

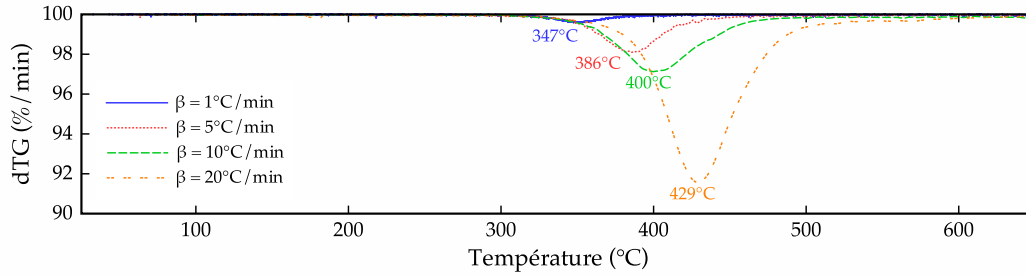


Figure 3.12 - dTG (la vitesse de perte de masse) du composite M21 en fonction de la température

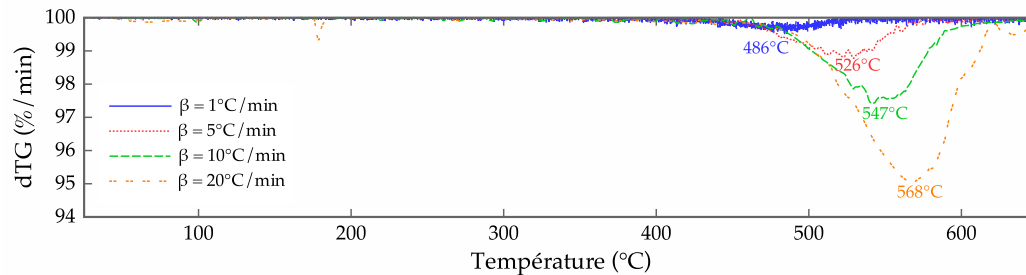


Figure 3.13 - dTG (la vitesse de perte de masse) du composite Pi-Preg en fonction de la température

Les intervalles de température de dégradation des différents échantillons composites indiquent les différentes résistances thermiques de leurs matrices polymériques (cf. tableau 3.4) :

Tableau 3.4 - Intervalles extrêmes de température de dégradation des 4 composites (°C)

Échantillon	Température initiale	Température finale
Composite RTM6	300	550
Composite SR1710	300	500
Composite M21	300	550
Composite Pi-Preg	420	> 600

Quelque soit la vitesse de chauffe, l'intervalle de température de dégradation de la matrice du composite RTM6 est très similaire à celle du composite M21 : de 300 à 550 °C. Ceci est très probablement lié à leurs compositions chimiques ressemblantes (cf. § II.1.2) et au fait que les résines RTM6 et M21 sont toutes fabriquées par Hexcel. La matrice du composite SR1710 se dégrade complètement à une température moins élevée par rapport aux autres. La matrice à base de PPS (composite Pi-Preg) est thermiquement la plus résistante parmi les résines étudiées : de 420 à > 600 °C. Cette observation nous confirme encore une fois notre hypothèse de départ sur la résistance des différentes résines (cf. § II.1.2). Si l'on classe les quatre composites selon les résistances thermiques de leurs matrices dans l'ordre décroissant, on a : PiPreg (polyphénylène sulfide, très riche en aromatiques) > M21, RTM6 (époxyde, riche en aromatiques) > SR1710 (époxyde, moins riche en aromatiques). Nous pouvons dire que nous retrouvons ici un résultat par ailleurs bien connu, soit la stabilité importante des structures aromatiques ou « résonnantes », par rapport aux structures aliphatiques équivalentes (énergie de résonance liée à l'effet de conjugaison de liaisons π délocalisées).

Les valeurs de l'énergie d'activation sont évaluées par la méthode de Kissinger en traçant la fonction $\ln(\beta/T_m^2) = f(T_m^{-1})$ (cf. figure 3.14) pour les quatre composites. Ces valeurs sont comparées ensuite avec celles obtenues en appliquant la méthode IKP (cf. figure 3.15) qui estime non seulement la valeur de l'énergie d'activation invariante E_{inv} , mais aussi celle du facteur exponentiel A_{inv} (cf. tableau 3.5).

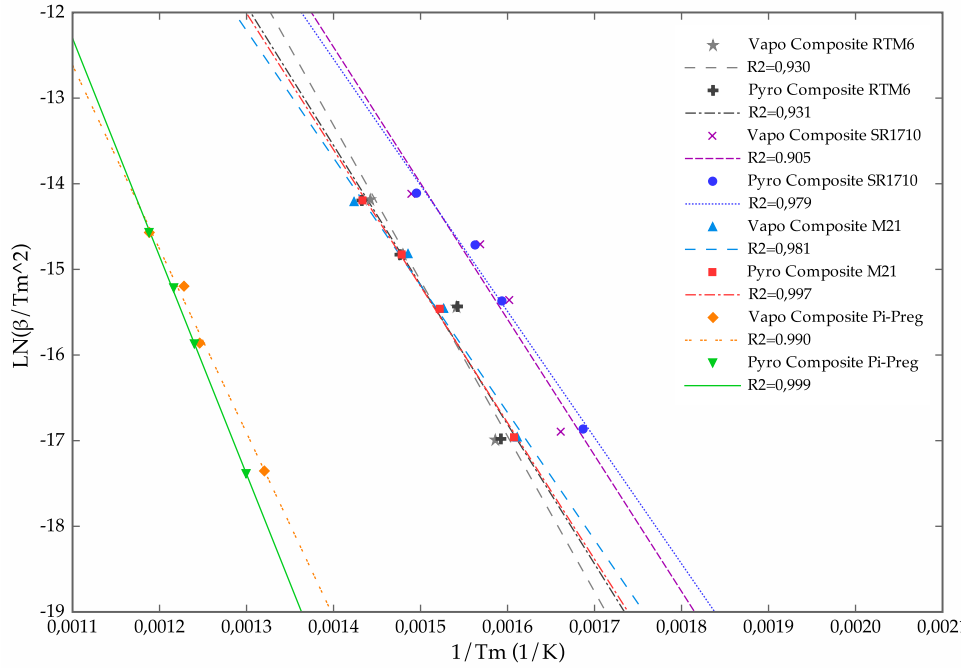


Figure 3.14 - $\ln(\beta/T_m^2) = f(T_m^{-1})$ pour les quatre composites (méthode de Kissinger)

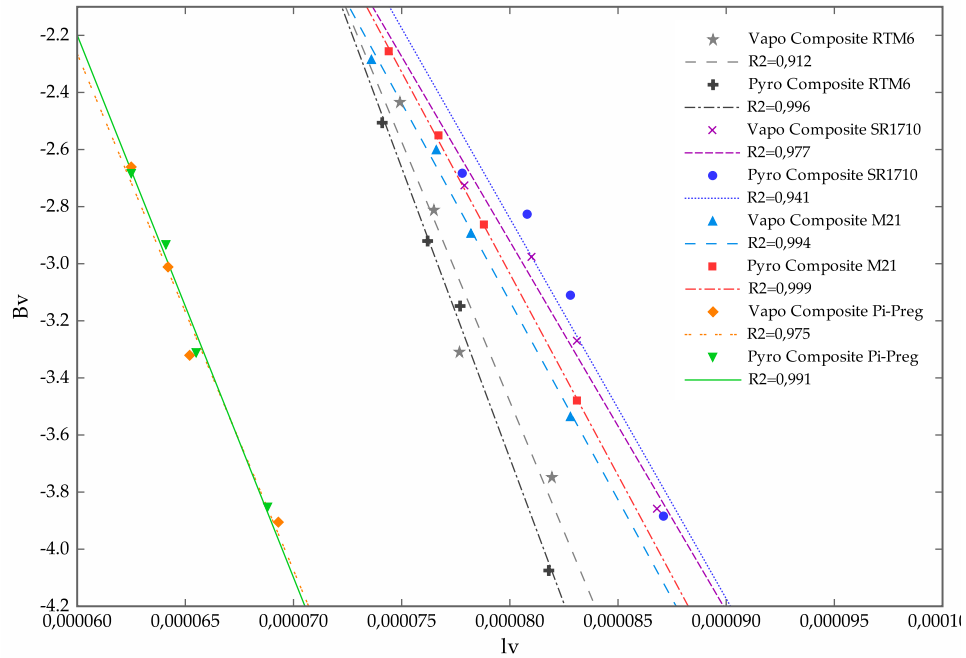


Figure 3.15 - $B_v = \log A_{inv} - I_v E_{inv}$ pour les quatre composites (méthode IKP) avec B_v et I_v (ou a_v^* et β_v^*) les paramètres déduits de la linéarité de l'effet de compensation à chaque vitesse de chauffe β_v (ne pas confondre avec β_v^*)

Tableau 3.5 - Estimation de l'énergie d'activation E et du facteur exponentiel A

		RTM6	SR1710	M21	Pi-Preg
<i>Méthode de Kissinger</i>					
Vapo-thermolyse	E (kJ.mole ⁻¹)	151 ±29	122 ±3	124 ±12	178 ±12
Pyrolyse	E (kJ.mole ⁻¹)	135 ±26	132 ±12	133 ±5	212 ±4
<i>Méthode IKP</i>					
Vapo-thermolyse	E (kJ.mole ⁻¹)	182 ±40	129 ±14	139 ±7	181 ±20
	A (sans unité)	5.0E+11	2.3E+07	9.6E+07	3.3E+08
Pyrolyse	E (kJ.mole ⁻¹)	204 ±10	133 ±24	141 ±3	190 ±13
	A (sans unité)	4.3E+12	6.2E+07	1.8E+08	1.4E+09

Les résultats obtenus par les deux méthodes sont relativement cohérents avec un écart inférieur à 5% entre eux sauf dans le cas du RTM6. Les valeurs de l'énergie d'activation estimées en vapo-thermolyse sont dans la plupart des cas systématiquement inférieures à celles en pyrolyse. Les différences restent faibles prenant compte des erreurs type des mesures non-négligeables. On peut considérer que la dégradation principale de la matrice se déroule à peu près de la même manière quelque soit l'environnement gazeux. Ainsi, cette phase de dégradation peut être considérée comme « pyrolytique ». Néanmoins, un faible effet catalytique de la vapeur d'eau est bien présent.

III.3.4 Détermination du modèle cinétique le plus probable

Afin de déterminer le modèle cinétique le plus probable, la somme des carrés résiduelle est calculée pour chaque $f_j(\alpha)$ et pour chaque vitesse de chauffe β_v de manière suivante :

$$(n-1) S_{jv}^2 = \sum_{i=1}^n \left| \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{iv} - \frac{A_{inv}}{\beta_v} \exp \left(-\frac{E_{inv}}{RT_{iv}} \right) f_j(\alpha) \right|^2$$

Le modèle qui ajuste au mieux les données expérimentales est par conséquent indiqué par le minimum des valeurs moyennes de S_{jv} (p le nombre des vitesses de chauffe différentes):

$$\bar{S}_j = \frac{1}{p} \sum_{v=1}^p S_{jv}$$

L'annexe D regroupe les valeurs moyennes de S_j déterminées pour chaque fonction cinétique j sous azote et sous vapeur d'eau pour chaque matrice de résine (avec le minimum en rouge). Les fonctions cinétiques les plus probables identifiées pour chaque matrice du composite sont listées dans le tableau 3.6. On remarque que pour l'ensemble des cas, les fonctions cinétiques identifiées en pyrolyse et en vapo-thermolyse sont toujours les mêmes. Ceci nous confirme encore une fois que le mécanisme de la perte de masse principale dépend peu de l'environnement gazeux.

Tableau 3.6 - Les fonctions cinétiques les plus probables de la perte de masse principale des 4 composites

	RTM6	SR1710	M21	Pi-Preg
$f(\alpha)$ la plus probable	S5	S10	S6	S10
Description du mécanisme	Nucléation aléatoire : 1er ordre	Diffusion en 2-D, symétrie cylindrique	Réaction d'interphase : 1er ordre, symétrie plane	Diffusion en 2-D, symétrie cylindrique

Selon la méthode IKP, la dégradation majeure de la matrice du composite SR1710 et de celle du composite Pi-Preg suit une loi de diffusion en 2-D (symétrie plane). Dans un modèle cinétique de la réaction contrôlée par diffusion, la valeur de $f(\alpha)$ diminue avec l'avancement de dégradation. On peut imaginer, d'un point de vue chimique, que la couche polymérique formée lors de la dégradation empêche le processus de diffusion. Or, la

dégradation du composite RTM6 et celle du composite M21 se comportent différemment. L'étape limitante de la dégradation du composite RTM6 correspond à une nucléation aléatoire ayant lieu probablement à l'interphase solide-gaz. La dégradation de la matrice du composite M21 est contrôlée par une réaction d'interphase, ce qui est probablement lié au fait qu'elle est composée à la fois de la résine thermodurcissable infusible et des agents thermoplastiques fusibles. Ce type de mécanisme est régi par le mouvement d'une interphase provenant d'une nucléation instantanée [Fink, 2004]. Ces résultats proposent que la plupart des dégradations des matrices polymériques durant cette phase sont plutôt contrôlées par des processus physiques et non des réactions chimiques.

III.4 Conclusions

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la dégradation thermique des composites à l'échelle laboratoire via l'analyse thermogravimétrique (TG) en couplage avec un générateur d'humidité. Les intervalles de température de dégradation de l'ensemble des composites ont été déterminés en TG dynamique : 300-600 °C. Ces résultats thermogravimétriques sont très cohérents avec les températures de service décrites par les fiches techniques des résines. La courbe de TG des composites en vapo-thermolyse a, dans un premier lieu, une allure similaire à celle de la pyrolyse. Cependant, en vapo-thermolyse, la perte de masse continue à augmenter après celle principale, ce qui n'est pas le cas en pyrolyse où la dégradation se termine en une seule étape avec des résidus. Ceci s'explique par le rôle physico-chimique joué par la vapo-thermolyse dans le processus. Les réactions de dégradation de la matrice polymérique sont, dans la plupart des cas, exothermiques selon les résultats de l'analyse calorifique différentielle.

Les analyses thermiques ont été complétées par l'analyse élémentaire et l'analyse XPS pour les caractérisations de la composition et de la surface des échantillons solides. Il a été trouvé qu'en vapo-thermolyse, la composition, ainsi que les liaisons chimiques à la surface, des fibres de carbone récupérées est très proche de celle des neuves ensimées. Ceci implique potentiellement une bonne adhérence des fibres de carbone récupérées avec les nouvelles matrices lors de la réutilisation.

En supposant que la réaction de dégradation suit une loi d'Arrhenius, l'étude cinétique par la méthode de Kissinger et la méthode IKP nous permet d'obtenir les paramètres cinétiques de la réaction de dégradation durant la perte de masse principale, notamment l'énergie d'activation. Les résultats obtenus des deux méthodes sont cohérents les uns avec les autres. Les valeurs de l'énergie d'activation évaluées en vapo-thermolyse sont proches de celles en pyrolyse. De plus, les mécanismes de réaction déterminés par la méthode IKP sont les mêmes quelque soit l'environnement gazeux. On considère ainsi que la perte de masse principale durant la dégradation est un processus qui dépend plutôt de la température, mais pas de la nature de la phase gazeuse. Pour la plupart des composites étudiés, selon les fonctions cinétiques identifiées, leurs dégradations sont en général limitées par un processus physique (nucléation ou diffusion). Or concernant le composite M21 obtenu par mélange des thermodurcissables et des thermoplastiques, sa dégradation est limitée par le mouvement d'une interphase.

On peut déduire que le mécanisme principal en termes de perte de masse est commun en pyrolyse et en vapo-thermolyse, mais la présence de vapeur d'eau assure un état de surface des fibres de carbone plus proche de celui des neuves. Néanmoins, la quantité d'échantillons utilisée dans les analyses thermogravimétriques extrêmement faible ($\cong 20$ mg), ce qui engendre une distribution non homogène de la teneur en fibres des échantillons. La comparaison des thermogrammes TG entre la vapo-thermolyse et la pyrolyse est en conséquence impossible.

Chapitre IV

Étude de la dégradation thermique des composites à renfort de fibres de carbone à l'échelle pilote

L'étude et les caractérisations des échantillons avant et après les traitements thermiques à l'échelle laboratoire ont montré dans les chapitres précédents que, quel que soit le traitement, les allures de l'évolution de la perte de masse des échantillons composites restent similaires. Cependant, on a remarqué qu'il semble qu'en vapo-thermolyse, les pertes de masse finales issues de la dégradation des résines RTM6 et SR1710 pures apparaissent plus importantes que celles issues de la pyrolyse.

Toutefois, la plage de température 400-600 °C pour traiter thermiquement les composites thermodurcissables et thermoplastiques a été mesurée et déterminée par l'ATG. Lorsque la température de thermolyse est supérieure à 600 °C, le risque d'endommager les renforts de fibres de carbone devient plus conséquent.

L'étude à l'échelle pilote à l'aide d'un pilote thermogravimétrique de volume utile d'un litre installé au sein du laboratoire est présentée dans ce chapitre. Les influences des différents paramètres opératoires ont été déterminées en effectuant plusieurs séries de plans d'expériences par la méthode de Taguchi. L'optimisation du procédé en termes d'efficacité de la dégradation des matrices polymériques ainsi que de la qualité des fibres récupérées (résistance à la traction) a été confirmée par les tests spécifiques.

La surface des fibres de carbone récupérées issues des conditions optimales a été également caractérisée par XPS, ce qui permet de nous donner des indications sur la compatibilité potentielle des fibres recyclées avec de nouvelles matrices thermoplastiques (ou thermodurcissables) lors de leur réutilisation.

En fin, le bilan de masse global a été établi et estimé grâce aux enregistrements de la perte de masse de la phase solide durant les traitements thermiques et les résultats des analyses μ GC en ligne de la phase non-condensable et aux analyses GC-MS sur la phase condensat en fin du traitement. Certains avantages de la vapo-thermolyse par rapport à la pyrolyse ont été mis en évidence à cette échelle.

IV.1 Installation et la mise en œuvre à l'échelle pilote

Le pilote thermogravimétrique (*cf.* figure 4.1) utilisé est un réacteur semi-continu du type cuve non-agitée (ouvert à l'atmosphère à la sortie du réacteur) qui comporte trois parties principales : la chambre principale du réacteur avec le système d'introduction des échantillons, le support du creuset avec ou sans d'échantillons dedans, et le système de prélèvement/évacuation des gaz d'échappement.

La chambre du réacteur consiste en une enceinte en alumine cylindrique verticale d'environ 5 L. Le chauffage par conduction du réacteur est réalisé par les résistances électriques situées autour de cette enceinte cylindrique ($T_{\max} = 1\ 500\ ^\circ\text{C}$). Une sonde de température est placée au niveau des résistances chauffantes afin de leur permettre de s'auto-régler par rapport à la température de consigne préalablement programmée. L'introduction des échantillons est effectuée à l'aide d'un sas semi-automatique équipé au-dessus de la chambre principale. Il s'agit en effet d'un « tiroir » à trois compartiments cubiques de $5,5\ \text{cm}^3$, poussé (ou tiré) par l'air comprimé vers (ou éloigné de) l'ouverture en haut de l'enceinte cylindrique, où l'on place les échantillons. Grâce à une petite différence de pression au moment de l'introduction (lorsque le compartiment superpose l'ouverture en haut du four, la pression à l'intérieur du four est supérieure à celle à l'extérieur), la présence de l'oxygène est limitée dans la composition.

Les échantillons carrés ($5\ \text{cm} \times 5\ \text{cm}$, épaisseur variable 1-5 mm), une fois introduits, chutent dans un creuset de 1 L situé au milieu de la chambre. La masse des échantillons solides tombés dans le creuset est mesurée et enregistrée de manière continue par une balance électronique située en-dessous, dont la précision est $\pm 0,1\ \text{g}$. La température à l'intérieur du réacteur est mesurée par une sonde de température placée proche de la surface du fond du creuset. On note que le support du creuset est enfermé dans un compartiment métallique ventilé pour éviter la surchauffe de la balance électronique, du système d'acquisition et des câblages électriques. Un générateur de vapeur est utilisé pour introduire la vapeur d'eau surchauffée. Le débit de l'eau au cours de la vapo-thermolyse est contrôlé par un débitmètre massique en amont du générateur de vapeur. En réglant ce débit ainsi que celui de l'azote ou de l'air à l'entrée du réacteur, plusieurs types de procédés sont possibles : pyrolyse, vapo-thermolyse sous azote ou encore combustion dans l'air. Généralement, durant une vapo-thermolyse, l'intérieur du réacteur est balayé en permanence par de l'azote à environ $10\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Le générateur de vapeur est alimenté avec de l'eau du réseau. Après sa déminéralisation, elle est pré- et sur-chauffée jusqu'à 180-200 °C, à pression atmosphérique. La vapeur d'eau est ensuite mélangée avec l'azote. Le mélange gazeux est introduit dans le réacteur en traversant six ouvertures au fond

du creuset d'alumine. La conduite de l'eau est calorifugée, tout le long, pour maintenir constant la température du mélange, et éviter tous risques de condensation.

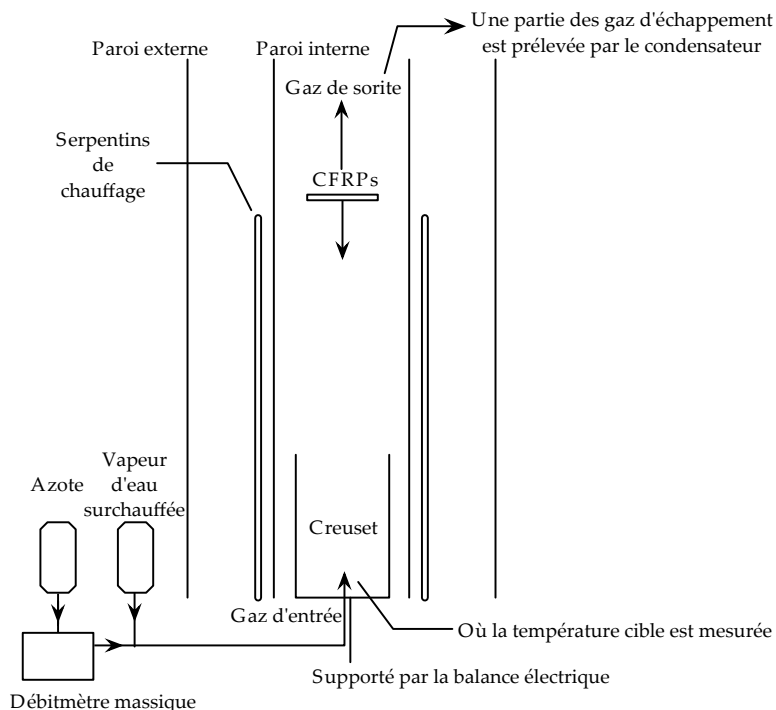


Figure 4.1 - Schéma simplifié du pilote tubulaire

Les gaz d'échappement de la thermolyse sont aspirés par une pompe de prélèvement, au travers d'une ligne chauffante maintenue constamment à 180 °C, vers un refroidisseur (*cf.* figure 4.2) de gaz à effet Peltier à 5 °C pour être condensés sous forme de goudrons. Le condensat est évacué par une pompe péristaltique vers un bûcher à température ambiante pour être ensuite analysé par un chromatographe Shimadzu® GC/MS 17A/QP5050 quadrupôle. Une partie de la phase gazeuse non-condensable est prélevée à travers un filtre (filaments de fer) pour piéger les gaz corrosifs (e.g. SO₂) et un tube à perméation (qui permet de la sécher par l'azote sec à contre-courant) puis est injectée directement dans un appareil de micro-chromatographie en phase gazeuse (SRA Instruments® R-3000) pour être analysée en continu (150 s par analyse). Le reste des gaz est évacué par un système d'aspiration en traversant un filtre au charbon actif. On remarque que le débit de l'azote sec et celui du gaz d'échappement sont contrôlés par deux rotamètres.

Le programme de température appliqué est similaire à celui utilisé à l'échelle ATG et consiste en principe en trois parties : rampe de montée en température, palier isotherme, et rampe de refroidissement. Pour mieux simuler le procédé mené dans un réacteur de type semi-continu à l'échelle pilote ou industrielle, les échantillons sont introduits au début du palier isotherme, au lieu d'être ajoutés au début de la montée en température, comme c'est le cas dans les analyses thermogravimétriques dynamiques.

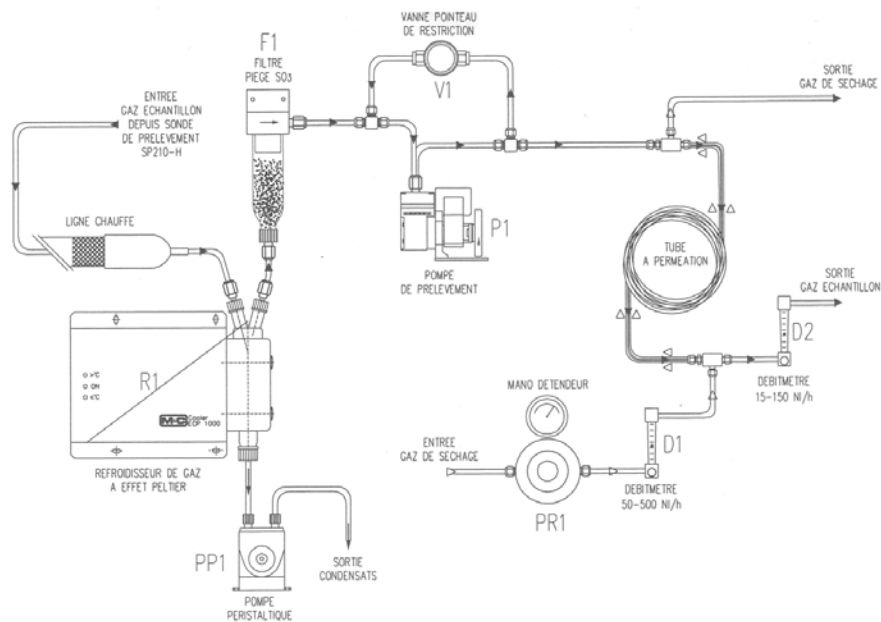


Figure 4.2 - Schéma du condensateur

Le fonctionnement du réacteur est contrôlé par un grand nombre de paramètres opérationnels. Pour cette raison, il est important d'établir une stratégie de recherche à travers le déroulement d'un plan d'expériences.

IV.2 Plan d'expériences par la méthode de Taguchi

La méthode de Taguchi s'inscrit dans une logique d'amélioration de la qualité et de réduction des coûts de recherche. En permettant de déterminer les influences des facteurs, elle apporte une amélioration considérable aux plans factoriels complets et fractionnaires en simplifiant le protocole expérimental et en réduisant le nombre d'essais, tout en gardant une bonne précision de la prédiction par le modèle. Le modèle est placé comme un élément clef de la stratégie du plan d'expériences par Genichi Taguchi. L'expérimentateur choisit librement les facteurs et les interactions à étudier selon le modèle qu'il propose, en étroite adéquation avec ses objectifs. La terminologie spécifique aux plans d'expériences est regroupé en annexe G.

La mise en œuvre de la méthode de Taguchi se divise en six étapes [Souvay, 1995] :

- étape n° 1 : définir l'objectif et sa mesure ;
- étape n° 2 : sélectionner les facteurs et choisir les niveaux ;
- étape n° 3 : choisir la table fractionnaire orthogonale ;
- étape n° 4 : réaliser les essais ;
- étape n° 5 : analyser les résultats ;
- étape n° 6 : vérifier les résultats.

On peut envisager de définir plusieurs réponses simultanées et dans ce cas, il est important de se fixer des priorités. En effet, l'analyse des résultats peut conduire à des dilemmes qu'il est préférable de prévoir, afin de hiérarchiser les choix. Par ailleurs, il est toujours utile de répéter les essais pour une même configuration des facteurs internes. Lors d'une analyse de la variance, l'augmentation du nombre de résultats fait accroître le nombre de degrés de liberté et permet d'intégrer le bruit de fond. Parfois, il est même judicieux de réaliser plusieurs plans successifs pour traiter un problème complexe. Il arrive qu'on néglige les interactions dans un premier temps en choisissant un plan adapté qui en minimise les effets. Ensuite, on choisit une table permettant de traiter les interactions dont on veut évaluer les effets. On peut adopter une table à trois niveaux pour commencer et poursuivre avec une table à deux niveaux. On peut également exploiter les résultats d'une table réduite et poursuivre les essais en les intégrant à un plan plus important.

En ce qui concerne le traitement des résultats, en calculant la réponse moyenne à chaque niveau d'un facteur, une représentation graphique est réalisée afin de mettre en évidence les écarts de réponse pour chacun des niveaux des facteurs. Les moyennes des réponses aux différents niveaux d'un facteur sont reliées par une ligne droite. Des pentes différentes de ces lignes permettent de différencier les effets des facteurs testés. Une pente faible

par rapport aux autres doit conduire à une conclusion d'effet nul (pente due aux aléas de l'échantillonnage) ; sinon elle signifie que le facteur a une influence non-négligeable sur la réponse. L'analyse graphique peut être complétée par une analyse mathématique.

Concrètement, un test de Fisher (l'analyse de la variance) est effectué sur chacune des pentes et les résultats sont présentés sous la forme d'un tableau d'analyse de la variance (ANAVAR). Le test de Fisher est une épreuve de l'égalité de deux variances (l'hypothèse nulle) en faisant le rapport des deux variances et en vérifiant que ce rapport ne dépasse pas une certaine valeur théorique que l'on cherche dans la table de Fisher (*cf.* annexe F). Si la valeur F est plus grande que la valeur théorique, l'hypothèse d'égalité des deux variances est rejetée et le résultat est considéré comme statistiquement « significatif ». L'analyse de la variance permet ainsi de déterminer quels sont les facteurs qui ont une influence significative.

Seuls les facteurs dont l'influence est significative sont retenus dans le modèle de régression. Des prédictions sont alors possibles dans le limite du domaine testé. La régression linéaire prévoit la réponse sous forme de $Y = l + \alpha_1 F_1 + \alpha_2 F_2 + \alpha_3 F_3 + \dots + \alpha_n F_n$ (où Y la réponse prédite par le modèle, l le terme constant du modèle linéaire, $F_i = 1, 2, \dots, n$ les effets des facteurs propres, $\alpha_i = 1, 2, \dots, n$ les coefficients du modèle linéaire). Pour trouver une valeur ciblée entre les extrêmes, il suffit de chercher une combinaison des niveaux des facteurs adaptée (sous réserve de vérification expérimentale). Si les résultats opérationnels sont conformes aux prédictions en réalisant un (ou plusieurs) essai(s) dans une configuration non testée dans les limites du plan initial, la validité du modèle est confirmée. Si les résultats sont différents des prédictions, il est possible que d'autres facteurs importants et non testés ou des interactions non prises en compte soient intervenues en cours d'essai. Une erreur matérielle pourrait également avoir lieu.

IV.2.1 Mise en œuvre des plans d'expériences

La démarche de la mise en œuvre suit une logique de simplification, de gain de temps, et d'amélioration continue. Un plan initial $L9$ (3^4 : 4 facteurs à 3 niveaux), la plus petite table comportant 3 niveaux, est dédié uniquement à l'étude sur le composite RTM6. Ensuite, un plan réduit $L4$ (2^3 : 3 facteurs chacun à 2 niveaux), mais plus pertinent aux réponses ciblées, permet d'inclure les études successives des quatre composites différents (RTM6, SR1710, Sikadur 30, et PPS). Les contraintes techniques, économiques et de délais font qu'il est préférable de limiter le nombre de facteurs et de niveaux afin d'obtenir des résultats. En effet, les tests préliminaires (table $L9$) effectués en premier lieu sur le composite RTM6 nous permettent d'obtenir des indications de comportement pour l'élaboration plus ciblée des nouveaux plans d'expériences et d'éliminer les facteurs non-significatifs sur la réponse et les niveaux excessifs. La table $L4$ étant la plus simple de toutes a été choisie afin d'affiner les résultats. Cependant, les bruits de fond deviennent trop importants à cause du nombre réduit de degrés de liberté. Ceci est compensé par les répétitions suffisantes des essais pour chacune des combinaisons des facteurs et par des essais de confirmation complémentaires dans des configurations initialement non testées, sachant que le nombre de répétitions dépend aussi des délais et de la disponibilité des équipements et des matériaux composites.

IV.2.1.1 Objectifs et ses mesures

Deux réponses principales ont été envisagées dans notre étude, selon l'ordre de priorité décroissant : le degré d'avancement de dégradation des matrices polymériques en fin du traitement et la résistance à la traction des fibres de carbone récupérées. En effet, une dégradation complète de la matrice de résine des CFRP est essentielle pour pouvoir réutiliser les fibres de carbone « propres » (ou désensimées) issues de la transformation. Les résultats des analyses thermogravimétriques de la résine RTM6 pure à l'échelle laboratoire ont déjà montré qu'en vapo-thermolyse, la dégradation du composite a lieu en deux étapes au lieu d'une seule étape en pyrolyse (*cf.* § III. 2.1.2.1). Le fait que la vapeur d'eau contribue à l'activation et à l'oxydation du char issue de l'étape pyrolytique permet d'atteindre un degré d'avancement de dégradation plus élevé. Le taux d'avancement final r correspond à la perte de masse totale de la matrice de résine initiale. Plus le taux est proche de 100%, plus la dégradation est complète.

$$r = \frac{\Delta m_{f \text{ solide}}}{m_{i \text{ composite}} w_{\text{résine}}}$$

avec $\Delta m_{f \text{ solide}} = m_{i \text{ composite}} - m_{f \text{ solide}}$, la différence entre la masse du composite initial $m_{i \text{ composite}}$ et celle du solide résiduel récupéré en fin du traitement $m_{f \text{ solide}}$, et $w_{\text{résine}}$, la fraction massique de la matrice de résine (y inclus la matière d'ensimage) comprise dans les échantillons composites, déterminée par dégradation chimique [NF 2564, 1998]. Cette dégradation chimique se déroule dans un Erlenmeyer de 250 mL à double encolures équipé d'un

entonnoir compte-gouttes de 50 mL à l'entrée d'air et d'une trompe à eau, chauffé doucement à 160 ± 10 °C. Les éprouvettes sont coupées sous forme de rectangle, $20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$, d'épaisseur 2-4 mm, en différents endroits (au bord et en milieu) de la plaque composite à tester dans des plans d'expériences. Une fois pesées, elles subissent une attaque chimique par la solution d'acide sulfurique puis une d'eau oxygénée, jusqu'à ce que la solution devienne et reste claire. Les résidus solides sont rincés à l'eau distillée et séchés à 120 °C pendant au moins 45 min, puis refroidis dans le dessiccateur pendant 20 min et pesés à $\pm 1 \text{ mg}$. Ainsi, la teneur massique initiale en fibres (ou en matrice organique) du composite peut être déterminée. Il faut noter que les fibres de carbone obtenues de cette manière ne sont plus cohésives et en conséquence, ne s'attachent plus entre elles et apparaissent duveteuses. Ceci s'explique par l'élimination de la matière d'ensimage, de nature chimiquement proche de celle de la matrice, lors de l'attaque acide. On rappelle que dans les tests préliminaires du composite RTM6, les plaques récupérées de chez ICA sont confrontées à une forte non-homogénéité en teneur de fibres. Le taux d'avancement de dégradation de la matrice, dans ce cas-là, est malheureusement imprécis. En revanche, toutes les plaques testées pour les nouveaux plans d'expériences (L4) sont parfaitement homogènes.

La conservation des propriétés mécaniques des fibres est également très souhaitée, les plus proches de celles neuves dans le cas idéal. Pour cela, les tests des propriétés en traction (surtout la résistance à la traction) ont été effectués sur les monofilaments des fibres de carbone récupérées du traitement thermique [ISO 11566, 1997]. Une éprouvette monofilament est constituée d'un monofilament de fibre de carbone fortement collé à ses deux extrémités sur un support en papier fin avec une lumière rectangle de $25 \pm 0,5 \text{ mm}$. L'éprouvette est ensuite fixée dans les mors d'une machine d'essai de traction, alignée dans l'axe de la machine, et tirée à une vitesse constante de la traverse, de 1 mm.min^{-1} jusqu'à sa rupture (le support en papier doit être coupé avant pour que la mesure puisse être effectuée sur la fibre elle-même). L'aire de la section transversale moyenne des monofilaments est déterminée par calcul à partir du diamètre mesuré par microscope. On calcule ensuite les propriétés en traction telle que la résistance à la traction, le module d'élasticité en traction, et l'allongement à la rupture. Au moins 20 éprouvettes doivent être préparées pour faire 20 déterminations, assurant ainsi une meilleure signification pour les moyennes résultantes. On note que les résultats sont exclus si la casse de l'éprouvette a lieu dans les mors. Toutefois, la fidélité de cette méthode n'est pas connue, car des données interlaboratoires ne sont pas disponibles.

L'adhérence des fibres recyclées avec une nouvelle matrice ne fait pas objet principal des plans d'expériences. Elle pourrait être indiquée par la caractérisation chimique de surface des fibres de carbone récupérées. Pour cela, les analyses XPS ainsi que les analyses élémentaires ont été réalisées et comparées sur les fibres neuves, celles recyclées en vapo-thermolyse et en pyrolyse, et celles désensimées par la dégradation chimique.

IV.2.1.2 Facteurs paramètres opératoires

Plusieurs facteurs qui pourraient influencer les réponses ont été pris en compte : la température du traitement, la quantité (le débit) de la vapeur d'eau introduite durant la thermolyse, le ratio eau/composite, le débit d'azote, la durée du palier isotherme, ou encore, le temps de séjour des gaz dans le creuset. Parmi ces facteurs, on a choisi, dans un premier temps, quatre paramètres opératoires qui sont tous les facteurs internes, c'est-à-dire contrôlables par l'opérateur : la température du traitement, la durée du palier isotherme, le débit de la vapeur d'eau et le débit d'azote. Logiquement, dans une thermolyse, plus la température est élevée et plus la durée est longue, plus la perte de matière d'échantillon est importante. La vapeur d'eau est censée d'avoir un effet d'accélération sur la dégradation. Le rôle du débit d'azote reste inconnu. Pourtant, un faible débit d'azote pourrait être insuffisant pour former une atmosphère inerte afin d'éviter la combustion. En réalité, le facteur débit de la vapeur est équivalent à celui ratio débit d'eau/masse d'échantillons composites, car la masse d'échantillons composites pour chaque test est plus ou moins constante.

Le choix des niveaux des facteurs est en cohérence avec les observations expérimentales. Par exemple, les trois niveaux de la température du palier sont respectivement 400 °C, 500 °C et 600 °C pour les tests préliminaires, ceux-ci correspondent à la gamme de température de dégradation à l'échelle thermogravimétrique. La durée du palier isotherme varie de 30 min jusqu'à 2 h, une durée au bout de laquelle très peu de variation de masse d'échantillons a été observée. Cependant, le débit optimal de la vapeur d'eau est difficile à prédire. De plus, il est limité par le débitmètre massique à $0,06\text{-}1 \text{ kg.h}^{-1}$ tandis qu'on peut faire varier le ratio eau/composite en changeant la masse des échantillons composites à traiter (50 g ou 100 g, la masse d'échantillons est délimitée en fonction de la disponibilité des fibres de carbone neuves et de la résine et du volume du creuset). Pour trouver le ratio eau/composite approprié du procédé, les niveaux de la quantité (ou le débit) de la vapeur d'eau sont relativement élevés dans les tests préliminaires à dessein de vérifier s'ils sont largement en excès ou non. Dans les nouveaux plans d'expériences, les débits de la vapeur sont réduits aux niveaux proches de la quantité d'échantillons en masse.

IV.2.1.3 Mode d'opérateur

Les facteurs ne peuvent être clairement définis que si l'on précise le mode d'opérateur. Comme mentionné dans le paragraphe précédent, le programme de température utilisé à cette échelle est identique à celui de l'ATG. Le facteur température cible est défini comme la température du palier isotherme. La durée d'isotherme commence à être comptée et le condensateur est mis en route seulement à partir du moment où les échantillons sont introduits. La vapeur d'eau dans le cas d'une vapo-thermolyse est uniquement introduite lorsque la température mesurée au niveau du creuset est supérieure à 180 °C pour éviter des chocs thermiques. Pour éviter l'interaction possible entre le facteur débit d'eau et la durée isotherme, le moment de l'introduction d'échantillons composites dans le four doit précéder d'environ 2 h la coupure de l'alimentation d'eau (ce n'est pas le cas dans les tests préliminaires).

IV.2.1.4 Résultats des tests préliminaires sur le composite RTM6

Quatre facteurs (trois niveaux par facteur) ont été étudiés (cf. tableau 4.1) dans une table orthogonale L9 (3⁴) sans tenir compte des interactions.

Tableau 4.1 - Niveaux des facteurs (tests préliminaires)

Facteur	Niveau haut (1)	Niveau moyen (0)	Niveau bas (-1)
Température cible du palier (°C)	600	500	400
Durée isotherme du palier (h)	2	1	0.5
Débit H ₂ O (g.h ⁻¹)	400	300	200
Débit N ₂ (g.min ⁻¹)	30	15	7.5

Les composites RTM6 testés (50 g par test) dans les tests préliminaires utilisent les fibres de carbone Toho Tenax IMS60 E13 qui ont une résistance moyenne à la traction autour de 4 092 ± 20 MPa (valeur mesurée sur les monofilaments). Les échantillons composites traités contiennent des pourcentages des fibres fortement variables. En conséquence, la quantification des influences des facteurs sur le taux d'avancement de la dégradation n'est pas possible. On peut toutefois caractériser la surface des fibres qualitativement par MEBE et étudier les influences des paramètres opératoires sur la résistance à la traction des fibres de carbone récupérées qui pourrait refléter, dans une certaine mesure, le taux de dégradation.

Tableau 4.2 - Table L9 (3⁴) (tests préliminaires)

N° essai	T _{cible}	t _{isotherme}	Q _m H ₂ O	Q _m N ₂	T' _{cible}	I _{H2O-t}	σ _{t FC} (±50 MPa)	Résidu carbonique
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	5 386	présent
2	-1	0	0	0	-1	0	4 670	présent
3	-1	1	1	1	-1	0	3 146	absent
4	0	-1	0	1	1	0	3 171	présent
5	0	0	1	-1	1	0	2 980	peu
6	0	1	-1	0	1	1	2 488	absent
7	1	-1	1	0	0	0	2 544	très peu
8	1	0	-1	1	0	0	4 224	très peu
9	1	1	0	-1	0	0	4 333	très peu

Les résultats expérimentaux de la table L9 analysés à l'aide d'une analyse de variance (ANAVAR) sont présentés ci-dessus (cf. tableau 4.2). En supposant que les effets des paramètres opératoires sont tous statistiquement significatifs, une classification des effets propres des facteurs a été effectuée sur la réponse « résistance à la traction » des fibres récupérées (cf. tableau 4.3) :

Tableau 4.3 - Analyse de la variance de la table L9 (3⁴) (tests préliminaires)

<i>Statistiques de la régression</i>				
Coefficient de détermination R ²				0,77
Coefficient de détermination R ² ajusté				0,38
Erreur quadratique moyenne				802
Observations				9
	<i>Degré de liberté</i>	<i>Somme des carrés</i>	<i>Moyenne des carrés</i>	<i>F</i>
Régression	5	6426419	1285284	2,00
Résidus	3	1928539	642846	<i>Valeur critique de F</i>
Total	8	8354958		0,30
	<i>Coefficients</i>	<i>Erreur-type</i>	<i>Statistique t</i>	<i>Valeur p</i>
Constante	3660	267	13,7	8×10 ⁻⁴ *
T _{cible} (°C)	40	378	0,1	0,92
T' _{cible} (°C) (linéaire)	-781	378	-2,1	0,13
t _{isotherme} (h)	-189	327	-0,6	0,60
Q _{m H2O} (g.h ⁻¹)	-571	327	-1,7	0,18
Q _{m N2} (g.min ⁻¹)	-360	327	-1,1	0,35
*Significatif				

Il a été trouvé que l'effet de la température cible du palier isotherme sur la réponse apparaît loin d'être linéaire (valeur de la résistance minimum se trouve à niveau moyen). Afin de mettre en évidence l'effet réel du facteur température, un pseudo facteur T'_{cible} est ajouté dans la régression en réarrangeant le codage des niveaux. Les coefficients des facteurs estimés par le modèle linéaire indiquent les différents effets des facteurs. Une valeur moyenne de 3 660 MPa (le terme constant) a été obtenue quelque soit les conditions expérimentales. Sur la base de cette valeur, l'effet de la température apparaît dominant par rapport aux autres facteurs tandis que l'effet seul de la durée du palier isotherme est négligeable. Il semble que l'effet de la vapeur d'eau est plus important que celui de l'azote bien qu'ils soient tous relativement faibles. En effet, le bruit de fond est tellement important que seulement 77% des données peuvent être expliquées par le modèle et la valeur critique de F (la probabilité d'une signification nulle) du modèle est aussi élevée que 0,3 (seuil de signification étant 0,05).

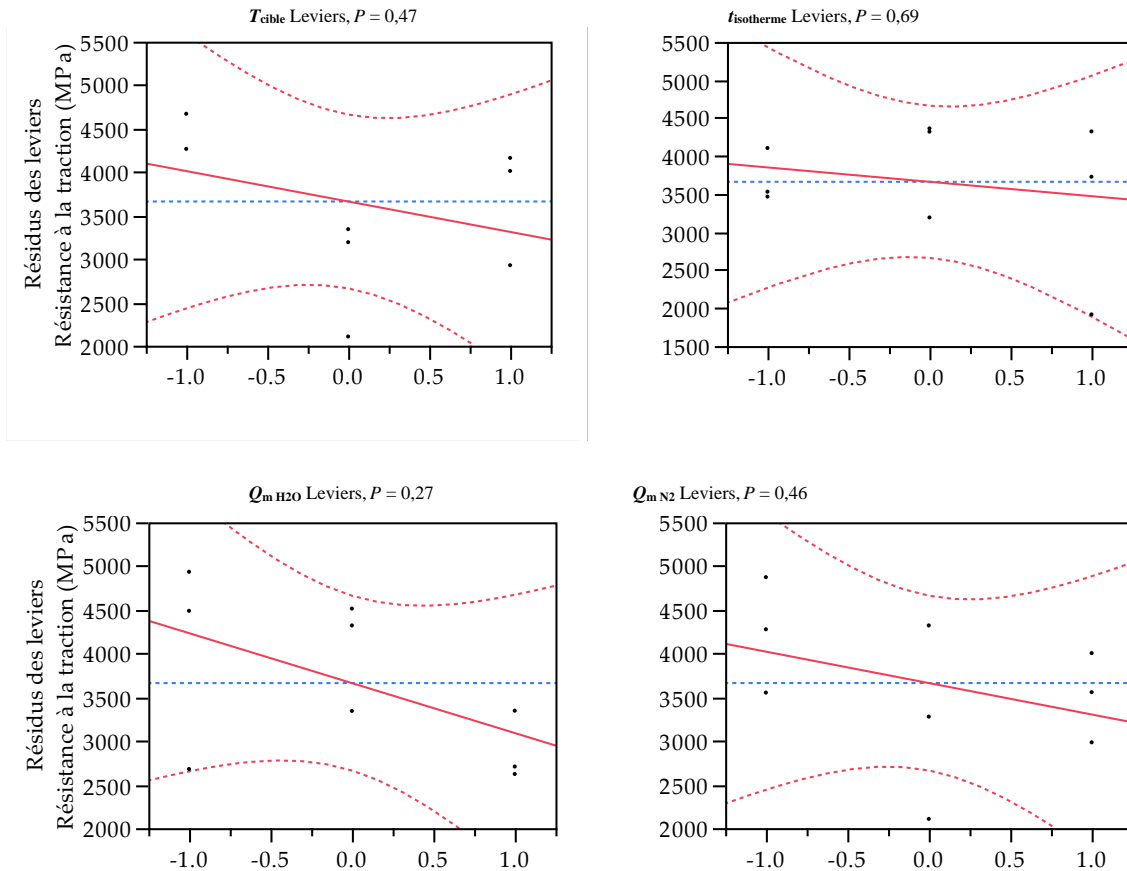


Figure 4.3 - Graphes des effets des quatre facteurs étudiés dans les tests préliminaires

Par ailleurs, les graphiques des effets des quatre facteurs initiaux (cf. figure 4.3, P : la valeur p associée à l'observation d'une statistique de test qui est le seuil auquel on rejeterait l'hypothèse nulle compte tenu de cette observation) nous montrent que si la durée isotherme est courte, les valeurs de réponses sont moins dispersées, ce qui peut être expliqué par une faible influence de la variation du débit de la vapeur d'eau (ou de l'azote, mais peu probable, car l'effet du débit d'azote est beaucoup plus faible). De même, les réponses sont plus centralisées lorsque le débit de la vapeur d'eau est important vraisemblablement à cause d'une faible influence de la variation de la durée isotherme. Par conséquent, la possibilité des interactions doit être prise en compte. Un deuxième pseudo facteur I_{H_2O-t} est intégré dans la régression en tenant compte des interactions potentielles entre la vapeur d'eau et la durée du palier de température : l'effet de la durée isotherme est seulement observé lorsque le débit de la vapeur d'eau est à niveau bas et réciproquement, l'effet de la vapeur n'est visible que dans le cas d'une durée isotherme longue. L'analyse de la variance a été effectuée de nouveau en rejetant les facteurs des coefficients les plus faibles et on a obtenu les résultats suivants (cf. tableau 4.4) :

Tableau 4.4 - ANAVAR améliorée de la table L9 (3⁴) (tests préliminaires)

Statistiques de la régression (Significatif)	
Coefficient de détermination R^2	0,82
Coefficient de détermination R^2 ajusté	0,71
Erreur quadratique moyenne	548
Observations	9

	Degré de liberté	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F
Régression	5	6850789	2283596	7,59
Résidus	3	1504169	300834	Valeur critique de F
Total	8	8354958		0,03*

	Coefficients	Erreur-type	Statistique t	Valeur p
Constante	3660	183	20,0	$< 1 \times 10^{-4}$ *
T_{cible} (°C) (linéaire)	-416	274	-1,5	0,19
$I_{\text{H}_2\text{O}_t}$	-1033	475	-2,2	0,08
$Q_{\text{m H}_2\text{O}}$ (g.h ⁻¹)	-571	224	-2,6	0,05

Le modèle amélioré révèle l'effet de la combinaison du débit de la vapeur d'eau à niveau bas et de la durée du palier longue, tandis que l'effet de la température cible (codé) est moins significatif. Il est possible que l'effet de combinaison soit initialement masqué dans l'estimation de l'effet de la température cible vu qu'il y a des situations où les deux facteurs ont par hasard les mêmes niveaux extrêmes (haut ou bas) dans un même essai. Bien que le terme constant seul reste significatif, la valeur critique de F du modèle en-dessous de seuil de signification nous confirme une prédiction fiable. Or, l'effet de combinaison de la vapeur et de la durée isotherme est non-négligeable, car le coefficient est important. Il est judicieux de considérer qu'il a une influence prépondérante sur la réponse. La raison pour laquelle cet effet n'est pas manifeste lorsque les niveaux du débit de la vapeur sont supérieurs, est probablement liée au fait que la quantité de la vapeur d'eau est en excès. De plus, il est difficile de dissocier l'effet de la vapeur d'eau de celui de la durée isotherme, parce que la durée de l'introduction de la vapeur est équivalente à celle du palier isotherme durant les tests. Pour conclure, l'exposition des échantillons dans la vapeur surchauffée pendant une longue durée pourrait conduire à une réduction (essai N° 6, -39%) de la résistance de la traction des fibres récupérées (due à l'activation par la vapeur d'eau). La vapeur seule ainsi que la température ont des influences deux fois moins importantes.

Les surfaces des fibres de carbone issues des différents traitements de la table L9 ont été également examinées par la microscopie électronique à balayage environnemental (cf. figures 4.4-13, 6 400 ×, voir plus d'images des grossissements différents dans l'annexe B). Les images de MEBE sont formées principalement à l'aide des émissions électroniques de surface. Il a été trouvé que les résidus carboniques (amorphes) de la matrice polymérique ont une faible conductivité électrique proche de celle des fibres de carbone dans la direction perpendiculaire au plan de base des feuilles de graphite. Les fibres de carbone sont pourtant très conductrices dans la direction parallèle au plan des feuilles de graphite, car un faible contraste chimique entre les deux a été observé. Ainsi, une métallisation a été appliquée sur la surface des échantillons, en les rendant artificiellement conductrices par une couche au platine fine et uniforme sans modifier le micro-relief significatif de la surface, ce qui permet d'obtenir des images en très haute résolution à l'aide d'un « Electroscan ».

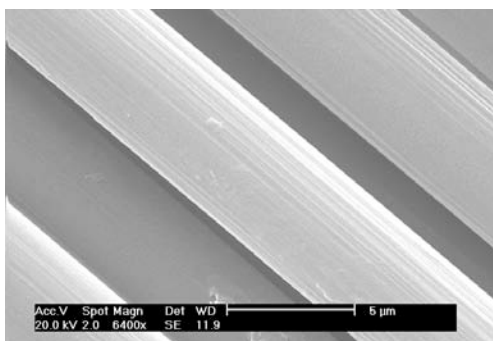


Figure 4.4 - FCs Toho Tenax vierge ($\sigma_t = 4\,092\text{ MPa}$)

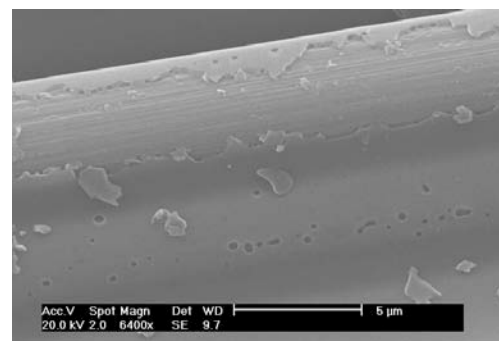


Figure 4.5 - FCs de l'essai N° 1 ($\sigma_t = 5\,386\text{ MPa}$) : $Q_{\text{H}_2\text{O}} = -1$, $I = -1$

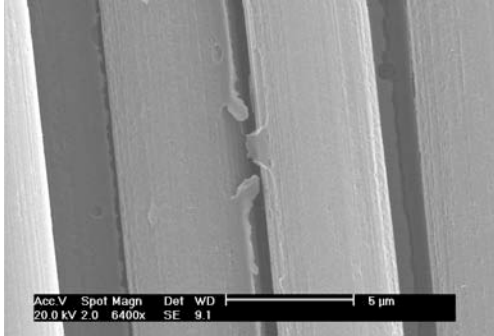


Figure 4.6 - FCs de l'essai N° 2 ($\sigma_f = 4\,670\text{ MPa}$) : $Q_{H_2O} = 0, I = 0$

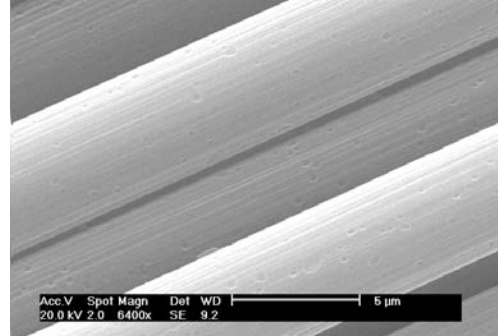


Figure 4.7 - FCs de l'essai N° 3 ($\sigma_f = 3\,146\text{ MPa}$) : $Q_{H_2O} = 1, I = 0$

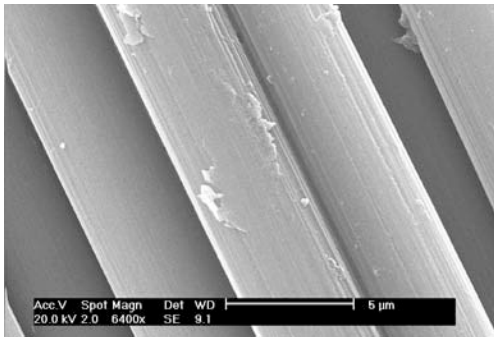


Figure 4.8 - FCs de l'essai N° 4 ($\sigma_f = 3\,171\text{ MPa}$) : $Q_{H_2O} = 0, I = 0$

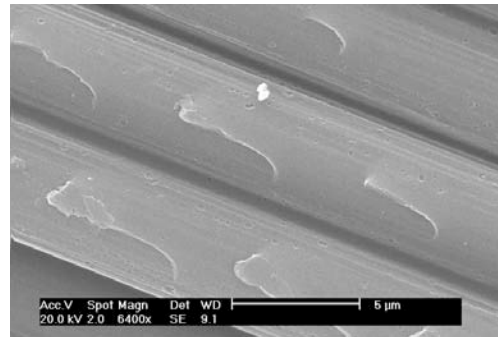


Figure 4.9 - FCs de l'essai N° 5 ($\sigma_f = 2\,980\text{ MPa}$) : $Q_{H_2O} = 1, I = 0$

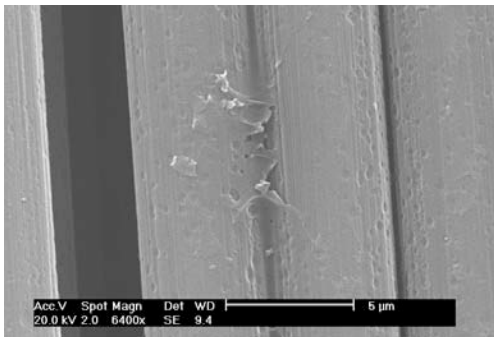


Figure 4.10 - FCs de l'essai N° 6 ($\sigma_f = 2\,488\text{ MPa}$) : $Q_{H_2O} = -1, I = 1$

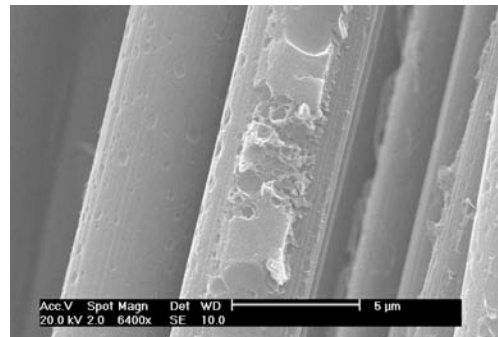


Figure 4.11 - FCs de l'essai N° 7 ($\sigma_f = 2\,544\text{ MPa}$) : $Q_{H_2O} = 1, I = 0$

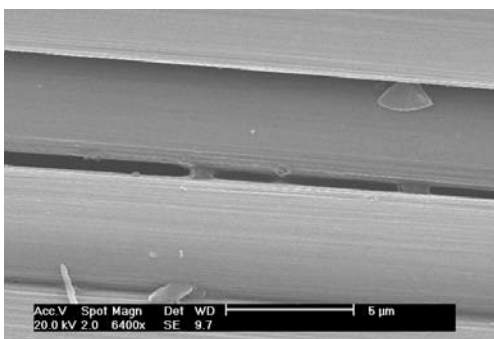


Figure 4.12 - FCs de l'essai N° 8 ($\sigma_f = 4\,224\text{ MPa}$) : $Q_{H_2O} = -1, I = 0$

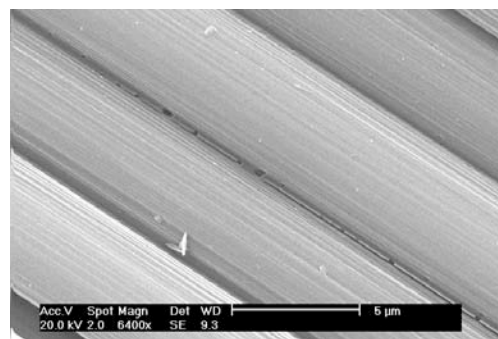


Figure 4.13 - FCs de l'essai N° 9 ($\sigma_f = 4\,333\text{ MPa}$) : $Q_{H_2O} = 0, I = 0$

La figure 4.4 montre l'état de surface des fibres neuves : les stries à la surface des fibres engendrées par le processus spécifique de la fabrication des précurseurs peuvent être facilement identifiées ; les matières d'ensimage sont également présentes sur la surface des fibres et rendent les fibres adhésives entre elles. À 400 °C (cf. figure 4.5-7), les fibres récupérées apparaissent encore enrobées par une couche de matière organique sauf dans le cas où le débit de la vapeur est extrêmement important (cf. figure 4.7). On remarque des micro-trous à la surface des fibres,

qui sont probablement causées par la vapeur d'eau et impliquent une réduction des propriétés mécaniques des fibres. Lorsque la température du traitement est montée à 500 °C, il est possible de dégrader entièrement la matrice de résine (cf. figure 4.10). Cependant, d'après les résultats de l'analyse de la variance, les fibres récupérées subissent la dégradation la plus importante à cause de l'effet de combinaison de la vapeur d'eau et la durée isotherme ($I = 1$). De nombreux trous plus grands ont été observés sur la surface des fibres et les stries deviennent moins évidentes. Le même phénomène a été observé sur les fibres issues de l'essai N° 7 à 600 °C avec une configuration du débit de l'eau élevé, mais une durée isotherme courte. Les fibres issues des traitements à cette température semblent exemptées de la résine et non-endommagées si le niveau du débit de la vapeur reste modéré. Le fait que la dégradation des fibres est moins importante à 600 °C est peut-être lié à un facteur externe non testé ou l'erreur de mesure de la réponse « résistance ». Apparemment, les niveaux du débit de la vapeur choisis sont trop élevés et une température de 500 °C suffit pour dégrader complètement la matrice.

IV.2.2 Résultats des plans d'expériences affinés

Les tests préliminaires nous ont permis d'observer que les niveaux du débit de la vapeur d'eau dans l'intervalle choisi sont trop importants. Ainsi, le débitmètre massique d'eau a été réglé d'une manière qu'il puisse stabiliser le débit à une valeur réduite (inférieure à 200 $g.h^{-1}$) par autorégulation. De plus, afin de compenser la quantité excessive de la vapeur, la masse d'échantillons est augmentée à environ 100 g par essai. Le facteur débit d'azote a été rejeté du plan d'expériences parce qu'il n'a pas vraiment d'influence sur la propriété en traction des fibres, probablement ni d'effet important sur la dégradation de la matrice polymérique. La table du plan d'expériences est remplacée par une $L4 (2^3)$ (cf. tableau 4.5) en diminuant le nombre de niveaux à deux (haut et bas). Par ailleurs, la durée d'introduction de la vapeur est fixée pour tous les essais du plan d'expériences modifié. De cette façon, l'effet du facteur peut être considéré comme seulement entraîné par le propre débit de la vapeur, mais non par la durée isotherme.

Tableau 4.5 - Niveaux des facteurs (tests affinés)

Facteur	Niveau haut (1)	Niveau bas (-1)
Température cible du palier (°C)	500 (600 pour PPS)	400 (500 pour PPS)
Durée isotherme du palier (h)	2	1
Débit H ₂ O ($g.h^{-1}$)	325* (ou 90**)	175* (ou 60**)

* Pour RTM6 et SR1710

** Pour Sikadur 30 et PPS

Tableau 4.6 - Application expérimentale de la table $L4(2^3)$

N° essai	Configuration des niveaux des paramètres opératoires		
	Température cible T_{cible}	Durée isotherme $t_{isotherme}$	Débit de la vapeur d'eau $Q_{m H_2O}$
1	-1	-1	-1
2	-1	1	1
3	1	-1	1
4	1	1	-1

Le tableau 4.6 ci-dessus décrit le plan d'expérience de base, en sachant que la répétition des essais ainsi que les tests de configurations non prévues sont ajoutés au fur et à mesure pour améliorer la fiabilité des modèles linéaires.

IV.2.2.1 Composite RTM6

Les résultats de la table $L4$ sont présentés dans le tableau 4.7. La reproductibilité de ces résultats dans les mêmes configurations des paramètres a été vérifiée par la répétition des essais. On rappelle que cette fois-ci les échantillons composites RTM6 testés sont homogènes et contiennent les fibres de carbone AS4C, qui ont une

résistance à la traction moyenne autour de 3 650 MPa selon la méthode du test sur les monofilaments des fibres vierges.

Tableau 4.7 - Résultats expérimentaux de la table L4(2³) (composite RTM6)

N° essai	T _{cible}	t _{isotherme}	Q _{m H2O}	Taux de dégradation final de la matrice époxyde [*] r (% ±1)	Résistance à la traction des fibres de carbone récupérées ^{**} σ (MPa)
1 _a	-1	-1	-1	79	3464 ±35
1 _b	-1	-1	-1	78	3495 ±39
2 _a	-1	1	1	85	3272 ±34
2 _b	-1	1	1	84	3285 ±37
3 _a	1	1	-1	100	3469 ±40
3 _b	1	1	-1	99	3294 ±42
3 _c	1	1	-1	95	3097 ±31
4 _a	1	-1	1	89	3447 ±30
4 _b	1	-1	1	92	3211 ±48

^{*}matières d'ensimage inclus

^{**}σ_{fibre AS4C vierge ensimée} ≅ 3651 ±43 MPa, mesurée par la méthode de monofilament

Les effets des trois facteurs principaux (température cible, durée isotherme et débit de la vapeur) ont été calculés par une analyse de la variance en utilisant la méthode standard des moindres carrés pour la régression linéaire (cf. tableau 4.8) :

Tableau 4.8- ANAVAR de la table L4 (2³) (composite RTM6)

Statistiques de la régression									
Réponse primaire : taux de dégradation final de la matrice				Réponse secondaire : résistance à la traction des fibres					
Coefficient de détermination R ²				0,97					0,36
Coefficient de détermination R ² ajusté				0,95					-0,02
Erreur quadratique moyenne				1,82					140
Observations				9					9
	Degré de liberté	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F	Degré de liberté	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F	
Régression	5	511,6	170,5	52	5	55185,22	18395,1	0,94	
Résidus	3	16,5	3,3	Valeur critique de F	3	97685,67	19537,1	Valeur critique de F	
Total	8	528,1		3×10 ⁻⁴ *	8	152870,89		0,49	
	Coefficients	Erreur-type	Statistique t	Valeur p	Coefficients	Erreur-type	Statistique t	Valeur p	
Constante	88,4	0,9	20,0	< 1×10 ⁻⁴ *	3390	70	48,7	< 1×10 ⁻⁴ *	
T _{cible} (°C)	6,3	0,6	-1,5	1×10 ⁻⁴ *	-36	47	-0,8	0,48	
t _{isotherme} (h)	3,4	0,6	5,6	2,6×10 ⁻³ *	-61	47	-1,3	0,25	
Q _{m H2O} (g.h ⁻¹)	-1,1	1,3	-0,8	0,45	-86	103	-0,8	0,44	
[*] Significatif									

Le modèle de prédiction de la réponse « taux de dégradation » a une valeur F importante (51,77, équivalente à la moyenne des carrés du modèle, 170,5, divisée par celle des résidus, 3,3). Ceci signifie que la prédiction est statistiquement significative : seulement 3×10^{-4} de chance que les moyennes de réponses soient équivalentes à cause des bruits de fond. Pourtant, les effets des facteurs sur la résistance des fibres sont non-interprétables par le modèle, car la valeur F est trop faible (0,94).

D'après les petites valeurs obtenues des tests t , l'effet de la température cible (coefficient 6,35) ainsi que celui de la durée isotherme (coefficient 3,4) contribuent majoritairement à la prédiction du taux de dégradation de la matrice de résine tandis que le débit de la vapeur d'eau n'a presque pas de signification. Or, contradictoirement, la vapeur d'eau a un impact négatif non-négligeable sur la résistance des fibres récupérées, qui est en effet lié à la dégradation des fibres de carbone, selon les résultats des tests préliminaires. La seule explication est que bien que le débit de la vapeur joue un rôle important dans le processus de dégradation de la matrice, son effet ne peut pas être différencié des autres, car les valeurs des niveaux choisis sont toujours en excès. Pour cela, les tests pyrolytiques (en absence de la vapeur d'eau) et un essai complémentaire de configurations différentes que celles de la table $L4$ ont été réalisés. Les résultats du plan complet sont présentés dans le tableau suivant (cf. tableau 4.9) :

Tableau 4.9 - Résultats expérimentaux du plan complet (composite RTM6)

N° essai	T_{cible}	$t_{isotherme}$	$Q_{m\ H_2O}$	E_{H_2O}	Taux de dégradation final de la matrice époxyde r (% ± 1)	Résistance à la traction des fibres de carbone récupérées σ (MPa)
1 _a	-1	-1	0,08	-1	79	3464 ± 35
1 _b	-1	-1	0,08	-1	78	3495 ± 39
2 _a	-1	1	1	1	85	3272 ± 34
2 _b	-1	1	1	1	84	3285 ± 37
3 _a	1	1	0,08	1	100	3469 ± 40
3 _b	1	1	0,08	1	99	3294 ± 42
3 _c	1	1	0,08	1	95	3097 ± 31
4 _a	1	-1	1	-1	89	3447 ± 30
4 _b	1	-1	1	-1	92	3211 ± 48
5	1	-1	0,08	-1	91	2972 ± 43
6*	-1	-1	-1	-1	80	3481 ± 53
7*	-1	1	-1	-1	78	3462 ± 54
8*	1	1	-1	-1	83	3581 ± 38

Pyrolyse

Le codage des niveaux a été ajusté après l'introduction des essais de pyrolyse. Dans le cas de la pyrolyse, le débit de la vapeur nul correspond au niveau bas (-1) dans le plan complet. L'ancien niveau bas de la table $L4$ a été remis à l'échelle à un niveau intermédiaire en supposant la continuité de l'effet, codé 0,08. De plus, un nouveau facteur catégorique (E_{H_2O}) a été ajouté dans le plan visant à décrire, de manière identique que dans les tests préliminaires, la réactivité de la vapeur à température cible pendant la phase de dégradation secondaire. La prise en compte du nouveau facteur est justifiable par les analyses thermogravimétriques à échelle pilote (cf. figure 4.14). De même que les observations à l'échelle laboratoire, les thermogrammes obtenus à l'échelle semi-industrielle ont montré que la phase d'élimination du résidu carbonique a eu lieu en retard par rapport à la phase de la dégradation principale. Le fait que la réaction de dégradation précède la carbonisation du résidu est probablement lié à la présence de la vapeur d'eau maintenue à la température cible durant environ 2 h. On note également que, dans ce cas, la perte de masse continue après l'arrêt de l'introduction d'eau, ce qui signifie que le temps de séjour de la vapeur d'eau dans les échantillons devient très long (au moins une heure) à cause d'un débit extrêmement faible. Ainsi, le niveau haut (+1) de ce facteur correspond en fait à une configuration où la vapeur d'eau est présente avec une durée isotherme longue alors que son niveau bas (-1) est attribué pour tous les scénarios restants. Une dégradation complète de la matrice de résine a été obtenue avec la configuration de l'essai N° 3.

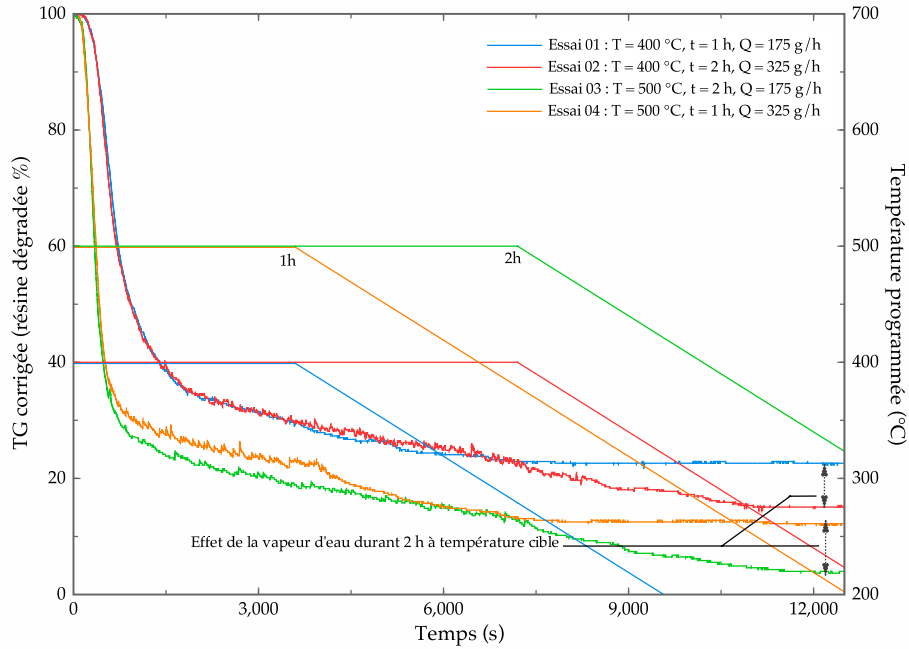


Figure 4.14 - Thermogrammes des essais de la table L4 à l'échelle pilote (composite RTM6)

Voici les nouveaux résultats de l'analyse de la variance après la modification du plan (cf. tableau 4.10) :

Tableau 4.10 - ANAVAR du plan complet (composite RTM6)

Statistiques de la régression (*Significatif)								
Réponse primaire : taux de dégradation final de la matrice					Réponse secondaire : résistance à la traction des fibres			
Coefficient de détermination R ²	0,94				0,32			
Coefficient de détermination R ² ajusté	0,91				-0,02			
Erreur quadratique moyenne	2,36				179			
Observations	13				13			
	Degré de liberté	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F	Degré de liberté	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F
Régression	4	684	171,1	31	4	122195,96	30549	0,95
Résidus	8	45	5,6	Valeur critique de F	8	258089,28	32261,2	Valeur critique de F
Total	12	729		< 1×10 ⁻⁴ *	12	380285,23		0,48
	Coefficients	Erreur-type	Statistique t	Valeur p	Coefficients	Erreur-type	Statistique t	Valeur p
Constante	88,5	0,8	108,2	< 1×10 ⁻⁴ *	3332,2	62	53,5	< 1×10 ⁻⁴ *
T _{cible} (°C)	5,7	0,7	8,6	< 1×10 ⁻⁴ *	-50,3	50	-1,0	0,35
t _{isotherme} (h)	-2,9	1,2	-2,4	0,05*	64,4	92	0,7	0,50
Q _{m H2O} (g.h ⁻¹)	-1,1	1,2	-0,9	0,41	-39,6	93	-0,4	0,68
I _{H2O}	6,3	1,3	4,8	1,4×10 ⁻³ *	-85,4	101	-0,9	0,42

Le nouveau modèle de prédiction du taux de dégradation est en excellente cohérence avec les données expérimentales (valeur critique de F est largement inférieure au seuil de signification). L'estimation des coefficients des facteurs nous indique que le taux de dégradation moyen indépendant des conditions de traitement est autour de

89%, ce qui est cohérent avec les observations par ATG. La vapeur d'eau seule a très peu d'influence sur le taux de dégradation avec statistiquement une très faible signification. En revanche, l'effet de la vapeur surchauffée durant la phase d'élimination du char a été clairement mis en évidence (coefficient 6,30), suivi par l'effet de la température cible (coefficient 5,70). Quant à la durée isotherme, elle a un effet moins important, mais non-négligeable sur le taux de dégradation. La classification des effets des facteurs sur la résistance à la traction des fibres reste imperceptible. Les bruits sont simplement trop importants, probablement à cause des valeurs des réponses mesurées proches l'une de l'autre (cernées vers 3 300 MPa). Un modèle insignifiant n'est pas forcément équivalent aux effets nuls. Il est plus judicieux de considérer que tous les quatre facteurs ont plus ou moins individuellement une certaine influence sur la propriété mécanique des fibres récupérées.

Si l'on s'intéresse à l'état de surface des fibres récupérées, les images microscopiques nous permettent d'observer une différence remarquable entre les essais de configurations différentes (cf. figures 4.15-24, grossissement : 1 600 ×).

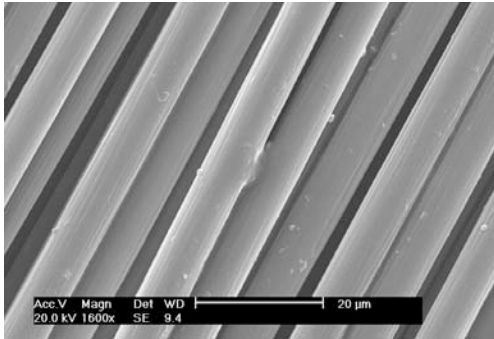


Figure 4.15 - Fibres de carbone vierges AS4C

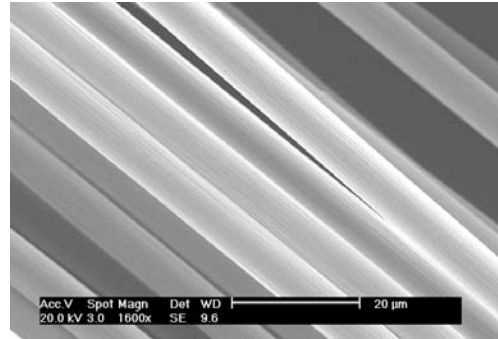


Figure 4.16 - Fibres ASC4 désensimées par la solution chimique

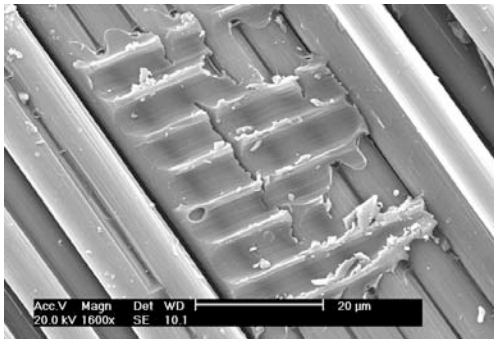


Figure 4.17 - Fibres de carbone issues de l'essai N° 1 ($r = 79\%$)

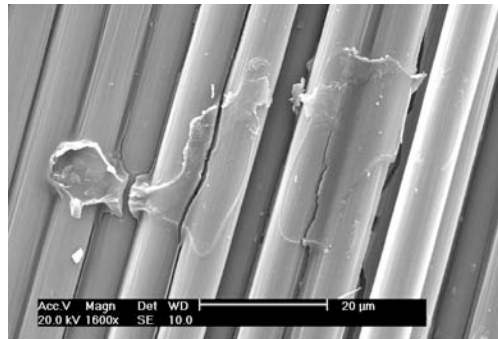


Figure 4.18 - Fibres de carbone issues de l'essai N° 2 ($r = 85\%$)

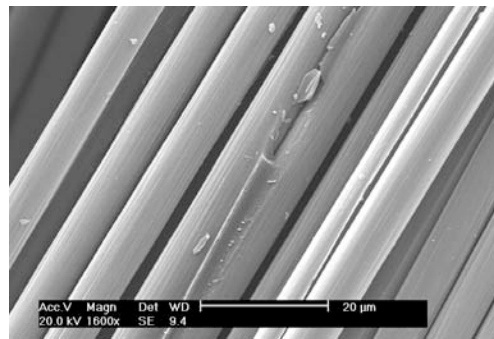


Figure 4.19 - Fibres de carbone issues de l'essai N° 3 ($r = 98\%$)

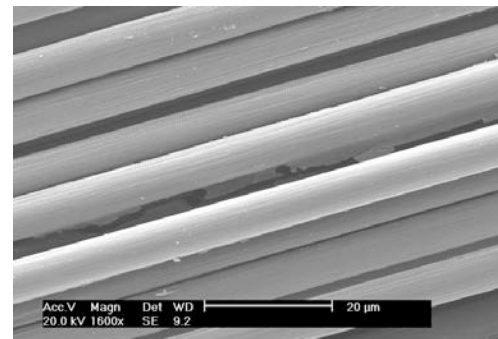


Figure 4.20 - Fibres de carbone issues de l'essai N° 4 ($r = 91\%$)

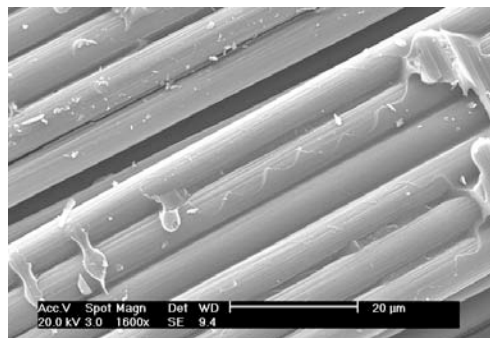
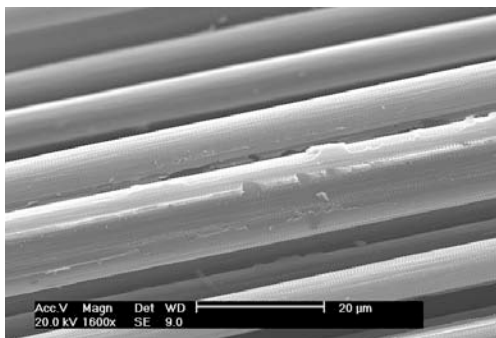


Figure 4.21 - Fibres de carbone issues l'essai N° 5 ($r = 91\%$) Figure 4.22 - Fibres de carbone issues de l'essai N° 6 ($r = 80\%$)

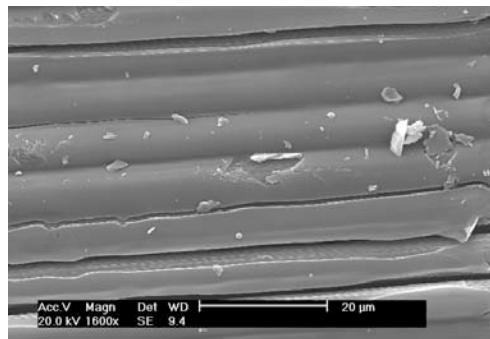
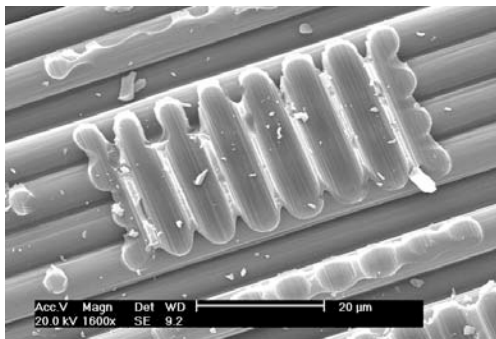


Figure 4.23 - Fibres de carbone issues de l'essai N° 7 ($r = 78\%$)

Figure 4.24 - Fibres de carbone issues de l'essai N° 8 ($r = 83\%$)

L'image des fibres de carbone vierges AS4C est similaire que celle des fibres Toho Tenax, elles sont attachées de l'une à l'autre grâce à la matière d'ensimage. Les stries à la surface des fibres sont encore plus identifiables après l'enlèvement de l'ensimage par une dissolution chimique. Les fibres de carbone issues des vapo-thermolyse à 500 °C ont une surface nettement plus propre (cf. figure 4.19-21) que celles obtenues à 400 °C (cf. figures 4.17 et figure 4.18) ou issues des pyrolyses (cf. figures 4.22-24) qui contient très peu de résidus carboniques. Pas de réduction évidente du diamètre moyen des fibres n'est trouvée après les traitements. Ces observations nous confirment parfaitement les résultats de l'ANAVAR et notre hypothèse de départ sur l'interaction des facteurs (le débit de la vapeur et la durée isotherme) est justifiée.

En éliminant le facteur débit de la vapeur d'eau, un modèle légèrement amélioré est obtenu avec une estimation des coefficients des facteurs plus fiable, quoique la prédiction sur les résistances à la traction est toujours mauvaise (cf. tableau 4.11) :

Tableau 4.11 - ANAVAR améliorée du plan complet (composite RTM6)

Statistiques de la régression								
Réponse primaire : taux de dégradation final de la matrice				Réponse secondaire : résistance à la traction des fibres				
Coefficient de détermination R ²				0,93				0,31
Coefficient de détermination R ² ajusté				0,91				0,07
Erreur quadratique moyenne				2,33				171
Observations				13				13
	Degré de liberté	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F	Degré de liberté	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F
Régression	3	680	226,8	42,00	3	116339	38780	1,32
Résidus	9	49	5,4	Valeur critique de F	8	263947	29327	Valeur critique de F

Total	12	729		$< 1 \times 10^{-4}^*$	12	380285		0,33
	Coefficients	Erreur-type	Statistique t	Valeur p	Coefficients	Erreur-type	Statistique t	Valeur p
Constante	88,2	0,71	124,6	$< 1 \times 10^{-4}^*$	3319	52	63,8	$< 1 \times 10^{-4}^*$
T_{cible} (°C)	5,6	0,65	8,7	$< 1 \times 10^{-4}^*$	-52	48	-1,1	0,30
$t_{isotherme}$ (h)	-2,2	0,95	-2,3	0,04*	88	70	1,3	0,24
I_{H_2O}	5,5	0,98	5,7	$3 \times 10^{-4}^*$	-114	72	-1,6	0,15

*Significatif

L'importance de l'effet de la vapeur d'eau surchauffée est confirmée lorsque la durée isotherme est longue par un ajustement serré du modèle (probabilité critique égale à 3×10^{-4}). La température a une influence également conséquente : de 400 °C à 500 °C, le taux moyen de dégradation de la matrice s'accroît de 20%. L'effet de la durée isotherme seule est moins évident avec une probabilité critique légèrement inférieure au seuil de signification de 0,05 (0,04). Le graphique des leviers du modèle linéaire est présenté dans la figure 4.25. Les valeurs expérimentales sont étroitement appariées à celles prévues, car la plupart des points sont autour de la courbe théorique (en rouge) et sont compris entre les deux courbes de confiance de 95% (en pointillées). Le coefficient de détermination (R^2) indique que 93% de la variabilité des réponses taux de dégradation peut être expliquée par le modèle. Un taux supérieur à 97% est possible en utilisant un débit de la vapeur d'eau modéré : $r = l + \alpha_T T_{cible} + \alpha_t t_{isotherme} + \alpha_{H_2O} I_{H_2O} = 88,17\% + 5,64\% + (-2,22\%) + 5,54\% \cong 97,13\%$. De plus, la résistance à la traction des fibres obtenues dans cette condition est autour de 3 300 MPa, soit > 90% de la valeur de celle des vierges.

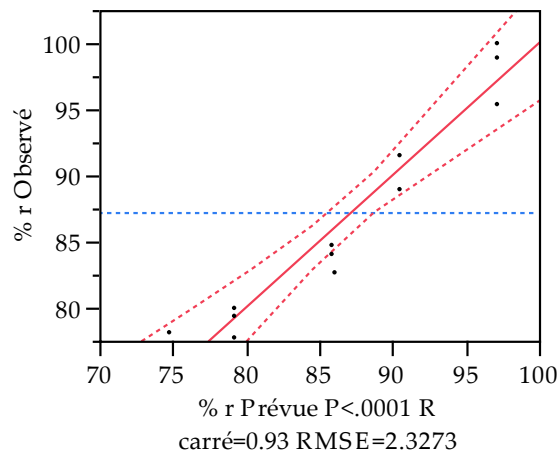


Figure 4.25 - Graphique des leviers des valeurs des taux de dégradation de la matrice r (%) observées vs celles prévues (ANAVAR améliorée)

La température ainsi que l'effet de combinaison vapeur d'eau/durée isotherme sont retenues comme les facteurs significatifs pour le taux de dégradation de la résine. L'effet de la durée isotherme est discutable. L'optimum du débit de la vapeur d'eau pour atteindre une dégradation totale de la résine RTM6 sans réduire la propriété mécanique des fibres devrait se trouver à une valeur inférieure à 175 g.h⁻¹.

IV.2.2.2 Composite SR1710

Une approche d'analyse de la variance identique à celle réalisée sur les échantillons composites RTM6 a été appliquée à l'étude des composites SR1710. Le tableau 4.12 montre le plan d'expériences complet ainsi que les réponses expérimentales :

Tableau 4.12 - Résultats expérimentaux du plan complet (composite SR1710)

N° essai	T_{cible}	$t_{isotherme}$	$Q_{m\ H_2O}$	E_{H_2O}	Taux de dégradation final de la matrice époxyde r (% ± 1)	Résistance à la traction des fibres de carbone récupérées σ (MPa)
1	-1	-1	0,08	-1	77	3566 ± 50
2 _a	-1	1	1	1	97	3652 ± 49
2 _b	-1	1	1	1	96	3458 ± 43
2 _c	-1	1	1	1	92	3531 ± 44
2 _d	-1	1	1	1	92	3654 ± 50
3	1	1	0,08	1	99	3612 ± 48
4	1	-1	1	-1	95	3377 ± 49
5	1	1	-1	-1	81	3196 ± 36
6 _a	1	1	-0,45	1	99	3659 ± 34
6 _b	1	1	-0,45	1	94	3052 ± 49
7	1	-1	-0,45	-1	89	3478 ± 27

De même, certains essais ont été répétés plusieurs fois afin de vérifier la reproductibilité des résultats expérimentaux. Les niveaux du débit de la vapeur sont remis à l'échelle entre -1 ($0\ g.h^{-1}$) et +1 ($325\ g.h^{-1}$). Un faible débit de la vapeur d'eau de $90\ g.h^{-1}$ a également été testé dans le plan pour aider à déterminer le débit optimal du procédé. Ceci correspond à un niveau de 0,45. Ces résultats indiquent que l'essai N° 3 ainsi que N° 6 permettent d'obtenir une dégradation complète de la matrice. Ils ont la même configuration de la température et de la durée d'isotherme mais avec de débits différents de la vapeur d'eau utilisés. Les résultats de la première ANAVAR sont montrés dans le tableau 4.13 :

Tableau 4.13 - ANAVAR du plan complet (composite SR1710)

Statistiques de la régression								
Réponse primaire : taux de dégradation final de la matrice				Réponse secondaire : résistance à la traction des fibres				
Coefficient de détermination R^2				0,91				0,34
Coefficient de détermination R^2 ajusté				0,86				-0,10
Erreur quadratique moyenne				2,64				209
Observations				11				11
	Degré de liberté	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F	Degré de liberté	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F
Régression	4	684	110	15,84	4	133162	33291	0,77
Résidus	6	45	7,0	Valeur critique de F	6	260913	43485	Valeur critique de F
Total	10	483		$2,4 \times 10^{-3*}$	10	394075		0,58
	Coefficients	Erreur-type	Statistique t	Valeur p	Coefficients	Erreur-type	Statistique t	Valeur p
Constante	88,8	1,1	79,0	$< 1 \times 10^{-4*}$	3499	89	39,4	$< 1 \times 10^{-4*}$
T_{cible} (°C)	5,7	1,1	5,0	$2,6 \times 10^{-3*}$	-65	90	-0,7	0,50
$t_{isotherme}$ (h)	-1,3	1,8	-0,8	0,48	-114	138	-0,8	0,44

$Q_{m\text{H}_2\text{O}}$ (g.h ⁻¹)	5,6	1,8	3,2	0,02*	5,9	138	0,04	0,97
$I_{\text{H}_2\text{O}}$	6,2	1,7	3,6	0,01*	119	135	0,9	0,41
*Significatif								

La valeur valeur critique de F du modèle de prédiction de la réponse taux de dégradation de la matrice est relativement faible (0,0024) tandis que celle pour prédire la résistance des fibres récupérées est au-delà du seuil de signification (0,58). Le classement des coefficients des facteurs sur le taux de dégradation total de la matrice est déjà vu : l'effet combinant de la vapeur d'eau et de la durée isotherme ainsi que la température cible du procédé sont les deux facteurs prépondérants. L'effet de la vapeur d'eau est également important, mais avec une valeur p plus grande, donc moins significatif. La durée isotherme seule pourtant n'a pas d'influence sur le taux de dégradation de la matrice, ni de signification statistique (valeur $p = 0,48 \gg 0,05$ seuil de signification). Ceci n'est pas le cas dans le modèle du RTM6. Dans le cas du SR1710, les résidus carboniques sont peut-être plus faciles (ou rapides) à s'oxyder par la vapeur d'eau surchauffée. En effet, la résine SR1710 a le ratio atomique H/C est largement supérieur à 1. Elle est moins riche en structures aromatiques par rapport à celle du RTM6.

En négligeant le facteur durée isotherme, la nouvelle ANAVAR (cf. tableau 4.14) a donné un modèle du taux de dégradation beaucoup plus significatif (valeur critique de $F = 6 \times 10^{-4}$). La prédiction de la résistance à la traction est impossible (valeur critique de $F = 0,52$) car les réponses ne sont pas assez différenciées de l'une à l'autre et par conséquent les vrais effets des facteurs sont masqués par le bruit de fond.

Tableau 4.14 - ANAVAR améliorée du plan complet (composite SR1710)

Statistiques de la régression (*Significatif)								
Réponse primaire : taux de dégradation final de la matrice					Réponse secondaire : résistance à la traction des fibres			
Coefficient de détermination R ²					0,91			
Coefficient de détermination R ² ajusté					0,86			
Erreur quadratique moyenne					2,56			
Observations					11			
	Degré de liberté	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F	Degré de liberté	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F
Régression	3	437	145,8	22	3	103671	34557	0,83
Résidus	7	46	6,5	Valeur critique de F	7	290403	41486	Valeur critique de F
Total	10	483		6×10^{-4} *	10	394075		0,52
	Coefficients	Erreur-type	Statistique t	Valeur p	Coefficients	Erreur-type	Statistique t	Valeur p
Constante	88,3	0,9	97,3	$< 1 \times 10^{-4}$ *	3459	72	47,9	$< 1 \times 10^{-4}$ *
T_{cible} (°C)	5,8	1,1	5,4	$1,1 \times 10^{-3}$ *	-51	87	-0,6	0,57
$Q_{m\text{H}_2\text{O}}$ (g.h ⁻¹)	6,2	1,5	4,1	$4,5 \times 10^{-3}$ *	58	120	0,5	0,64
$I_{\text{H}_2\text{O}}$	5,1	0,9	5,9	6×10^{-4} *	24	69	0,4	0,74

L'effet de la vapeur seule devient encore plus important, parce que la matrice des composites SR1710, qui est thermiquement moins stable que celle des composites RTM6, se dégrade quasi-complètement même à une température de 400 °C en vapo-thermolyse. 91% des valeurs des taux de dégradation peuvent être prédits par le modèle selon le graphique valeurs réelles en fonction du modèle (cf. figure 4.26).

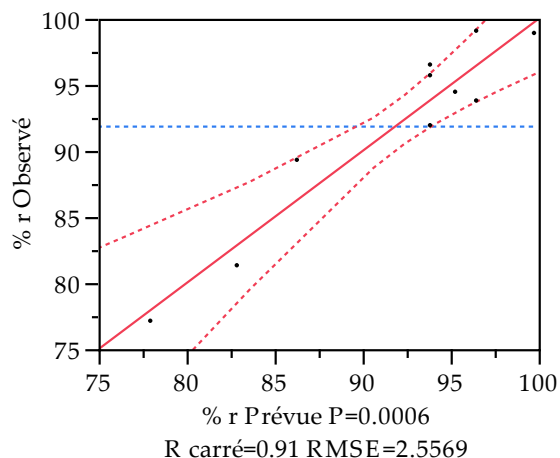


Figure 4.26 - Graphique des leviers des valeurs des taux de dégradation de la matrice r (%) observées vs celles prévues (ANAVAR améliorée)

Une dégradation complète (99%) de la matrice SR1710 est réalisable avec une configuration où la température cible et la durée isotherme sont tous deux à niveau haut en vapo-thermolyse. Dans ce cas-là, un débit de la vapeur de 90 g.h^{-1} est suffisant. Il faut noter qu'il existe une grande différence entre la dégradation complète de la matrice et celle incomplète (e.g. 95%), comme le montrent les images MEBE des fibres récupérées (cf. figures 4.27 et 4.28).

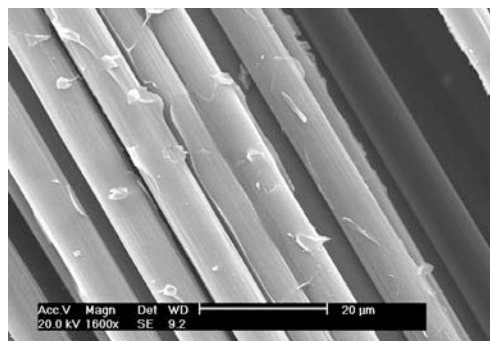
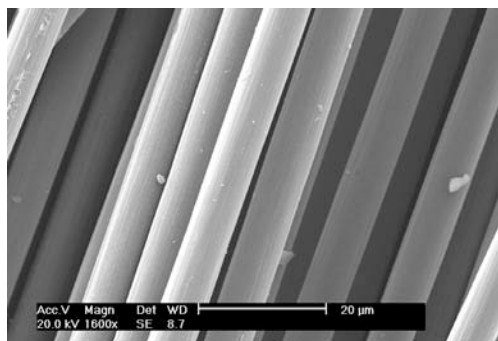


Figure 4.27 - Fibres de carbone issues l'essai N° 3 ($r = 99\%$) Figure 4.28 - Fibres de carbone issues de l'essai N° 4 ($r = 95\%$)

Les fibres de carbone issues d'une dégradation complète de la matrice sont séparées l'une à l'autre et ont très peu de résidus carboniques à la surface. Or, une dégradation incomplète de la résine entraîne, dans certains endroits, une couche de matière résiduelle à la surface des fibres, ce qui fait qu'elles restent encore attachées ensemble. Toutefois, la surface striée des propres fibres de carbone est manifestement identifiable.

IV.2.2.3 Profilé Sikadur 30

Différent des composites RTM6 et SR1710, Sikadur 30 est un produit semi-fini sous forme de profilé pultrudé uni-directionnel en composite. L'épaisseur des profilés est beaucoup plus faible (environ 1 mm) que celui des composites ($4\text{-}5 \text{ mm}$). La teneur en renforts de fibres de carbone (T700) est plus élevée dans ces profilés, soit 80% par rapport aux composites RTM6 et SR1710 (60-70%). La résine Sikadur 30 du profilé se durcit même à température ambiante. On peut en déduire que la résistance thermique de cette résine est la plus faible parmi celles étudiées. Les résultats expérimentaux du plan complet sont présentés ci-dessous (cf. tableau 4.15) :

Tableau 4.15 - Résultats expérimentaux du plan complet (profilé Sikadur 30)

N° essai	T_{cible}	$t_{\text{isotherme}}$	$Q_{\text{m H}_2\text{O}}$	$E_{\text{H}_2\text{O}}$	Taux de dégradation final de la matrice époxyde r (% ± 1)	Résistance à la traction des fibres de carbone récupérées σ (MPa)
1	-1	-1	0,33	-1	87	4186 \pm 47
2 _a	-1	1	1	1	90	3957 \pm 20

Tableau 4.15 - Résultats expérimentaux du plan complet (profilé Sikadur 30)

2 _b	-1	1	1	-1	85	3582 ±53
3 _a	1	1	0,33	1	99	3167 ±18
3 _b	1	1	0,33	1	99	3451 ±28
4 _a	1	-1	1	-1	97	3657 ±28
4 _b	1	-1	1	-1	97	3655 ±32
5	-1	1	-1	-1	88	4843 ±22
6	1	1	1	1	100	3386 ±15

* $\sigma_{\text{fibre T700 vierge désensimée}} \cong 4908 \pm 78 \text{ MPa}$, mesurée par la méthode de monofilament

Les débits de la vapeur d'eau ont été ajustés à un intervalle plus petit, de 0 à 90 $g.h^{-1}$ (-1 : pyrolyse, 0,33 : 60 $g.h^{-1}$, 1 : 90 $g.h^{-1}$) au vu des résultats des plans d'expériences précédents. La moitié des essais ont été répétés deux fois et les résultats obtenus ont été assez reproductibles (moins d'aléas lorsque la température cible est à 500 °C). Les dégradations complètes de la matrice (essais N° 3) ont été obtenues même si l'on utilise un faible débit de la vapeur d'eau de 60 $g.h^{-1}$ (essai N° 6). L'analyse de la variance est précisée dans le tableau 4.16 :

Tableau 4.16 - ANAVAR du plan complet (profilé Sikadur 30)

Statistiques de la régression									
Réponse primaire : taux de dégradation final de la matrice					Réponse secondaire : résistance à la traction des fibres				
Coefficient de détermination R ²					0,95				0,89
Coefficient de détermination R ² ajusté					0,91				0,78
Erreur quadratique moyenne					1,82				237
Observations					9				9
	Degré de liberté	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F	Degré de liberté	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F	
Régression	4	271	67,7	20	4	1808371	452093	8,04	
Résidus	4	13	3,4	Valeur critique de F	4	224912	56228	Valeur critique de F	
Total	8	284		6,4×10 ^{-3*}	8	2033283		0,03*	
	Coefficients	Erreur-type	Statistique t	Valeur p	Coefficients	Erreur-type	Statistique t	Valeur p	
Constante	93,2	1,2	80,9	< 1×10 ^{-4*}	3968	150	26,5	< 1×10 ^{-4*}	
T _{cible} (°C)	5,0	1,2	4,3	0,01*	-107	152	-0,7	0,52	
t _{isotherme} (h)	0,3	1,1	0,3	0,77	-29	137	-0,2	0,85	
Q _{m H2O} (g.h ⁻¹)	-0,1	1,1	-0,1	0,95	-471	138	-3,4	0,03*	
I _{H2O}	0,8	1,4	0,6	0,58	-237	177	-1,3	0,25	

*Significatif

L'estimation des paramètres montre que l'effet de la température est le seul facteur significatif qui a une influence de ($\pm 5\%$) sur le taux de dégradation final de la matrice hors le terme constant. La valeur de l'ordonnée à l'origine (terme constante) de 93% signifie un taux de dégradation important de la résine avec formation d'une quantité

relativement faible de char. Dans le cas de la dégradation du composite Sikadur 30, une pyrolyse à 500 °C suffit pour enlever > 98% de la matrice polymérique. L'effet de la vapeur d'eau durant le palier isotherme (I_{H_2O}) permet de récupérer les fibres de carbone sans résidus en éliminant 1% de plus. Cependant, l'effet du facteur est caché dans le bruit de fond, et est considéré comme non significatif par le modèle. En ce qui concerne la résistance à la traction des fibres de carbone récupérées, seul le facteur débit de la vapeur d'eau apparaît significatif et a une influence importante (-471 MPa). À cause d'une faible formation du char, à un débit de 60 g.h⁻¹ la vapeur d'eau devient excessive et présente un risque d'endommagement des fibres de carbone.

Après l'élimination des facteurs non significatifs, la nouvelle ANAVAR (cf. tableau 4.17) nous montre un modèle conséquemment plus fiable (valeur critique de $F < 1 \times 10^{-4}$) avec 93% des résultats expérimentaux expliqués par les valeurs prévues (cf. figure 4.29). Cette fois-ci, le débit de la vapeur d'eau ainsi que l'effet de la vapeur d'eau maintenue à la température cible sont tous significatifs sur la résistance à la traction de fibres. Plus on augmente le débit de la vapeur, plus on risque de perdre la propriété en traction des fibres (cf. figure 4.30).

Tableau 4.17 - ANAVAR améliorée du plan complet (profilé Sikadur 30)

Statistiques de la régression									
Réponse primaire : taux de dégradation final de la matrice					Réponse secondaire : résistance à la traction des fibres				
Coefficient de détermination R ²		0,93			0,87				
Coefficient de détermination R ² ajusté		0,92			0,83				
Erreur quadratique moyenne		1,70			208				
Observations		9			9				
	Degré de liberté	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F		Degré de liberté	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F
Régression	1	264	264	91.00		2	1773224	886612	20,4557
Résidus	7	20	3	Valeur critique de F		6	260059	43343	Valeur critique de F
Total	8	284		< 1×10 ⁻⁴ *		8	2033283		2,1×10 ⁻³ *
	Coefficients	Erreur-type	Statistique t	Valeur p		Coefficients	Erreur-type	Statistique t	Valeur p
Constante	93,0	0,6	163	< 1×10 ⁻⁴ *	Constante	3942	96	141,2	< 1×10 ⁻⁴ *
T _{cible} (°C)	5,5	0,6	10	< 1×10 ⁻⁴ *	Q _{m H2O} (g.h ⁻¹)	-514	110	-4,7	3,5×10 ⁻³ *
					I _{H2O}	-323	74	-4,4	4,6×10 ⁻³ *

*Significatif

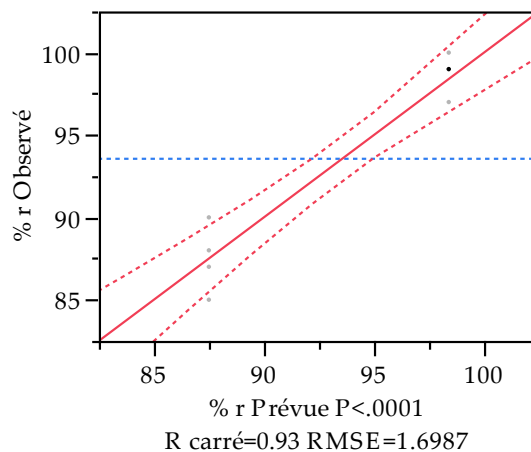


Figure 4.29 - Graphique des leviers des valeurs des taux de dégradation de la matrice r (%) observées vs celles prévues (ANAVAR améliorée)

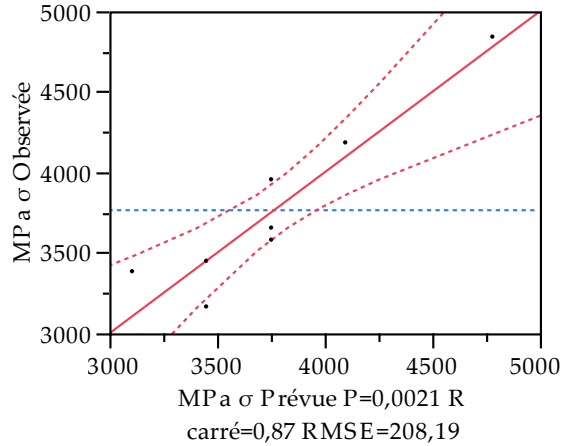


Figure 4.30 - Graphique des leviers des valeurs des résistances à la traction des fibres σ (MPa) observées vs celles prévues (ANAVAR améliorée)

Les images de MEBE (cf. figures 4.31-34) pris sur les fibres de carbone traitées sous différentes conditions nous ont confirmé le modèle d'ANAVAR. Les fibres récupérées à 500 °C avec un taux de dégradation de 97% contiennent légèrement plus de résidus que celles avec un taux de 99%. Au contraire, après un traitement de vapo-thermolysse à 400 °C, il reste encore une couche visible des résidus sur la surface de certaines fibres. On remarque également que les fibres de carbone T700, obtenues par un procédé spécifique, ne possèdent aucun strie, comme dans le cas des fibres Toho Tenax IMS60 ou AS4C.

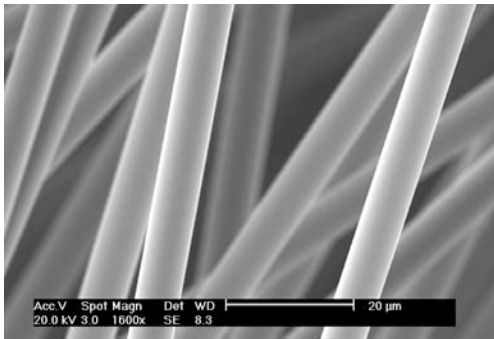


Figure 4.31 - Fibres de carbone Toraycar T700 vierge désensimées

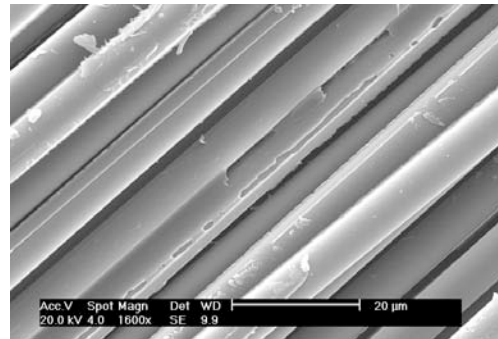


Figure 4.32 - Fibres de carbone issues de l'essai N° 2 ($r = 88\%$)

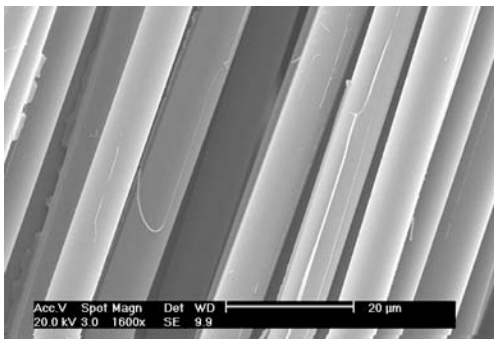


Figure 4.33 - Fibres de carbone issues de l'essai N° 3 ($r = 99\%$)

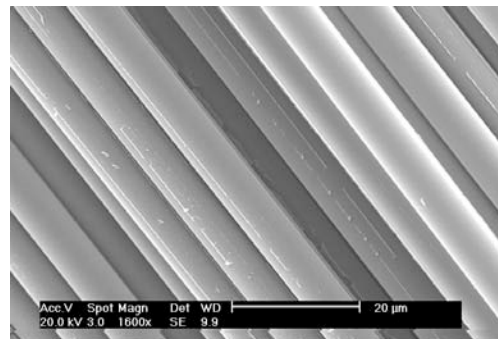


Figure 4.34 - Fibres de carbone issues de l'essai N° 4 ($r = 97\%$)

Par ailleurs, des dépôts de cristaux à la surface des fibres récupérées ont été observés dans les vapo-thermolyses à 400 °C. Ceux-ci ont été caractérisés par l'analyse dispersive en énergie (EDS) via la spectrométrie à rayon X. Le résultat montre qu'il s'agit principalement de sodium, contenu souvent dans le catalyseur alcalin utilisé pour la réticulation des résines époxydes (cf. figure 4.35). L'élément Pt est dû à la métallisation des échantillons préalable des analyses microscopiques (afin d'obtenir une résolution d'images plus grande). On devrait également trouver le pic de Si qui est probablement masqué par les pics de Pt.

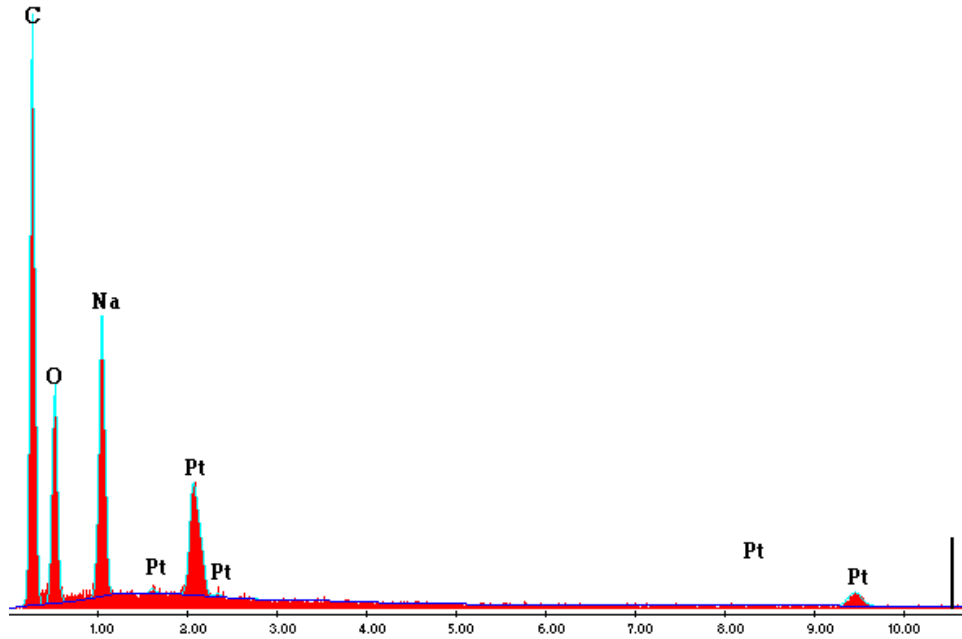


Figure 4.35 - Analyse EDS des dépôts sur la surface des fibres de carbone issues de l'essai N° 2

Les profilés Sikadur 30 se dégradent facilement sous effet thermique. Toutefois, pour pouvoir obtenir une dégradation complète de la matrice organique (fibres de carbone récupérées propres), une température élevée (500 °C) avec un petit débit de la vapeur d'eau (autour de 60 $g.h^{-1}$) apparaît essentielle.

IV.2.2.4 Profilé PPS

Les profilés PPS (Carbostamp), comme Sikadur 30, sont fabriqués par pultrusion chez Toray Carbon Fibers Europe S.A et sont très fins en épaisseur (environ 0,8 mm). Ils contiennent environ 55% de fibres de carbone T700 uni-directionnelles et 45% de résine PPS. Cette dernière est connue par sa haute résistance thermique. Par conséquent, les niveaux de la température cible ont été ajustés à respectivement 500 °C pour le niveau bas (-1) et 600 °C pour le niveau haut (+1). Ceux du débit de la vapeur d'eau ont été gardés respectivement à 60 $g.h^{-1}$ et 90 $g.h^{-1}$. Cependant, la masse d'échantillons a été largement réduite (donc le ratio vapeur d'eau/composite augmente) vu qu'aucun essai de la table L4 ne permet d'obtenir une dégradation complète de la résine PPS. Voici les résultats expérimentaux du plan d'expérience réalisé (cf. tableau 4.18) :

Tableau 4.18- Résultats expérimentaux du plan complet (profilé PPS)

N° essai	T_{cible}	$t_{isotherme}$	$m_{H_2O}/m_{profilé}$	E_{H_2O}	Taux de dégradation final de la matrice époxyde r (% ± 1)
1	1	-1	-1	-1	58
2	1	1	-0,25	1	75
3	-1	1	-1	1	50
4	-1	-1	-0,25	-1	52
5	1	1	1	1	94

On note que seulement après une réduction considérable de la masse d'échantillons de 100 g à 20 g (essai N° 5) en maintenant les mêmes niveaux du débit de la vapeur, une dégradation > 90% est observée. Ainsi, le facteur débit de la vapeur d'eau a été remplacé par le facteur ratio masse de la vapeur d'eau introduite (m_{H_2O})/masse des échantillons initiale ($m_{profilé}$) : 120 g (soit 60 $g.h^{-1}$ pendant 2 h)/100 g pour le niveau bas (-1), 180 g/100 g pour le niveau

intermédiaire (-0,25), et 120 g/20 g pour le niveau haut (+1). Le taux moyen de dégradation de la matrice PPS est faible (66%) et les fibres récupérées sont fortement agglomérées et collantes et les tests mécaniques sont impossibles. Toutefois, une analyse de la variance sur la réponse primaire a été effectuée malgré le nombre d'essais limité (cf. tableau 4.19).

Tableau 4.19 - ANAVAR du plan complet (profilé PPS)

<i>Statistiques de la régression</i>				
Réponse primaire : taux de dégradation final de la matrice				
Coefficient de détermination R ²				1,00
Coefficient de détermination R ² ajusté				1,00
Erreur quadratique moyenne				1,25
Observations				5
	<i>Degré de liberté</i>	<i>Somme des carrés</i>	<i>Moyenne des carrés</i>	<i>F</i>
Régression	3	1379	264,02	295
Résidus	1	1,6	2,89	<i>Valeur critique de F</i>
Total	4	1381		0,04*
	<i>Coefficients</i>	<i>Erreur-type</i>	<i>Statistique t</i>	<i>Valeur p</i>
Constante	67,7	0,7	101,0	6,3×10 ^{-3*}
T _{cible} (°C)	7,9	0,6	12,9	0,05*
t _{isotherme} (h)	3,9	0,6	6,3	0,10 (biaisé)
m _{H2O} / m _{composite}	14,1	0,9	16,3	0,04*
I _{H2O}	mis à zéro	0,0	-	-
*Significatif				

L'effet de la température et celui du ratio vapeur/composite ont été indiqués comme significatifs par ce modèle. Le facteur ratio vapeur/composite a une influence deux fois plus importante que celle de la température cible sur le taux de dégradation final de la matrice. L'effet de la durée isotherme a une faible influence, car biaisé par la dépendance linéaire de celui du facteur vapeur d'eau à température cible (ils ont les mêmes codes dans la matrice du plan). La validité du modèle est redoutable à cause de sa probabilité critique importante (0,04) bien que le modèle linéaire représente presque à 100% des valeurs expérimentales (cf. figure 4.36).

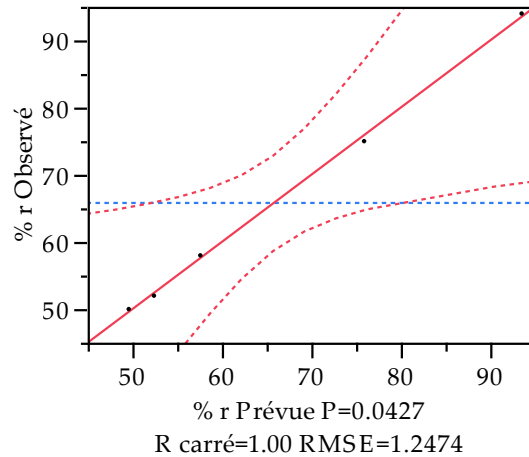


Figure 4.36 - Graphique des leviers des valeurs des taux de dégradation de la matrice r (%) observées en fonction de celles prévues

Les observations sous MEBE nous montrent qu'à 600 °C, des trous sont apparus à la surface des fibres récupérées (cf. figure 4.37), ce qui signifie une réduction potentiellement importante de la résistance à la traction des fibres. Même si le taux de dégradation est à 94% en utilisant 600% (en masse) de la vapeur d'eau par rapport à la masse initiale d'échantillons, la présence des résidus carboniques reste non-négligeable dans les fibres de carbone récupérées (cf. figure 4.38).

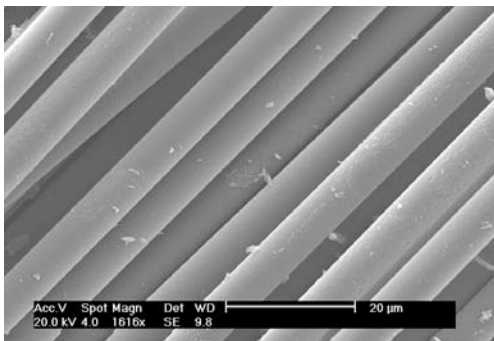


Figure 4.37 - Fibres de carbone issues de l'essai N° 2 ($r = 75\%$)

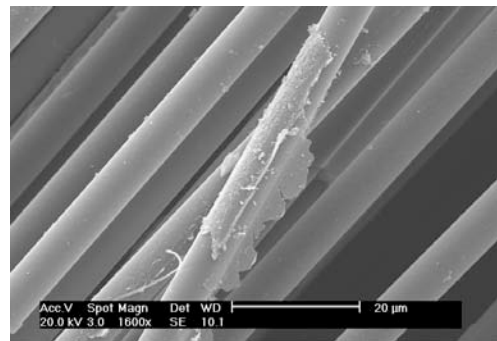


Figure 4.38 - Fibres de carbone issues de l'essai N° 4 ($r = 94\%$)

Des dépôts superficiels de cristaux ont été également trouvés à la surface des fibres issues des vapo-thermolyse. Les éléments Cu, Fe, et S (résidus de la résine PPS) ont été identifiés par l'analyse EDS (cf. figure 4.39). Les métaux sont incorporés dans la matrice de PPS probablement ayant pour but d'augmenter la conductivité électrique du profilé (afin d'éviter les décharges d'électricité statique).

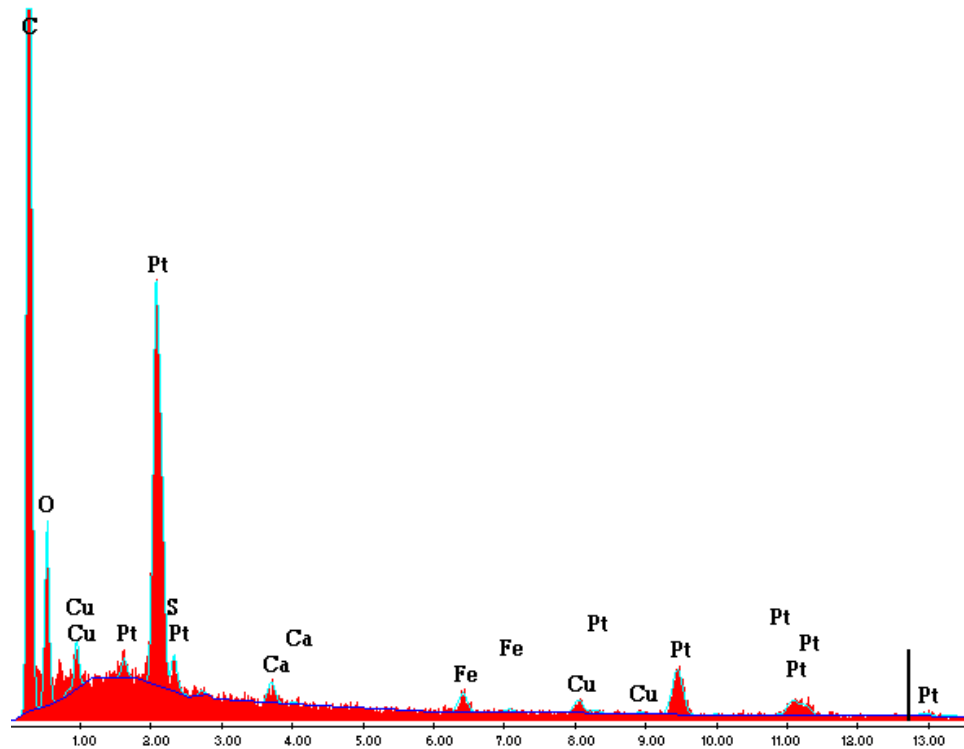


Figure 4.39 - Analyse EDS des dépôts sur la surface des fibres de carbone issues de l'essai N° 2

La résine PPS est difficile à éliminer en vapo-thermolyse sauf à l'aide d'un débit de la vapeur important. Tel traitement diminue toutefois fortement la résistance à la traction des fibres récupérées à seulement $801 \pm 22 \text{ MPa}$ ($4\,908 \pm 78 \text{ MPa}$ pour les fibres vierges désensimées). On craint que la vapo-thermolyse ne soit pas une solution économiquement suffisamment viable pour traiter les composites en PPS.

IV.2.3 Conclusions

Grâce à la réalisation des plans d'expériences à l'échelle pilote, les influences des différents paramètres opératoires du procédé de vapo-thermolyse ont été étudiées. Il a été prouvé que la vapeur d'eau à haute température ($400\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$) joue un rôle très important dans l'élimination des couches résiduelles carboniques formées durant la thermolyse. Les influences des paramètres opératoires étudiés sur la réponse « taux de dégradation de la matrice » sont présentées dans le tableau 4.20 :

Tableau 4.20 - Influences des paramètres opératoires sur le taux de dégradation de la matrice

Paramètres opératoires	Composite RTM6	Composite SR1710	Composite Sikadur 30
Température du palier isotherme ($^\circ\text{C}$)	S. P. ↑	S. P. ↑	S. P. ↑
Effet de combinaison de la vapeur d'eau et de la durée longue de l'isotherme	S. P. ↑	S. P. ↑	N.S.
Débit de la vapeur d'eau (g.l^{-1})	N. S.	S. P. ↑	N.S.
Durée de l'isotherme (h)	P. S. ↓	N.S.	N.S.

N.S. : Non Significatif
P. S. : Peu Significatif
S. P. : Significatif et Positif

Dans tous les cas, la température du palier isotherme est le facteur très significatif. L'effet de combinaison de la vapeur d'eau et de la durée longue de l'isotherme est significatif lorsque la quantité des résidus carboniques formés pendant la phase « pyrolytique » est importante (RTM6 et SR1710). Le facteur « débit de la vapeur d'eau » devient

significatif, seulement si la valeur de son niveau bas est trop faible vis-à-vis du type de composite. Le fait que la durée de l'isotherme est peu ou non significative implique l'importance de la présence de la vapeur d'eau. En fait, l'effet de combinaison de la vapeur d'eau et de la durée longue de l'isotherme peut être simplement expliqué par la présence de la vapeur d'eau maintenue à la température du palier isotherme.

Les conditions (cf. tableau 4.21) permettant une dégradation complète de la plupart des matrices ont été identifiées (le débit de la vapeur d'eau consommé peut être encore réduit dans certains cas) : $T_{\text{cible}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{isotherme}} = 2 \text{ h}$, et $Q_{m \text{ H}_2\text{O}}$ varie entre 60 et 175 $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$ dépendant de la nature de la matrice (RTM6 : 175 $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$, SR1710 : 90 $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$, Sikadur 30 : 60 $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$, pour 100 g de composite, soit 20-35 g de résine). Les fibres de carbone récupérées dans ces conditions ont une surface très propre et conservent plus de 90% de la propriété en traction initiale.

Tableau 4.21 - Conditions opératoires optimales du procédé de vapo-thermolyse à l'échelle pilote

Paramètres opératoires	Composite RTM6	Composite SR1710	Composite Sikadur 30
Masse d'échantillons composites (g)	100	100	100
Débit de la vapeur d'eau ($\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$)	≤ 175	≤ 90	≤ 60
Débit de l'azote ($\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$)	700	700	700
Ratio vapeur d'eau / composite (g/g)	$\leq 3,5$	$\leq 1,8$	$\leq 1,2$
Température du palier isotherme ($^\circ\text{C}$)	500	500	500
Durée de l'isotherme (h)	2	2	2
Durée de l'introduction de la vapeur (h)	2	2	2
Taux de dégradation de la matrice (%)	100	97	99
Conservation de la résistance à la traction initiale des monofilaments de fibres C (%)	93	92	ND*

*Non déterminée à cause du manque de fibres de carbone T700 vierges

En revanche, la matrice en polyphénylène sulfide (PPS) est la plus difficile à dégrader complètement même en présence de la vapeur d'eau surchauffée. De plus, la température de sa dégradation est trop élevée (600 $^\circ\text{C}$), ce qui implique qu'on risque de détruire ou dégrader sévèrement les fibres de carbone contenues dans les composites. Toutefois, en utilisant un débit d'eau modéré, la vapo-thermolyse a un avantage évident en termes de taux de dégradation de la matrice polymérique par rapport à la pyrolyse conventionnelle.

IV. 3 Caractérisations des produits de la vapo-thermolyse

Afin d'établir un bilan global sur l'ensemble du procédé de vapo-thermolyse, les caractérisations ont été effectuées respectivement sur les phases gazeuse, liquide et solide issues du procédé. La phase gazeuse non-condensable a été analysée en temps réel durant les traitements thermiques par un Micro-GC 3000. Ceci nous permet d'étudier la cinétique de la phase gazeuse. La phase condensée a été caractérisée par couplage GC-MS à la fin de la thermolyse. En regroupant les résultats de ces analyses, un bilan de matière global approximatif est établi. Finalement, la phase solide a été examinée par l'analyse élémentaire pour quantifier les compositions et par l'analyse XPS afin de caractériser les liaisons chimiques de surface. On note que toutes les caractérisations présentées ci-dessous sont sur les essais de vapo-thermolyse où une dégradation complète de la matrice a été obtenue.

IV.3.1 Caractérisation de la phase gazeuse permanente par micro-GC

La dynamique des gaz non-condensables produits durant la vapo-thermolyse sont présentées dans les figures 4.40-42 (l'intervalle d'analyse est 150 s).

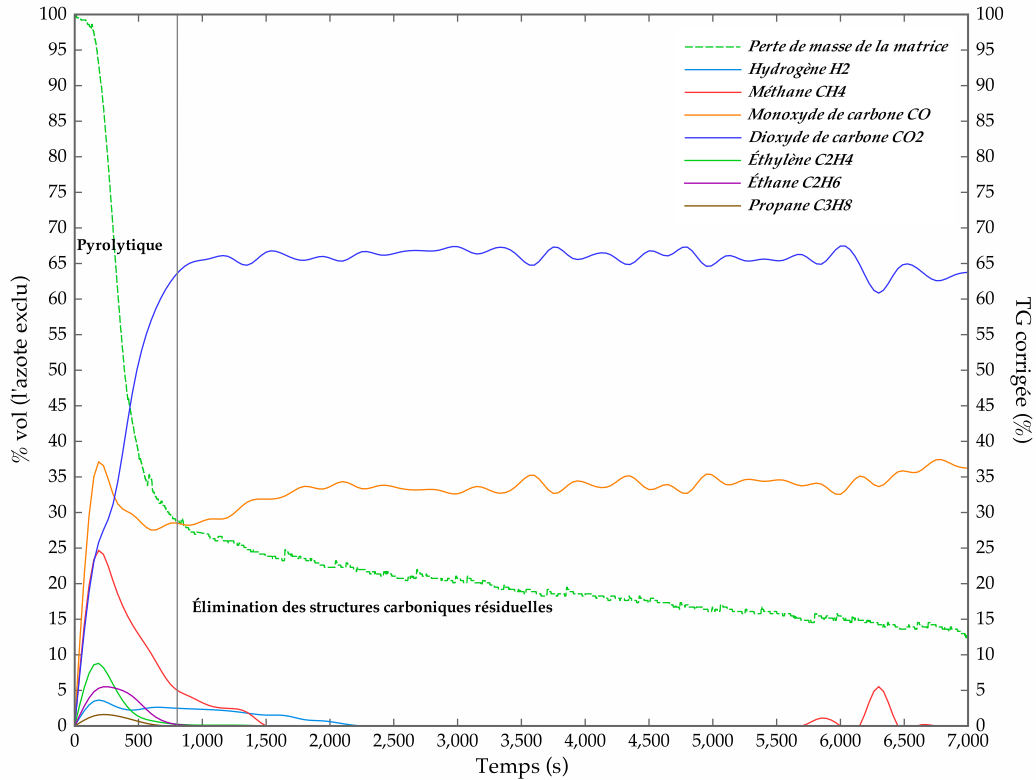


Figure 4.40 - Évolution des gaz permanents durant la vapo-thermolysé du composite RTM6
 ($T_{\text{cible}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{isotherme}} = 2 \text{ h}$, et $Q_m = 175 \text{ g.h}^{-1}$)

La composition du gaz non-condensable issue de la vapo-thermolysé du composite RTM6 évolue en fonction du temps, ou plus précisément, de la phase de dégradation du composite. Lors de la première phase « pyrolytique » (perte de masse principale durant les premières 15 min), le mélange des gaz est composé principalement du méthane (pic de concentration à 25%), du CO (pic de concentration > 35%) et du CO₂ (composé principal) avec l'hydrogène (< 5%), l'éthylène (< 10%), l'éthane (< 5%) et le propane (< 3%) en faible quantité. Les concentrations de la plupart des gaz (sauf CO et CO₂) augmentent brusquement durant les premières 5 min puis diminuent au fur et à mesure jusqu'à zéro vers la fin de la phase pyrolytique. La concentration du CO diminue puis s'accroît de nouveau et se stabilise avec celle du CO₂ qui n'augmente plus pendant la phase d'élimination des résidus carboniques, avec des valeurs quasiment constantes (respectivement 40 et 60%).

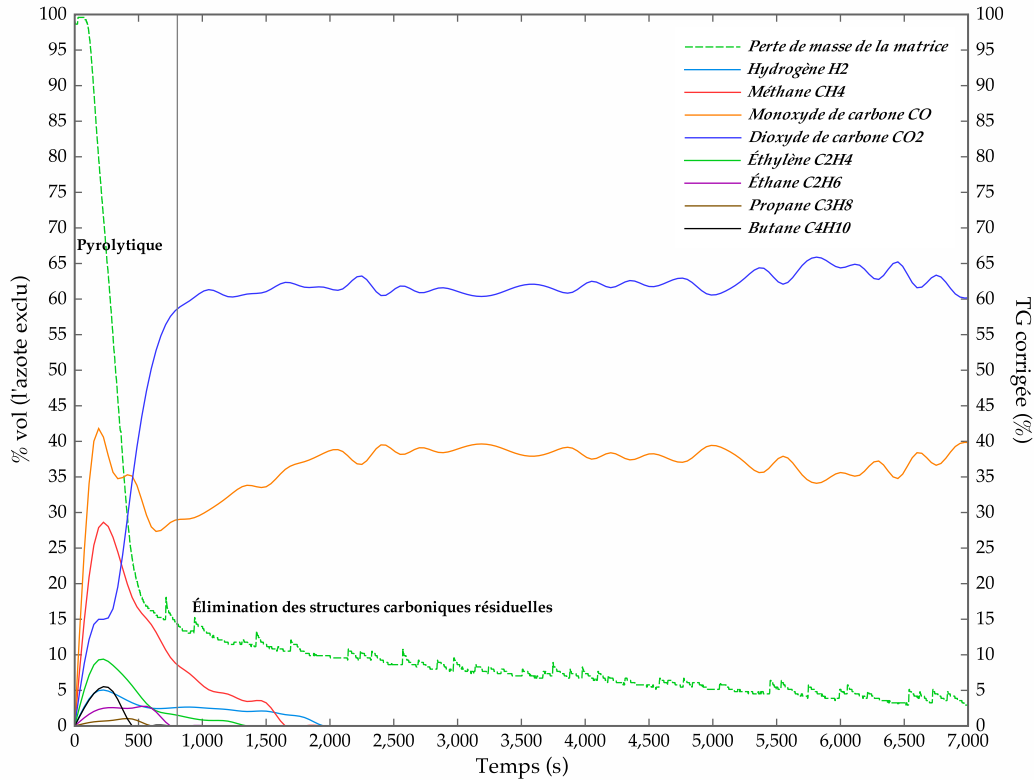
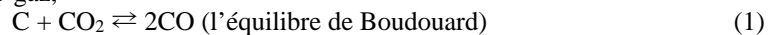


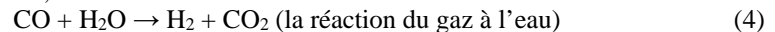
Figure 4.41 - Évolution des gaz permanents durant la vapo-thermolyse du composite SR1710
 ($T_{\text{cible}} = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{isotherme}} = 2 \text{ h}$, et $Q_m = 175 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$)

Similaire au cas du composite RTM6, la composition du gaz issu du traitement du composite SR1710 évolue d'une manière presque identique. La seule différence est la présence du butane (< 5%) dans ce cas-là. On peut citer certaines réactions qui pourraient avoir lieu durant la dégradation :

les réactions hétérogènes à l'interphase solide-gaz,



et les réactions homogènes dans la phase gazeuse,



Pendant la phase pyrolytique du composite, la production des gaz énergétiques (H_2 , CO , et CH_4) est favorisée par les réactions hétérogènes. Avec l'épuisement de la phase solide (C), les réactions homogènes dans la phase gazeuse deviennent prépondérantes. La plupart des gaz énergétiques (sauf CO) sont rapidement consommés par la vapeur d'eau dont la concentration est largement en excès, et un équilibre entre le CO et le CO_2 s'établit pendant la phase d'élimination du char. On remarque que le ratio CO/CO_2 une fois atteint, dans tous les cas reste proche de 2/3, en cohérence avec l'équilibre de Boudouard (l'équilibre vers la production du CO est endothermique, favorisé par une augmentation de la température), et ne dépend que de la température, sachant que tous ces essais ont été réalisés avec la même température d'isotherme ($500 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

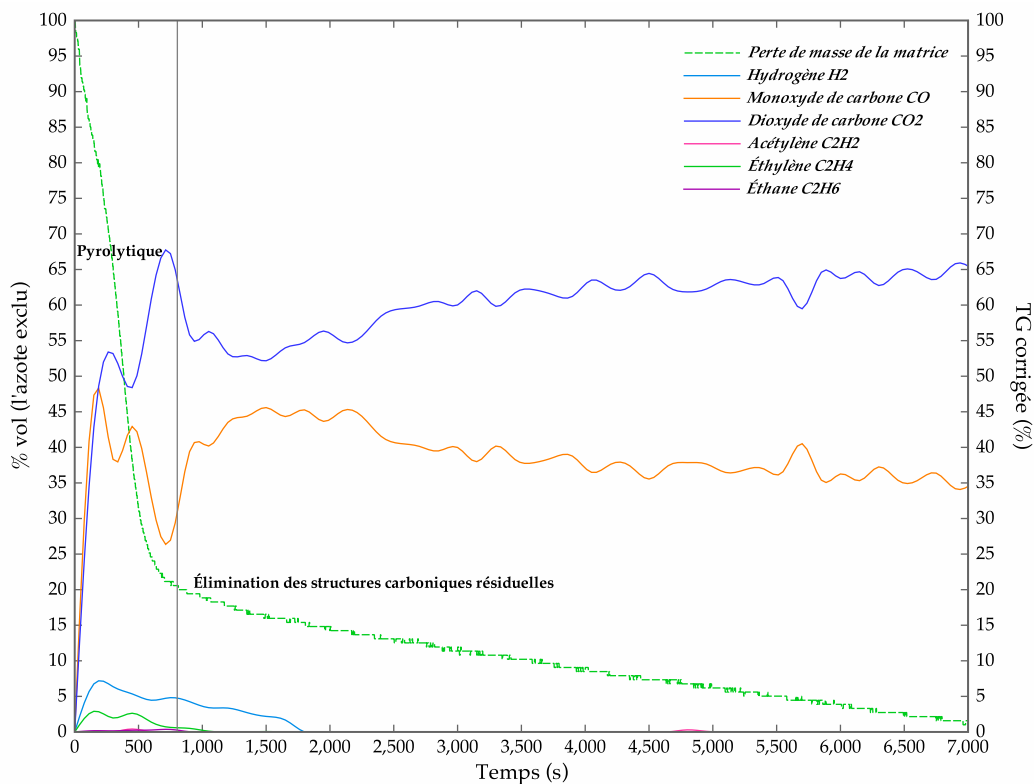


Figure 4.42 - Évolution des gaz permanents durant la vapo-thermolyse du composite Sikadur 30
($T_{\text{cible}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{isotherme}} = 2 \text{ h}$, et $Q_m = 60 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$)

De même, le comportement du composite Sikadur 30 sont proches de ceux précédents. Pourtant, la présence de méthane n'a pas été observée dans la phase gazeuse non-condensable. Ceci est probablement lié au fait que le composite Sikadur 30 contient seulement 20% de la matrice organique et sa dégradation est relativement facile.

IV.3.2 Caractérisation de la phase condensée par GC-MS

Les compositions (résultats moyens de plusieurs essais sous les mêmes conditions expérimentales) des condensats, caractérisées par GC-MS, sont présentées dans les tableaux 4.22-24. Cependant, la caractérisation reste semi-quantitative à cause du manque de certains étalons internes. Ainsi, les pourcentages volumiques des espèces chimiques identifiées sont relatifs au volume totale des composés détectés en excluant celui de l'eau liquide.




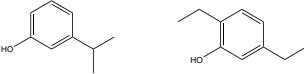



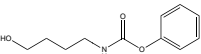
Les structures organiques des composés proposées par le logiciel de spectrométrie de masse sont proches de celles réelles (un indice de concordance moyen supérieur à 80%), mais inexacts dans certains cas où la masse moléculaire du composé est trop importante. On remarque également que les espèces chimiques qui ont une masse molaire inférieure à 50 ne sont pas détectées par le spectromètre de masse.

Par ailleurs, il a été observé que les liquides condensés jaunissent en fonction du temps d'exposition à la lumière : ils sont presque transparents au moment de la condensation et deviennent opaques d'une couleur jaune claire (dans un ou deux jours), puis au fur et à mesure, marron foncé dans une semaine. Ce changement de couleur est lié aux réactions secondaires dans le condensat.

Tableau 4.22 - Composition de la phase condensable récupérée de la vapo-thermolyse du composite RTM6 ($T_{\text{cible}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{isotherme}} = 2 \text{ h}$, et $Q_m = 175 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$)

Temps de rétention (min)	Aire du pic	% vol	Cible identifiée	Structure moléculaire
2.9	1E+05	1.4	2-Propène-1-amine	<chem>CC(N)C=C</chem>

Tableau 4.22 - Composition de la phase condensable récupérée de la vapo-thermolyse du composite RTM6 ($T_{\text{cible}} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{isotherme}} = 2\text{ h}$, et $Q_m = 175\text{ g.h}^{-1}$)

5.4	3E+06	25.8	Phénol	
6.3	3E+05	3.3	Phénol, 2-méthyle-	
6.5	2E+05	2.3	Benzènamine, <i>x</i> -méthyle- <i>x = o ou m ou p</i>	
7.7	5E+05	4.8	Phénol, 3-(1-méthyle-éthyle-)/ Phénol, 2-éthyle-6-méthyle-	
8.0	7E+05	7.2	Isoquinoléine	
8.4	2E+05	1.6	Benzènamine, N,N-diéthyle-	
9.1	2E+05	1.6	4-méthyle-quinoléine	
13.8	5E+06	51.9	Phényl (4-hydroxybutyle) carbamate	

La composition de la phase condensée récupérée de la dégradation du composite RTM6 indique que plus de la moitié (52%) du condensat contient du phényl (4-hydroxybutyle)carbamate ou des molécules de structures proches. Le reste de la phase liquide est constitué principalement de phénols (34%), d'amines (5%), et de quinoléines (9%). Parmi les composés identifiés, on retrouve les fragments (N,N-diéthyle-benzènamine) de la structure de la résine époxy de départ : 4,4'-méthylènebis(N,N-diglycidylaniline) (*cf.* figure 4.43).

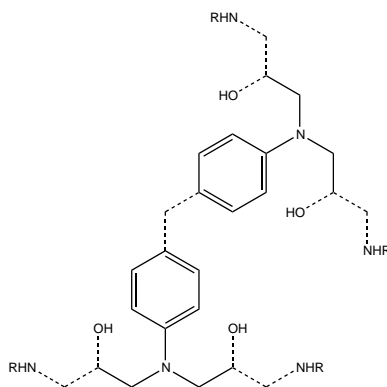


Figure 4.43 - Structure initiale de la résine RTM6 réticulée (en pointillés : l'endroit où il peut avoir des scissions radicalaires)

Tableau 4.23 - Composition de la phase condensable récupérée de la vapo-thermolyse du composite SR1710 ($T_{\text{cible}} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{isotherme}} = 2\text{ h}$, et $Q_m = 175\text{ g.h}^{-1}$)








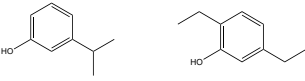


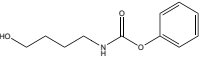
Temps de rétention (min)	Aire du pic	% vol	Cible identifiée	Structure moléculaire
5.4	6E+07	80.0	Phénol	

Tableau 4.23 - Composition de la phase condensable récupérée de la vapo-thermolyse du composite SR1710 ($T_{\text{cible}} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{isotherme}} = 2\text{ h}$, et $Q_m = 175\text{ g.h}^{-1}$)

6.3	7E+06	9.5	Phénol, 2-méthyle-	
6.4	6E+05	0.8	Aniline, N-méthyle-	
6.5	1E+06	1.3	Phénol, 4-méthyle	
6.8	2E+05	0.3	Phénol, 2,6-diméthyle-	
7.0	5E+05	0.6	Phénol, 2-éthyle-	
7.2	6E+05	0.8	Phénol, 4-éthyle-	
7.7	3E+06	4.0	Phénol, 3-(1-méthyle-éthyle-) / Phénol, 2-éthyle-6-méthyle-	
8.0	7E+05	0.9	Isoquinoléine	
8.3	6E+05	0.8	5H-1-Pyridine	
13.8	6E+05	0.8	Phényl (4-hydroxybutyle) carbamate	

Différent du cas précédent, la dégradation de la matrice époxyde du composite SR1710 donne du phénol et ses dérivées en grande majorité (96%) avec quelque trace d'aniline (1%), des pyridines (2%), et du phényl carbamate (1%). La présence significative de molécules à faible masse moléculaire traduit l'effet prépondérant des réactions de vapo-craquage.

Tableau 4.24 - Composition de la phase condensable récupérée de la vapo-thermolyse du composite Sikadur 30 ($T_{\text{cible}} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{isotherme}} = 2\text{ h}$, et $Q_m = 60\text{ g.h}^{-1}$)





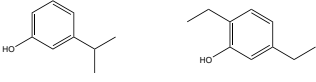

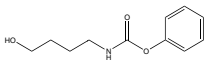
Temps de rétention (min)	Aire du pic	% vol	Cible identifiée	Structure moléculaire
5.4	2E+07	71.6	Phénol	
6.3	3E+06	10.6	Phénol, 2-méthyle-	
7.0	2E+05	0.5	Phénol, 2-éthyle-	
7.3	2E+05	0.5	Phénol, 3,4-diméthyle-	
7.7	8E+05	2.6	Phénol, 3-(1-méthyle-éthyle-) / Phénol, 2-éthyle-6-méthyle-	
8.0	9E+05	3.0	Isoquinoléine	

Tableau 4.24 - Composition de la phase condensable récupérée de la vapo-thermolyse du composite Sikadur 30
($T_{\text{cible}} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{isotherme}} = 2\text{ h}$, et $Q_m = 60\text{ g.h}^{-1}$)

Temps de rétention (min)	Aire du pic	% vol	Cible identifiée	Structure moléculaire
13.8	3E+06	11.1	Phényl (4-hydroxybutyle) carbamate	

Des résultats similaires ont été obtenus dans le cas du composite Sikadur 30 : la majorité des composés condensables sont les phénols (86%) avec 3% d'isoquinoléine et 11% de phényl carbamate provenant du durcisseur amine.

IV.3.3 Établissement du bilan de matière

Dans le cas où la matrice de résine est complètement dégradée par la vapo-thermolyse, le bilan total de matière peut s'écrire comme :

$$m_{\text{vap}} + m_{\text{comp}} = m_{\text{gaz}} + m_{\text{liq}} + m_{\text{fib}}$$

avec m_{vap} la masse d'eau utilisée, m_{comp} la masse initiale du composite, m_{gaz} la masse de la phase gazeuse non-condensable, m_{liq} la masse de la phase condensée en excluant la masse d'eau, et m_{fib} la masse des fibres de carbone récupérées. La perte de matière due au dépôt des produits visqueux sur les parois du four n'est pas pris en compte par ce bilan, ce qui pourrait créer une incertitude importante. Toutefois, le dépôt des matériaux organiques pourrait être évité si la sortie du four est maintenue à haute température ($> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$). Les masses du composite et des fibres de carbone sont obtenues directement par pesée respectivement avant et après la thermolyse. Or, la masse totale de la phase non-condensable n'a pas été mesurée directement, mais estimée à partir de la composition des gaz permanents prélevés. En fin, celle de la phase condensée est déduite par différence.

L'estimation de la valeur des masses des gaz non-condensables a été faite de la manière suivante : en supposant que la composition du gaz permanent dans la partie prélevée (déterminés par micro-GC) reste identique à celle de l'émission totale à n'importe quel moment, on peut utiliser le rapport entre le pourcentage d'un gaz identifié sur celui de l'azote afin de remonter à sa masse totale émise par la dégradation de la matrice polymérique, étant donné que la valeur du débit d'azote est connue au départ et que l'azote, considéré comme un gaz vecteur inerte, ne participe pas à la réaction de dégradation et que l'effet autre que la dégradation du composite est négligeable. Ainsi, le débit massique total des gaz non-condensables $Q_{m\text{ gaz}}$ peut s'écrire de la façon suivante :

$$Q_{m\text{ gaz}} = Q_{N_2} \sum (x\rho)_i$$

avec Q_{N_2} le débit volumique total de l'azote, x le rapport entre la concentration volumique du composé i et celle de l'azote, et ρ sa masse volumique qui est égale à sa masse molaire M divisée par $22,4\text{ L.mole}^{-1}$ (hypothèses du gaz parfait).

Les bilans globaux de matières sont décrits dans le tableau 4.25 pour chacun des trois composites.

Tableau 4.25 - Bilan de matière global de la vapo-thermolyse estimé ($T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 2\text{ h}$)

Composite	Perte de masse totale (g)	Quantité d'eau consommée (g)	Phase non-condensable (g)					Phase condensable (g)			
			H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	et al.	Carbamates	Phénols	Amines	Pyridines et al.
			(% en masse)					(% normalisé en excluant le volume d'eau)			
RTM6	35,8	350,0	11,2					374,6			
			1	3	35	59	2	52	34	5	9
SR1710	31,3	350,0	7,4					373,9			
			2	8	36	49	5	1	96	0	2
Sikadur 30	17,1	120,0	7,9					129,2			
			0	0	30	68	2	11	86	0	3

La masse de la phase non-condensable apparaît, dans tous les cas, faible par rapport à celle de la phase condensable. Ceci est largement lié à la quantité d'eau utilisée durant la vapo-thermolyse qui fait augmenter la masse du condensat. Afin de minimiser la partie condensable, la réduction du débit d'eau est nécessaire à l'échelle industrielle. La composition de la phase condensable dépend essentiellement de celle de la matrice du composite initial. Néanmoins, les produits principaux obtenus sont souvent les phénols, les carbamates et les pyridines. Le

pourcentage massique de l'eau dans la phase condensable reste pourtant inconnu. Toutefois, les concentrations du carbone organique dans cette phase sont déterminées par dosage du carbone organique total (cf. tableau 4.26).

Tableau 4.26 - Concentration du carbone organique total dans la phase condensable issue de la vapo-thermolyse

Échantillon	Concentration C (mg.L ⁻¹)
RTM6	790
SR1710	3134
Sikadur 30	7376
Eau potable	2,2

On constate que la phase condensable issue du traitement des composites RTM6 contient moins de composés organiques par rapport aux autres alors que la phase issue de la dégradation du Sikadur 30 est très riche en espèces chimiques. Les valeurs de concentration supérieures à celle de l'eau potable imposent un traitement de ces solutions avant leur rejet. La valorisation par séparation/décantation des phases aqueuses et organiques est une voie envisageable pour un procédé industriel.

IV.3.4 Caractérisations de la phase solide

IV.3.4.1 Analyse élémentaire des fibres de carbone récupérées

Concernant la phase solide récupérée de la vapo-thermolyse du composite RTM6 à l'échelle pilote, elle est d'abord caractérisée par l'analyse élémentaire, de même qu'à l'échelle thermogravimétrique. L'objectif est de comparer les compositions des fibres de carbone récupérées dans des différentes conditions expérimentales à celle des neuves. Les résultats de cette analyse sont présentés dans le tableau 4.27 ci-dessous. Pour comparer, les fibres de carbone AS4C neuves (sans et avec ensimage) sont également analysées.

Tableau 4.27 - Analyse élémentaire des échantillons RTM6 (% en masse)

Nom d'échantillon	Type du traitement	Température finale en TG (°C)	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O et al. (%) Par différence
AS4C ensimée	Non Concerné	Non Concerné	4,3 ±0,1	93,6 ±0,8	0,57 ±0,02	< 100ppm	1,5 ±0,9
AS4C désensimée	Acide	Non Concerné	4,45 ±0,09	93,9 ±0,2	0,52 ±0,01	< 100ppm	1,1 ±0,3
	Vapo-thermolyse	400	4,66 ±0,02	91,2 ±0,2	0,41 ±0,03	< 100ppm	3,7 ±0,2
Composite RTM6 (<i>t</i> _{isotherme} = 2 h)	Pyrolyse	400	4,9 ±0,1	92,9 ±0,4	0,8 ±0,1	< 100ppm	1,4 ±0,6
	Vapo-thermolyse	500	4,3 ±0,6	91,8 ±0,5	0,53 ±0,03	< 100ppm	3 ±1
	Pyrolyse	500	4,87 ±0,03	92,13 ±0,03	0,52 ±0,01	< 100ppm	2,48 ±0,07

On remarque qu'entre les fibres neuves ensimées et celles désensimées, la différence de composition est négligeable. Ceci implique que la couche d'ensimage est extrêmement fine. De même, la différence entre les fibres de carbone obtenues par la vapo-thermolyse et celle par la pyrolyse, à cette échelle, est moins remarquable que celle observée à l'échelle thermogravimétrique. En partant du critère de la composition élémentaire, quel que soit le type de traitement, il semble que peu de modifications des fibres de carbone ait lieu, car les fibres récupérées ont toutes une composition très proche de celles neuves. Pourtant, selon les observations microscopiques, les fibres ont des états de surface très différents. On peut en déduire que la couche de résidus carboniques est extrêmement fine et l'analyse élémentaire ne permet pas de faire la différence.

IV.3.4.2 Caractérisation de la surface des fibres de carbone récupérées par XPS

Les analyses élémentaires ont été complétées par les analyses XPS (cf. tableau 4.28) afin de caractériser l'état de surface des fibres de carbone récupérée de la vapo-thermolyse. Ces analyses ont été effectuées uniquement

sur les fibres de carbone récupérées (avec la matrice de résine correspondante complètement dégradée). Les fibres vierges AS4C et T700 ne sont pas analysables en raison de leur non-cohésion (le spot XPS est trop grand pour analyser quelques fibres seules) et d'un trop grand risque de pollution de l'appareil. Par conséquent, les résultats de l'analyse sont comparés avec ceux des fibres de carbone IMS60 vierges (*cf.* § III.2.4).

Tableau 4.28 - Analyse XPS des fibres de carbone (% atomique) à l'échelle pilote

Nom d'échantillon	C1s (%)					O1s (%)		N1s (%)	Na1s (%)	Zn2p3 (%)	Si2p (%)	O/C
	C-C, C-H	C-O, CN...	C=O	R-O-C=O	Liaison π	O-C, R-O-C=O, O=CN	R-O-C=O					
Fibre IMS60 vierge (ensimée)	82 ±5,0					15 ±2,3		2 ±0,3	-	trace	trace	0,18
	57±5,0	20±3,0	2±3,0	1±0,2	2±0,2	14±2,1	1±0,2					
RTM6	84 ±5					13 ±2		2,3 ±0,3	trace	-	trace	0,15
	71±5	8±1	2,3±0,3	2,6±0,4	-	12±2	1,0±0,1					
SR1710	82 ±5					12 ±1		4,8 ±0,7	trace	-	trace	0,15
	67±5	13±2	2,0±0,3	trace	-	10±1	1,8±0,3					
Sikadur 30	77 ±5					15 ±2		3,7 ±0,6	-	trace	trace	0,19
	58±5	11±2	3,4±0,5	4,8±0,7	-	13±2	1,7±0,3					

Avec peu de traces de contamination de zinc, de sodium et de silice, les compositions élémentaires de surface des fibres de carbone récupérées en moyenne (C% = 81, O% = 13) ne sont pas loin de celle des fibres IMS60 (C% = 82, O% = 15) avec les ratios atomiques O/C très proches ($\geq 0,15$ par rapport à 0,18 des fibres IMS60). La quantification des liaisons chimiques a montré que les distributions des groupes fonctionnels sont également similaires aux fibres vierges. Toutefois, les incertitudes de l'analyse XPS sont relativement importantes.

IV.4 Conclusions

Ce chapitre a présenté l'étude de la dégradation thermique des composites à l'échelle pilote par la réalisation des plans d'expériences et de nombreuses caractérisations physico-chimiques. Selon les pertes de masse enregistrée durant les essais à l'échelle pilote, la dégradation des composites en vapo-thermolyse se déroule principalement en deux étapes : la première étape est une phase pyrolytique où la majorité de la matrice de résine se dégrade avec la formation d'une structure carbonique ; la deuxième étape correspond à élimination de la structure carbonique formée durant la phase pyrolytique. Ceci a été vérifié par les observations sous microscopie électronique à balayage environnemental et est parfaitement cohérent avec les résultats obtenus à l'échelle thermogravimétrique (*cf.* § III.3.4).

La vapeur d'eau joue un rôle critique dans la dégradation des résidus carboniques qui permet de récupérer les fibres de carbone propres et donc réutilisables. Les résultats des plans d'expériences ont confirmé cette hypothèse et de plus indiquent que la vapeur d'eau devrait être maintenue à haute température (400-500 °C) pour une dégradation efficace. Le débit de la vapeur d'eau nécessaire apparaît relativement modéré, soit entre 60-175 g.h⁻¹ par 100 g des composites. Les traitements de vapo-thermolyse apparemment endommagent très légèrement les fibres de carbone. D'après les mesures de la résistance de traction des monofilaments, les fibres de carbone obtenues ont conservé plus de 90% de leur propriété en traction de départ (*cf.* § IV.2.3).

Différentes analyses physico-chimiques ont été réalisées sur les trois phases des produits issus de la vapo-thermolyse : la phase gazeuse non-condensable, la phase condensable, ainsi que la phase solide (les fibres de carbone récupérées). Un bilan de matière approximatif a été établi. La phase gazeuse non-condensable durant la phase pyrolytique de la dégradation est constituée principalement du CO et du CO₂ avec des gaz énergétiques et les composés insaturés de faibles masses molaires. La phase liquide est composée de l'eau liquide, de phénols, carbamates, amines, et de pyridines. La phase solide a été caractérisée par l'analyse élémentaire et l'analyse XPS. La composition ainsi que les liaisons chimiques à la surface des fibres de carbone récupérées du procédé de vapo-

thermolyse à l'échelle pilote sont très proches de celles neuves. La réutilisation de ces fibres dans les nouveaux composites est tout à fait envisageable.

Chapitre V

Modélisation du procédé et Analyse du cycle de vie

V.1 Modélisation par le logiciel COMSOL Multiphysics

Ce chapitre se focalise d'abord sur la modélisation numérique des différents phénomènes physico-chimiques ayant lieu pendant la vapo-thermolyse dans le four pilote par le logiciel COMSOL Multiphysics. Le logiciel COMSOL Multiphysics, anciennement FEMLab, est avant tout un outil de résolution d'équations aux dérivées partielles par éléments finis. Sa particularité est de disposer d'une base de données d'équations permettant de modéliser différents phénomènes physiques, tels que l'électrostatique, l'écoulement de fluides ou encore la déformation des matériaux.

En premier lieu, l'écoulement des fluides et le transfert de chaleur au sein du four ont été modélisés sans tenir compte de la dégradation des matériaux composites. Cette modélisation a pour but de simuler le profil d'écoulement ainsi que celui de température à l'intérieur du creuset dans le four avant l'introduction des échantillons. Les influences des différents paramètres opératoires (la température du four, le débit de la vapeur, la géométrie à l'intérieur du creuset) sur l'écoulement des gaz et le transfert de chaleur ont été également étudiées.

En deuxième lieu, la simulation schématisée et simplifiée de la dégradation des échantillons composites a été intégrée, prenant en compte de la chaleur de la réaction ainsi que la déformation du matériau par interpolation des données expérimentales. Ceci permet d'avoir une idée générale sur la durée de la dégradation principale des échantillons ainsi que l'évolution de la température des échantillons. Sachant que le phénomène de dégradation est extrêmement compliqué, les modèles sont basés sur des hypothèses de simplification. Les résultats de la modélisation/simulation ont été comparés avec ceux expérimentaux afin de tester la validité des modèles.

Ensuite, une analyse du cycle de vie simplifiée des composites à l'aide du logiciel SimaPro sera présentée. L'évaluation des impacts environnementaux des matériaux composites a été bien présentée dans les littératures [Le Borgne et Feillard, 2000] [Chevalier, 2009]. Cependant, peu d'études ont été effectuées sur les impacts des matériaux composites en tenant compte de la possibilité de leur valorisation en fin de vie. L'objectif de cette première approche simplifiée est de comparer les différents impacts environnementaux « du berceau à la tombe » des composites à renfort de fibre de carbone entre un cycle de vie fini par l'enfouissement et l'autre avec recyclage par la vapo-thermolyse.

V.1.1 Modélisation des écoulements de fluides et des transferts de chaleur au sein du four pilote

Le four pilote possède une géométrie cylindrique. La modélisation stationnaire (indépendante du temps) a ainsi été réalisée en 2D symétrique. La géométrie du système est définie d'après l'installation décrite précédemment (cf. § IV.1). Elle représente l'ensemble de l'espace à l'intérieur de la chambre tubulaire du four (avec le creuset au milieu) rempli par la vapeur d'eau surchauffée. L'entrée du fluide se situe en bas du creuset et la sortie se trouve en haut du four. Dans cette modélisation, les équations différentielles de transfert thermique et massique sont couplées en supposant que l'écoulement des fluides est toujours laminaire. En fonction de la température et/ou de la pression, les valeurs ou les expressions des propriétés physiques (la viscosité dynamique, la densité, la conductivité thermique, la capacité thermique, etc.) des matériaux utilisés (la vapeur d'eau dans le domaine des fluides et l'alumine dans le domaine du solide) sont directement accessibles dans la base de données du logiciel COMSOL. L'annexe E.1 présente en détail la configuration des paramètres de modélisation.

L'évolution de la température et celle de la concentration de la vapeur d'eau ont été simulées. Le fluide subit une expansion dès qu'il entre dans le réacteur par les six trous ronds en bas du creuset. L'écoulement est en régime permanent. La géométrie du creuset, y compris la couronne posée sur le dessus, proprement dit qui sert à guider la chute des échantillons, est présentée dans la figure 5.1.

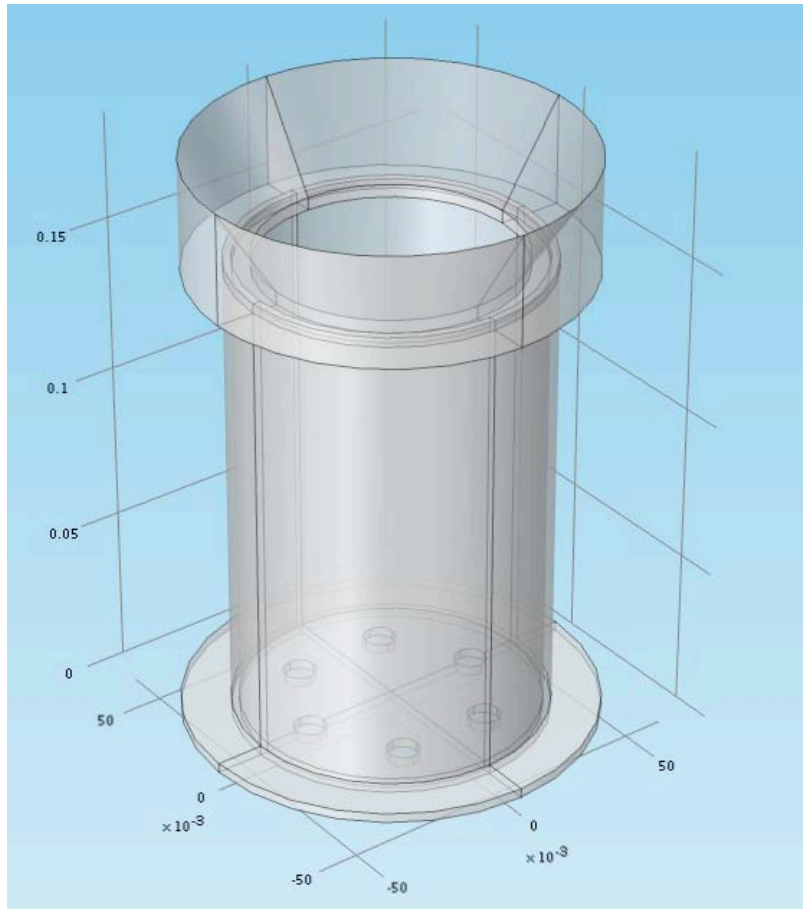


Figure 5.1 - Géométrie du creuset à l'intérieur de la chambre du réacteur (les coordonnées en m)

V.1.1.1 Écoulement de fluide

L'hypothèse sur le régime d'écoulement a été justifiée par le calcul du nombre de Reynolds : le débit massique maximal de l'eau utilisée durant la vapo-thermolyse est autour de $500 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ à l'échelle pilote. À l'entrée du réacteur, le générateur de vapeur envoie la vapeur d'eau préchauffée à $200 \text{ }^\circ\text{C}$ qui au contact du creuset peut atteindre la température de $400 \text{ }^\circ\text{C}$. En faisant l'hypothèse que le fluide se comporte comme un gaz parfait (à la pression atmosphérique), le débit volumique de la vapeur d'eau au sein du creuset est donc :

$$W_g = W_l / \rho_g \text{ où } \rho_g = P \times M / (R \times T) \text{ avec } P = 1 \text{ atm et } T = 473,15 \text{ K.}$$

D'où, $\rho_g = 0,46 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ et $W_g = 1,08 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$. Le diamètre interne du creuset r mesure $4,55 \text{ cm}$, alors la vitesse de la vapeur d'eau $v_g = W_g / (r^2 \times \pi)$ dans le creuset est $\approx 0,05 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Le nombre de Reynolds correspondant à $473,15 \text{ K}$ est $Re = \rho_g \times v_g \times 2r / \mu = 13 (< 2\,000, \text{ régime laminaire})$ avec $\mu = 0,016 \text{ cP}$. Cet écoulement laminaire développe un profil de vitesse parabolique en section axiale du réacteur cylindrique. En conséquence, on peut réduire raisonnablement la modélisation en 2D symétrique sans perdre la validité du modèle (cf. figure 5.2).

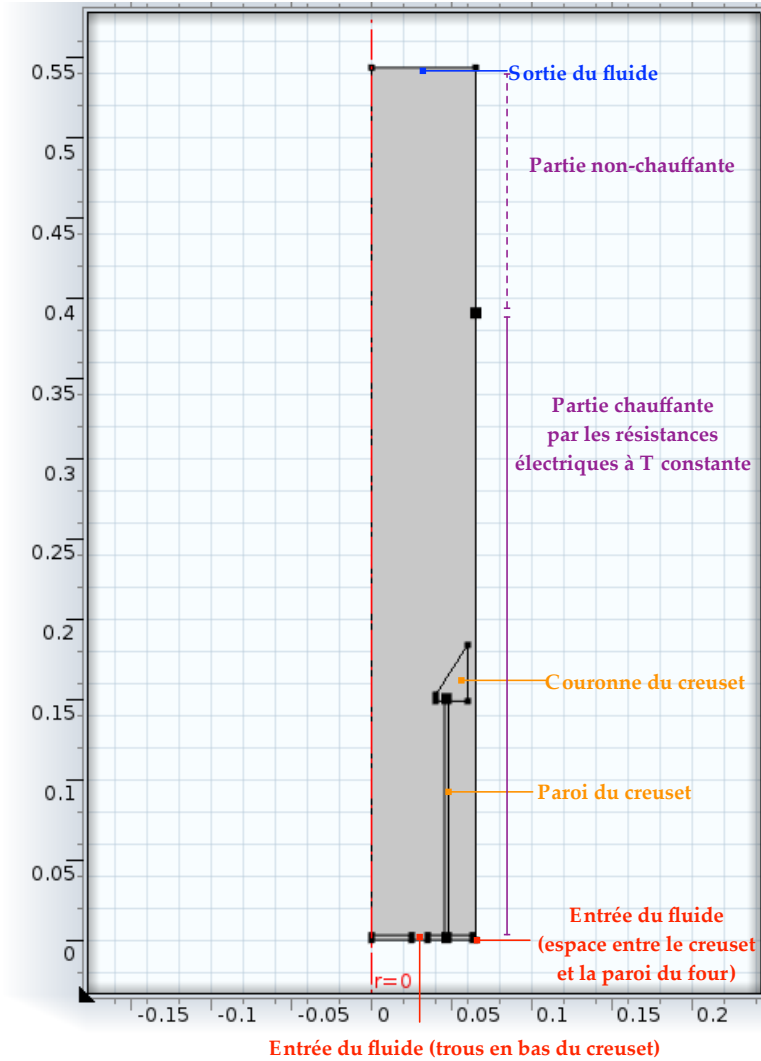


Figure 5.2 - Modèle de la section du four pilote en 2D symétrique ($r = 0$: l'axe symétrique, les abscisses et les ordonnées en m)

Les équations gouvernant le transfert de quantité de mouvement, les équations de Navier-Stokes, sont résolues en supposant que l'écoulement monophasique et les fluides compressibles (nombre de Mach $Ma < 0,3$). La formulation différentielle de ces équations en coordonnées cartésiennes est l'équation de bilan de la quantité de mouvement en régime stationnaire (sans accumulation de la quantité de mouvement) :

$$\rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \nabla \cdot \left[-p + \mu (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \mathbf{u}) \right] + F$$

Changement de la quantité de mouvement = -forces de pression + contrainte de cisaillement (décrit par la notation de Voigt) + force volumique

et l'équation de continuité pour les fluides compressibles :

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0$$

Dans la première équation, μ désigne la viscosité dynamique ($Ns.m^{-2}$), \mathbf{u} la vitesse ($m.s^{-1}$), ρ la densité du fluide ($kg.m^{-3}$), p la pression (Pa) et F la résultante des forces s'exerçant dans le fluide ($N.m^{-3}$, e.g., la gravité).

Outre les équations de domaine ci-dessus, les conditions aux limites ont été proprement spécifiées. À l'entrée (au niveau des trous ronds), on impose un débit massique de la vapeur d'eau w_0 qui varie entre 50 et 150 $g.h^{-1}$ (on remarque que le modèle est en 2D symétrique, le débit total sera donc le double de cette valeur). La pression à la sortie (en haut du four) est supposée d'être égale à la pression atmosphérique : $p = p_0 = 1 atm$. Finalement, la vitesse est nulle aux parois (la condition de non-glissement) : $\mathbf{u} = 0$.

V.1.1.2 Transferts thermiques

En ce qui concerne les transferts thermiques, l'équation mathématique de bilan d'énergie appliquée au domaine du modèle est la suivante :

$$\rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T = \nabla \cdot (\mathbf{k} \nabla T) + Q$$

Dans cette équation, C_p désigne la chaleur spécifique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$), \mathbf{u} le champ de vitesse dans le fluide, k la conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$), et Q l'énergie ($W.m^{-3}$) engendrée ou absorbée par la réaction thermochimique qui est négligée pour l'instant.

Les conditions initiales ont été imposées d'après les mesures expérimentales des températures au milieu du four et au niveau du bas du creuset. Ainsi, au milieu des parois du four où se trouve les résistances chauffantes, la température est directement contrôlée par la consigne : $T_r \geq 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ($773,15 \text{ K}$). À l'entrée (en bas du creuset), la température du fluide T_e a toujours un écart d'environ $100 \text{ }^\circ\text{C}$ par rapport à celle de consigne T_r selon les valeurs mesurées à l'échelle pilote. Elle est définie comme : $T_e = T_r - 100 \text{ }^\circ\text{C}$. À la sortie, le refroidissement est aussi rapide que possible, car les gaz sont mélangés avec l'air froid à une vitesse élevée (on estime une vitesse de l'air de $0,5 \text{ m.s}^{-1}$) à cause de l'aspiration de la sorbonne. Ceci est décrit par l'expression de la convection forcée : $h(T_{\text{ext}} - T)$ où h est le coefficient de transfert de chaleur ($W.m^{-2}.K^{-1}$), T_{ext} la température à l'extérieur, et T la température du fluide.

Par ailleurs, le transfert thermique par rayonnement est également intégré dans le modèle. Pour cela, la radiation thermique est considérée comme un transfert de chaleur entre la surface de contour et les sources d'énergie externes où le milieu ne participe pas à la radiation (radiation dans un milieu transparent). Par conséquent, elle contribue plutôt aux conditions aux limites qu'au bilan thermique lui-même. En considérant le four et le creuset comme des corps gris, le flux résultant émis ($W.m^{-2}$) par élément de surface en un point arbitraire est alors : $J = (1 - \varepsilon)G + \varepsilon\sigma T^4$ où G est l'irradiation ($W.m^{-2}$), ε (sans dimension) l'émissivité de la surface, définit d'après le matériau utilisé, et σ la constante de Stephan ($W.m^{-2}.K^{-4}$). Finalement, on suppose que la partie en bas du creuset (au niveau de l'entrée du four) est parfaitement isolée thermiquement : il n'y a pas d'énergie transférée à travers ($q \times n = 0$).

V.1.1.3 Analyse des résultats de la modélisation

Le logiciel COMSOL permet de présenter les résultats de modélisation graphiquement. Le profil d'écoulement (décrit par le champ de vitesse du fluide avec les flèches indiquant l'amplitude de vitesse) ainsi que le profil de température sont illustrés dans la figure 5.3 avec la configuration des conditions initiales suivantes :

- la température de consigne du four $T_r = 500 \text{ }^\circ\text{C}$;
- la température du fluide à l'entrée $T_e = 400 \text{ }^\circ\text{C}$;
- le débit de la vapeur d'eau $w_0 = 50 \text{ g.h}^{-1}$.

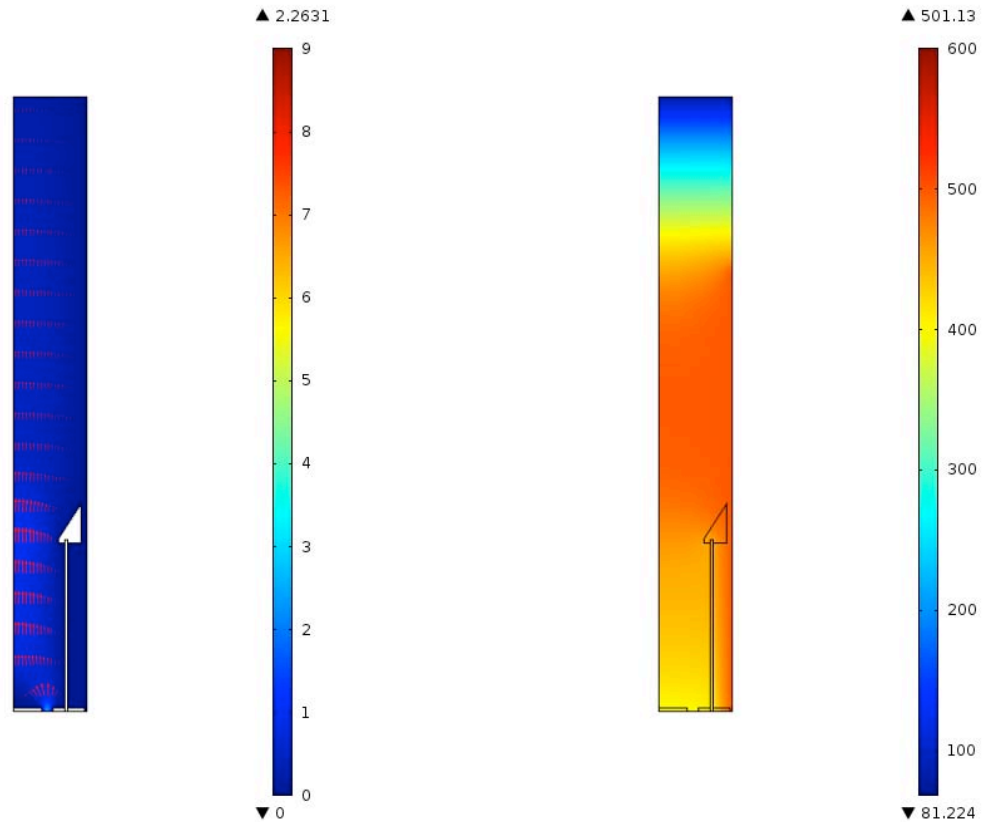


Figure 5.3 - Champ de vitesse ($cm.s^{-1}$) (gauche) et profil de température ($^{\circ}C$) (droite) dans le réacteur en régime stationnaire

On constate que l'écoulement de la vapeur d'eau s'accélère jusqu'à une vitesse normale maximale de $2,26 cm.s^{-1}$ à cause de la singularité à l'entrée à travers des trous par en bas du creuset. Le profil de vitesse devient parabolique après avoir parcouru une distance d'environ $3 cm$ à l'intérieur du creuset et le fluide se ralentit avec une vitesse moyenne autour de $0,5 cm.s^{-1}$. L'écoulement devient encore plus lent à une vitesse moyenne de $0,3 cm.s^{-1}$ dans la chambre du four. Par rapport au cheminement préférentiel créée par les trous, peu de fluide est passé par l'espace entre le creuset et les parois du four. On estime alors un temps de séjour total de la vapeur d'eau d'environ $3 min$ pour traverser l'ensemble du four dans cette configuration du modèle.

Le profil de température simulé indique que, lorsque le four est en phase isotherme, la température à l'intérieur du creuset reste plus ou moins homogène autour de $400^{\circ}C$. Or, le milieu ainsi que les parois du four près des résistances chauffantes ont également une température homogène, mais beaucoup plus élevée ($500^{\circ}C$). Ceci peut être expliqué par le fait que l'intérieur du creuset est isolé par la paroi du creuset en alumine. À la sortie du four, la température du fluide chute rapidement par la convection forcée jusqu'à $81^{\circ}C$ où le risque de condensation est présent.

Afin de simuler les différentes influences de la température de consigne et du débit de la vapeur sur l'écoulement et sur le profil de température à l'intérieur du creuset, plusieurs modélisations avec différentes valeurs initiales des paramètres ont été réalisées et comparées avec cette première. Les résultats sont présentés dans le sous-chapitre qui suit.

V.1.1.3.1 Influences des paramètres initiaux

V.1.1.3.1.1 Influences sur l'écoulement de fluide

Les résultats des modélisations d'écoulement avec différentes valeurs initiales des paramètres sont présentés dans la figure 5.4 :

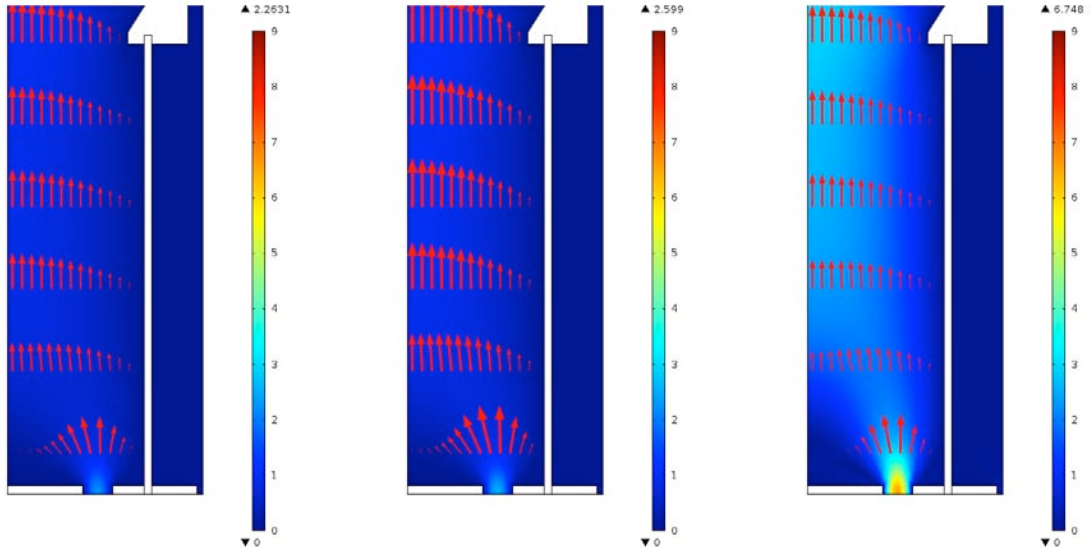


Figure 5.4 - Champ de vitesse ($cm.s^{-1}$) : $T_c = 400\text{ }^{\circ}C$, $w_0 = 50\text{ }g.h^{-1}$ (gauche, réf.) ; $T_c = 500\text{ }^{\circ}C$, $w_0 = 50\text{ }g.h^{-1}$ (centre) ; $T_c = 400\text{ }^{\circ}C$, $w_0 = 150\text{ }g.h^{-1}$ (droite)

Si la température de consigne du four est augmentée de $400\text{ }^{\circ}C$ (référence) à $500\text{ }^{\circ}C$ (l'image au centre), avec le même débit massique de la vapeur d'eau, la vitesse d'écoulement devient légèrement plus importante ($\approx 1\text{ }cm.s^{-1}$). En revanche si le débit est augmenté de $50\text{ }g.h^{-1}$ (référence) à $150\text{ }g.h^{-1}$ (l'image à droite), avec la même température de consigne, l'augmentation de la vitesse du fluide devient beaucoup plus conséquente. Étonnement, elle varie de $0,5\text{ }cm.s^{-1}$ à $3\text{ }cm.s^{-1}$, soit une multiplication par un facteur 6 au lieu de 3. Toutefois, le régime d'écoulement à l'intérieur du creuset reste laminaire.

D'après ces résultats de modélisation, la vitesse moyenne du fluide est relativement plus sensible au changement du débit qu'au celui de la température. Plus la température est élevée ou plus le débit d'eau est important, plus le temps de séjour est court. Réciproquement, le changement d'écoulement serait susceptible d'influencer le profil de température au sein du creuset.

V.1.1.3.1.2 Influences sur le profil de température

De même, des modélisations avec différentes valeurs initiales de la température du four résultent les profils de température suivants (cf. figure 5.5) :

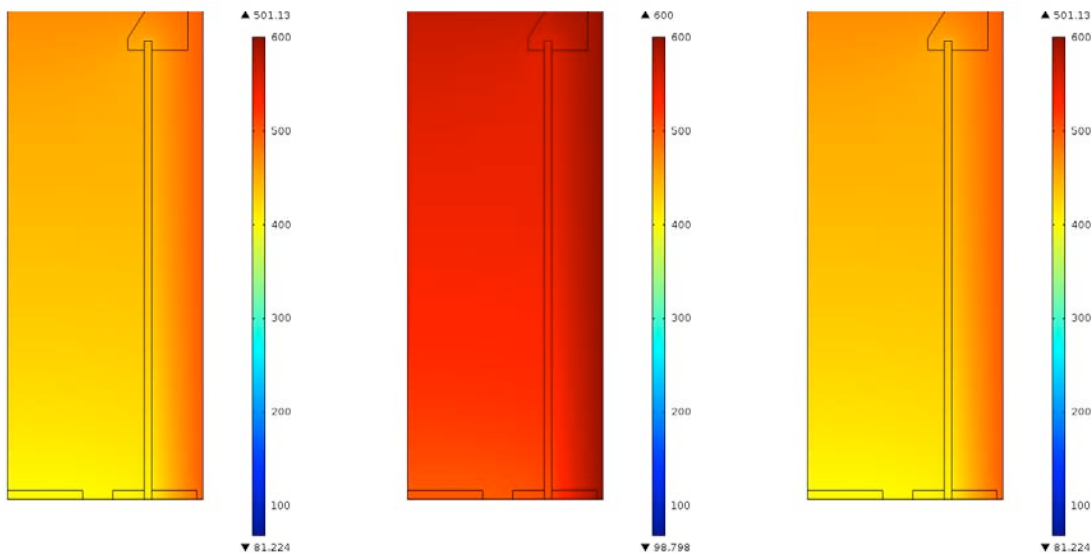


Figure 5.5 - Profil de température ($^{\circ}\text{C}$) : $T_c = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $w_0 = 50\text{ g.h}^{-1}$ (gauche, réf.) ; $T_c = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $w_0 = 50\text{ g.h}^{-1}$ (centre) ; $T_c = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $w_0 = 150\text{ g.h}^{-1}$ (droite)

On remarque que quelle que soit la consigne du four, à l'intérieur du creuset, le profil de température semble homogène et la température moyenne se stabilise à une valeur $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ en-dessous de celle de la consigne. Peu de différence est observée après l'augmentation du débit (l'image à droite) d'eau initial à la même température de consigne du four. En fait, une fois le régime stationnaire atteint, le profil de température à l'intérieur du creuset est peu influencé par le débit d'eau, mais dépend plutôt de la température de consigne imposée au départ.

V.1.1.3.2 Influences de la géométrie à l'intérieur du creuset

Afin de simuler des situations « réelles » avec la présence des échantillons, certaines contraintes géométriques (une petite : $3 \times 0.3\text{ cm}$ et une plus grande : $3 \times 3\text{ cm}$) sont ajoutées au modèle (cf. figure 5.6).

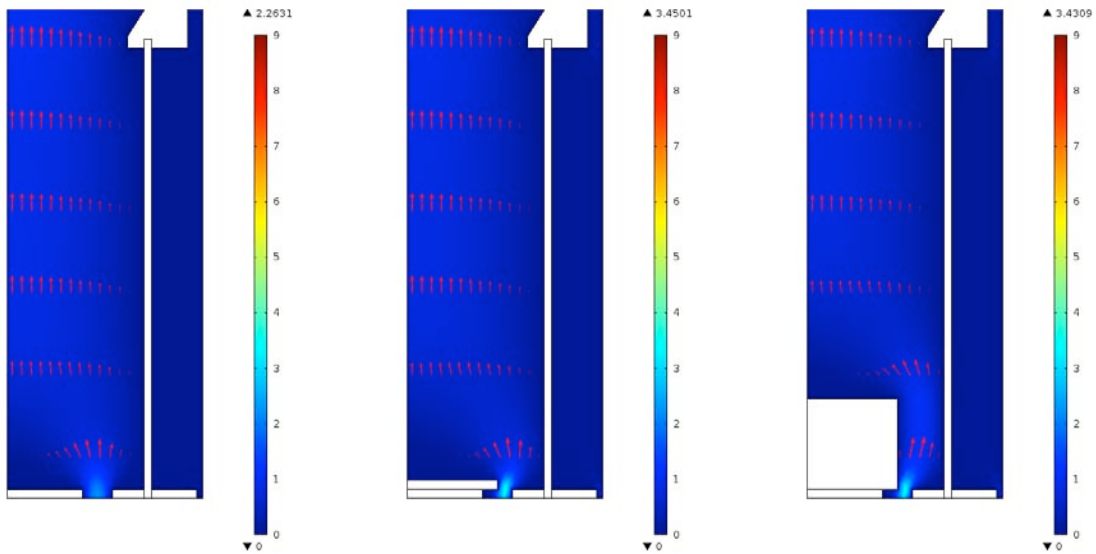


Figure 5.6 - Champ de vitesse (cm.s^{-1}) : $T_c = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $w_0 = 50\text{ g.h}^{-1}$ (gauche, réf.) ; petite contrainte cubique (centre) ; grande contrainte cubique (droite)

D'après les résultats de simulation, les obstacles créent une augmentation de la vitesse du fluide à l'entrée du creuset. L'écoulement reste cependant laminaire, car les perturbations sans présence de tourbillons se résorbent rapidement et l'écoulement reprend son cours.

L'influence des contraintes sur le profil de température est également montrée par les modélisations (cf. figure 5.7). On suppose que ces obstacles sont des morceaux de composites plastiques à renfort de fibres de carbone qui ont des propriétés physiques proches des échantillons réels.

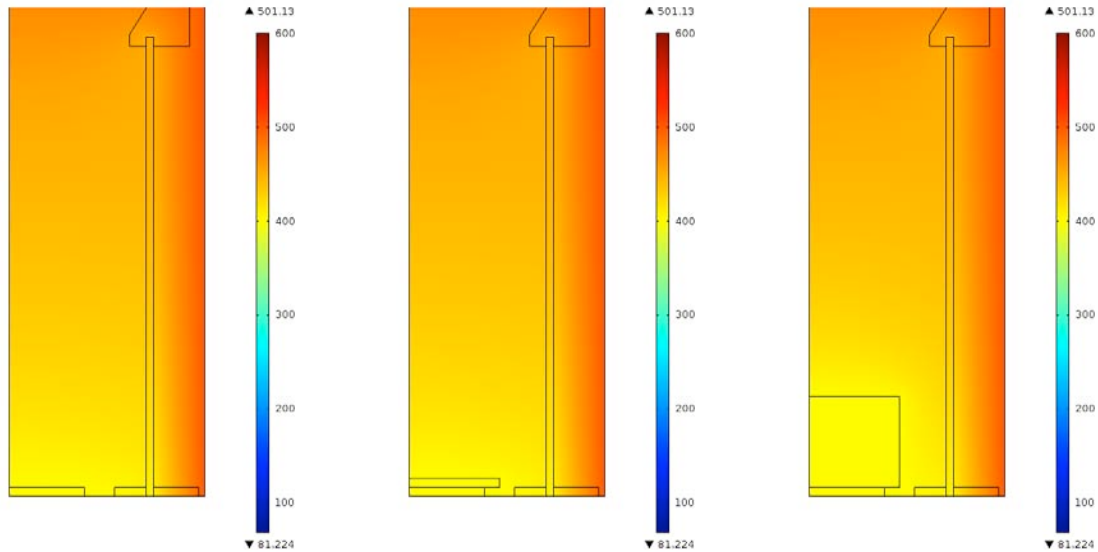


Figure 5.7 - Profil de température (°C) : $T_e = 400 \text{ °C}$, $w_0 = 50 \text{ g.h}^{-1}$ (gauche, réf.) ; petite contrainte (centre) ; grande contrainte (droite)

Il est trouvé que plus le volume de l'obstacle est important, plus l'ambiance autour de l'obstacle sera froide. En effet, en régime stationnaire, il n'existe plus d'échange de chaleur entre l'obstacle (s'il n'y a pas de dégradation thermique) et le creuset. Ainsi, la température finale de l'échantillon est égale à celle du fond de creuset. Ces résultats sont très utiles pour la modélisation de la dégradation de la matrice polymérique qui sera présentée dans le sous-chapitre suivant.

V.1.2 Modélisation/Simulation de la dégradation thermique des composites

Selon les résultats expérimentaux à l'échelle pilote, on peut considérer, dans une moindre mesure, que la dégradation de la résine polymérique dans le four en condition isotherme sous vapeur surchauffée est constituée successivement de trois phases. Par la suite, nous proposons une première approche, simplifiée et schématisée, du processus de dégradation par vapo-thermolyse d'un « composite modèle ».

Dans la première phase, la vapeur d'eau préchauffée se condense au contact avec la surface moins chaude des échantillons composites introduits dans le creuset par le haut du four. Durant le temps où la température d'échantillon s'équilibre et rattrape celle du fond de creuset (faiblement refroidie par les échantillons) en dépassant le point d'ébullition de l'eau, l'eau s'évapore et les échantillons continuent d'être chauffés jusqu'à la température de destruction (peu de perte de masse pendant cette phase).

Pendant la deuxième phase, la température d'échantillon atteint et dépasse la température initiale de dégradation et ne cesse d'augmenter à cause de l'exothermicité de la réaction. La matrice de la résine est détruite par l'effet thermique et simultanément une structure carbonique est formée au fur et à mesure à la surface des fibres de carbone (grande perte de masse) qui ralentit désormais la diffusion de matière de l'intérieur du solide vers la phase gazeuse.

La dernière phase débute lorsque les résidus carboniques se décomposent par oxydation grâce à la vapeur d'eau et il peut même y avoir de légères dégradations des fibres de carbone elles-mêmes.

La modélisation en régime dynamique de la dégradation s'achève sur les deux premières phases. La dernière phase (élimination des chars) est difficile d'être modélisée en raison de son mécanisme extrêmement complexe. Par ailleurs, on considère que la phase gazeuse est constituée uniquement de la vapeur d'eau et les matériaux modélisés ne possèdent aucune porosité, ce qui n'est le cas dans la réalité.

V.1.2.1 Première phase de la dégradation en vapo-thermolyse

On imagine une plaque carrée composite à traiter de 4 mm (l'épaisseur) $\times 21 \text{ cm}$ (cf. figure 5.8) à l'échelle industrielle. Afin de simplifier la démarche, la plaque composite est en sandwich (à trois couches) : deux couches de matrice de résine époxyde (au-dessus et en-dessous) et une de renfort de fibres de carbone (au-milieu). Le pourcentage massique de la matrice de résine est fixé à 30%.

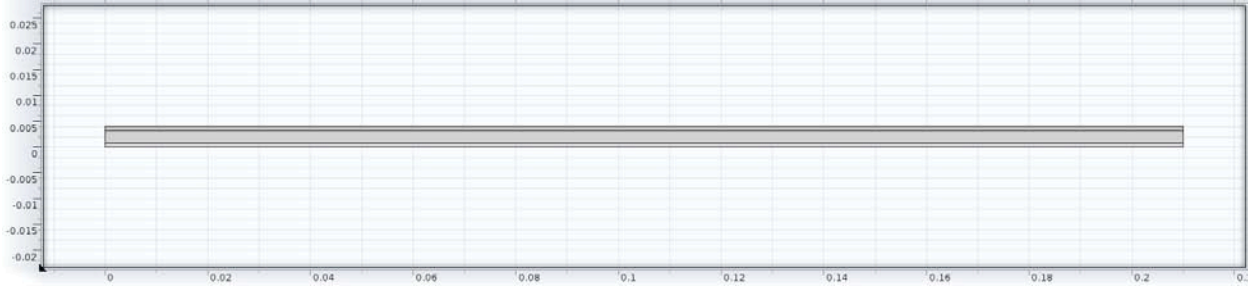


Figure 5.8 - Section transversale de la plaque composite (les abscisses et les ordonnées en m)

Dans cette première phase de dégradation, les flux d'échange de chaleur sont schématisés dans la figure 5.9 avec Q_{conv} le flux de chaleur en convection porté par la vapeur d'eau surchauffée, Q_{cond} le flux de chaleur de condensation lorsque la température à la surface du composite (T_{comp}) est inférieure à celle d'ébullition de l'eau ($T_{éb}$), et $Q_{évap}$ le flux de chaleur d'évaporation lorsque T_{comp} est égale à $T_{éb}$. En même temps, le fond de la plaque est chauffé directement par la conduction du creuset à une température supposée constante.

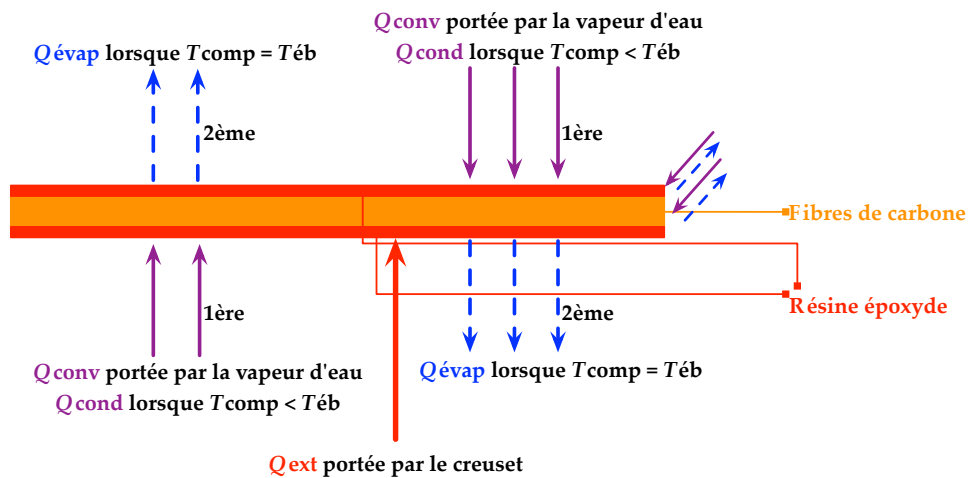


Figure 5.9 - Flux de chaleur entrants et sortants du système (plaque composite) dans la première phase de dégradation

Lors de la condensation ou l'évaporation de la vapeur d'eau à la surface des composites, le bilan thermique s'écrit :

$$(C_p \rho)_{comp} \frac{\partial T}{\partial \tau} = \text{div} (k_{comp} \nabla T)$$

avec les conditions aux limites :

$$k_{comp} \nabla T = h (T_{\infty} - T) + \frac{k_{paroi}}{e} (T_{ext} - T) + Q_w \beta_v (P_{\infty} - P_v)$$

où C_p est la capacité calorifique massique à pression constante ($J.kg^{-1}.K^{-1}$) ;
 k_{comp} la conductivité thermique du composite ($W.m^{-1}.K^{-1}$) ;
 h le coefficient de transfert de chaleur de la vapeur d'eau ($W.m^{-2}.K^{-1}$) ;
 T_{∞} la température de la vapeur d'eau préchauffée (K) ;
 T la température (à la surface) du composite (K) ;
 k_{paroi} la conductivité thermique de la paroi du creuset ($W.m^{-1}.K^{-1}$) ;
 e l'épaisseur de la paroi du creuset (mm) ;
 T_{ext} la température de la paroi externe du creuset (K) ;
 Q_w la chaleur latente de vaporisation de l'eau ($J.kg^{-1}$) ;

β_v le coefficient de transfert de masse de la vapeur d'eau ($kg.m^{-2}.s.Pa$) ;

P_∞ la pression atmosphérique (Pa) ;

et P_v la pression de la vapeur saturante près de la surface d'échantillon (Pa). Elle est calculée en utilisant la formule empirique suivante [Zhuravskii et Sychevskii, 2003] :

$$P_v = 2 \cdot 10^4 \exp \left(15, 3 \cdot \frac{T - 333}{T} \right)$$

Dans l'équation des conditions aux limites, le terme $h(T_\infty - T)$ est la source de chaleur portée par la vapeur d'eau surchauffée. Le terme suivant $k_{paroi}/e \cdot (T_{ext} - T)$ décrit le flux de chaleur entrant porté par la conduction du creuset en régime « pseudo-stationnaire ». En fait, on suppose que la température de la paroi externe du creuset reste constante grâce à une grande résistance thermique du système alors que celle interne en contact des échantillons est instantanément refroidie au moment de leur introduction. Le dernier terme $Q_w \beta_v (P_\infty - P_v)$ correspond à la chaleur latente de la condensation ou la vaporisation de l'eau. Ce dernier est positif (libération de la chaleur lors de la condensation) en tant que la température est inférieure à 100 °C (373,15 K) et devient rapidement négatif une fois que la température dépasse le point d'ébullition de l'eau (cf. figure 5.10). La température de la vapeur d'eau et celle de la paroi du creuset sont respectivement fixées à 500 °C et 400 °C (refroidie par les échantillons) selon les mesures expérimentales. Les autres valeurs exactes des paramètres sont données dans l'annexe E.2.

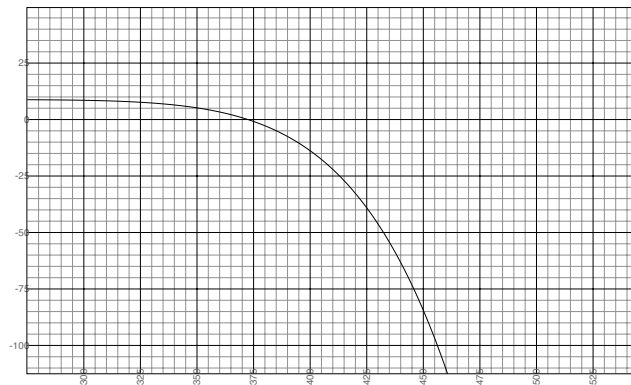


Figure 5.10 - Flux de la chaleur latente ($W.m^{-2}$) de la vapeur d'eau en fonction de la température d'échantillon (K)

Au-dessus de 100 °C, l'eau s'évapore totalement de la surface de l'échantillon composite et la température du composite s'élève jusqu'à atteindre le point de destruction. Il a été déjà montré que l'évolution de la dégradation (perte de masse) du composite varie en fonction de la vitesse de montée en température (cf. § III.3.3). Dans le cas du procédé à l'échelle industrielle, les échantillons sont censés d'être introduits de façon instantanée dès que la température du réacteur se stabilise. Ceci implique une vitesse de chauffe relativement importante. Selon les résultats de la modélisation, la vitesse de chauffe subie par l'échantillon dans cette phase est très haute, environ $175 \text{ }^\circ\text{C}.min^{-1}$ (cf. figure 5.11). On rappelle qu'à l'échelle thermogravimétrique, la matrice commence à dégrader à partir d'environ 300 °C quelque soit la vitesse de chauffe.

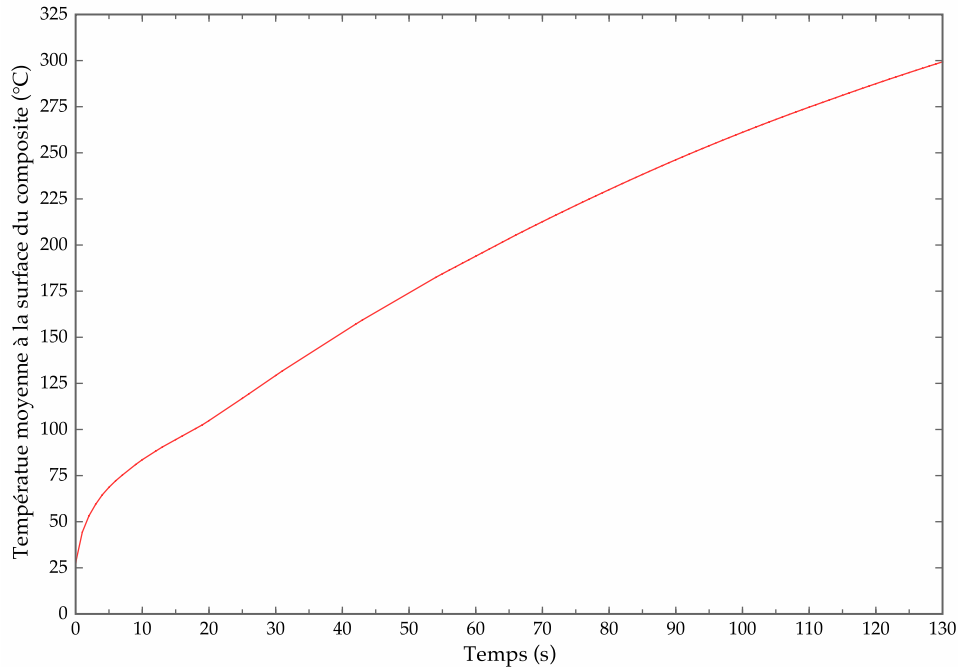


Figure 5.11 - Profil de température moyenne du composite en fonction du temps durant la première phase de dégradation

D'après ce profil de température modélisé, l'augmentation de la température d'échantillon est très rapide pendant les premières vingtaines de secondes grâce à la chaleur libérée de la condensation de la vapeur d'eau. Suite à un changement de pente à 100 °C, la vitesse de montée en température se ralentit avec la vaporisation de l'eau jusqu'à 300 °C, la température à laquelle la matrice de résine débute sa dégradation. La durée maximale de cette première phase avant la dégradation est à peu près 2,2 min. Celle-ci est extrêmement courte et quasiment négligeable à l'échelle du processus. En fin de cette phase, la température à la bordure du bas de la plaque devient supérieure (316 °C) à celle du milieu (290 °C) et celle à la bordure du haut parce que c'est l'endroit où la plaque est en contact avec la paroi du creuset. Les températures aux extrémités de la plaque sont en général plus élevées que celles au milieu parce que ce sont les endroits plus exposés aux flux de chaleur. Néanmoins, la distribution de température dans la couche de fibres de carbone reste approximativement homogène (*cf.* figure 5.12) car les fibres de carbone sont thermiquement beaucoup plus conductrices que la matrice polymérique (un facteur 50). Il est très probable que, dans le cas réel, la couche de résine en contact direct avec les matériaux du four se dégrade plus vite par rapport à celle qui ne le sont pas.



Figure 5.12 - Profil de température du composite dans la première phase de dégradation ($t = 130$ s, t_0 moment d'introduction)

V.1.2.2 Deuxième phase de la dégradation en vapo-thermolyse

Dès que la température d'échantillon dépasse $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, la dégradation a lieu. On suppose que la constante de vitesse de cette réaction suit une loi d'Arrhenius (en fonction de la température). La fonction cinétique de cette réaction est calculée à partir de la fonction la plus probable identifiée pour la plupart des composites étudiés $f(\alpha) = -1/\ln(1-\alpha)$ parmi les 18 fonctions proposées par la méthode IKP (cf. § III.3.2), qui décrit la diffusion de matière en 2-D (symétrie cylindrique). Afin de simuler la perte de masse pendant la dégradation, la fonction « Moving Mesh » (maillage en mouvement) de COMSOL a été utilisée. En fait, cette fonction est initialement dédiée à étudier la déformation des matériaux. Ici, on l'utilise pour simuler le mouvement d'un front de dégradation virtuel. On fait l'hypothèse que ce front de dégradation se propage, de façon perpendiculaire à la surface de la plaque composite, à partir des extrémités des couches de résine (en-dessous et au-dessus) vers la zone d'interface matrice/fibre. La vitesse de l'avancement du front est alors proportionnelle au taux de dégradation α , qui est une fonction de la température, calculée en intégrant dans la loi d'Arrhenius la fonction cinétique de la réaction ainsi que la vitesse de chauffe estimée :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = Af(\alpha) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

qui devient :

$$\beta \ln(1-\alpha) d\alpha = -A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT$$

et après l'intégration :

$$\beta(\alpha(\ln(1-\alpha) - 1) - \ln(\alpha - 1)) = -A \exp\left(\frac{E}{R}\right) \left(\text{Ei}\left(-\frac{1}{T}\right) + e^{-\frac{1}{T}} T \right)$$

où l'exponentielle intégrale :

$$\text{Ei}\left(-\frac{1}{T}\right) = -\int_{-\frac{1}{T}}^{\infty} \frac{e^{-x}}{x} dx$$

L'expression directe de α en fonction de T est inexistante. Alors la valeur de α est calculée par interpolation au plus proche voisin. Le déplacement du front par rapport à sa position initiale, à un moment donné t , ou plus précisément, à une température donnée, vaut ainsi $\alpha(T) \times d$, avec d l'épaisseur de la couche de résine.

Dans cette phase de dégradation, le flux de chaleur portée par la conduction du creuset $k_{\text{paroi}}/e \cdot (T_{\text{ext}} - T)$ disparaît lorsque la température atteint 400 °C (la température initiale du creuset après l'introduction d'échantillon) et on suppose que l'équilibre thermique est atteint entre la plaque composite et la paroi du creuset et désormais elles sont chauffées à la même température ou aux températures très proches. En même temps, une nouvelle source de chaleur Q_r est ajoutée au bilan thermique en considérant l'exothermicité de la réaction. Pour cela, on utilise le résultat de l'analyse calorimétrique différentielle obtenu à l'échelle thermogravimétrique. On suppose que le flux de chaleur par volume d'échantillon (autour de 0,25 cm³ à l'échelle laboratoire) durant la dégradation devrait être quasiment identique à celui à l'échelle pilote (cf. figure 5.13).

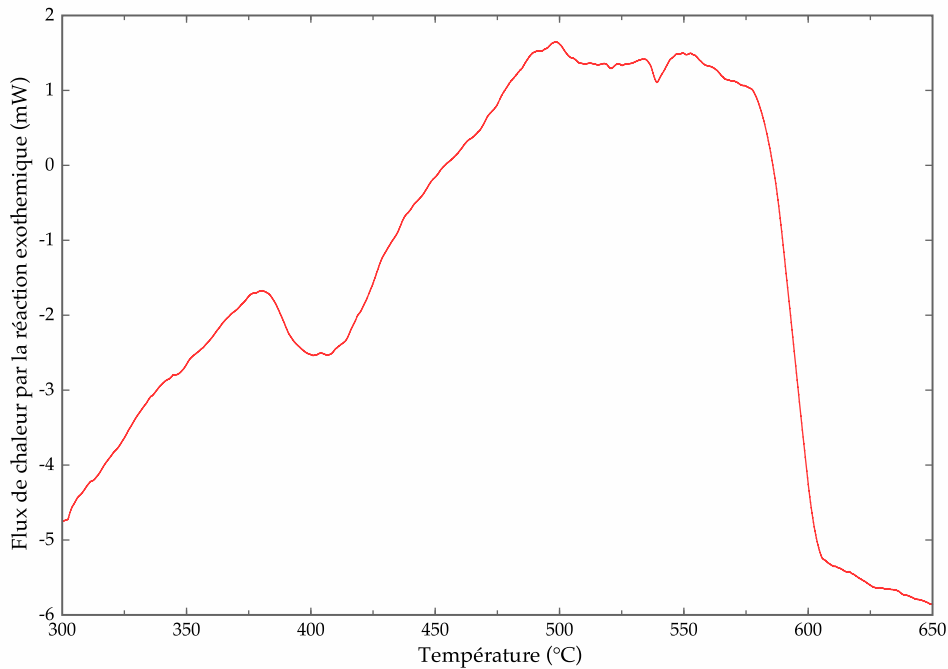


Figure 5.13 - Flux de chaleur (mW) engendré par la réaction de dégradation dans la deuxième phase de dégradation (résine RTM6)

Les données de cette courbe sont interpolées en une fonction de la température afin de calculer le flux de chaleur total dégagé par la dégradation de la matrice à une température donnée. On remarque que ce flux est pris en compte par le modèle dès que la température d'échantillon atteint 300 °C. Il est relativement faible pourtant non-négligeable $Q_{r \text{ max}} \approx 6 \text{ 400 } W.m^{-3}$.

Les résultats de la modélisation de cette phase sont présentés dans les figures 5.14-16 aux différents moments durant la dégradation.



Figure 5.14 - Profil de température du composite à $t = 100$ s, t_0 moment d'introduction de l'échantillon

La dégradation débute à partir de la couche de résine en-dessous en contact avec la paroi du creuset où la température à la surface dépasse 300 °C. Cette valeur de température initiale de dégradation est parfaitement cohérente avec les observations obtenues à l'échelle thermogravimétrique. La différence de température à l'intérieur de l'échantillon est faible : $T_{\min} = 289$ °C, $T_{\max} = 316$ °C, et $\Delta T = 27$ °C.

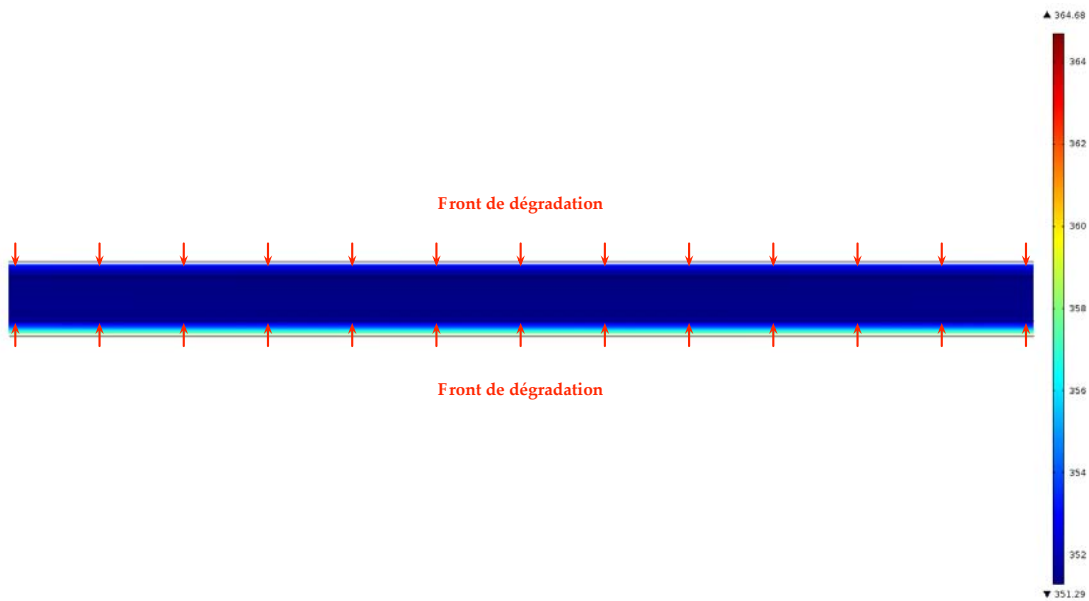


Figure 5.15 - Profil de température du composite à $t = 200$ s, t_0 moment d'introduction de l'échantillon

La dégradation se déroule très rapidement à partir des deux bordures en résine vers l'interface fibres/matrice au milieu. Logiquement, le front de dégradation sur la couche de résine en-dessous, illustré par le mouvement du maillage, s'avance légèrement plus vite que celui sur la couche au-dessus.

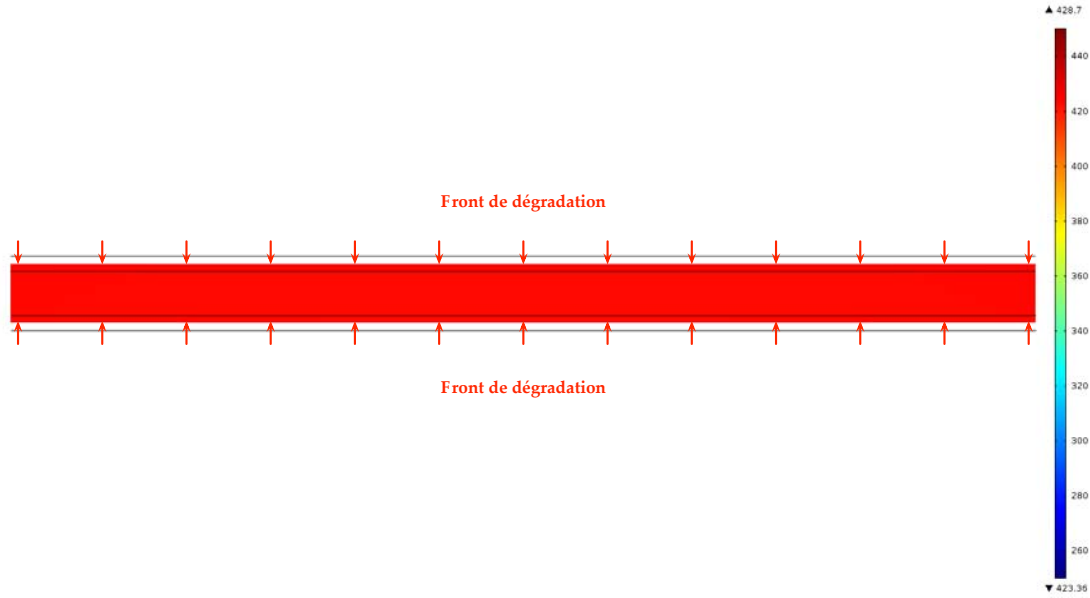


Figure 5.16 - Profil de température du composite à $t = 500$ s, t_0 moment d'introduction de l'échantillon

Au bout de 500 s, la moitié de la matrice est dégradée et la température de l'échantillon continue à monter vers 500 °C. La différence de température à l'intérieur de l'échantillon devient de plus en plus négligeable : $T_{\min} = 423$ °C, $T_{\max} = 429$ °C, et $\Delta T = 6$ °C.

V.1.2.3 Comparaison avec les résultats expérimentaux à l'échelle pilote

Lorsque la température d'échantillon s'approche de celle de la vapeur d'eau (500 °C), on se situe vers la fin de la deuxième phase. Si l'on compare ces résultats avec la courbe TG enregistrée et la température près du creuset mesurée durant les essais à l'échelle pilote (cf. figure 5.17), la courbe TG modélisée est en relativement bonne concordance avec les données expérimentales bien qu'après la première intersection des deux courbes à 350 s, la dégradation réelle apparaît plus lente par rapport au modèle traduit par un changement de pente. La dégradation modélisée se termine en 12 min avec un taux d'avancement proche de 80% tandis que la perte de masse réelle atteint à peine 70%. Cet écart est due à la probable formation de structures carboniques ayant lieu simultanément avec la dégradation. Ceci est censé ralentir très certainement la diffusion de matière et limite l'avancement de la perte de masse. On peut considérer que la durée de la phase pyrolytique (première et deuxième phases dans le modèle) est d'environ 10 min correspondant à la deuxième intersection des deux courbes de perte de masse.

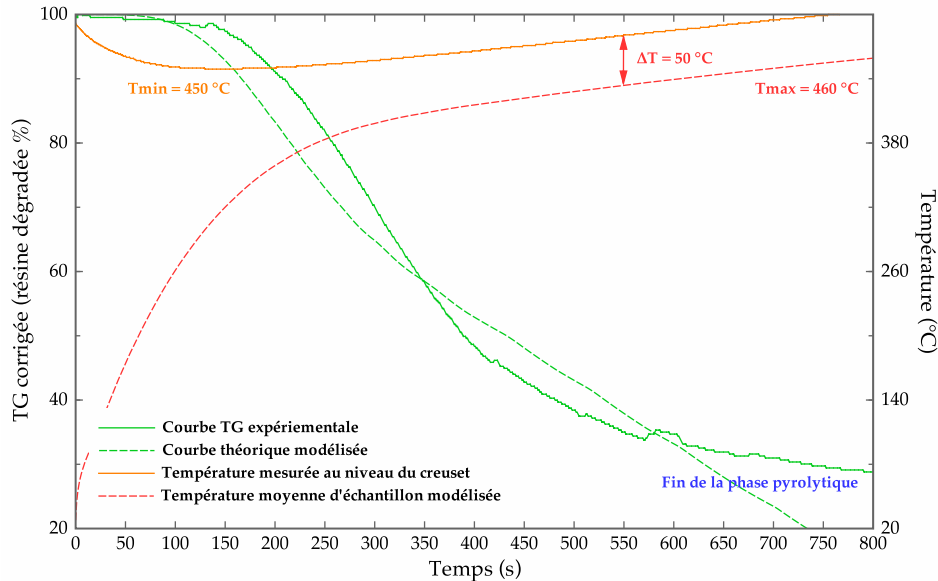


Figure 5.17 - Comparaison des courbes modélisées avec celles expérimentales à l'échelle pilote (la vapo-thermolyse du composite RTM6 à 500 °C)

On note également que la température moyenne d'échantillon modélisée partage la même allure avec celle mesurée près du creuset, mais reste légèrement inférieure à partir de $t = 5 \text{ min}$. Ceci signifie une bonne cohérence entre le modèle théorique et l'évolution réelle dans les phases de dégradation étudiées. Le comportement similaire de la température modélisée par rapport à celle mesurée confirme l'hypothèse de départ, à savoir qu'il existe un écart de 100 °C entre la température des échantillons et celle de la paroi du creuset. L'écart relatif entre les deux est dû aux simplifications et schématisations considérées dans le développement de notre approche.

V.1.3 Conclusions

Le premier modèle d'écoulement et de transfert de chaleur nous apporte des informations importantes : la température à l'intérieur du creuset est presque homogène avant l'introduction des échantillons, le débit de la vapeur d'eau a une faible influence sur le profil de température à l'intérieur du creuset et réciproquement, le temps de séjour maximal de la vapeur d'eau est estimé à environ 3 min, la contrainte géométrique fait augmenter brutalement la vitesse du flux à l'entrée et simultanément refroidit son ambiance.

Le modèle de dégradation simule assez bien les résultats expérimentaux dans l'intervalle de temps concerné. Il pourrait être utilisé pour une prédiction préliminaire de la durée de la phase pyrolytique en ajustant la configuration des paramètres correspondant aux cas réels. Bien que la formation des structures carboniques ainsi que leur dégradation ne soient pas intégrées dans le modèle actuel, ceci est envisageable et réalisable dès lors qu'une meilleure compréhension serait obtenue sur leurs mécanismes. Toutefois, cette modélisation nous a montré que le processus de la condensation/évaporation de la vapeur d'eau à la surface des composites est « instantané » et négligeable en termes de durée ; pendant la dégradation réelle de la matrice de résine, l'avancement de la perte de masse semble contrôlé par la formation des structures carboniques déposées en surface des échantillons.

V.2 Analyse du cycle de vie

L'ACV (Analyse du cycle de vie) consiste à évaluer tous les impacts environnementaux potentiels d'un système (dans notre cas, composite à renfort de fibres de carbone) le long de son cycle de vie en plusieurs stades : extraction des matières premières - production - distribution - consommation - valorisation - élimination. Le cadre méthodologique de l'ACV a été normalisé entre 1997 et 2000 par la série de normes ISO 14040 à 14043 [Rousseaux, 2005]. Selon ces normes, cette méthodologie se construit en quatre phases : objectifs, inventaire (bilan matière énergie), analyse des impacts et interprétation (cf. figure 5.18).

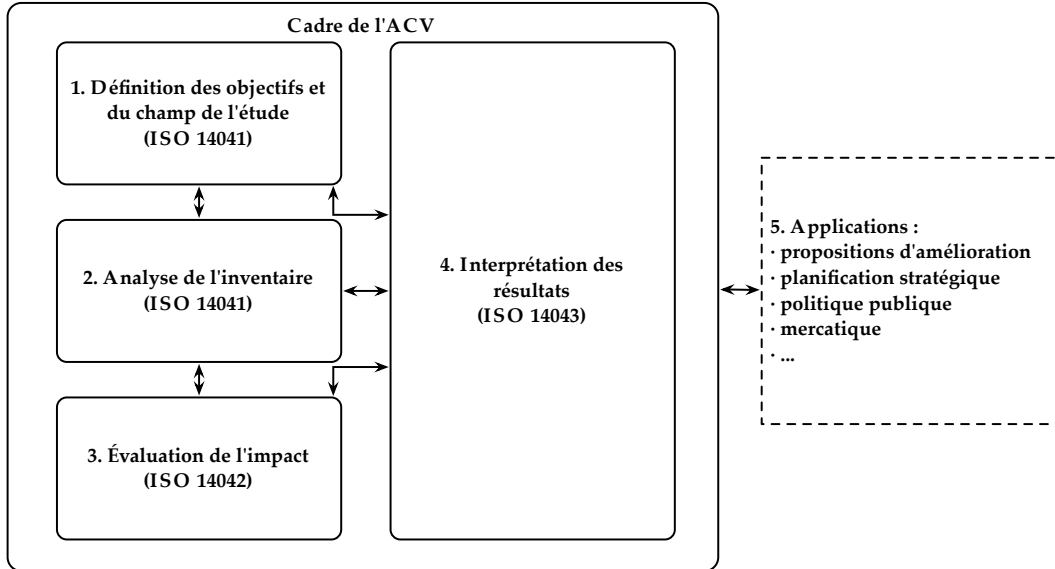


Figure 5.18 - L'analyse de cycle de vie articulée en quatre étapes (les applications ne rentrent pas dans le champ d'application des [ADEME, 2005])

L'outil ACV permet de supporter les processus de décision qui visent le choix et/ou la mise au point de produits, de procédés et de services plus respectueux de l'environnement, car il permet d'évaluer et de comparer différents scénarios alternatifs ou étapes du cycle de vie. Finalement, l'ACV permet de savoir « où agir » et non pas « comment agir » pour améliorer les performances environnementales [Benetto, 2005].

V.2.1 Objectifs de l'étude

Les deux principaux objectifs de notre étude d'ACV sont : l'évaluation comparative (entre les étapes) des étapes du cycle de vie d'un CFRP sans stade de valorisation afin d'identifier les transferts de pollution majeure ; l'évaluation comparative de deux cycles de vie d'un CFRP (l'une sans, l'autre avec recyclage) afin de positionner du point de vue « environnemental » le procédé de vapo-thermolyse par rapport au scénario de mise en décharge. La comparaison des deux différents systèmes est établie sur la base de leur fonction, appelée « unité fonctionnelle ». Cette base de comparaison est définie avec précision à partir de l'objectif de l'étude : valorisation des fibres de carbone à partir des déchets CFRP par un procédé de vapo-thermolyse. Cette unité permet de mesurer, pour chaque processus du système de produits, une quantité de produits, procédés ou services de référence, appelée unité de référence (ur), qui remplit la fonction considérée ou qui est produite par la fonction.

Dans notre cas, l'unité fonctionnelle est définie comme $1 uf = 1,5 kg$ de composites (thermodurcissables ou thermoplastiques, dont $1 kg$ du renfort de fibres de carbone + $0,5 kg$ de la matrice de résine polymérique) avec une durée de vie d'environ 10 ans. En fait, on a choisi des fibres de carbone ($1 kg$) parce que ce sont les produits de valorisation qu'on récupère par vapo-thermolyse, et ont un cycle de vie relativement plus long que les composites. Les $0,5 kg$ de résines polymériques (correspond à 33% de masse totale du composite) restent non-réutilisables, mais potentiellement valorisants en termes d'énergie. Les flux associés au réacteur de vapo-thermolyse sont amenés à l'échelle de l'unité fonctionnelle. On estime que le réacteur traite approximativement une quantité de 6 000 tonnes de composites durant 10 ans, soit $1 ur$ (unité de référence) = $4 \cdot 10^6 uf$ (unité fonctionnelle, 6 000 divisé par 1,5). Les détails seront expliqués dans l'analyse de l'inventaire.

Il est impératif de comprendre que l'analyse du cycle de vie étudie la fonction du produit et le produit en lui-même. Il est difficile de comparer différents produits remplissant la même fonction, mais de manière différente (e.g., la voiture et le transport en commun, dont la fonction commune, est de déplacer des personnes). Pour cela, les mêmes types de produits finaux (un thermodurcissable + un thermoplastique) seront comparés dans notre étude avec deux filières différentes (cf. figure 5.19) :

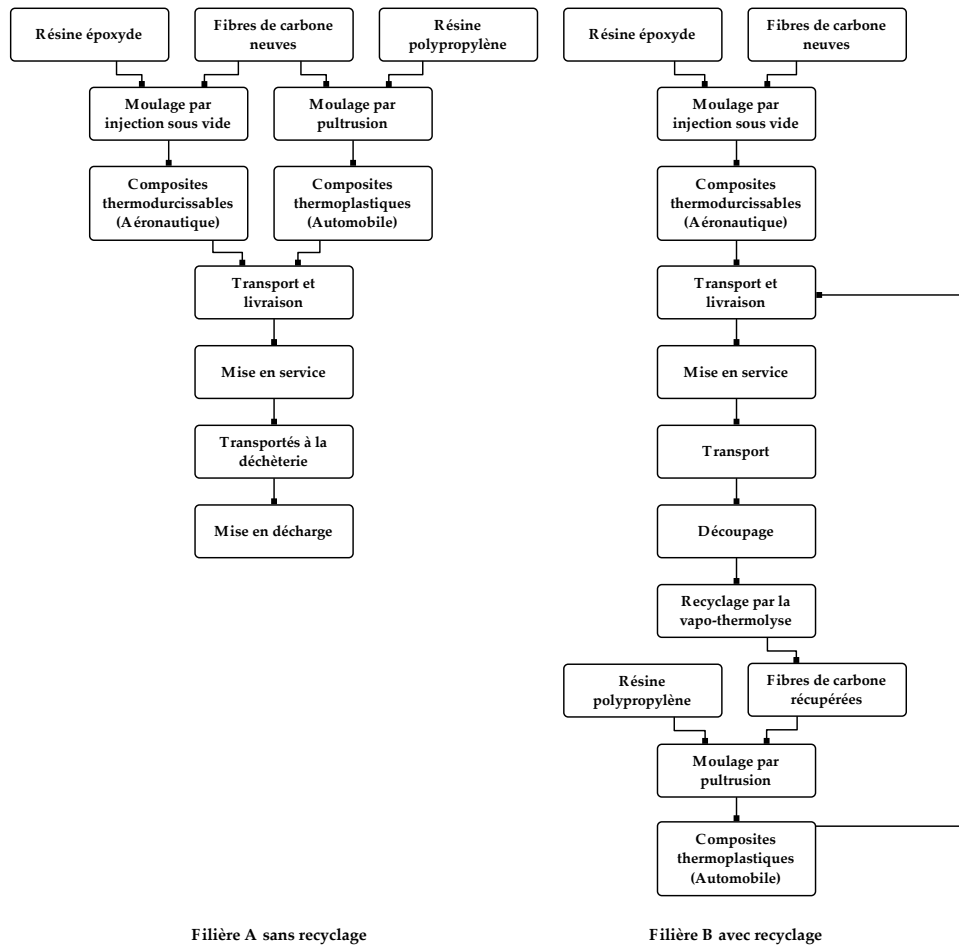


Figure 5.19 - Diagramme des flux des deux différentes filières des composites envisagées dans l'analyse du cycle de vie

Le diagramme des flux décrivant les cycles de vie des produits est composé de plusieurs processus élémentaires liés les uns aux autres par les flux. Un processus élémentaire, tel que défini par l'ISO, est la plus petite partie d'un système de produits pour laquelle sont recueillies des données (il peut représenter un procédé chimique spécifique ou une usine complète incluant de nombreux sous-procédés). Un processus élémentaire est caractérisé par ses entrants et sortants. Dans ce diagramme, la filière A (sans recyclage) se compose en fait de deux cycles de vie en parallèle : l'un des composites thermodurcissables pour la construction aéronautique et l'autre des composites thermoplastiques pour les applications automobiles, les deux composites sont renforcés par les fibres de carbone neuves et sont mis directement en décharge en fin de vie. La filière B est constituée d'un seul cycle où les semi-produits (les fibres de carbone) contenus précédemment dans les composites thermodurcissables sont récupérés par le procédé de vapo-thermolyse et sont réutilisés dans la fabrication des nouveaux composites thermoplastiques au lieu d'être enterrés dans un site d'enfouissement.

Le concept de construction de ces deux filières comparables est basé sur le fait que les fibres de carbone longues récupérées du procédé de recyclage non seulement perdent la forme de tissage, mais aussi sont réduites en longueurs. Ces fibres de carbone courtes ne sont plus (ou moins) compatibles avec le procédé standard de fabrication des composites thermodurcissables. Cependant, il serait très intéressant de les réutiliser dans les composites thermoplastiques qui sont en train de pénétrer le marché de l'automobile. En effet, les exigences actuelles sur les automobiles sont à la fois la réduction des émissions et la recyclabilité des matériaux. De nombreuses analyses du cycle de vie ont déjà confirmé un avantage net de l'utilisation des composants composites en remplaçant des pièces métalliques afin d'alléger les véhicules [JCMA, 2008] [Witik et al., 2011]. En comparant ces deux filières, le bénéfice résultant du recyclage des fibres de carbone devrait être mis en évidence. Si l'on soustrait les processus élémentaires en commun dans les deux filières, la comparaison réelle des scénarios entre les deux systèmes peut être illustrée comme dans la figure 5.20.

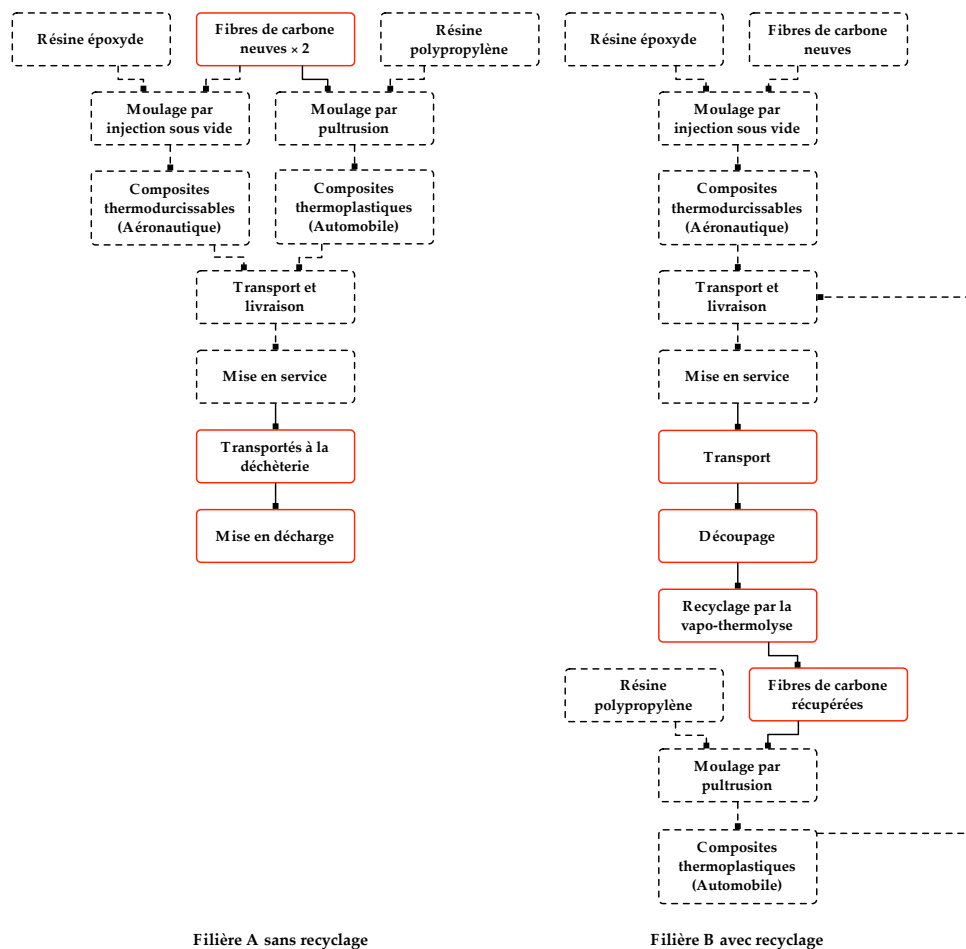


Figure 5.20 - Comparaison réelle des processus élémentaires (en rouge solide) des deux filières

Les processus élémentaires entourés des cadres rouges dans chaque filière sont les éléments comparables retenus par différence des deux systèmes dans notre analyse : dans la filière A, on identifie la fabrication de fibres de carbone neuves, le transport des déchets composites au site d'enfouissement, et la mise en décharge ; dans la filière B, on peut citer le transport des déchets composites au site de recyclage, le procédé de découpage au jet d'eau, et le procédé de vapo-thermolyse afin de récupérer les fibres de carbone réutilisables. La comparaison entre ces deux filières « simplifiées » nous indiquera quelle filière a un impact environnemental plus conséquent. Il est toutefois indispensable de connaître le rapport de la différence des impacts sur l'impact global d'une filière. Pour cela, il devient nécessaire de collecter également les données sur les procédés de fabrication des résines et des composites.

V.2.2 Analyse de l'inventaire

Dans le cadre d'une analyse du cycle de vie, deux types de flux sont identifiés : les flux économiques et les flux élémentaires. Les flux économiques sont les flux de matière, d'énergie, de services, etc. échangés entre les processus élémentaires et avec des systèmes extérieurs. Les flux élémentaires sont les flux échangés avec l'écosystème (e.g., les émissions de polluants). L'inventaire proprement dit est un bilan matière-énergie du système de produits tel qu'il a été défini lors de la définition du champ de l'étude. Il s'agit d'identifier et de quantifier les flux économiques ainsi que les flux élémentaires entrant et sortant des systèmes. L'analyse de l'inventaire porte sur les modes de calcul et de collecte des données. Elle est réalisée en plusieurs étapes selon la norme ISO 14041 [1998] :

1. la description des processus élémentaires et des flux des processus considérés ;
2. la collecte (par mesure, calcul, estimation ou en littérature) et le calcul des données ;
3. l'établissement du bilan relatif à chaque processus élémentaire sur la base de l'unité de référence et des règles d'imputation à partir desquels toutes les quantités inventoriées des processus élémentaires de chaque scénario sont normalisées et agrégées ;
4. l'interprétation des résultats et l'analyse de leurs limites.

L'inventaire dans notre étude est en principe établi sur les processus élémentaires dans les différentes phases des systèmes : la phase de fabrication, la phase d'utilisation, la phase de recyclage ou la phase de mise en décharge. On remarque que la phase d'utilisation (de la mise en service) des produits composites n'est pas intégrée dans l'inventaire, car on suppose qu'ils ont exactement les mêmes utilisations dans leurs domaines spécifiques. Les impacts de cette phase dans une des deux filières sont équivalents à ceux dans l'autre et peuvent être annulés par comparaison. La phase de fabrication décrit notamment les différentes procédures de fabrication des matières premières (précurseurs, résines époxydes), des semi-produits (fibres de carbone), et des produits finaux (composites). La phase de recyclage inclut le procédé de découpage préalable au recyclage et la vapo-thermolyse en supposant que les fibres de carbone récupérées sont prêtes à être réutilisées sans besoin de traitement de surface ni d'ensimage. Finalement, la phase de mise en décharge correspond à un scénario de mise en enfouissement des déchets composites.

V.2.2.1 Phase de fabrication

La fabrication de fibres de carbone nécessite comme matériaux premiers les fibres de polyacrylonitrile (précurseur PAN), produits par la polymérisation des acrylonitriles et des méthacrylates. La plupart de l'énergie de la fabrication est consommée par les étapes de carbonisation (700-1 500 °C) et de graphitisation (2 000-3 000 °C) déroulées à très haute température. Cet inventaire est alors basé plutôt sur la consommation énergétique requise (cf. tableau 5.1). Les additives (ensimage, agents chimiques, métaux, etc.), les machines et les consommables utilisés dans le procédé sont difficiles à inventorier à cause du manque des données explicites. En revanche, notre inventaire simplifié devrait rester relativement valide vu que le prix des fibres de carbone est directement corrélé au prix de l'énergie, et en particulier, au prix d'électricité [JECcomposites, 2011].

Tableau 5.1 - Inventaire simplifié de la fabrication des fibres de carbone

Matériaux entrants	Masse (kg)
Polyacrylonitrile (inclus dans la base de données Éco-Invent)	1
Électricité (haut voltage) produite en France	Énergie (kWh par kg)
Filage-stabilisation-carbonisation-graphitisation-traitement de surface-ensimage	64 [Song et al., 2008]
Matériaux sortants	Masse (kg)
Fibres de carbone	1

De même, les inventaires de la fabrication des composites thermodurcissables et des composites thermoplastiques sont résumés dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2 - Inventaire simplifié de la fabrication des composites

Matériaux entrants	Masse (kg)	Matériaux entrants	Masse (kg)
Résine époxyde liquide ^a	0,5	Résine polypropylène ^a	0,5
Fibres de carbone neuves ^b	1	Fibres de carbone neuves ^b ou recyclées ^c	1
Électricité (haut voltage) produite en France	Énergie (kWh)	Électricité (haut voltage) produite en France	Énergie (kWh)
Moulage par injection sous vide (RTM)	5,3 [Song et al., 2008]	Moulage par pultrusion	1,3 [Song et al., 2008]
Matériaux sortants	Masse (kg)	Matériaux sortants	Masse (kg)
Composites thermodurcissables	1,5	Composites thermoplastiques	1,5

Tableau 5.2 - Inventaire simplifié de la fabrication des composites

^a : inclus dans la base de données Éco-Invent

^b : d'après l'inventaire de la fabrication

^c : d'après l'inventaire du recyclage

V.2.2.2 Phase de recyclage

L'inventaire de cette phase est crucial pour l'étude comparative des traitements de déchets composites. Il est alors de notre intérêt de décrire, le plus en détail possible, les processus élémentaires dans cette phase : le découpage et le traitement de vapo-thermolyse. L'étape de découpage sert à redimensionner les pièces composites usagées afin de faciliter l'alimentation du traitement de recyclage qui suit. En raison des résistances mécaniques importantes de ces matériaux, une machine de découpage au jet d'eau Byjet Pro 3015 [annexe A.3] a été choisie pour accomplir la tâche. En considérant la dimension ($300 \times 150 \times 23$ en *cm*) et la capacité maximale (50 m.min^{-1}) de la machine ainsi que la dimension souhaitée des pièces composites à la sortie (en quelque dizaines de cm^3 , e.g., $5 \times 5 \times 0,4$ en *cm*), une vitesse de découpage de 20 m.min^{-1} a été estimée et considérée comme une valeur appropriée pour découper $1,5 \text{ kg}$ de composites usagés, soit environ 830 cm^3 (l'épaisseur des composites aéronautiques est souvent de l'ordre de quelques *mm*, ce qui implique qu'ils pourraient avoir des surfaces très larges). On rappelle que 6000 t de déchets composites sont envisagés d'être traités pendant 10 ans. Les matières de construction de la machine et l'énergie consommée sont alors amorties sur une durée de 10 ans et normalisées par rapport à l'unité fonctionnelle. L'eau du robinet utilisée par la machine de découpage au jet d'eau est recyclée et réutilisée à maintes reprises dont la quantité est spécifiée par la fiche technique ($4\,400 \text{ kg}$). Il est difficile a priori de définir une distance parcourue par les véhicules de transport. On a estimé une distance moyenne de 30 km (dans le cas idéal, entre le lieu de production des composites usagés et le site de traitement ou la déchèterie). Voici l'inventaire du découpage jet d'eau (cf. tableau 5.3) :

Tableau 5.3 - Inventaire simplifié du découpage des composites

Matériaux entrants	Masse (g)
Composites usagés	1 500
Acier inoxydable (85%)*	2,1
Aluminium (10%)*	0,2
Cuivre (5%)*	0,1
Eau du robinet	1,1
Électricité (haut voltage) produite en France	Énergie (kWh)
Découpage au jet d'eau (durant 2 min)	2,1 ($P_{\text{totale}} = 64 \text{ kW}$)
Énergie du transport	Énergie (tkm)
Fourgon de livraison < 3,5 t ^a	0,045
Matériaux sortants	Masse (g)
Composites dimensionnés	1 500

* : pourcentage estimé par rapport à la masse totale de la machine (9850 kg)

Le procédé de vapo-thermolyse est inventorié de la même manière (cf. tableau 5.4). La masse du four (400 kg) et la consommation de matières premières et d'énergie sont mises à l'échelle de l'unité fonctionnelle. Le rejet du procédé est constitué seulement de gaz non-condensables représentant 10% de la masse de résine initiale d'après l'estimation sur les résultats expérimentaux à l'échelle pilote. La composition du gaz se réfère aux résultats de

l'analyse μ -GC. Ces gaz sont brûlés directement à la sortie du réacteur et l'énergie de combustion est récupérée par le système. La somme des énergies obtenue est ainsi soustraite de la consommation d'énergie totale du four. En revanche, les gaz condensables ne sont pas rejetables et seraient potentiellement valorisants comme des fiouls. Leur inventaire n'est pas pris en compte dans l'analyse actuelle à cause de données insuffisantes.

Tableau 5.4 - Inventaire simplifié de la vapo-thermolyse

Matériaux entrants	Masse (g)	
Composites usagés dimensionnés	1 500	
azote via la séparation de l'air cryogénique	15 000	
eau du robinet	1 500	
Acier inoxydable (95%)*	0,095	
Aluminium (4%)*	0,004	
Laine de roche (1%)*	0,001	
Électricité (haut voltage) produite en France	Énergie (kWh)	
Vapo-thermolyse (durant 2 h)	13,4 (= $2 \times P_{\text{four}} - E_{\text{totale gaz}}$, avec $P_{\text{four}} = 7,5 \text{ kW}$)	
Matériaux sortants	Masse (g)	Énergie (kWh)
Fibres de carbone récupérées	1 000	-
Dioxyde de carbone (59%)**	88,5	-
Monoxyde de carbone (39%)**	52,5	1,47
Méthane (3%)**	4,5	0,06
Hydrogène (1%)**	1,5	0,05
Éthylène (1%)**	1,5	0,02
Éthane (1%)**	1,5	0,02

* : pourcentage estimé par rapport à la masse totale du four (400 kg)
 ** : pourcentage estimé par rapport à la masse totale du gaz non-condensables (150 g)

V.2.2.3 Phase de mise en décharge

La mise en décharge est la dernière étape du cycle de vie d'un produit. Dans la filière A, les composites thermodurcissables et les composites thermoplastiques sont mis en décharge directement après leur usage. Dans la filière B, notre hypothèse est que les fibres de carbone contenues dans les composites thermodurcissables sont valorisées une seule fois à l'issue de la phase de vapo-thermolyse et que les composites thermoplastiques renforcés par les fibres recyclées sont mis en décharge directement après leur usage. Bien entendu, les thermoplastiques sont beaucoup plus « recyclables » que les thermodurcissables par les cycles thermiques, alors que le procédé de vapo-thermolyse dans notre étude ne vise pas à recycler la matrice polymérique en termes de matières. Pour cette problématique, notre procédé n'est pas forcément la meilleure solution pour traiter ce genre de déchets à l'heure actuelle. Des programmes de recherche ont été consacrés à la faisabilité de la dépolymérisation de ces résines sans aboutir encore à des solutions viables.

L'inventaire du scénario de fin de vie est présenté dans le tableau 5.5 :

Tableau 5.5 - Inventaire de fin de vie des produits composites

Matériaux entrants	Masse (g)
Composites usagés	1 500
Énergie du transport	Énergie (tkm)
Fourgon de livraison < 3,5 t	0,045
Scénario de déchets	Pourcentage (%)
L'enfouissement en France	100

Une fois les processus élémentaires clairement décrits et les flux inventoriés, les inventaires sont assemblés pour former les cycles de vie complets selon le diagramme de flux. L'analyse des cycles complets fait l'objet du sous-chapitre suivant.

V.2.3 Analyse des impacts

L'évaluation des impacts du cycle de vie est une phase critique de l'ACV qui consiste à, premièrement, traduire les flux de matière et d'énergie précédemment recensés en termes d'impacts potentiels sur l'environnement en regroupant les impacts au sein des familles principales : e.g., impacts locaux (conséquences toxiques et écotoxiques, et nuisances telles que le bruit et les odeurs) et impacts globaux (effet de serre, dégradation de la couche d'ozone, épuisement des ressources naturelles) ; deuxièmement, comparer les bilans environnementaux afin d'identifier le système globalement le plus respectueux de l'environnement au regard des impacts évalués et les points environnementaux nécessitant des actions.

Les impacts impliquent l'action d'un système source (une activité humaine) sur un système cible (une composante de l'environnement). Lorsque les impacts retenus s'arrêtent au changement d'état du système cible, on parle d'impacts au niveau « mid-point » (ou orienté problème). Si la chaîne d'effets est poussée jusqu'à la quantification des dommages sur l'être humain ou sur les écosystèmes, il s'agit alors d'un niveau dit « end-point » (ou orienté dommage). On remarque que l'approche orientée dommage, au prix d'une transparence scientifique moindre, permet de quantifier les dommages associés aux impacts avec un nombre restreint d'indicateurs.

Dans notre étude, les caractérisations des impacts sont réalisées par l'application de la méthode « Eco-indicator 99 ». C'est la méthode la plus utilisée dans l'ACV qui est le successeur de la méthode « Eco-indicator 95 », la première méthode « orientée dommage » qui propose des critères d'évaluation des dommages permettant d'exprimer les impacts environnementaux d'un produit sous forme d'un score unique. Généralement, les méthodes d'évaluation utilisées par l'Eco-indicator 99 reposent sur le principe [Querini et Rousseaux, 2005] :

$$impact = \sum_i^n (m_i \times Efi)$$

L'impact est ainsi la somme du produit des masses des substances i (m_i) par un facteur d'effet (Efi) associé à chacune d'elle. Cette méthode quantifie les atteintes à la santé humaine et aux écosystèmes en proposant une classification des dommages en plusieurs catégories (cf. tableau 5.6) :

Tableau 5.6 - Classification des dommages de la méthode Eco-Indicator 99

Classification	Explication	Unité
Cancérogènes	émissions des substances cancérogènes dans l'air, l'eau et le sol	EVCI ^a / kg d'émission
Organiques respiratoires	émissions des substances organiques dans l'air	EVCI / kg d'émission
Inorganiques respiratoires	émissions des poussières, de sulfures et d'oxydes d'azote dans l'air	EVCI / kg d'émission
Changement climatique	détérioration attribuée au changement climatique	EVCI / kg d'émission
Radiation	Pollution radioactive (nucléaire)	EVCI / kg d'émission
Couche d'ozone	détérioration liée à l'émission des substances qui dégradent la couche d'ozone	EVCI / kg d'émission

Tableau 5.6 - Classification des dommages de la méthode Eco-Indicator 99

Classification	Explication	Unité
Écotoxicité	émissions des substances toxiques pour l'être vivant et son milieu	$PAF^b \cdot m^2 \cdot an / kg$ d'émission
Acidification/Eutrophication	émissions des substances acidifiantes/eutrophiantes dans l'air, l'eau et le sol	$PDF^c \cdot m^2 \cdot an / kg$ d'émission
Affectation du sol	dégradations des sols par l'exploitation ou l'utilisation	$PDF \cdot m^2 \cdot an / kg$ d'émission
Minéraux	surplus d'énergie	MJ / kg de minerai
Carburant fossile	surplus d'énergie	MJ / kg de carburant

^a : Espérance de vie corrigée de l'incapacité, un mode d'évaluation mesurant l'espérance de vie en bonne santé

^b : Fraction d'espèces potentiellement affectées

^c : Fraction d'espèces potentiellement disparues

Les différents dommages évalués sont regroupés selon la méthode Eco-indicator 99 en trois familles principales : l'impact sur la santé humaine, l'impact sur l'éco-système et l'épuisement des ressources. Le mécanisme d'évaluation des impacts environnementaux par cette méthode est illustré dans la figure 5.21.

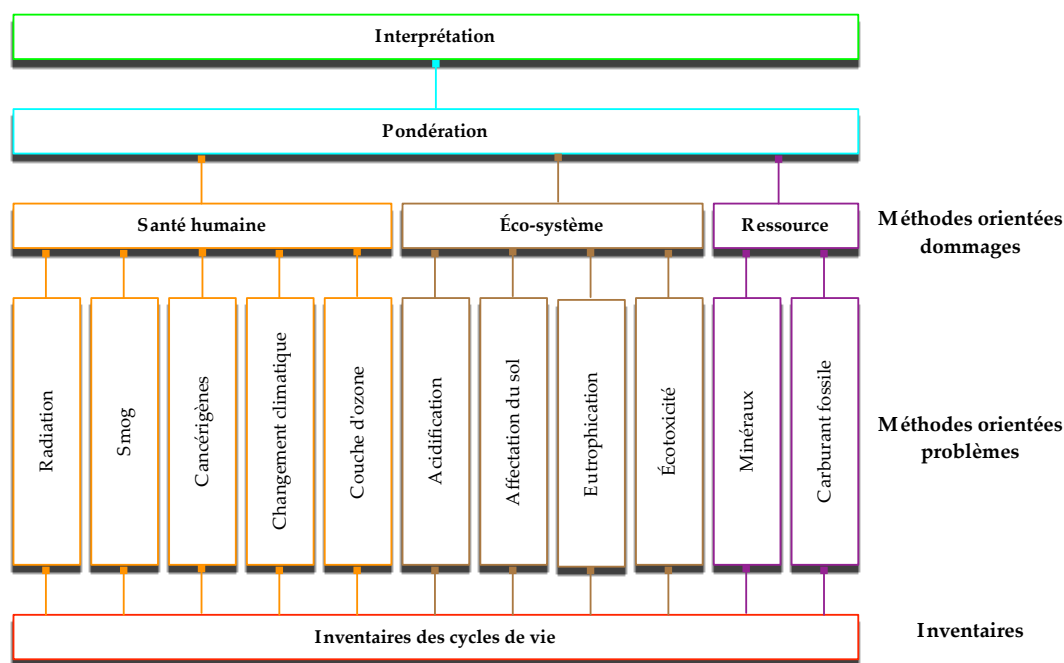


Figure 5.21 - Mécanisme d'évaluation des impacts environnementaux par la méthode Eco-indicator 99

Dans la méthode Eco-indicator 99, différentes façons d'interprétation peuvent être utilisées pour présenter ces résultats. On peut citer parmi les plus importantes, la caractérisation, la normalisation et la pondération.

La « caractérisation » calcule directement les facteurs liés à chaque catégorie de dommages citée au-dessus à partir d'un modèle complexe. Elle vise à caractériser tous les entrants et les sortants en fonction de leur degré de contribution à un impact.

La « normalisation » est également effectuée au niveau des catégories de dommages. Dans la normalisation, les valeurs normées des impacts sont ramenées à des valeurs par individu (divisées par la population de l'Europe : 497 000 000) et sont alors comparables à d'autres valeurs du même domaine. Les données de normalisation, dont la plupart sont basées sur 1993 (année de base) avec quelques mises à jour pour les émissions les plus importantes, sont calculées au niveau européen.

La « pondération » dispose un ensemble spécifique de pondérations pour chacune des trois familles principales des catégories de dommages. L'intérêt de cette méthode d'évaluation est de présenter les résultats en un score unique qui les rend plus compréhensibles bien qu'elle est plus subjective par rapport aux autres méthodes.

Les résultats obtenus par les trois méthodes sont présentés respectivement dans les figures 5.22-24.

■ *Filière A sans recyclage*
 ■ *Filière B avec recyclage*

Méthode : Eco-indicator 99 (E) v2.08 / Europe EI 99 E/A / Caractérisation / Exclusion des émissions à long terme

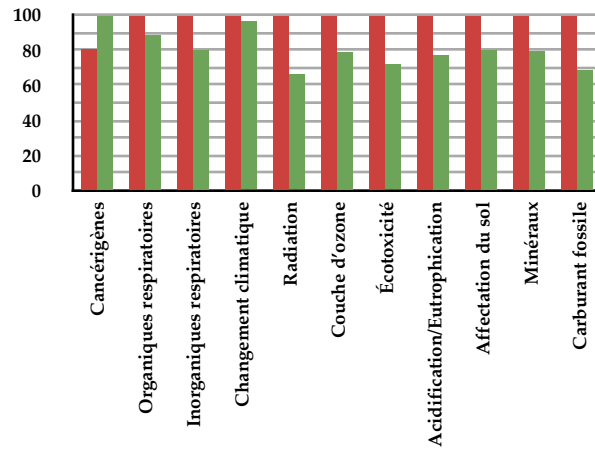


Figure 5.22 - Résultats de la comparaison par la caractérisation (%)

Méthode : Eco-indicator 99 (E) v2.08 / Europe EI 99 E/A / Normalisation / Exclusion des émissions à long terme

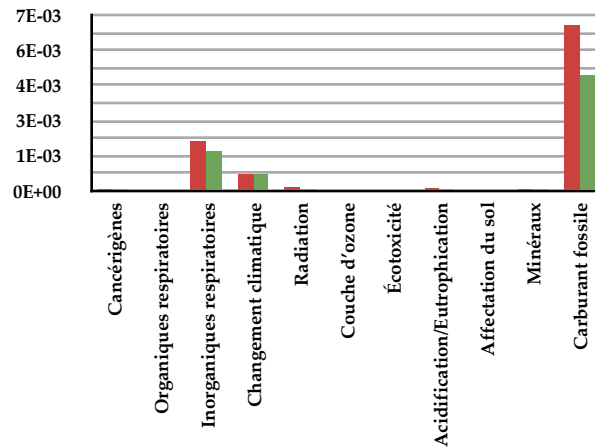


Figure 5.23 - Résultats de la comparaison par la normalisation (sans unité)

Méthode : Eco-indicator 99 (E) v2.08 / Europe EI 99 E/A / Pondération / Exclusion des émissions à long terme

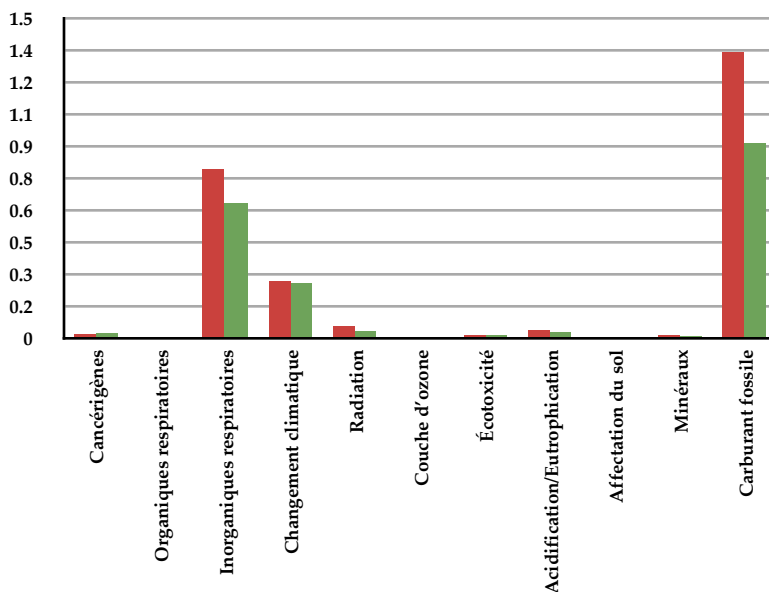


Figure 5.24 - Résultats de la comparaison par la pondération (pt)

La caractérisation ne privilégie aucun impact par rapport aux autres. La comparaison est effectuée entre les dommages de la même catégorie. Or, dans la normalisation, les dommages sont comparés (divisés) par une valeur de référence (dans notre cas, l'impact environnemental annuel divisé par le nombre d'habitants en Europe). Dans la pondération, les impacts (ou dommages) sont multipliés par des facteurs de pondération et sont convertis sous forme de scores uniques (pt). Dans tous les trois cas, en excluant l'impact des émissions à long terme (100-100 000 ans) qui apparaît moins judicieux, l'impact global de la filière sans recyclage est supérieur à celui de la filière avec recyclage. Dans la caractérisation, la comparaison de la catégorie « cancérogènes » des deux filières indique que la construction de la machine de découpage et du four de vapo-thermolyse engendre potentiellement plus d'émissions cancérogènes. Pourtant, après la normalisation, cette différence absolue devient quasiment négligeable par rapport à celle de la consommation de carburant fossile entre les deux filières. L'impact des carburants fossiles suivi par celui de la pollution inorganique sont considérés comme les plus importants d'après la normalisation et la pondération dans les deux filières. La différence de ces deux impacts majeurs entre les deux filières est importante, principalement due à la fabrication des précurseurs (PAN) pour les fibres de carbone ainsi qu'à la consommation considérable d'énergie. En fait, si l'on visualise les flux des impacts en score unique par un diagramme de Shankey dans la filière B (avec recyclage), il est évident que l'étape la plus conséquente est le procédé de fabrication des fibres de carbone neuves (cf. figure 5.25).

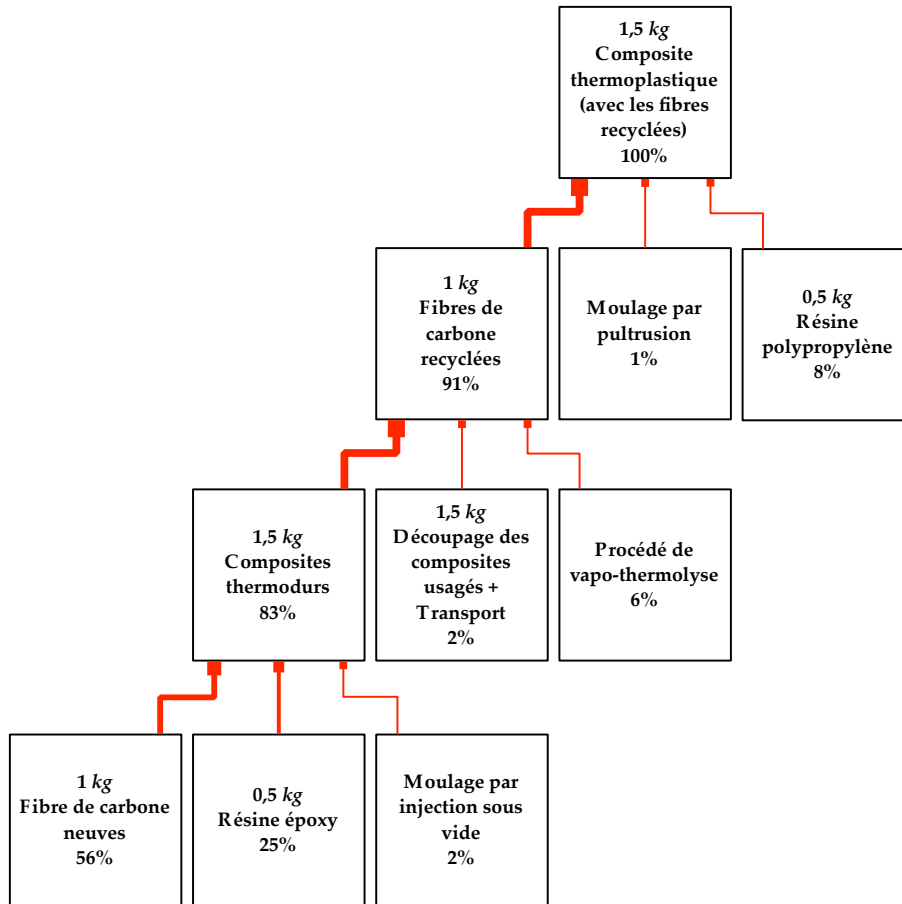


Figure 5.25 - Digramme de Shankey de la fabrication des composites à renfort de fibres de carbone recyclées (impacts normés en %)

V.2.4 Conclusions

Les résultats de cette analyse du cycle de vie simplifiée montrent qu'un système incluant le recyclage des composites à renfort de fibres de carbone est plus respectueux de l'environnement qu'un système où les produits composites sont enfouis. Le recyclage des fibres de carbone permet notamment d'économiser l'énergie de fabrication et ainsi réduire les impacts résultants et la dépendance vis-à-vis des carburants fossiles. De plus, on constate que le recyclage aide à diminuer la pollution organique et inorganique dans l'air, contribue moins au changement climatique par rapport à la fabrication de fibres neuves et évite la mise en décharge des matériaux réutilisables.

Cependant, l'incertitude de cette étude est importante à cause de données insuffisantes, notamment sur la construction des machines de moulage, sur l'émission des procédés, sur la problématique du traitement des eaux usées et des condensats du procédé. La rentabilité économique du procédé de recyclage reste également inconnue à ce stade de l'étude. Néanmoins, l'avantage du recyclage des déchets CFRP semble bien réel et non-négligeable, sans parler du bénéfice qu'il pourrait porter sur la disponibilité des fibres de carbone, sur la réduction potentielle des émissions et de la consommation d'énergie. Finalement, l'efficacité de l'analyse dépend essentiellement de la disponibilité des données explicites. Notre analyse s'achève sur une première approche qui présente, certes de nombreux points d'imprécisions à cause du manque de données technico-économiques suffisamment fiables pour un procédé encore à l'état du pilote, mais constitue une base intéressante notamment par la méthodologie proposée pour une estimation ultérieure plus affinée.

Conclusions générales et perspectives

Notre étude est consacrée à la valorisation de déchets composites à matrices polymériques (thermodurcissables et thermoplastiques) renforcées de fibres de carbone, par un procédé de vapo-thermolyse. Elle est réalisée dans le cadre d'une recherche en partenariat industriel, avec la volonté d'assurer le développement durable d'une nouvelle éco-technologie pour la gestion optimisée de ces déchets spéciaux. L'approche expérimentale a été multi-matériaux et multi-échelle, de celle thermogravimétrique (environ 20 mg d'échantillons) au pilote de laboratoire (environ 100 g d'échantillon) avec pour principaux objectifs :

- d'établir les paramètres de fonctionnement du futur processus industriel conduisant à optimiser la qualité de la part valorisable, à savoir les renforts de fibres de carbone issus du procédé ;
- de minimiser l'impact environnemental global du procédé.

L'enjeu technico-économique du recyclage des fibres de carbone est évident et la mise au point d'un processus circulaire dans leur utilisation est un desiderata de la politique de l'Union Européenne.

Les matériaux composites à renfort de fibres de carbone se caractérisent par d'excellentes propriétés mécaniques et physico-chimiques et de durabilité. Cependant, leur recyclabilité, en particulier celle des thermodurcissables, est pourtant peu assurée. Les exigences législatives et règlementaires au niveau européen concernant le recyclage de ces matériaux doivent être satisfaites à très court terme. Si de nombreuses solutions de recyclage des composites ont été étudiées, la plupart restent encore au stade de l'échelle laboratoire, illustrant, d'une part, l'intérêt environnemental et économique du recyclage et la volonté affirmée de l'entreprendre et, d'autre part, les difficultés de l'obtenir. Parmi les différentes approches technologiques proposées, la voie thermique semble la plus prometteuse à l'heure actuelle en termes d'économie et de faisabilité industrielle. Toutefois, les problématiques du procédé de valorisation par voie thermique des composites à renfort de fibres de carbone sont complexes : l'accessibilité du gisement de déchets composites, le fonctionnement optimisé du procédé thermique, le traitement des polymères dégradés ou des solvants utilisés dans certains procédés, la réutilisation des fibres de carbone récupérées avec des longueurs largement réduites, etc.

Le procédé de vapo-thermolyse étudié dans notre laboratoire apparaît comme prometteur pour dégrader les matrices polymères sans affecter les propriétés des fibres de carbone restituées. Il a été appliqué à des composites contenant des fibres de carbone de haute qualité (IMS60, ASC4 et T700) fixées dans différentes matrices polymériques (thermodurcissables et thermoplastiques techniques). En choisissant ces matériaux composites (RTM6, M21 et PPS), destinés majoritairement à des applications aéronautiques, nous nous sommes placés dans un contexte technique exigeant. Les matrices polymériques utilisées dans ces matériaux présentent des structures réticulées, donc infusibles : RTM6 et M21, et/ou ont des résistances thermiques très élevées (PPS) pour se conformer aux exigences de fiabilité et sécurité de cette industrie. Des matériaux composites époxydes destinés aux structures de résistance de constructions (SR1710 et Sikadur 30) ont été également étudiés. La composition de l'ensemble de ces matériaux est complexe et partiellement inconnue : fibres de carbone, ensimages, matrices polymériques. Pour la compréhension fine des mécanismes de dégradation thermique, elle est un préalable.

Les études thermogravimétriques ont confirmé que les fibres de carbone se décomposent à des températures bien plus élevées (supérieures à 600 °C) que les matrices de résine (généralement à des températures inférieures à 600 °C). Ce comportement est essentiel, car il rend possible l'extraction des renforts de fibres de carbone de la matrice par voie thermique.

Les courbes thermogravimétriques dynamiques ont montré qu'en vapo-thermolyse, la dégradation des matrices composites se déroule en deux étapes principales. La première est quasiment identique à la seule étape observée en pyrolyse. Elle correspond à la dégradation thermique principale des matériaux polymériques. La deuxième étape, observée uniquement en vapo-thermolyse, conduit à une perte de masse plus importante par rapport à celle en pyrolyse. Elle est expliquée par la conversion du char formé dans la première étape de dégradation.

La mise au point du procédé thermique s'appuiera sur la connaissance des mécanismes majeurs de dégradation thermique des matrices de résine. Pour cela, une étude cinétique comparative a été réalisée en pyrolyse et en vapo-thermolyse. La détermination des paramètres cinétiques et des mécanismes de dégradation les plus probables est réalisée par la méthode de Kissinger et la méthode IKP. Il a été trouvé que pendant la dégradation principale des résines, l'allure des pertes de masse est indépendante de la nature de la phase gazeuse (inerte ou oxydante). Néanmoins, l'effet catalytique de la vapeur d'eau surchauffée est faible, mais bien réel, ce qui s'explique par les valeurs de l'énergie d'activation de la dégradation principale en vapo-thermolyse systématiquement inférieures à celles en pyrolyse. Les mécanismes de dégradations sont souvent contrôlés par des processus physiques, à savoir une nucléation aléatoire de 1er ordre ou une diffusion en 2D de symétrie cylindrique, ou par le mouvement d'une interphase réactionnelle où la nucléation est très rapide.

Les chaleurs de réaction durant la dégradation ont été examinées par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et les données obtenues ont été utilisées dans la modélisation du profil de température dans le procédé pilote. Les analyses élémentaires et de structure par spectrométrie photoélectronique X (XPS) de la phase solide récupérée en fin de processus ont confirmé la possibilité d'obtenir des fibres de carbone ayant des caractéristiques très proches de celles neuves. Ainsi, les résultats à cette échelle tendaient à prouver que le procédé de vapo-thermolyse, conduit sous des conditions appropriées, s'avérerait être une solution très prometteuse, ce qui était très encourageant quant aux résultats attendus de l'étude à l'échelle pilote.

À l'échelle pilote, un four cylindrique sophistiqué de volume utile de 1 L a été conçu, installé, instrumenté et mis en route pour répondre au besoin de simuler le réacteur de type semi-continu qui fonctionnera à l'échelle industrielle en régime isotherme. Le pilote est équipé d'un dispositif permettant l'introduction instantanée d'échantillons, d'une balance qui enregistre en temps réel les variations (dans notre cas les pertes) de masse lors de la thermolyse, d'un générateur de vapeur d'eau surchauffée et d'un condensateur pour séparer les phases sortantes.

Le réacteur pilote a été utilisé pour l'identification des conditions opératoires optimales permettant d'assurer :

- de dégrader complètement la matrice, y compris l'ensimage,
- de garder les propriétés mécaniques initiales de fibres de carbone et,
- de présenter une bonne compatibilité des fibres récupérées avec les nouvelles matrices.

Pour cela, trois facteurs majeurs ont été identifiés par les tests préliminaires : la température, la durée d'isotherme et la composition de la phase gazeuse entrante. Leur influence sur les principales caractéristiques des sortants, à savoir le degré de dégradation de la matrice et les propriétés en traction des fibres récupérées, la composition élémentaire et de l'état de surface des fibres, ont été étudiées par la réalisation des plans d'expériences par la méthode Taguchi.

Selon l'interprétation statistique des plans d'expériences, la température du procédé ainsi que l'effet de la vapeur d'eau maintenue à températures élevées sont essentiels pour assurer une dégradation complète des matrices de résine. Ceci a été confirmé par la comparaison des images microscopiques des fibres de carbone issues de la vapo-thermolyse avec celles des fibres obtenues en pyrolyse. En se référant à la littérature et aux résultats de l'étude cinétique à l'échelle thermogravimétrique, il semble que la formation d'une structure carbonique ait lieu durant la dégradation principale. Déposée à l'interface gaz/solide, cette couche d'épaisseur fine et variable semble contrôler le transfert interphasique et est susceptible de réagir en conditions de vapo-thermolyse. Ainsi, la vapeur d'eau surchauffée à 500 °C arrive à dégrader complètement la résine tout en restituant les fibres de carbone avec des propriétés très satisfaisantes. Le temps de réaction (isotherme) est en général de 2 h pendant que le contenu en vapeur d'eau est à adapter en fonction de la composition de la résine. Selon nos résultats, pour la dégradation complète des résines RTM6, SR1710 et Sikadur 30, il est nécessaire d'assurer une température du palier isotherme de 500 °C et des débits de la vapeur d'eau respectivement 175, 90 et 60 g.h⁻¹, en accord avec l'ordre décroissant de la stabilité thermique de la matrice, pendant que la température du réacteur est maintenue durant 2 h. La dégradation difficile de la résine PPS qui nécessite une température trop élevée (600 °C) signifie que la vapo-thermolyse n'est économiquement pas compatible pour traiter ce type de matériau.

Durant les essais de vapo-thermolyse, la phase gazeuse non-condensable est analysée en ligne par un micro-GC et la phase condensable par GC-MS après condensation à 5 °C. À partir de ces résultats d'analyses, un bilan de matière approximatif a été établi. La phase gazeuse non-condensable est constituée principalement du CO et du CO₂ avec des gaz énergétiques et des composés insaturés de faibles masses molaires durant la dégradation principale des matrices (*e.g.* hydrogène, méthane, acétylène, éthylène, éthane, propane, etc.) Les gaz dosés dépendent essentiellement de la température et de la composition initiale de la matrice de résine. La phase liquide est composée de l'eau liquide, de phénols, de carbamates, d'amines et de pyridines.

Le produit principal du procédé est constitué par la phase solide, qui, en conditions paramétriques optimales de fonctionnement, est composé par les fibres de carbone à l'état très proche des fibres initiales. Les images de la microscopie électronique à balayage environnemental (MEBE) ont montré que la surface des fibres est très propre et contient très peu de résidus carboniques. La composition élémentaire de fibres récupérées est presque identique à celle des neuves avec la teneur en carbone légèrement réduite à cause de « l'oxydation » lors des traitements. Un ratio atomique O/C > 15% à la surface des fibres récupérées indique une bonne adhérence potentielle avec de nouvelles matrices polymérique.

En regroupant ces résultats d'analyse avec celui des tests mécaniques sur les monofilaments des fibres de carbone, on montre que les fibres issues des conditions optimales du procédé ont une résistance à la traction supérieure à 90% de celle des fibres vierges et une composition chimique volumique et de surface très proche. Par conséquent, leur réutilisation dans la formulation de nouveaux composites par le procédé de vapo-thermolyse est tout à fait envisageable et ne demanderait pas, a priori, de nouveaux traitements de surface.

La modélisation du processus réactif ayant lieu dans le four sert à développer et améliorer la connaissance du procédé. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'écoulement et au transfert de chaleur, en absence d'échantillons, au sein du four. Elle conclut sur l'homogénéité de la température avant l'introduction des

échantillons, le débit de la vapeur d'eau ayant une faible influence sur le profil de température. Le temps de séjour maximal de la vapeur d'eau est d'environ quelques minutes, et la contrainte géométrique fait augmenter rapidement la vitesse du flux à l'entrée du creuset, ce qui a pour conséquence de faire baisser la température intérieure du réacteur.

Dans un deuxième temps, la modélisation prend en compte le processus thermo-chimique de dégradation d'un échantillon « modèle » de composite de type « sandwich », placé dans le creuset à l'intérieur du four. La dégradation principale de matière a été simulée en interpolant la fonction cinétique la plus probable (une loi de diffusion), identifiée dans l'étude cinétique par analyse thermogravimétrique. La modélisation des transferts thermiques (conduction et convection) a été également intégrée. Cette modélisation nous a montré que la durée du processus de la condensation/évaporation de la vapeur d'eau à la surface des composites est très courte et négligeable et durant la dégradation réelle de la matrice de résine, l'avancement de la dégradation est limitée probablement par la formation des structures carboniques. Les résultats de ce modèle sont cohérents avec les données expérimentales et pourraient être utilisés pour estimer la durée de la dégradation principale des composites, bien que la formation des structures carboniques ainsi que leur dégradation ne soient pas intégrées dans le modèle actuel.

Une analyse de cycle de vie simplifiée vise à évaluer l'impact environnemental du procédé de vapo-thermolyse et à comparer le scénario « recyclage » avec celui de « mise en décharge ». Les résultats de cette analyse montrent qu'un système incluant le recyclage des composites à renfort de fibres de carbone serait plus respectueux de l'environnement qu'un système où les produits composites seraient enfouis. Le recyclage des fibres de carbone permet notamment d'économiser l'énergie qui serait consommée pour la fabrication d'une quantité équivalente de fibres neuves et ainsi en réduit les impacts résultants et la dépendance vis-à-vis des carburants fossiles. En plus, on constate que le recyclage aide à diminuer la pollution organique et inorganique dans l'air, contribue moins au changement climatique par rapport à la fabrication de fibres neuves et évite la mise en décharge des matériaux réutilisables. Néanmoins, comme l'efficacité de l'analyse dépend essentiellement de la disponibilité des données explicites, sa précision et sa pertinence vis-à-vis du procédé dans sa totalité devront être améliorées par la prise en compte de données complémentaires, à ce stade encore insuffisantes, notamment sur la construction des machines et sur l'émission des procédés.

Bien que la rentabilité économique du procédé reste inconnue à ce stade de l'étude, l'avantage du recyclage par vapo-thermolyse de déchets composites à renfort de fibres de carbone est bien réel et évident. Il faut y ajouter le bénéfice apporté sur la disponibilité des fibres de carbone réutilisables et sur la réduction potentielle des émissions et de la consommation d'énergie lors de nouvelles applications de ces fibres de carbone recyclées. Toutefois, la précision du bilan de masse du procédé est à améliorer, notamment celui de la phase liquide. En ce qui concerne la consommation énergétique réelle, le bilan d'énergie n'a pas pu être établi à cause du manque de données suffisantes sur les traitements de la phase condensable. Pour traiter ces produits liquides, une décantation et séparation des phases aqueuses et organiques suivi d'une valorisation énergétique de ces dernières apparaît plus vraisemblable que leur réutilisation comme matière première de synthèse en termes d'économie, sauf à y rencontrer quelques structures moléculaires à haute valeur ajoutée, ou en proportion majoritairement importante pour un constituant, ou les deux à la fois. En effet, les séparations des divers composants organiques peuvent être très compliquées et coûteuses à l'échelle industrielle. Le rendement global énergétique du procédé de vapo-thermolyse peut être calculé, une fois les pouvoirs calorifiques de ces produits déterminés. Cependant, l'impact environnemental des rejets reste encore inconnu.

La caractérisation des résidus carboniques formés lors de la thermolyse des composites est apparemment difficile, car ils restent fortement attachés aux fibres de carbone et leur quantité est relativement faible. Il sera peut-être plus intéressant de traiter seulement la matrice de résine à l'échelle pilote et de caractériser les résidus restant via l'analyse élémentaire, l'analyse de surface ou encore l'analyse microscopique. La réutilisation des fibres de carbone doit être étudiée. Pour cela, un procédé innovant de fabrication des composites renforcés par les fibres de carbone courtes recyclées devra être établi. Ainsi, les projets de thèse qui s'inscrivent dans la continuité de ce travail ont été lancés, parmi lesquels, on peut citer, en particulier, la thèse de Oliveira Nunes - Traitement par vapo-thermolyse de composites renforcés à fibres de carbone : valorisation de fibres de carbone récupérées, et la thèse de Boulanghein - Formulation de composites thermoplastiques à partir de fibres de carbone recyclées.

Références

0-9

[1999/31/EC, 1999] Council Directive 1999/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste

A

[ADEME, 2005] ADEME, Introduction à l'Analyse de Cycle de Vie (ACV) : note de synthèse externe (Mai 2005)

[Allred et al., 1997] Allred et al., Tertiary Recycling of Cured Composite Aircraft Parts, Composites '97 Manufacturing and Tooling Conf., Society of Manufacturing Engineers (1997)

B

[Bardonnnet, 1992] Bardonnnet, Résines époxydes composants et propriétés, Techniques de l'ingénieur, Plastiques et composites (1992), (A 3 465), pp. 1–18

[Benetto, 2005] Benetto, Analyse du cycle de vie : Réalisation de l'inventaire, Techniques de l'ingénieur, Environnement (2005), (G 5 510), pp. 1-11.

[Bergeret et Krawczak, 2006] Bergeret et Krawczak, Liaison renfort/matrice - Définition et caractérisation, Techniques de l'ingénieur, Caractérisation et propriétés d'usage des composites (2006), (AM 5 305), pp. 1–19

[Boisse, 2004] Boisse, Mise en forme des renforts fibreux de composites, Techniques de l'ingénieur, Plasturgie : procédés spécifiques aux composites (2004), (AM 3 734), pp. 1–10

C

[Chen et al., 1997] Chen et al., Kinetics of thermal decomposition of epoxy resin in nitrogen-oxygen atmosphere, Journal of Environmental Engineering (1997), vol. 123(10), pp. 1041–1046

[Chen et Yeh, 1996] Chen et Yeh, Pyrolysis kinetics of epoxy resin in a nitrogen atmosphere, Journal of Hazardous Materials (1996), vol. 49(2–3), pp. 105–113

[Chevalier, 2009] Chevalier, Analyse du cycle de vie - Utilisation dans le secteur de la construction, Techniques de l'ingénieur, Environnement (2009), (G 5 880), pp. 1–14.

[Coats & Redfern, 1964] Coats & Redfern, Kinetic parameters from thermogravimetric data, Nature (1964), vol. 201, pp. 68-69

[Criado et Ortega, 1986] Criado et Ortega, Non-isothermal transformation kinetics: Remarks on the Kissinger method, Journal of Non-Crystalline Solids (1986), vol. 87(3), pp. 302-311

[Cunliffe et Williams, 2003] Cunliffe et Williams, Recycling of fibre-reinforced polymeric waste by pyrolysis: Thermo-gravimetric and bench-scale investigations, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (2003), vol. 70(2), pp. 315–338

D

[Dang et al., 2002] Dang et al., An approach to chemical recycling of epoxy resin cured with amine using nitric acid, Polymer (2002), vol. 43, pp. 2953–2958

[Dang et al., 2005] Dang et al., Chemical recycling of glass fiber reinforced epoxy resin cured with amine using nitric acid, Polymer (2005), vol. 46(6), pp. 1905–1912

[Daudon, 2001] Daudon, Thermogravimétrie, Techniques de l'ingénieur, Analyse et caractérisation (2001), vol. 3 (P 1 260), pp. 1-21

[Defois, 1995] Defois, Mécanismes d'interaction de l'eau avec la matrice de composites carbone-époxy: Étude par spectrométrie mécanique (1995)

[Denq et al., 2001] Denq et al., Thermal degradation behavior of epoxy resin blended with propyl ester phosphazene, Journal of Applied Polymer Science (2001), vol. 81, pp. 1161–1174

[Dupupet, 2008] Dupupet, Fibres de carbone, Techniques de l'ingénieur, Textiles traditionnels et textiles techniques (2008), (AM 5 134), pp. 1–15

E

[E. Brown et al, 1980] Fink, Reactions in the Solid State, Comprehensive chemical kinetics (1980), vol. 22, pp. 86–87

F

[Fink, 2004] Fink, *Transport Processes in Ino-Irradiated Polymers*, Springer Series in Materials Science (2004), Book 65, pp. 25–26

G

[Goto, 2009] Goto, *Chemical recycling of plastics using sub- and supercritical fluids*, *The Journal of Supercritical Fluids* (2009), vol. 47(3), pp. 500–507

H

[Hamelin, 2010] Hamelin, *Polymères renforcés de fibres (FRP) - Identification et champs d'applications*, *Techniques de l'ingénieur, Les matériaux de construction traditionnels* (2010), (C 950), pp. 1–32

[Herrera-Franco et Drzal, 1992] Herrera-Franco et Drzal, *Comparison of methods for the measurement of fibre/matrix adhesion in composites*, *Studies in Applied Mechanics* (1992), vol. 23(1), pp. 2–27

[HexCel, site web] <http://www.hexcel.com/products/aerospace/ainfusion-resins>

[Hyde et al, 2006] Hyde et al., *Supercritical propanol, a possible route to composite carbon fibre recovery: A viability study*, *Composites Part A* (2006), vol. 37(11), pp. 2171–2175

I

[ICISpricing, 2007] ICISpricing, <http://www.icispricing.com>, *Chemical prices and chemical industry trends, 2006*, accessed 15/07/2007

[Idzumi et al., 2001] Idzumi et al., *Supercritical fluid in polymer science and technology II: Decomposition and debromination of flame-resistant polymers containing bromine atoms with subcritical water*, *Kagaku Kobunshi Ronbunshu* (2001), vol. 58(12), pp. 692–696

[Idzumi et al., 2002] Idzumi et al., *Waste treatment technologies: Decomposition of epoxy resin and recycling of CFRP with sub- and supercritical water*, *Kagaku Kogaku Ronbunshu* (2002), vol. 28(5), pp. 553–558

[ISO 11566, 1997] ISO 11566: *Carbon fiber - Determination of the tensile properties of single-filament specimens* (November 1997)

[ISO 14041, 1998] ISO 14041: *Environmental management -- Life cycle assessment -- Goal and scope definition and inventory analysis* (August 1998)

J

[JCMA, 2011] JCMA (The Japan Carbon Fiber Manufacturers' Association), *Automobile and Airplane LCA*, (September 2008)

[JECcomposites, 2011] JECcomposites, *Overview of the worldwide composites industry 2010* (2011), pp. 43

[Jiang et al., 2009] Jiang et al., *Characterisation of carbon fibres recycled from carbon fibre/epoxy resin composites using supercritical n-propanol*, *Composites Science and Technology* (2009), vol. 69(2), pp. 192–198

K

[Kalitko, 2008] Kalitko, *Steam-thermal recycling of tire shreds: Calculation of the rate of explosion-proof feed of steam*, *Journal of Engineering Physics and Thermophysics* (2008), vol. 81(4), pp. 781–786

[Kamimura et al., 2008] Kamimura et al., *DMAP as an effective catalyst to accelerate the solubilization of waste fiber-reinforced plastics*, *ChemSusChem* (2008), vol. 1(10), pp. 845–850

[Krawczak, 2012] Krawczak, *Recyclage des composites*, *Techniques de l'ingénieur, Plasturgie : procédés spécifiques aux composites* (2012), (AM 5 895), pp. 1–18

L

[Lalanne et al., 2002] Lalanne et al., *Raman and infrared studies of hydrogen-bonding in supercritical ethanol*, *Journal of Molecular Liquids* (2002), vol. 98–99, pp. 203–214

[Le Borgne et Feillard] *Analyse du cycle de vie - Application dans l'industrie automobile*, *Techniques de l'ingénieur, Environnement* (2000), (G 5 800) pp. 1–13

[Legendre et Grenet, 2010] Legendre et Grenet, *Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)*, *Techniques de l'ingénieur, Méthodes thermiques d'analyse* (2010), (P 1 205), pp. 1–27

[Levchik et al., 1985] Levchik et al., *Thermochimica Acta*, 77 (1985), pp.157

[Liu et al., 2009] Liu et al., *Recycling of carbon fibre reinforced composites using water in subcritical conditions*, *Materials Science and Engineering: A* (2009), vol. 520(1–2), pp. 179–183

[Luda et al., 2002] Luda et al., *Thermal decomposition of fire retardant brominated epoxy resins*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (2002), vol. 65, pp. 25–40

[Luda et al., 2007] Luda et al., Thermal decomposition of fire retardant brominated epoxy resins cured with different nitrogen containing hardeners. *Polymer Degradation and Stability* (2007), vol. 92(6), pp. 1088–1100

M

[McConnell, 2010] McConnell, Launching the carbon fibre recycling industry, *Reinforced Plastics* (2010), vol. 54(2), pp. 33–37

[Meyer et al., 2009] Meyer et al., CFRP-recycling following a pyrolysis route: Process optimization and potentials, *Journal of Composite Materials* (2009), vol. 43(9), pp. 1121–1132

[Monobe et al., 2012] Monobe et al., Tensile strength of recycled carbon fiber extracted from waste CFRP by incineration in air and mechanical properties of its composites, *SAMPE Europe 33rd International Technical Conference & Forum* (2012), pp. 315

N

[Nahil et Williams, 2011] Nahil et Williams, Recycling of carbon fibre reinforced polymeric waste for the production of activated carbon fibres, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (2011), vol. 91(1), pp. 67–75

[Nakagawa et al., 2009] Nakagawa et al., Characterization of CFRP using recovered carbon fibers from waste CFRP, *The 5th ISFR* (2009)

[NF 2564, 1998] NF 2564: Carbon fiber laminates. Determination of the fiber, resin and void contents (September 1998)

P

[Pickering et al., 2000] Pickering et al., A fluidised-bed process for the recovery of glass fibres from scrap thermoset composites, *Composites Science and Technology* (2000), vol. 60(4), pp. 509–523

[Piñero-Hernanz et al., 2008] Piñero-Hernanz et al., Chemical recycling of carbon fibre composites using alcohols under subcritical and supercritical conditions, *The Journal of Supercritical Fluids* (2008), vol. 46(1), pp. 83–92

[Puglia et al., 2001] Puglia et al., Thermal degradation and fire resistance of epoxy-amine-phenolic blends, *Polymer Degradation and Stability* (2001), vol. 73(3), pp. 521–527

R

[Rose et al., 1994] Rose et al., Thermal oxidative degradation of epoxy resins: Evaluation of their heat resistance using invariant kinetic parameters, *Polymer Degradation and Stability* (1994), vol. 45(3), pp. 387–397

[Rousseaux, 2005] Rousseaux, *Analyse du Cycle de Vie (ACV)*, *Techniques de l'ingénieur, Environnement* (2005), (G 5 500), pp. 1-4

S

[Saito, 1995] Saito, Research activities on supercritical fluid science and technology in Japan: A review, *Journal of Supercritical Fluids* (1995), vol. 8, pp. 177–204

[Sako et al., 2000] Sako et al., Recovery of constituent monomers from polyethylene terephthalate with supercritical methanol, *Polym J* (2000), vol. 32(2), pp. 178–181

[Song et al., 2009] Song et al., Life cycle energy analysis of fiber-reinforced composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* (2009), vol. 40(8), pp. 1257–1265

[Souvay, 1995] Souvay, *Les plans d'expériences Méthode Taguchi*, *Association Française de Normalisation (AFNOR)* (1995)

T

[Torres et al., 2000] Torres et al., Recycling by pyrolysis of thermoset composites: Characteristics of the liquid and gaseous fuels obtained, *Fuel* (2000), vol. 79, pp. 897–902.

U

[Ushikoshi et al., 1995] Ushikoshi et al., Recycling of CFRP by pyrolysis method, *Journal of the Society of Materials Science, Japan* (1995), vol. 44(499), pp. 428–431

[Utracki, 2002] Utracki, *Polymer Blends Handbook, Volume 1* (2002), pp. 1107–1110

W

[Watanabe et al., 2001] Watanabe et al., Polyethylene decomposition via pyrolysis and partial oxidation in supercritical water, *Kobunshi Ronbunshu* (2001), vol. 58(12), pp. 631

[Witik et al., 2011] Witik et al., Assessing the life cycle costs and environmental performance of lightweight materials in automobile applications. *Composites Part A* (2011), vol. 42(11), pp. 1694–1709

[Wood, 2010] Wood, Carbon fiber reclamation: Going commercial, High-Performance Composites (March 2010)

Z

[Zhang et al., 2009] Zhang et al., Influence of manure types and pyrolysis conditions on the oxidation behavior of manure char, Bioresource technology (2009), vol. 100(18), pp. 4278–4283

[Zhuravskii et Sychevskii, 2003] Zhuravskii, G., & Sychevskii, V., Numerical calculation of vapor thermolysis of organic wastes, Journal of Engineering Physics and Thermophysics (2003), vol. 76(6), pp. 1318–1324

Annexes

Annexe A - Fiches techniques & Fiches de sécurité

A.1 - Fibres de carbone

A.1.1 - Toho Tenax® IMS60 E13 24K 8301 tex

TEIJIN

Toho Tenax

Delivery programme and characteristics for
Tenax® IMS filament yarn

Brand name		Tenax®
Production site		J
Product designation		IMS60 E13 24K 830tex
Sizing properties		E13
Number of filaments		24.000
Nominal linear density ¹⁾	[tex]	830
Twist	[t/m]	0
Running length per kg	[m/kg]	1200
Package weight, net	[kg]	2 / 4

1) without sizing

Characteristics (typical values)

Filament diameter	[µm]	5
Density	[g/cm ³]	1,80
Tensile strength	[MPa]	5600
Tensile modulus	[GPa]	290
Elongation at break	[%]	1,9
Specific electrical resistance	[Ω cm]	1,45 x 10 ⁻³

Sizing properties for fiber family IMS

IMS (Intermediate Modulus) is tailored to suit applications where strength and stiffness are of ultimate priority.

E13 = Type with ca. 1,3 % sizing based on epoxy resin

Please contact our sales team any time for choosing the right type. The stated numbers are typical values. For design purposes please request fiber specification.

Please note the application (aerospace or industry & sports) on your order.

The export or transfer of carbon fibers can be subject to authorization, depending on end-use and final destination.

Toho Tenax Europe GmbH
Kasinostraße 19-21
42103 Wuppertal, Germany

Tel.: +49 202 32 - 2339
Fax: +49 202 32 - 2360

www.tohotenax-eu.com
sales@tohotenax-eu.com

(04/2008)

Date printed: 12.02.2009, Revision: 12.02.2009 Version 04 Page 1 / 5

1 Identification of the substance / preparation and of the company

Product: Tenax®-J IMS60 E13
 Tenax®-E IMS60 E13
Registration number: not applicable
Use: filament yarn
Identified use: none
Method of operation: See product information.
Company: Toho Tenax Europe GmbH
 Kasinostr. 19-21
 42103 Wuppertal / GERMANY
Phone: +49 202 32-3435
Fax: +49 202 32-3303
Homepage: www.tohotenax-eu.com
E-mail: safety@tohotenax-eu.com
Emergency phone: +39 02 6610 1029
Responsible: safety@tohotenax-eu.com

2 Hazards identification

Physico-chemical hazards: See chapter 10.
 In the supplied form the product is not explosive at all ; however the build-up of fine dust can lead to a risk of dust explosions.
Human health dangers: See chapter 11.
 May produce an allergic reaction.
Environmental hazards: No particular hazards known.
Other hazards: none
Hazard symbols: none
R-phrases: May produce an allergic reaction.

3 Composition / Information on ingredients

> 95%	Carbon fiber on basis polyacrylonitrile (Carbon)
CAS: 308063-67-4(7440-44-0), EINECS/ELINCS: Polymer (231-153-3), EU-INDEX: , ECBnr:	
0,1 - < 1%	Reaction product: bisphenol-A-(epichlorhydrin) Epoxy resin (number average molecular weight ≤ 700
Xi-N, R36/38-43-51/53 CAS: 25068-38-6, EINECS/ELINCS: 500-033-5, EU-INDEX: 603-074-00-8, ECBnr:	

Comment on component parts: For the wording of the listed risk phrases refer to section 16.

4 First aid measures

General information: Change soaked clothing.
Inhalation: Ensure supply of fresh air.
 In the event of symptoms seek for medical treatment.
Skin contact: In case of contact with skin wash off immediately with soap and water.
 Consult a doctor if skin irritation persists.
Eye contact: In case of contact with eyes rinse thoroughly with plenty of water and seek medical advice.
Ingestion: Supply with medical care.
 Induce the patient to vomit of his own accord only if fully conscious.
 Rinse out mouth and give plenty of water to drink.
Advice to doctor: treat symptomatically

Date printed: 12.02.2009, Revision: 12.02.2009 Version 04 Page 2 / 5

5 Fire-fighting measures

Suitable extinguishing media: foam, dry powder, water spray jet, carbon dioxide
Extinguishing media that must not be used:
 full water jet
Special exposure hazards arising from the substance or preparation itself or combustion products:
 risk of formation of toxic pyrolysis products, carbon monoxide (CO), not combusted hydrocarbons
Special protective equipment for firefighters:
 Do not inhale explosion and/or combustion gases.
 Use self-contained breathing apparatus.
Additional information: Fire residues and contaminated firefighting water must be disposed of in accordance within the local regulations.

6 Accidental release measures

Personal precautions: not applicable
Environmental precautions: not applicable
Methods for cleaning up: Take up mechanically.
 Dispose of absorbed material in accordance within the regulations.

7 Handling and storage

Advice on safe handling: No special measures necessary if used correctly.
Advice on protection against fire and explosion:
 Dust can form an explosive mixture with air.
 Keep away from sources of ignition - refrain from smoking.
Requirements for storage rooms and vessels:
 No special measures necessary.
Advice on storage compatibility: Do not store together with oxidizing agents.
Further information on storage conditions:
 store in a dry place, recommended storage temperature: < 50 °C, relative humidity: < 85 %

8 Exposure controls / personal protection

Additional advice on system design:
 Ensure adequate ventilation on workstation.
Ingredients with occupational exposure limits to be monitored:
 > 95% Carbon fiber on basis polyacrylonitrile (Carbon), 0,5mg/m³*, General remarks: fibres/ml (respirable fibres)
 * WEL: Workplace exposure limit
Respiratory protection: short term: filter apparatus, filter P1
Hand protection: butyl rubber, > 120 min (EN 374)
Eye protection: safety glasses
Skin protection: light protective clothing
General protective measures: Avoid contact with eyes and skin.
 Do not inhale dust.
Hygiene measures: Do not eat, drink, smoke or take drugs at work.
 Wash hands before breaks and after work.
 Use barrier skin cream.
Delimitation and monitoring of the environmental exposition:
 not determinated

Date printed: 12.02.2009, Revision: 12.02.2009 Version 04 Page 3 / 5

9 Physical and chemical properties

Form: fibre
 Color: black
 Odor: odourless
 pH-value: not applicable
 pH-value [1%]: not applicable
 Boiling point [°C]: not applicable
 Flash point [°C]: not determined
 Flammability [°C]: not applicable
 Lower explosion limit: not applicable
 Upper explosion limit: not applicable
 Oxidizing properties: no
 Vapour pressure [kPa]: not applicable
 Density [g/ml]: 1,7 - 2,0
 Density at [°C]: 20
 Bulk density [kg/m³]: not applicable
 Solubility in water: immiscible
 Partition coefficient [n-octanol/water]:
 not determined
 Viscosity: not applicable
 Relative vapour density determined in air:
 not applicable
 Evaporation speed: not applicable
 Melting point [°C]: ca. 3500
 Autoignition temperature [°C]: not applicable
 Decomposition temperature: > 650 (in air), preparation > 290

10 Stability and reactivity

Hazardous reactions: Reactions with strong oxidizing agents.
 Accumulation of fine dust may entail the risk of a dust explosion in the presence of air.
 Hazardous decomposition products:
 No hazardous decomposition products known.

11 Toxicological information

Acute oral toxicity: not determined
 Acute dermal toxicity: not determined
 Acute inhalational toxicity: not determined
 Irritant effect on eye: not determined
 Irritant effect on skin: not determined
 Sensitization: not determined
 Subacute toxicity: not determined
 Chronic toxicity: not determined
 Mutagenicity: not determined
 Reproduction toxicity: not determined
 Carcinogenicity: not determined
 Experiences made in practice: Fiber abrasion can cause mechanical skin irritation.
 None fibres with diameter below 3 micrometers. The filament is not breathable (IARC).
 General remarks: Toxicological data are not available.
 The product was classified on the basis of the calculation procedure of the preparation directive.

tfc00039 gb

Date printed: 12.02.2009, Revision: 12.02.2009 Version 04 Page 4 / 5

12 Ecological information

Fish toxicity: not determinated
Daphnia toxicity: not determinated
Behaviour in environment compartments:
not determinated
Behaviour in sewage plant: not applicable
Bacteria toxicity: not determinated
Biological degradability: not determinated
COD: not determinated
BOD 5: not determinated
AOX-advice: not applicable
2006/11/EC: none
General information: Ecological data are not available.

13 Disposal considerations

Product: Coordinate disposal with the authorities if necessary.
Contaminated packaging: Uncontaminated packaging may be taken for recycling.
Packaging that cannot be cleaned should be disposed of as for product.
Waste no. (recommended): 160304

14 Transport information

Classification according to ADR: NO DANGEROUS GOODS
- Classification Code:
- Label:

- ADR LQ
- ADR 1.1.3.6 (8.6): Transport category (tunnel restriction code): -

Classification according to IMDG: NOT CLASSIFIED AS "DANGEROUS GOODS"
- EMS:
- Label:

- IMDG Limited Quantities:

Classification according to IATA: NOT CLASSIFIED AS "DANGEROUS GOODS"
- Label:

Date printed: 12.02.2009, Revision: 12.02.2009 Version 04 Page 5 / 5

15 Regulatory information

Exposure scenario:	not determinated
Chemical safety report:	not determinated
Labelling:	The product is classified and labelled in accordance within EC-directives. All chemicals in this product are included on the "European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances - EINECS or ELINCS".
Hazard symbols:	none
Contains:	Reaction product: bisphenol-A-(epichlorhydrin) Epoxy resin (number average molecular weight ≤ 700
R-phrases:	May produce an allergic reaction.
S-phrases:	none
Special labelling:	Contains epoxy-containing compounds. Observe manufacturer's instructions.
Authorisation, TITEL VII:	not applicable
Restrictions, TITEL VIII:	not applicable
EEC-REGULATIONS:	1967/548 (2008/58, 30. ATP/ 31. ATP); 1991/689 (2001/118); 1999/13; 2004/42; 648/2004; 1907/2006.
TRANSPORT-REGULATIONS:	DOT-Classification, ADR (2009); IMDG-Code (34. Amdt.); IATA-DGR (2009).
NATIONAL REGULATIONS	EH40/2005 Workplace exposure limits with amendments October 2007.

16 Other informations

R-phrases (Chapter 03):	R 36/38: Irritating to eyes and skin. R 43: May cause sensitisation by skin contact. R 51/53: Toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment.
Modified position:	Chapter: 13; Plus Chapter: 13; Plus
Observe employment restrictions for people:	no
VOC (1999/13/CE):	not applicable
Customs Tariff:	not determinated

Disclaimer: This information is based on our present knowledge. However, this shall not constitute a guarantee for any specific product features and shall not establish a legally valid contractual relationship. tfc00039 gb

A.1.2 - HexTow® AS4C



HexTow® AS4C carbon fiber is a continuous, high strength, high strain, PAN based fiber available in 3,000 (3K), 6,000 (6K) and 12,000 (12K) filament count tows. This fiber has been surface treated and can be sized to improve its interlaminar shear properties, handling characteristics, and structural properties, and is suggested for use in weaving, prepregging, filament winding, braiding, and pultrusion.

Typical Fiber Properties	U.S. Units	SI Units
Tensile Strength	636 ksi	4,385 MPa
Tensile Modulus (Chord 6000-1000)	33.5 Msi	231 GPa
Ultimate Elongation at Failure	1.8%	1.8%
Density	0.0643 lb/in ³	1.78 g/cm ³
Weight/Length		
3K	11.2 x 10 ⁻⁶ lb/in	0.200 g/m
6K	22.4 x 10 ⁻⁶ lb/in	0.400 g/m
12K	44.8 x 10 ⁻⁶ lb/in	0.800 g/m
Approximate Yield		
3K	7,441 ft/lb	5.00 m/g
6K	3,721 ft/lb	2.50 m/g
12K	1,861 ft/lb	1.25 m/g
Tow Cross-Sectional Area		
3K	1.74 x 10 ⁻⁴ in ²	0.11 mm ²
6K	3.48 x 10 ⁻⁴ in ²	0.22 mm ²
12K	6.97 x 10 ⁻⁴ in ²	0.45 mm ²
Filament Diameter	0.272 mil	6.9 microns
Carbon Content	94.0%	94.0%
Twist	Never Twisted	Never Twisted

Typical HexPly 8552 Composite Properties (at Room Temperature)	U.S. Units	SI Units	Test Method
0° Tensile Strength	320 ksi	2,206 MPa	ASTM D3039
0° Tensile Modulus	20.5 ksi	141 GPa	
0° Tensile Strain	1.6%	1.6%	
0° Short Beam Shear Strength	18.5 ksi	128 MPa	ASTM D2344
0° Compressive Strength	270 ksi	1,862 MPa	ASTM Mod. D695
Fiber Volume	60%	60%	

©Copyright Hexcel Corporation

*HexTow, Hexcel and the Hexcel logos are registered trademarks of Hexcel Corporation, Stamford, Connecticut.



**Carbon Fiber Certification**

This carbon fiber is manufactured to Hexcel aerospace specification HS-CP-4000 or Hexcel industrial grade specification HS-CP-3000. Copies of these specifications are available upon request. A Certification of Analysis will be provided with each shipment of HS-CP-4000 fiber. A Certificate of Conformance will be provided with each shipment of HS-CP-3000 fiber.

Available Sizing

Sizing compatible with various resin systems, based on application are available to improve handling characteristics and structural properties. Please see additional information on available sizes on our website or contact our technical team for additional information.

Packaging

Standard packaging of HexTow® AS4C is as follows:

Filament Count	Nominal Weight		Nominal Length	
	(lb)	(kg)	(ft)	(m)
3K	4.0	1.8	29,760	9,070
6K	4.0	1.8	14,490	4,540
12K	8.0	3.6	14,490	4,540

Other package sizes may be available on request. The fiber is wound on a 3-inch ID by 11-inch long cardboard tube and overwrapped with plastic film.

Safety Information

Obtain, read, and understand the Material Safety Data Sheet (MSDS) before use of this product.

Important

Hexcel Corporation believes, in good faith, that the technical data and other information provided herein is materially accurate as of the date this document is prepared. Hexcel reserves the right to modify such information at any time. The performance values in this data sheet are considered representative but do not and should not constitute specification minima. The only obligations of Hexcel, including warranties, if any, will be set forth in a contract signed by Hexcel or in Hexcel's then current standard Terms and Conditions of Sale as set forth on the back of Hexcel's Order Acknowledgement.

For more information

Hexcel is a leading worldwide supplier of composite materials to aerospace and other demanding industries. Our comprehensive product range includes:

- Carbon Fiber
- RTM Materials
- Honeycomb Cores
- Carbon, Glass, Aramid and Hybrid Prepregs
- Structural Film Adhesives
- Honeycomb Sandwich Panels
- Engineered Core
- Reinforcement Fabrics

For US quotes, orders and product information call toll-free 1-866-556-2662 and 1-800-987-0658. For other worldwide sales office telephone numbers and a full address list, please click here: <http://www.hexcel.com/contact/salesoffices>



HexTow® Carbon Fiber Selector Guide

HexTow® carbon fiber from Hexcel is produced in a continuous operation in which the polyacrylonitrile precursor undergoes a series of precisely controlled processes. Exposure to extremely high temperatures chemically changes the precursor, yielding high strength-to-weight and high stiffness-to-weight properties through oxidation, carbonization and graphitization. The successive surface treatment and sizing stages improve bonding and handleability. The resulting carbon fiber is stronger than steel, lighter than aluminum and as stiff as titanium. It can be supplied in two basic forms: Continuous Fiber and Chopped Fiber.

HEXCEL STRENGTHS

- Vast aerospace database
 - Extensive military, space and commercial aerospace qualifications
- More than 30 years of carbon fiber manufacturing experience
 - U.S. precursor
- Technology development capability
- Customer technical support

CONTINUOUS FIBER

Continuous fiber can be combined with virtually all the thermoset and thermoplastic resin systems. They are used for weaving, braiding, filament winding applications, uni-directional tapes and prepreg tow for fiber placement.

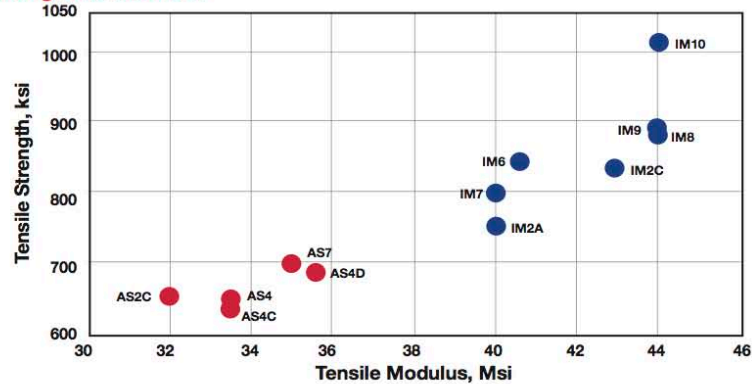


Typical Product Data

Fiber Type	Number of Filaments	Tensile Strength		Tensile Modulus*		Strain**	Weight/Length	Density	Standard Spool Size
		ksi	MPa	Msi	GPa				
AS2C	3,000	644	4,440	32.0	221	1.9	0.200	1.80	4.0
	6,000	653	4,500	33.5	231	1.8	0.210	1.79	4.0
AS4	6,000	628	4,330	33.5	231	1.8	0.427	1.79	4.0
	12,000	649	4,475	33.5	231	1.8	0.858	1.79	8.0
AS4C	3,000	647	4,460	33.5	231	1.8	0.200	1.78	4.0
	6,000	626	4,320	33.5	231	1.8	0.400	1.78	4.0
	12,000	634	4,370	33.5	231	1.8	0.800	1.78	8.0
AS4D	12,000	689	4,750	35.5	245	1.8	0.765	1.79	8.0
AS7	12,000	700	4,830	35.0	241	1.8	0.800	1.79	8.0
IM2A	6,000	740	5,100	40.0	276	1.7	0.223	1.78	2.0
	12,000	790	5,450	40.0	276	1.8	0.446	1.78	4.0
IM2C	12,000	830	5,720	43.0	296	1.9	0.446	1.78	4.0
IM6	12,000	833	5,740	40.5	279	1.9	0.446	1.76	8.0
IM7	6,000	770	5,310	40.0	276	1.8	0.223	1.78	2.0
	12,000	822	5,670	40.0	276	1.9	0.446	1.78	4.0
IM8	12,000	885	6,102	44.0	305	1.8	0.446	1.78	4.0
IM9	12,000	890	6,140	44.0	304	1.9	0.335	1.80	2.0
IM10	12,000	1,010	6,964	44.0	303	2.1	0.324	1.79	2.0

* Tensile Modulus Calculated as Secant (6000 - 1000)
 ** Strain at Failure

Strength vs Modulus



Typical Epoxy Composite Properties*

Property	IM10 12k		IM7 12k		AS4 12k	
	US Units	SI Units	US Units	SI Units	US Units	SI Units
0° Tensile Strength	480 ksi	3310 MPa	395 ksi	2723 MPa	320 ksi	2205 MPa
0° Tensile Modulus	27.5 Msi	190 GPa	23.8 Msi	164 GPa	20.5 Msi	141 GPa
0° Tensile Strain	1.6%	1.6%	1.6%	1.6%	1.6%	1.6%
0° Short Beam Shear Strength	18.5 ksi	128 MPa	18.5 ksi	128 MPa	18.5 ksi	128 MPa
0° Compressive Strength	260 ksi	1793 MPa	260 ksi	1793 MPa	222 ksi	1530 MPa
0° Compressive Modulus	23.8 Msi	164 GPa	21.7 Msi	150 GPa	18.6 Msi	128 GPa

*Typical HexPly® 8552 Composite Properties (Room Temperature, Dry Test Results). All data shown are normalized to 60% Fiber Volume.

Sizing Available with HexTow® Continuous Carbon Fiber Products

Designation	Fiber Out-Life	Size Compatibility**	Recommended Uses	Sizing Level
Unsize	Indefinite	Epoxy, Phenolic, Polycarbonate, Polyurethane, Polyester, Polysulfones, Cyanate Ester, Vinyl Ester, Nylon, BMI, PES, PEEK, PEKK, PES, PVC, Polyimide, Polypropylene	Prepreg Tape	0
G	12 months	Epoxy, Phenolic, Polycarbonate, Polyurethane, Polysulfones	Weaving Prepreg Tape	0.8 - 1.2 0.2 - 0.4
GP	Indefinite	Epoxy, Phenolic, Vinyl Ester, Polyurethane, Cyanate Ester	Weaving & Filament Winding Prepreg Tape	0.8 - 1.2 0.2 - 0.4
H	Indefinite	Epoxy	Weaving	0.8 - 1.2
R	Indefinite	Epoxy, Polyester	Filament Winding	1.2 - 1.6
GS	36 months	Epoxy, Vinyl Ester, Polyurethane	Prepreg Tape	0.3 - 0.7
E	Indefinite	Epoxy, Polyester	Prepreg Tape, Weaving, Pultrusion & Filament Winding	0.9 - 1.3
J	Indefinite	Epoxy	Weaving	0.8 - 1.2

** Compatibility with these Matrices are considered theoretically compatible. Hexcel cannot guarantee their results.

CHOPPED FIBER

Chopped fiber is used in compression and injection molding compounds to produce machine parts, gears and chemical valves. The finished products have excellent corrosion, creep and fatigue resistance, plus high strength and stiffness characteristics.



HexTow® Chopped Carbon Fiber Products

Property	Units	Chopped Carbon Fiber Type			
		1	2	3	4
IM Carbon Fiber	%	100	50 - 100	0 - 100	0
AS Carbon Fiber	%	0	0 - 50	100 - 0	100
Fiber Length*	in.	0.25	0.25	0.25	0.25
	mm	6.4	6.4	6.4	6.4
Standard Packaging	lbs	40	40	40	40
	kg	18.1	18.1	18.1	18.1

* Other fiber lengths available on request.

Sizing Available with HexTow® Chopped Carbon Fiber Product

Sizing Type	Units	XX00	XX25	BR102
Sizing Content	wt. %	3 - 7%	3 - 7%	4 - 8%
Size Compatibility**		Polyamide (nylon)	Polyamide (nylon), Polycarbonate, Polyphenylene Sulfide, Polyurethane, PEI, Polyester	Polycarbonate, Polysulfone, Epoxy

** Compatibility with these Matrices are considered theoretically compatible. Hexcel cannot guarantee their results.



Important

Hexcel Corporation believes, in good faith, that the technical data and other information provided herein is materially accurate as of the date this document is prepared. Hexcel reserves the right to modify such information at any time. The performance values in this data sheet are considered representative but do not and should not constitute specification minima. The only obligations of Hexcel, including warranties, if any, will be set forth in a contract signed by Hexcel or in Hexcel's then current standard Terms and Conditions of Sale as set forth on the back of Hexcel's Order Acknowledgement.

For More Information

Hexcel is a leading worldwide supplier of composite materials to aerospace and other demanding industries. Our comprehensive product range includes:

- Carbon Fiber
- RTM Materials
- Honeycomb Cores
- Carbon, Glass, Aramid and Hybrid Prepregs
- Structural Film Adhesives
- Honeycomb Sandwich Panels
- Engineered Core
- Reinforcement Fabrics

For U.S. quotes, orders and product information call toll-free 1-866-556-2662 or 1-800-987-0658.

For other worldwide sales office telephone numbers and a full address list please visit

<http://www.hexcel.com/contact/salesoffices>.

© March 2010 Hexcel Corporation

© HexTow is a registered trademark of Hexcel Corporation, Stamford, Connecticut, USA.

© Hexcel and the Hexcel logos are registered trademarks of Hexcel Corporation, Stamford, Connecticut, USA.

TORAYCA® T700S DATA SHEET

Highest strength, standard modulus fiber available with excellent processing characteristics for filament winding and prepreg. This never twisted fiber is used in high tensile applications like pressure vessels, recreational, and industrial.

FIBER PROPERTIES

	<i>English</i>	<i>Metric</i>	<i>Test Method</i>
Tensile Strength	711 ksi	4,900 MPa	TY-030B-01
Tensile Modulus	33.4 Msi	230 GPa	TY-030B-01
Strain	2.1 %	2.1 %	TY-030B-01
Density	0.065 lbs/in ³	1.80 g/cm ³	TY-030B-02
Filament Diameter	2.8E-04 in.	7 μm	
Yield			
6K	3,724 ft/lbs	400 g/1000m	TY-030B-03
12K	1,862 ft/lbs	800 g/1000m	TY-030B-03
24K	903 ft/lbs	1,650 g/1000m	TY-030B-03
Sizing Type	50C	1.0 %	TY-030B-05
& Amount	60E	0.3 %	TY-030B-05
	FOE	0.7 %	TY-030B-05
Twist	Never twisted		

FUNCTIONAL PROPERTIES

CTE	-0.38 α·10 ⁻⁶ /°C
Specific Heat	0.18 Cal/g·°C
Thermal Conductivity	0.0224 Cal/cm·s·°C
Electric Resistivity	1.6 x 10 ⁻³ Ω·cm
Chemical Composition: Carbon	93 %
Na + K	<50 ppm

COMPOSITE PROPERTIES *

Tensile Strength	370 ksi	2,550 MPa	ASTM D-3039
Tensile Modulus	20.0 Msi	135 GPa	ASTM D-3039
Tensile Strain	1.7 %	1.7 %	ASTM D-3039
Compressive Strength	215 ksi	1,470 MPa	ASTM D-695
Flexural Strength	245 ksi	1,670 MPa	ASTM D-790
Flexural Modulus	17.5 Msi	120 GPa	ASTM D-790
ILSS	13 ksi	9 kgf/mm ²	ASTM D-2344
90° Tensile Strength	10.0 ksi	69 MPa	ASTM D-3039

* Toray 250°F Epoxy Resin. Normalized to 60% fiber volume.

TORAY CARBON FIBERS AMERICA, INC.

T700S

COMPOSITE PROPERTIES **

Tensile Strength	355 ksi	2,450 MPa	ASTM D-3039
Tensile Modulus	18.0 Msi	125 GPa	ASTM D-3039
Tensile Strain	1.7 %	1.7 %	ASTM D-3039
Compressive Strength	230 ksi	1,570 MPa	ASTM D-695
Compressive Modulus	--- Msi	--- GPa	ASTM D-695
In-Plane Shear Strength	14 ksi	98 MPa	ASTM D-3518
ILSS	15.5 ksi	11 kgf/mm ²	ASTM D-2344
90° Tensile Strength	10.0 ksi	70 MPa	ASTM D-3039

** Toray Semi-Toughened 350°F Epoxy Resin. Normalized to 60% fiber volume.

See Section 4 for Safety & Handling information. The above properties do not constitute any warranty or guarantee of values.

These values are for material selection purposes only. For applications requiring guaranteed values, contact our sales and technical team to establish a material specification document.

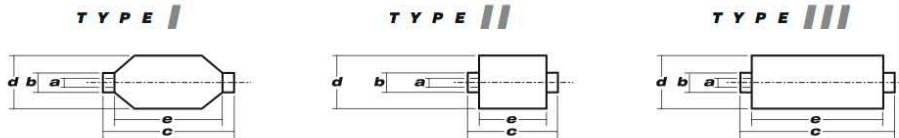
PACKAGING

The table below summarizes the tow sizes, twists, sizing types, and packaging available for standard material. Other bobbin sizes may be available on a limited basis.

Tow Sizes	Twist ¹	Sizing	Bobbin Net Weight (kg)	Bobbin Type ²	Bobbin Size (mm)					Spools per Case	Case Net Weight (kg)
					a	b	c	d	e		
6K	C	50C	2.0	///	76.5	82.5	280	140	252	12	24
	C	50C	6.0	///	76.5	82.5	280	200	252	4	24
12K	C	60E	6.0	///	76.5	82.5	280	200	252	4	24
	C	FOE	6.0	///	76.5	82.5	280	200	252	4	24
24K	C	50C	6.0	///	76.5	82.5	280	200	252	4	24
	C	60E	6.0	///	76.5	82.5	280	200	252	4	24
	C	FOE	6.0	///	76.5	82.5	280	200	252	4	24
	C	FOE	6.0	///	76.5	82.5	280	200	252	4	24

¹ Twist A: Twisted yarn B: Untwisted yarn made from a twisted yarn through an untwisting process C: Never twisted yarn

² Bobbin Type See Diagram below



TORAY CARBON FIBERS AMERICA, INC.

6 Hutton Centre Drive, Suite #1270, Santa Ana, CA 92707 TEL: (714) 431-2320 FAX: (714) 424-0750
 Sales@Toraycfa.com Technical@Toraycfa.com www.torayusa.com

A.2 - Matrices polymériques

A.2.1 - HexFlow® RTM6



Description

HexFlow® RTM 6 is a monocomponent resin already degassed, specifically developed to fulfil the requirements of the aerospace and space industries in advanced resin transfer moulding (RTM) process.

Nature

HexFlow® RTM 6 is a premixed epoxy system for service temperatures from -60°C up to 180°C (-75°F up to 350°F). At room temperature, it is a brown translucent paste but its viscosity decreases quickly by increasing the resin temperature.

Advantages

- Monocomponent system
- Already degassed. Ready for use
- High glass transition temperature
- Excellent hot/wet properties
- Easy to process (low injection pressure)
- Long injection window \leq 150 min at recommended injection temp.
- Low moisture absorption
- Short, simple cure cycles

Availability

HexFlow® RTM 6 resin is available with a wide range of Injectex®, HexForce® and multiaxials (carbon, glass, aramid, hybrid).

Storage

- | | | |
|-------------------------|---------|-----------------|
| ■ Shelf Life | @ 23°C | 15 days maximum |
| ■ Guaranteed Shelf Life | @ -18°C | 9 months |

Typical Resin Properties

Gel Time

Temperature (°C)	Time (min)
120	> 240
140	95
180	30
210	12
240	5

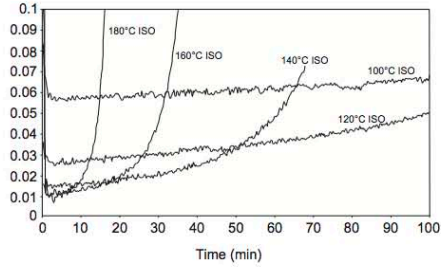




HexFlow® RTM 6

Viscosity Profile

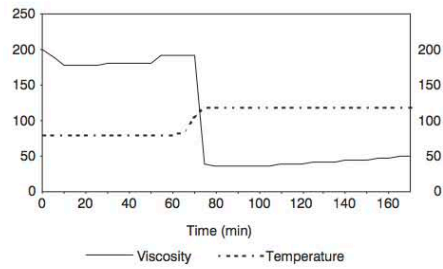
Complex viscosity (Pa.s)



HexFlow® RTM 6 Isothermal viscosity

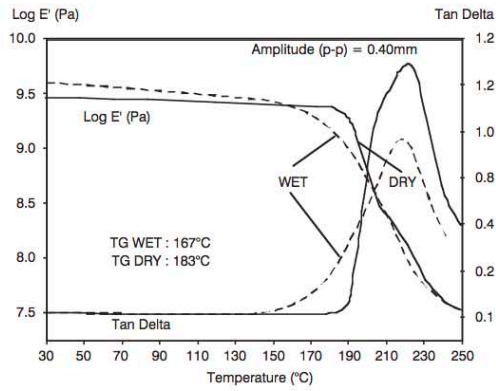
Viscosity (mPa.s)

Temperature °C



Viscosity for a standard injection cycle

Glass Transition Temperature



Comparison dry/wet (14 days in water/70°C)

Viscosity evolution versus storage time at 80°C

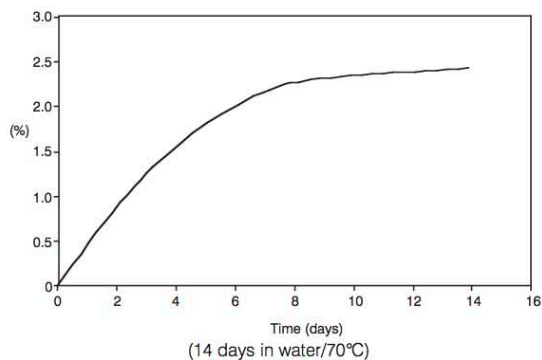
	Initial viscosity 120°C (mPa.s)	Viscosity after 2h at 120°C (mPa.s)
T0	33	59
T0 + 2h30 80°C	32	59
T0 + 5h00 80°C	33	63
T0 + 7h30 80°C	35	75
T0 + 10h00 80°C	38	89

T0: time to reach 80°C.



180°C epoxy system for Resin Transfer Moulding monocomponent system

Water Pick-up (neat resin)



Neat Resin Properties

	Tensile	Flexure
Strength (MPa)	75	132
Modulus (MPa)	2890	3300
Strain (%)	3.4	
Standard specifications	ASTM D638	ASTM D790

Uncured resin density: 1.11 g/cm³ at 25°C
 Cured resin density: 1.14 g/cm³ at 25°C
 Fracture toughness (G_{1C}/ASTM E399): 168 J/m²

Properties on Composite Laminate

Composition of the laminate: Injectex® G0926: 5H Satin weave of 370g/m², HR 6K
 Epoxy powdered fabric
 Fibre volume fraction: 57%
 HexFlow® RTM 6 resin
 Injection pressure of 1 bar + vacuum in mould
 Cure cycle 75 min at 160°C
 Post-cure cycle 120 min at 180°C (1°C/min)

Dry/RT Properties

	Tensile Warp	I.L.S. Warp	Compression Warp	In Plane Shear
Strength (MPa)	860	67	700	100
Modulus (GPa)	63	-	60	4.3
Standard specifications	Pr EN 2597 B	Pr EN 2563	Pr EN 2856 TA	AITM 1.0002



HexFlow® RTM 6 Product Data

Wet/80°C Properties

	Tensile Warp	I.L.S. Warp	Compression Warp	IPS
Strength (MPa)	830	44	536	78
Modulus (GPa)	63	-	63	35
Standard specifications	Pr EN 2597 B	Pr EN 2563	Pr EN 2850 TA	AITM 1.0002

Process Specification

Injection:

- Preheat resin at 80°C
- Preheat the mould at 120°C
- Inject the resin (80°C) under vacuum/low pressure (1 to 3 bar)

Standard Cure and Post-cure Cycle

Cure in mould: 75 min at 160°C
 Free standing post-cure: 120 min at 180°C (ramp: 1°C/min)

Cure Cycle Possibilities

		Cycle No.1	Cycle No.1 + P.C.	Cycle No.2	Cycle No.3	Cycle No.4	Cycle No.5
Cure cycle							
160°C	min	75	75	120	/	/	/
180°C	min	/	120	/	60	90	120
α poly	%	91	94	91	95	96	96
DMA dry							
Glass Transition	°C	160	183	173	189	193	196
Tan δ onset	°C	166	189	174	194	196	198
Tan δ max	°C	224	222	224	224	222	222
Moisture weight gain 14 days at 70°C	%	2.1	2.4	2.1	2.5	2.55	2.55
DMA wet							
Glass Transition	°C	150	167	155	170	169	170
Tan δ onset	°C	153	162	158	164	165	167
Tan δ max	°C	219	219	195-219	186-215	188-219	187-220

Important

All information is believed to be accurate but is given without acceptance of liability. Users should make their own assessment of the suitability of any product for the purposes required. All sales are made subject to our standard terms of sale which include limitations on liability and other important terms.

©Copyright Hexcel Corporation
 Publication ITA 065e (July 2009)

For More Information

Hexcel is a leading worldwide supplier of composite materials to aerospace and other demanding industries. Our comprehensive product range includes:

- Carbon Fibre
- RTM Materials
- Honeycomb Cores
- Carbon, glass, aramid and hybrid prepregs
- HexTOOL® composite tooling material
- Structural Film Adhesives
- Honeycomb Sandwich Panels
- Engineered Core
- Reinforcement Fabrics

For US quotes, orders and product information call toll-free 1-800-688-7734

For other worldwide sales office telephone numbers and a full address list please go to:

<http://www.hexcel.com/contact/salesoffices>

A.2.2 - Sicomin® SR1710



SR 1710 / SD 882x
Page 2/6
Version du 26/05/03

Reactivity of the mix SR 1710 inj / SD 882x

	SD 8822	SD 8824
Exothermic temperature (°C) on 500 g mix		
@ 20 °C	102	>215
@ 25 °C	190	> 215
Time to reach the exothermic peak on 500 g mix		
@ 20 °C	11 h	2 h 40'
@ 25 °C	5 h	1 h 20'
Time to reach 50 °C on 500 g mix		
@ 20 °C	10 h	2 h 30'
@ 25 °C	3 h 50'	1 h 10'

Packaging (in Kg)

Resin SR 1710 Inj.	Hardener SD 8822	Hardener SD 8824
224	8 x 9.8 or 3 x 26.2	8 x 6.44 or 2 x 25.8
28	9.8	6.44
12	4.2	2.76
5	1.75	1.15
2	0.7	0.46

Safety Data

References	Symbol	Danger	Phrases Risks
SR 1710 Inj.		Xn : Harmful	36/38 22 40 51/53 43
		N : Dangerous for environment	
SD 8822		C : Corrosive	21/22 34 43

EEC Classification in accordance with Annex I of the Directive 67 / 548 / EEC

Polymerisation

	SD 8822	SD 8824
Time to wait @ 20°C Before post-curing*	20 hours	6 hours
Minimum post-cure cycle	20 hours @ 50°C	24 hours @ 40°C
Advised post-cure cycle	16 hours @ 60°C	8 hours @ 60°C

*have to be respected in case of thick laminate (> 3 mm).
Limit the risk of exothermic reaction.

Mechanical properties on cast resin

Curing cycles		SR 1710 Inj. / SD 8822			SR 1710 Inj. / SD 8824			
		24 h @ amb.temp + 24 h @ 40 °C	24 h @ amb.temp + 16 h @ 60 °C	24 h @ amb.temp + 4 h @ 80 °C	24 h @ amb.temp + 24 h @ 40 °C	24 h @ amb.temp + 8 h 60 °C	24 h @ amb.temp + 16 h @ 60 °C	24 h @ amb.temp + 4 h @ 80 °C
Tensile								
Modulus of elasticity	N/mm ²	3650	3680	3070	3430	3460	3050	2890
Maximum resistance	N/mm ²	70	85	76	78	88	85	79
Resistance at break	N/mm ²	70	85	68	77	86	84	78
Elongation at max.load	%	2.2	3.1	5.1	2.8	4.6	4.8	5
Elongation at break	%	2.2	3.1	7	3	4.6	5.3	5.7
Flexion								
Modulus of elasticity	N/mm ²	3740	3720	3420	3390	3390	3350	3140
Maximum resistance	N/mm ²	115	136	125	127	135	129	126
Elongation at max.load	%	3.5	5.2	5.4	5	5.8	5.7	6.5
Elongation at break	%	3.5	7.3	10.3	6.8	7.6	8.3	8.9
Compression								
Compressive yield strength	N/mm ²							
Offset compressive yield	%							
Charpy impact strength								
Charpy impact strength	KJ/m ²	17	25	16	13	17	22	20
Glass Transition / DSC								
Tg1	°C	67	87	80	67	81	84	88
Tg1 max.	°C			101				96

Tests carried out on samples of pure cast resin, without prior degassing, between steel plates.

Measures undertaken according to Afnor norms :


Tension: NF T 51-034

Flexion : NF T 51-001

Charpy impact strength: NF T 51-035

Glass transition : Measure by DSC. Tg1: 1st point à 10°C / mn, Tg 1 max.: 2nd passage 180°C

Mechanical properties of laminates based on SR 1710 resin

Systems		SR 1710 Inj./ SD 8822		SR 1710 Inj./ SD 8824	
		24h @ amb.temp + 16 h @ 60°C		24h @ amb.temp + 16 h @ 60°C	24h @ amb.temp + 24 h @ 40°C
Curing cycles 					
Laminate					
Reinforcement		3300		3300	3300
Number of layers		15		15	15
Glass content ratio by weight (Wf)		73		75	75
Flexion					
Modulus of elasticity	N/mm ²	25 700		30000	28500
Maximum resistance	N/mm ²	690		778	745
Elongation at maximum load	%	3.2		3.2	3.3
Shear strength					
Shear stress	N/mm ²	63		61	61
Charpy impact strength					
	KJ/m ²	210		222	223
Water absorption					
	%Weight t	+ 0.17		+ 0.15	+ 0.13
Glass transition					
Tg 1	°C	83		87	71
Tg1 max.	°C	96		95	

Tests carried out in accordance with AFNOR norms:

Cast resin :

Tension : NF T51-034

Flexion : NF T51-001

Compression: NF T 51-101

Charpy NF T51-501

Impact Strength

Glass transition: DSC Tg 1 = 1° pt
@ 10°C / mn

Laminate :

Flexion : NF T57-105

Charpy Impact Strength NF T57-108

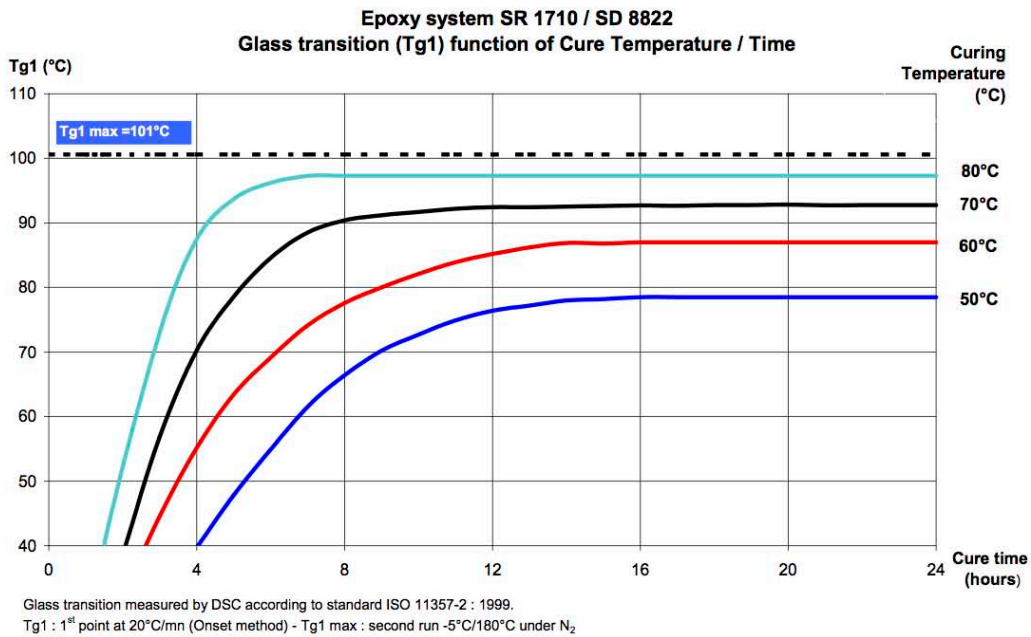
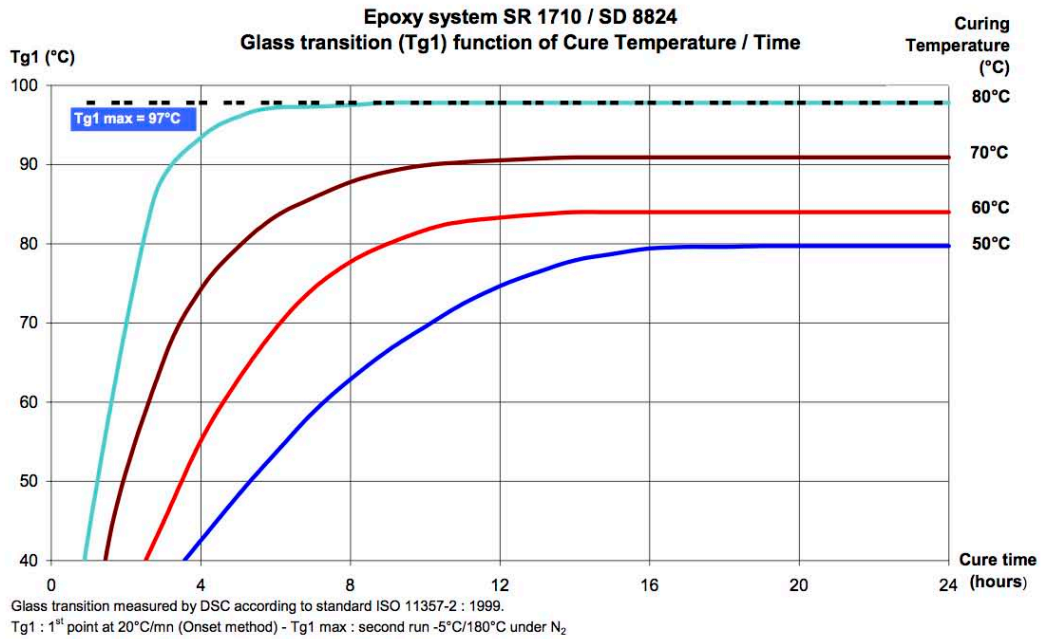
Shear strength 3 NF T 57-104

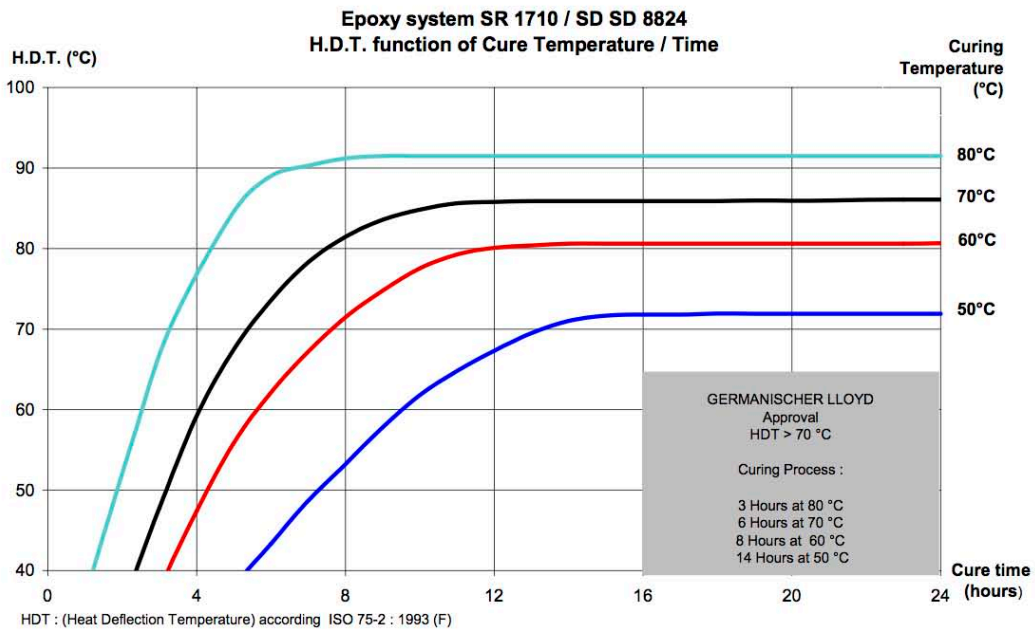
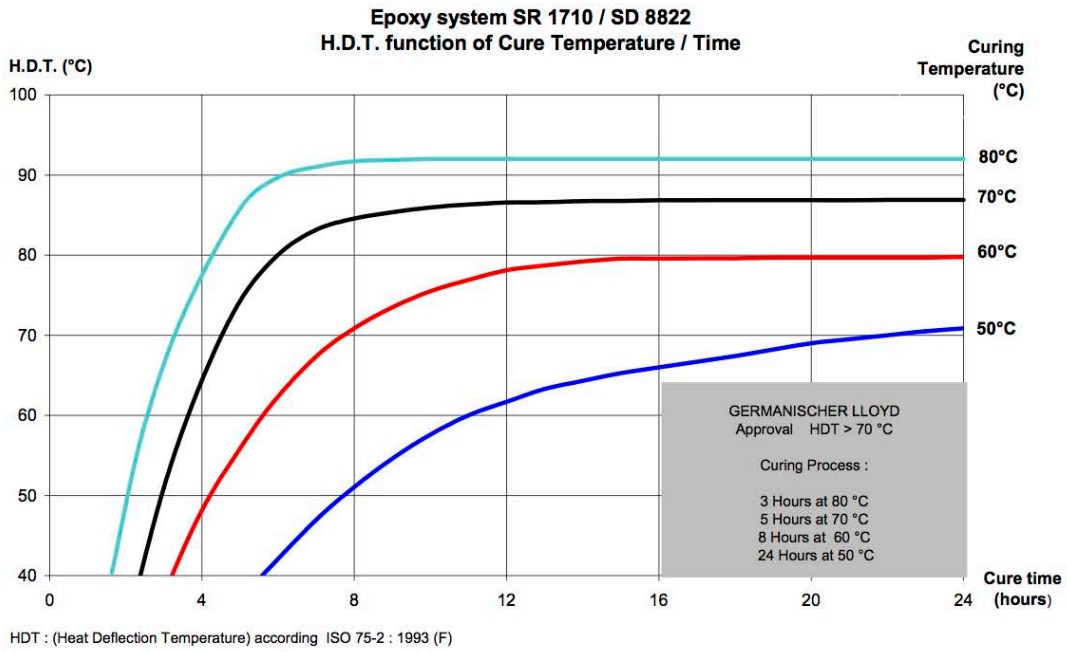
Pts flexion

Water absorption Internal. Polymerisation according to cycle, machining, weighting, time spent in distilled water at 70 °C / 48 hours, weighting 1 hour after emerging, drying 24 h at 40°C, weighting, mechanical tests on 10 samples

Glass transition: DSC Tg 1 = 1° pt @ 10°C / mn

Reinforcement Twill 2/2 E Glass, weight 300 g/m²
3300





FICHE DE DONNÉES DE SÉCURITÉ

1 - IDENTIFICATION DE LA SUBSTANCE/PRÉPARATION ET DE LA SOCIÉTÉ/ENTREPRISE

Identification de la substance ou de la préparation :

Nom: SR1710INJ
Code du produit: 796
RESINE EPOXY

Identification de la société/entreprise :

Raison Sociale: SICOMIN Composites.
Adresse: RN 568 - BP 23.13161.Châteauneuf les Martigues.France.
Téléphone : +33 (0)4 42 42 30 20. Fax :+33 (0)4 42 81 29 29. Telex :.
E- mail: composites@sicomin.com
http://www.sicomin.com

Numéro de téléphone d'appel d'urgence :

Société/Organisme: ORFLA tél: +33(0)1.45.42.59.59.

2 - COMPOSITION/INFORMATIONS SUR LES COMPOSANTS

Libellés des phrases R figurant au paragraphe 2 : voir paragraphe 16.

Substances Dangereuses représentatives :

(présente dans la préparation à une concentration suffisante pour lui imposer les caractères toxicologiques qu'elle aurait à l'état pur à 100%).

INDEX	CAS	CE	Nom	Symb.	R:	%
	2095-06-9	218-259-5	N,N-BIS(2,3-EPOXYPROPYL)ANILIN E	Xn	36/38 40.C3 43 22	25 <= x % < 50

Autres substances apportant un danger :

INDEX	CAS	CE	Nom	Symb.	R:	%
603-074-00-8	25068-38-6	500-033-5	PRODUIT DE REACTION: BISPHENOL-A-EPICHLORHYDRINE RESINES EPOXYDIQUES (POIDS MOLECULAIRE MOYEN < 700)	Xi N	36/38 43 51/53	50 <= x % < 100

Substances présentes à une concentration inférieure au seuil minimal de danger :

Aucune substance connue de cette catégorie n'est présente.

Autres substances ayant des Valeurs Limites d'Exposition professionnelle :

Aucune substance connue de cette catégorie n'est présente.

3 - IDENTIFICATION DES DANGERS

Ce produit n'est pas classé comme inflammable. Voir les préconisations concernant les autres produits présents dans le local.

Risque d'effets irritants pour les yeux et pour la peau.

Risque d'effet sensibilisant pour la peau. La préparation peut également être irritante pour la peau et un contact prolongé peut augmenter cet effet.

Risque d'effets cancérogènes de troisième catégorie.

Risque d'effets nocifs avec des symptômes d'intoxication légère par ingestion.

Toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.

4 - PREMIERS SECOURS

D'une manière générale, en cas de doute ou si des symptômes persistent, toujours faire appel à un médecin.

NE JAMAIS rien faire ingérer à une personne inconsciente.

En cas d'exposition par inhalation :

En cas d'inhalation massive transporter le patient à l'air libre et le garder au chaud et au repos.

Si la respiration est irrégulière ou arrêtée, pratiquer la respiration artificielle et faire appel à un médecin.

En cas de projections ou de contact avec les yeux :

Laver abondamment avec de l'eau douce et propre durant 15 minutes en maintenant les paupières écartées.

Adresser le sujet chez un ophtalmologiste, notamment s'il apparaît une rougeur, une douleur ou une gêne visuelle.

En cas de projections ou de contact avec la peau :

NE PAS utiliser des solvants ou des diluants.

Enlever immédiatement tout vêtement souillé ou éclaboussé; ceux-ci ne seront pas réutilisés avant d'être décontaminés.

En cas d'ingestion :

Consulter un médecin en lui montrant l'étiquette.

Faire immédiatement appel à un médecin et lui montrer l'étiquette.

5 - MESURES DE LUTTE CONTRE L'INCENDIE

Non concerné.

6 - MESURES À PRENDRE EN CAS DE REJET ACCIDENTEL

Précautions individuelles :

Eviter tout contact avec la peau et les yeux.

Se référer aux mesures de protection énumérées dans les rubriques 7 et 8.

Précautions pour la protection de l'environnement :

Contenir et recueillir les fuites avec des matériaux absorbants non combustibles, par exemple: sable, terre, vermiculite, terre de diatomées dans des fûts en vue de l'élimination des déchets.

Empêcher toute pénétration dans les égouts ou cours d'eau.

Placer des fûts en vue de l'élimination de déchets récupérés selon les réglementations en vigueur (voir rubrique 13).

Si le produit contamine des nappes d'eau, rivières ou égouts, alerter les autorités compétentes selon les procédures réglementaires.

Méthodes de nettoyage :

Nettoyer de préférence avec un détergent, éviter l'utilisation de solvants.

7 - MANIPULATION ET STOCKAGE

Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux ateliers où est manipulé le produit.

Les personnes qui ont des antécédents de sensibilisation cutanée ne doivent en aucun cas manipuler de tels produits.

Prévention des incendies :

Interdire l'accès aux personnes non autorisées.

Equipements et procédures recommandés :

Pour la protection individuelle, voir paragraphe 8.

Observer les précautions indiquées sur l'étiquette ainsi que les réglementations de la protection du travail.

Eviter le contact du produit avec la peau et les yeux.

Equipements et procédures interdits :

Il est interdit de fumer, manger et boire dans les locaux où la préparation est utilisée.

Ne jamais ouvrir les emballages par pression.

Stockage :

Conserver le récipient bien fermé et dans un endroit sec.

Conserver à l'écart des aliments et boissons y compris ceux pour animaux.

8 - CONTRÔLE DE L'EXPOSITION/PROTECTION INDIVIDUELLE

Utiliser des équipements de protection individuelle selon la Directive 89/686/CEE.

Les personnes qui ont des antécédents de sensibilisation cutanée ne doivent en aucun cas manipuler de tels produits.

Protection des mains :

Des crèmes protectrices peuvent être utilisées pour des parties exposées de la peau, elles ne devraient toutefois pas être appliquées après contact avec le produit.

En cas de contact avec les mains prolongés ou répétés, utiliser des gants appropriés.

Protection des yeux et du visage :

Eviter le contact avec les yeux.

Porter des lunettes à coques.

Prévoir des fontaines oculaires dans les ateliers où le produit est manipulé de façon constante.

Protection de la peau :

Pour plus de détails voir paragraphe 11 de la FDS - Informations toxicologiques

9 - PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES

Informations générales :

Etat Physique :

Liquide Fluide.

Informations importantes relatives à la santé, à la sécurité et à l'environnement :

pH de la substance/préparation :	non concerné.
La mesure du pH est impossible ou sa valeur est :	non concerné.
Point/intervalle d'ébullition :	non concerné.
Intervalle de Point Eclair :	Point d'éclair > 60°C.
Dangers d'explosion, limite supérieure d'explosivité (%) :	non explosif
Pression de vapeur :	non concerné.
Densité :	> 1
Densité relative :	1.14 - 1.16
Hydrosolubilité :	Insoluble.
Viscosité :	600 - 1000 @ 25°C cps

Autres informations:

Point/intervalle de fusion :	non concerné.
Température d'auto-inflammation :	non concerné.
Point/intervalle de décomposition :	non concerné.
% VOC :	0
Miscibilité:	Alcools, solvants aromatiques

10 - STABILITÉ ET RÉACTIVITÉ

La préparation est stable aux conditions de manipulation et de stockage recommandées sous la rubrique paragraphe 7 de la FDS.

11 - INFORMATIONS TOXICOLOGIQUES

Aucune donnée sur la préparation elle-même n'est disponible.

Des substances contenues apportent conventionnellement des dangers d'effets nocifs irréversibles non létaux après une seule exposition.

Des substances contenues laissent conventionnellement prévoir en cas d'application sur l'oeil de l'animal, des lésions importantes qui apparaissent et qui persistent vingt-quatre heures au moins.

et qu'une application sur la peau saine et intacte d'un animal pendant une durée ne dépassant pas quatre heures provoque une inflammation importante qui persiste vingt-quatre heures au moins.

Des substances contenues laissent conventionnellement prévoir la possibilité, chez certains sujets prédisposés, d'une réaction de sensibilisation en cas de contact cutané.

Sur la base des propriétés des constituants époxydiques et des données toxicologiques relatives à des préparations similaires, la préparation peut être un sensibilisant pour la peau et l'appareil respiratoire, de même qu'un irritant.

Les constituants de bas poids moléculaires sont irritants pour les yeux, les muqueuses, et la peau.

Des contacts répétés avec la peau peuvent conduire à une irritation et une hypersensibilisation, éventuellement en combinaison avec d'autres composés époxydiques.

Des substances contenues laissent conventionnellement prévoir des effets cancérigènes de la 3ème catégorie.

12 - INFORMATIONS ÉCOLOGIQUES

Aucune donnée écologique sur la préparation elle-même n'est disponible.

Tout écoulement du produit dans les égouts ou les cours d'eau doit être évité.

Écotoxicité :

Toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.

13 - CONSIDÉRATIONS RELATIVES À L'ÉLIMINATION

Ne pas déverser dans les égouts ni dans les cours d'eau.

Déchets:

Recycler ou éliminer conformément aux législations en vigueur, de préférence par un collecteur ou une entreprise agréée.

Ne pas contaminer le sol ou l'eau avec des déchets, ne pas procéder à leur élimination dans l'environnement.

Emballages souillés:

Vider complètement le récipient. Conserver la(les) étiquettes sur le récipient.

Remettre à un éliminateur agréé.

Dispositions locales:

La réglementation relative aux déchets est codifiée dans le CODE DE L'ENVIRONNEMENT, selon l'Ordonnance n°2000-914 du 18 septembre 2000 relative à la partie Législative du code de l'environnement.

On retrouve les différents textes de l'Article L. 541-1 à l'Article L. 541-50 se trouvant au Livre V (Prévention des pollutions, des risques et des nuisances), Titre IV (Déchets), Chapitre I (Élimination des déchets et récupération des matériaux).

14 - INFORMATIONS RELATIVES AUX TRANSPORTS

Transporter le produit conformément aux dispositions de l'ADR pour la route, du RID pour le rail, de l'IMDG pour la mer, et de l'ICAO/IATA pour le transport par air (ADR 2005 - IMDG 2004 - ICAO/IATA 2005).

UN3082=MATIERE DANGEREUSE DU POINT DE VUE DE L'ENVIRONNEMENT, LIQUIDE, N.S.A.

ADR/RID	Classe	Code	Groupe	Etiquette	Ident.	QL	Dispo.
	9	M6	III	9	90	LQ7	274



IMDG	Classe	2°Etiqu.	Groupe	QL	FS	Dispo.
	9	-	III	5 L	F-A,S-F	274 909 944
		Polluant Marin P				



IATA	Classe	2°Etiqu.	Groupe	Passager	Passager	Cargo	Cargo	note
	9	-	III	914	No Limit	914	No Limit	A97
	9	-	III	Y914	30 kg G	-	-	-

15 - INFORMATIONS RÉGLEMENTAIRES

La classification de cette préparation a été exécutée conformément à la directive dite <Toutes Préparations> 1999/45/CE et de ses adaptations. A aussi été pris en compte la directive 2004/73/CE portant 29ème adaptation à la directive 67/548/CEE (Substances dangereuses).

Ce produit n'est pas classé comme inflammable.

Contient des composés époxydiques - voir les informations transmises par le fabricant. Cette information est fournie par la présente fiche de sécurité.

Classement de la Préparation :

Nocif



Dangereux pour l'environnement



Contient du :

603-074-00-8

N,N-BIS(2,3-EPOXYPROPYL)ANILINE
PRODUIT DE REACTION: BISPHENOL-A-EPICHLORHYDRINE RESINES EPOXYDIQUES (POIDS MOLECULAIRE MOYEN < 700)

Risques particuliers attribués à la préparation et conseils de prudence:

R 51/53	Toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.
R 43	Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau.
R 36/38	Irritant pour les yeux et la peau.
R 22	Nocif en cas d'ingestion.
R 40	Effet cancérigène suspecté - preuves insuffisantes.
	Contient des composés époxydiques. Voir les informations transmises par le fabricant.
S 36/37	Porter un vêtement de protection et des gants appropriés.
S 61	Éviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/la fiche de données de sécurité.
S 26	En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.
S 39	Porter un appareil de protection des yeux/du visage.
S 60	Éliminer le produit et son récipient comme un déchet dangereux.
S 57	Utiliser un récipient approprié pour éviter toute contamination du milieu ambiant.
	Polluant Marin P.

Dispositions particulières :

Nomenclature des installations classées. (France) (Pour Quantité lire Quantité totale présente dans l'installation)

Dangereux pour l'environnement, toxique pour les organismes aquatiques (stockage et emploi de substances) : N°1173 - en (Quantité >= 2000 t) => Régime A,S et Rayon d'affichage de 3 km.

en (Quantité >= 500 t) mais (Quantité < 2000 t) => Régime A et Rayon d'affichage 1 km. ---- en (Quantité >= 200 t) mais (Quantité < 500 t) => Régime D.

Dangereux pour l'environnement, toxique pour les organismes aquatiques (Fabrication industrielle de substances) : N°1171 - en (Quantité >= 2000 t) => Régime A,S et Rayon d'affichage de 4 km.
en (Quantité < 2000 t) => Régime A et Rayon d'affichage 2 km.

Tableaux des maladies professionnelles selon le Code du Travail:

Tableau N° 51 - Maladies professionnelles provoquées par les résines époxydiques et leurs constituants.

Tableau N° 65 - Lésions eczématiformes de mécanisme allergique.

16 - AUTRES DONNÉES

Les conditions de travail de l'utilisateur ne nous étant pas connues, les informations données dans la présente fiche de sécurité sont basées sur l'état de nos connaissances et sur les réglementations tant nationales que communautaires.

Le produit ne doit pas être utilisé à d'autres usages que ceux spécifiés en rubrique 1 sans avoir obtenu au préalable des instructions de manipulation écrites.

Il est toujours de la responsabilité de l'utilisateur de prendre toutes les mesures nécessaires pour répondre aux exigences des lois et réglementations locales.

Les informations données dans la présente fiche doivent être considérées comme une description des exigences de sécurité relatives à notre produit et non pas comme une garantie des propriétés de celui-ci.

Libellés des phrases R figurant au paragraphe 2:

R 22	Nocif en cas d'ingestion.
R 36/38	Irritant pour les yeux et la peau.
R 40.C3	Effet cancérogène suspecté - preuves insuffisantes.
R 43	Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau.
R 51/53	Toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.

FICHE DE DONNÉES DE SÉCURITÉ

1 - IDENTIFICATION DE LA SUBSTANCE/PRÉPARATION ET DE LA SOCIÉTÉ/ENTREPRISE

Identification de la substance ou de la préparation :

Nom: SD 8822
Code du produit: 797
DURCISSEUR POUR RESINE EPOXY

Identification de la société/entreprise :

Raison Sociale: SICOMIN Composites.
Adresse: RN 568 - BP 23.13161.Châteauneuf les Martigues.France.
Téléphone : +33 (0)4 42 42 30 20. Fax :+33 (0)4 42 81 29 29. Telex :.
E- mail: composites@sicomin.com
http://www.sicomin.com

Numéro de téléphone d'appel d'urgence :

Société/Organisme: ORFLA tél: +33(0)1.45.42.59.59.

2 - COMPOSITION/INFORMATIONS SUR LES COMPOSANTS

Libellés des phrases R figurant au paragraphe 2 : voir paragraphe 16.

Substances Dangereuses représentatives :

(présente dans la préparation à une concentration suffisante pour lui imposer les caractères toxicologiques qu'elle aurait à l'état pur à 100%).

INDEX	CAS	CE	Nom	Symb.	R:	%
	9046-10-0		DIAMINO POLYPROPYLENE ETHER	C	34	10 <= x % < 25
612-067-00-9	2855-13-2	220-666-8	3-AMINOMETHYL-3,5,5-TRIMETHYL CYCLOHEXYLAMINE	C	34 43 52/53 21/22	50 <= x % < 100

Autres substances apportant un danger :

Aucune substance connue de cette catégorie n'est présente.

Substances présentes à une concentration inférieure au seuil minimal de danger :

Aucune substance connue de cette catégorie n'est présente.

Autres substances ayant des Valeurs Limites d'Exposition professionnelle :

Aucune substance connue de cette catégorie n'est présente.

3 - IDENTIFICATION DES DANGERS

Ce produit n'est pas classé comme inflammable. Voir les préconisations concernant les autres produits présents dans le local.

Risque d'effets corrosifs.

Risque d'effet sensibilisant pour la peau. La préparation peut également être irritante pour la peau et un contact prolongé peut augmenter cet effet.

Risque d'effets nocifs avec des symptômes d'intoxication légère par contact avec la peau et ingestion.

Nocif pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.

4 - PREMIERS SECOURS

D'une manière générale, en cas de doute ou si des symptômes persistent, toujours faire appel à un médecin.

NE JAMAIS rien faire ingérer à une personne inconsciente.

En cas d'exposition par inhalation :

En cas d'inhalation massive transporter le patient à l'air libre et le garder au chaud et au repos.

Si la respiration est irrégulière ou arrêtée, pratiquer la respiration artificielle et faire appel à un médecin.

En cas de projections ou de contact avec les yeux :

Laver abondamment avec de l'eau douce et propre durant 15 minutes en maintenant les paupières écartées.

S'il apparaît une douleur, une rougeur ou une gêne visuelle, consulter un ophtalmologiste.

En cas de projections ou de contact avec la peau :

Enlever immédiatement tout vêtement souillé ou éclaboussé; ceux-ci ne seront pas réutilisés avant d'être décontaminés.

Laver soigneusement la peau avec de l'eau et du savon ou utiliser un nettoyant connu.

NE PAS utiliser des solvants ou des diluants.

Lorsque la zone contaminée est étendue et/ou s'il apparaît des lésions cutanées, il est nécessaire de consulter un médecin ou de faire transférer en milieu hospitalier.

En cas d'ingestion :

Consulter un médecin en lui montrant l'étiquette.

En cas d'ingestion accidentelle, ne pas faire boire, ne pas faire vomir mais faire transférer immédiatement en milieu hospitalier par ambulance médicalisée. Montrer l'étiquette au médecin.

5 - MESURES DE LUTTE CONTRE L'INCENDIE

Non concerné.

6 - MESURES À PRENDRE EN CAS DE REJET ACCIDENTEL

Précautions individuelles :

Eviter tout contact avec la peau et les yeux.

Se référer aux mesures de protection énumérées dans les rubriques 7 et 8.

Précautions pour la protection de l'environnement :

Contenir et recueillir les fuites avec des matériaux absorbants non combustibles, par exemple: sable, terre, vermiculite, terre de diatomées dans des fûts en vue de l'élimination des déchets.

Empêcher toute pénétration dans les égouts ou cours d'eau.

Placer des fûts en vue de l'élimination de déchets récupérés selon les réglementations en vigueur (voir rubrique 13).

Si le produit contamine des nappes d'eau, rivières ou égouts, alerter les autorités compétentes selon les procédures réglementaires.

Méthodes de nettoyage :

Neutraliser avec un décontaminant acide.

En cas de souillure du sol, et après récupération du produit en l'épongeant avec un matériau absorbant inerte et non combustible, laver à grande eau la surface qui a été souillée.

Si le déversement est important, évacuer le personnel en ne faisant intervenir que des opérateurs entraînés munis d'un équipement de protection.

Nettoyer de préférence avec un détergent, éviter l'utilisation de solvants.

7 - MANIPULATION ET STOCKAGE

Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux ateliers où est manipulé le produit.

Les personnes qui ont des antécédents de sensibilisation cutanée ne doivent en aucun cas manipuler de tels produits.

Prévention des incendies :

Interdire l'accès aux personnes non autorisées.

Equipements et procédures recommandés :

Pour la protection individuelle, voir paragraphe 8.

Observer les précautions indiquées sur l'étiquette ainsi que les réglementations de la protection du travail.

Eviter impérativement le contact du produit avec la peau et les yeux.

Prévoir des douches de sécurité et des fontaines oculaires dans les ateliers où le produit est manipulé de façon constante.

Equipements et procédures interdits :

Il est interdit de fumer, manger et boire dans les locaux où la préparation est utilisée.

Ne jamais ouvrir les emballages par pression.

Stockage :

Conservé le récipient bien fermé, dans un endroit sec et bien ventilé.

Conservé à l'écart des aliments et boissons y compris ceux pour animaux.

8 - CONTRÔLE DE L'EXPOSITION/PROTECTION INDIVIDUELLE

Utiliser des équipements de protection individuelle selon la Directive 89/686/CEE.

Les personnes qui ont des antécédents de sensibilisation cutanée ne doivent en aucun cas manipuler de tels produits.

Protection des mains :

Des crèmes protectrices peuvent être utilisées pour des parties exposées de la peau, elles ne devraient toutefois pas être appliquées après contact avec le produit.

En cas de risque de contact avec les mains utiliser impérativement des gants appropriés.

Protection des yeux et du visage :

Eviter le contact avec la peau et les yeux.

Mettre à la disposition du personnel des gants des écrans faciaux et des lunettes de sécurité.

Prévoir des fontaines oculaires dans les ateliers où le produit est manipulé de façon constante.

Protection de la peau :

Porter des vêtements de protection appropriés et en particulier un tablier et des bottes. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après usage.

Pour plus de détails voir paragraphe 11 de la FDS - Informations toxicologiques

9 - PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES

Informations générales :

Etat Physique : Liquide Fluide.

Informations importantes relatives à la santé, à la sécurité et à l'environnement :

pH de la substance/préparation : Base faible.
Quand la mesure du pH est possible, sa valeur est : non précisée.
Point/intervalle d'ébullition : non concerné.
Intervalle de Point Eclair : Point d'éclair > 60°C.
Point d'éclair : 100.00 °C.
Pression de vapeur : non concerné.
Densité : < 1
Densité relative : 0.937 ± 0.005
Hydrosolubilité : Soluble.
Viscosité : 17 ± 3 cps @ 25°C

Autres informations:

Point/intervalle de fusion : non concerné.
Température d'auto-inflammation : non concerné.
Point/intervalle de décomposition : non concerné.
% VOC : 0
Miscibilité: Alcools, solvants aromatiques

10 - STABILITÉ ET RÉACTIVITÉ

La préparation est stable aux conditions de manipulation et de stockage recommandées sous la rubrique paragraphe 7 de la FDS.

11 - INFORMATIONS TOXICOLOGIQUES

Aucune donnée sur la préparation elle-même n'est disponible.

Des substances contenues laissent conventionnellement prévoir qu'une application sur la peau saine et intacte d'un animal provoque des destructions tissulaires en moins de quatre heures.

Des substances contenues laissent conventionnellement prévoir la possibilité, chez certains sujets prédisposés, d'une réaction de sensibilisation en cas de contact cutané.

12 - INFORMATIONS ÉCOLOGIQUES

Aucune donnée écologique sur la préparation elle-même n'est disponible.

Tout écoulement du produit dans les égouts ou les cours d'eau doit être évité.

Écotoxicité :

Nocif pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.

13 - CONSIDÉRATIONS RELATIVES À L'ÉLIMINATION

Ne pas déverser dans les égouts ni dans les cours d'eau.

Déchets:

Recycler ou éliminer conformément aux législations en vigueur, de préférence par un collecteur ou une entreprise agréée.

Ne pas contaminer le sol ou l'eau avec des déchets, ne pas procéder à leur élimination dans l'environnement.

Emballages souillés:

Vider complètement le récipient. Conserver la(les) étiquettes sur le récipient.

Remettre à un éliminateur agréé.

Dispositions locales:

La réglementation relative aux déchets est codifiée dans le CODE DE L'ENVIRONNEMENT, selon l'Ordonnance n°2000-914 du 18 septembre 2000 relative à la partie Législative du code de l'environnement.

On retrouve les différents textes de l'Article L. 541-1 à l'Article L. 541-50 se trouvant au Livre V (Prévention des pollutions, des risques et des nuisances), Titre IV (Déchets), Chapitre I (Élimination des déchets et récupération des matériaux).

14 - INFORMATIONS RELATIVES AUX TRANSPORTS

Transporter le produit conformément aux dispositions de l'ADR pour la route, du RID pour le rail, de l'IMDG pour la mer, et de l'ICAO/IATA pour le transport par air (ADR 2005 - IMDG 2004 - ICAO/IATA 2005).

UN2735=AMINES LIQUIDES CORROSIVES, N.S.A. ou POLYAMINES LIQUIDES CORROSIVES, N.S.A.

ADR/RID	Classe	Code	Groupe	Etiquette	Ident.	QL	Dispo.
	8	C7	III	8	80	LQ19	274



IMDG	Classe	2°Etiqu.	Groupe	QL	FS	Dispo.
	8	-	III	5 L	F-A,S-B	223 274 944

IATA	Classe	2°Etiqu.	Groupe	Passager	Passager	Cargo	Cargo	note
	8	-	III	818	5 L	820	60 L	A3
	8	-	III	Y818	1 L	-	-	-

15 - INFORMATIONS RÉGLEMENTAIRES

La classification de cette préparation a été exécutée conformément à la directive dite <Toutes Préparations> 1999/45/CE et de ses adaptations.

A aussi été pris en compte la directive 2004/73/CE portant 29ème adaptation à la directive 67/548/CEE (Substances dangereuses).

Ce produit n'est pas classé comme inflammable.

Classement de la Préparation :

Corrosif



Contient du :

612-067-00-9 DIAMINO POLYPROPYLENE ETHER
3-AMINOMETHYL-3,5,5-TRIMETHYLCYCLOHEXYLAMINE

Risques particuliers attribués à la préparation et conseils de prudence:

R 52/53 Nocif pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.

R 43 Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau.

R 21/22 Nocif par contact avec la peau et par ingestion.

R 34 Provoque des brûlures.

S 26 En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.

S 36/37/39 Porter un vêtement de protection approprié, des gants et un appareil de protection des yeux/du visage.

S 45 En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).

S 60 Éliminer le produit et son récipient comme un déchet dangereux.

S 61 Éviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/la fiche de données de sécurité.

Dispositions particulières :

Nomenclature des installations classées. (France) (Pour Quantité lire Quantité totale présente dans l'installation)

Liquide inflammable (Stockage en réservoirs manufacturés de) : N°1432 - en (Quantité > 100 m3) Régime A et Rayon d'affichage de 2 km. en (Quantité > 10 m3) mais (Quantité <= 100 m3) Régime D.

Liquide inflammables (Fabrication industrielle de, dont traitement du pétrole et ses dérivés, désulfuration) : N°1431 => Régime A et Rayon d'affichage de 3 km.

Tableaux des maladies professionnelles selon le Code du Travail:

Tableau N° 65 - Lésions eczématiformes de mécanisme allergique.

Tableau N° 49 - Affections cutanées provoquées par les amines aliphatiques, alicycliques ou les éthanolamines.

Surveillance médicale spéciale selon l'arrêté du 11 juillet 1977 pour les dérivés halogénés, nitrés et aminés des hydrocarbures et de leurs dérivés.

16 - AUTRES DONNÉES

Les conditions de travail de l'utilisateur ne nous étant pas connues, les informations données dans la présente fiche de sécurité sont basées sur l'état de nos connaissances et sur les réglementations tant nationales que communautaires.

Le produit ne doit pas être utilisé à d'autres usages que ceux spécifiés en rubrique 1 sans avoir obtenu au préalable des instructions de manipulation écrites.

Il est toujours de la responsabilité de l'utilisateur de prendre toutes les mesures nécessaires pour répondre aux exigences des lois et réglementations locales.

Les informations données dans la présente fiche doivent être considérées comme une description des exigences de sécurité relatives à notre produit et non pas comme une garantie des propriétés de celui-ci.

Libellés des phrases R figurant au paragraphe 2:

R 21/22	Nocif par contact avec la peau et par ingestion.
R 34	Provoque des brûlures.
R 43	Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau.
R 52/53	Nocif pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.

A.2.3 - HexPly® M21



Description

HexPly® M21 is a high performance, very tough epoxy matrix for use in primary aerospace structures. It exhibits excellent damage tolerance, especially at high energy impacts.

HexPly® M21 is a toughened epoxy resin system supplied with unidirectional or woven carbon or glass fibers.

HexPly® M21 was developed as a controlled flow system to operate in environments up to 121°C (250°F).

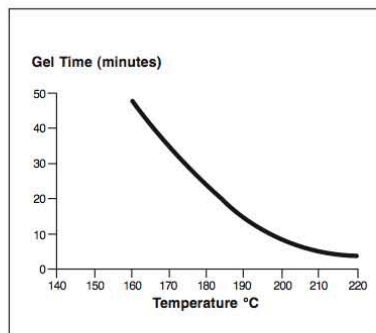
Benefits and Features

- Excellent toughness, in particular at high energy impact.
- High residual compression strength after impact.
- Effective translation of fiber properties, especially with intermediate modulus carbon fiber.
- Good hot-wet properties up to 150°C (302°F).
- Low exotherm behaviour allowing simple cures of thick structures up to 48mm (1.89").
- Good tack life.

HexPly® M21 is best suited to press or autoclave cure to obtain optimum mechanical performance from the cured composite.

Resin Matrix Properties

Gel Time





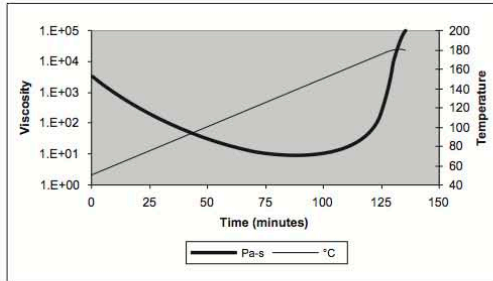
HexPly® M21

Cure Cycle Viscosity Profiles

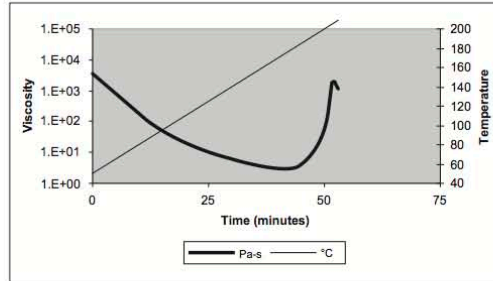
All experiments were made on an ARES-RDA Rheometer and correspond to the recommended cure cycles overleaf.

Typical Autoclave Cure Monolithic Part < 15mm (0.6") thick

1°C/min (2°F/min) heat-up rate

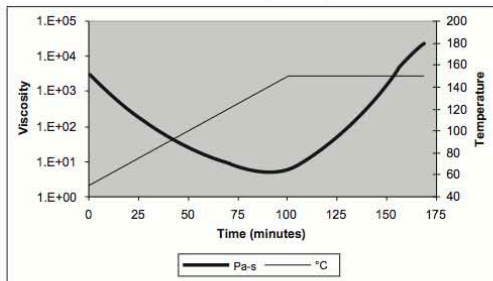


3°C/min (5°F/min) heat-up rate

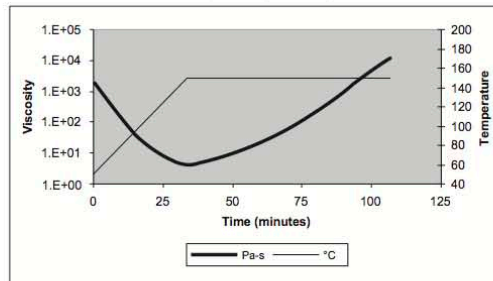


Typical Autoclave Cure Monolithic Part 15 - 48mm (0.6-1.89") thick

1°C/min (2°F/min) heat-up rate

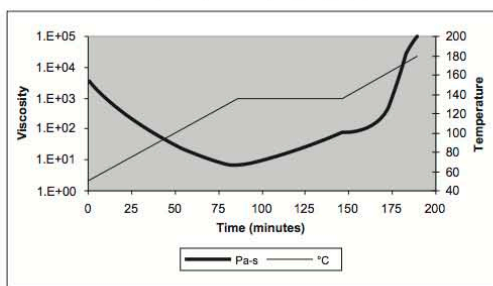


3°C/min (5°F/min) heat-up rate

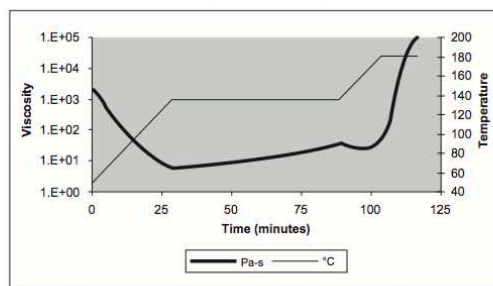


Typical Autoclave Cure Sandwich Parts

1°C/min (2°F/min) heat-up rate



3°C/min (5°F/min) heat-up rate



Prepreg Lay-up

To achieve the best laminate quality, the 1st ply should be vacuum debulked to the mould at room temperature. Vacuum debulking of subsequent plies may be necessary to ensure removal of air trapped during the lay-up process. The frequency of debulking depends on part size and complexity.





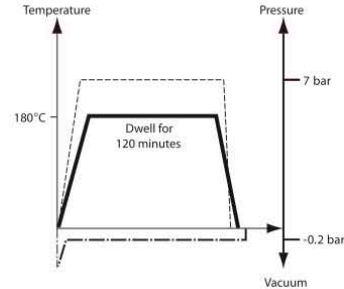
HexPly® M21

Prepreg Curing Conditions

Defined heat-up rates will vary depending on the autoclave dimensions, the mass of tooling used and the size of the component to be manufactured.

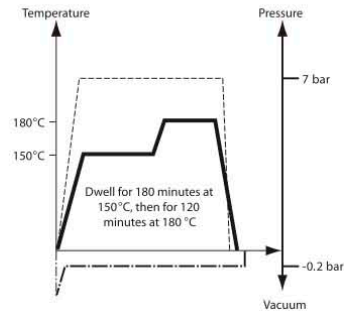
Typical Autoclave Cure Monolithic Part < 15mm (0.6") thick ⁽¹⁾

1. Apply full vacuum (1 bar).
2. Apply 7 bar gauge autoclave pressure.
3. Reduce vacuum to a safety value of -0.2 bar when the autoclave pressure reaches ~ 1 bar gauge.
4. Set heat-up rate from room temperature to 180°C ± 5°C (356°F ± 9°F) to achieve an actual component heat-up rate between 1-2°C/minute (2-4°F/minute).
5. Hold at 180°C ± 5°C (356°F ± 9°F) for 120 minutes ± 5 minutes.
6. Cool component at an actual cooldown rate of 2-5°C/minute (4-9°F/minute).
7. Vent autoclave pressure when the component reaches 60°C (140°F) or below.



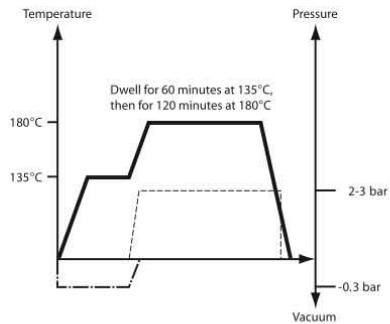
Typical Autoclave Cure Monolithic Part 15 - 48mm (0.6-1.89") thick ⁽¹⁾

1. Apply full vacuum (1 bar).
2. Apply 7 bar gauge autoclave pressure.
3. Reduce vacuum to a safety value of -0.2 bar when the autoclave pressure reaches ~ 1 bar gauge.
4. Set heat-up rate from room temperature to 150°C ± 5°C (302°F ± 9°F) to achieve an actual heat-up rate between 0.5-1°C/minute (1-2°F/minute).
5. Hold at 150°C ± 5°C (302°F ± 9°F) for 180 minutes ± 5 minutes.
6. Set heat-up rate from 150°C ± 5°C (302°F ± 9°F) to 180°C ± 5°C (356°F ± 9°F) to achieve an actual heat-up rate between 0.5-1°C/minute (1-2°F/minute).
7. Hold at 180°C ± 5°C (356°F ± 9°F) for 120 minutes ± 5 minutes.
8. Cool component at an actual cool down rate of 2-5°C/minute (4-9°F/minute).
9. Vent autoclave pressure when the component reaches 60°C (140°F) or below.



Typical Autoclave Cure Sandwich Structure – Honeycomb or Foam ⁽¹⁾

1. Apply -0.3 bar maximum vacuum.
2. Do not apply autoclave pressure.
3. Set heat-up rate from room temperature to 135°C ± 5°C (275°F ± 9°F) to achieve an actual heat-up rate between 1-2°C/minute (2-4°F/minute).
4. Hold at 135°C ± 5°C (275°F ± 9°F) for 60 minutes ± 5 minutes.
5. After 60 minutes at 135°C (275°F), apply 2-3 bar gauge autoclave pressure (dependent on core density).
6. Remove vacuum when the autoclave pressure reaches ~ 1 bar gauge.
7. Set heat-up rate from 135°C ± 5°C (275°F ± 9°F) to 180°C ± 5°C (356°F ± 9°F) to achieve an actual heat-up rate between 1-2°C/minute (2-4°F/minute).
8. Hold at 180°C ± 5°C (356°F ± 9°F) for 120 minutes ± 5 minutes.
9. Cool component at an actual cooldown rate of 2-5°C/minute (4-9°F/minute).
10. Vent autoclave pressure when the component reaches 60°C (140°F) or below.



(1): As the cure cycle tolerance are related to the material, the temperature profile of the whole part must be kept within these tolerances. Thermocouples have to be applied to the component to guarantee that the temperature recording is representative of the actual experienced cure cycle of the component.



180°C (350°F) curing epoxy matrix

Cured Unidirectional Prepreg Properties

Nomenclature: resin/resin content by weight (%)/fiber weight (gsm)/fiber type

Physical Properties	Units	M21/34%/UD194/ IM7-12K	M21/34%/ UD194/ AS7-12K	M21/34%/ UD194/ IMA-12K
Fiber Weave/UD		IM7	AS7	IMA
Fiber Mass	g/m ²	UD 194	UD 194	UD 194
Nominal Prepreg Mass	g/m ²	294	294	294
Theoretical Calculated Cured Ply Thickness	mm (inch)	0.184 (0.0072)	0.184 (0.0072)	0.184 (0.0072)
Theoretical Calculated Fiber Volume	%	59.2	58.9	59.2
Resin Density	g/cm ³ (lbs/ft ³)	1.28 (79.9)	1.28 (79.9)	
Fiber Density	g/cm ³ (lbs/ft ³)	1.78 (111.1)	1.79 (111.7)	1.78 (111.1)
Theoretical Calculated Laminate Density	g/cm ³ (lbs/ft ³)	1.58 (98.6)	1.58 (98.6)	1.58 (98.6)

Mechanical Properties	Units	Temp °C (°F) dry	M21/34%/ UD194/ IM7-12K	M21/34%/ UD194/ AS7-12K	M21/34%/ UD194/ IMA-12K
Test Standards			U.S. Standards	European standards	
Glass Transition Temperature	°C (°F)	-	195 (383)	195 (383)	
Method			ASTM E1640	EN 6032 – DMA extrapolated onset E'	
Tension Strength	MPa (ksi)	23 (73)	2860 (415)	2350 (341)	3050 (442)
Tension Modulus	GPa (msi)	23 (73)	160 (23.2)	148 (21.5)	178 (25.8)
Method			ASTM D3039 (1)	EN 2561 B	
Compression Strength	MPa (ksi)	23 (73)	1790 (260)	1560 (226)	1500 (218)
Compression Modulus	GPa (msi)	23 (73)	148 (21.4)	123 (17.8)	146 (21.2)
Method			ASTM D695 (2)	EN 2850 B	
ILSS	MPa (ksi)	23 (73)	110 (15.9)	114 (16.5)	97 (14.1)
Method			ASTM 2344	EN 2563	
In-plane Shear Strength	MPa (ksi)	23 (73)	-	109 (15.8)	94 (13.6)
In-plane Shear Modulus	GPa (msi)	23 (73)	4.6 (0.67)	5.2 (0.75)	5.2 (0.75)
Method			ASTM D3039 (3)	EN 6031	
Open Hole Tension	MPa (ksi)	23 (73)	495 (72)	365 (53)	510 (74)
Method – (25/50/25) (gross section)			ASTM 5766 (5)	EN 6035 (4)	
Open Hole Compression	MPa (ksi)	23 (73)	303 (44)	315 (46)	305 (44)
Method – (25/50/25) (gross section)			ASTM D6484	EN 6036 (6)	
CAI @ 30.5J	MPa (ksi)	23 (73)	298 (43)	-	-
CAI @ 30.0J	MPa (ksi)	23 (73)	-	238 (34.5)	219 (31.8)
Method – (25/50/25)			ASTM D7136-D7137	EN 6038	

- (1) Specimen dimensions: 12.7mm wide and 127mm free length (0.5" wide and 5" free length)
- (2) Specimen dimensions: 80x12.7mm (3.1"x0.5")
- (3) Specimen dimensions: 12.7mm wide and 127mm free length (+45/-45)s (0.5" wide and 5" free length)
- (4) Specimen dimensions: 280x32 mm (11"x1.3")
- (5) Specimen dimensions: 305x38mm and 6.35mm hole diameter (12"x1.5" and 0.25" hole diameter)
- (6) Specimen dimensions: 132x32mm and 32 mm free length (5.2"x1.3" and 1.3" free length)



HexPly® M21

Cured Woven Prepreg Properties

Nomenclature : resin/resin content by weight (%)/reinforcement reference/width (mm)

Physical Properties	Units	M21/40%/285T2/ AS4C-6K	M21/35%/370H5/ AS4C-6K	M21/37%/7581	M21/45%/120	M21/56%/1080
Fiber Weave/UD	g/m ²	AS4C	AS4C	E-Glass	E-Glass	E-Glass
Fiber Mass		2x2 twill 285	5HS 370	8HS 300	4HS 105	PW 48
Prepreg Mass	g/m ²	475	569	476	193	109
Theoretical Calculated Cured Ply Thickness	mm (inch)	0.285 (0.0112)	0.343 (0.013)	0.235 (0.009)	0.106 (0.004)	0.066 (0.0026)
Theoretical Calculated Fiber Volume	%	55.8	60.2	50.0	38.4	28.2
Resin Density	g/cm ³ (lbs/ft ³)	1.28 (79.9)				
Fiber Density	g/cm ³ (lbs/ft ³)	1.78 (111.1)	1.78 (111.1)	2.56 (159.8)	2.56 (159.8)	2.56 (159.8)
Theoretical Calculated Laminate Density	g/cm ³ (lbs/ft ³)	1.56 (97.7)	1.59 (99.1)	1.92 (119.9)	1.77 (110.5)	1.64 (102.4)

Mechanical Properties	Units	Temp °C (°F) dry	M21/40%/285T2/ AS4C-6K	M21/35%/370H5/ AS4C-6K	M21/37%/7581	M21/45%/120
Glass Transition Temperature	°C (°F)		195 (383)			
Method	EN 6032 – DMA extrapolated onset E'					
Tension Strength	MPa (ksi)	23 (73)	885 (128)	880 (128)	444 (64)	320 (weft) (46)
Tension Modulus	GPa (msi)	23 (73)	67.6 (9.8)	73.9 (10.7)	25.5 (3.7)	24.8 (weft) (3.6)
Method	EN 2597 B			EN 2747		
Compression Strength	MPa (ksi)	23 (73)	835 (121)	820 (119)	692 (weft) (100)	674 (weft) (98)
Compression Modulus	GPa (msi)	23 (73)	59.7 (8.6)	63.9 (9.3)	-	-
Method	EN 2850 B					
ILSS	MPa (ksi)	23 (73)	70 (10.1)	70 (10.1)	75 (10.8)	60 (8.7)
Method	EN 2563			EN 2377		
In-plane Shear Strength	MPa (ksi)	23 (73)	97 (14)	94 (14)	99 (14)	-
In-plane Shear Modulus	GPa (msi)	23 (73)	4.2 (0.61)	4.8 (0.70)	4.4 (0.64)	-
Method	EN 6031					
Open Hole Tension	MPa (ksi)	23 (73)	340 (49)	375 (54)	-	-
Method – (25/50/25) (gross section)	EN 6035 (1)					
Open Hole Compression	MPa (ksi)	23 (73)	330 (48)	345 (50)	-	-
Method – (25/50/25) (gross section)	EN 6036 (2)					
CAI @ 30J	MPa (ksi)	23 (73)	276 (40)	270 (39)	-	-
Method – (25/50/25)	EN 6038					

(1) Specimen dimensions: 280x32mm (11"x1.3")

(2) Specimen dimensions: 132x32mm and 32mm free length (5.2"x1.3" and 1.3" free length)

Results for UD and Woven prepregs after an autoclave cure at 180°C (356°F) for 120 minutes.

Data normalised to Vf = 59% (0.184mm (0.0072") ply) for UD

Data normalised to Vf=56% (0.285mm (0.0112") ply) for 285T2 and Vf=60.5% (0.343mm (0.013") ply) for 370H5, to Vf = 50% for 7581

No normalization for ILSS and IPS (shear properties)

Woven samples tested in the warp direction.

Nominal cured ply thickness quoted is based on zero bleed and is determined using the fiber weight, resin content and resin & fiber density. Data quoted is for comparison only.



**Prepreg Storage Life**

Tack Life: 10 to 15 days at 23°C (73°F) dependent on lay-up process (hand lay-up, ATL, AFP)

Out Life: 30 days at 23°C (73°F)

Shelf Life: 12 months at -18°C (0°F) (from date of manufacture)

Definitions:

Tack Life: The time, at room temperature, during which prepreg retains enough tack for easy component lay-up.

Out Life: The maximum accumulated time allowed at room temperature between removal from the freezer and cure.

Shelf Life: The maximum storage life for HexPly® M21 Prepreg, upon receipt by the customer, when stored continuously, in a sealed moisture-proof bag, at -18°C (0°F). To accurately establish the exact expiry date, consult the box label.

HexPly® M21 prepregs should be stored as received in a cool dry place or in a refrigerator. After removal from refrigerator storage, prepreg should be allowed to reach room temperature before opening the polythene bag, thus preventing condensation (A full reel in its packaging can take up to 48 hours).

Precautions For Use

The usual precautions when handling uncured synthetic resins and fibrous materials should be observed, and a Safety Data Sheet is available for this product. The use of clean, disposable, inert gloves provides protection for the operator and avoids contamination of material and components.

Important

All information is believed to be accurate but is given without acceptance of liability. Users should make their own assessment of the suitability of any product for the purposes required. All sales are made subject to our standard terms of sale which include limitations on liability and other important terms.

©Copyright Hexcel
Publication FTA002e (March 2010)

For More Information

Hexcel is a leading worldwide supplier of composite materials to aerospace and other demanding industries. Our comprehensive product range includes:

- Carbon Fiber
- RTM Materials
- Honeycomb Cores
- Carbon, glass, aramid and hybrid prepregs
- HexTOOL® composite tooling material
- Structural Film Adhesives
- Honeycomb Sandwich Panels
- Engineered Core
- Reinforcement Fabrics

For US quotes, orders and product information call toll-free 1-800-688-7734

For other worldwide sales office telephone numbers and a full address list please go to:

<http://www.hexcel.com/contact/salesoffices>

SIKADUR® 30

High-modulus, High-strength, Structural Epoxy Paste
Adhesive for Use with Sika CarboDur® Reinforcement



DESCRIPTION

Sikadur 30 is a 2-component, 100% solids, moisture-tolerant, high-modulus, high-strength, structural epoxy paste adhesive. It conforms to the current ASTM C-881 and AASHTO M-235 specifications.

WHERE TO USE

- Adhesive for bonding external reinforcement to concrete, masonry, steel, wood, stone, etc.
- Structural bonding of composite laminates (Sika CarboDur CFRP) to concrete.
- Structural bonding of steel plates to concrete.
- Suitable for use in vertical and overhead configurations.
- As a binder for epoxy mortar repairs.

ADVANTAGES

- Long pot life.
- Long open time.
- Tolerant of moisture before, during and after cure.
- High strength, high modulus, structural paste adhesive.
- Excellent adhesion to concrete, masonry, metals, wood and most structural materials.
- Fully compatible and excellent adhesion to Sika CarboDur CFRP composite laminate.
- Paste consistency ideal for vertical and overhead applications.
- High creep resistance under permanent load.
- High abrasion and shock resistance.
- Convenient easy mix ratio A:B=3:1 by volume.
- Solvent-free.
- Color-coded components to ensure proper mixing control..

COVERAGE

Type S 512 CarboDur: approx. 50 LF/gal.; Type S 812 CarboDur: approx. 32 LF/gal.;
Type S 1012 CarboDur: approx. 22 LF/gal.

PACKAGING

1 gal. units.

HOW TO USE

Surface Preparation

The concrete surface should be prepared to a minimum concrete surface profile (CSP) 3 defined by the ICRI surface-profile chips. Localized out-of-plane variations, including form lines, should not exceed 1/32 in. (1 mm). Surface must be clean and sound. It may be dry or damp, but free of standing water and frost. Remove dust, laitance, grease, curing compounds, impregnations, waxes, foreign particles, disintegrated materials, and other bond inhibiting materials from the surface. Existing uneven surfaces must

be filled with an appropriate repair mortar (e.g., Sikadur 30 with the addition of 1 part oven-dried sand). The adhesive strength of the concrete must be verified after surface preparation by random pull-off testing (ACI 503R) at the discretion of the engineer. Minimum tensile strength, 200 psi (1.4 MPa) with concrete substrate failure.

Preparation work

Concrete

Blast clean, shotblast or use other approved mechanical means to provide an open roughened texture.

Steel

Should be cleaned and prepared thoroughly by blastcleaning to a white metal finish.

CarboDur

Wipe clean with appropriate cleaner (e.g. MEK).

Typical Data (Material and curing conditions @ 73°F (23°C) and 50% R.H.)		
Shelf Life 2 years in original, unopened containers.		
Storage Conditions Store dry at 40°-95°F. Condition material to 65°-85°F before using.		
Color Light gray		
Mixing Ratio Component 'A' : Component 'B' = 3:1 by volume.		
Consistency Non-sag paste.		
Pot Life Approximately 70 minutes @ 73°F (23°C) (1 qt.)		
Tensile Properties (ASTM D-638)		
7 day	Tensile Strength	3,600 psi (24.8 MPa)
	Elongation at Break	1%
	Modulus of Elasticity	6.5 X 105 psi (4,482 MPa)
Flexural Properties (ASTM D-790)		
14 day	Flexural Strength (Modulus of Rupture)	6,800 psi (46.8 MPa)
	Tangent Modulus of Elasticity in Bending	1.7 X 10 ⁶ psi (11,721 MPa)
Shear Strength (ASTM D-732)		
14 day	Shear Strength	3,600 psi (24.8 MPa)
Bond Strength (ASTM C-882)		
Hardened Concrete to Hardened Concrete		
2 day (moist cure)	Bond Strength	2,700 psi (18.6 MPa)
2 day (dry cure)	Bond Strength	3,200 psi (22.0 MPa)
14 day (moist cure)	Bond Strength	3,100 psi (21.3 MPa)
Hardened Concrete to Steel		
2 day (moist cure)	Bond Strength	2,600 psi (17.9 MPa)
2 day (dry cure)	Bond Strength	3,000 psi (20.6 MPa)
14 day (moist cure)	Bond Strength	2,600 psi (17.9 MPa)
Heat Deflection Temperature (ASTM D-648)		
7 days	[fiber stress loading=264 psi (1.8 MPa)]	118°F (47°C)

A-76



For Your DOT Product Specialist, Call: 800.936.6626

SIKADUR® 30

High-modulus, High-strength, Structural Epoxy Paste
Adhesive for Use with Sika CarboDur® Reinforcement



Typical Data Continued (Material and curing conditions @ 73°F (23°C) and 50% R.H.)			
Water Absorption (ASTM D-570)			
7 day	(24 hour immersion)	0.03%	
Compressive Properties (ASTM D-695) - Compressive Strength, psi (MPa)			
	40°F* (4°C)	73°F* (23°C)	90°F* (32°C)
4 hours	-	-	5,500 (37.9)
8 hours	-	3,500 (24.1)	6,700 (46.2)
16 hours	-	6,700 (46.2)	7,400 (51.0)
1 day	750 (5.1)	7,800 (53.7)	7,800 (53.7)
3 days	6,800 (46.8)	8,300 (57.2)	8,300 (57.2)
7 days	8,000 (55.1)	8,600 (59.3)	8,600 (59.3)
14 days	8,500 (58.6)	8,600 (59.3)	8,900 (61.3)
28 days	8,500 (58.6)	8,600 (59.3)	9,000 (62.0)
Compressive Modulus			
7 days)	3.9 x 105 psi (2,689 MPa)		

*Materials cured and tested at the temperatures indicated.

- Maximum glue line of neat epoxy is 1/8 inch (3 mm).
- Maximum epoxy mortar thickness is 1 inch (25 mm) per lift.
- Minimum age of concrete must be 21-28 days, depending upon curing and drying conditions.
- Porous substrates must be tested for moisture-vapor transmission prior to mortar applications.

CAUTION

Component 'A' - Irritant; Sensitizer - Contains epoxy resin and crystalline silica (sand). Can cause skin sensitization after prolonged or repeated contact. Skin and eye irritant. High concentrations of vapor may cause respiratory irritation. If sanded, crystalline silica dust may be generated and may cause delayed lung injury (silicosis) and is listed as a suspect carcinogen by NTP and IARC (2A). Use only with adequate ventilation. Use of safety goggles and chemical resistant gloves is recommended. In case of exceedance of PELs, use an appropriate, properly fitted NIOSH approved respirator. Remove contaminated clothing. Consult MSDS for more detailed information.

Component 'B' - Corrosive; Sensitizer - Contains amines and crystalline silica (sand). Contact with eyes or skin may cause severe burns. Can cause skin and/or respiratory sensitization after prolonged or repeated contact. Skin and eye irritant. High concentrations of vapor may cause respiratory irritation. Overexposure may cause liver, kidney, and/or central nervous system effects. If sanded, crystalline silica dust may be generated and may cause delayed lung injury (silicosis) and is listed as a suspect carcinogen by NTP and IARC (2A). Avoid skin contact. Use only with adequate ventilation. Use of safety goggles and chemical resistant gloves is recommended. In case of exceedance of PELs, use an appropriate, properly fitted NIOSH approved respirator. Remove contaminated clothing. Consult MSDS for more detailed information.

FIRST AID

Eyes: Hold eyelids apart and flush thoroughly with water for 15 minutes. **Skin:** Remove contaminated clothing. Wash skin thoroughly for 15 minutes with soap and water. **Inhalation:** Remove person to fresh air. **Ingestion:** Do not induce vomiting. **In all cases, contact a physician immediately if symptoms persist.**

CLEAN UP

In case of spills or leaks, wear suitable protective equipment, contain spill, collect with absorbent material, and transfer to suitable container. Ventilate area. Avoid contact. Dispose of in accordance with current, applicable local, state, and federal regulations.

MIXING

Pre-mix each component: Proportion 1 part Component 'B' to 3 parts Component 'A' by volume into a clean pail. Mix thoroughly for 3 minutes with Sika paddle on low-speed (400-600 rpm) drill until uniform in color. Mix only that quantity which can be used within its pot life.

To prepare an epoxy mortar: slowly add up to 1 part by loose volume of an oven-dried aggregate to 1 part of the mixed Sikadur 30 and mix until uniform in consistency.

APPLICATION

For bonded, external reinforcement:

Apply the neat mixed Sikadur 30 onto the concrete with a trowel or spatula to a nominal thickness of 1/16" (1.5 mm). Apply the mixed Sikadur 30 onto the CarboDur laminate with a "roof-shaped" spatula to a nominal thickness of 1/16" (1.5 mm). Within the open time of the epoxy, depending on the temperature, place the CarboDur laminate onto the concrete surface. Using a hard rubber roller, press the laminate into the epoxy resin until the adhesive is forced out on both sides. Remove excess adhesive. Glue line should not exceed 1/8 inch (3 mm). The external reinforcement must not be disturbed for a minimum of 24 hours. The epoxy will reach its design strength after 7 days.

For interior vertical and overhead patching:

Work the material into the prepared substrate, filling the cavity. Strike off level. Lifts should not exceed 1 inch (25 mm).

LIMITATIONS

- Minimum substrate and ambient temperature 40°F (4°C).
- Do not thin. Addition of solvents will prevent proper cure.
- Use oven-dried aggregate only.

For Your DOT Product Specialist, Call: 800.936.6626



A-77

Material Safety Data Sheet

SikaDur 30 Part A

COMPANY DETAILS

COMPANY: Sika (NZ) Ltd
ADDRESS: 85-91 Patiki Road, Avondale, Auckland
TELEPHONE: (09) 828 7002
EMERGENCY AFTER HOURS: 0800 734 607
FAX NUMBER: (09) 828 4091

IDENTIFICATION

PRODUCT NAME: SikaDur 30 Part A
OTHER NAMES: None
MANUFACTURER'S PRODUCT CODE: None
U.N. NUMBER: Free
DANGEROUS GOODS CLASS AND
SUBSIDIARY RISK: Not applicable
HAZCHEM CODE: Not applicable
POISONS SCHEDULE NUMBER: 5
USE: Formulated epoxy resin paste to bond CarboDur fibres onto reinforced concrete.

PHYSICAL DESCRIPTION/PROPERTIES:

APPEARANCE: Thixotropic white paste with a mild diluent odour.
BOILING POINT: Boil at >200
VAPOUR PRESSURE: <7 (pascals @ 20 deg. C)
SPECIFIC GRAVITY: 1.65 - 1.83
FLASHPOINT: >95 (deg. C Closed cup method)
FLAMMABILITY LIMITS: Upper None measured Lower None (% in air)
SOLUBILITY IN WATER: Insoluble (g/L @ 20 deg. C)

ADVICE NOTE:

The information contained in this Safety Data Sheet corresponds to our level of knowledge at the time of publication. All warranties are excluded. Our most current General Sales Conditions shall apply. Please consult the Technical Data Sheet prior to any use and processing.

OTHER PROPERTIES:

Decomposition temperature : >200°C

INGREDIENTS:

Chemical Name:	CAS Number:	Proportion:
Diglycidyl ether of Bisphenol A	25068-38-6	<25%
Di Glycidyl ether	6801-84-5	<5%
Silicon dioxide		<70%
Non-hazardous ingredients	-	to 100%

Trace amount (typically <10ppm) of Epichlorohydrin remain in the epoxy resins as a result of the chemical reactions in which they are made.

HEALTH HAZARD INFORMATION

HEALTH EFFECTS:

Acute

Swallowed: Product is of low toxicity. (Oral, Rat LD50) >3400 mg/kg.

Eye: May cause very mild irritation to the eyes.

Skin: Mild irritation may result from prolonged contact.

Inhaled: May cause slight irritation if inhaled.

Chronic: *Susceptible individuals may develop allergic reactions such as dermatitis or asthma-like symptoms on a single significant skin exposure or may become sensitised to the material on repeated contact.*

If cured material made using this product is to be cut or sanded, ensure an appropriate dust mask (Class P3, disposable) is worn. In addition industrial safety glasses or goggles should also be worn.

Epoxy resins are made in reactions involving Epichlorohydrin. Therefore it must be assumed that a very small amount of the material will remain in the final product. Epichlorohydrin has been classified as a Category 2 carcinogen. It is essential that all forms of exposure be kept to an absolute minimum.

FIRST AID:

Swallowed: Affected person should drink 500-800ml water, if possible with suspended activated carbon for medical use. In case of spontaneous vomiting be sure that vomitus can freely drain. Give nothing by mouth to an unconscious person.

Eye: Hold eyes open. Flood with water for at least 15 minutes. See a doctor.

Skin: Remove contaminated clothing. Wash affected skin area with soap and water. Do not use solvents.

Inhaled: Remove to fresh air. Give oxygen if required.

First Aid Facilities: Eye wash station. Showering facility.

ADVICE TO DOCTOR:

No specific antidote. Treat Symptomatically

PRECAUTIONS FOR USE

EXPOSURE STANDARDS:	TLV 2ppm, 7.6 mg/m ³ (Epichlorohydrin, skin) STEL None established Avoid exceeding exposure limits by use of ventilation and / or personal protection. Follow good working practice : handle with care, avoid ingestion, inhalation, eye or skin contact. Do not smoke while using this product. Wash hands with soap and water before eating, drinking, smoking or using toilet facilities.
ENGINEERING CONTROLS:	Wherever possible, the workplace must be ventilated sufficiently to ensure that exposure limits are met. Regulations on speed and direction of airflow away from operators must be observed.
PERSONAL PROTECTION:	Avoid contact with skin and eyes by wearing long impervious gloves, (Rubber, Neoprene, PVC complying to AS/NZS 2161) and industrial safety glasses. Respiratory protection complying with AS/NZS 1715, 1716 should be worn if ventilation at the workplace is inadequate. Apply barrier creams to exposed skin areas. Do not store or consume food, drink or tobacco in an area where they may become contaminated with this material. Wash thoroughly before eating, smoking, applying cosmetics etc. Thoroughly launder work clothes before reuse.
FLAMMABILITY:	Product is not flammable, therefore does not need to be handled, used or stored in a flameproofed area.

SAFE HANDLING INFORMATION

STORAGE & TRANSPORT:	General : Product can be handled and stored safely Storage : With only minimal hazard to operators UN Number : Free Dangerous Goods Class and Subsidiary Risk : Not applicable Packaging Group : Not applicable HAZCHEM Code : Not applicable IATA Class : Free IMDG Reference : Free Minimum temperature : 5°C Maximum temperature : 35°C Incompatible DG Classes : Classes 5.1, 5.2 Incompatible Receptacle : Unapproved plastic containers Emergency Substances : Strong oxidising agents, acids or bases Emergency Produce Guide date: Not applicable
----------------------	--

Issue: 4
 Ref: MSDS 137a

Product should be stored in properly resealed containers if not all used in the first application. Product should be stored in a cool, dry place.

SPILLS & DISPOSAL:

In case of spill, wear personal protection as indicated above. Spilt material is a paste that can be easily scraped up, which then can be put into appropriately labelled drums. The wasted material can be disposed of by incineration (preferably high temperature), by an approved agent according to local regulations.

FIRE/EXPLOSION HAZARD:

Extinguishing Media: Water mist, foam, Carbon Dioxide, dry powder.

Hazardous combustion products: Carbon Monoxide, Carbon Dioxide and other possibly toxic gases and vapours on burning.

Product will not decompose explosively.

Product as received will not present a dust explosion hazard. However, should cured material made using this product be machined or sanded, a dust explosion hazard may be created. Therefore all dust generated should be removed as quickly as possible, preferably by using a vacuum cleaner.

CONTACT POINT:

Operations Manager (09) 828 7002 or (09) 820 1432.

Material Safety Data Sheet

SikaDur 30 Part B

COMPANY DETAILS

COMPANY: Sika (NZ) Ltd
ADDRESS: 85-91 Patiki Road, Avondale, Auckland
TELEPHONE: (09) 828 7002
EMERGENCY AFTER HOURS: 0800 734 607
FAX NUMBER: (09) 828 4091

IDENTIFICATION

PRODUCT NAME:	SikaDur-30 Part B
OTHER NAMES:	Corrosive Solid N.O.S. (contains TMD)
MANUFACTURER'S PRODUCT CODE:	None
U.N. NUMBER:	1759
DANGEROUS GOODS CLASS AND SUBSIDIARY RISK:	Class 8 None
HAZCHEM CODE:	2X
POISONS SCHEDULE NUMBER:	5
USE:	SikaDur-30 is used to bond carbon fibre reinforcement to concrete and timber structures.

PHYSICAL DESCRIPTION/PROPERTIES:

APPEARANCE:	Black paste with slight amine odour
BOILING POINT/MELTING POINT:	Not available
VAPOUR PRESSURE:	0.3hPa @ 20°C
SPECIFIC GRAVITY:	1.95
FLASHPOINT:	> 101°C
FLAMMABILITY LIMITS:	> 1% Vol.
SOLUBILITY IN WATER:	Insoluble

ADVICE NOTE:

The information contained in this Safety Data Sheet corresponds to our level of knowledge at the time of publication. All warranties are excluded. Our most current General Sales Conditions shall apply. Please consult the Technical Data Sheet prior to any use and processing.

OTHER PROPERTIES:

Autog ignition Temp > 300°C
Hazardous Decomposition Products Carbon oxides and nitrogen oxides
Hazardous Reactions Strong acids & oxidising agents.

INGREDIENTS:

Chemical Name:	CAS Number:	Proportion:
Silica Sand	-	<70%
TMD	3236-53-1 / 3236-54-2	<20%
Non hazardous Pigment	-	<1%
Inert inorganic filler	-	to 100%

HEALTH HAZARD INFORMATION

HEALTH EFFECTS

Acute

Swallowed: Harmful if swallowed.
Eye: Causes burns to eyes - risk of serious eye damage.
Skin: Harmful in contact with skin - causes burns.
Inhaled: Harmful by inhalation - causes irritation.
Chronic May cause sensitisation by skin contact & inhalation.

FIRST AID

Swallowed: If poisoning occurs, contact a doctor or 0800 734 607. If swallowed, do NOT induce vomiting. Give a glass of water.
Eye: In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and contact a doctor or 0800 734 607.
Skin: If skin contact occurs, remove contaminated clothing and wash skin thoroughly with plenty of soap and water.
Inhaled: Remove from exposure.
First Aid Facilities: Clean running water.

ADVICE TO DOCTOR: Treat as for corrosive alkali with low water solubility.

PRECAUTIONS FOR USE

EXPOSURE STANDARDS: None recommended.
ENGINEERING CONTROLS: Use only in well ventilated areas, use local exhaust ventilation if necessary. If ventilation is poor use respirator specified below.

PERSONAL PROTECTION:	<p>Wear suitable protective clothing. Wear PVC gloves. Wear safety goggles. In poorly ventilated areas wear a half face filter respirator suitable for organic vapours. (Filter A1).</p> <p>Gloves and safety glasses recommended should comply with New Zealand Standards. Respirators should comply with New Zealand Standard AS/NZS 1716 <i>Respiratory Protective Devices</i> and should be used in accordance with New Zealand Standard AS/NZS 1715 <i>Selection, Use and Maintenance of Respiratory Protective Devices</i>.</p> <p>Do not store or consume food, drink or tobacco in an area where they may become contaminated with this material. Wash thoroughly before eating, smoking, applying cosmetics etc. Thoroughly launder work clothes before reuse.</p>
FLAMMABILITY:	<p>Not flammable under conditions of use but will support combustion. Cool endangered containers with water spray.</p>

SAFE HANDLING INFORMATION

STORAGE & TRANSPORT:	<p>Corrosive Dangerous Goods Class 8 No subsidiary risk. Packing Group: III UN Number: 1759 Correct Shipping Name: Corrosive Solid N.O.S. (cont. TMD)</p>
SPILLS & DISPOSAL:	<p>Prevent entering sewers or stormwater drains or waterways. In poorly ventilated or confined spaces wear a half face respirator suitable for organic vapours wear safety glasses or goggles and rubber or PVC gloves. Absorb with dry sand, vermiculite or special spill absorbent for organic materials.</p> <p>Collect absorbent and absorbed spill in a steel container that can be sealed. Dispose of using a licensed incinerator.</p>
FIRE/EXPLOSION HAZARD:	<p>Hazchem Code: 2X Combustible solid. Produces oxides of nitrogen and carbon on combustion. Fire fighting media-foam, carbon dioxide or dry powder.</p>
OTHER INFORMATION:	<p>If material enters waterways, drains or sewers inform the responsible authority.</p>
CONTACT POINT:	<p>Operations Manager (09) 828 7002 or (09) 820 1432.</p>

A.2.5 - Pi-Preg® PPS



Carbon Pi preg®

Style Référence	Width (mm) Largeur (mm)	Weave Armure	Construction Warp/Weft (yarn/cm) Contexture Chaîne/Trame (fil/cm)	Warp Fil de chaîne	Weft Fil de trame	Dry fabric areal weight (g/sqm) Poids du renfort sec (g/m²)	Polymer areal weight (g/sqm) Poids du polymère (g/m²)	Pi preg® areal weight (g/sqm) Poids du Pi preg® (g/m²)	Polymer content in volume (in weight) Taux de polymère en volume (en masse) [%]
3106-P23	1250	5 H Satin	7.0 x 7.0	3K HS	3K HS	280	214	494	50 (43)
3658-P23	1200	2 x 2 Twill	3.5 x 3.5	6K HS	6K HS	280	214	494	50 (43)
2009-P23	1200	2 x 2 Twill	1.8 x 1.8	12K HS	12K HS	285	214	499	50 (43)
2009-P02	1200	2 x 2 Twill	1.8 x 1.8	12K HS	12K HS	285	178	463	45 (38)

E Glass Pi preg®

Style Référence	Width (mm) Largeur (mm)	Weave Armure	Construction Warp/Weft (yarn/cm) Contexture Chaîne/Trame (fil/cm)	Warp Fil de chaîne	Weft Fil de trame	Dry fabric areal weight (g/sqm) Poids du renfort sec (g/m²)	Polymer areal weight (g/sqm) Poids du polymère (g/m²)	Pi preg® areal weight (g/sqm) Poids du Pi preg® (g/m²)	Polymer content in volume (in weight) Taux de polymère en volume (en masse) [%]
120-P23	1000	4H Satin	23.6 x 22.9	EC5 11x2	EC5 11x2	105	54	159	50 (34)
7781-P23	1270	8 H Satin	22.9 x 21.1	EC6 68	EC6 68	296	154	450	50 (34)
7581-P23	1270	8 H Satin	22.9 x 21.1	EC9 68	EC9 68	302	160	462	50 (35)

S2® Glass Pi preg®

Style Référence	Width (mm) Largeur (mm)	Weave Armure	Construction Warp/Weft (yarn/cm) Contexture Chaîne/Trame (fil/cm)	Warp Fil de chaîne	Weft Fil de trame	Dry fabric areal weight (g/sqm) Poids du renfort sec (g/m²)	Polymer areal weight (g/sqm) Poids du polymère (g/m²)	Pi preg® areal weight (g/sqm) Poids du Pi preg® (g/m²)	Polymer content in volume (in weight) Taux de polymère en volume (en masse) [%]
6781-P23	1270	8 H Satin	22.8 x 21.3	SC9 66	SC9 66	300	160	460	50 (35)

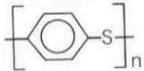


THERMOPLASTIC COMPOSITES

Polymer Data Sheet

PPS

(Poly-Phenylene-Sulfide)



Semi-crystalline polymer

Properties	
Melting temperature T _m	280°C
Density	1.35 g/cm ³
Processing temperature T _p	310 +/- 15°C
Processing pressure	10 bars
Glass transition temperature T _g	90°C
Service temperature	240°C (Low stress applications)

Performances
■ Good impact resistance
■ Inert to aggressive chemicals (engine & hydraulic oils, fuels, solvents, ...)
■ Very good hydrolysis resistance
■ Inherently flame retardant
■ High hardness and rigidity
■ Very low water absorption
■ Excellent creep resistance (even at elevated temperatures)
■ Excellent dimensional stability
■ Indefinite shelf life at ambient conditions



Carbostamp® UD Tape

A/Description:

Carbostamp® UD tape is a range of fully impregnated carbon / thermoplastics Unidirectional tape. Available in different width style it offers excellent production time cycle/mechanical performance. Developed for high productivity for automotive, sport and leisure, aerospace and industry markets.

B/Features and benefits:

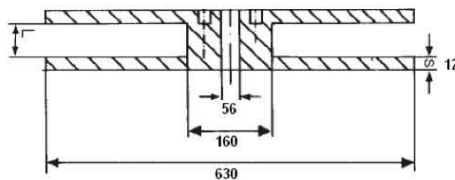
- Very short moulding cycle (from 15 sec to 2 min).
- Excellent behaviour versus impact and fatigue.
- Indefinite room temperature storage.
- Magnificent looking and excellent surface finish.
- Torayca® carbon fibre quality.
- Can be welded.
- End cost less than thermo set.
- Reformable or post formable.

Carbostamp®



C/Presentation:

Carbostamp® UD Tape is available in rolls in length up to 800 m.
Reels format is as follow:



This information is provided for informational purposes only and without legal responsibility. Users are expected to perform adequate verification and testing to ensure that materials meet required specifications.



D/Product range:

Available matrixes are PA 11, PA 12, POM, PA6, PA 6-6, PPS. For any other type please contact us.

Available tape square geometry is:

- 0.28*3.17 mm
- 0.28*12.7 mm
- 0.28* 22.8 mm
- 0.28* 25.4 mm
- 0.28* 38.55 mm
- 0.28* 40.55 mm
- 0.28* 43.55 mm
- 0.28* 50 mm
- 0.14* 50mm.

For any other type size please contact us.

All our tape are made from Torayca® T700SC-12K-MOE carbon fibre.

E/ Mechanical performance:

All the performances value given in this data are based on experimental results obtained during testing under laboratory conditions. They are typical values; they did not and not constitute specification minima. For any specific test or information fell free to contact our technical department.

CARBOSTAMP®UD Tape		
Thickness	0.28	0.14
Fibre aerial weight	250 g/m ²	125 g/m ²
Fibre type	Torayca® T700S MOE	Torayca® T700S MOE
Resin Content (in volume)	45%	45%

Mechanical properties normalised for fiber volume content of 50%						
	PA 11	PA 12	POM	PA 6	PA 6-6	PPS
0° Tensile Modulus ISO 527-5	115 Gpa	115 Gpa	115 Gpa	115 Gpa	115 Gpa	115 Gpa
0° Tensile Strength ISO 527-5	2200 MPa	2200 MPa	2000 Mpa	2200 Mpa	2200 Mpa	2000 Mpa
Poisson ratio	0,32	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
0° Compression Modulus EN 2850	110 Mpa	110 Mpa	110 Mpa	110 Mpa	110 Mpa	110
0° Compression Strength EN 2850	480 Mpa	480 Mpa	620 Mpa	830Mpa	1100Mpa	1260 Mpa
0° Compression Strength EN 2851 after 8 days DIWater@80°C	nd	nd	nd	nd	804 Mpa	nd
ILSS	38 Mpa	38 Mpa	30 Mpa	63 Mpa	91 Mpa	42
IPSS according EN 6031						
Modulus	1,02 Gpa	1,5 GPa	1,5 GPa	2,5 Gpa	nd	2,9 Gpa
Strength	50 Mpa	48 MPa	49 MPa	123 Mpa	nd	56 Mpa
Thermal properties						
Thermal dilatation ratio 0°	1,3 µm/m/°C	1,3 µm/m/°C	1,3 µm/m/°C	1,3 µm/m/°C	1,3 µm/m/°C	1,3 µm/m/°C
Thermal dilatation ratio 90°	54,0 µm/m/°C	nd	nd	nd	nd	nd
Density	1,4	1,4	1,4	1,45	1,45	1,55
Water absorption at equilibrium	1,20%	0,90%	nd	nd	nd	nd

This information is provided for informational purposes only and without legal responsibility. Users are expected to perform adequate verification and testing to ensure that materials meet required specifications.



F/ Storage / Handling precautions:

Storage time is unlimited. Carbostamp® should be stored before processing at room temperature. When processing it is highly recommended to have carbon proof electrical cabinets to avoid short cuts. The usual precautions necessary when handling plastic resins should be observed. A Material Safety Data Sheet for Carbostamp® is available on request.

G/ Contacts:

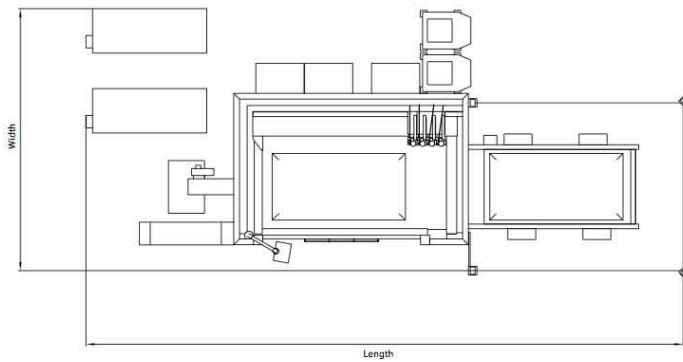
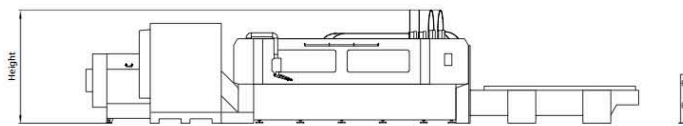
<p>Sales: Didier ECABERT SOFICAR, Le Sequana II 87 Quai Panhard Levassor 75634 PARIS Cedex 13 Cellular +33 6 74 79 93 68 Tel +33 1 56 61 12 88 Fax +33 1 53 79 99 01</p> <p>didier.ecabert@soficar-carbon.com</p>	<p>Technical: Maurice GELI SOFICAR, Route de Lagor 64150 ABIDOS (FRANCE)</p> <p>Cellular +33 6 33 18 33 27 Tel +33 5 59 60 71 46 Fax +33 5 59 60 99 50</p> <p>maurice.geli@soficar-carbon.com</p>
--	--

This information is provided for informational purposes only and without legal responsibility. Users are expected to perform adequate verification and testing to ensure that materials meet required specifications.

A.3 - Bystronic® Byjet Pro



Technical Data ByJet Pro



ByJet Pro 3015

Length	13450
Width	5900
Height	2550

figures in mm

Waterjet cutting system	ByJet Pro 3015
Work area for flat processing	x = 3000 mm y = 1500 mm z = 230 mm
Number of cutting heads	1, 2, 4
Minimum and maximum carriage clearance	220 mm/1500 mm
Maximum positioning speed parallel to the x, y axis	60 m/min
Maximum cutting speed	50 m/min
Minimum processing speed	0.001 m/min
Positioning accuracy Pa***	± 0.08 mm/axis
Repeatability Ps***	± 0.025 mm/axis
Maximum load capacity of the frame	4000 kg
Maximum load capacity per grate bar	120 kg
Maximum number of grate bars	30
Maximum workpiece weight flat part	up to 790 kg/m ²
Maximum work area for round-part processing*	∅ = 420 mm L = 2950 mm
Maximum workpiece weight round part	500 kg
Maximum level difference with automatic water level reduction	290 mm (50 mm above material support grate)
Machine weight including units**	9850 kg
Machine weight including units with water**	14250 kg
Foundation	normal, reinforced industrial flooring in accordance with the installation plan
Total electrical load machine	64 kW
Prefusing	125 AT
Operation via control panel	with 15" touch screen, keyboard, mouse, and hand-held controller
Disk drives	USB, DVD burner
Network connection	RJ45 connection 10/100 Mbits/s

* Longer tubes on request

** The precise data can vary depending on the individual installation plan

*** Machine precision according to VDI/DGQ 3441. The precision depends on the type of material and its pre-treatment, the material thickness and the sheet size and its warming.

High-pressure pump	ByPump Active
Maximum operating pressure	3800 bar
Supply volume	0 to 5 l/min
Maximum jet size in single-head operation	∅ 0.4 mm
Maximum jet size in two-head operation	∅ 0.3 mm
Recommended jet size in two-head operation	∅ 0.28 mm

For material thicknesses above 150 mm, a ByPump Ultra respectively a ByPump Ultra+ with over 5000 cutting pressure is recommended. Please contact your sales advisor.

The right to make changes to dimensions, construction, and equipment is reserved. ISO-9001-certified.

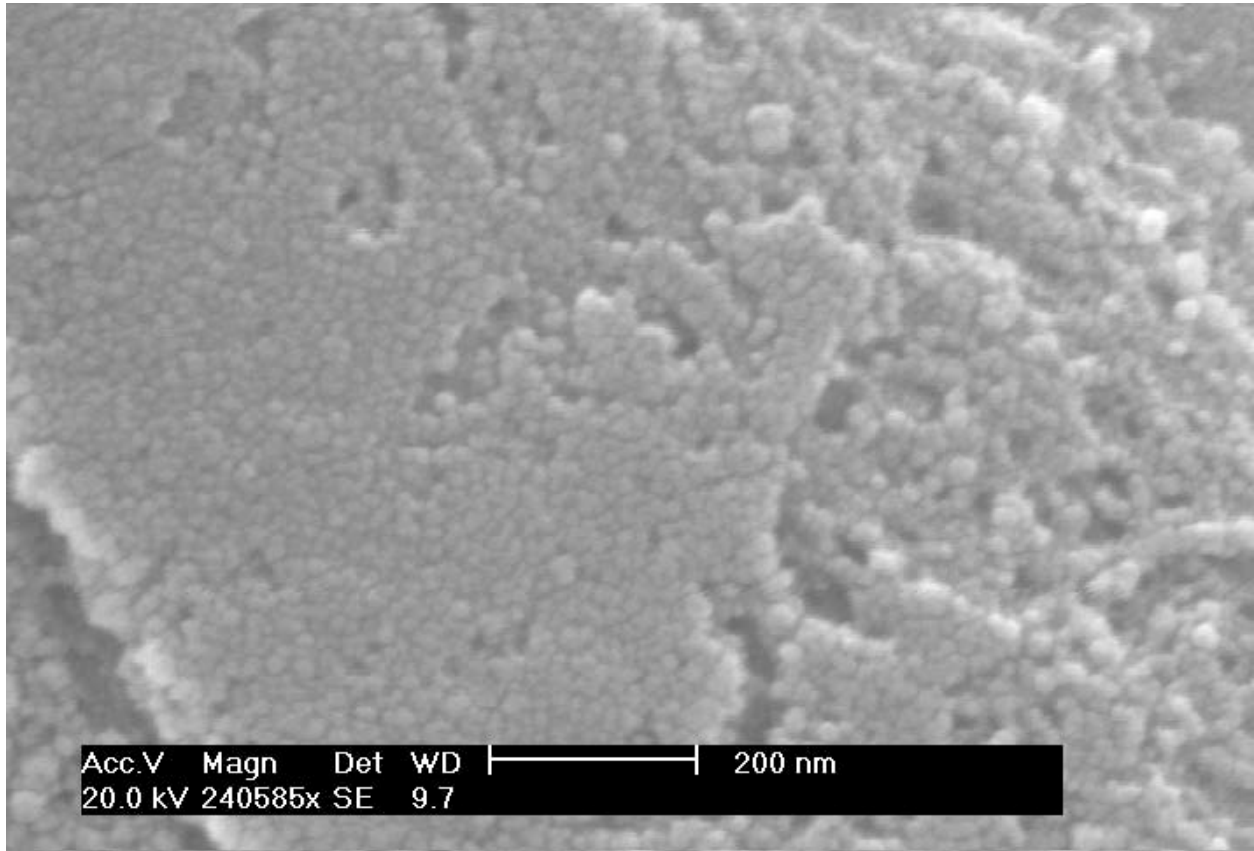
Bystronic Best choice.

Laser | Bending | Waterjet
bystronic.com

ByJet Pro Technical Data/1010e/Printed in Switzerland © Copyright Bystronic 2010

Annexe B - Images MEBE

B.1 - Métallisation en utilisant le platine



Couche-mince de platine de métallisation sur la surface des fibres de carbone

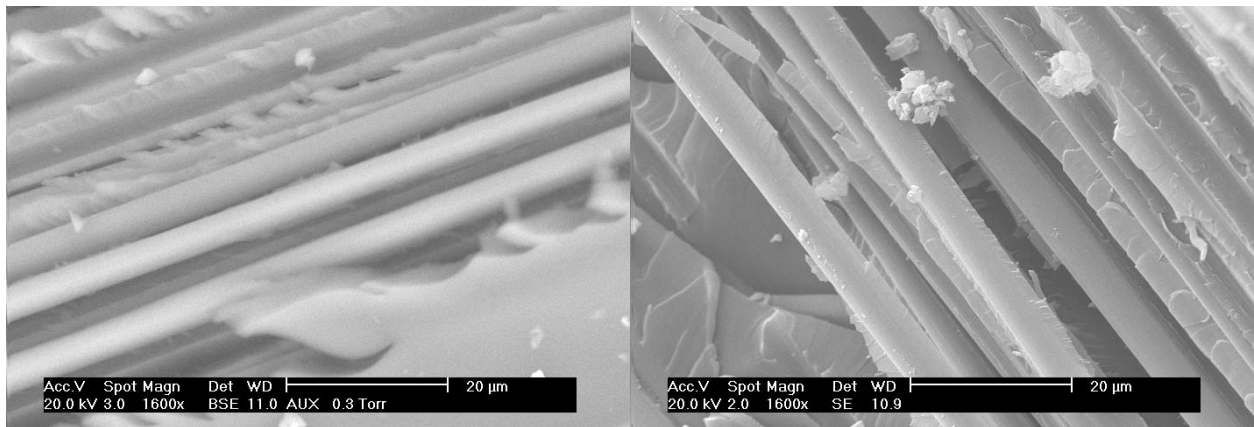
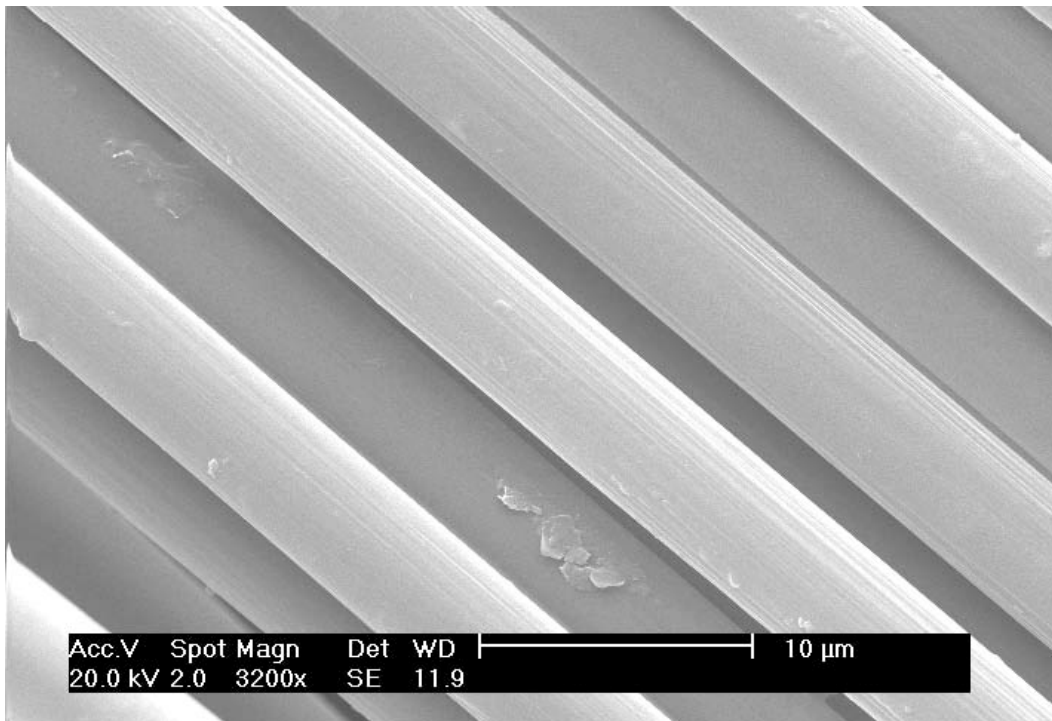
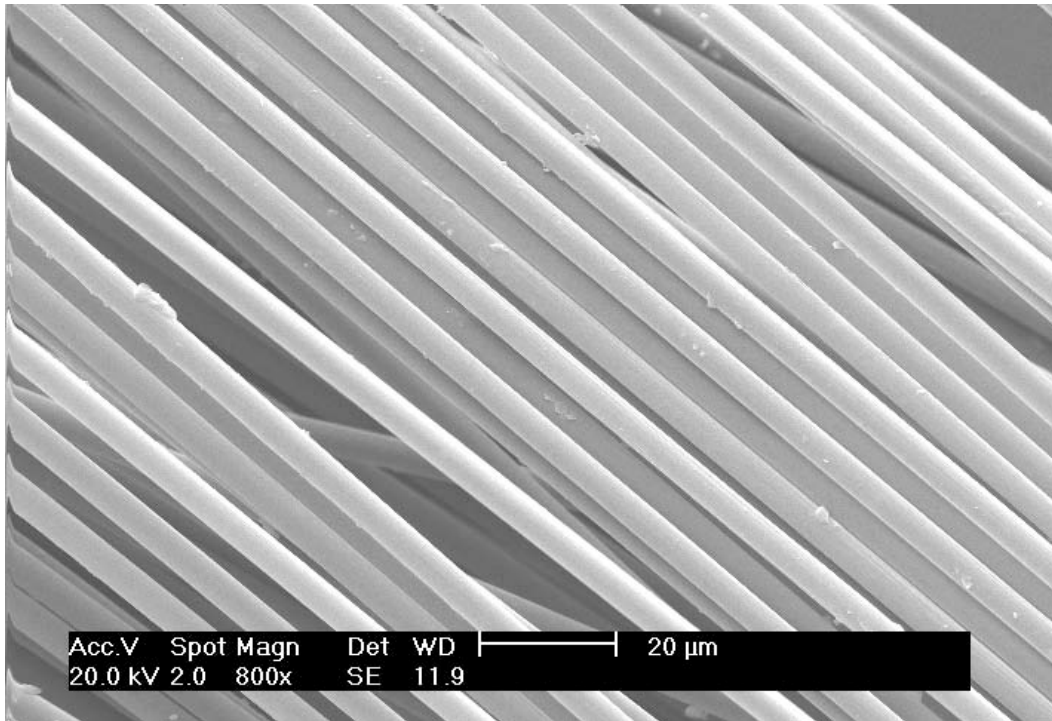


Image MEBE du composite avant métallisation

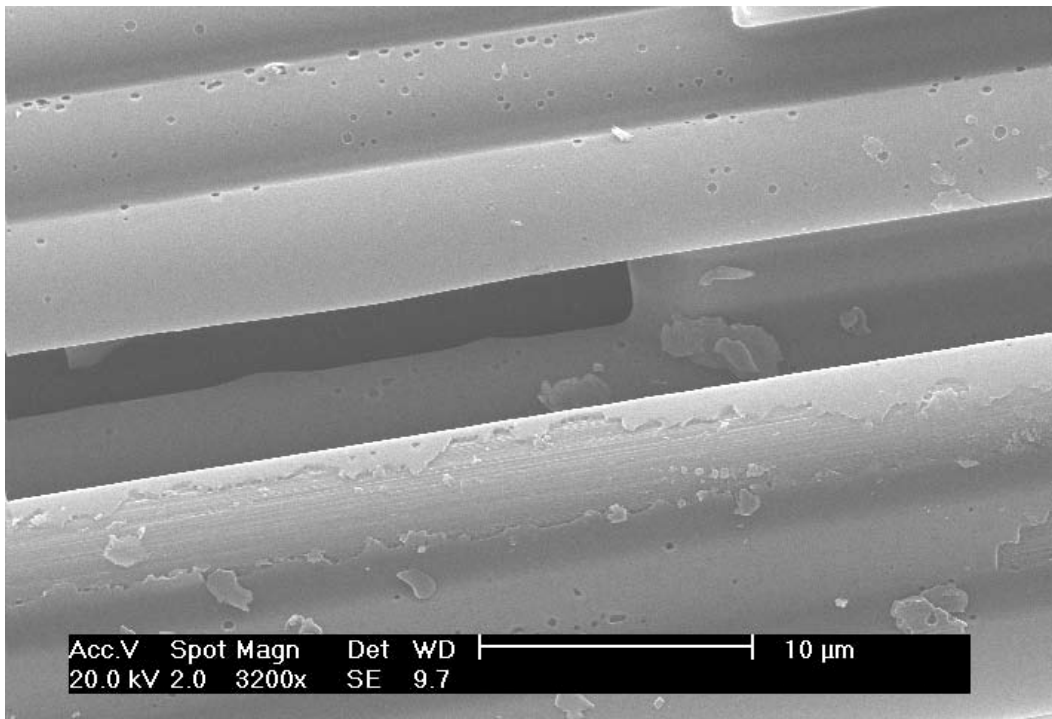
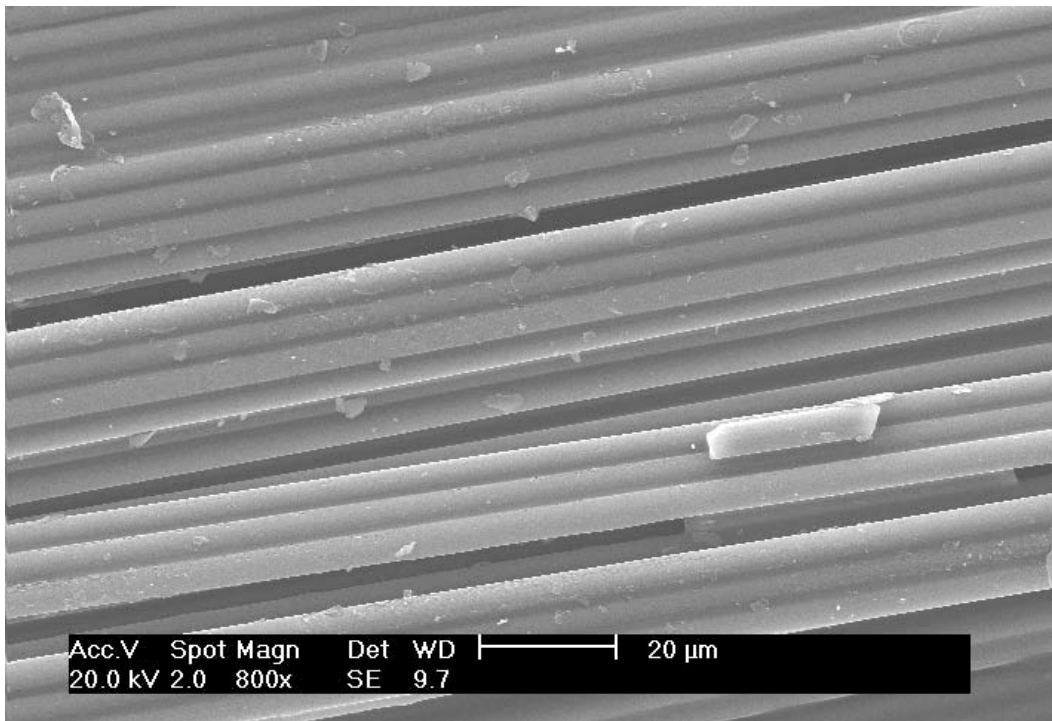
Image MEBE du composite après métallisation

B.2 - Fibres de carbone issues des tests préliminaires (L9)
B.2.1 - Fibres de carbone vierges IMS60 $\sigma_{t \text{ fibre}} = 4\,092 \text{ MPa}$

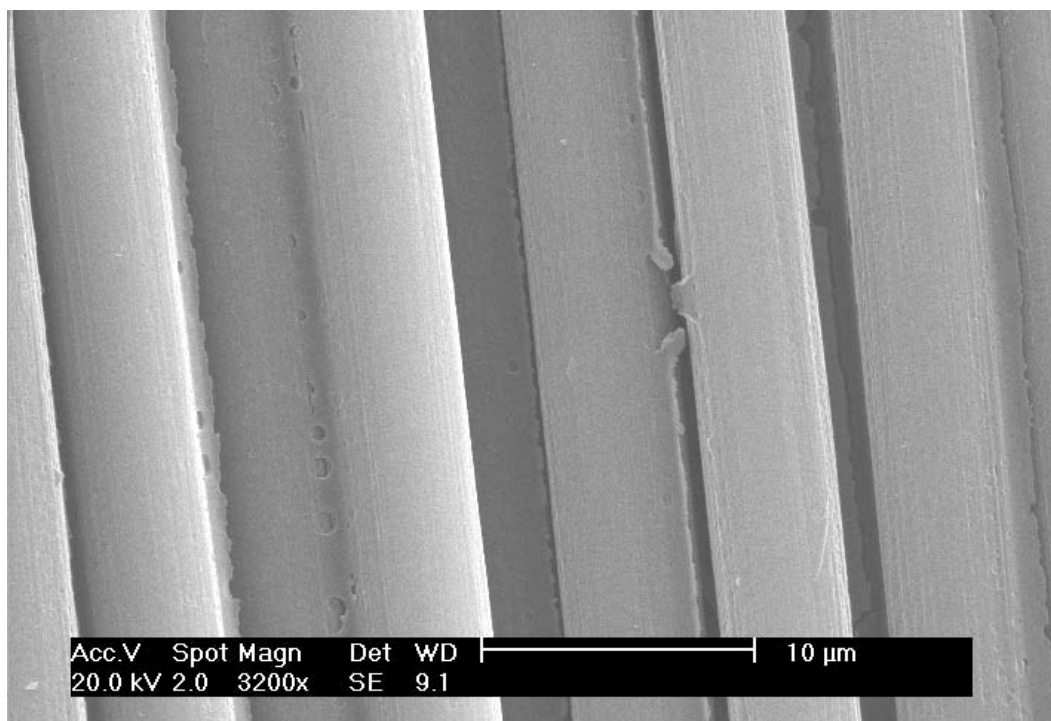
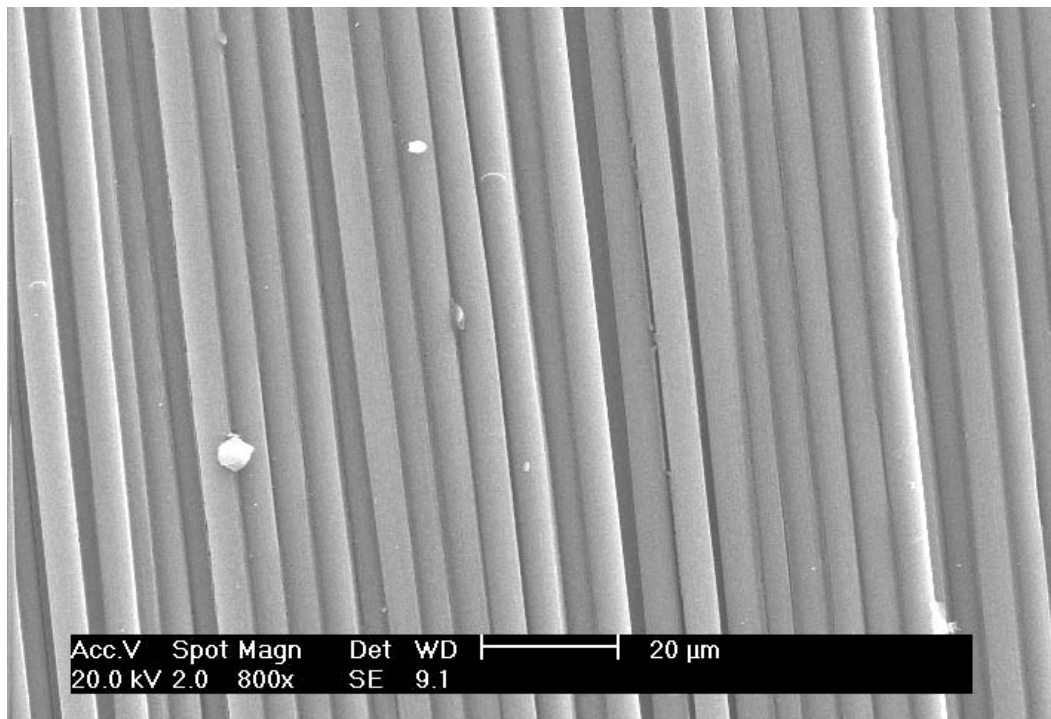


B.2.2 - Fibres issues des traitements des composites RTM6 ($m = 50\text{ g}$)

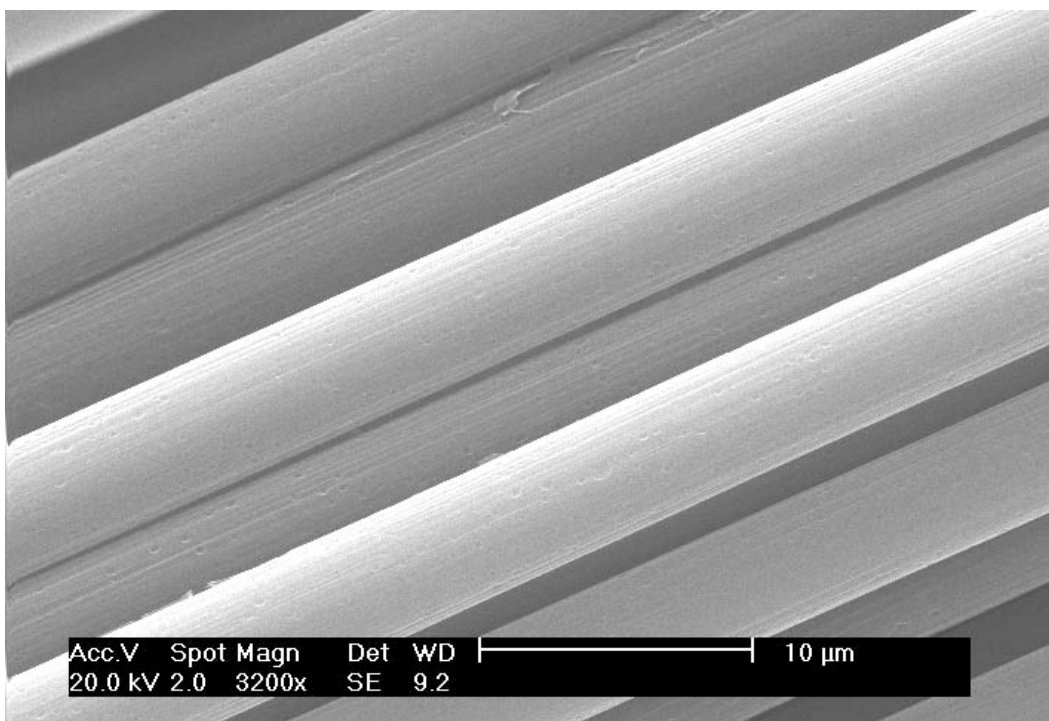
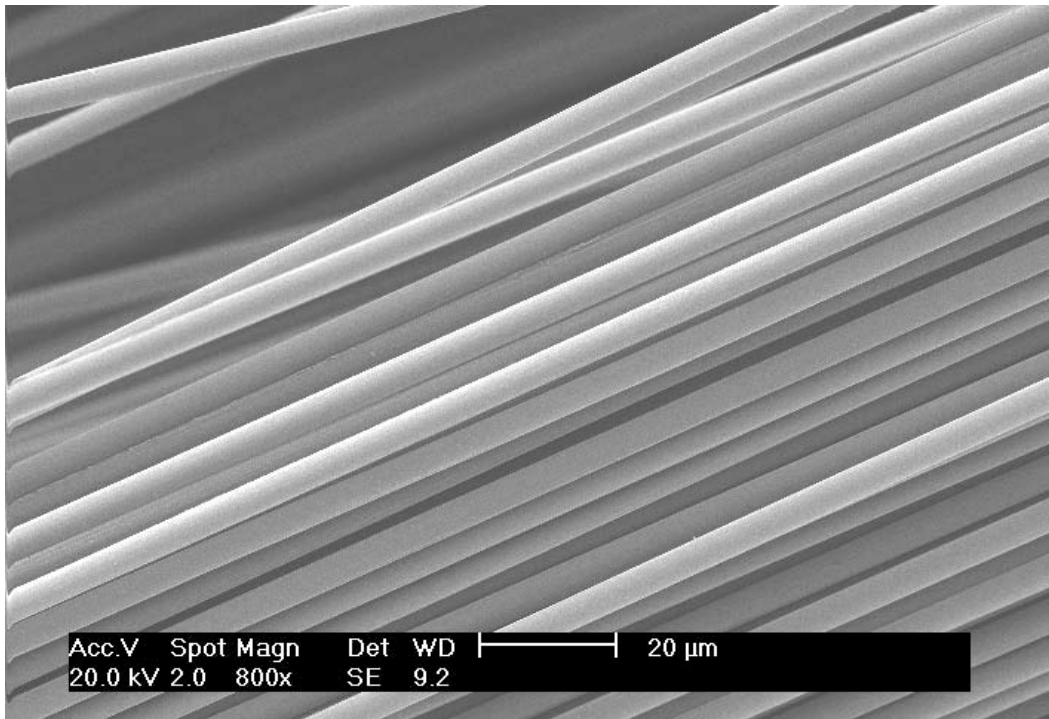
Essais 1 : $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 0,5\text{ h}$, $Q_{\text{H}_2\text{O}} = 200\text{ g.h}^{-1}$, $Q_{\text{N}_2} = 450\text{ g.h}^{-1}$, $\sigma_{\text{t fibre}} = 5\,386\text{ MPa}$



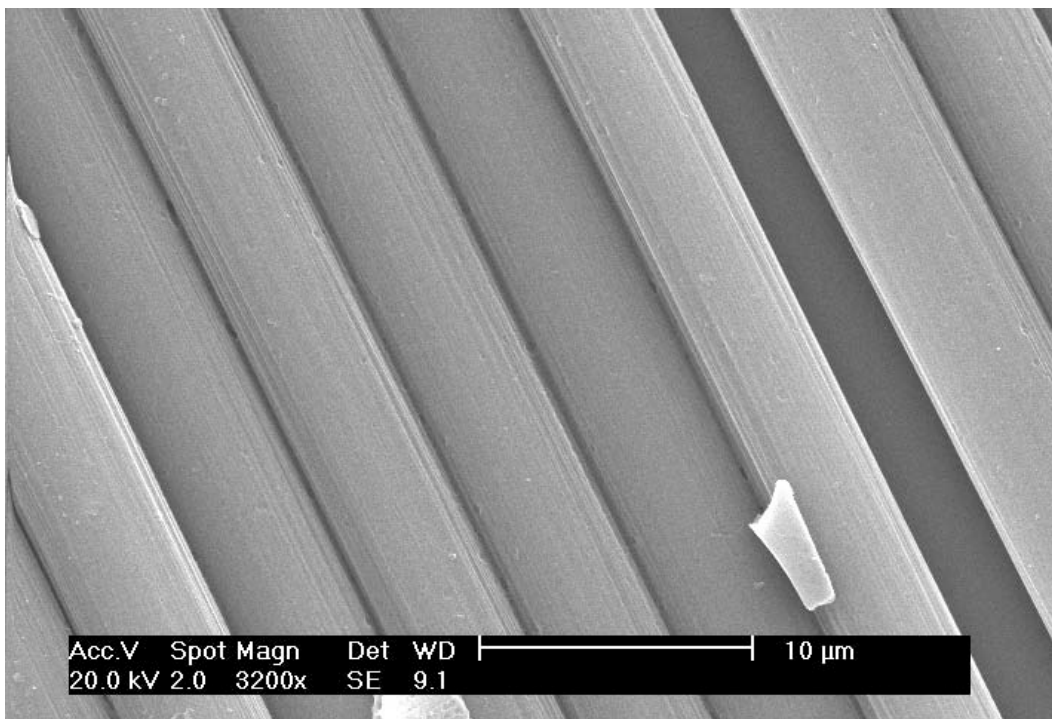
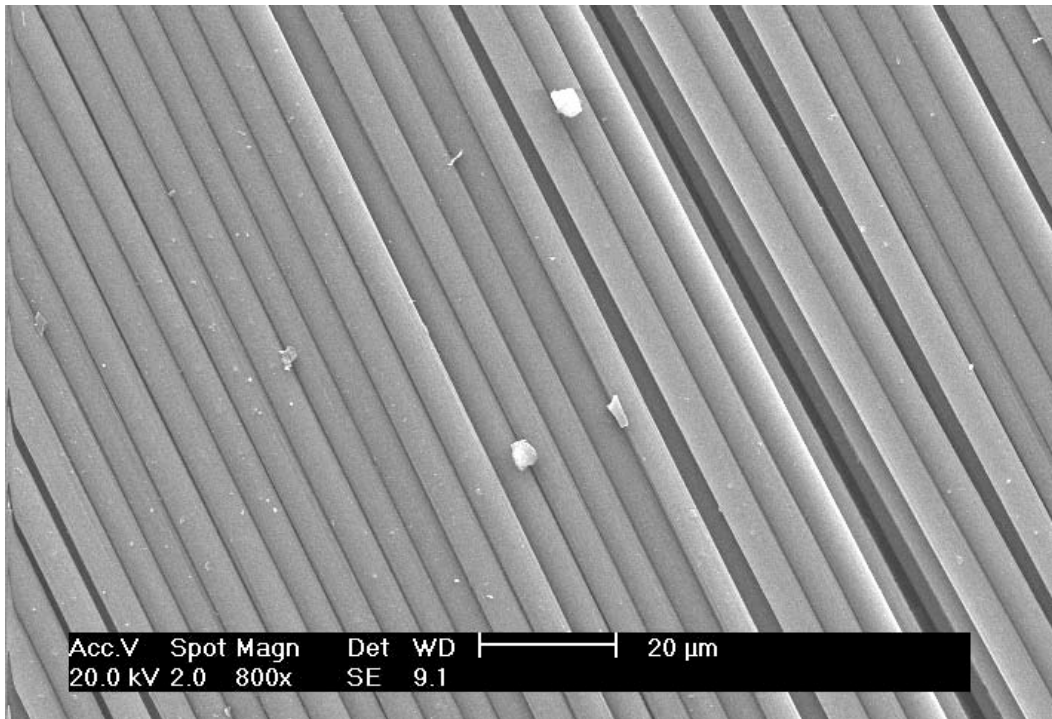
Essais 2 : $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1\text{ h}$, $Q_{\text{H}_2\text{O}} = 300\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$, $Q_{\text{N}_2} = 900\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$, $\sigma_t \text{ fibre} = 4\text{ }670\text{ MPa}$



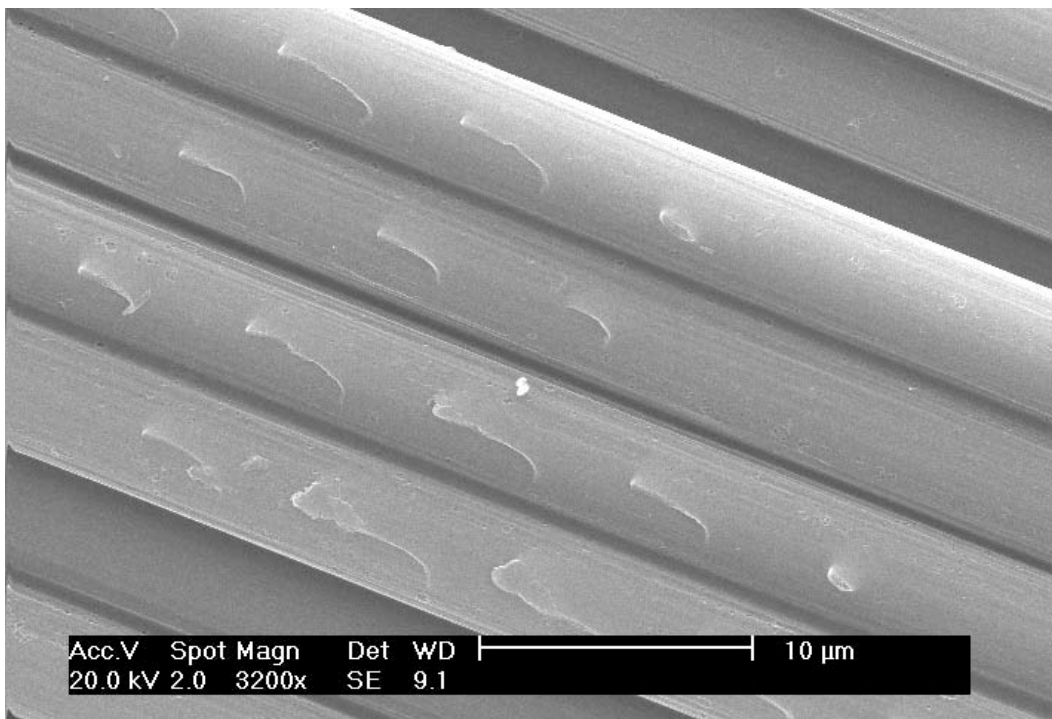
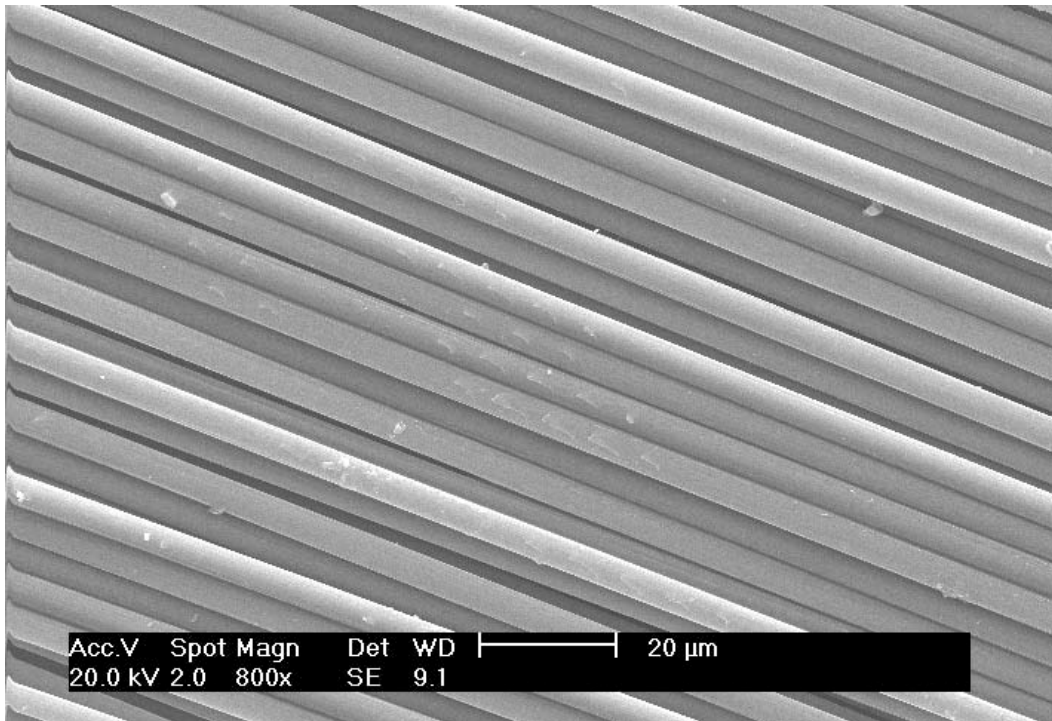
Essais 3 : $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 2\text{ h}$, $Q_{\text{H}_2\text{O}} = 400\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$, $Q_{\text{N}_2} = 1\ 800\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$, $\sigma_{t\text{ fibre}} = 3\ 146\text{ MPa}$



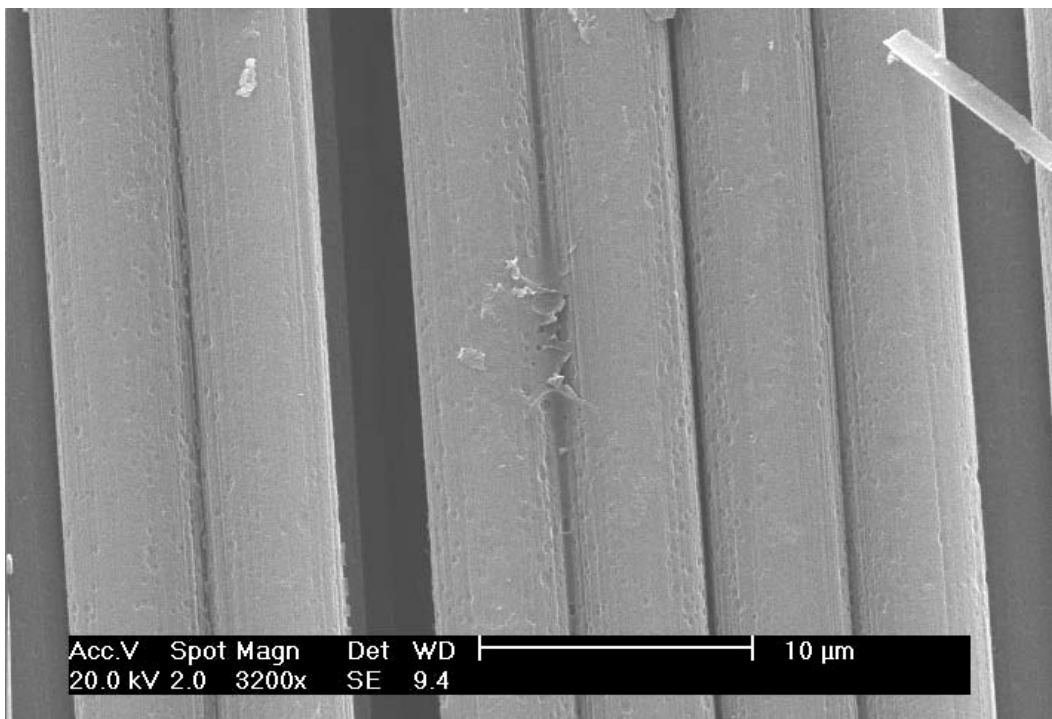
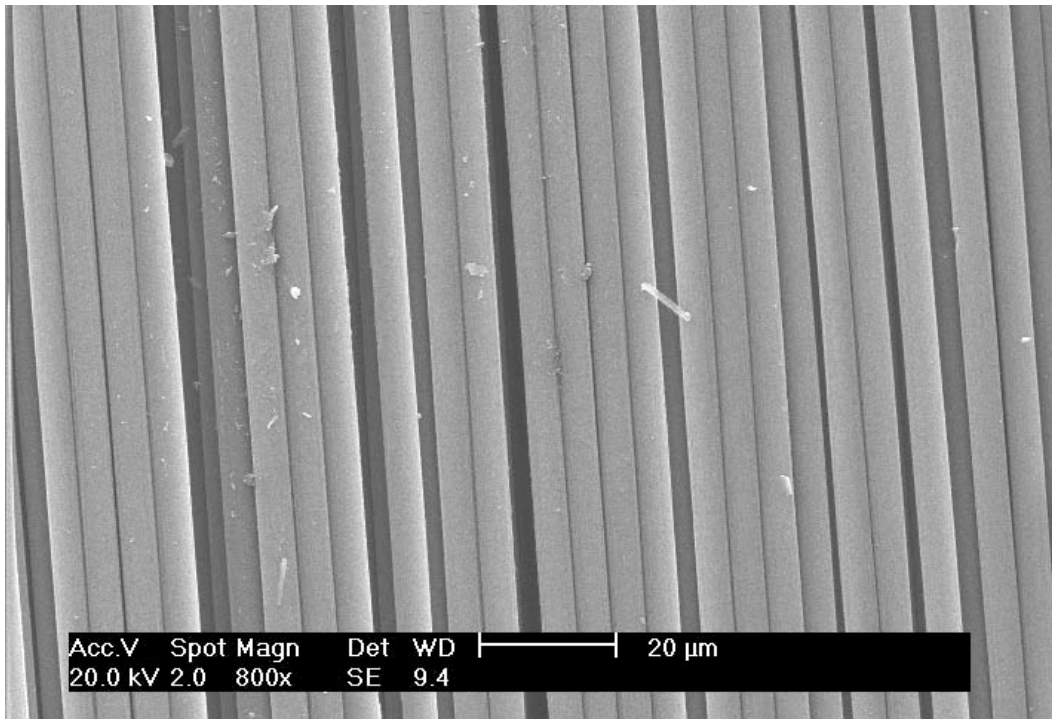
Essais 4 : $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 0,5\text{ h}$, $Q_{\text{H}_2\text{O}} = 300\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$, $Q_{\text{N}_2} = 1\ 800\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$, $\sigma_{\text{fibre}} = 3\ 171\text{ MPa}$



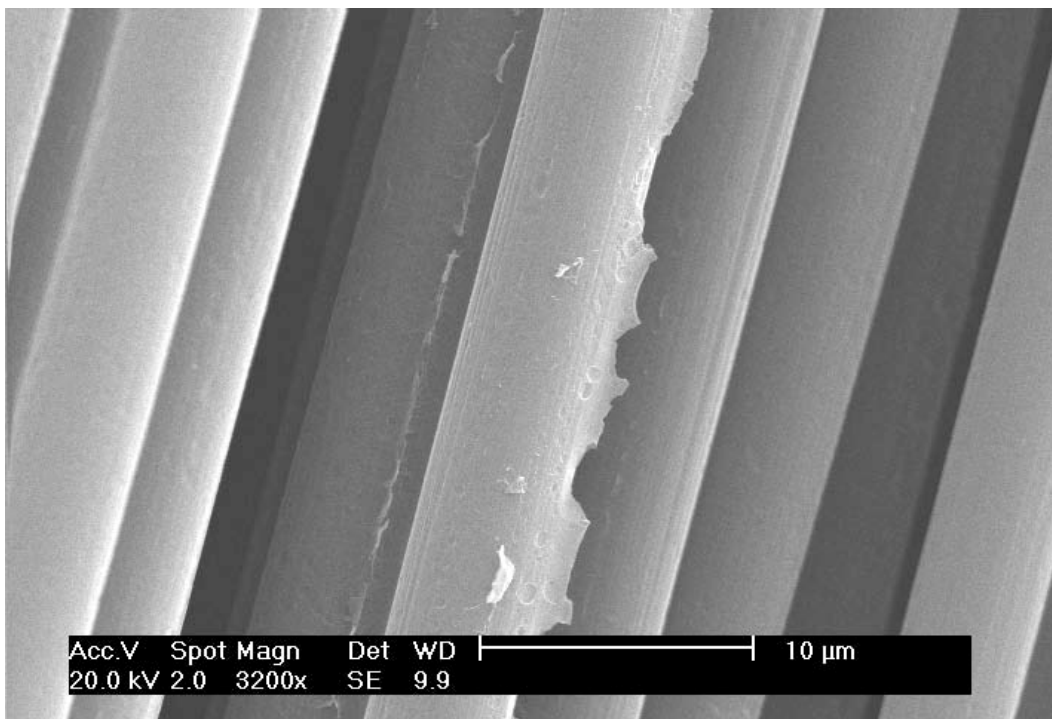
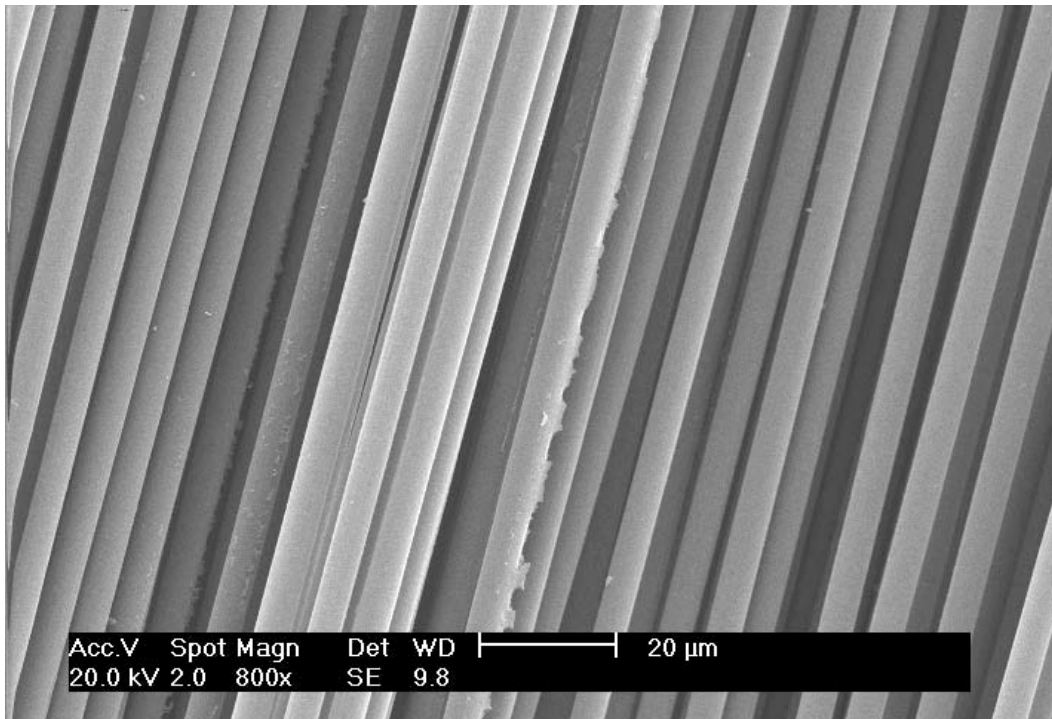
Essais 5 : $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1\text{ h}$, $Q_{\text{H}_2\text{O}} = 400\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$, $Q_{\text{N}_2} = 450\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$, $\sigma_{\text{t fibre}} = 2\text{ 980 MPa}$



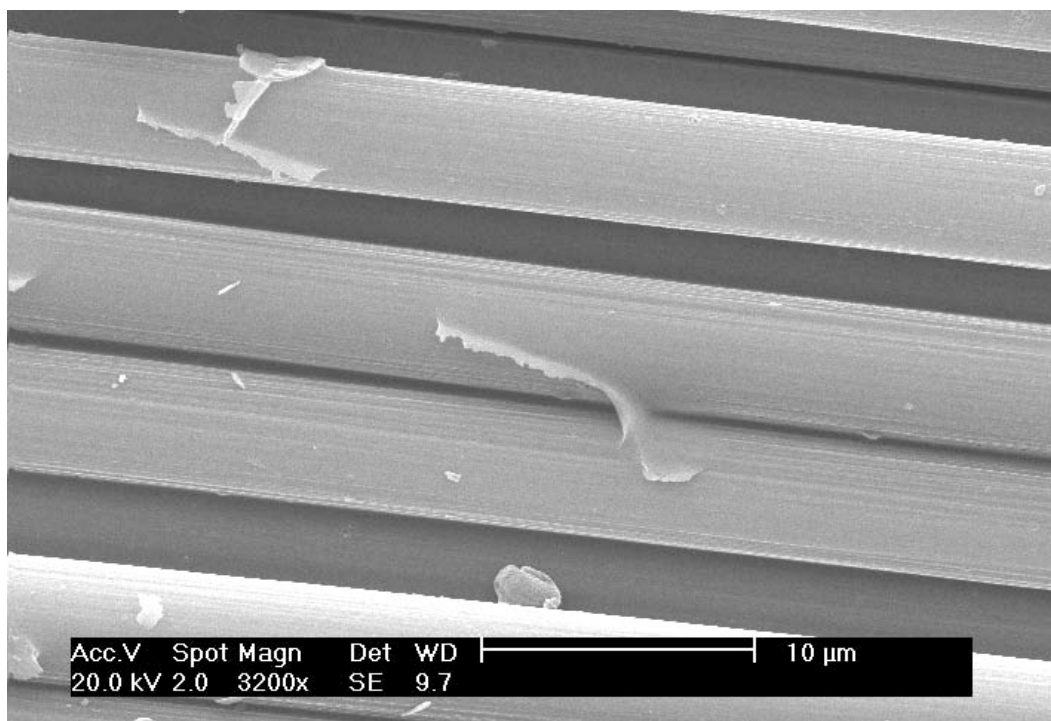
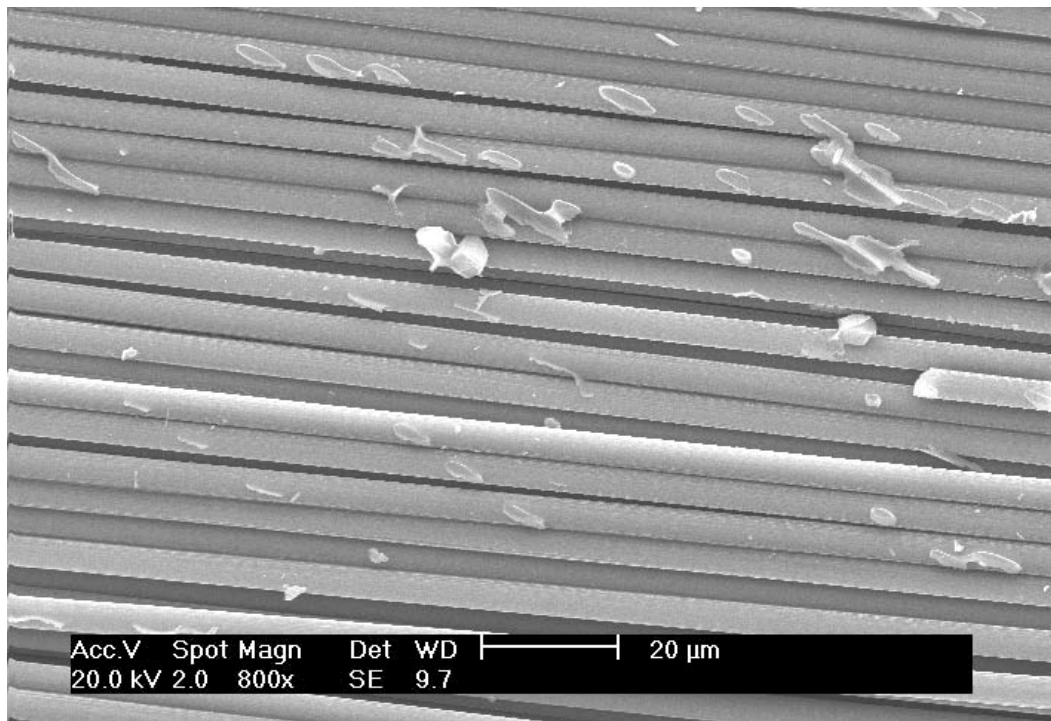
Essais 6 : $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 2\text{ h}$, $Q_{\text{H}_2\text{O}} = 200\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$, $Q_{\text{N}_2} = 900\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$, $\sigma_{\text{fibre}} = 2\,488\text{ MPa}$



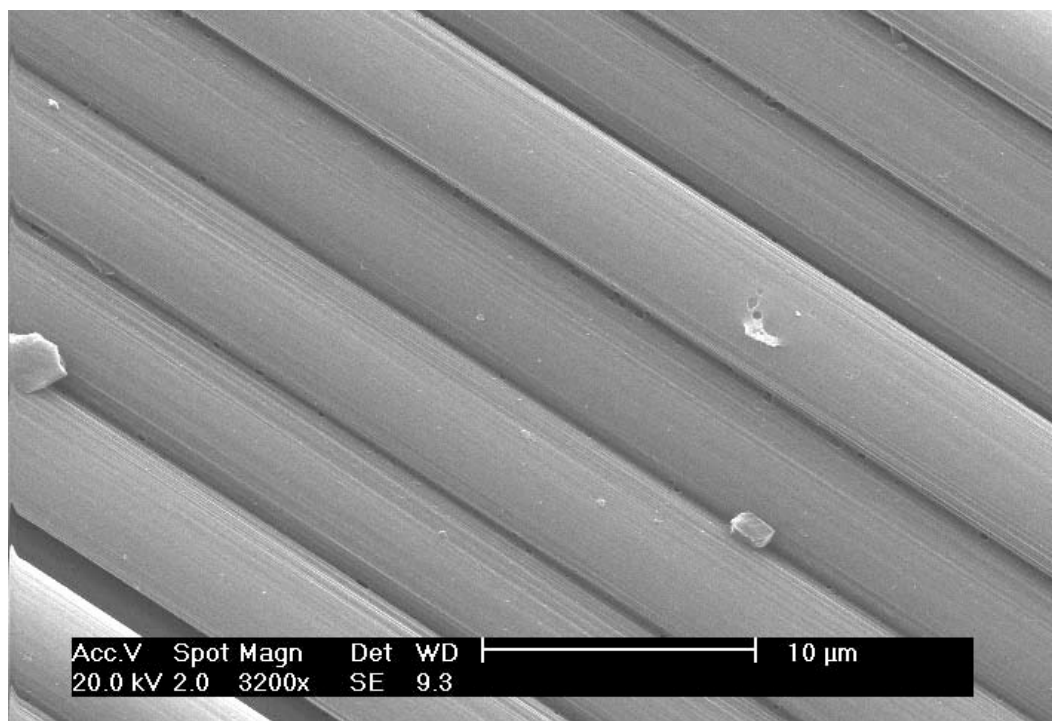
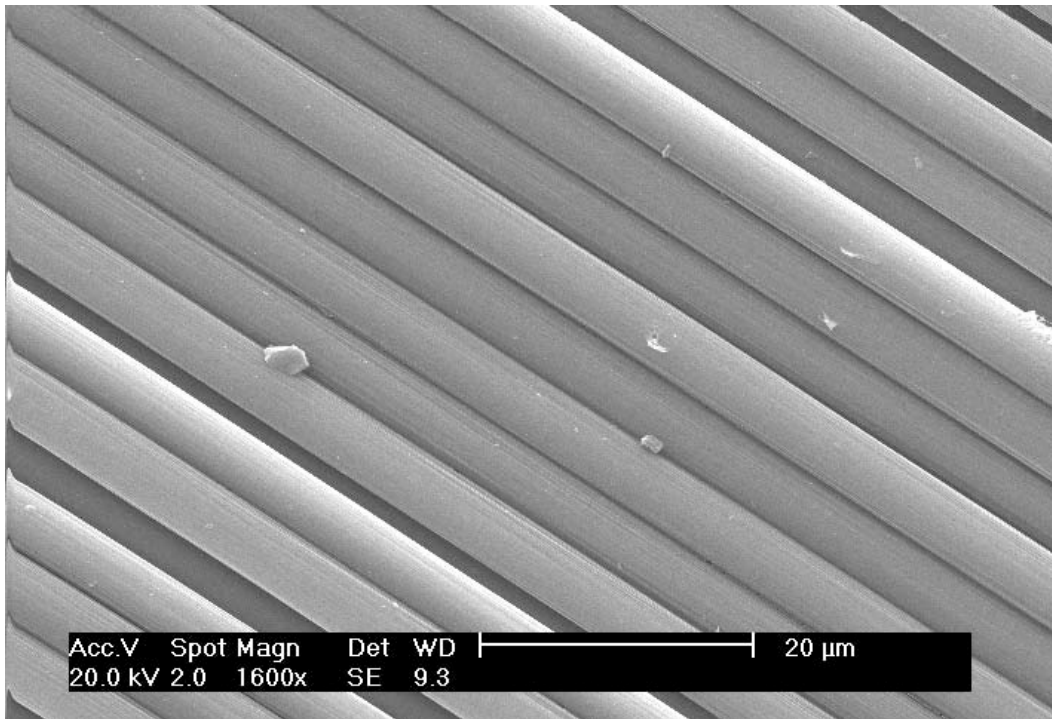
Essais 7 : $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 0,5\text{ h}$, $Q_{\text{H}_2\text{O}} = 400\text{ g.h}^{-1}$, $Q_{\text{N}_2} = 900\text{ g.h}^{-1}$, $\sigma_{t\text{ fibre}} = 2\ 544\text{ MPa}$



Essais 8 : $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1\text{ h}$, $Q_{\text{H}_2\text{O}} = 200\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$, $Q_{\text{N}_2} = 1\ 800\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$, $\sigma_{t\text{ fibre}} = 4\ 224\text{ MPa}$

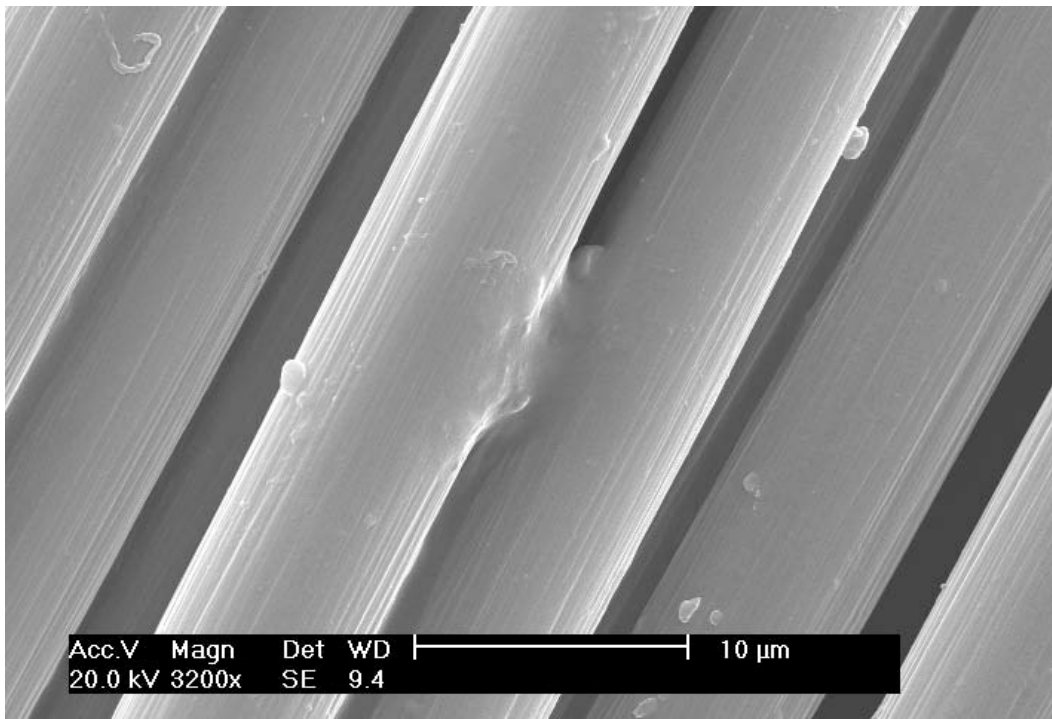
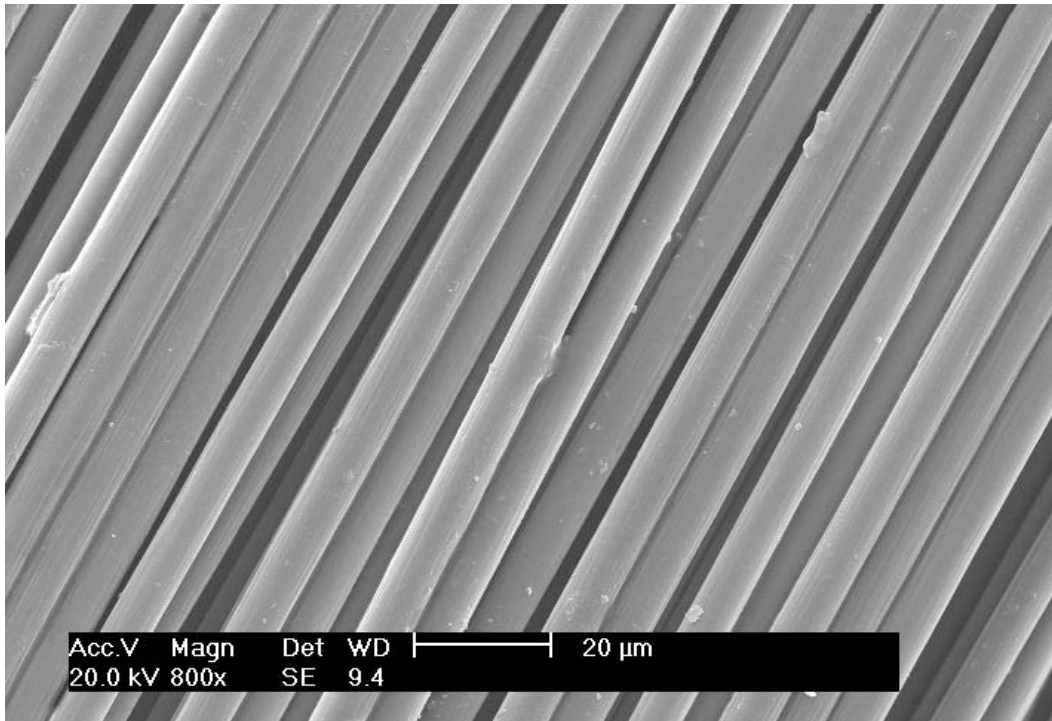


Essais 9 : $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 2\text{ h}$, $Q_{\text{H}_2\text{O}} = 300\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$, $Q_{\text{N}_2} = 450\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$, $\sigma_{\text{t fibre}} = 4\text{ 333 MPa}$



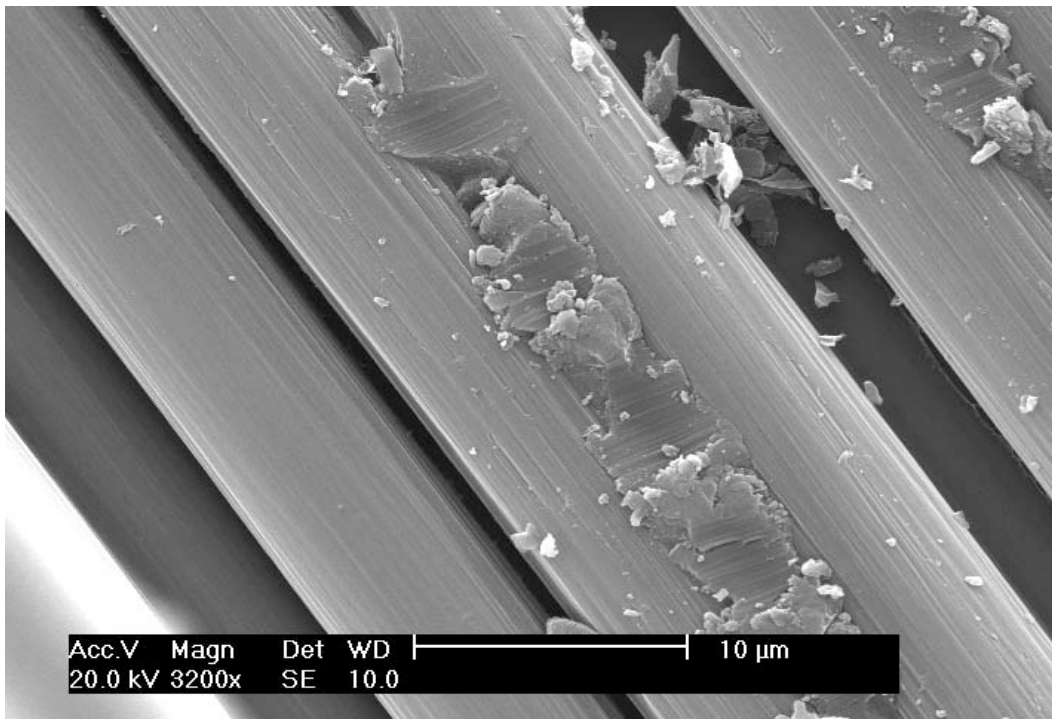
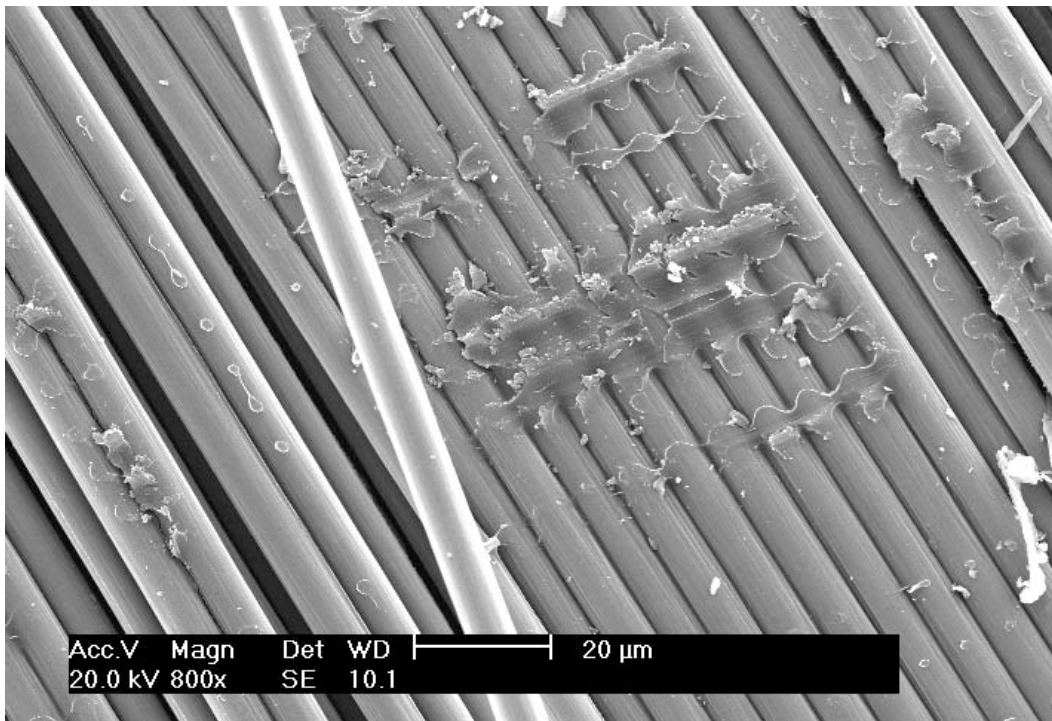
B.3 - Fibres de carbone issues des plans d'expériences affinés (L4)

B.3.1 - Fibres de carbone vierges AS4C $\sigma_{f \text{ fibre}} = 3\,651 \text{ MPa}$

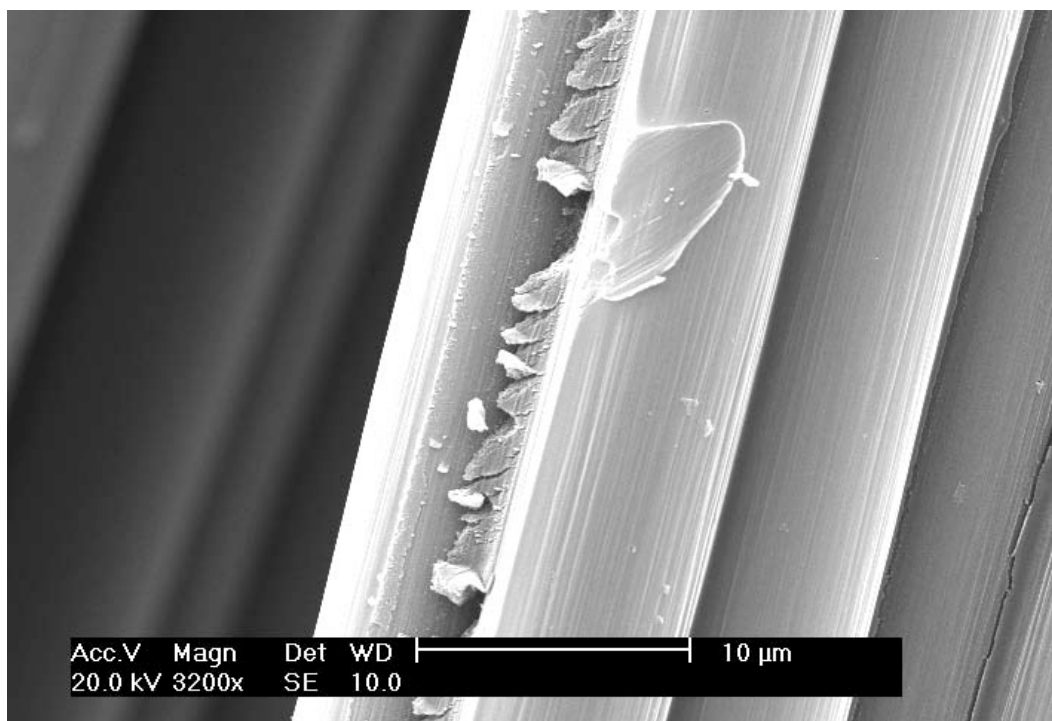
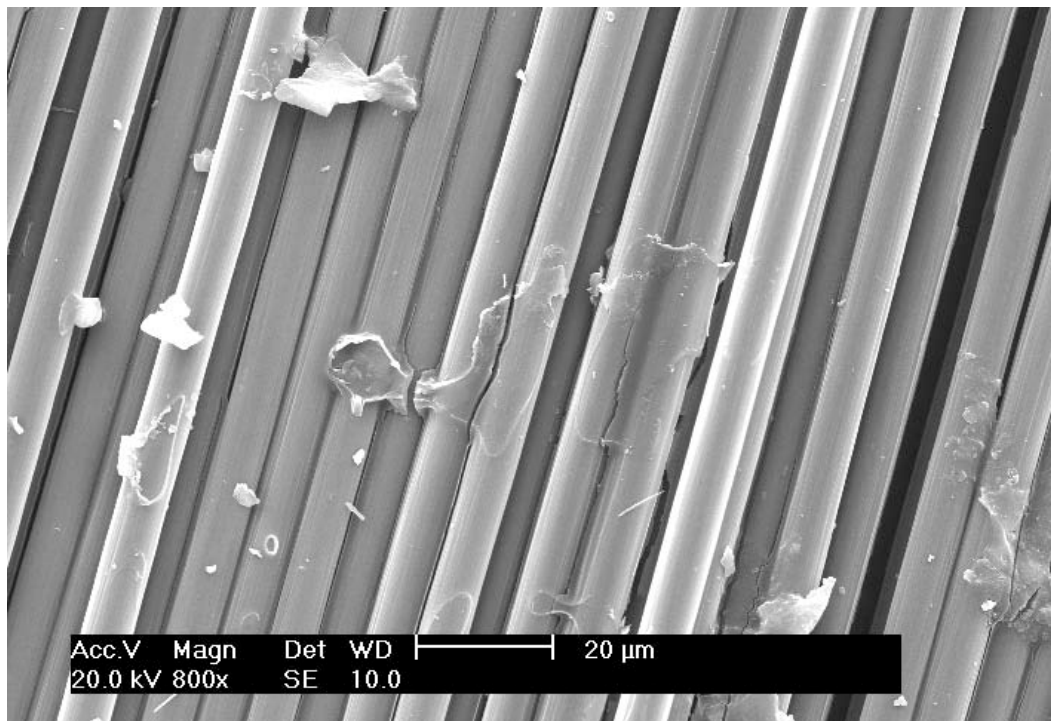


B.3.2 - Fibres issues des traitements des composites RTM6

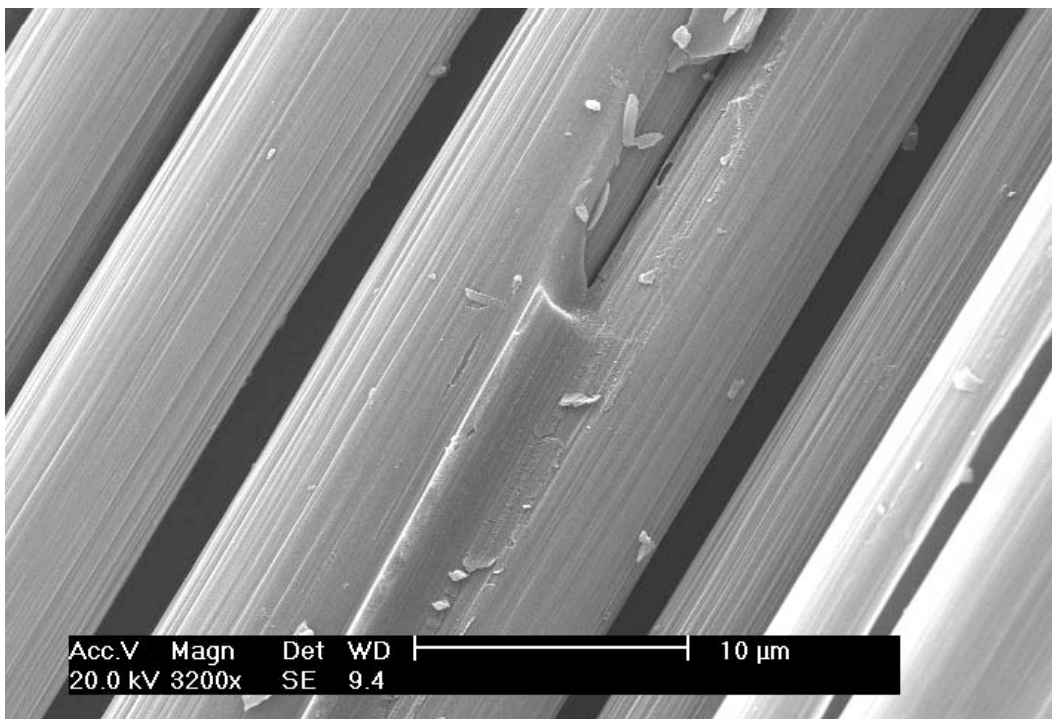
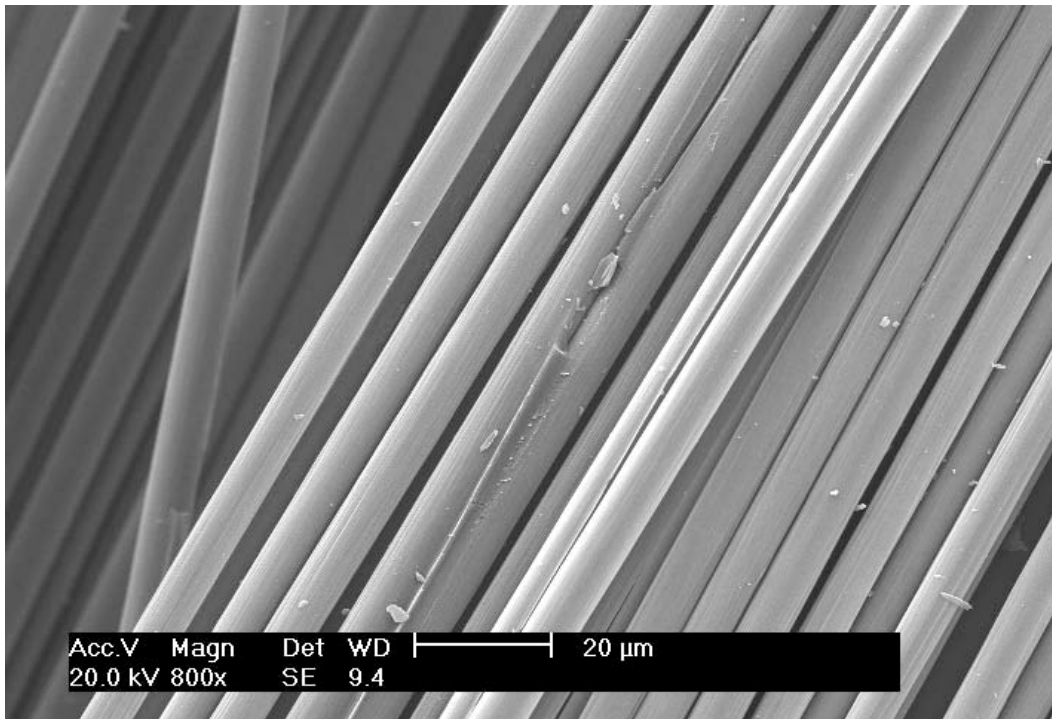
Essai 1 : $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1\text{ h}$, $Q_{\text{H}_2\text{O}} = 175\text{ g.h}^{-1}$, $\sigma_{\text{fibre}} = 3\,495\text{ MPa}$



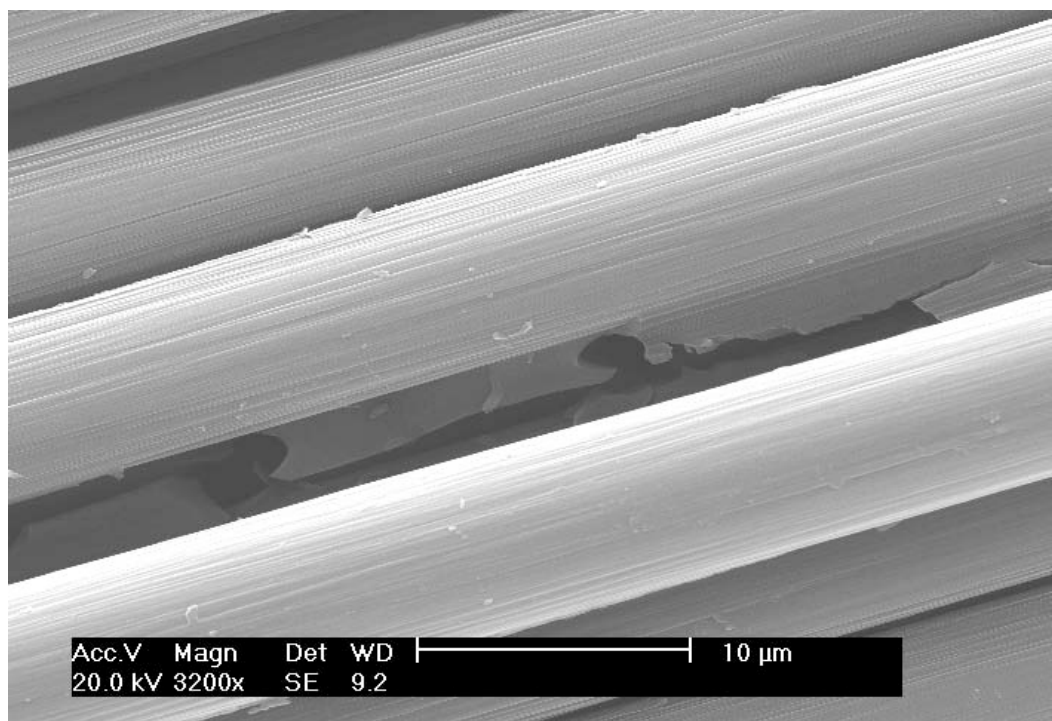
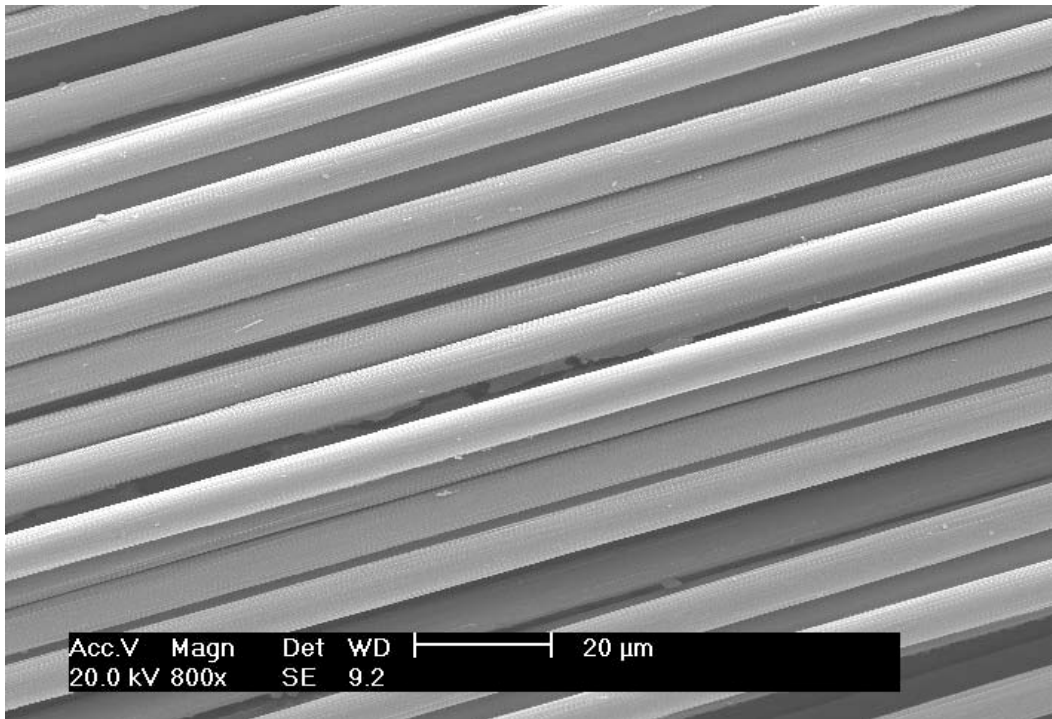
Essai 2 : $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 2\text{ h}$, $Q_{\text{H}_2\text{O}} = 325\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$, $\sigma_{t\text{ fibre}} = 3\,285\text{ MPa}$



Essai 3 : $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 2\text{ h}$, $Q_{\text{H}_2\text{O}} = 175\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$, $\sigma_{t\text{ fibre}} = 3\,469\text{ MPa}$

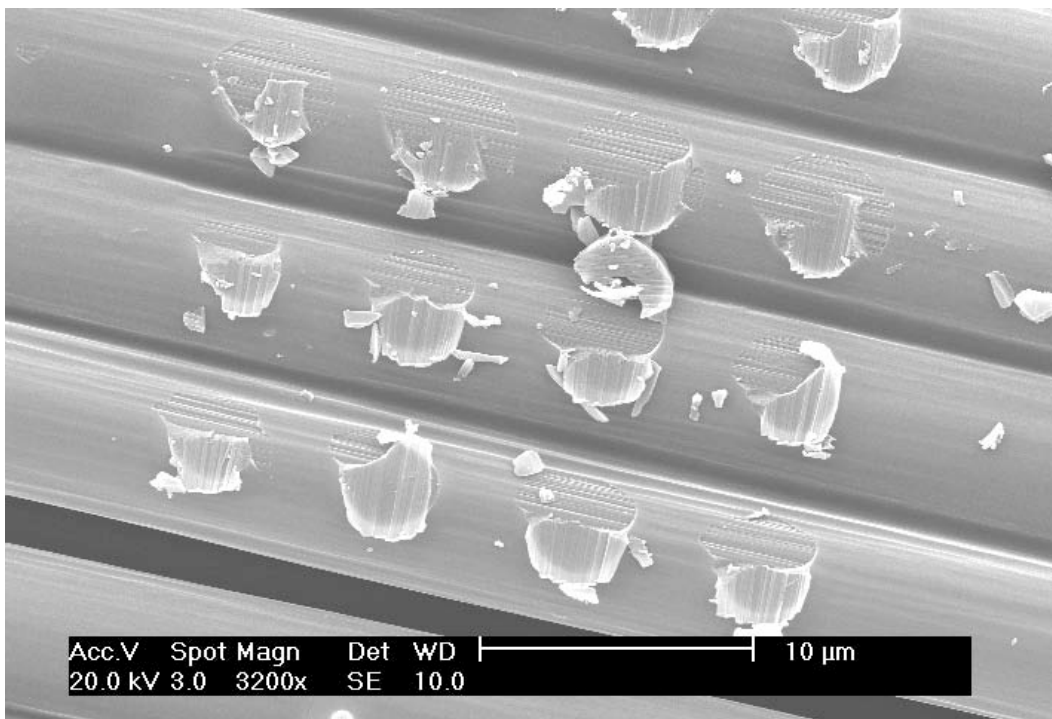
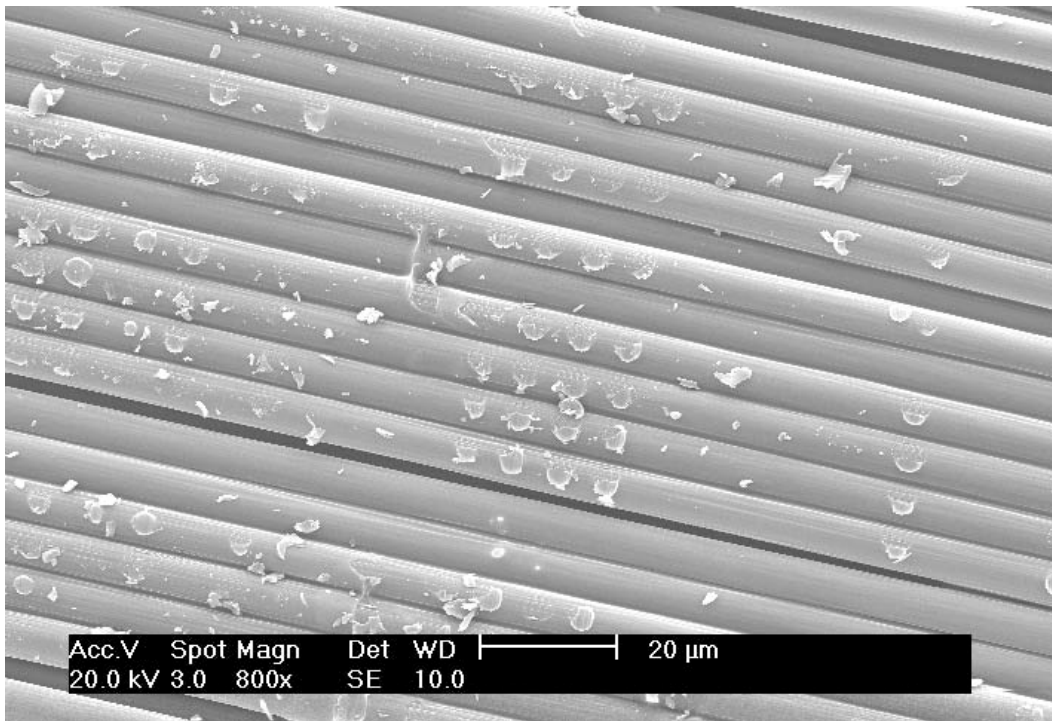


Essai 4 : $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1\text{ h}$, $Q_{\text{H}_2\text{O}} = 325\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$, $\sigma_{t\text{ fibre}} = 3\,447\text{ MPa}$

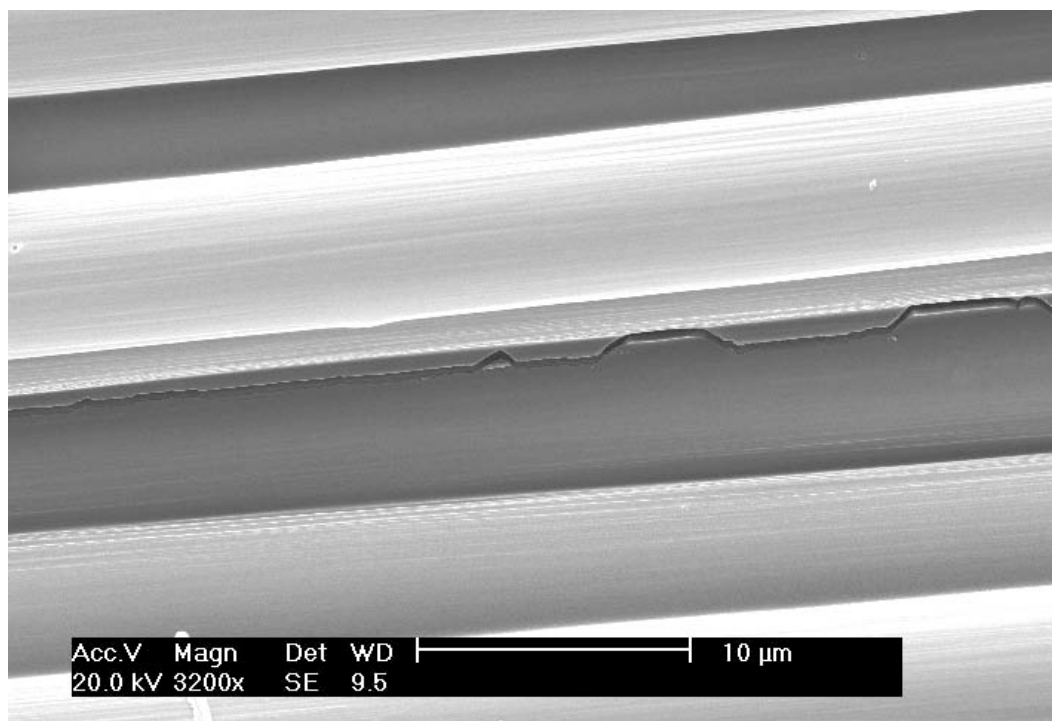
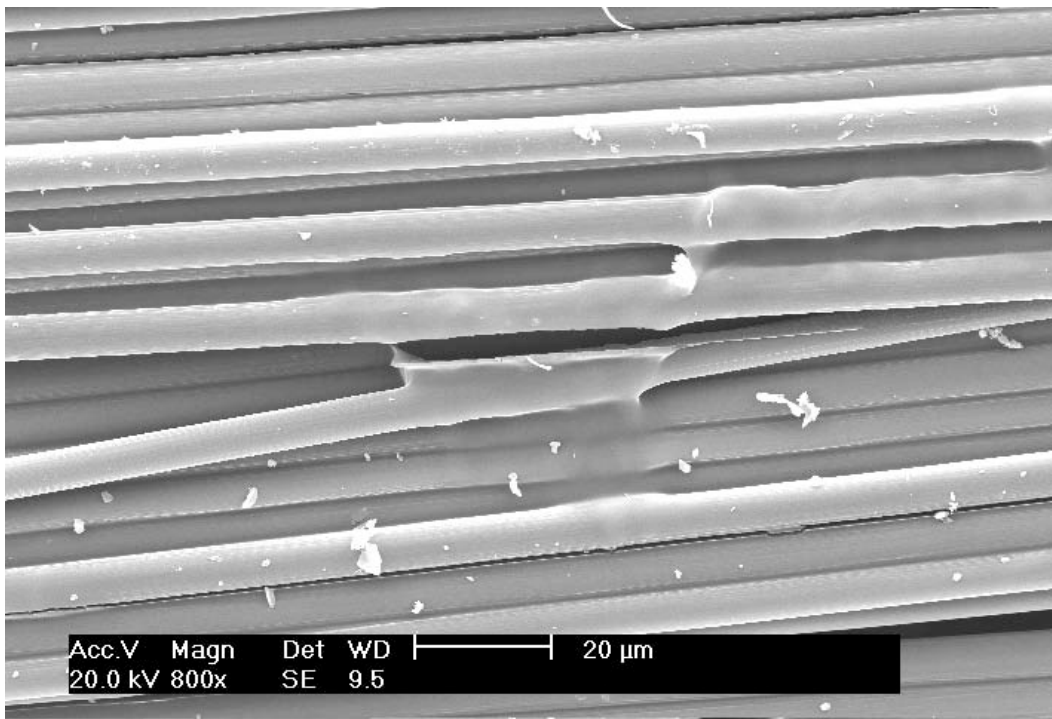


B.3.3 - Fibres issues des traitements des composites SR1710

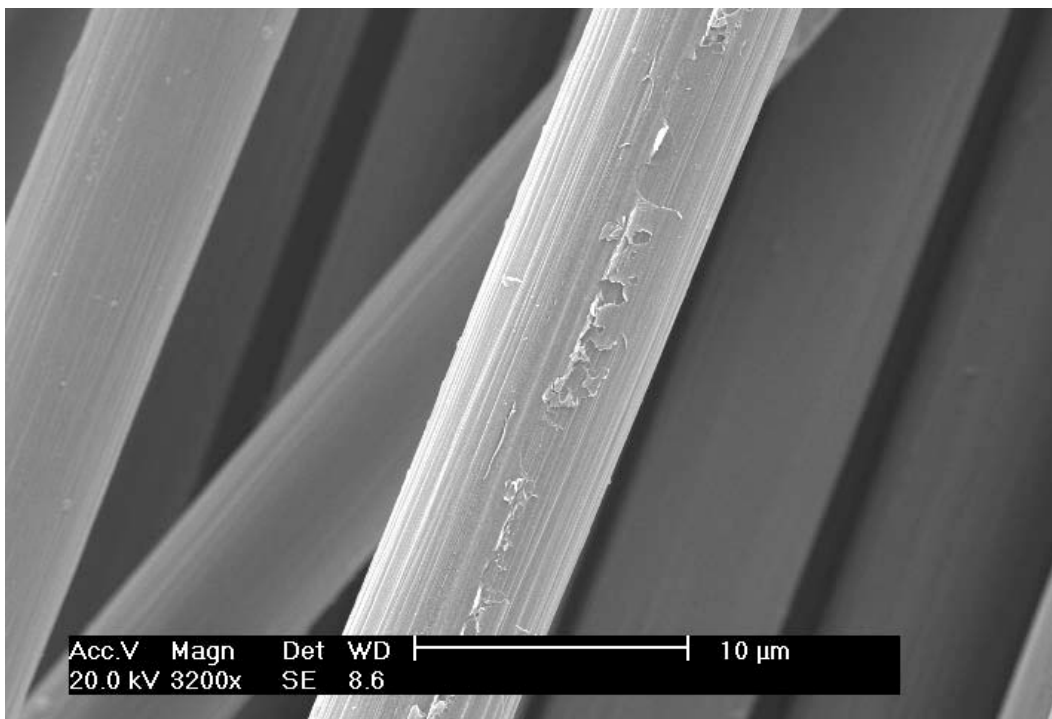
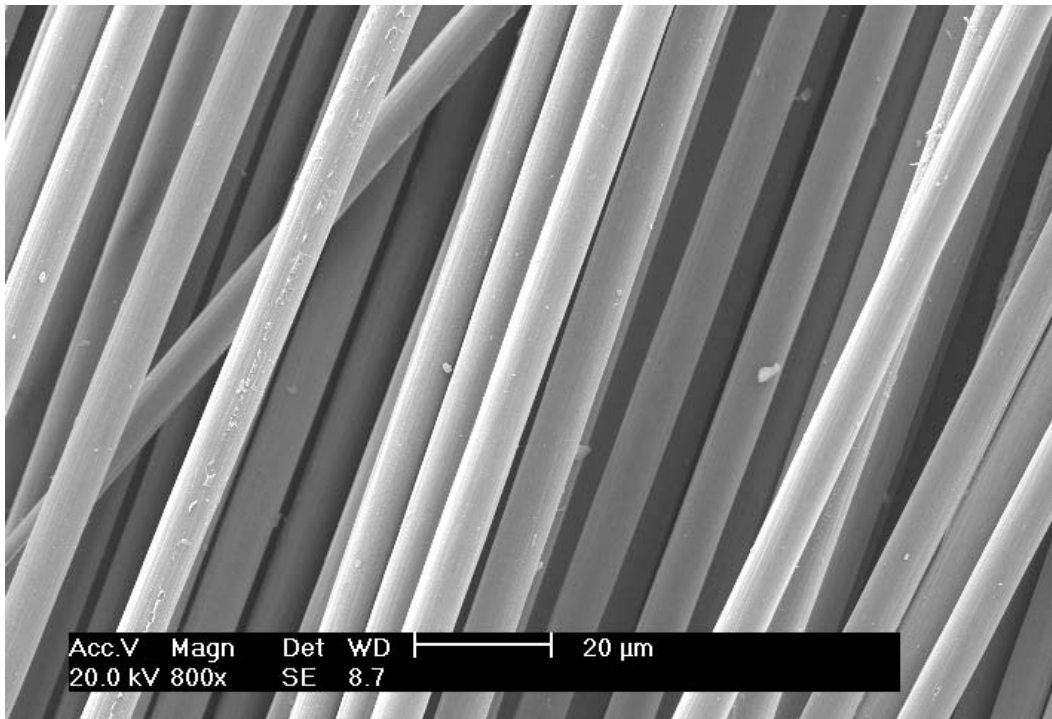
Essai 1 : $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1\text{ h}$, $Q_{\text{H}_2\text{O}} = 175\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$, $\sigma_{\text{fibre}} = 3\,566\text{ MPa}$



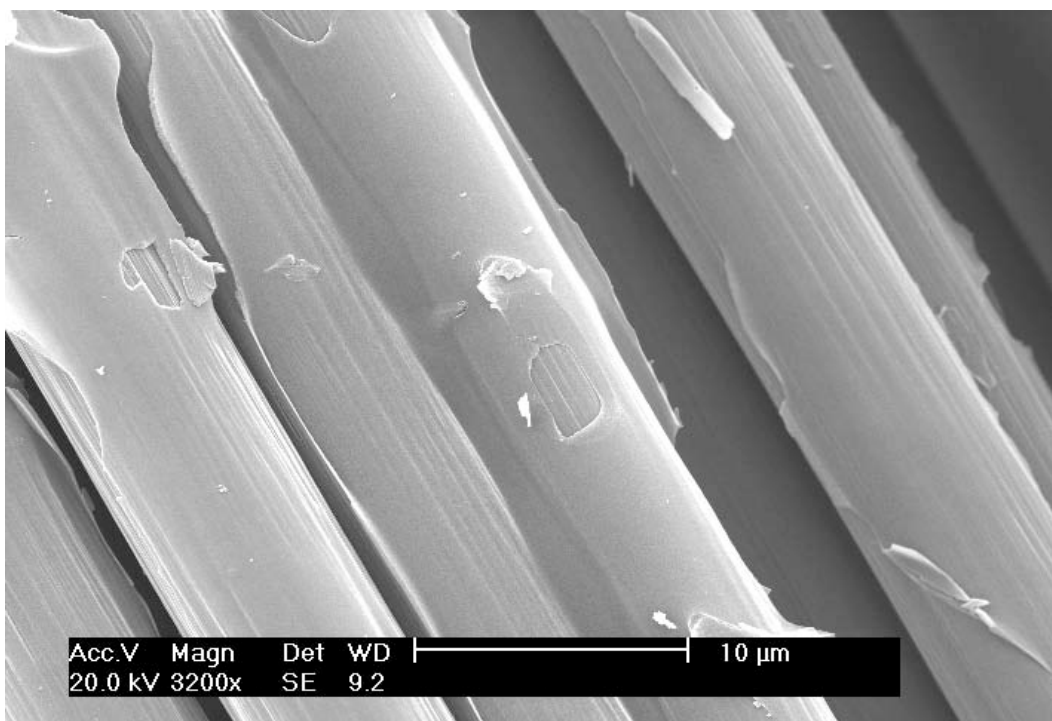
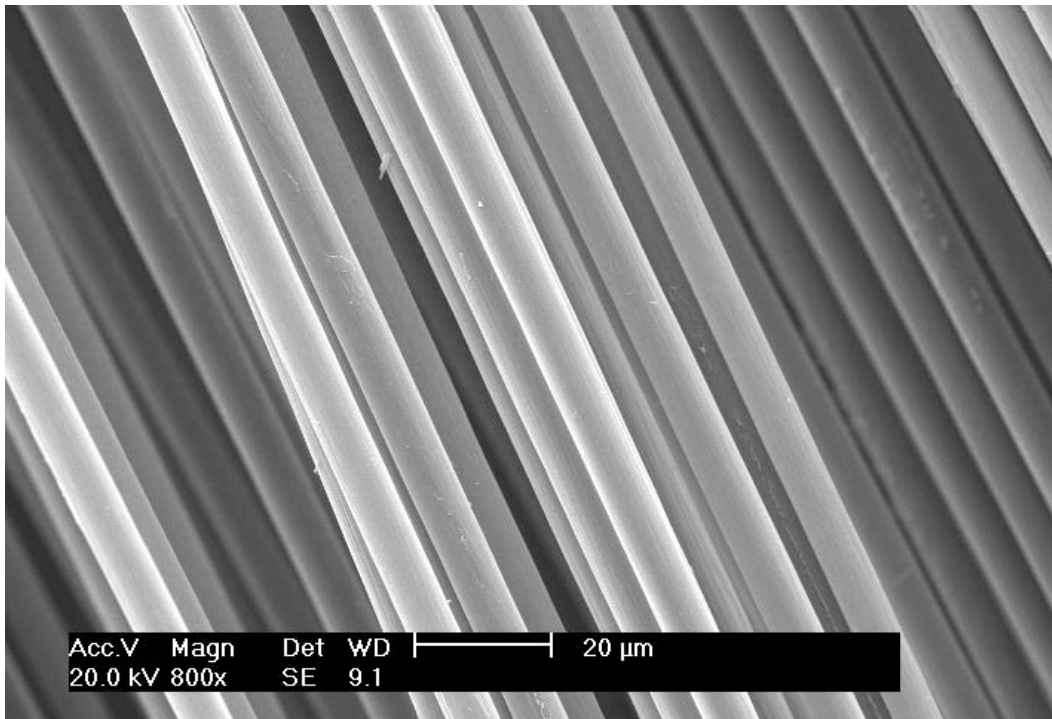
Essai 2 : $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 2\text{ h}$, $Q_{\text{H}_2\text{O}} = 325\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$, $\sigma_{t\text{ fibre}} = 3\text{ 652 MPa}$



Essai 3 : $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 2\text{ h}$, $Q_{\text{H}_2\text{O}} = 175\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$, $\sigma_{t\text{ fibre}} = 3\ 612\text{ MPa}$

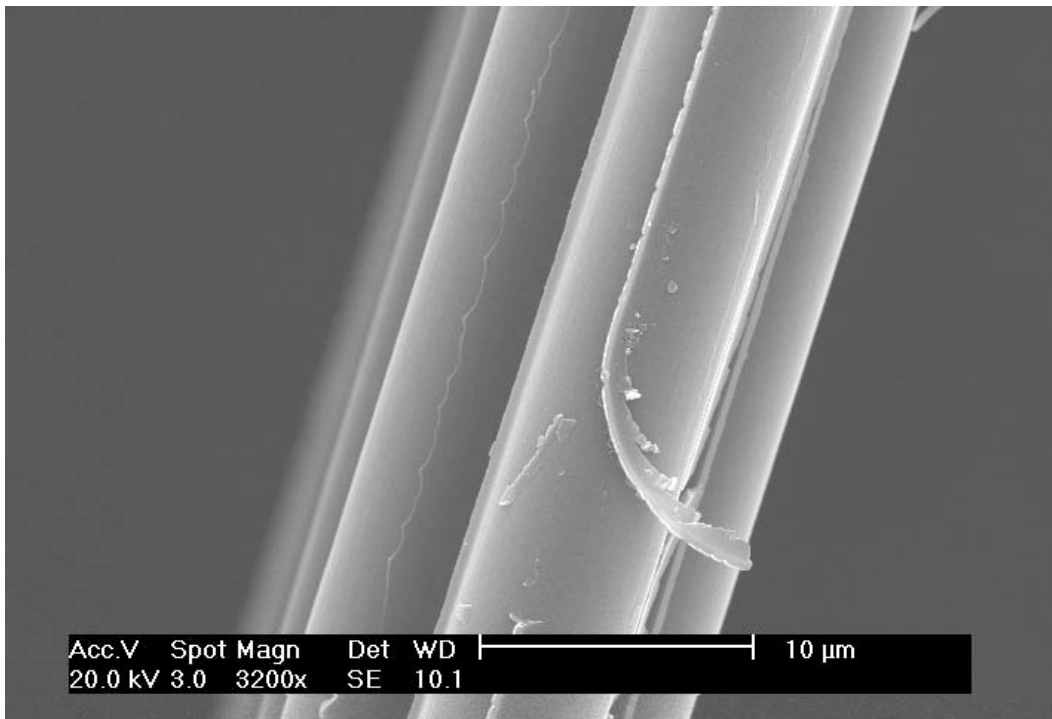
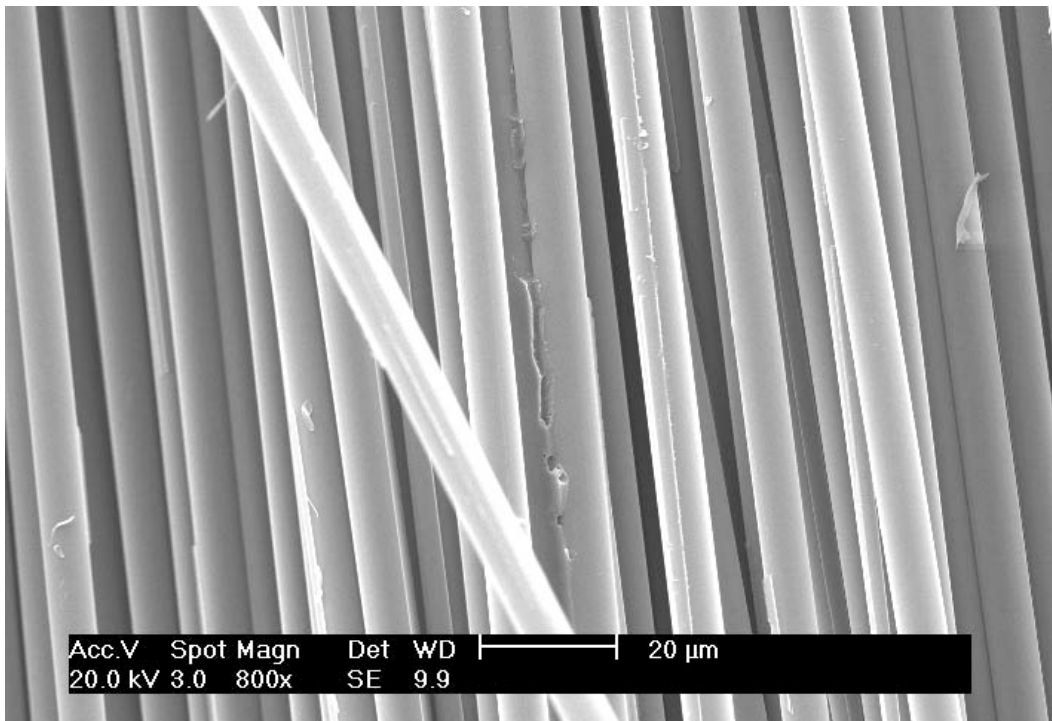


Essai 4 : $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1\text{ h}$, $Q_{\text{H}_2\text{O}} = 325\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$, $\sigma_{t\text{ fibre}} = 3\,377\text{ MPa}$

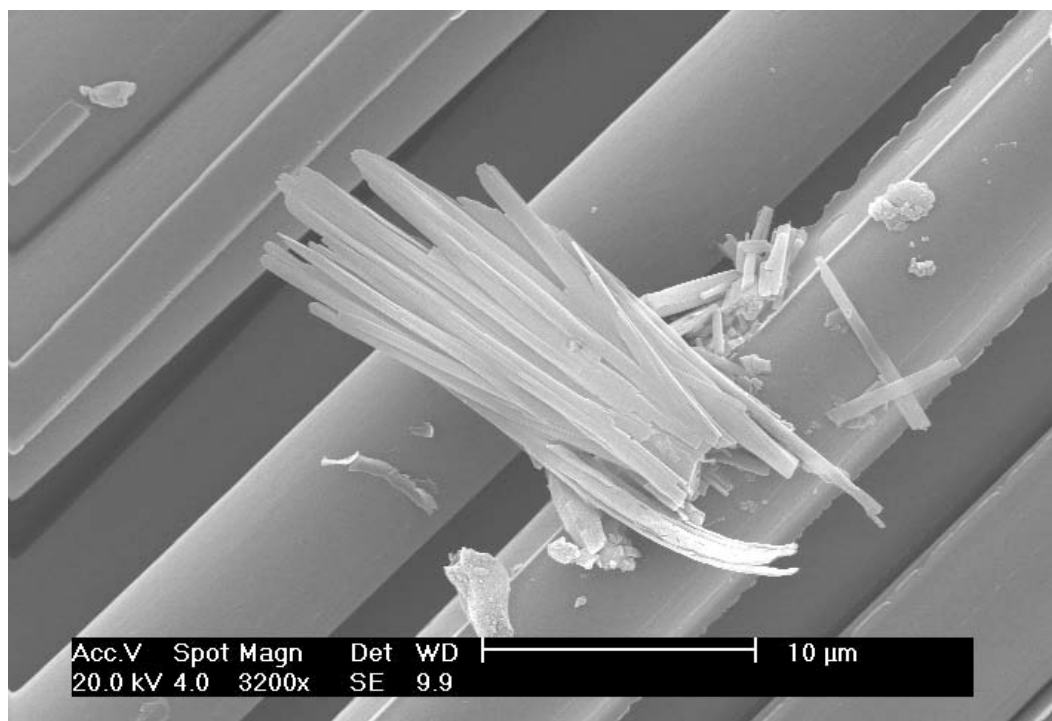
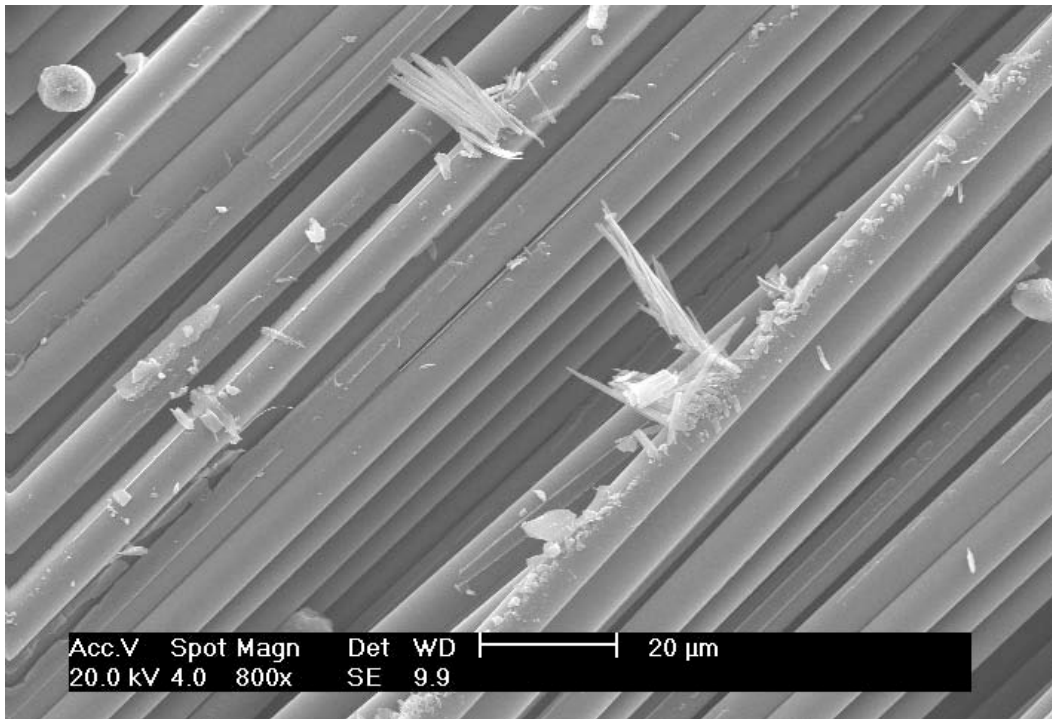


B.3.4 - Fibres issues des traitements des composites Sikadur 30 (fibre de carbone T700)

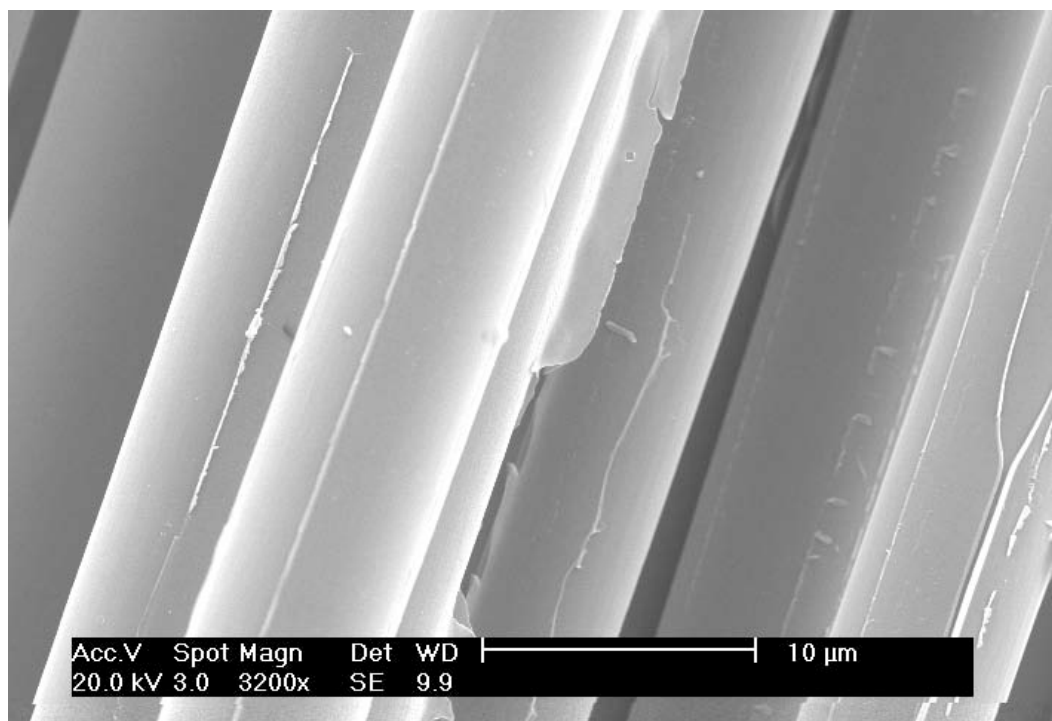
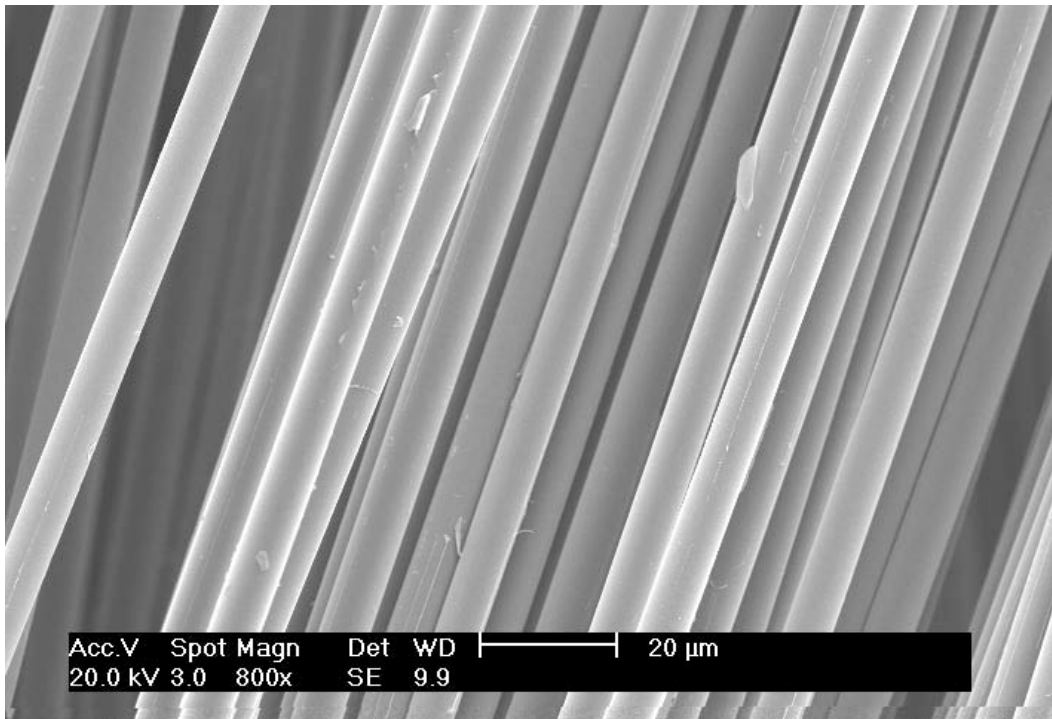
Essai 1 : $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1\text{ h}$, $Q_{\text{H}_2\text{O}} = 60\text{ g.h}^{-1}$, $\sigma_{t\text{ fibre}} = 4\ 186\text{ MPa}$



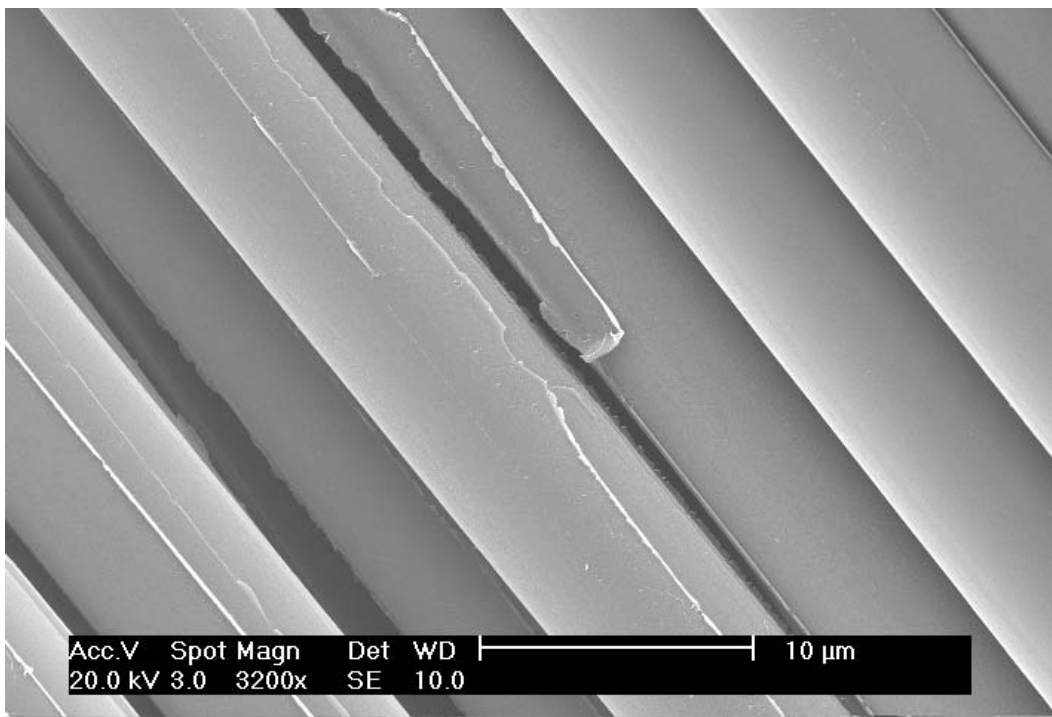
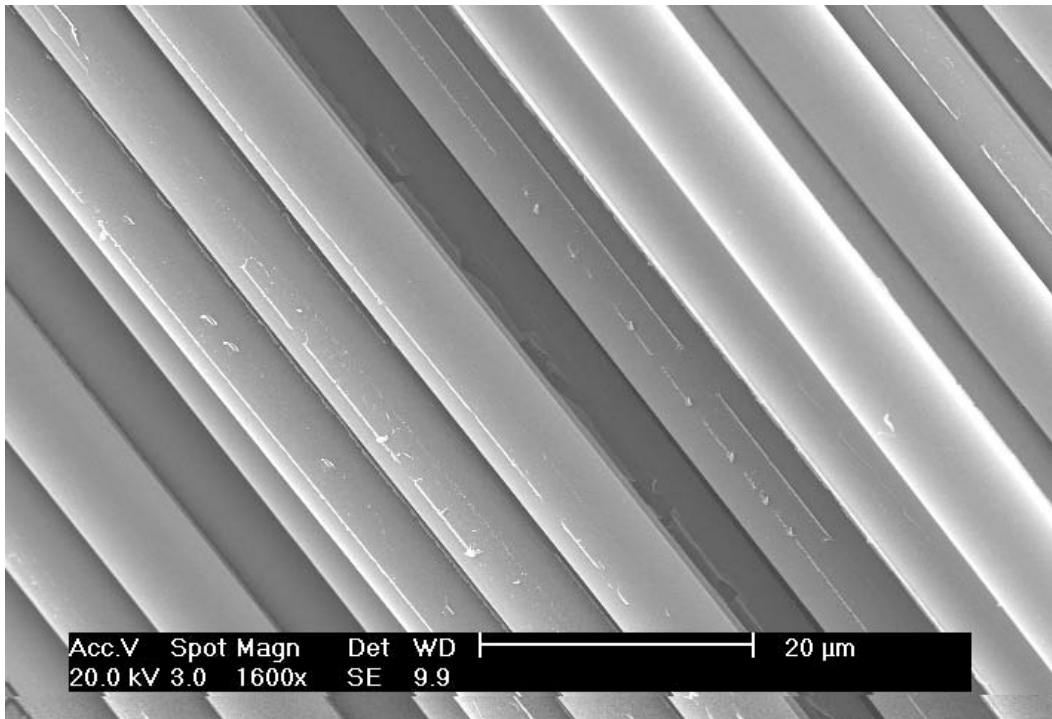
Essai 2 : $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 2\text{ h}$, $Q_{\text{H}_2\text{O}} = 90\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$, $\sigma_{\text{fibre}} = 3\,957\text{ MPa}$



Essai 3 : $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 2\text{ h}$, $Q_{\text{H}_2\text{O}} = 60\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$, $\sigma_{t\text{ fibre}} = 3\ 451\text{ MPa}$

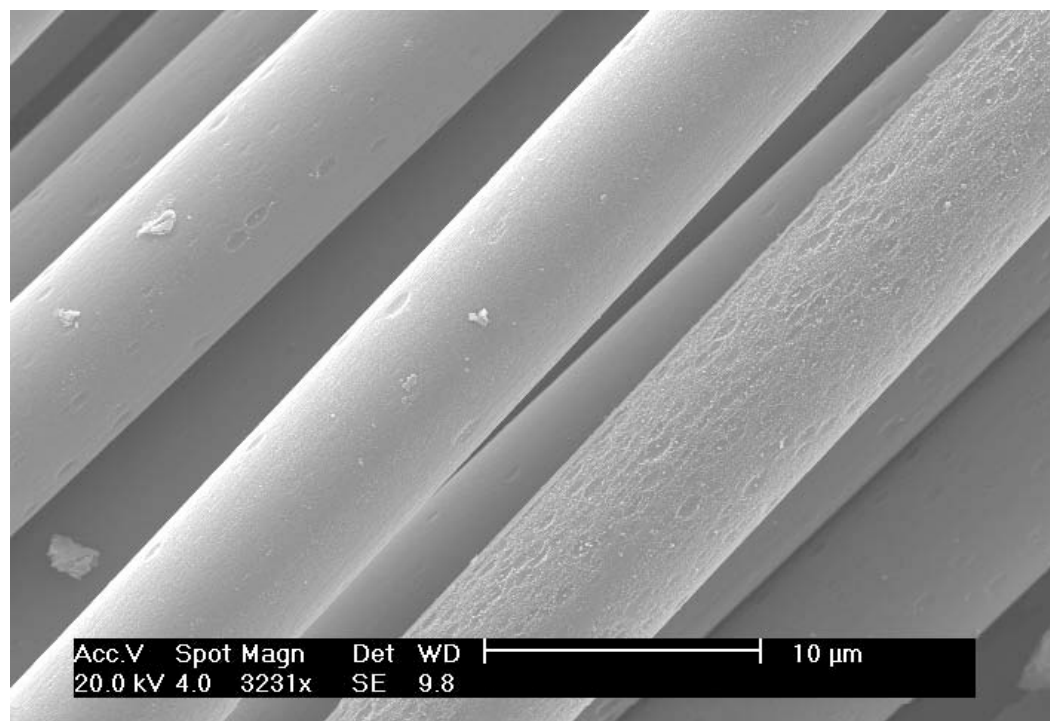
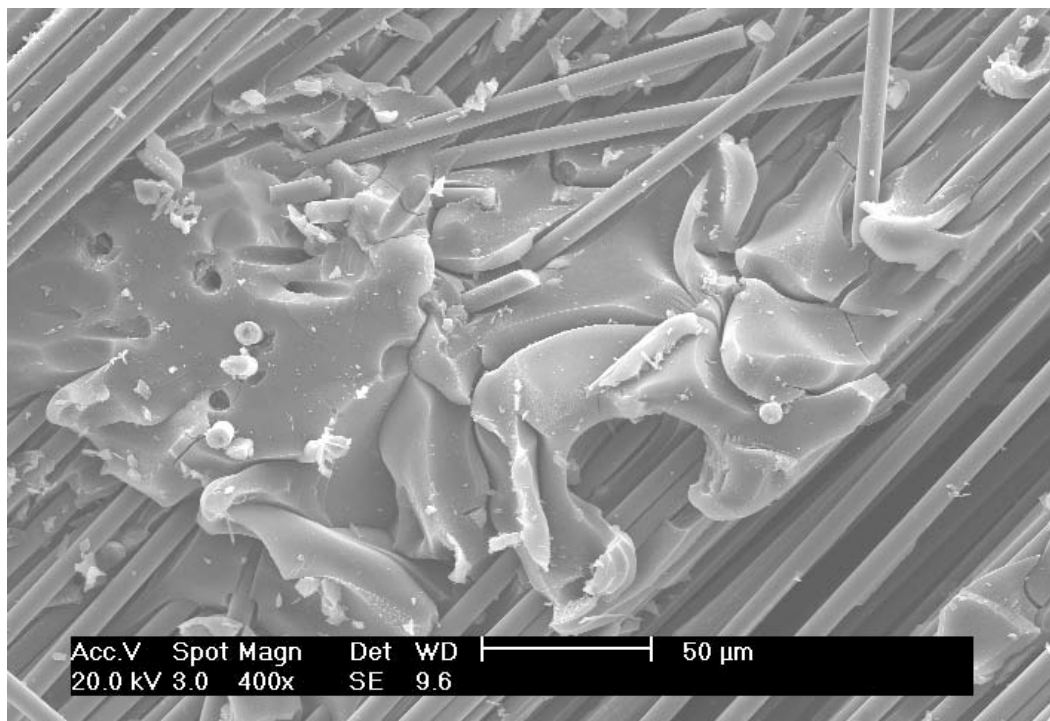


Essai 4 : $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1\text{ h}$, $Q_{\text{H}_2\text{O}} = 90\text{ g.h}^{-1}$, $\sigma_{\text{t fibre}} = 3\text{ 657 MPa}$



B.3.5 - Fibres issues des traitements des composites PPS

Essai 3 : $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 2\text{ h}$, $Q_{\text{H}_2\text{O}} = 60\text{ g.h}^{-1}$



Annexe C - Expression de $f(\alpha)$ des modèles cinétiques des réactions d'état solide utilisés dans la méthode IKP

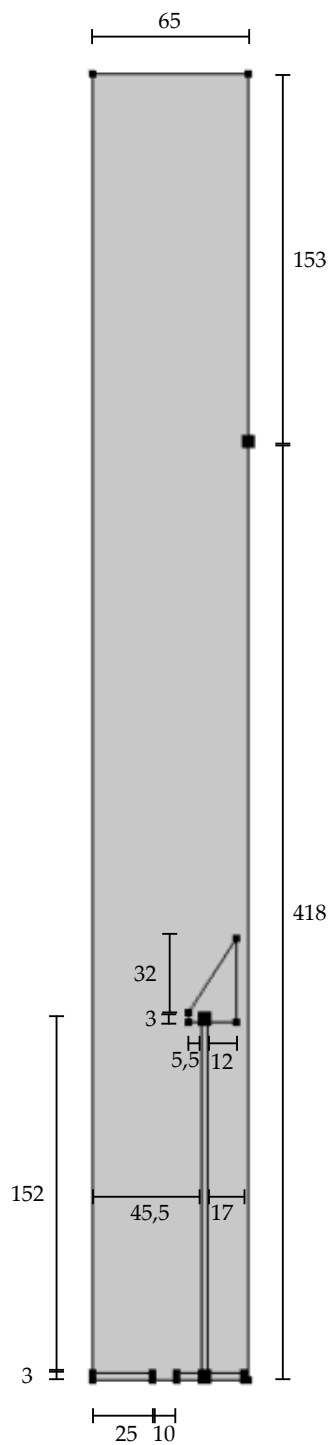
Symbole	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$	Dénomination	Mécanisme
S1	$4[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}(1-\alpha)$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$		Nucléation et croissance des nucléus $n=1/4$
S2	$3[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}(1-\alpha)$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	Équation d'Avrami-Erofeev	Croissance des nucléus en 3-D $n=1/3$
S3	$2[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}(1-\alpha)$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$		Croissance des nucléus en 2-D $n=1/2$
S4	$(3/2)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}(1-\alpha)$	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$		Nucléation et croissance des nucléus $n=2/3$
S5	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$	Nucléation aléatoire d'1er ordre	Loi de désintégration uni-moléculaire $n=1$
S6	1	α	Réaction d'interphase (1er ordre, symétrie plane)	Réaction d'interphase en 1-D, $n=1$
S7	$(1-\alpha)^{1/2}$	$2[1-(1-\alpha)^{1/2}]$	Symétrie cylindrique	Réaction d'interphase en 2-D, $n=1/2$
S8	$(1-\alpha)^{2/3}$	$3[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	Symétrie sphérique	Réaction d'interphase en 3-D, $n=1/3$
S9	$(1/2)\alpha^{-1}$	α^2		Diffusion en 1-D, symétrie plane
S10	$-1/\ln(1-\alpha)$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$	Loi de diffusion	Diffusion en 2-D, symétrie cylindrique
S11	$1/[(1-\alpha)^{1/3}-1]$	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$		Diffusion en 3-D, Ginstling-Brounstein
S12	$(3/2)(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$		Diffusion en 3-D, équation de Jander
S13	$4(1-\alpha)^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$	Fonction de puissance	$n=1/4$
S14	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$		$n=1/3$
S15	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$		$n=1/2$
S16	$(3/2)(1-\alpha)^{1/3}$	$\alpha^{2/3}$		$n=2/3$
S17	$(1/2)/(1-\alpha)$	$1-(1-\alpha)^2$		Réaction d'ordre
S18	$(1/3)/(1-\alpha)^2$	$1-(1-\alpha)^3$	Réaction d'ordre	Troisième ordre

Annexe D - Valeurs moyennes de S_j pour les 18 fonctions d'avancement en pyrolyse et en vapo-thermolyse

	\bar{s}_1	\bar{s}_2	\bar{s}_3	\bar{s}_4	\bar{s}_5	\bar{s}_6	\bar{s}_7	\bar{s}_8	\bar{s}_9	\bar{s}_{10}	\bar{s}_{11}	\bar{s}_{12}	\bar{s}_{13}	\bar{s}_{14}	\bar{s}_{15}	\bar{s}_{16}	\bar{s}_{17}	\bar{s}_{18}	
Composite RTM6																			
Pyro	0.017	0.012	0.009	0.007	0.006	0.018	0.009	0.007	0.011	0.009	0.026	0.063	0.048	0.033	0.013	0.015	0.013	0.026	
Vapo	0.064	0.045	0.027	0.018	0.009	0.052	0.023	0.017	0.037	0.047	0.131	0.178	0.135	0.093	0.052	0.064	0.039	0.152	
Composite SR1710																			
Pyro	0.011	0.008	0.007	0.007	0.008	0.011	0.007	0.007	0.007	0.005	0.021	0.040	0.030	0.020	0.038	0.206	0.009	0.020	
Vapo	0.011	0.008	0.007	0.007	0.008	0.011	0.007	0.007	0.007	0.005	0.018	0.040	0.030	0.020	0.037	0.189	0.008	0.016	
Composite M21																			
Pyro	0.0030	0.0021	0.0027	0.0033	0.0037	0.0015	0.0025	0.0029	0.0090	0.0214	0.0758	0.0065	0.0041	0.0024	0.0034	0.0038	0.0027	0.0996	
Vapo	0.0027	0.0024	0.0027	0.0029	0.0030	0.0021	0.0025	0.0027	0.0102	0.0223	0.0743	0.0046	0.0032	0.0025	0.0036	0.0045	0.0032	0.1011	
Composite Pi-Preg																			
Pyro	0.008	0.006	0.006	0.006	0.007	0.011	0.006	0.006	0.006	0.004	0.016	0.043	0.032	0.021	0.107	0.403	0.008	0.015	
Vapo	0.010	0.009	0.008	0.008	0.009	0.011	0.008	0.008	0.008	0.007	0.017	0.038	0.028	0.019	0.073	0.272	0.009	0.015	

Annexe E - Configurations des paramètres de modélisation

E.1 - Configuration des paramètres du modèle du pilote en régime stationnaire



Géométrie (symétrie axiale) du four pilote en 2D (mm)

Propriétés de la vapeur d'eau :

Pression absolue $P_A = P + 1 \text{ atm}$

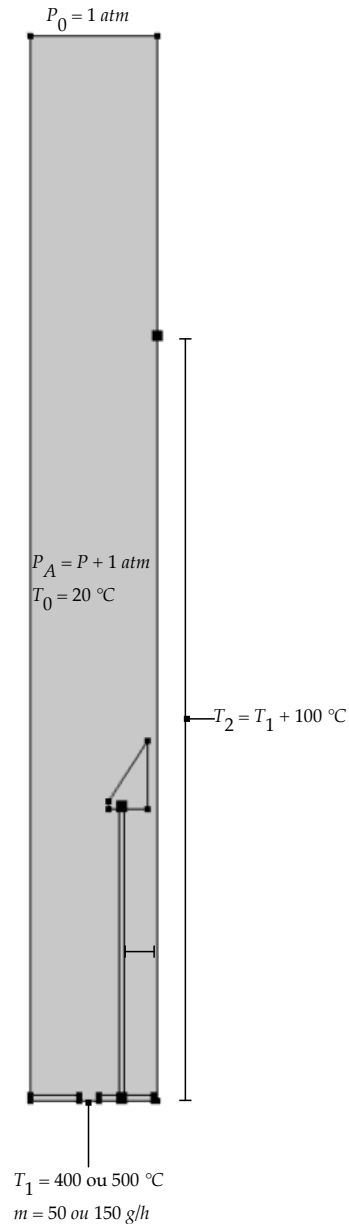
Débit massique normal $m = 50$ ou 150 g.h^{-1}

Pression à la sortie du four $P_0 = 1 \text{ atm}$

Température initiale $T_0 = 20 \text{ °C}$

Température de la vapeur d'eau à l'entrée du four $T_1 = 400$ ou 500 °C

Température des résistances chauffantes $T_2 = T_1 + 100 \text{ °C}$

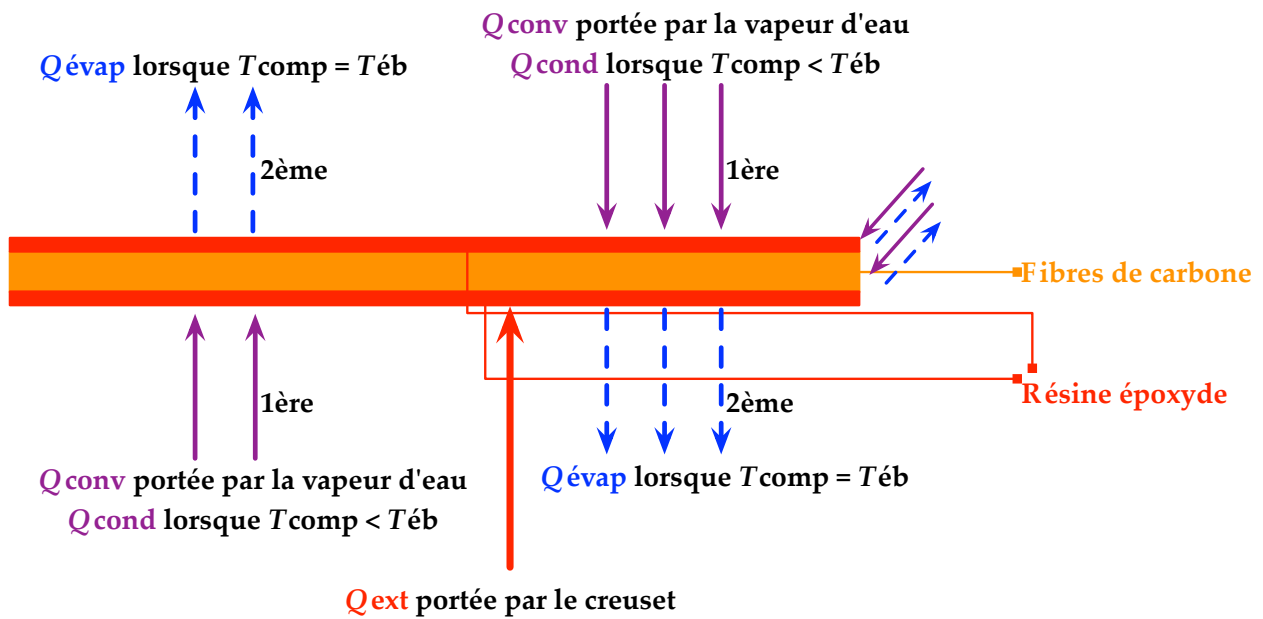
**Refroidissement par convection forcée :**

Longueur de la plaque virtuelle $L : 0,6 \text{ m}$

Vitesse du fluide externe $V_{\text{ext}} = 0,5 \text{ m.s}^{-1}$ (fluide externe = l'air à 20 °C et 1 atm)

E.2 - Configuration des paramètres du modèle de la dégradation d'un CFRP

$C_{p \text{ fib}} = 710 \text{ J.kg}^{-1}.K^{-1}$	Capacité calorifique massique à pression constante de la fibre de carbone
$\rho_{\text{fib}} = 1\,800 \text{ kg.m}^{-3}$	Masse volumique de la fibre de carbone
$k_{\text{fib}} = 10 \text{ W.m}^{-1}.K^{-1}$	Conductivité thermique de la fibre de carbone
$C_{p \text{ rés}} = 2\,000 \text{ J.kg}^{-1}.K^{-1}$	Capacité calorifique massique à pression constante de la résine
$\rho_{\text{rés}} = 1\,140 \text{ kg.m}^{-3}$	Masse volumique de la résine
$k_{\text{rés}} = 0,2 \text{ W.m}^{-1}.K^{-1}$	Conductivité thermique de la résine
$h = 8 \text{ W.m}^2.K^{-1}$	Coefficient de transfert de chaleur de la vapeur d'eau
$T_{\infty} = 773,15 \text{ K}$	Température de la vapeur d'eau surchauffée
$k_{\text{paroi}} = 0,075 \text{ W.m}^{-1}.K^{-1}$	Conductivité thermique de la paroi du creuset
$e = 2,5 \text{ mm}$	Épaisseur de la paroi du creuset
$T_{\text{ext}} = 673,15 \text{ K}$	Température de la paroi externe du creuset
$Q_w = 2257 \text{ kJ.kg}^{-1}$	Chaleur latente de vaporisation de l'eau
$\beta_v = 3,87.10^{-8} \text{ kg.m}^{-2}.s.Pa$	Coefficient de transfert de masse de la vapeur d'eau
$T = 293,15 \text{ K}$	Température initiale du composite



Flux de chaleur entrants et sortants du système (plaque composite)

Annexe F - Fractiles de la loi de Fisher-Snedecor (F) (extrait). P = 0,95

$v_1 \backslash v_2$	1	2	3	4	5	6	7	8	10	12	20	40	60	·
1	161	200	216	225	230	234	237	239	242	244	248	251	252	254
2	18.5	19.0	19.2	19.2	19.3	19.3	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.5	19.5	19.5
3	10.1	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.79	8.74	8.66	8.59	8.57	8.53
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	5.96	5.91	5.80	5.72	5.69	5.63
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.74	4.68	4.56	4.46	4.43	4.37
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.06	4.00	3.87	3.77	3.74	3.67
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.64	3.57	3.44	3.34	3.30	3.23
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.35	3.28	3.15	3.04	3.01	2.93
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.14	3.07	2.94	2.83	2.79	2.71
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	2.98	2.91	2.77	2.66	2.62	2.54
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.85	2.79	2.65	2.53	2.49	2.40
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.75	2.69	2.54	2.43	2.38	2.30
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.67	2.60	2.46	2.34	2.30	2.21
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.60	2.53	2.39	2.27	2.22	2.13
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.54	2.48	2.33	2.20	2.16	2.07
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.38	2.31	2.16	2.03	1.98	1.88
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.35	2.28	2.12	1.99	1.95	1.84
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.16	2.09	1.93	1.79	1.74	1.62
100	3.94	3.09	2.70	2.46	2.31	2.19	2.10	2.03	1.93	1.85	1.68	1.52	1.45	1.28
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.83	1.75	1.57	1.39	1.32	1.00

v_1 : degrés de liberté du numérateur (inter-groupe)

v_2 : degrés de liberté du dénominateur (intra-groupe)

Annexe G - Terminologie spécifique dans le domaine des plans d'expériences

Degré de liberté Nombre de valeurs qui peuvent être fixées librement pour spécifier un système.

Facteur La variable qui influe sur une réponse.

Facteur interne Un facteur contrôlable par l'opérateur.

Facteur catégorique Un facteur dont les valeurs sont fixées et ne sont pas forcément numériques.

Facteur continu Un facteur dont les valeurs sont représentées par des nombres continus.

Hypothèse nulle Hypothèse que l'on doit rejeter ou ne pas rejeter (accepter) à l'issue du test.

Niveau L'une des valeurs d'un des facteurs dans un plan d'expériences.

Réponse La grandeur d'intérêt.

Seuil de signification Valeur du risque de première espèce lorsque l'hypothèse nulle est une hypothèse simple. Valeur maximale du risque de première espèce lorsque l'hypothèse nulle est une hypothèse composite.

Statistique t La variable auxiliaire t .

Table (d'expériences) Un tableau dans lequel chaque ligne correspond à un essai expérimental indiquant les niveaux que doivent prendre les facteurs étudiés.

Table orthogonale Une table d'expériences est orthogonale par rapport à un modèle si tous les éléments de ce modèle sont orthogonaux dans cette table d'expériences. Deux facteurs sont orthogonaux dans une table d'expériences, si tous les couples de niveaux de ces facteurs existent et sont en nombre identique.

Test F Test où la statistique utilisée suit une loi de F lorsque l'hypothèse nulle est vraie. Il intervient notamment dans les problèmes suivants : test de l'égalité des variances de deux lois normales, à partir des variances estimées sur deux échantillons indépendants ; test intervenant dans l'analyse de la variance.

Valeur critique Dans un test d'hypothèse, valeur qui sert de limite et à laquelle on compare celle observée sur l'échantillon afin de déterminer si l'on doit rejeter ou non l'hypothèse.

Valeur F La variable auxiliaire F d'un modèle, $F = \text{Moyenne des carrés de la régression} / \text{Moyenne des carrés des résidus du modèle}$.

Valeur p Dans un test statistique, la valeur p (ou la probabilité critique) est la probabilité d'obtenir la même valeur (ou une valeur encore plus extrême) du test si l'hypothèse nulle était vraie. Si cette valeur p est inférieure à la valeur du seuil préalablement défini (traditionnellement 5% ou 1%), on rejette l'hypothèse nulle.

Valorisation de déchets composites à matrices polymériques renforcées de fibres de carbone par un procédé de vapo-thermolyse

Résumé

Le composite à matrices polymériques renforcées de fibres de carbone (CFRP) est un matériau précieux en raison de ses excellentes propriétés mécaniques, légèreté et durabilité. Un gain important d'efficacité et une réduction des émissions de carbone peuvent être obtenus en remplaçant les pièces métalliques par les CFRPs dans l'industrie du transport. Toutefois, le recyclage de déchets CFRP est problématique, car le renfort de fibres de carbone est

chimiquement lié à la matrice de résine réticulée. Néanmoins, la réutilisation de fibres de carbone couteuses rend le recyclage des CFRPs potentiellement viable en termes d'économie. Dans notre laboratoire, une étude multi-échelle d'un procédé de vapo-thermolyse a été réalisée, dont l'objectif est de séparer les fibres de carbone de matrices polymériques en utilisant la vapeur d'eau surchauffée. Afin d'obtenir une meilleure compréhension du comportement de dégradation thermique des matériaux CFRP, de nombreuses analyses thermiques ainsi que les caractérisations physico-chimiques ont été effectuées sur différentes fibres de carbone, résines polymériques (époxyde ou polyphénylène sulfide) et les composites correspondants. Une étude cinétique a été également abordée. Les plans d'expériences réalisées à l'échelle pilote dans un réacteur sophistiqué permettent de déterminer les conditions expérimentales optimales du procédé semi-industriel. Les fibres de carbone récupérées à partir de conditions optimisées apparaissent propres, sans résine et conservent plus de 90% de leur résistance à la traction d'origine. Les phases gazeuse et liquide émises ont également été quantitativement analysées. La modélisation de l'écoulement et des transferts thermiques du réacteur ainsi que la simulation de la dégradation de matrices polymériques montrent les résultats comparables avec les observations expérimentales. L'analyse du cycle de vie indique que le recyclage des CFRPs peut être favorable pour l'environnement par rapport au scénario de mise en décharge.

Mot clés : déchet composite, matrice polymérique, fibre de carbone, valorisation, vapo-thermolyse, plan d'expériences

Abstract

Carbon fiber reinforced polymer-matrix composite (CFRP) is a highly valued material because of its exceptional strength, rigidity, light weight and durability. Significant fuel efficiency gains and carbon emission reduction can be obtained by replacing metal parts in automotive components with CFRPs. However, the recycling of CFRP waste is problematic because the reinforcement (carbon fiber) is chemically bonded to the cross-linked matrix resin. Nevertheless, the reuse of expensive carbon fibers makes the recycling a potentially economically viable option. A thermal process to separate carbon fibers from polymer matrix by using superheated steam has been studied in our laboratory at both bench and pilot scale. In order to understand the thermal degradation behavior of the CFRP materials, the thermal analyses along with the physicochemical characterizations of various carbon fibers, polymer resins (epoxy or polyphenylene sulfide) as well as the corresponding composites have been carried out. A kinetic study has also been conducted. The experimental design performed in a sophisticated pilot reactor helps to determine the optimal experimental conditions of the process in a semi-industrial scale. Reclaimed carbon fibers from optimized steam-thermolysis appear resin free and exhibit over 90% of their original tensile strength. The gas and liquid phases emitted from the process have also been analyzed quantitatively. The flow modeling of the reactor and the simulation of the polymer thermal degradation are in close agreement with the experimental observations. The life cycle assessment shows that the CFRP recycling can be environmentally beneficial compared to the disposal scenario.

Key words : composite waste, polymer matrix, carbon fibre, recycling, steam-thermolysis, experimental design

Sheng Yin YE

Courriel : shengyin.ye@mines-albi.fr

Établissement : Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Laboratoire : Centre de Recherche d'Albi en génie des Procédés des Solides Divisés, de l'Énergie et de l'Environnement (RAPSODEE)

École Doctorale : Mécanique, Énergétique, Génie civil et Procédés (MEGeP)