

# Interaction microstructure/propriétés dans un matériau composite à fibres de carbone recyclées

A. Gillet<sup>a</sup>, O. Mantoux<sup>a</sup>

a. I2M – Université de Bordeaux 15 rue Naudet 33175 Gradignan – 05 56 84 79 79

## Résumé :

*Il existe aujourd'hui plusieurs techniques de séparation fibres / matrice pour recycler les fibres de carbone issues de matériaux composites. Les techniques les plus efficaces permettent d'obtenir des fibres de carbone de 2<sup>o</sup> génération avec une très faible perte de propriété.*

*Le réalignement des fibres recyclées s'avère un point clé dans l'obtention de nouveaux matériaux composites utilisables pour des applications structurales à forte valeur ajoutée. Dans le but d'optimiser le procédé de remise en forme, et aussi de définir une stratégie de tri des déchets, un modèle simple est proposé pour déterminer l'influence des principaux paramètres microstructuraux sur les propriétés d'un composite à fibres discontinues et alignées.*

## Abstract :

*Today there are several techniques for separating fiber / matrix to recycle carbon fibers from composite materials. The most effective techniques allow to obtain 2nd generation carbon fibers with very little loss of property.*

*Realignment of recycled fiber is a key point in obtaining new composite materials used for structural applications with high added value. In order to optimize the re-manufacturing process, and also define a strategy for waste sorting, a simple model is proposed to determine the influence of key microstructural parameters on the properties of composite containing discontinuous and aligned fibers.*

**Mots clefs:** Recyclage, Composites, Fibres de carbone

## Introduction : le recyclage des composites à fibres de carbone, généralités

Le recyclage des fibres de carbone implique deux étapes distinctes. La première est le recyclage à proprement parler, qui consiste à séparer les constituants (renfort et matrice) du matériau. Une présentation exhaustive de ces techniques est proposée par [1], [2]. La longueur et l'arrangement des fibres récupérées dépendent de la taille des pièces mais aussi du procédé de recyclage et déterminent le type de semi produit qui pourra être obtenu.

La deuxième est la remise en forme, qui consiste à réaliser un semi produit à partir des fibres recyclées, qui pourra ensuite être imprégné pour constituer un composite de deuxième génération. Les fibres très courtes peuvent être utilisées avec des procédés d'injection. Les produits continus (tissus ou UD) peuvent être ré imprégnés [3],[4]. Les renforts longs et discontinus sont le plus souvent utilisés sous forme de mats de fibres avec résines TD ou TP [5]. Les fibres coupées orientées aléatoirement pourront être utilisées avec des procédés de type BMC ou SMC [6]. Les fibres discontinues orientées aléatoirement permettent d'obtenir des propriétés mécaniques intéressantes. Toutefois, les propriétés mécaniques les plus élevées seront obtenues avec des fibres alignées, afin de bénéficier de façon optimale des excellentes propriétés du carbone, et aussi augmenter la compacité de la préforme et donc atteindre des taux de renfort élevés [7].

Compte tenu de la faible taille du gisement, et des excellentes propriétés mécaniques des fibres de carbone, il importe que la voie de réutilisation permette une exploitation optimale de ces propriétés. Parmi les techniques de recyclage permettant de récupérer des fibres discontinues relativement longues, les plus performantes sont les méthodes thermiques et la solvolysse [1], [8].

### 1.1 Procédés thermiques de séparation fibre matrice

Les procédés de bain fluidisé et de pyrolyse sont décrits dans [1] et [8]. Ces procédés permettent d'éliminer la matrice en portant le composite à des températures allant 400 à 600 °C. Ces techniques imposent de broyer le déchet afin de favoriser les échanges thermiques. Il en résulte des fibres relativement courtes (30 mm maximum) et emmêlées [1],[9].

### 1.2 Procédé de séparation fibre matrice par solvolysse

La solvolysse consiste à dissoudre la résine par le biais d'un fluide à l'état super critique[10]. La température du fluide de l'ordre de 200 à 400 °C à une pression d'environ 200 bar. Comparé aux procédés thermiques, aucune préparation particulière des déchets n'est nécessaire. Il est donc possible de récupérer des fibres longues, car seules les dimensions des pièces traitées et du réacteur déterminent les longueurs des fibres. Il n'y a pas de brassage, ce qui permet de récupérer les fibres en l'état.

### 1.3 Remise en forme des fibres après séparation

A l'issue de l'opération de solvolysse, on récupère le carbone traité sous forme de découpes de tissus. Un procédé de défilage-réalignement a été développé à l'I2M-MPI, afin de traiter ces découpes de tissus et de les rendre utilisables avec des procédés de mise en œuvre classiques. Un prototype de machine a été réalisé et fait actuellement l'objet d'une dépose de brevet. Ce prototype permet de traiter des découpes de 200×500 mm<sup>2</sup>, et a une capacité de traitement de l'ordre de 3 kg/h. Trois fonctions sont réalisées (figure 1):

- 1- Défilage des découpes de tissus de carbone issues du réacteur.
- 2- Réaligner les fibres de carbone.
- 3- Former des bandes calibrées présentant une masse surfacique quasi uniforme.

Enfin, à l'issue de ces opérations, les bandes sont consolidées par poudrage thermoplastique afin de conserver leur arrangement lors des étapes de réalisation du composite. Les bandes obtenues ont une largeur de 50 mm et une masse surfacique de l'ordre de 600 g/m<sup>2</sup>.

Les premiers résultats sont encourageants, mais le moyen doit encore être fiabilisé sur les points suivants :

- Amélioration de la qualité du réalignement.
- Uniformisation de la densité surfacique de fibres de carbone.



FIG. 1 - Etapes du procédé de défilage réalignement

Toutefois, avant d'effectuer des améliorations, il convient de définir des objectifs. Pour cela, l'impact de ces paramètres sur les propriétés doit être évalué afin de juger de la pertinence d'une évolution du moyen. De plus, il nous faut d'ors et déjà tenir compte des spécificités du gisement. La diversité des sources d'approvisionnement implique une disparité en termes de nature et de dimensions des renforts recyclés. Compte tenu des volumes différents et de la difficulté d'effectuer un tri « parfait », il faut envisager la réalisation d'alliages de fibres de natures différentes. Ce papier vise à mettre en évidence certains paramètres influents sur les propriétés du composite de deuxième génération.



FIG. 2 - Exemple de bande obtenue après défilage/réalignement (fibres T300 3K)

## 2 Influence des paramètres de remise en forme

On considérera par la suite un matériau composite constitué d'un arrangement de mèches discontinues et alignées de longueur  $L$ . Le module longitudinal est prédit avec les relations de Halpin Tsai [11], qui prend en compte l'éclatement des renforts.

Si on considère que la contrainte à rupture du composite correspond au niveau de contrainte qui provoque la première rupture de fibre, la contrainte à rupture a la forme :

$$\sigma_{cu} = V_f \frac{\sigma_{fu}}{K} + (1 - V_f) \sigma'_{mu} \quad (1)$$

Où  $K$  est un coefficient de concentration de contrainte induite par la discontinuité des renforts.  $K$  est évalué avec le critical-zone model [12]. Dans une zone de longueur  $l_c$ , traversée par  $N$  fibres, on considère que seules les  $N_{eff}$  fibres traversant intégralement cette zone contribuent à transférer le chargement, alors que les  $(N - N_{eff})$  fibres qui s'interrompent dans cette zone sont inefficaces. Le paramètre  $l_c$  correspond à la longueur critique de transfert de charge [13]. Ce modèle sous-évalue la valeur réelle de  $K$ , car le chargement est supposé uniformément réparti sur les fibres efficaces. En réalité, les mèches immédiatement voisines des interruptions de fibres sont plus chargées que les mèches éloignées [14].

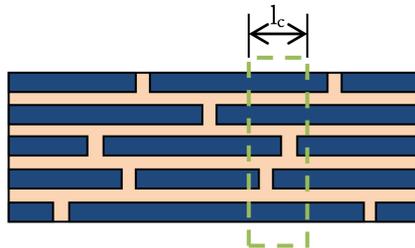


FIG. 3 - Critical zone in a discontinuous fiber composite

### 2.1 Effet de la dispersion de taux de renfort

Actuellement, la densité surfacique des bandes reste mal maîtrisée. Une simulation de dépose est mise en œuvre pour prédire cette variabilité. La position de chaque mèche de carbone suit une loi de distribution uniforme, et l'orientation une loi normale de moyenne nulle et d'écart type  $\Delta\theta$ . A l'issue de cette simulation, on effectue un comptage du nombre de mèches traversant une section droite (fig. 4), et on calcule le coefficient  $K$  avec le modèle de critical zone.

Un plan d'expérience non présenté ici a mis en évidence les points suivants :

- La dispersion d'orientation a peu d'influence sur la fluctuation de densité.
- L'utilisation de mèches élançées permet de réduire la dispersion. On obtient des variations de module longitudinal de  $\pm 7\%$  avec les fibres T300 3K et  $\pm 12\%$  avec T800 12K. En revanche, la variation du taux de renfort impliquera une diminution systématique des résistances pour T300 et T800 de respectivement 7% et 12%.

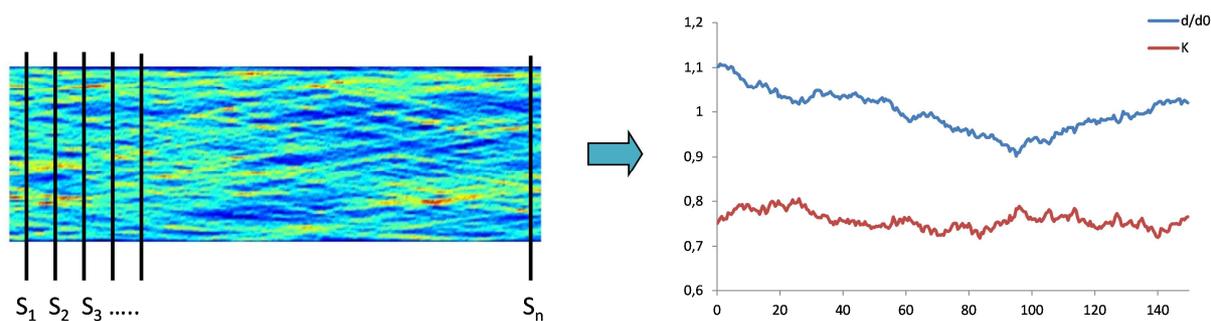


FIG. 4 – Simulation de dépôt de fibres

## 2.2 Effet de l'éclatement des renforts

Le diamètre équivalent des mèches est déterminé en supposant un unique renfort de section circulaire. Avec une longueur de 100 mm, on obtient des éclatements de 200 pour T300 3K et 100 pour T800 12K. Avec l'équation de Halpin Tsai, le module longitudinal est à 99% et 98% de la valeur nominale respectivement pour T300 et T800. Le comptage des fibres efficaces met en évidence l'intérêt d'utiliser des fibres de fort éclatement puisque le rapport  $N_{eff}/N$  est de l'ordre de 85% pour T300 3K et de seulement 55% pour T800 12K.

## 2.3 Effet du désalignement

Le composite est considéré comme un stratifié constitué de plis unidirectionnels [15] dont l'orientation suit une distribution gaussienne de moyenne nulle et d'écart type  $\Delta\theta$ . Une procédure Monte Carlo est mise en œuvre pour déterminer l'influence de  $\Delta\theta$  sur les propriétés longitudinales du composite.

Les propriétés longitudinales des plis sont évaluées avec un taux de renfort de 55%. Les effets du grammage et de l'éclatement des fibres évalués précédemment sont pris en compte. Les propriétés transverses des plis sont évaluées avec le modèle de Halpin Tsai et supposées identiques pour les deux types de plis. La figure 5 représente l'effet de la dispersion, caractérisée ici par  $\Delta\theta$ , sur la résistance longitudinale du composite. La tendance est identique pour le module.

Le calcul de résistance reste fiable pour des valeurs de dispersion faible, car on a un mode de rupture fibre (certaines fibres bien alignées sont surchargées car d'autres ne jouent pas leur rôle de renforcement), en revanche, pour des dispersions angulaires élevées, on a parfois des ruptures matricielles. Il faudrait alors prendre en compte la dégradation pour évaluer correctement la contrainte à rupture.

Avec un écart type de  $15^\circ$ , la résistance est diminuée de 32% et 24% pour respectivement T300 et T800. La diminution de module est de 17% pour les deux types de fibres. On voit en particulier que pour une dispersion élevée, les résistances mécaniques obtenues avec les deux types de fibres sont très proches (10% d'écart sur les valeurs moyennes pour 40% sur les résistances des fibres).

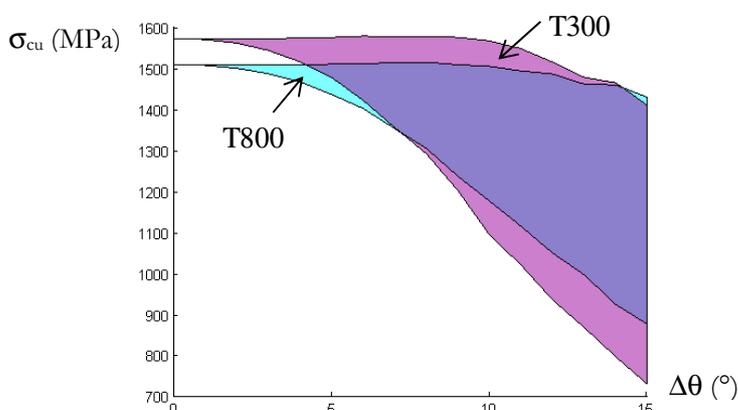


FIG. 5 - Evolution de la résistance axiale avec la dispersion angulaire

Enfin, nous comparons les résultats de simulations à des essais mécaniques. Des éprouvettes de traction ont été prélevées dans des plaques réalisées par compression (12 éprouvettes pour chaque matériau). Faute d'information sur la dispersion d'orientation des renforts, les simulations sont effectuées avec trois valeurs de  $\Delta\theta$  (fig. 6).

Les mesures semblent contradictoires avec les simulations car on obtient des raideurs élevées, ce qui suggère un alignement de bonne qualité. En revanche, la résistance mécanique est inférieure aux prédictions. On peut invoquer l'effet des porosités, non étudié ici ou encore une évaluation optimiste du coefficient de concentration de contraintes. Une autre explication serait le mode de rupture: le modèle utilisé ici est basé sur l'hypothèse que la rupture du composite est consécutive à la rupture des renforts. Cette hypothèse est peut être erronée, auquel cas la rupture serait lié au développement de fissures matricielles. Des observations complémentaires ainsi qu'une identification des paramètres du modèle s'avèrent nécessaires pour confirmer l'un des deux scénarii.

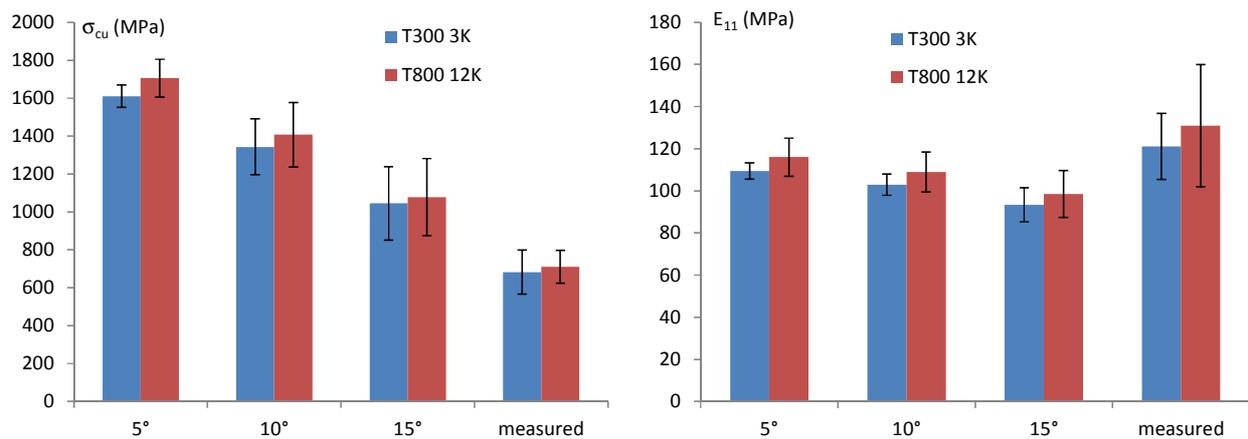


FIG. 6 - Comparaison simulation/essais: résistance longitudinale et module d'Young

### 3 Conclusion

L'utilisation de modèles simples a permis de mettre en évidence l'influence relative de divers paramètres sur les propriétés longitudinales d'un composite unidirectionnel à renforts discontinus (fig. 7). Il ressort de cette étude qu'il est possible de recouvrer un module longitudinal comparable à celui d'un composite neuf à la condition d'avoir des élancements élevés. On peut toutefois s'attendre à une dispersion plus importante liée d'une part aux défauts d'alignement des renforts, et d'autre part à la fluctuation de la densité de renforts au sein du matériau.

En revanche, le fait d'avoir des renforts discontinus induit des sur contraintes qui causent un abattement marqué de la résistance. Ces tendances sont confirmées pas les données expérimentales, qui mettent en évidence les limites des modèles utilisés.

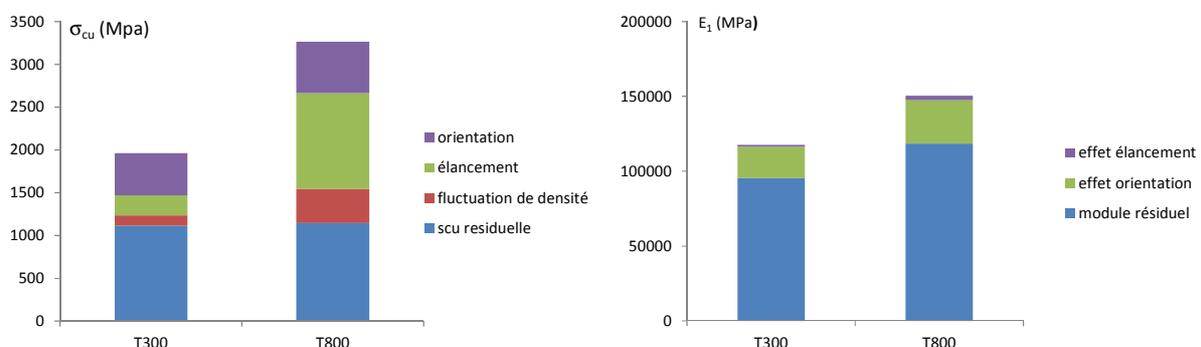


FIG 7 - Effet des différents paramètres sur la résistance et le module

Ces résultats constituent une aide pour définir les stratégies de tri de déchets, dans le but par exemple de garantir une continuité des performances mécaniques malgré un gisement variable.

## References

- [1] Soraia Pimenta, Silvestre T. Pinho “Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: Technology review and market outlook” *Waste Management* 31 (2011) 378–392
- [2] Yongxiang Yang, Rob Boom, Brijan Irion, Derk-Jan van Heerden, Pieter Kuiper, Hans de Wit “Recycling of composite materials” *Chemical Engineering and Processing* 51 (2012) 53– 68
- [3] James Meredith, Sophie Cozien-Cazuc, Ed Collings, Sam Carter, Stewart Alsop, Jon Lever, Stuart R. Coles, Benjamin M. Wood, Kerry Kirwan “Recycled carbon fibre for high performance energy absorption” *Composites Science and Technology* 72 (2012) 688–695
- [4] Soraia Pimenta, Silvestre T. Pinho “The effect of recycling on the mechanical response of carbon fibres and their composites” *Composite Structures* 94 (2012) 3669–3684
- [5] K. Giannadakis, M. Szpieg, J. Varna “Mechanical Performance of a Recycled Carbon Fibre/PP Composite” *Experimental Mechanics* (2011) 51:767–777
- [6] J. Palmer, L. Savage, O.R. Ghita, K.E. Evans “Sheet moulding compound (SMC) from carbon fibre recycle” *Composites: Part A* 41 (2010) 1232–1237
- [7] Pickering S., “Alignment of Recycled Carbon Fibre for High Volume Fraction Composites” *Global Outlook for Carbon Fibre, 29th – 30th September 2010, Valencia*
- [8] Pickering S.J., “Recycling technologies for thermoset composite materials – current status” *Composites: Part A: applied science and manufacturing* 37 (2006) 1206-1215.
- [9] T.A. Turner, S.J. Pickering, N.A. Warrior “Development of recycled carbon fibre moulding compounds – Preparation of waste composites” *Composites: Part B* 42 (2011) 517–525
- [10] Christelle Morin, Anne Loppinet-Serani, François Cansell, Cyril Aymonier “Near- and supercritical solvolysis of carbon fibre reinforced polymers (CFRPs) for recycling carbon fibers as a valuable resource: State of the art” *J. of Supercritical Fluids* 66 (2012) 232– 240
- [11] Chun-Hway Hsueh "Young's modulus of unidirectional discontinuous-fibre composites" *Composites Science and Technology* 60 (2000) 2671-2680
- [12] Bernd Lauke, Shao-Yun Fu “Strength anisotropy of misaligned short-fibre-reinforced polymers” *Composites Science and Technology* 59 (1999) 699-708
- [13] Shao-Yun Fu, Bernd Lauke "The elastic modulus of misaligned short-fiber reinforced polymers" *Composites Science and Technology* 58 (1998) 389-400
- [14] Irene J. Beyerlein, Chad M. Landis “Shear-lag model for failure simulations of unidirectional fiber composites including matrix stiffness” *Mechanics of Materials* 31 (1999) 331-350
- [15] M. Hashimoto, T. Okabe, T. Sasayama, H. Matsutani, M. Nishikawa "Prediction of tensile strength of discontinuous carbon fiber/polypropylene composite with fiber orientation distribution" *Composites: Part A* 43 (2012) 1791–1799