

Titre: Récyclage des plastiques renforcés de fibres de carbone par
pyrolyse micro-ondes et applications

Auteur: Cynthie Ornella Dega Kougoum
Author:

Date: 2024

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Dega Kougoum, C. O. (2024). Récyclage des plastiques renforcés de fibres de
carbone par pyrolyse micro-ondes et applications [Thèse de doctorat,
Citation: Polytechnique Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/59101/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/59101/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Rachid Boukhili
Advisors:

Programme: Génie mécanique
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

Affiliée à l'Université de Montréal

**RECYCLAGE DES PLASTIQUES RENFORCÉS DE FIBRES DE CARBONE PAR
PYROLYSE MICRO-ONDES ET APPLICATIONS**

CYNTHIE ORNELLA DEGA KOUGOUN

Département de génie mécanique

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*

Génie mécanique

Juillet 2024

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

Affiliée à l'Université de Montréal

Cette thèse intitulée :

**RECYCLAGE DES PLASTIQUES RENFORCÉS DE FIBRES DE CARBONE PAR
PYROLYSE MICRO-ONDES ET APPLICATIONS**

présentée par **CYNTHIE ORNELLA DEGA KOUGOUM**

en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

Oumarou Savadogo, président du jury.

Rachid Boukhili, membre et directeur de recherche.

Martin Étienne, membre.

Abdelatif Atarsia, membre externe.

DÉDICACE

Je dédie ce travail,

Au tout-puissant, le Dieu du visible et de l'invisible,

À mon défunt père, pour toutes les valeurs humaines qu'il m'a léguées comme héritage,

À ma mère, pour ses encouragements et ses sacrifices quotidiens,

À mon époux pour son soutien indéfectible et son affection renouvelée,

À mes quatre enfants pour leur amour inconditionnel.

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à exprimer une profonde gratitude en l'endroit de mon directeur de recherche et mentor, le Professeur Rachid Boukhili. Sa pédagogie, son dynamisme, sa positivité et son empathie ont su créer en moi l'élan nécessaire pour un tel accomplissement. Sa disponibilité, ses encouragements et son esprit critique m'ont permis de me surpasser tant sur le plan professionnel qu'humain. Je suis infiniment reconnaissante d'avoir eu la chance de vivre une telle expérience et me considère privilégiée d'avoir pu apprendre de lui. Le parcours n'a pas toujours été linéaire. Il y a eu des plans d'expérience réussis, mais aussi des plaques très cuites. Il y a eu le tout premier four à micro-ondes reçu que nous n'avons jamais réussi à faire fonctionner, source de frustration, d'acharnement contre le manufacturier et de remise en question du plan de travail. Il y a aussi eu des bons coups. La lueur dans les yeux lors des premiers résultats de pyrolyse micro-ondes, l'émerveillement devant la qualité des premiers lots de fibres recyclées, ou encore l'impressionnante robustesse mécanique des premiers prototypes à base de fibres de carbone recyclées discontinues alignées. Somme toute, ce fut une aventure extraordinaire, riche en opportunités, mais aussi truffée de questionnements très intéressants et tous légitimes. Je tiens à remercier particulièrement mon stagiaire et ami Ali Jadidinia, qui a été un collaborateur de recherche extraordinaire tout au long de ce parcours et dont j'ai eu beaucoup de plaisir à co-superviser les travaux de Maîtrise. Je remercie également le groupe CTT, qui a su créer le cadre propice à la réalisation d'un tel travail ainsi que les collègues de Polytechnique pour leur contribution remarquable.

Je tiens également à adresser de chaleureux remerciements aux industriels Pyrowave, Texonic et Filspec qui ont significativement contribué aux différents travaux et qui ont bien voulu partager leurs savoir-faire dans leurs domaines d'expertise respectifs que sont la pyrolyse micro-ondes, les textiles techniques et la filature. Ils ont cru en ce projet dès le premier jour alors qu'il ne s'agissait que d'une idée très embryonnaire quelque part dans mon cerveau. Merci également aux membres du jury d'avoir accepté notre invitation. Merci à toute ma famille, pour votre soutien indéfectible tout au long de ces quatre années. Vous avez été incroyables et m'avez encouragé sans relâche à chaque instant de ce parcours. Un merci spécial à mon mari qui me permet au quotidien d'être une mère, une épouse et une professionnelle accomplie.

RÉSUMÉ

Les dépenses considérables liées aux diverses transformations pendant le processus de fabrication des fibres de carbone vierges limitent l'application des plastiques renforcés de fibres de carbone (CFRP) à des contextes de haute valeur plutôt qu'à des productions à grande échelle. Une approche alternative consiste à utiliser des fibres de carbone recyclées. Cette thèse est le fruit d'une collaboration industrielle multidisciplinaire dont un des objectifs était le développement d'un procédé de récupération de fibres de carbone à faible impact environnemental, à l'instar de la pyrolyse micro-ondes. Pour atteindre cet objectif, les travaux ont eu lieu en 4 étapes.

La première étude consistait à déterminer les conditions idéales de dégradation thermique de CFRPs, au moyen d'une pyrolyse dans un four conventionnel. Les paramètres étudiés ont été la durée de réaction et la température, en atmosphère oxydante. Les expériences ont été menées à des températures allant de 450 °C à 600 °C. La durée de la pyrolyse variait de 1 à 6 heures pour chaque palier de température. Les résultats ont indiqué que les conditions optimales sont atteintes en 2.5 heures à une température de 500 °C. Ces conditions ont permis d'obtenir des fibres de carbone recyclées libres de toute résine, présentant 93 % du module en traction et 73 % de la résistance mécanique en traction de la fibre vierge.

Une deuxième étude est faite en parallèle de cette première, pour valider la faisabilité du recyclage des CFRPs par pyrolyse micro-ondes. Le but de cette étude était d'identifier si les CFRPs sont un bon récepteur d'ondes. Cette seconde étude a eu lieu sous atmosphère inerte. Elle a permis de conclure que non seulement la fibre de carbone est un excellent récepteur d'ondes, mais qu'il était possible de se débarrasser de 99 % de la fraction massique de la matrice en seulement 7 minutes. Cependant aucun traitement post-pyrolyse n'a été expérimenté dans cette étude.

En se servant des résultats des deux premières études, une troisième étude, avait pour objectif le développement de la pyrolyse micro-ondes. Cette troisième étude a impliqué la conduite de nombreuses expériences de pyrolyse assistée par micro-ondes, explorant l'influence sur le taux d'élimination de résine, des quatre paramètres suivants : le flux de gaz inerte, le niveau de puissance, la fréquence d'arrêt du réacteur en rotation et la durée. Pour concevoir les expériences, un Box-Behnken à 3 niveaux a été utilisé. Les résultats ont montré que le flux d'azote et la puissance ont une influence directe sur le taux d'élimination de résine tandis que la fréquence

d'arrêt du réacteur et la durée ont une importance moindre. Le taux d'élimination maximal a été obtenu pour un flux d'azote maximal et une puissance maximale, qui étaient respectivement de 2,9 L/min et 914 watts pour une masse alimentée de CFRP de 15 grammes. Dans l'optique d'éliminer le noir de carbone résiduel après la pyrolyse micro-ondes, quatre traitements ont été expérimentés : (1) un traitement oxydatif thermique utilisant un applicateur à micro-ondes, (2) un traitement oxydatif thermique dans un four conventionnel, (3) une abrasion mécanique avec du sable de quartz et (4) une digestion chimique du noir de carbone. La pyrolyse micro-ondes avec du sable de quartz permet de se débarrasser de plus de 40 % du noir de carbone résiduel tandis que les trois autres traitements conduisent à une élimination complète du noir de carbone résiduel. Au terme de cette étude, il est possible de conclure qu'en utilisant un applicateur à micro-ondes, le processus complet de récupération des fibres de carbone peut être réalisé en seulement 16 minutes, soient 6 minutes pour la pyrolyse et 10 minutes pour l'oxydation thermique post-pyrolyse.

Finalement, une quatrième étude est effectuée pour élaborer un renfort continu à partir de courtes fibres de carbone recyclées. Les préformes étudiées sont obtenues par cardage et sont un mélange de fibres courtes de carbone (25 et 50 mm) et de PA66 de 38 mm. Plusieurs ratios de mélange sont expérimentés afin de déterminer l'influence de la longueur des fibres ainsi que du ratio de mélange sur les propriétés mécaniques du voile. Par la suite, une preuve de concept d'alignement est faite, et l'effet de l'alignement sur les performances mécaniques est analysé. Ces résultats suggèrent que la résistance mécanique augmente avec la longueur de la fibre de carbone. Cependant, la résistance mécanique maximale a été obtenue pour un échantillon de 25 mm et 50 % de fraction massique de fibres de carbone (Wf). Une comparaison aux autres échantillons étudiés suggère que 50 mm de long et 50 % de Wf sont potentiellement les limites d'un tel processus. Par ailleurs, les résultats de l'étude de cardage permettent de conclure que la carte préserve les ratios de mélange injectés en amont et que les pertes de matières sont minimales, de 2 % en moyenne. Les voiles obtenus par cardage ont une résistance mécanique maximale de 225 Mpa, pour une longueur de fibres de 25 mm et une fraction massique de 50 %. L'étude suggère aussi qu'il est possible d'optimiser cette valeur en augmentant la longueur des fibres et en diminuant la fraction massique du renfort. Le renfort continu présente, à ratio de mélange et longueur de fibres équivalents, environ 1.9 fois la résistance mécanique de la préforme non-alignée (voile).

ABSTRACT

The hefty costs associated to different transformations during the manufacturing process of virgin carbon fibers limit the application of carbon fiber-reinforced plastics (CFRP) to high-value applications rather than large-scale productions. An alternative approach is to use recycled carbon fibers. This thesis is the result of a multidisciplinary industrial collaboration, one of whose objectives was the development of a low environmental impact carbon fiber recovery process, such as microwave pyrolysis. To achieve this objective, the work was carried out in four stages.

The first study aimed to determine the optimal conditions for the thermal degradation of CFRPs using pyrolysis in a conventional oven. The parameters studied were reaction time and temperature, in an oxidative atmosphere. Experiments were conducted at temperatures ranging from 450 °C to 600 °C. The duration of pyrolysis varied from 1 to 6 hours for each temperature. These experiments were conducted in air atmosphere, with the aim of eliminating the need for subsequent post-pyrolysis treatments. The results indicated that the optimal pyrolysis conditions are achieved in 2.5 hours at a temperature of 500 °C. These conditions allowed for the production of resin-free recycled carbon fibers, exhibiting 93 % of the tensile modulus and 73 % of the tensile strength of virgin fiber.

A second study was conducted in parallel to the first study, to validate the feasibility of recycling CFRPs using microwave pyrolysis. The aim of this study was to determine whether CFRPs are good microwave absorber. This second study was conducted under inert atmosphere and concluded that carbon fiber is an excellent microwave absorber. It was also possible to eliminate 99 % of the mass fraction of the matrix in just 7 minutes. However, no post-pyrolysis treatment was experimented in this study.

Using the results of the first two studies, a third study was designed in order to develop microwave pyrolysis. This third study involved conducting numerous microwave-assisted pyrolysis experiments, exploring the influence of the following parameters, on the resin elimination rate: inert gas flow rate, power level, reactor rotation stop frequency, and duration. To design the experiments, a three-level Box-Behnken response surface methodology was used. The results showed that nitrogen flow and power had a direct influence on the resin elimination rate, while reactor stop frequency and duration were of lesser importance. The maximum elimination rate was

achieved with maximum nitrogen flow and power, which were 2.9 L/min and 914 Watts, respectively, for a CFRP feedstock mass of 15 grams. Following microwave pyrolysis, four treatments were experimented with the aim to remove the pyrolytic carbon from the surface of the recovered carbon fibers. The 4 experiments treatments are as follow: (1) a thermal oxidative treatment using a microwave applicator, (2) a thermal oxidative treatment in a conventional oven, (3) mechanical abrasion with quartz sand, (4) chemical digestion. Microwave pyrolysis combined with quartz sand removed more than 40 % of the residual pyrolytic carbon, while the other three treatments resulted in complete removal. At the end of this study, it can be concluded that using a microwave applicator, the entire process of recovering carbon fibers can be completed in 16 minutes: 6 minutes for pyrolysis and 10 minutes for thermal oxidation.

Finally, a fourth study was conducted to develop a continuous reinforcement from short recycled carbon fibers. The preforms studied are obtained through carding and consist of a mixture of short carbon fibers (25 and 50 mm) and PA66 fibers, 38 mm. Several mixing ratios were tested to determine the influence of fiber length and mixing ratio on the mechanical properties of the mat. Subsequently, a proof of concept for alignment was performed, and the effect of alignment on mechanical performance was analyzed. These results suggest that mechanical strength increases with the length of the carbon fiber. However, the maximum mechanical strength was achieved with 25 mm carbon fiber long and 50 % carbon fiber weight fraction (Wf). A comparison to other samples suggests that 50 mm in length and 50 % Wf may be the limits of such a process. Furthermore, the results from the carding study conclude that the carding process preserves the mixing ratios injected upstream and that material losses are minimal, averaging 2 %. The mats obtained through carding have a maximum mechanical strength of 225 MPa, for a carbon fiber length of 25 mm and a mass fraction of 50 %. The study also suggests that it is possible to optimize this value by increasing fiber length and decreasing the mass fraction of the reinforcement. The proof of concept for alignment shows that, for an equivalent mixing ratio and fiber length, the aligned preform has approximately 1.9 times the mechanical strength of the non-aligned preform (veil).

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT	VII
LISTE DES TABLEAUX.....	XIII
LISTE DES FIGURES.....	XV
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XVIII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTERATURE.....	5
2.1 Généralités sur les plastiques renforcés de fibres de carbone.....	5
2.1.1 La fibre de Carbone.....	5
2.1.2 Interface fibre/Matrice.....	8
2.1.3 Micromécanique des fibres discontinues	9
2.2 Gestion des rebuts de plastiques renforcés de fibres de carbone	12
2.2.1 Transformations mécaniques.....	14
2.2.2 Transformations thermiques.....	15
2.2.3 Processus de lit fluidisé	16
2.2.4 La pyrolyse.....	17
2.2.5 Transformations chimiques	20
2.3 Chauffage par micro-ondes.....	21
2.3.1 Théorie du chauffage par micro-ondes.....	21
2.3.2 Avantages du chauffage par micro-ondes	25
2.4 Quelques applications à base de fibres de carbone recyclées	26

CHAPITRE 3	OBJECTIFS DE LA RECHERCHE.....	28
3.1	Identification du problème.....	28
3.2	Objectifs de la recherche.....	28
3.3	Originalité	30
3.4	Cohérence des articles.....	30
CHAPITRE 4	ARTICLE 1: DEVELOPMENT OF RECYCLED CARBON FIBER REINFORCEMENTS FOR COMPOSITE APPLICATIONS: PYROLYSIS OF CFRP UNDER AMBIENT AIR.	32
4.1	Introduction.....	32
4.2	Experimental Method.....	34
4.2.1	Materials.....	34
4.2.2	Methodology	34
4.3	Results and discussion	36
4.3.1	Initial characterization of CFRP samples: Experimental fiber content by weight percentage using TGA and chemical digestion.....	36
4.3.2	Pyrolysis of CFRP sample under ambient air	38
4.3.3	Properties of recycled fibers.....	40
4.3.4	Morphology of recycled carbon fibers	47
4.3.5	Summary of rCFRP properties.....	48
4.4	Conclusion	48
4.5	Tables.....	50
CHAPITRE 5	ARTICLE 2: RECYCLING OF CARBON FIBER REINFORCED PLASTICS BY MICROWAVE PYROLYSIS	54
5.1	Introduction.....	54
5.2	Experimentation.....	57

5.2.1	Material	57
5.2.2	Reclamation procedure.....	58
5.2.3	Characterization	59
5.3	Results.....	60
5.3.1	Results	60
5.3.2	Process observations and limitations.....	63
5.3.3	Decomposed products application	65
5.4	Conclusion	66
CHAPITRE 6 ARTICLE 3: MICROWAVE-ASSISTED PYROLYSIS OF CARBON FIBER REINFORCED POLYMERS AND OPTIMIZATION USING THE BOX-BEHNKEN RESPONSE SURFACE METHODOLOGY TOOL		67
6.1	Introduction.....	68
6.2	Materials and Methods.....	71
6.2.1	Reclamation procedure.....	73
6.2.2	Design of experiments via the three-level Box–Behnken RSM tool	73
6.2.3	Post-pyrolysis treatments	76
6.2.4	Characterization of recycled carbon fiber (TGA, SEM, and XPS).....	77
6.3	Results and discussion	78
6.3.1	Initial characterization of CFRP samples: TGA (thermogravimetric analysis) and chemical digestion.....	78
6.3.2	MAP of CFRP	80
6.3.3	Post-pyrolysis treatments	84
6.4	XPS Results	90
6.5	Conclusion	92

6.6	Appendix A	95
CHAPITRE 7	ARTICLE 4 DEVELOPMENT OF THERMOPLASTIC HYBRID YARN REINFORCED BY RECYCLED CARBON FIBERS: INFLUENCE OF FIBER LENGTH AND BLENDING RATIO ON THE MECHANICAL PERFORMANCE OF THE VEIL.	97
7.1	Introduction.....	98
7.2	Experimental	99
7.2.1	Terminology	99
7.2.2	Material	100
7.3	Sample Preparation Process	100
7.3.1	Opening of the Carbon Fibers	100
7.3.2	Carding.....	101
7.3.3	Molding	101
7.4	Analysis.....	101
7.4.1	Tensile Test per ASTM D3039	101
7.4.2	Calcination per ASTM D2584	102
7.5	Results and discussion	102
7.5.1	Carding and Alignment of the Roving	102
7.5.2	Fiber Content by Weight	104
7.5.3	Tensile test per ASTM D3039	104
7.6	Conclusion	105
CHAPITRE 8	DISCUSSION GÉNÉRALE	106
CHAPITRE 9	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS.....	109
RÉFÉRENCES		112
ANNEXES		129

LISTE DES TABLEAUX

Tableau. 2-1 Résumé des différents travaux sur le recyclage des CFRPs par pyrolyse [12] (<i>avec permission</i>).....	18
Tableau. 2-2 Résultats des propriétés mécaniques des fibres commerciales, recyclées non oxydées et oxydées avec et sans additifs [39] (<i>avec permission</i>).....	20
Tableau. 2-3 Propriétés diélectriques de différents matériaux à 2.45ghz [36].....	25
Table. 4-1 Sample identification and summary of experimental plan presented in this study. ...	50
Table. 4-2 Recovery rate (%) of the different mechanical properties of the rCF in comparison to the vCF composite plate.....	51
Table. 4-3 Comparison of tensile strength of some metallic materials and rCFRP.....	52
Table. 4-4 Comparison between tensile-strength-to-weight ratio of metallic material and rCFRP.	52
Table. 4-5 Comparison of modulus of elasticity of some metallic materials and rCFRP.....	52
Table. 4-6 Properties of the manufactured plates from recovered CFs of this study.....	53
Table. 5-1 Summary test results.....	60
Table. 6-1 Fixed parameters and corresponding values.....	74
Table. 6-2 Variable parameters and corresponding values.	75
Table. 6-3 Resulting experimental plan using JMP software.....	75
Table. 6-4 Plan proposed by JMP software and corresponding results.	81
Tableau. 6-5 Estimation of coefficients, t ratio and tabulated P-value using JMP software	82
Table. 6-6 Identification of samples used for thermal oxidation in microwave oven and the obtained results.....	86
Tableau. 6-7 Identification of samples used for thermal oxidation in conventional oven.....	87
Table. 6-8 Identification of XPS samples	92
Tableau. 6-9 Element content in recycled carbon fibers.....	92

Table. 7-1 Nomenclature and description of CF reinforced plates samples (blending plan).....	100
--	-----

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Demande mondiale en plastiques renforcés de fibres de carbone (CFRP) [1] (<i>avec permission</i>).	1
Figure 2-1 : Chaîne de valeur de la fibre de carbone et des CFRPs [12] (<i>avec permission</i>).	7
Figure 2-2 : Principe du procédé de fabrication des fibres de carbone à précurseur PAN [11] (<i>avec permission</i>).	7
Figure 2-3 : Modélisation de la traction longitudinale d'un laminé unidirectionnel à fibres discontinues [67].	10
Figure 2-4 : Classification des techniques majeures de recyclage des CFRPs [1] (<i>avec permission</i>).	14
Figure 2-5 : Exemple de fibres de carbone recyclées sous forme de poudre à gauche, de fibres très courtes au milieu, de fibres courtes à droite [25] (<i>avec permission</i>).....	15
Figure 2-6 : Schématique du processus Lit fluidisé [29]	16
Figure 2-7: Morphologie de surface des fibres recyclées (a- Fibres de carbone recyclées, b-fibres de verres recyclées, c- fibres de carbone recyclées post-oxydation d- fibres de verre recyclées post oxydation) [39] (<i>avec permission</i>).....	20
Figure 2-8: spectre des ondes électromagnétiques [50] (<i>avec permission</i>).....	22
Figure 2-9 : la relation entre $\tan \delta$ et la capacité d'absorption d'énergie électrique de certains matériaux [50] (<i>avec permission</i>).....	24
Figure 2-10 quelques produits à base de fibres de carbone recyclées [58] (<i>avec permission</i>).....	27
Figure. 4-1. Thermogravimetric analysis (TGA) of initial prepreg sample	37
Figure 4-2 Comparative pyrolysis results	39
Figure 4-3 Samples after pyrolysis under 600°C	39
Figure 4-4 Frequency of obtained W_f results for pyrolysis at 500 °C for 2.5 h.....	40
Figure 4-5 Results of density and void content.....	41

Figure 4-6 Tensile strength results (left) and modulus of elasticity (right) of recycled carbon fiber (rCF) reinforced plates.	44
Figure 4-7 Typical curves obtained for recycled carbon fiber reinforced (rCF) plates.	47
Figure 4-8 SEM images for samples pyrolyzed at 500 °C for 2.5 h. a) X30, b) X500, c) X1500	48
Figure 4-9 SEM images for pyrolyzed samples. a) 1 h @500 °C X500, b) 1 h @500°C X1800, c) 3 h @450 °C X500	48
Figure 5-1 Experimental set-up.....	58
Figure 5-2 Sample #1 - TGA curves before pyrolysis	60
Figure 5-3 Sample #1 - TGA curves after pyrolysis	61
Figure 5-4 Sample #2 - TGA curves before pyrolysis	61
Figure 5-5 Sample #2 - TGA curves after pyrolysis	62
Figure 5-6 SEM Observations on recovered fibers - Sample #1.....	62
Figure 5-7 SEM Observations on recovered fibers - Sample #2.....	62
Figure 5-8 GC-MS Results – sample #1	62
Figure 5-9 GC-MS Results – sample #2	63
Figure 5-10 Recovered Fibers and Pyrolysis Oil	63
Figure 5-11 Temperature profile on carbon Fiber during pyrolysis of sample #1.....	65
Figure 6-1 Experimental setup: (a) MW pyrolysis setup; (b) microwave cavity interior.....	72
Figure 6-2 TGA of initial prepreg sample under nitrogen and then air.	79
Figure 6-3 TGA of initial prepreg sample under nitrogen only	79
Figure 6-4 Residual weight of CFRP samples after MAP (Y1).....	83
Figure 6-5 Resin elimination rate as a percentage (Y3).....	83
Figure 6-6 Residual weight of CFRP samples after MAP (Y1) in comparison with CFRP pyrolysis with SiO ₂	84

Figure 6-7 SEM of initial CFRP (#2746), after MAP (#2749), and after MAP and chemical digestion of the py-rolytic carbon residues after MAP (#2936, #2938, #2942, #2943).....	85
Figure 6-8 TGA curves of samples #1 to #4 after MAP.	89
Figure 6-9 Thermal degradation curves of samples #1 to #5 during thermal oxidation treatment in a conventional furnace at 540 °C after MAP.	90
Figure 7-1: Carding Processing Steps: (a) initial open CF and PA66 (b) carding, (c) production of a silver by the coiler, (d) roving at the drawing frame.....	103
Figure 7-2: Bobbins of rovings ready for alignment (left), Aligned preform made of PA66 and staple rCF (right)	103
Figure 7-3: Experimental Weight Fraction Wf (%) of 4 Veils	104
Figure 7-4: Mechanical Properties of 4 Veils (left) Mechanical Properties of Veils Versus Equivalent UD Aligned Preforms (right)	105

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

La liste des sigles et abréviations présente, dans l'ordre alphabétique, les sigles et les abréviations utilisés dans le mémoire ou la thèse ainsi que leur signification.

BMC	Bulk molding compound
CFRP	Carbon fiber reinforced polymer
GC-MS	Gaz chromatography - Mass spectrometry
MAP	Microwave-assisted pyrolysis
MEB	Microscopie à balayage électronique
MW	Microwave
PA66	Nylon 66
PAN	Poly acrylonitrile
PET	Poly téréphtalate d'éthylène
PP	Polypropylène
rCF	recycled carbon fibers
SEM	Scanning electronic microscopy
SMC	Sheet molding compound
TGA	Thermogravimetric analysis
T _g	Température de transition vitreuse
UD	Unidirectionnel
V.A.R.I	Vacuum assisted resin infusion
vCF	Virgin carbon fiber
W _f	Fraction massique de fibres
W _m	Fraction massique de résine
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A ARTICLE 1 : FICHE TECHNIQUE DU PRÉIMPREGNÉ.....	129
ANNEXE B ARTICLE 1 : FICHE TECHNIQUE DU système de resine (V.A.R.I).....	130
ANNEXE C ARTICLE 3 : FICHE TECHNIQUE DU PRÉIMPREGNÉ.....	131
ANNEXE D ARTICLE 4 : OUVERTURE DES FIBRES À L'EAU TIÈDE.....	132

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, la problématique générale ainsi que le contexte dans lequel s'inscrit le travail de recherche est présenté.

1.1 Problématique générale

Les matériaux plastiques renforcés de fibre de carbone (CFRPs) sont utilisés pour diverses applications, notamment dans l'industrie aérospatiale, de l'aviation, des éoliennes, de l'automobile, de la construction et du sport. La demande actuelle en fibres de carbone est estimée en moyenne à 142 500 tonnes/an [1]. L'Amérique du Nord à elle seule constitue 40% de cette demande (voir Figure 1-1, image c). Il a été constaté que d'ici 2050, près d'un demi-million de tonnes de déchets CFRP seront générées, la plupart des déchets seront localisés en Amérique du Nord et en Europe avec respectivement 162 000 et 145 000 tonnes [2].

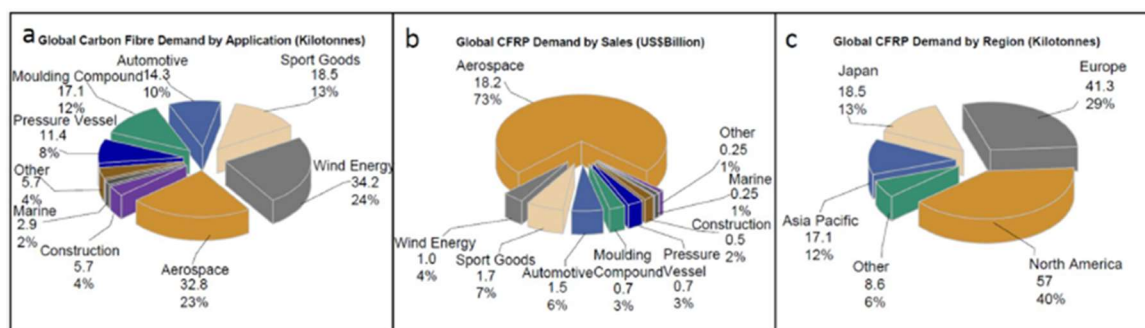


Figure 1-1 : Demande mondiale en plastiques renforcés de fibres de carbone (CFRP) [1] (*avec permission*).

Cependant, en Amérique du Nord, il n'y a aucune législation encadrant le recyclage de matériaux composites, ni durant la fabrication, ni en fin de vie [3]. De plus, plusieurs études mettent en évidence une remise au rebut systématique des composites à base de fibre de carbone en fin de vie ou durant la phase de production (rebuts de pré-imprégnés, rouleaux périmés, pièces hors tolérance, retailles de tissus, etc.). Dans l'industrie aérospatiale par exemple, il s'agit d'au moins 30 % de la matière première qui est mise au rebut et qui finit dans des sites d'enfouissement [3-5]. Ces fibres ont pourtant une très grande valeur monétaire de même que des propriétés mécaniques très intéressantes et pourraient être revalorisées dans diverses applications structurales. Jusqu'ici, plusieurs techniques ont été mises de l'avant pour récupérer les fibres et/ou la résine des CFRPs

(broyage, incinération cimentaire, solvolyse et pyrolyse). De toutes ces techniques, la pyrolyse apparaît comme la plus efficace, car elle utilise moins d'énergie et elle permet d'obtenir des propriétés comparables aux fibres vierges [3].

La pyrolyse est la décomposition des molécules organiques sous atmosphère inerte ou très pauvre en oxygène, à une température pouvant varier entre 400 et 1 000 °C. Lors de la pyrolyse d'un CFRP par micro-onde, la dégradation de la résine est possible grâce à l'énergie fournie au composite sous forme de micro-ondes. Cette énergie permettra alors la décomposition de la résine et la récupération des fibres de carbone. L'utilisation de micro-ondes offre l'avantage d'exposer les fibres de carbone à des hautes températures pendant une très courte durée ainsi que celui de limiter significativement les pertes de chaleur par convection ou par conduction, lorsque comparé à un chauffage conventionnel. De plus, dans une pyrolyse par micro-ondes de CFRPs, les fibres de carbone absorbent l'énergie électromagnétique pour permettre la réaction de décomposition de telle sorte que l'ajout d'un récepteur micro-ondes additionnel n'est pas requis. En effet, le récepteur joue un rôle essentiel dans les réactions de dégradation assistée par micro-ondes puisqu'il est l'élément qui reçoit l'énergie électromagnétique sous forme d'ondes et qui, ensuite, transforme cette énergie électromagnétique en énergie thermique pour permettre la dégradation de l'élément à décomposer. Toutefois, la pyrolyse des CFRPs reste encore un sujet à maîtriser, car la qualité des produits obtenus après pyrolyse, dépend étroitement de la technologie utilisée ainsi que des conditions d'opération.

1.2 Contexte industriel de la thèse et enjeux

Pyrowave est un pionnier du recyclage chimique par micro-ondes qui permet de régénérer les plastiques post-consommations et post-industriels en de nouveaux plastiques, redonnant à ces ressources leur pleine valeur. Sa plateforme technologique brevetée de dépolymérisation catalytique par micro-ondes haute puissance est probablement la plus avancée au monde et est aujourd'hui à l'avant-plan de la nouvelle génération de plastiques [7].

Le Groupe CTT est le centre de transfert technologique par excellence spécialisé en recherche, développement et analyses des textiles techniques en Amérique du Nord. Actuellement, dans le monde, il y a moins d'une quinzaine d'entreprises qui commercialisent des produits à base de fibres de carbone recyclées. Elles sont situées au Japon, en Belgique, en Allemagne, Angleterre et aux

États-Unis. Plus spécifiquement, en ce qui concerne les renforts alignés à base de fibres recyclées discontinues, il n'existe actuellement aucun produit commercial. C'est encore un sujet en plein développement.

Les déchets de CFRPs générés par l'industrie sont de plusieurs sortes : retailles de tissus ou de pré-imprégnés, rouleaux de pré-imprégnés passé date, pièces de production hors tolérance, pièces en fin de vie. Dans le but de répondre à la problématique actuelle du recyclage de déchets de matériaux composites générés par l'industrie, Pyrowave souhaite collaborer avec le Groupe CTT et l'École Polytechnique de Montréal afin de développer une technique de recyclage des plastiques renforcés de fibres de carbone efficace et optimale. Puisque Pyrowave est un pionnier dans le recyclage chimique par micro-ondes, la technique de pyrolyse micro-ondes sera principalement expérimentée. Afin d'établir une base de référence, le procédé de pyrolyse micro-ondes à développer sera comparé à la pyrolyse conventionnelle qui est d'un niveau de maturité plus élevé dans l'industrie des plastiques renforcés (TRL 8).

Finalement, les fibres de carbone récupérées pourront être revalorisées dans différentes applications. Pour ce faire, les expertises de Filspec, filateur et Texonic, tisserand seront mises à contribution. L'enjeu principal pour ces deux industriels textiliens est de proposer des semi-produits textiles innovants à base de fibres recyclées, sous des formes exploitables par les industriels qu'ils desservent. Il faut réussir à obtenir des fibres recyclées de qualité comparable aux fibres vierges et trouver des traitements de surface adéquats qui faciliteraient leur réutilisation dans des produits textile innovants. Les formes habituelles sont les mats à fibres coupés et/ou continus, les fibres courtes, les non-tissés, fils, etc. À long terme, ce projet de développement durable vise à bâtir une chaîne de valeur en Amérique du Nord, pour le recyclage des CFRPs, selon le concept d'économie circulaire.

Le groupe CTT et l'École Polytechnique sont les deux entités de recherche désignées pour mener à bien le projet. Toutes les études réalisées dans le cadre de cette collaboration seront présentées dans cette thèse, à un niveau de détail validé par les parties prenantes. Les activités de pyrolyse conventionnelle et la fabrication de plaques composites ont eu lieu à l'École Polytechnique. Les activités de pyrolyse micro-ondes en lit fixe et en lit rotatif ont eu lieu au groupe CTT à l'exception de l'étude de faisabilité (article#2) qui s'est réalisée chez le client Pyrowave. Les traitements de fibres, les essais de prototypage de voile et d'alignement ainsi que les essais de caractérisation ont

eu lieu au groupe CTT à l'exception des analyses XPS qui se sont déroulées à l'École Polytechnique.

L'objectif principal de ce projet de recherche est de développer une technique de recyclage de plastiques renforcés de fibres de carbone s'intégrant au savoir-faire de Pyrowave. La technique développée devra être optimale en terme : d'énergie mise à contribution, de temps de réaction, de consommables ou intrants utilisés, de transférabilité à l'échelle commerciale; de qualité de recyclas. On s'intéressera principalement à la fibre dans ce projet;

Afin de réaliser cet objectif principal, trois sous-objectifs sont mis en œuvre. Tout d'abord, il faut établir une référence en termes de qualité de recyclas (fibres) au moyen de la pyrolyse conventionnelle. Ensuite, une fois des plages de dégradation optimales ciblées au moyen de la pyrolyse conventionnelle, il faut développer en soi la pyrolyse micro-ondes. Pour ce faire, il faut bien cerner les paramètres d'influence et rechercher leurs valeurs optimales. Enfin, il faut transformer les fibres de carbone recyclées sous des formes exploitables par l'industrie de polymères renforcés. Dans cette thèse, une revue de littérature est tout d'abord introduite pour situer le travail. Ensuite, les objectifs spécifiques du projet sont présentés, suivis de la méthodologie de travail. Finalement les études publiées et les résultats générés sont présentés puis une conclusion.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTERATURE

Ce chapitre se veut un apport bibliographique. Quelques notions et généralités sur les plastiques renforcés de fibres de carbone seront abordées. Ensuite, les techniques de revalorisation seront présentées et la technique de pyrolyse sera élaborée avec plus de détail. La base du chauffage par micro-ondes sera aussi revue plus précisément afin de bien cerner les paramètres d'influence et de comprendre l'interaction des différents mécanismes qui peuvent être en jeu lorsque cette technique de chauffage est utilisée dans un procédé de pyrolyse. Finalement, quelques applications qui utilisent les fibres de carbone recyclées seront présentées.

2.1 Généralités sur les plastiques renforcés de fibres de carbone

2.1.1 La fibre de Carbone

Une fibre est une structure filiforme de base à partir de laquelle les non-tissés, les fils et les textiles sont fabriqués. Elle diffère d'une particule par une longueur d'au moins 100 fois sa largeur [8]. La fibre de carbone quant à elle, est définie comme contenant au moins 92% en poids de carbone tandis qu'une fibre contenant plus de 99 % en poids de carbone est une fibre graphite [9]. La fibre de carbone est largement utilisée dans des applications haute performance, car elle offre les avantages suivants : haute résistance mécanique, faible densité (1.7 à 2.15 g/cc), bonne conductivité électrique, bonne stabilité thermique, faible déformation. Les fibres de carbone ont un diamètre qui varie de 5 à 10 microns. Elles sont faites à partir de fibres précurseurs qui subissent plusieurs étapes de carbonisation en atmosphère inerte, à une température pouvant atteindre 1 500 °C. Les 3 précurseurs sont : la rayonne (cellulose régénérée), le brai (issu de résidus de houille de pétrole) et le polymère très cohésif poly acrylonitrile (PAN) [10]. D'autres précurseurs tels que la lignine ont été explorés au fil des années. Cependant les fibres de carbone ex-lignine ne sont pas très populaires en raison de la variation possible des propriétés dû au fait que la lignine est un matériau biosourcé et que sa constitution n'est pas identique d'une source d'approvisionnement à une autre.

Plus de 90 % des fibres de carbone en circulation sur le marché sont à précurseur PAN [11]. La figure 2-1 montre le cycle de vie des fibres de carbone à précurseur PAN et des composites à base de fibre de carbone ainsi que les coûts associés à chaque étape dans la chaîne de valeur. Cette figure

permet de constater les coûts élevés associés à la transformation du précurseur PAN en fibre de carbone. Le coût du précurseur est estimé à 3-6\$/kg tandis que celui de la fibre de carbone peut être aussi élevé que 113\$/kg. Ce coût est principalement dû au fait que lors de la fabrication de fibres de carbone, les fibres de PAN subissent trois procédés de pyrolyse à savoir : l'oxydation et stabilisation, la carbonisation, la graphitisation ou l'activation.

La première étape qui est la stabilisation oxydative se fait dans une atmosphère contenant de l'oxygène, sous tension, à une température comprise entre 180 °C et 300 °C. Il est très important à cette étape d'appliquer une tension continue sur les fibres PAN car la tension empêchera les chaînes polymères de se détendre et ainsi de perdre leur orientation, qui devient définitive suite à la réticulation. La deuxième étape qui est la carbonisation, se fait dans une atmosphère inerte pour empêcher la formation d'éléments non-carbone. Ensuite, l'étape de graphitisation consiste au chauffage ultérieur de la fibre jusqu'à 3 000 °C afin d'en accroître la rigidité. Le module d'Young augmente avec la température tandis que la résistance en traction passe par un maximum à 1 500 °C avant de décroître [10]. Finalement, il y a le procédé d'activation. Ce procédé est applicable aux fibres de carbone après carbonisation qui ne subiront pas de graphitisation. Durant ce procédé, la fibre de carbone est exposée à une atmosphère oxydative (dioxyde de carbone, oxygène, vapeur d'eau, etc.) à des plages de températures comprises entre 700 – 1 200 °C [11]. Cette étape est un pré-traitement des fibres et permet de réussir avec plus de succès l'étape subséquente de traitement de surface. En effet, on peut diviser l'étape d'activation en 2 sous-étapes. Une première étape d'activation physique, qui consiste à ramener sur les fibres carbonisées, un certain débit d'atmosphère oxydative, afin de créer en surface, une structure microporeuse, augmentant la surface spécifique et favorisant le greffage de nouveaux groupes fonctionnels. Par la suite, la deuxième étape, qui est l'activation chimique, consiste à l'utilisation d'agents chimiques tels que le NaOH ou le KOH ou encore certains acides [11]. À cette étape, la taille des micropores formés lors de l'activation physique détermine la capacité d'adsorption de la fibre de carbone activée, et donc l'amélioration subséquente de propriétés mécaniques. Toutefois, ces deux étapes doivent être faites avec beaucoup de précautions, car une température trop élevée pourrait brûler les fibres et une concentration trop élevée d'agents chimiques pourraient détruire les micropores créés en surface à l'étape d'activation physique. En plus de la température et de la concentration des

chimiques, la rampe de chauffe et le débit des gaz sont d'autres facteurs d'optimisation qui ont une influence directe sur la qualité finale des fibres de carbone [11] [32].

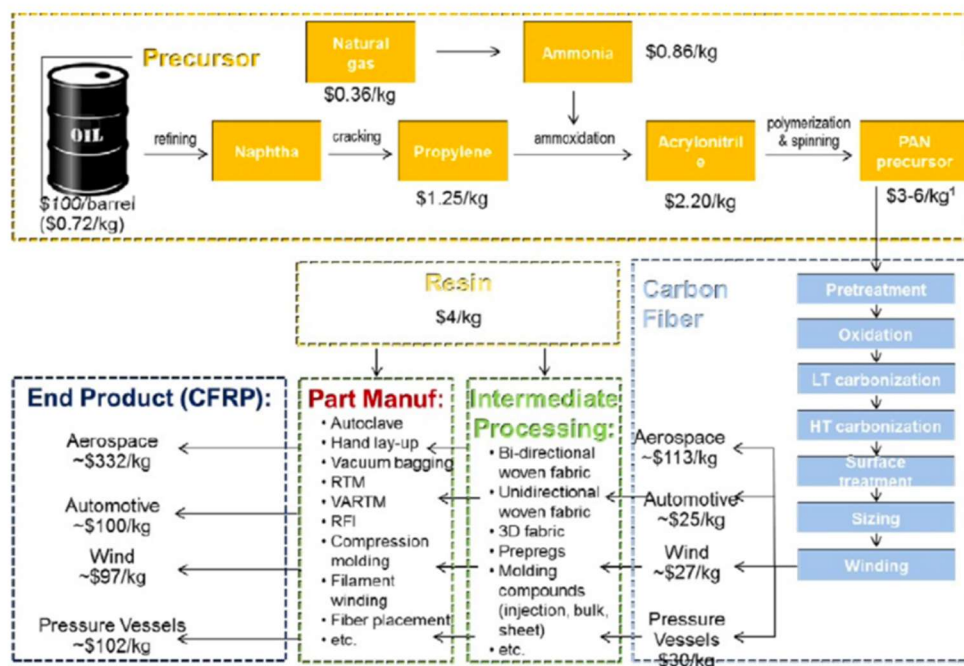
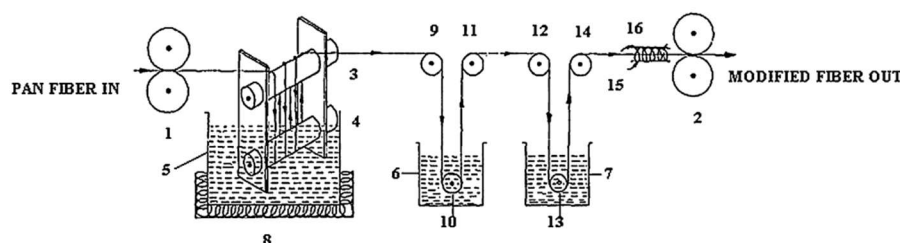


Figure 2-1 : Chaîne de valeur de la fibre de carbone et des CFRPs [12] (avec permission).



Schematic drawing showing modification PAN fiber on continuous scale by stretching in CuCl solution: (1 and 2) differential speed rollers; (3 and 4) graphite rollers; (5) bath containing hot CuCl solution; (6 and 7) water bath; (8) heating mantle; (9-14) PVC pulleys; (15) quartz tube; (16) heating element [24].

Figure 2-2 : Principe du procédé de fabrication des fibres de carbone à précurseur PAN [11] (avec permission).

2.1.2 Interface fibre/Matrice

Lors de la fabrication des fibres de carbone, tel que décrit dans la section 2.1.1, certains traitements de surface peuvent être appliqués dans le but d'accroître la résistance à l'interface fibre/matrice.

Pour des applications haute performance, la pièce composite est constituée de fibres qui servent de renforts et d'une matrice qui sert de liant et qui permet de transférer la charge entre les différentes fibres. Les matrices sont principalement des thermodurcissables époxydes pour les structures et des thermodurcissables phénoliques pour les aménagements intérieurs [14]. La performance mécanique du composite est assurée par la fibre. Cependant des anomalies telles que des bulles d'air au niveau de la matrice ou encore un transfert de charge inefficace entre la matrice et les fibres pourraient compromettre l'intégrité finale de la pièce et donc affecter grandement ses propriétés mécaniques. Il est donc essentiel d'appliquer les traitements de surface adéquats en fonction des performances mécaniques visées. Durant la fabrication des fibres de carbone ex-PAN (à précurseur PAN), lors des étapes de stabilisation et de carbonisation, un lubrifiant est par exemple utilisé comme revêtement pour réduire l'enchevêtrement et la fusion des fibres entre elles. Cet enduit améliore aussi la cohésion inter fibre et améliore ainsi les propriétés mécaniques finales de la fibre [11]. Les exemples les plus connus sont des huiles de silicone et des acides gras. On peut citer plus particulièrement le siloxane-polyethylene glycol-nonphenylether, qui est une huile à base de silicone qui a été brevetée pour avoir améliorée les propriétés mécaniques d'environ 32 % [11]. Un traitement de surface au plasma à pression atmosphérique peut s'avérer une bonne option. En effet, le mécanisme de modification de surface des matériaux à base de carbone sous plasmas à pression atmosphérique peut se résumer à un effet de fonctionnalisation de surface par greffage de nouveaux groupes fonctionnels sur les surfaces traitées issues de la phase plasma [15]. Dans le cas des résines thermoplastiques, l'utilisation de l'acide polyamique par technique d'oxydation thermique en surface sur un carbon/polyetherimide (PEI) s'est avérée concluante, augmentant l'adhésion à l'interface fibre matrice de 20 % [16]. Ainsi, lors de la fabrication des fibres de carbone, les traitements peuvent ainsi être appliqués aux étapes de stabilisation, carbonisation ou d'activation, en fonction du résultat escompté [11] [12] [15][16].

2.1.3 Micromécanique des fibres discontinues

Lorsqu'un plastique est renforcé de fibres courtes, la longueur des fibres est un paramètre d'influence important dans ce sens où il y a une longueur minimale critique de fibres nécessaires pour que le renforcement soit efficace. Dans la conception d'un fil hybride par exemple, on parle de 40 à 60 mm de longueur de fibres pour un fil hybride efficace (en termes de renfort) [67] [149].

Dans un renfort à fibres discontinues, il est très important de comprendre la micromécanique des fibres discontinues et les différents mécanismes de rupture possibles afin de faire une conception la plus optimale possible. Dans l'ouvrage « Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design » [67], Mallick identifie 3 comportements possibles lorsqu'un polymère renforcé de fibres courtes est soumis à une charge uni-axiale. Les 3 possibilités de rupture sont les suivantes [67] :

- (a) La matrice rompt notamment pour une longueur de fibres inférieure à la longueur critique minimale nécessaire pour un renforcement efficace. Le comportement du composite dans ce cas serait identique au comportement d'un plastique non renforcé ;
- (b) Il y a un bris au niveau des fibres, ce qui suppose que le renfort est efficace et les charges sont reprises par la fibre ; de plus, si la longueur des fibres discontinues est infiniment grande par rapport à la longueur critique minimale nécessaire pour que le renforcement soit efficace, le comportement du composite sera alors proche d'un unidirectionnel.
- (c) Il y a un bris plutôt à l'interface fibre-matrice. Cette situation peut se produire en absence de scénarios a et b ou si le procédé de mise en forme utilisé donne lieu à des défauts de fabrication (vides, etc.).

Si on considère une longueur infinitésimale dx de fibres, les forces à l'équilibre sont dictées par l'équation suivante [67] :

$$\left(\frac{\pi}{4} d_f^2\right) (\sigma_f + d\sigma_f) - \left(\frac{\pi}{4} d_f^2\right) \sigma_f - (\pi d_f dx) \tau = 0 \quad (2.1)$$

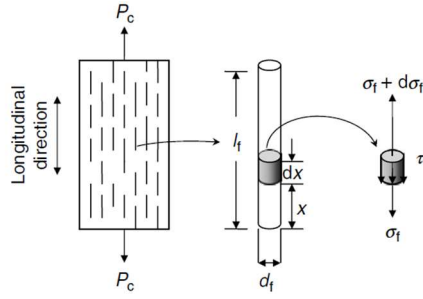


Figure 2-3 : Modélisation de la traction longitudinale d'un laminé unidirectionnel à fibres discontinues [67].

Cette équation après simplification des termes devient alors :

$$\frac{d\sigma_f}{dx} = \frac{4\tau}{d_f} \quad (2.2)$$

Où

σ_f est le stress longitudinal à une distance x du bout de la fibre

τ est le force de cisaillement à l'interface fibre matrice

d_f est le diamètre de la fibre

Si on considère que le stress en tension est maximal au centre de la fibre discontinue et égal à zéro de part et d'autre de cette même fibre, on déduit de l'équation précédente que la distribution de stress en tension dans la fibre, répond à l'équation :

$$\sigma_f = \frac{4}{d_f} \int_0^x \tau dx \quad (2.3)$$

Si de plus, on suppose que le cisaillement est constant le long de l'interface fibre matrice, on obtient alors :

$$\sigma_f = \frac{4\tau_i}{d_f} x \quad (2.4)$$

Puisque le stress est maximal au milieu de la fibre, soit à $x=l/2$, on obtient alors

$$(\sigma_f)_{max} = 2\tau_i \frac{l_t}{d_f} \quad (2.5)$$

De l'équation précédente, on déduit alors la longueur de fibres minimale critique pour que le renforcement soit efficace:

$$l_c = \frac{\sigma_{fu}}{2\tau_i} d_f \quad (2.6)$$

Où

σ_{fu} est la résistance ultime en traction de la fibre;

τ_i est la force de cisaillement à l'interface fibre matrice ou la force de cisaillement de la matrice adjacente, tout dépendant de la plus petite valeur entre les deux.

Cette équation permet alors dans une conception de produit de plastiques renforcés de fibres courtes, de s'assurer d'avoir une longueur minimale de fibres pour un renforcement efficace, de plus il est possible de jouer avec le diamètre des fibres disponibles ou encore les traitements de surface pour accroître la résistance à l'interface fibre/matrice.

La résistance moyenne en traction des fibres courtes, quant à elle, est donnée par l'équation :

$$\bar{\sigma}_f = \frac{1}{l_f} \int_0^{l_f} \sigma_f dx \quad (2.7)$$

Ce qui donne :

$$\bar{\sigma}_f = (\sigma_f)_{max} \left(1 - \frac{l_t}{2l_f} \right). \quad (2.8)$$

Où

l_t est la longueur de transfert de charges. Si la longueur des fibres est supérieure à la longueur critique alors $l_t = l_c$. Si la longueur des fibres est inférieure à la longueur critique, alors il n'y a pas rupture des fibres et $l_t = l_f$. La rupture dans ce cas se produit dans la matrice et la résistance ultime en tension moyenne dans la fibre est déduite :

$$\bar{\sigma}_f = \frac{\tau_i \cdot l_f}{d_f} \quad (2.9)$$

Finalement avec l'équation de la loi des mélanges, on peut ainsi déduire dans les 2 cas, la résistance en traction d'un plastique renforcé de fibres courtes σ_c , en connaissant la résistance moyenne en traction des fibres courtes et celle de la matrice :

$$\sigma_c = V_f \sigma_f + V_m \sigma_m \quad [67].$$

2.2 Gestion des rebuts de plastiques renforcés de fibres de carbone

En matière de gestion de déchets, le recyclage se définit comme étant l'ensemble de techniques ayant pour objectif de récupérer des déchets et de les réintroduire dans le cycle de production dont ils sont issus (définition générale du recyclage de déchets) [17]. Le recyclage se définit aussi comme étant l'action de soumettre de nouveau à un traitement des matières ou des produits usés ou périmés pour créer de nouvelles matières ou de nouveaux produits, par exemple le recyclage du papier, la récupération du verre (récupération) [17]. La valorisation quant à elle, se traduit par la transformation d'un déchet en vue d'une utilisation plus noble [18]. En effet, en fonction de leur nature chimique, de leurs propriétés mécaniques, physico-chimiques ou thermiques, presque tous les déchets sont potentiellement valorisables. La philosophie de valorisation est à l'essence même de plusieurs filiales de valorisation de déchets : valorisation des métaux, plastiques, etc. Finalement, il y a aussi le rejet éco-compatible dans le milieu naturel ou le stockage de façon permanente dans celui-ci, à l'instar de l'enfouissement [19]. Dans le 1^{er} cas, il s'agit du rejet directement dans le milieu naturel de certains produits inertes ou encore de la décomposition de l'élément en question en des composés secondaires tels que l'eau ou du dioxyde de carbone. Dans le cas du stockage de façon permanente dans le milieu naturel, on neutralise notamment toute composante pouvant perturber le milieu naturel puis on enfouit le déchet de façon permanente. On peut citer à titre d'exemple les rebuts de pré-imprégnés périmés qui sont cuits dans un four, avant d'être acheminés au site de recyclage, afin d'éviter, toute migration de composantes organiques volatiles une fois enfouis dans le sol.

L'approche de développement durable prône des approches telles que la réduction à la source, soit par une diminution des matières premières ou encore par un remplacement par des matières

biosourcées. Dans plusieurs industries, cette approche est une étape en soi du développement du produit et l'impact écologique des constituants choisis ou encore du produit final est évalué à toutes les étapes du cycle de vie du produit. En développement de produits, on parle de l'expression « design for environment ». La conception pour l'environnement est une approche intégrée très tôt dans le cycle de vie du produit, soit à l'étape de conception préliminaire et a notamment 3 objectifs : (i) efficacité énergétique qui consiste à réduire l'énergie requise que ce soit pour fabriquer le produit final ou pour l'utiliser ; (ii) innovation technologique qui consiste à utiliser le moins possible de pièces pour concevoir un produit ou encore de limiter le nombre de matériaux dissimilaires dans celui-ci facilitant ainsi sa recyclabilité. Ce point préconise aussi de privilégier des produits ou matériaux qui ont un moindre impact environnemental et qui ont plus de valeur en fin de vie; (iii) conception pour la recyclabilité qui consiste à concevoir des produits qui peuvent être facilement mis à niveau (upgrade) ou encore qui sont facile à recycler en fin de vie. Dans cette revue, nous nous concentrerons principalement sur les techniques de **valorisation** des plastiques renforcés.

Les déchets de plastiques renforcés de fibres de carbone ont plusieurs sources de provenance. Durant la fabrication, il peut s'agir : des retailles des tissus, de rejet de pièces hors tolérance, de résidus de découpe ou encore de rouleaux de pré imprégnés périmés. En fin de vie, il s'agit notamment de pièces en fin de vie : pales éoliennes, avions à décommissionner, vélos, etc. Peu importe la source de provenance des rebuts, on peut regrouper en 3 catégories, les méthodes de valorisation de CFRPs: les transformations mécaniques à l'instar du broyage et du déchiquetage, les transformations thermiques telles que la pyrolyse et l'incinération cimentaire, les transformations chimiques telles que la solvolysse, la dépolymérisation catalytique, décomposition électrochimique. La figure 2-4 présente les trois techniques les plus populaires de transformation de déchets de plastiques renforcés de fibre de carbone.

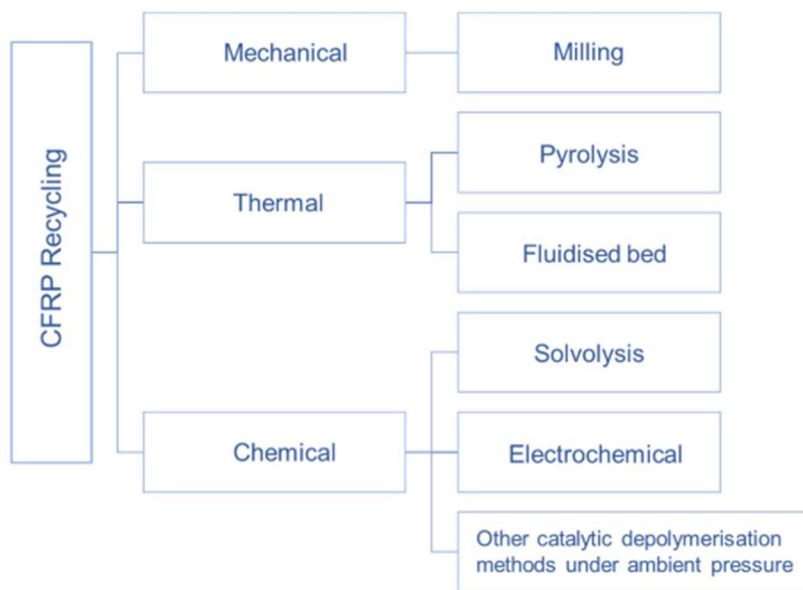


Figure 2-4 : Classification des techniques majeures de recyclage des CFRPs [1] (*avec permission*).

2.2.1 Transformations mécaniques

Le déchiquetage est une étape de réduction de taille de déchets préalable à toute étape de valorisation [23]. Le broyage quant à lui, consiste en une action mécanique pour obtenir un produit qui peut être soit utilisé comme charge ou renfort dans un nouveau produit [23]. Une opération de tamisage est nécessaire pour séparer les différentes tailles de fibres. En effet, les composites peuvent être transformés en des fibres discontinues d'une longueur variant de 75 microns à 120 mm tel qu'illustré en figure 2-5 [24]. Entre 75 et 250 microns, il s'agit notamment de poudres fines qui peuvent être utilisées pour renforcer des thermoplastiques afin d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques, électriques ou encore une meilleure stabilité dimensionnelle. Entre 250 microns et 120 mm, il s'agit de fibres courtes qui peuvent être mises en œuvre dans des produits tels que : les non-tissés, les fils et les mélanges à mouler (SMC/BMC) qui seront procédés par la suite par injection ou par thermoformage.



Figure 2-5 : Exemple de fibres de carbone recyclées sous forme de poudre à gauche, de fibres très courtes au milieu, de fibres courtes à droite [25] (*avec permission*)

Le broyage est plus adapté aux fibres moins dispendieuses telles que la fibre de verre. Il a notamment l'avantage d'offrir une solution rapide à mettre en place, peu coûteuse, et moins énergivore en comparaison aux autres procédés de transformation [1], [23], [27]. De plus, c'est une solution qui est exécutée à température pièce et qui n'implique aucun agent toxique à l'instar de la solvolysse par exemple. Cependant, un des inconvénients majeurs reste le fait que les fibres recyclées ont de moins bonnes propriétés mécaniques en comparaison aux fibres vierges. Cela est une conséquence directe des frictions répétitives que subissent ces fibres lors de l'action de broyage. On parle par exemple de 50 à 65 % de résistance en traction résiduelle pour la fibre de carbone suite au recyclage par broyage [1]. Un deuxième inconvénient de cette méthode est la production de poussières lors du broyage, ce qui dans le cas d'opération des fibres de carbone par exemple, peut causer un endommagement des machines par court-circuit. Cela peut aussi poser des enjeux réels de santé et sécurité pour les opérateurs environnants. Cet inconvénient peut être pallié par l'installation d'aspirateur(s) de poussière et par une protection systématique des boîtiers électriques pour prévenir l'endommagement par court-circuit.

2.2.2 Transformations thermiques

En matière de recyclage de plastiques renforcés, on distingue 2 types de transformation thermique : Le processus de lit fluidisé et la pyrolyse.

2.2.3 Processus de lit fluidisé

Le processus de lit fluidisé encore appelé autrefois l'incinération cimentaire lorsqu'il ne s'appliquait qu'aux fibres de verre, consiste à traiter les déchets de composite dans un lit de sable de silice fluidisé. Le composite est premièrement broyé en des agrégats de 6 à 20 mm [23][35]. Les agrégats sont ensuite introduits dans un lit de sable de silice et fluidisés par un courant d'air chaud à une température comprise entre 450 et 550 °C, sous une pression de 10 – 25 kPa [1] [28]. La résine récupérée est utilisée comme énergie pour alimenter le four et les fibres quant à elles sont réinjectées dans la composition du ciment notamment pour l'apport de silice et pour la protection contre les fissures, lorsqu'il s'agit des fibres de verre. Ce mode de valorisation est ainsi complet pour les plastiques renforcés de fibres de verre. Pour les autres types de fibres, il ne permet que la valorisation de la résine [23]. Depuis le début des années 2000, l'université de Nottingham a travaillé à l'application de ce procédé pour la valorisation des plastiques renforcés de fibres de carbone. Les fibres de carbone recyclées ont 10 à 75 % de propriétés mécaniques en comparaison aux fibres vierges [29][34]. Les fibres de carbone obtenues par lit fluidisé offrent un faible impact environnemental en comparaison aux autres procédés et ont l'avantage unique de pouvoir permettre de gérer facilement le recyclage des pièces en fin de vie y compris celles qui ont des niveaux de contamination très élevés (Inserts métalliques, âmes métalliques, polymères en nid d'abeille ou en mousse dans des panneaux sandwich, autres polymères et peintures) [34].

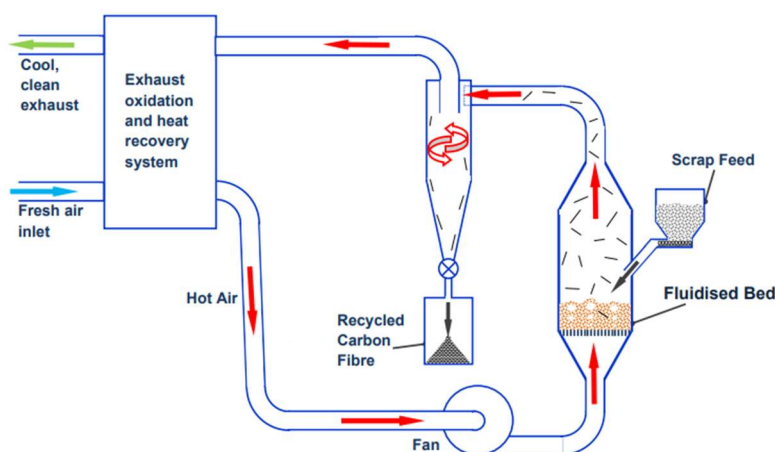


Figure 2-6 : Schématique du processus Lit fluidisé [29]

2.2.4 La pyrolyse

En thermodynamique, les principaux procédés de combustion sont : - **l'incinération** : combustion en présence d'un excès d'oxygène, - **la pyrolyse** : combustion en atmosphère déficitaire en oxygène, qui entraîne la gazéification d'une partie des matières organiques, - **la pyrohydrolyse** : réaction avec la vapeur d'eau vers 800 °C, - la combustion en milieu sels fondus, - **la digestion acide** : oxydation en milieu acide [33].

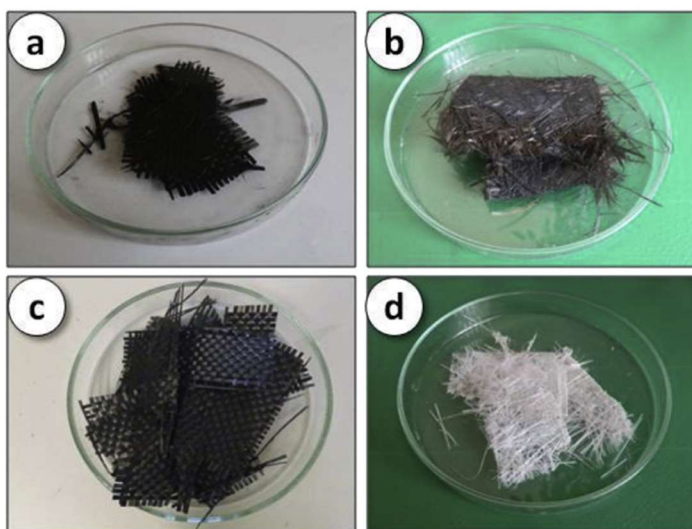
La pyrolyse encore appelée thermolyse est réalisée en absence d'oxygène, entre 350 °C et 700 °C et permet le craquage thermique de la matière en des produits solides, liquides et gazeux [12] [34] [35]. Le tableau 2-1 résume quelques études pertinentes qui ont été faites jusqu'ici pour étudier le recyclage des plastiques renforcés par pyrolyse.

Tableau. 2-1 Résumé des différents travaux sur le recyclage des CFRPs par pyrolyse [12] (*avec permission*).

Recovery of CF from reinforced composites using pyrolysis process (operational parameters, post-pyrolysis and products yield).

S. No	Author	Process	Reactor	FRP Type	Application	Pyrolysis operational conditions			Oxidation treatment	Pyrolysis products yield (wt%)		
						Temperature (°C)	Residence time (min)/ Heating Rate °C/min	Gas flow rate		Solid	Oil	Gas
1	Bradna and Zima (1992)	Pyrolysis process	Py-GC/MS	Epoxy resin with CF	–	700	–	–	–	–	–	–
2	Meyer et al. (2009)	Pyrolysis process	Lab scale TGA	High tenacity CF/epoxy matrix	Aerospace and industrial	RT - 900	10 °C/min	N ₂ (60 mL/min)	Air (60 cm ³ /min), 600 °C	–	–	–
3	Nahil and Williams (2011)	Pyrolysis process	Static bed batch reactor	Polybenzoxazine resin with woven CF	Activated carbon fibers	350–700	60 min, 5 °C/min	N ₂	Air atmosphere at 500 °C Air atmosphere at 700 °C.	70– 83.6	14– 24.6	0.7– 3.8
4	Greco et al. (2013)	Pyrolysis process		Cured CF/epoxy composite	Aeronautic industry	550	20 min		90 min in air at 550 °C			
5	Stoeffler et al. (2013)	Pyrolysis process	batch oven	Cured & uncured CF based epoxy	Aerospace industry	400						
6	López et al. (2013)	Thermolysis and gasification	Combined pilot scale thermolysis/gasification installation	Polybenzoxazine resin reinforced with T300/3 k CF.	–	350–700	–	–	Gasification in air at 500 °C	58.4–61.5	28.5– 30.7	10– 10.9
7	Giorgini et al. (2015)	Pyrolysis process	Batch Pilot plant	Epoxy composite with uncured T700S, 12 K CF. Epoxy composites (cured) with Toray T700S, 12 K CF.	New composite production	450–600	150 min, 8 °C/min	–	Isothermal heating at 500 °C or 600 °C	65– 70	10– 15,	15– 20
										55– 60	25– 30	15– 20

La pyrolyse est le procédé le plus mature et le plus commercialisé dans l'industrie du recyclage des plastiques renforcés, avec une maturité technologique de niveau 8 (TRL 8), en comparaison à la solvolysse qui a un niveau de maturité de 4 [1] [3]. La pyrolyse des plastiques renforcés à base de polyester se fait à des températures plus basses que celles des plastiques à base de résines époxydes. Une analyse thermo-gravimétrique (TGA) peut être effectuée préalablement au procédé de thermolyse afin de confirmer la plage de dégradation idéale des matières organiques. Dans le cas des plastiques renforcés, les facteurs d'influence sont le temps de résidence, la rampe de chauffe, la température, l'atmosphère et le procédé de post-traitement. En effet, un procédé de post-traitement de résidus est nécessaire pour se débarrasser des résidus carbonisés en surface des fibres et un reconditionnement de celles-ci. Cette étape encore appelée gazéification se fait en présence d'oxygène, à un certain débit (12l/h pendant 30 à 180 minutes) [37]. Les gaz formés ont une teneur plus élevée en H_2 , N_2 , CH_4 , CO , CO_2 , et C_2H_6 au fur et à mesure que la température de pyrolyse augmente [3]. Une autre étude réalisée par Georgini et Al démontre qu'à 600 °C, un temps de résidence de 20 min seulement pour l'oxydation des cendres (char) est suffisant pour obtenir des fibres propres [38]. C'est une étape primordiale pour permettre la réutilisation des fibres recyclées dans d'autres procédés. Onwudili et Al, démontrent par exemple dans une étude, qu'en plus de l'oxydation des résidus carbonisés, un traitement de surface subséquent permet d'améliorer de façon conséquente les propriétés la morphologie de surface ainsi que les propriétés mécaniques des fibres recyclés, Voir figure 2-7 [39]. Par ailleurs, dans la même étude, deux additifs commerciaux, soient le 3-aminopropyl-triméthoxysilane de Aldrich et un anhydride maléique greffé de polyéthylène haute densité de Vibaspa (HDPE-g-MA) et deux additifs expérimentaux dérivés d'anhydride de polyalkenyl-polymaleique, synthétisés à l'Université de Pannonie (Hongrie) ont été utilisés pour obtenir de meilleures propriétés à l'interface fibre matrice entre la matrice de polyéthylène basse densité et les fibres. Cette expérience a permis de confirmer non seulement que le post traitement d'oxydation permettait au traitement chimique de surface d'être mieux appliqué sur les fibres, mais aussi que celui-ci, en combinaison au traitement chimique, permettait d'obtenir des fibres recyclées aux propriétés comparables aux fibres vierges. Ces 4 additifs ont été expérimentés dans des proportions de 1 % pour les additifs commerciaux et 2 % pour les formulations maison. Le tableau 2-2 permet d'apprécier l'influence du procédé de post-pyrolyse et de l'application des additifs sur les propriétés finales des fibres recyclées en comparaison aux fibres commerciales vierges.



Surface morphology of recovered fibres. (a – recovered CF, b – recovered GF, c – oxidized recovered CF, d – oxidized recovered GF).

Figure 2-7: Morphologie de surface des fibres recyclées (a- Fibres de carbone recyclées, b-fibres de verres recyclées, c- fibres de carbone recyclées post-oxydation d- fibres de verre recyclées post oxydation) [39] (avec permission).

Tableau. 2-2 Résultats des propriétés mécaniques des fibres commerciales, recyclées non oxydées et oxydées avec et sans additifs [39] (avec permission)

The main properties of surface modifying additives.

Sample ID	CA-1	HDPE-g-MA	CFA-1	CFA-2
Chemical structure	3-aminopropyl-trimethoxysilane	HDPE grafted maleic anhydride	polyalkenyl-polymaleic-anhydride derivate	polyalkenyl-polymaleic-anhydride derivate
Applied concentration	1%	1%	2%	2%
Polydispersity	—	—	1.14	1.22
Consistency	liquid	solid (granulates)	dense liquid	solid

Fibres		Glass fibre					Carbon fibre				
		Without additive	CA-1	HDPE-g-MA	CFA-1	CFA-2	Without additive	CA-1	HDPE-g-MA	CFA-1	CFA-2
Tensile strength, MPa	Commercial	11.2 (0.5)	15.8 (0.4)	19.1 (0.5)	16.3 (0.2)	12.8 (0.3)	12.6 (0.7)	23.9 (0.5)	14.1 (0.7)	15.5 (0.3)	19.9 (0.3)
	Non-oxidized	11.1 (0.4)	11.9 (0.3)	15.3 (0.2)	12.6 (0.3)	12.7 (0.2)	14.0 (0.3)	12.8 (0.4)	14.4 (0.3)	13.7 (0.4)	13.4 (0.2)
	Oxidized	11.9 (0.3)	14.4 (0.3)	18.5 (0.2)	16.4 (0.2)	13.2 (0.4)	13.2 (0.5)	16.2 (0.2)	15.7 (0.5)	16.9 (0.1)	13.2 (0.4)
Elongation at break, %	Commercial	5.94 (0.09)	5.26 (0.17)	5.17 (0.07)	4.93 (0.15)	5.01 (0.20)	3.19 (0.15)	4.20 (0.11)	3.42 (0.21)	3.94 (0.26)	4.90 (0.20)
	Non-oxidized	7.77 (0.11)	4.94 (0.15)	5.55 (0.19)	4.42 (0.18)	5.06 (0.05)	8.45 (0.16)	6.40 (0.14)	3.65 (0.11)	5.15 (0.18)	2.60 (0.19)
	Oxidized	6.74 (0.08)	5.14 (0.09)	4.35 (0.21)	5.38 (0.14)	5.29 (0.16)	2.35 (0.08)	8.6 (0.15)	4.35 (0.17)	9.2 (0.07)	8.55 (0.22)
Tensile modulus, MPa	Commercial	428 (31)	759 (38)	894 (40)	707 (51)	664 (25)	530 (37)	1179 (41)	529 (20)	460 (33)	985 (34)
	Non-oxidized	453 (39)	562 (49)	579 (26)	487 (38)	502 (41)	485 (37)	406 (44)	744 (52)	545 (33)	654 (41)
	Oxidized	405 (27)	684 (22)	772 (35)	815 (17)	683 (36)	792 (49)	968 (38)	862 (26)	795 (40)	781 (36)
Flexural strength, MPa	Commercial	8.7 (0.4)	15.1 (0.3)	13.7 (0.4)	14.8 (0.3)	8.4 (0.3)	8.3 (0.4)	16.3 (0.5)	6.6 (0.4)	6.8 (0.6)	12.1 (0.9)
	Non-oxidized	8.1 (0.4)	12.2 (0.4)	11.6 (0.7)	12.3 (0.7)	10.0 (0.6)	8.2 (0.5)	14.4 (0.6)	9.7 (0.4)	5.3 (0.5)	10.4 (0.4)
	Oxidized	8.8 (0.6)	15.3 (0.8)	14.1 (0.5)	15.7 (0.6)	11.2 (0.8)	7.7 (0.3)	16.1 (0.2)	12.1 (0.6)	6.7 (0.6)	13.2 (0.8)
Flexural modulus, MPa	Commercial	344 (29)	848 (24)	657 (37)	819 (61)	536 (40)	663 (29)	1410 (41)	737 (44)	642 (31)	1106 (48)
	Non-oxidized	285 (42)	373 (37)	358 (32)	407 (26)	385 (26)	815 (64)	942 (77)	782 (38)	958 (72)	824 (59)
	Oxidized	318 (25)	731 (42)	773 (56)	792 (42)	466 (37)	779 (53)	1205 (49)	846 (22)	791 (60)	935 (53)

2.2.5 Transformations chimiques

Le recyclage par transformation chimique implique l'usage de solvants, à des conditions de pression et température particulières pour dégrader la résine. Les 3 techniques de transformation

les plus populaires sont la solvolyse, le recyclage électrochimique et la dépolymérisation catalytique à pression atmosphérique.

La solvolyse peut faire intervenir différents types de solvants tels que les acides (acide sulfurique par exemple), les bases, ou encore des alcools (éthanol, méthanol) à des températures élevées. Le principal avantage de la solvolyse est qu'elle se fait à des températures plus basses (100 à 200 °C) en comparaison à la pyrolyse (350 °C à 700 °C). Elle se fait aussi dans une durée moindre (moins de 2 h de temps) [1]. Par ailleurs, elle permet aussi d'obtenir des fibres d'une meilleure qualité. Le principal inconvénient est l'usage de solvants qui peuvent être nocifs pour l'environnement et dont l'opération à haute température nécessite des équipements très dispendieux, adéquats pour une protection contre les explosions ou contre la corrosion par exemple [1]. La solvolyse par de l'eau peut encore être appelée vapo-thermolyse.

A la base, développée pour le traitement des pneumatiques et pour la récupération du noir de carbone, la vapo-thermolyse est un procédé thermochimique qui utilise la vapeur d'eau surchauffée à pression ambiante afin de décomposer la matrice organique du composite [10]. Cette technique est expérimentée à l'étape pré-commerciale par la compagnie de recyclage Alpha recyclages composites en France. Elle a permis notamment de dégrader plus de 99 % massique de la résine et de conserver plus de 90 % de propriétés mécaniques des fibres en comparaison aux fibres vierges [10] [43].

2.3 Chauffage par micro-ondes

2.3.1 Théorie du chauffage par micro-ondes

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques dont la fréquence varie entre 300 et 300 000 MHz, avec une longueur d'onde comprise entre 1 mètre et 0,001 mètre. Les micro-ondes sont utilisées dans diverses applications industrielles (militaires, spatial, contrôle aérien, etc). [44]. Elles sont aussi utilisées dans l'industrie des matériaux composites que ce soit pour la cuisson hors autoclave (OOA), la fabrication additive par impression 3D, le contrôle qualité par digestion chimique ou encore le recyclage des rebuts de plastiques renforcés par pyrolyse. [45]- [49]. Afin d'éviter toute interférence, les différentes fréquences micro-ondes pouvant être utilisées sont régulées par les bandes ISM (industriel, scientifique et médical) [34]. Pour des applications de chauffage micro-ondes, les fréquences disponibles sont de 915 MHz et de 2.45 GHz [34], [44], [50]. D'autres types d'ondes pourraient être utilisées dans des applications de chauffage cependant

les micro-ondes sont les plus appropriées, car elles ne posent pas d'enjeux importants de santé et sécurité comme les ondes gamma par exemple [50].

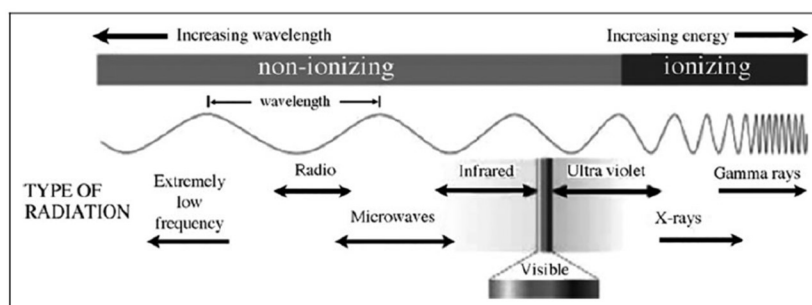


Figure 2-8: spectre des ondes électromagnétiques [50] (avec permission).

Le principe du chauffage par micro-ondes consiste en la conversion d'énergie électromagnétique en énergie thermique par agitation de molécules dans la matière lorsque celle-ci est exposée aux micro-ondes. Lors du chauffage micro-ondes, cette conversion est possible grâce au mécanisme de polarisation qui a lieu dans la matière. Il existe 4 mécanismes de polarisation possibles : électronique, atomique, dipolaire et interfaciale [45]. Lors de la polarisation électronique, les électrons se déplacent de leur position d'équilibre par rapport au noyau. La polarisation atomique quant à elle se produit lorsque différents types d'atomes d'une molécule se déplacent les uns par rapport aux autres. Lors d'une polarisation dipolaire, les molécules qui ont un dipôle permanent tentent de se réaligner parallèlement au champ électrique auquel il est soumis. Dans tous les cas, les dipôles tentent de s'aligner sur le champ électrique selon la fréquence utilisée. Dans les applications de chauffage domestique, la fréquence utilisée étant de 2.45 GHz, les molécules tentent donc de s'aligner sur le champ électrique 2.45 milliards de fois par seconde (GHz) [36]. Cet effort d'alignement crée de la friction entre les molécules et c'est cette friction qui est responsable du chauffage [36].

En fonction de leur réaction aux micro-ondes, les matériaux peuvent être catégorisés en trois groupes :

- (a) Les matériaux transparents aux micro-ondes : comme leur nom l'indique, ces matériaux sont transparents aux micro-ondes et n'interagissent pas avec ces dernières lors d'une réaction micro-ondes. Il s'agit notamment des matériaux tels que le verre, la laine de verre, le quartz, etc.

- (b) Les matériaux qui reflètent les ondes : comme leur nom l'indique, ces derniers ont plutôt tendance à réfléchir la plus grande partie des micro-ondes transmises. Il s'agit notamment de tous les matériaux à forte conductivité électrique tels que la plupart des matériaux métalliques. Dans une conception de cavité micro-ondes, ces matériaux sont idéaux pour maximiser la puissance transmise au matériau qui doit réagir avec les micro-ondes. Les parois de cavités micro-ondes sont d'ailleurs fait d'un matériau réfléchissant (Aluminium) qui agit comme un miroir.
- (c) Les matériaux qui absorbent les micro-ondes : cette troisième catégorie est l'élément essentiel pour qu'une réaction micro-ondes ait lieu. Lorsque le matériau à dépolymériser n'est pas un bon récepteur de micro-ondes, il est toujours possible d'utiliser des récepteurs alternatifs à l'instar du carbure de silicium par exemple. À titre d'exemple, Cette approche est par exemple utilisée lorsqu'on veut réaliser la pyrolyse micro-ondes de plastiques renforcés de fibres de verre. Les fibres de verre étant transparentes aux micro-ondes, un absorbant est utilisé afin de convertir l'énergie électromagnétique en énergie thermique.

La plupart des matériaux ne sont généralement ni purement des isolants électriques ni purement des conducteurs électriques. Ils tombent alors dans une catégorie hybride et pour prédire leur comportement lors d'un chauffage micro-ondes, il est possible d'en mesurer les propriétés diélectriques. On parle alors de permittivité complexe [36].

La permittivité complexe (ϵ) est composée de la constante diélectrique (ϵ') et du facteur de pertes diélectriques (ϵ'').

$$\epsilon = \epsilon' - j \epsilon'' ;$$

ϵ' est la constante diélectrique relative et représente la capacité d'un matériau d'emmagasiner l'énergie électrique; pour l'air ou le vide par exemple, $\epsilon'=1$

ϵ'' est le facteur de perte diélectrique et représente la capacité d'un matériau à convertir l'énergie électrique en chaleur.

L'habileté d'un matériau à emmagasiner et à convertir l'énergie électrique en chaleur est représentée par $\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$. Plus $\tan \delta$ est élevé, plus le matériau est susceptible de chauffer sous l'effet des microondes. [36] [44].

À la figure 2-9, on peut voir la relation entre $\tan \delta$ et la capacité d'absorption d'énergie électrique de certains matériaux.

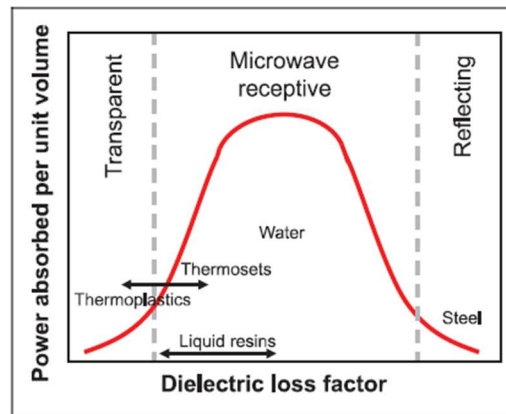


Figure 2-9 : la relation entre $\tan \delta$ et la capacité d'absorption d'énergie électrique de certains matériaux [50] (avec permission).

Lorsque qu'une onde électromagnétique dans le plan traverse un matériau, celle-ci perd sa puissance car une partie de cette puissance est convertie en énergie thermique dans le matériau. L'équation de Goldblith [44] permet de faire le lien entre la puissance absorbée et l'intensité du champ électrique auquel est soumis le matériel. Elle est principalement utilisée dans la modélisation du chauffage micro-ondes des aliments mais peut-être extrapolée à tout matériau diélectrique soumis à des ondes électromagnétiques dans le plan.

$$P_v = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon'' E^2 \quad (2.11)$$

Où :

- P_v est la puissance convertie par unité de volume en W/m^3
- ε'' est le facteur de perte diélectrique
- f est la fréquence en GHz
- ε_0 est la permittivité du vide
- E est l'intensité du champ électrique en (V/m).

Pour une augmentation en température sans considération de transfert de chaleur, il est possible d'établir l'approximation suivante [44] :

$$\rho C_p \frac{\Delta T}{\Delta t} = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon'' E^2 \quad (2.12)$$

Où

- ρ est la densité du matériau en Kg/m³
- C_p est la chaleur spécifique en J. Kg⁻¹.C⁻¹
- ΔT est l'incrément de température en °C
- Δt est l'incrément de mesure du temps en secondes

À partir de cette équation, il est possible d'estimer l'énergie effective absorbée par le matériau et d'optimiser certains facteurs pour maximiser l'absorption de la puissance transmise au matériau (fréquence, géométrie de la cavité, incidence du champ électromagnétique vis-à-vis du matériau à chauffer, etc).

Le tableau 2.3 résume les propriétés diélectriques de certains matériaux.

Tableau. 2-3 Propriétés diélectriques de différents matériaux à 2.45ghz [36]

Matériaux	Constante diélectrique (ε')	Facteur de pertes diélectriques (ε'')	Facteur de dissipation ($\tan \delta$)	Distance de pénétration (m)
Carbure de silicium ¹	30	11	0.3667	0.0194
Papier ¹	2.7	0.2	0.074	0.32
Quartz ¹	4.0	0.001	0.00025	77.90
Eau distillée ²	78.0	12.0	0.1538	0.0286
Polystyrène ²	2.55	0.0008	0.00031	77.74

¹ à 20 °C, ² à 25 °C

2.3.2 Avantages du chauffage par micro-ondes

Le chauffage par micro-onde offre plusieurs avantages :

- Chauffage volumétrique et uniforme : dans un chauffage par micro-onde, le chauffage se fait de l'intérieur de la matière vers l'extérieur contrairement à un chauffage par conduction ou par convection où le chauffage se fait de l'extérieur vers l'intérieur de la matière. Cette principale caractéristique unique au chauffage par micro-ondes lui confère une place de choix, car, permet une optimisation significative de l'énergie mis à contribution lors des

différents procédés de transformation faisant intervenir cette technologie en comparaison aux autres technologies du même calibre [36] [52] [53];

- Sélectivité des matériaux : les propriétés diélectriques du matériau déterminent l'interaction de la matière lorsque celle-ci est soumise aux micro-ondes. Ainsi, la modélisation et l'optimisation du système de chauffage est possible si les matériaux sont sélectionnés en fonction de leurs propriétés diélectriques [52] [53];
- Rapidité du chauffage : dans le cas de figure de la dépolymérisation d'un plastique renforcé de fibres de carbone, le temps de réaction est estimé de 5 minutes à 40 minutes en pyrolyse micro-ondes comparativement à 4 à 6 h de temps en pyrolyse conventionnelle pour la même quantité de matière [62]. ;
- Technologie propre et protection environnementale : les micro-ondes sont généralement transmises dans des chambres de chauffage fermées avec des guides d'ondes permettant ainsi de minimiser l'occurrence d'émission de gaz nocifs dans l'environnement de chauffage. De plus, le chauffage par micro-ondes ne nécessite pas un élément chauffant spécial, ne pollue pas le matériau chauffé, et ne produit pas de déchets secondaires [52].
- Traitement de déchets in-situ [36] [52].

2.4 Quelques applications à base de fibres de carbone recyclées

Tel que présenté dans le chapitre 1, lors de l'opération de recyclage, les composites peuvent être transformés en des fibres discontinues d'une longueur variant de 75 microns à 120 mm. Entre 75 microns et 250 microns, il s'agit de poudres fines qui peuvent être utilisées pour renforcer des thermoplastiques afin d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques, électriques ou encore une meilleure stabilité dimensionnelle. Entre 250 microns et 120 mm, il s'agit de fibres courtes qui peuvent être mises en œuvre dans des produits tels que : les non-tissés, les fils et les mélanges à mouler (SMC/BMC) qui seront procédés par la suite par injection ou par thermoformage.

En ce qui concerne les applications, les non tissés et les mélanges à mouler (SMC/BMC) sont excellents pour des applications où la rigidité est un critère secondaire telles dans les pièces de finition intérieure et les structures secondaires. En effet, le fait que les fibres soient orientées aléatoirement n'en font pas des candidats de choix pour des applications structurales. Pour des applications structurales, il convient alors de se tourner vers une technologie comme celle d'un fil

qui offre une amélioration significative des propriétés mécaniques du matériau en raison d'une orientation élevée des fibres dans la même direction. En effet, les technologies actuelles offrent des contraintes mécaniques respectives de 200 à 300 MPa pour les non tissés et de 404 MPa pour les SMC/BMC [56,57]. Pourtant, des études expérimentales ont démontré qu'avec des fils hybrides à base de fibres de carbone courtes, il est possible d'atteindre jusqu'à 1250 MPa de contrainte mécanique [56,57], ce qui en fait une technologie qui se compare très bien à la plupart des matériaux utilisés dans des applications structurales, dont les alliages métalliques notamment. De surcroît, le fil a l'avantage de faciliter la mise en forme de préformes 2D ou 3D permettant ainsi l'optimisation des propriétés spécifiques dans la pièce produite par exemple en alignant les fibres dans le sens de la contrainte, contrairement aux constructions isotropes (Non tissés, SMC, BMC). Finalement, le potentiel de développement qu'offre le fil hybride à base de fibres recyclées de carbone est énorme pour l'industrie textile que ce soit au niveau du tissage, du tricot ou du tressage [56]. Finalement, comme dernier produit dérivé possible, on peut citer les fils d'impression 3D. La compagnie Vartega est la seule compagnie actuellement à commercialiser les fils d'impression 3D à base de fibres de carbone recyclés [58].



Figure 2-10 quelques produits à base de fibres de carbone recyclées [58] (*avec permission*)

CHAPITRE 3 OBJECTIFS DE LA RECHERCHE

3.1 Identification du problème

La complexité du développement de produits à base de fibres de carbone recyclées est intrinsèquement liée au procédé utilisé pour extraire la fibre ainsi qu'à la qualité de fibre obtenue. Par ailleurs, la qualité de fibre de carbone obtenue dépend étroitement de plusieurs paramètres : temps de réaction, la température, l'atmosphère de réaction. De plus, pour la pyrolyse micro-ondes, il y a des paramètres d'influence additionnels tels que la géométrie de la cavité micro-ondes, la fréquence, les propriétés diélectriques des différents matériaux utilisés. Le développement d'un procédé optimal repose donc sur une itération des paramètres pouvant influencer chaque procédé. Le développement de produits à base de fibres de carbone recyclées quant à lui, pourrait impliquer un traitement subséquent des fibres afin de faciliter l'intégration dans des produits textiles.

En pyrolyse micro-ondes, quels paramètres permettent l'obtention de fibres de carbone recyclées aux propriétés comparables aux fibres de carbone vierges ? Comment transformer ces fibres recyclées sous des formes exploitables par l'industrie de polymères renforcés ?

3.2 Objectifs de la recherche

L'objectif général de ce projet est de développer une technique de recyclage de plastiques renforcés. La technique développée devra être optimale en terme : d'énergie mise à contribution, de temps de réaction, de consommables ou intrants utilisés, de transférabilité à l'échelle commerciale ; de qualité de recyclas (fibres principalement pour ce projet);

Dans l'optique de développer une technique de recyclage de plastiques renforcés de fibres de carbone la plus optimale, l'objectif principal a été divisé en 3 objectifs spécifiques :

Objectif spécifique 1 : Établir une référence en termes de qualité de recyclas (fibres) au moyen de la pyrolyse conventionnelle.

Pour atteindre cet objectif, on doit :

- Déterminer les plages idéales en termes de temps de réaction et de température pour la pyrolyse conventionnelle au moyen de plusieurs itérations ;

- Confirmer les paramètres optimaux de pyrolyse par la caractérisation des fibres recyclées (observation microscopique, TGA, Tg par DMA, essais mécaniques).

Une étude expérimentale de pyrolyse conventionnelle a été réalisée afin de cerner les plages optimales de dégradation et d'obtenir une référence en termes de fibres de carbone recyclées. Par ailleurs, les propriétés des fibres recyclées obtenues ont été évaluées au terme de cette étude à titre de validation.

Objectif spécifique 2: Développer une technique de pyrolyse micro-ondes des plastiques renforcés de fibres de carbone. Pour atteindre cet objectif, on doit :

- Concevoir un montage expérimental de chauffage à base des micro-ondes ;
- Élaborer un plan d'expérience ;
- Faire plusieurs itérations conformément au plan d'expérience ;
- Confirmer les paramètres optimaux en comparaison à la qualité de recyclas obtenus en pyrolyse conventionnelle.

Deux études ont été réalisées. Une première étude préliminaire qui permettait de cibler les paramètres d'influence et une deuxième qui a permis de concevoir un montage expérimental adéquat et de faire varier 4 paramètres d'influence jugés pertinents pour la mise en œuvre du procédé.

Objectif spécifique 3: Transformer les fibres de carbone recyclées sous des formes exploitables par l'industrie de polymères renforcés. Les formes habituelles sont les mats à fibres coupés et/ou continues, les fibres courtes, les structures non tissées, les fils. Pour atteindre cet objectif, on doit :

- Développer un traitement de fibres recyclées qui permet d'accroître la résistance à l'interface fibre/matrice;
- Développer un produit de transformation secondaire ou une application utilisant des fibres de carbone recyclées;

4 traitements post-pyrolyse ont été expérimentés pour compléter le protocole de pyrolyse développé. Par ailleurs, une technique de mise en œuvre des fibres de carbone recyclées a

aussi été expérimentée, de même qu'une approche d'alignement de fibres discontinues pouvant être pertinente pour l'industrie des polymères renforcés.

3.3 Originalité

L'originalité de ce travail réside dans l'utilisation de micro-ondes pour le recyclage des plastiques renforcés de fibres de Carbone. À l'issue de ce projet, des résultats laboratoire ont été développés, ce qui démontre la pertinence de la technologie micro-ondes pour la revalorisation des plastiques renforcés de fibres de carbone. Cette approche pourra être mise à l'échelle industrielle par le partenaire et révolutionnera sans doute l'industrie des plastiques renforcés. Cette approche technologique offrira une option moins énergivore et constituera aussi une amorce de solution au problème du recyclage des plastiques renforcés de fibres de carbone (retailles/rebuts de tissus/pré-imprégnés, pièces hors tolérance ou pièces en fin de vie). Par ailleurs, la récupération de fibres de carbone recyclées permettra le développement de nouveaux produits textiles à valeur ajoutée. La valorisation des huiles pyrolytiques récupérées pourra faire l'objet d'un prochain projet de recherche.

3.4 Cohérence des articles

Les trois objectifs de cette thèse sont présentés sous forme d'articles. L'article 1, couvrant la réalisation de l'objectif 1, a été soumis à la revue *Journal of cleaner production* et est présenté au chapitre 4. Cet article est en processus de révision par les pairs. L'étude expérimente la pyrolyse conventionnelle en atmosphère oxydante. L'article suggère des conditions optimales de dégradation à 500 °C pour une durée de 2.5 heures. Une analyse des fibres recyclées permet de valider la pertinence d'une telle approche puisque les fibres obtenues ont 73.0 % de la résistance mécanique en traction et 93.5 % du module d'élasticité des fibres vierges. Les plages cible de dégradation seront ensuite utilisées pour la mise en œuvre de la pyrolyse micro-ondes. Par ailleurs, les fibres recyclées obtenues servent de référence pour les études subséquentes.

L'article 2 publié et présenté à la conférence *CAMX 2021* est la preuve de faisabilité de la pyrolyse micro-ondes. Cette étude préliminaire répond partiellement à l'objectif 2 puisqu'il permet d'identifier les paramètres de base pour que la réaction micro-ondes se produise. Au terme de cette étude, il est constaté que les fibres de carbone à elles seules sont suffisantes pour permettre la

réaction de décomposition et qu'en seulement 7 minutes, il est possible de se débarrasser de 99 % de la résine en atmosphère inerte.

L'article 3, vient compléter le 2^e article en réponse à l'objectif 2 et constitue aussi une amorce à l'objectif 3. Cet article a été soumis à la revue Materials et est processus de revue par les pairs. Cette troisième étude a impliqué la conduite de nombreuses expériences de pyrolyse assistée par micro-ondes, explorant l'influence de quatre paramètres : le flux de gaz inerte, le niveau de puissance, la fréquence d'arrêt du réacteur en rotation et la durée. Les résultats obtenus ont permis la récupération complète de la fibre en seulement 16 minutes soit 6 minutes de pyrolyse micro-onde et 10 minutes de post-pyrolyse micro-ondes. Cette étude a aussi permis d'explorer plusieurs traitements post-pyrolyse et d'évaluer l'impact de chaque traitement sur le taux de décomposition de la résine.

L'article 4 quant à lui couvre complètement l'objectif 3. Il a été présenté à la **13^e édition du Workshop Japon canada, CJWC** en Septembre 2023. Une fois les fibres recyclées obtenues, cet article met en relief la réutilisation de ces fibres pour la mise en œuvre de structures à valeur ajoutée. Cette étude s'intéresse en particulier à l'influence de la longueur des fibres et du ratio de mélange sur la performance du voile thermoplastique renforcé de fibres de carbone courtes. Par ailleurs, une preuve de concept d'alignement a été faite. Ce travail a permis de valider le potentiel des fibres recyclées et l'impact de la distribution des fibres sur les performances finales. Le procédé d'ouverture de fibres à l'eau en amont de la carde a permis d'obtenir des voiles équilibrés en un seul passage de carde. Les structures alignées formées présentent environ 1.9 fois les propriétés mécaniques du voile, pour des longueurs de fibres et des ratios de mélange équivalents.

CHAPITRE 4 ARTICLE 1: DEVELOPMENT OF RECYCLED CARBON FIBER REINFORCEMENTS FOR COMPOSITE APPLICATIONS: PYROLYSIS OF CFRP UNDER AMBIENT AIR.

This chapter was submitted for publication to the journal *Journal of cleaner production* on May 24th, 2024 as: "Cynthia Dega, Rachid Boukhili, Ali Jadininia. Development of recycled Carbon Fiber reinforcements for composite applications: pyrolysis of CFRP under ambient air

Abstract

Composite materials are increasingly in demand. However, challenges such as high raw-material costs and complicated waste management impede their adoption. Overcoming these obstacles requires efficient recycling methods. Pyrolysis effectively recycles carbon fiber-reinforced polymers (CFRPs). This study proposes a cost-effective CFRP recovery approach utilizing conventional ovens to minimize recycling expenses and maximize reclaimed-product value. Pyrolysis was conducted under atmospheric conditions at 450 – 600 °C, lasting 1 – 6 h at each temperature. It was optimal at 2.5 h and 500 °C. Higher temperatures caused fiber degradation; lower temperatures excessively prolonged duration. After determining the optimal conditions, composite plates were produced using recycled carbon fibers and vacuum-assisted resin infusion process. Subsequent physical characterization and mechanical tests were conducted on these plates to assess the recycled-CFRP properties. The recovered tensile strength and tensile modulus were 88 % and 97 % that of virgin carbon fibers (vCF), respectively.

Keywords: Carbon fibers, Carbon fiber-reinforced polymer, Recycling, Pyrolysis.

4.1 Introduction

Carbon fiber-reinforced polymers (CFRPs) offer a multitude of benefits, including high stiffness, elevated tensile strength, favorable weight-to-strength ratio, minimal thermal expansion, and superior chemical, abrasion, and corrosion resistance [68]-[70]. These qualities account for the widespread use of CFRPs [71]-[74]. Notably, these materials also reduce manufacturing costs and time, further enhancing their appeal in various applications. Over the past few decades, carbon fiber-reinforced plastics have met requirements across various sectors, spanning the aerospace,

wind energy, automotive, construction, and sports industries [75]-[76]. Since their introduction, these composites have played a pivotal role in the market demand for high-quality products, progressively replacing traditional materials such as metals and alloys [71]-[74]. Despite a 37% decrease in carbon fiber consumption within the aerospace sector in 2021 due to COVID-19, global demand for CFRP reached approximately 181 kt, more than doubling its 2014 value [78]. It is estimated that the usage of carbon fibers will reach nearly 285 kt in 2025, reflecting an 62% increase compared to that in 2019 [75][78]. Although CFRPs offer significant advantages, there are notable challenges associated with their use and manufacturing. The first is the high cost of virgin carbon fibers (vCFs). During the manufacturing of vCFs, the precursor, which is often polyacrylonitrile (PAN), undergoes energy-intensive transformation stages: heating, stretching, carbonization, and graphitization. The energy consumption associated with these transformations is very high compared with that of other synthetic fibers. In fact, the transformation of PAN into carbon fibers requires exposure to temperatures exceeding 1500 °C, a process that demands substantial energy sources (approximately 14 times more energy-intensive than steel production) [75][78]. The high production expenses associated with this thermal conversion limit the widespread application of CFRPs in high-value contexts rather than in large-scale or high-volume production. An alternative approach involves leveraging recycled carbon fibers, which can reduce the high production costs of vCFs. This shift will allow for the broader utilization of CFRPs, unlocking their advantages in various everyday applications. Another considerable constraint on the use of CFRPs is waste management. Carbon fiber is dedicated to critical sectors such as aerospace, wind energy, and automotive, where components are often subject to replacement or occasional changes. Consequently, the disposal of large quantities of composite waste has become a pressing issue. Predictions indicated that the volume of CFRP waste is expected to exceed 263 kilotons by 2030 [79]. Currently, three conventional methods are used for managing composite waste: disposal in landfills, incineration, and recycling [80]-[85]. A considerable portion of this waste is directed to landfills primarily because of their cost-effectiveness. However, the environmental concerns associated with this method have prompted ongoing research on alternative approaches. Landfills pose environmental risks, particularly when organic materials decompose and release methane, a greenhouse gas that contributes to global warming and climate change. Biodiversity is also at risk because of the development of landfills, which affect special species. Additionally, adverse effects such as groundwater pollution and soil fertility degradation

further highlight the drawbacks of landfill disposal [86]-[87]. Meanwhile, incineration represents a costly approach to waste disposal. Despite the ongoing efforts to reduce pollutants during incineration, the emission of toxic and hazardous substances remains a concern for human health [88]. Furthermore, the incineration of 1 ton of CFRP produces 2011 kg of CO₂ [1], leading to considerable environmental pollution and conflicting with the long-term vision of carbon emission neutrality. Therefore, identifying a suitable and optimal recycling method for composite waste is of paramount importance and remains a prominent topic of scientific discussion.

The current study presents a pioneering approach for recycling CFRPs, using a conventional oven. This method offers several advantages, including practicality and environmental friendliness. By employing widely available equipment such as a conventional oven, the process becomes more accessible and feasible for implementation in various settings. The objectives of this study were as follows: (1) to analyze the thermal degradation mechanism of CFRPs in ambient air, (2) to evaluate the optimum pyrolysis parameters of CFRPs, and (3) to examine the physical and mechanical properties of the newly prepared CFRP boards.

4.2 Experimental Method

4.2.1 Materials

The CFRP material used for the experiments was a time-expired plain-weave prepreg roll from CYCOM (CYCOM 5320 8HS T6503k) provided by Bombardier Inc. After recycling, the recovered carbon fibers were used to manufacture new composite plates using the vacuum-assisted resin infusion (VARI) manufacturing process. The epoxy resin system used was a commercial Araldite® LY 8601 / Aradur® 8602 System.

4.2.2 Methodology

4.2.2.1 Reclamation procedure

The reclamation procedure was performed in two phases: (1) determining the optimum pyrolysis conditions for small 25.4 mm × 25.4 mm prepreg samples, and (2) scaling up the optimum conditions to larger samples. First, the oven temperature was increased to the desired level. Three

temperature levels were selected for this study, based on a literature review: 450°C, 500°C, and 600°C [1] [12]. For each experiment, once the oven reached the desired temperature, 25.4 mm × 25.4 mm prepreg samples were loaded into porcelain crucibles and placed in the oven. Thermal degradation of the CFRP samples was conducted under an air atmosphere at a selected temperature in the isothermal mode for varying times from 1 h to 6 h. This holding time allowed completion of the thermal degradation of the resin system. The initial mass fraction of fiber in the prepreg (W_{f_ini}) was assessed using chemical digestion per ASTM D3171 B and was considered to be the baseline reference for the fiber content of the prepreg sample used in this study. Procedure B of ASTM D3171, which consists of the chemical digestion of a resin system using hot sulfuric acid, is one of the most accurate procedures for carbon-fiber-reinforced plastics, as hot sulfuric acid digests the epoxy resin system and does not attack the carbon fiber. For each experiment, the resulting weight fraction of the fibers after pyrolysis (W_f) was calculated as the final weight of the specimen and was divided by the initial weight of the specimen before pyrolysis. This fraction was then compared to results obtained by chemical digestion (baseline).

4.2.2.2 rCF plate manufacturing using V.A.R.I

Once suitable pyrolysis conditions were identified, the 10" × 10" prepreg samples were recycled under optimum conditions. Recycled carbon fabrics were used to manufacture plates, following V.A.R.I, to further evaluate the properties of the recycled carbon fiber. After V.A.R.I, the plates were allowed to cure in an ambient atmosphere for a minimum of 24 h. Following ambient curing, the plates were post-cured in the oven at a temperature of 80°C for a duration of 3 h. This post-curing temperature is slightly higher than the resin glass transition, which is 73°C (according to the technical data sheet).

4.2.2.3 Characterization

First, the fiber content of the feedstock was evaluated using chemical digestion according to ASTM D3171 procedure B and thermogravimetric analysis (TGA). TGA tests were performed under a nitrogen atmosphere at a heating rate of 10 °C /min from room temperature to 1000°C. After pyrolysis, the surface morphology of the recovered carbon fibers was examined by scanning electron microscopy (SEM). The recycled fabrics were infused using the V.A.R.I method. To investigate the mechanical and physical properties, plates manufactured from the recycled fibers were subjected to the following tests: density per ASTM D792 B, void content per ASTM 3171 B,

glass transition per ASTM D7028, and multiple mechanical tests (tensile, compression, in-plane shear, interlaminar shear, and flexion).

4.3 Results and discussion

4.3.1 Initial characterization of CFRP samples: Experimental fiber content by weight percentage using TGA and chemical digestion

The fiber content by weight percentage in the prepreg sample (W_{f_ini}) was estimated by chemical digestion according to ASTM D3171 procedure B. In this procedure, sulfuric acid at high temperature (≥ 330 °C) is used during a short period of time to digest the Epoxy resin system. Following the digestion of the initial prepreg sample, the experimental average value of W_{f_ini} was 62.5%. This value was chosen as the baseline fiber content. It is important to highlight that these values are slightly lower than those obtained by TGA under nitrogen (Figure 4-1). In fact, the average fiber content obtained by TGA analysis until 1000°C under nitrogen was estimated at 70.4%. The 7.9% difference in the fiber content evaluation between chemical digestion and TGA is explained by the fact that the pyrolysis of carbon fiber-reinforced epoxy under nitrogen leads to the production of char on the surface of the fibers [12] [89]-[90]. Hence, the estimation of the fiber content through digestion allows for the determination of the effective fiber content within the prepreg sample. Figure. 4-1 shows an example of TGA curves obtained for the initial characterization of the feedstock, and the fiber content obtained by chemical digestion is represented by the red dotted line in Figure. 4-2.

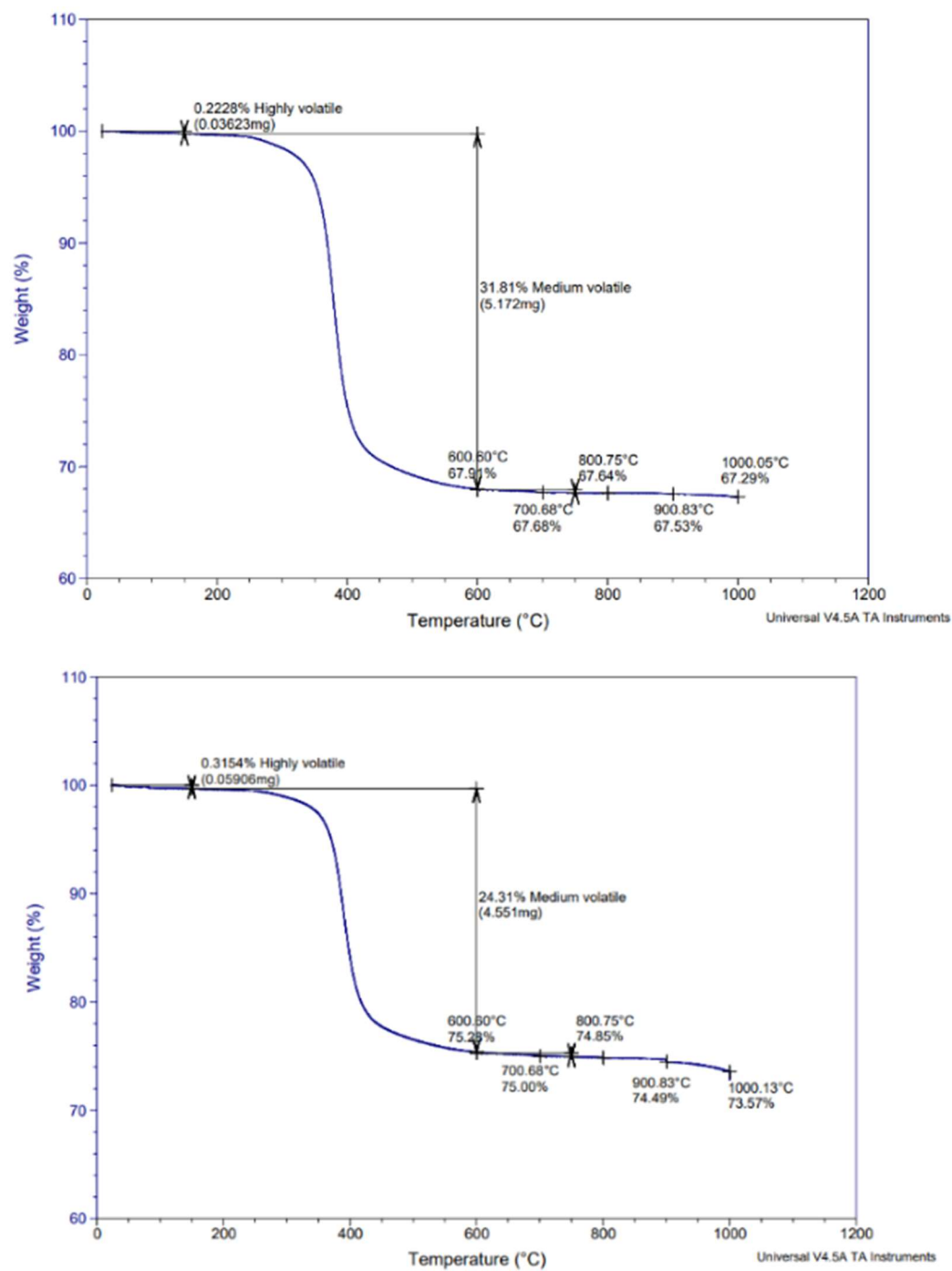


Figure. 4-1. Thermogravimetric analysis (TGA) of initial prepreg sample

4.3.2 Pyrolysis of CFRP sample under ambient air

Based on the literature review and initial TGA curves (Figure.1), three temperature levels (450 °C, 500 °C, and 600 °C) were selected for pyrolysis experiments. In each round of the experiments, 12 samples were pyrolyzed. At every 30-min interval, one sample was removed from the oven. The decision to remove one sample from the oven every 30 min provided insights into how the pyrolysis process evolved over time at each temperature. Figure. 4-2 shows the different thermal degradation curves obtained using the red dotted line as the targeted ideal weight fraction. Samples subjected to temperature of 600°C (Figure. 4-2) exhibited a significant reduction in weight, particularly in the initial stages. The initial weight loss corresponded to the degradation of the resin at elevated temperatures, whereas the weight loss below the dashed line indicated the combustion of the carbon fibers. The pronounced temperature and subsequent degradation of carbon fibers highlight that 600 °C is an unfavorable choice for the prepreg and leads to considerable fiber loss. At this temperature, the morphology and structure of the fibers underwent noticeable alterations. Figure. 4-3 shows the samples post-pyrolysis at 600 °C, revealing their crumpled and physically damaged appearance. Results from experiment #4, conducted at 450 °C exhibited a recycling trend. The samples subjected to pyrolysis at 450 °C gradually approach the dashed line in a gentle and slow manner. It took 6 h for these samples to undergo a 37.5% reduction in their initial mass. Pyrolysis experiments at 500 °C were carried out in two sets, corresponding to experiments #2 and #5. Similar to the findings at 450 °C, the final mass loss at 500 °C reached the designated dashed line, signifying the complete removal of the matrix from the samples and the retention of carbon fibers post-pyrolysis. Therefore, both 450°C and 500°C are favorable conditions for the pyrolysis of carbon fiber samples, ensuring the complete removal of the matrix from carbon fibers. The distinction between the two scenarios lies in their convergence times. As per the gathered data, the 450 °C samples require 6 h to achieve a 37.5% reduction in initial mass, indicating that 6 h is the optimal duration for the carbon fiber samples to completely shed their matrices at this temperature. Conversely, based on experimental data and Figure. 4-2, the convergence time for pyrolysis at 500 °C is shorter. The effective recovery time, that is, the duration needed to eliminate all matrices from prepreg samples, was 2.5 h at 500 °C. Thus, the most optimal condition for recycling prepreg samples in this study was established as 2.5 h at 500°C. Following identification of the optimal pyrolysis conditions, the process was replicated over 70 samples measuring 1"×1". The average

fiber content after pyrolysis under ambient air of the 70 samples at 500 °C for 2.5 h was 62.8%.

Figure. 4-4 illustrates the distribution of the final W_f results.

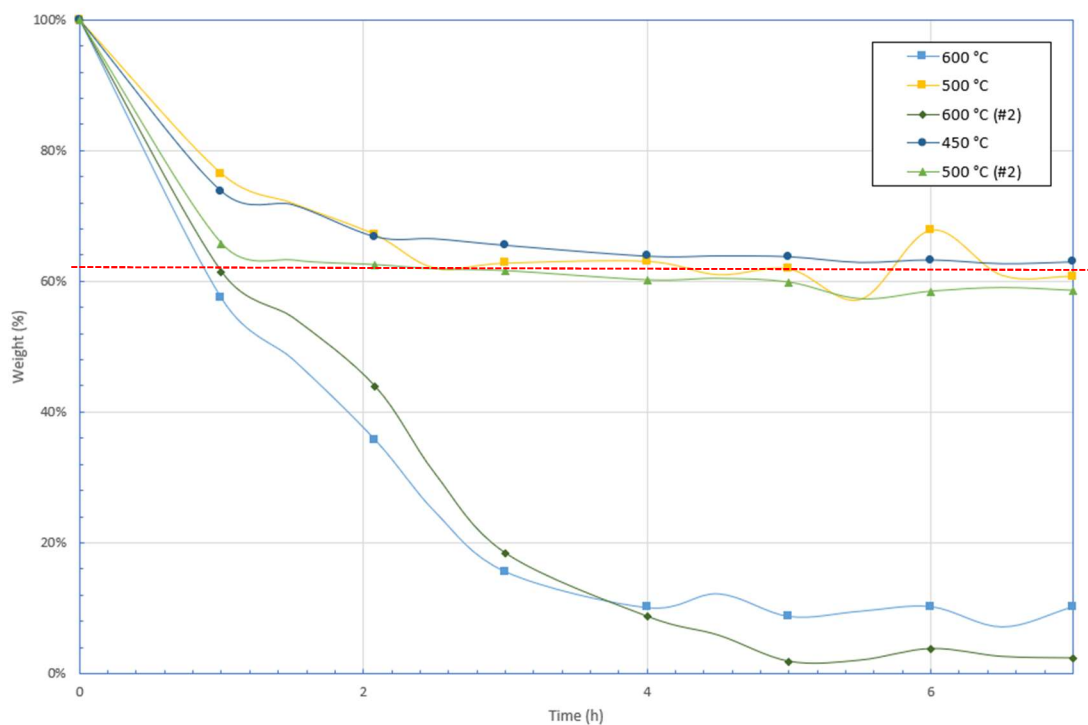


Figure 4-2 Comparative pyrolysis results



Figure 4-3 Samples after pyrolysis under 600°C

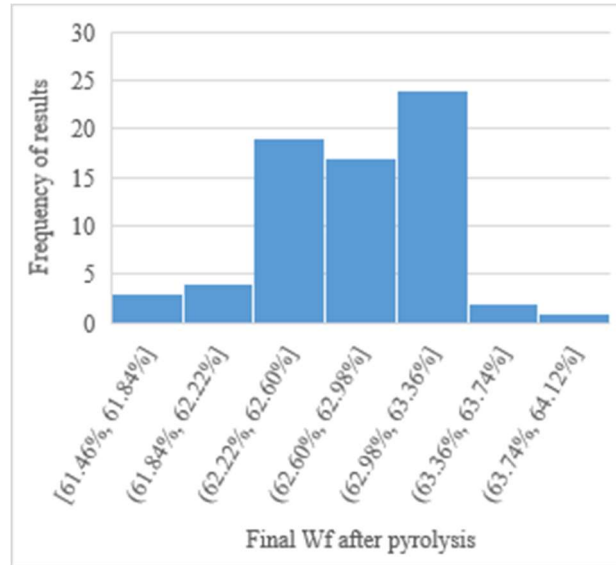


Figure 4-4 Frequency of obtained W_f results for pyrolysis at 500 °C for 2.5 h

4.3.3 Properties of recycled fibers

Following the identification of the optimal pyrolysis conditions, that is 2.5 h at 500°C, optimal pyrolysis conditions were reproduced on larger samples. Recycled fabrics (250 mm × 250 mm) were used to prepare composite plates for further characterization using the V.A.R.I process. Various plates were manufactured and tested according to different standards. Table 4-1 presents the composite plate samples manufactured from recycled fabrics under the optimum pyrolysis conditions established in this study.

4.3.3.1 Density per ASTM D792 B and void content per ASTM D3171 B

The density and void content were measured on four distinct plates. The results are summarized in Figure. 4-5. The average density was 1.486 g/cm³. The average void content was 5%, with a

maximum of 5.50%. The dispersion in void-content values was explained by the manufacturing process (V.A.R.I method), which is not an automated process and leads to variations in results.

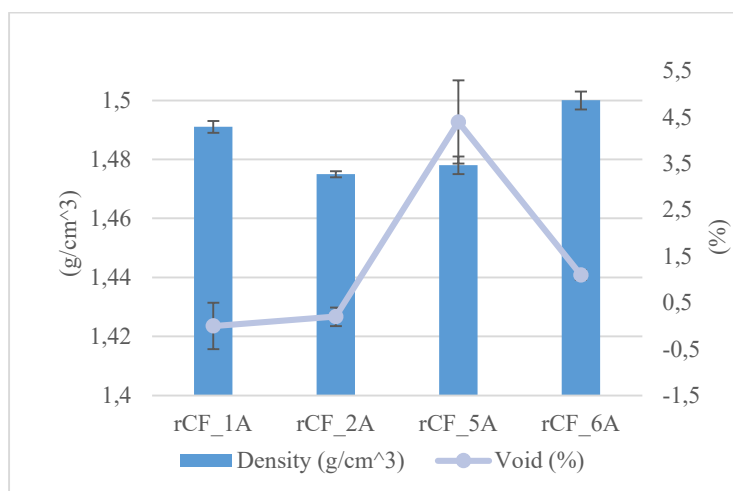


Figure 4-5 Results of density and void content

4.3.3.2 Glass transition temperature per ASTM D7028

Three composite plates were used to evaluate the glass transition temperature (T_g) of the recycled carbon-fiber plates. Measurements were performed according to ASTM D7028-07 using a Q800 dynamic mechanical analyzer (TA Instruments). Tests were performed using a frequency of 1Hz, a ramp of 5°C/min, an amplitude of 0.1%, a dual cantilever set up, and the multi-frequency-strain mode. The average T_g of manufactured plates was 58.25 °C. T_g is a property primarily influenced by the resin, and per the datasheet of the resin system, T_g was 73°C. Therefore, the recovered T_g was 79.8% of the glass transition of resin system. The decrease in the temperature and the disparity of the results may also be a consequence of the processing method used to manufacture the plates (V.A.R.I) and to post-cure the rCF plates. The observed disparity may also be attributed to the non-optimized hardener-to-resin ratio.

4.3.3.3 Mechanical properties of rCF composite plates

Assessment of the mechanical properties of new materials made of recycled carbon fibers is possible by evaluating the tensile strength, compression strength, shear strength, short-beam shear strength, and flexural strength of rCF-manufactured plates. These values were compared, when

possible, with the mechanical properties of vCFs, as identified in the technical datasheet of the studied material. A summary of the tested samples is presented in Table 4-1. Table 4-2 shows the obtained values in comparison with the vCF properties and an assessment of the recovery rate for each property.

The recovery rate was estimated as the mechanical properties of the recycled carbon fiber divided by the mechanical property of the vCF. Equation 4-1 shows an example of the calculation of the recovery rate for tensile strength.

Equation (4-1):

$$\mathbf{R.R.T.S} = \frac{\text{AverageTensilestrengthofrCFplate(Mpa)}}{\text{InitialvalueofTensilestrength(Mpa)}} \quad (4.1)$$

$$\mathbf{R.R.T.S} = (663.23/905.28) \times 100 = 73.26\%$$

Depending on the analyzed property, the average recovery rate was computed to be between 41.82% and 93.45%. The average recovery rate was 67.15%. Several factors may have contributed to the reduction of mechanical properties of rCFs in comparison to vCFs, primarily the manufacturing process, chosen for its cost-effectiveness and utilization of an inexpensive resin during manufacturing.

First, regarding the manufacturing process, various factors can influence fluid dynamics during the resin infusion process. These factors include the bulk permeability of the fabric, flow direction, direction perpendicular to the flow, permeability of fiber tows, and permeability of the distribution media used to enhance the flow within the plane of the composite structure being fabrication [91]-[95]. The distribution of voids is particularly important, especially in the production of panels using V.A.R.I, where the preform initially begins to dry completely and should ideally achieve full saturation with resin. However, owing to the fabric architecture, inherent variations in lay-up techniques, and processing methods, there is a high likelihood that certain regions within or between the fiber tows are devoid of resins. Most composite panels or structures consist of multiple layers of fabric stacked together, resulting in voids being distributed not only within the composite plane but also throughout the thickness [96]-[100]. In the V.A.R.I manufacturing processes, there is a variability of $\pm 10\%$ in the void content and thickness gradient, whereas autoclave processes exhibit a lower variability of $\pm 3\%$ for the same properties (void content and thickness gradient) [96]-[103]. Finally, multiple studies have confirmed that these voids formed during manufacturing

have notable implications, as they negatively impact mechanical performance, including flexural strength, compressive strength, and interlaminar shear strength [96]-[103]

The second reason for such high variability in the recovery rate is explained by the use of a general-purpose resin system. Notably, the datasheet of the initial prepreg that was used for comparison is based on the use of a high-quality resin specifically designed for aerospace applications. Therefore, use of a general-purpose resin instead of the high-grade resin specified in the datasheet of the vCF prepreg explains difference for some of the results, especially for tests such as interlaminar shear, which are extremely sensitive to the properties of the resin materials. Additionally, the reduction in strength can be explained by surface defects on recycled carbon fibers due to exposure to air at high temperatures. In fact, the inherent surface of PAN-based carbon fibers consists of crystallites that are relatively aligned because of their skin-core structure [104][108]. Therefore, surface defects affecting the inherent surface will affect alignment of the crystallites and consequently lead to a lower strength resistance of the recycled fiber. This effect was even more pronounced in the compression and intralaminar shear test results, as these defects prevented good load transfer at the interface between the fiber and matrix.

Even with an average recovery rate of 67.15%, the recycled plates exhibited superior performance compared with the metallic and composite materials listed in Tables 3–5. The relatively high tensile strength-to-weight ratio makes rCFRPs well-suited for applications where weight is a critical factor. The manufacturing of numerous lightweight and high-strength structures using rCFRPs is feasible. Furthermore, as it can be seen from the recovery rate of the modulus results, the method used for recovering carbon fibers in this study effectively preserved the modulus of elasticity. Despite a modest 6.55% decrease in the tensile modulus, the retained value exceeded that of numerous commonly used composites in the industry and was nearly comparable to the modulus of the 6061-T6 aluminum alloy. Figure 4-6 shows the tensile strengths and tensile moduli of the recycled carbon fiber plates.

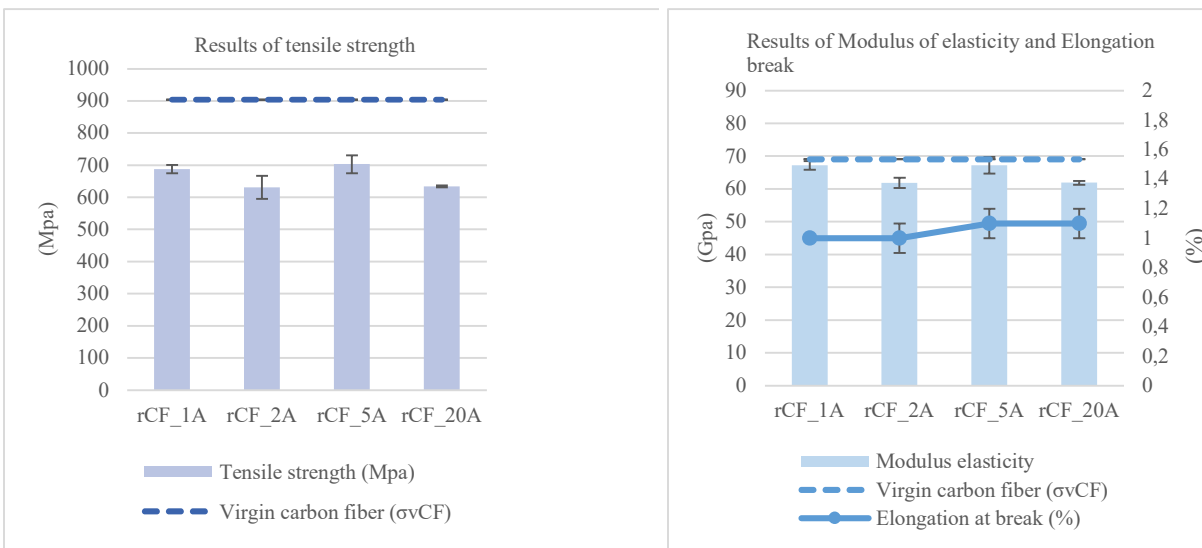
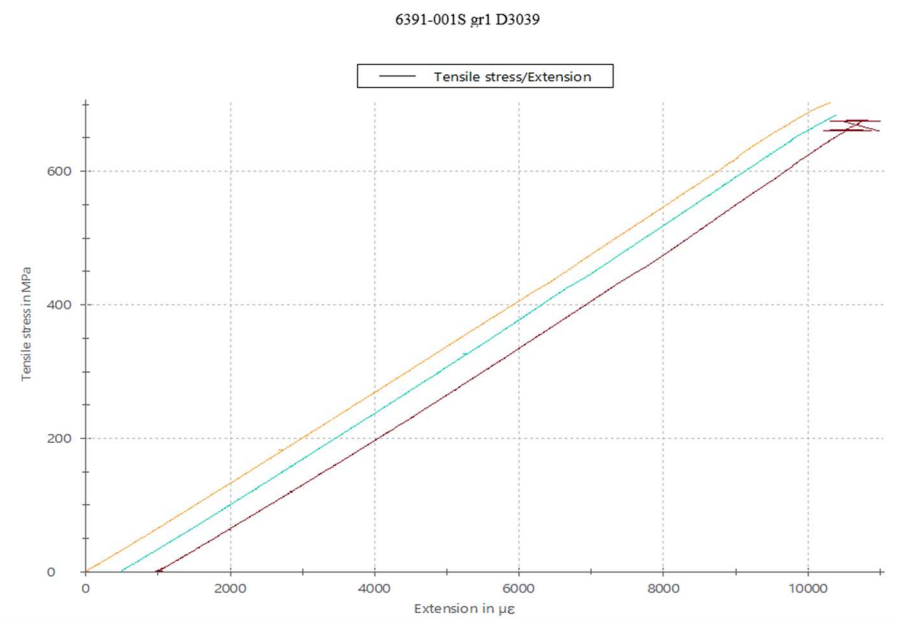
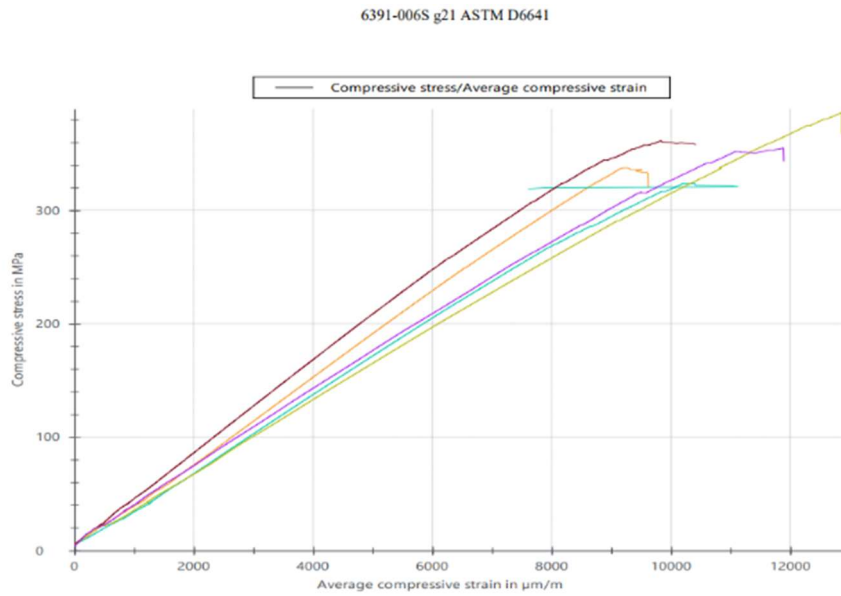


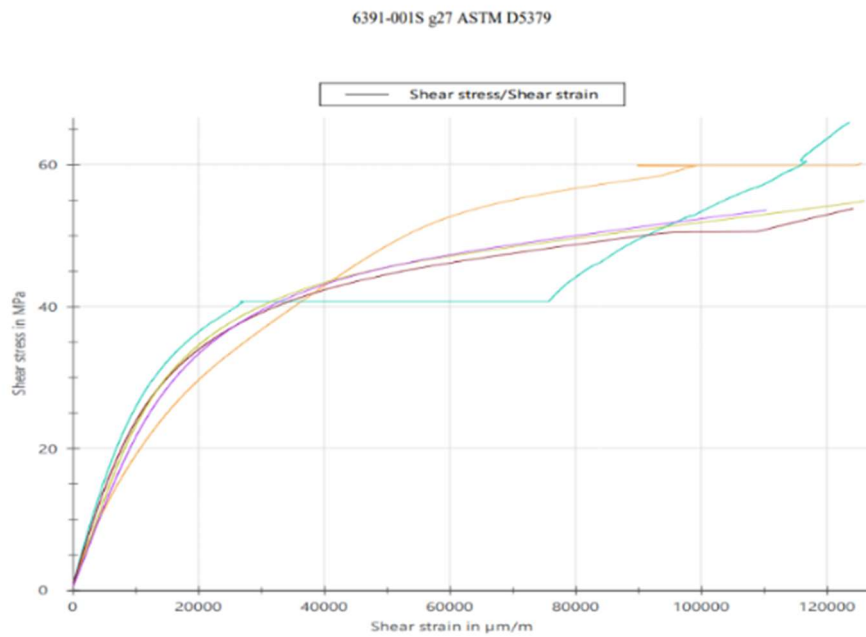
Figure 4-6 Tensile strength results (left) and modulus of elasticity (right) of recycled carbon fiber (rCF) reinforced plates.



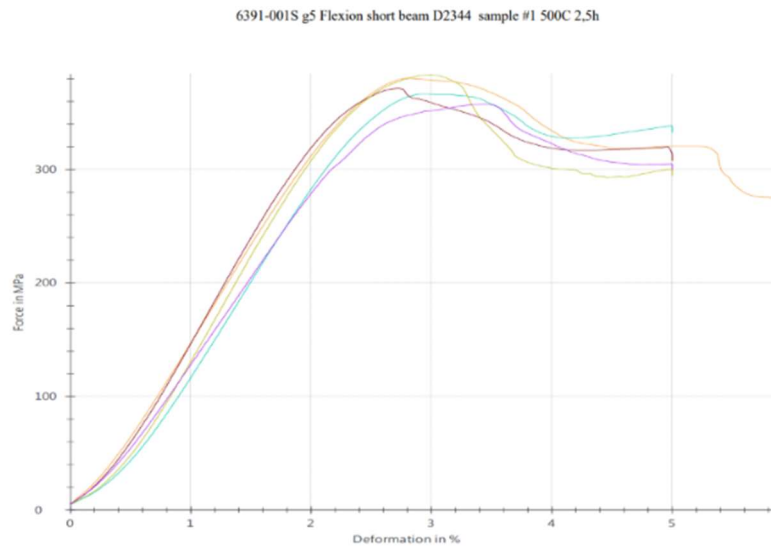
a) Tensile stress–strain curve of rCF 1A



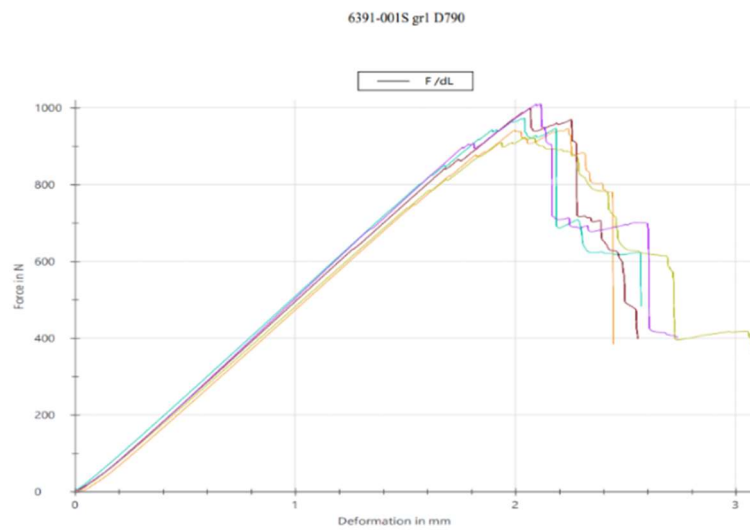
b) Compressive stress–strain curve of rCF 21A



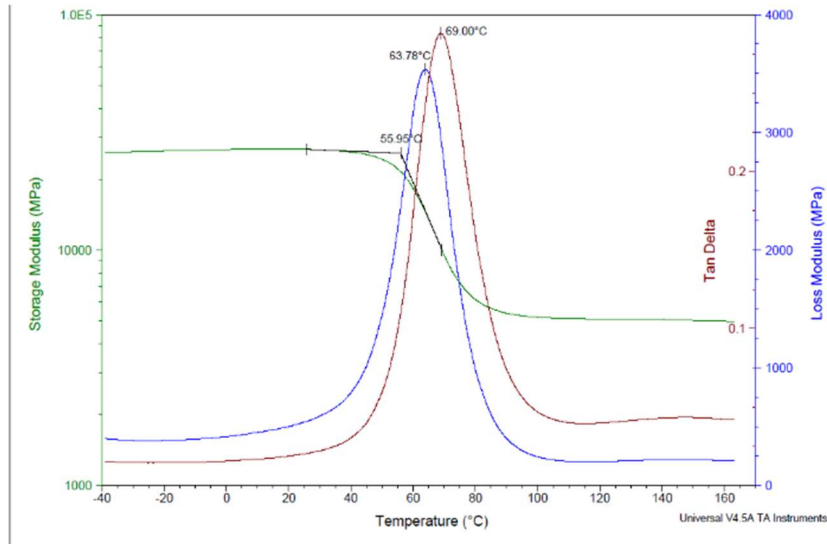
c) In-plane shear stress–strain curve of rCF 27A



d) Interlaminar shear stress–strain curve of rCF 5A



e) Flexural strength curve of rCF 1A



d) Glass transition temperature curve of rCF 5A

Figure 4-7 Typical curves obtained for recycled carbon fiber reinforced (rCF) plates.

Tables 4-3, 4-4, and 4-5 provides comparison among various metallic and composite materials, with "rCFRP" denoting the CFRPs manufactured from recycled carbon fibers in this study.

4.3.4 Morphology of recycled carbon fibers

After evaluating the optimal pyrolysis conditions in terms of temperature and time, further scanning electronic microscopy was used to examine the surface morphology of the recovered carbon fibers. Various images at different magnifications were captured from random samples to analyze the surfaces of the recovered carbon fibers. Figure. 4-8 shows some of the SEM images derived from pyrolyzed samples at 500°C after 2.5 hours of pyrolysis. According to the SEM results obtained under optimal conditions, the surfaces of the recovered carbon fibers appeared clean and free of resins. SEM was also used to inspect the surfaces of the carbon fibers recovered under other pyrolysis conditions. As depicted in Figure. 4-9, pyrolysis at 500°C for 1 hour proved inadequate, leaving some residual resins on the fiber surface. Figure.4- 9 shows SEM images of pyrolysis at 450°C after 3 hours, revealing evident traces of resins on the fibers. Consequently, 3 hours of pyrolysis at 450°C was insufficient to eliminate all matrices within the initial prepreg samples.

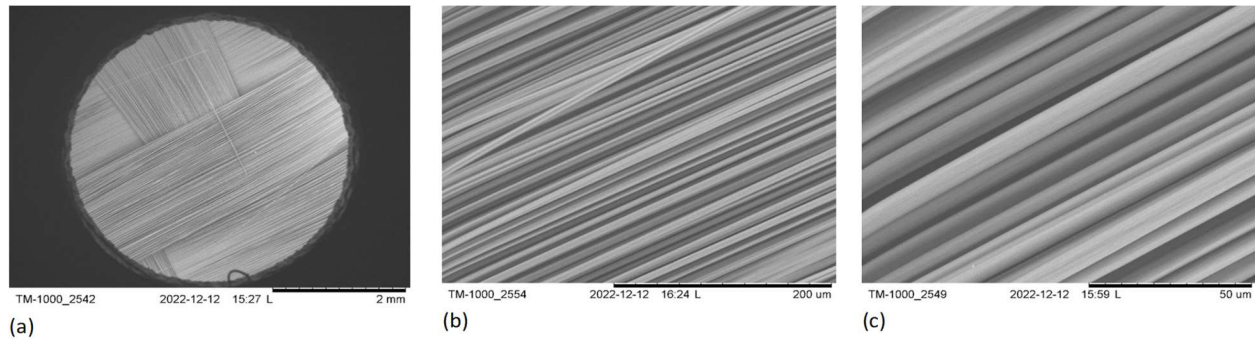


Figure 4-8 SEM images for samples pyrolyzed at 500 °C for 2.5 h. a) X30, b) X500, c) X1500

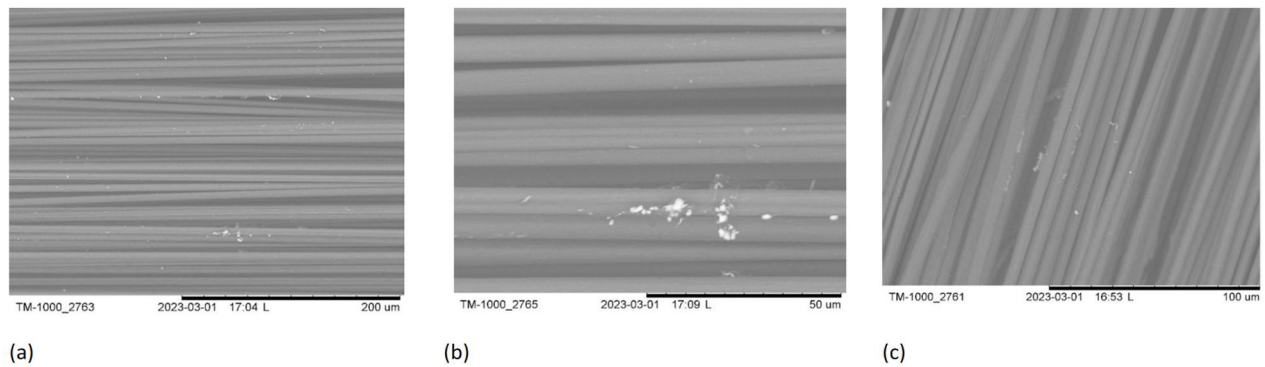


Figure 4-9 SEM images for pyrolyzed samples. a) 1 h @500 °C X500, b) 1 h @500 °C X1800, c) 3 h @450 °C X500

4.3.5 Summary of rCFRP properties

Considering the above-mentioned results, the final properties of the composite plates manufactured from the time-expired prepreg rolls are summarized in Table 4-6. It should be noted that these are the average values of different properties measured in different experiments with different plates. Therefore, Table 4-6 is a good representation of the properties of recycled carbon fiber-reinforced polymer plates manufactured using the V.A.R.I method from recycled carbon fibers and a general-purpose epoxy resin system.

4.4 Conclusion

In this study, pyrolysis experiments were performed on time-expired prepreg rolls in ambient air. After recycling, composite plates were manufactured from the recovered carbon fibers, and several

tests were performed according to ASTM standards to evaluate the properties of the rCF composite plates. The following conclusions were drawn from this study.

- Optimal pyrolysis conditions for the time-expired prepreg roll investigated in this study were 2.5 h @ 500°C. Although there are other scenarios and conditions that satisfactorily meet the needs of this study, 2.5 h @ 500°C was the best choice for pyrolysis, considering time and temperature. According to the percentage of resin in the initial prepreg and the chemical digestion results, all resins were decomposed under these conditions.
- The SEM results suggest that no resins or chars remained on the surface of the recovered fibers, confirming post-oxidation that is followed by pyrolysis under an inert atmosphere is not necessary for pyrolysis under ambient air.
- The reclamation process resulted in an average 27% reduction in the tensile strength and a 6.5% reduction in the tensile modulus.
- The method utilized in this study is a cost-effective way to recycle composites compared to pyrolysis in inert air. All experiments were performed in a general-purpose oven, whereas for pyrolysis under an inert atmosphere, a more complicated and expensive furnace with an inert gas flow is required. In addition, as mentioned above, after pyrolysis in inert air, another round of post-oxidation must be performed, which is eliminated in the method used in this study.
- The retained value from recycled CFRP exceeded that of numerous commonly used composites in the industry.

Credit authorship contribution statement

Cynthia Dega: Investigation, Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Writing – original draft, Validation, approval, project administration, Funding acquisition, Data analysis.

Ali Jadidinia: Experimental work, Formal analysis and report of results, review of the article.

Rachid Boukhili: Supervision, Review & editing, Project administration, Funding acquisition, Formal analysis, Data curation, Resources.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Ministère de l'économie et de l'Innovation (MEI). We would like to thank CTT Group, Bombardier Aerospace, and Composites M1 for their valuable support. We would also like to thank Editage (www.editage.com) for English language editing.

4.5 Tables

Table. 4-1 Sample identification and summary of experimental plan presented in this study.

Plate ID	Number of plies	Average thickness (mm)	ASTM D792	ASTM D3171	ASTM D7028	ASTM D3039	ASTM D6641	ASTM D5379	ASTM D2344	ASTM D790
rCF_1A	8	2.99	X	X	X	X				X
rCF_2A ¹	8	3.14	X	X	X	X				X
rCF_5A	4	1.41	X	X	X	X			X	
rCF_6A	4	1.41	X	X						
rCF_20A	4	1.48				X				
rCF_21A	4	4.12				X				
rCF_27A	8	3.74					X			

¹: Sample rCF_2A was burned as the post-cure was performed at 180°C during 3 h instead of 80°C during 3 h.

Table. 4-2 Recovery rate (%) of the different mechanical properties of the rCF in comparison to the vCF composite plate

ID	Average value of rCFRP (Mpa)	Average value of rCFRP (ksi)	Average value of vCF (ksi)	Average value of vCF (Mpa)	Recovery rate in %
Tensile strength	663.23	96.19	131.3	905.28	73.26%
Tensile modulus	64.56×10^3	9.36×10^3	10.02×10^3	69.09×10^3	93.45%
Compressive strength	378.00	54.82	108.8	750.15	50.39%
Compressive modulus	45.40×10^3	6.58×10^3	9.18×10^3	63.29×10^3	71.73%
Shear strength	45.00	6.53	8.29	57.16	78.73%
Shear modulus	2.58×10^3	0.37×10^3	0.81×10^3	5.58×10^3	46.20%
Short beam strength	34.40	4.99	11.93	82.25	41.82%

Table. 4-3 Comparison of tensile strength of some metallic materials and rCFRP.

Material	SAE 1010 Steel	6061-T6 aluminum alloy	CFRP (quasi-isotropic)	Sheet molding compound (isotropic)	rCFRP
Tensile strength (MPa)	365*	310*	579*	164*	663

* Values were obtained from [67].

Table. 4-4 Comparison between tensile-strength-to-weight ratio of metallic material and rCFRP.

Material	SAE 1010 Steel	6061-T6 aluminum alloy	CFRP (quasi-isotropic)	SMC composite (isotropic)	rCFRP
Tensile-strength-to-weight ratio (10^3 m)	4.72*	11.7*	38*	8.9*	42.4

* Values were obtained from [67].

Table. 4-5 Comparison of modulus of elasticity of some metallic materials and rCFRP.

Material	6061-T6 aluminum alloy	E-Glass epoxy (UD)	fiber-matrix	CFRP (quasi-isotropic)	SMC composite (isotropic)	rCFRP
Modulus (GPa)	68.9*	39.3*		45.5*	15.8*	64.55

* Values were obtained from [67].

Table. 4-6 Properties of the manufactured plates from recovered CFs of this study.

Properties	Unit	Value
Density	g/cm ³	1.486
Void content	%	1.55
Glass transition temperature	°C	59.6
Tensile strength	MPa	663.23
Tensile modulus	GPa	64.56
Tensile elongation at break	%	1.06
Compressive strength	MPa	378
Compressive modulus	GPa	45.4
Flexural strength	MPa	692.9
Flexural modulus	GPa	38.26
Maximum flexural deformation	%	1.6
Shear strength	MPa	45
Maximum shear deformation	%	5
Shear modulus	MPa	2580
Short-beam strength	MPa	34.4

CHAPITRE 5 ARTICLE 2: RECYCLING OF CARBON FIBER REINFORCED PLASTICS BY MICROWAVE PYROLYSIS.

This chapter was published and presented to the conference CAMX 2021, on October 19th, 2024 as:

‘C Dega, C., Boukhili, R., Leger, K., Laviolette, J.-P., & Jadidinia, A. (octobre 2021). Recycling of carbon fiber reinforced plastics by microwave pyrolysis. 8th Annual Composites and Advanced Materials Expo (CAMX 2021), Dallas, TX, USA.’

Abstract

Carbon fiber reinforced plastic (CFRP) materials are used for a variety of applications: aerospace, aviation, wind turbines, automotive, construction and sports industries. However, one of the problems associated with the use of CFRPs is the difficulty of recycling them. The recycling of CFRPs targets both those from the manufacturing phase and those from the end-of-life structures. So far, several techniques have been put forward to recover fibers and / or resin from CFRPs (Grinding, cement incineration, solvolysis and, pyrolysis). Of all these techniques, pyrolysis appears to be the most efficient, because it uses less energy and it gives properties comparable to virgin fibers. During microwave pyrolysis of CFRP, depolymerization of the resin is made possible by the energy supplied to the composite in the form of microwaves. The use of microwaves offers the advantage of degrading the resin more quickly in comparison to a conventional pyrolysis in an oven and exposes carbon fibers to the high temperatures for a very short time. In addition, Carbon fibers are good microwave absorbers. In this article, we present a cost efficient, rapid and green approach for reclamation of carbon fibers reinforced plastics.

Keywords:

Carbon fiber reinforced plastics, Pyrolysis, Microwave irradiation, thermal degradation, digestion, depolymerization, recycling.

5.1 Introduction

Carbon fiber reinforced plastic materials (CFRPs) are used for a variety of applications, including in the aerospace, aviation, wind turbine, automotive, construction and sports industries. The current average demand for carbon fiber is estimated to be 142 500 tonnes/year [1]. North America alone accounts for 40% of this demand. It has been found that by 2050, nearly half a million tons of

CFRP wastes will be generated in total, most of the wastes will be located in North America and Europe with about 162,000 and 145,000 tons respectively [2]. In addition, several studies highlight a systematic disposal of carbon fiber composites at the end of their life or during the production phase (pre-impregnated scraps, out of date rolls, out of tolerance parts, tissues, etc.). In the aerospace industry, for instance, at least 30% of the raw material is discarded and ends up in landfills [3]-[5]. However, these fibers have a very high monetary value as well as very interesting mechanical properties and could be revalorized in various structural applications. To date, several techniques have been put forward to recover fibers and/or resins from CFRPs (grinding, cementitious incineration, solvolysis and pyrolysis). Of all these techniques, pyrolysis appears to be the most effective, because it uses less energy and it makes it possible to obtain properties comparable to virgin fibers [3].

Pyrolysis is the decomposition of organic molecules under an inert or very low oxygen atmosphere, at a temperature that can vary between 400 and 1000 degrees Celsius. During the microwave pyrolysis of a CFRP, the depolymerization of the resin is possible thanks to the energy supplied to the composite in the form of electromagnetic waves. This energy will then allow the degradation of the resins and the recovery of carbon fibers. The use of microwaves offers the advantage of degrading the resin faster in comparison to a conventional pyrolysis furnace and exposes the carbon fibers to high temperatures for a very short time, 300s in a microwave oven versus 4h minimum for a conventional furnace [3]. In microwave pyrolysis, carbon fibers also serve as an absorbent to microwaves so that the addition of a microwave receptor should not be required.

In the recycling industry, the process of pyrolysis of carbon fibers in a conventional furnace has a technology readiness level (TRL) of 8, indicating that the technology is currently at the end of the development of real systems on a commercial scale [6]. On the other side, the usage of microwaves in composites industry is not new. In fact, Microwaves has been used for decades either for curing parts or for control quality. Three different techniques for curing prepreg composites: thermal, microwave and the combination of thermal and microwave curing were studied by Joshi et al. [109]. It was reported that the third method shows more benefits. Kwak M. et al. [110] compared some characteristics of carbon-epoxy composites cured by oven against the samples cured by microwaves. They reported that the suitability of microwave heating for curing carbon-epoxy composites must be investigated case-by-case, since it depends on many factors such as temperature, geometry of the sample and dielectric properties. For measuring the permittivity of

CFRP in microwave curing process, Zhang et al. [111] developed an offline measurement method. To describe the process, they established a non-isothermal kinetic model. Li et al. [112] proposed vertical penetrating microwave to heat multidirectional CFRP. To optimize the process of heating depth of multidirectional composites by microwaves, they applied metal strips at the top and bottom surfaces of them.

There is also a normalized ASTM standard for quality control of composite parts that involves the digestion of the resin by nitric acid in a microwave oven (ASTM D3171 procedure F). This standard is used in particular to determine the fiber content in a composite material. However, there is currently no normalized standard or patent dealing with the depolymerization of carbon reinforced epoxy part using microwave pyrolysis. Microwave pyrolysis offers several advantages that gives it a prominent place among the different proven techniques for recycling reinforced plastics. A first advantage is the fact that it allows volumetric heating, fast and contactless so as to preserve as much as possible the integrity of the fibers on the surface. On the other hand, microwave pyrolysis is an environmentally friendly process compared to solvolysis or chemical digestion which involve the use of solvents or acids where appropriate to dissolve the resin [6]. In addition, it allows rapid and uniform heating, selective heating (the material is heated and not the environment), a shorter reaction time, heterogeneous waste treatment, better product quality (less production of HAPs), an increase in the selectivity of products, direct use of large waste, in situ waste treatment, reduction in the size of equipment, opportunity for the dissemination of technology [33].

There are increasing number of studies in scientific literature reporting the use of microwave irradiation instead of conventional heating to increase synthesis reaction rates [113]-[115]. However, it is either difficult to have a precise idea of the apparatus that were used or to know what are the parameters that were considered in order to optimize the quality of end products. In this work, we present an easy approach in order to recover carbon fibers from carbon fiber reinforced polymers. Microwave pyrolysis is done on two composite parts: (1) high grade carbon fibers reinforced general purpose epoxy; (2) high grade carbon fibers reinforced aerospace grade epoxy. At the beginning, thermogravimetric analysis (TGA) is performed in order to assess fiber content in the two composite parts. After TGA, the two composites are microwave irradiated in a single mode 1100 Watts microwave applicator. After pyrolysis, residues are analysed by scanning

electron microscope and pyrolysis oils are analysed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Finally, recycled fibers are evaluated by TGA to assess remaining resin quantity.

5.2 Experimentation

5.2.1 Material

Waste composite panels with respective thicknesses of 2.5 mm and 3 mm were kindly provided by Polytechnique Montréal (Canada). Sample #1 is carbon reinforced general purpose epoxy and Sample #2 is carbon reinforced aerospace grade epoxy. All the equipment used for pyrolysis, listed below were provided by Pyrowave (Canada). Finally, TGA analysis and SEM observations were conducted at CTT Group Inc. Laboratory (Canada).

Equipment and consumables:

- 1100 Watts Microwave oven;
- 500 ml quartz spherical vessel;
- Glass wool;
- 2 thermocouples;
- 2 condensers filled with ethylene glycol at 8 ° C;
- Distillation adapters;
- Double-necked boiling flask;
- Vacuum grease.

Type K thermocouple (ungrounded) is used to measure temperature on the sample, while type J thermocouple is used to monitor temperature of the gas products at the inlet of the condenser. The spherical vessel is fully isolated using glass wool, as glass wool is an excellent insulating material and as it is transparent to electromagnetic waves. Actually, materials can be classified into 3 types following their response to electromagnetic waves: (a) material that reflect waves (highly conductive material such as metal); (b) material that are transparent to electromagnetic waves such as glass, quartz, ceramics; (c) material that absorb waves such as carbon fibers, water and alcohols. This third category is highly relevant to development related to microwaves chemistry as they offer high thermal responses [116].



Figure 5-1 Experimental set-up

5.2.2 Reclamation procedure

Before pyrolysis, TGA is conducted on initial samples to assess fiber content. Reclamation procedure consists of the following steps:

- (1) Grinding: Cut into small pieces the part to be pyrolyzed. In this experiment, the carbon fiber reinforced polymer waste panels are divided into approximately 0.5 in x 1 in pieces;
- (2) Isolation: The quartz vessel is properly isolated using glass wool as shown in figure 5-1.
- (3) Installation: All ends are connected. When needed, joints are lubricated using a vacuum grease.
- (4) Connection to condenser units made of ethylene glycol (tubes with pink fluids). Suggested temperature for the ethylene glycol is 8 deg C.
- (5) Purging the system with Nitrogen. Here, nitrogen (blue tube on figure 5-1) is introduced in the quartz vessel for a minimum of 15 minutes prior to pyrolysis.

Finally, before launching the experiment, 2 thermocouples are introduced in the vessel. A type K thermocouple is located directly on the sample, for monitoring temperature of reaction. A type J thermocouple is used for measuring the temperature of the gas generated.

In order to evaluate the output power of microwave oven that is used in this experiment, a verification is performed using water. A known quantity of water is heated and necessary time for water to boil is monitored and the output power that was necessary to heat water is then estimated from the following equation (5.1):

$$t = \frac{m_{water} * C_{water} * \Delta T}{P} \quad (5.1)$$

Where t is the time in seconds, m is the initial weight of water expressed in kilograms, C_{water} is the thermal capacity of water (value is 4.185 (kJ/kg*K)), ΔT is the difference in temperature expressed in Kelvin and P is the output power expressed in kW. Based on equation (1), the output power can be expressed as follows:

$$P = \frac{m_{water} * 4.185 \left(\frac{kJ}{kg \cdot K} \right) * \Delta T}{t} \quad (5.2)$$

A power of 650 Watts was obtained and will be considered as being the output power of microwave oven during the experiment.

5.2.3 Characterization

Ratio of the epoxy matrix to carbon fibers in the two samples is estimated using thermogravimetric analysis (TGA), before and after pyrolysis. TGA tests are performed under nitrogen atmosphere with a heating rate of 10 deg C/min from room temperature to 600 deg C, and then under air until 900deg C. Morphology of the recovered fibers is examined using scanning electron microscopy (SEM) to observe the epoxy resin residues on the carbon fiber surfaces. The SEM imaging is performed by a HITACHI TM-1000 scanning electron microscope.

Furthermore, pyrolyzed oils are analyzed by gas chromatography-mass spectrometry. Chromatography is a technique that enables separation of complex mixtures into individual components for identification and quantification. Thanks to the distribution of compounds between the solid/liquid phase and the mobile gaseous phase, a partition is then possible [63]. In this work, apparatus 7890A GC/MS from Agilent was used to perform GC-MS analysis.

Finally, it is possible to obtain the temperature profile of carbon fibers and the gas during pyrolysis by using the two thermocouples.

5.3 Results

5.3.1 Results

Table. 5-1 Summary test results

Samples Identification	%Wm before pyrolysis (TGA)	%Wm after pyrolysis (TGA)	Temperature on sample (°C) (Mean/Max)	Output power (Watts)	Pyrolysis Duration (s)
Sample #1 (General purpose resin system)	32.90	0.46	213.7 577.0	650	325
Sample #2 (Aerospace grade resin system)	35.00	0.49	- 625.0	650	420 ⁽²⁾

Notes:

(1) **Wm** stands for the mass fraction of the matrix;

(2) The thermocouple is interrupted during experience because of reflecting waves signal.

Pyrolysis time estimated with a timer is between 380 sec and 420 seconds.

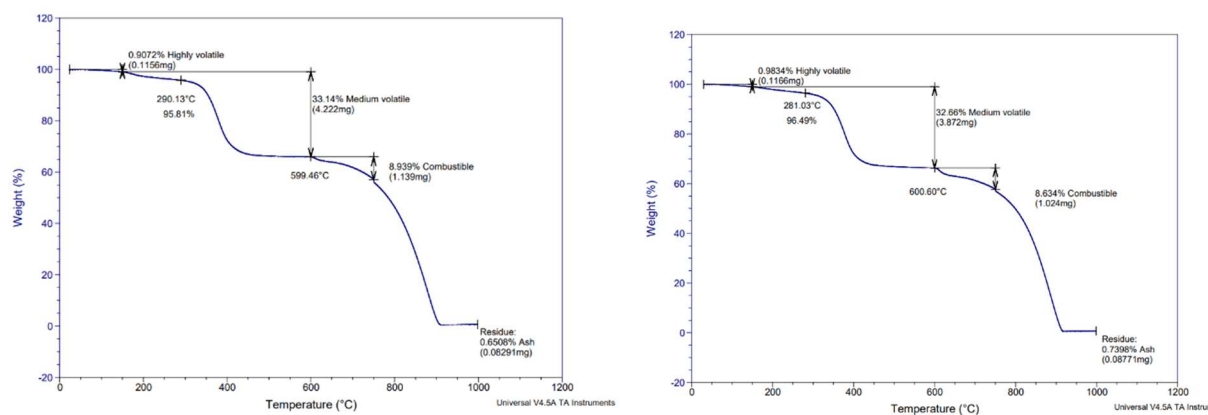


Figure 5-2 Sample #1 - TGA curves before pyrolysis

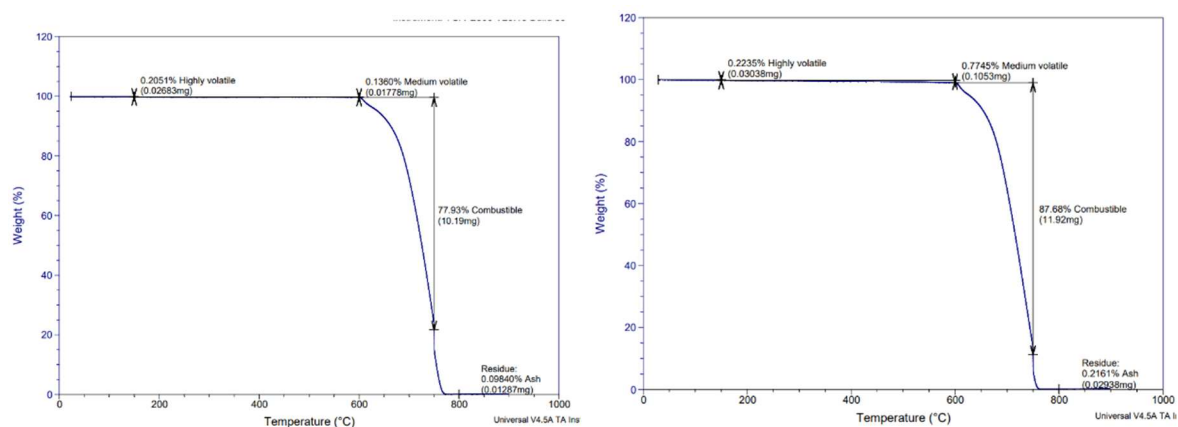


Figure 5-3 Sample #1 - TGA curves after pyrolysis

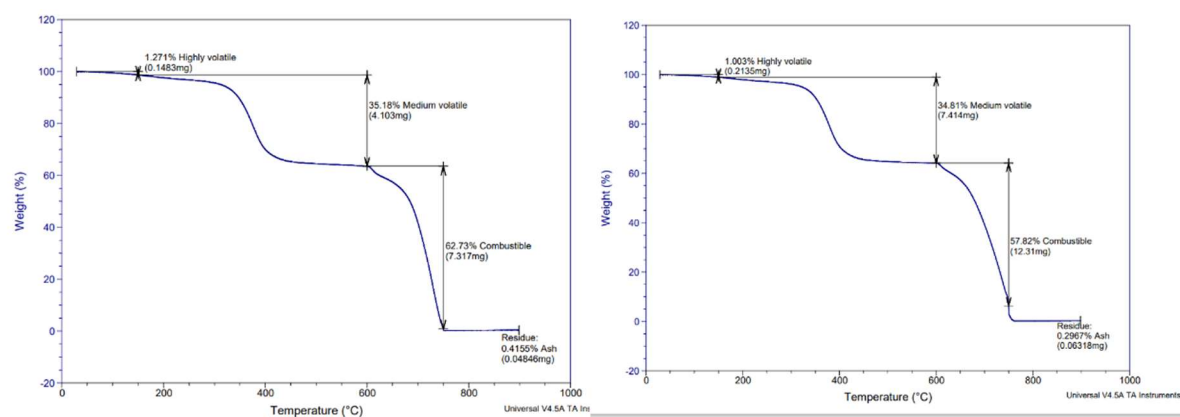


Figure 5-4 Sample #2 - TGA curves before pyrolysis

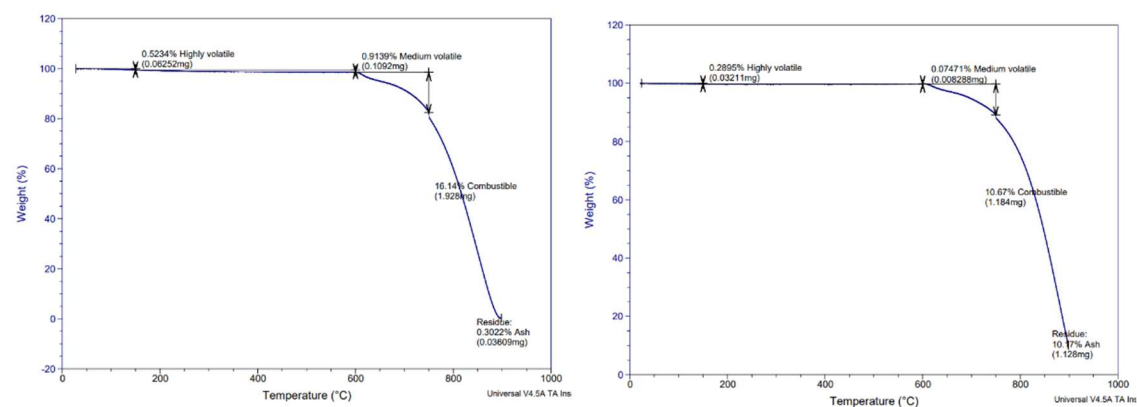


Figure 5-5 Sample #2 - TGA curves after pyrolysis

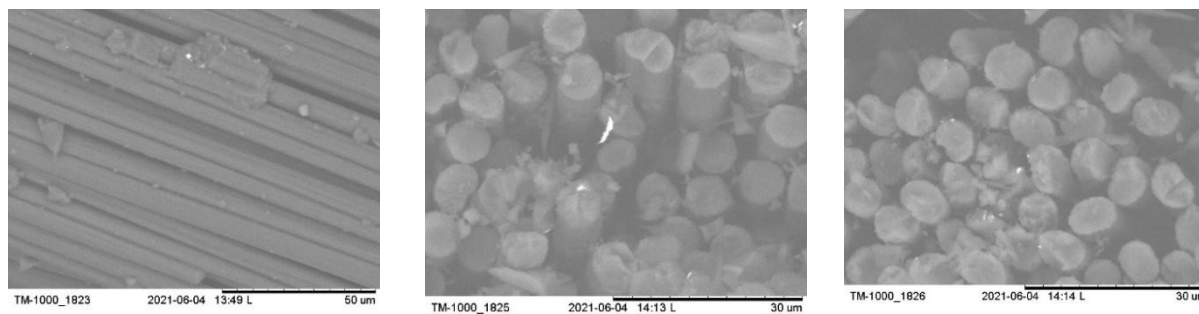


Figure 5-6 SEM Observations on recovered fibers - Sample #1

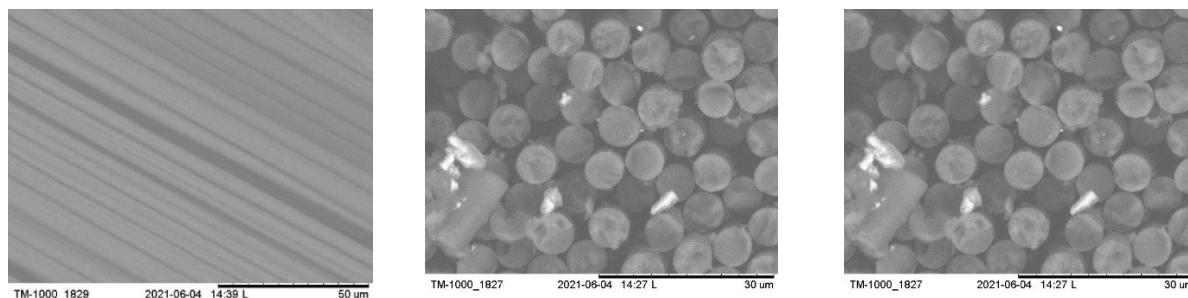


Figure 5-7 SEM Observations on recovered fibers - Sample #2

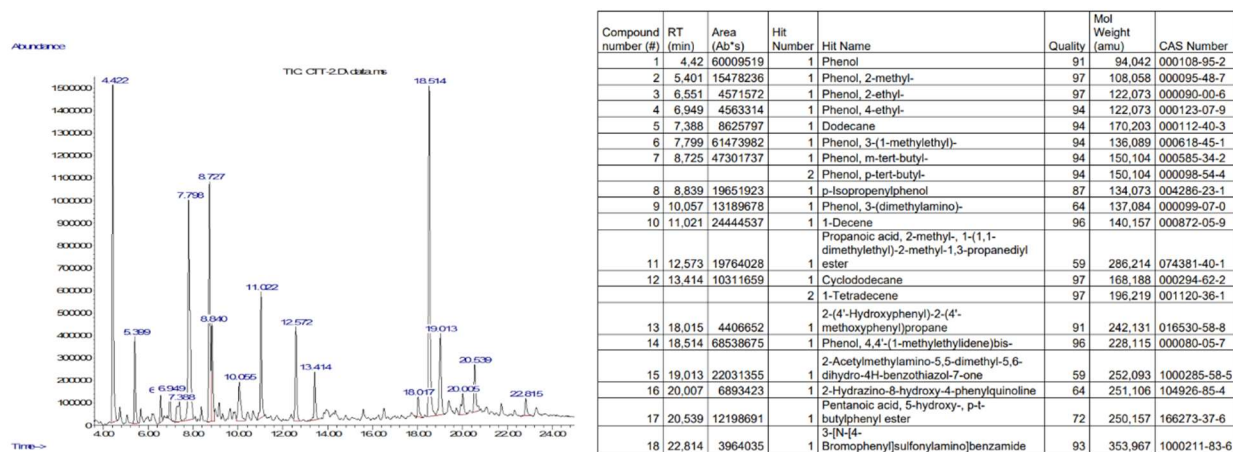


Figure 5-8 GC-MS Results – sample #1

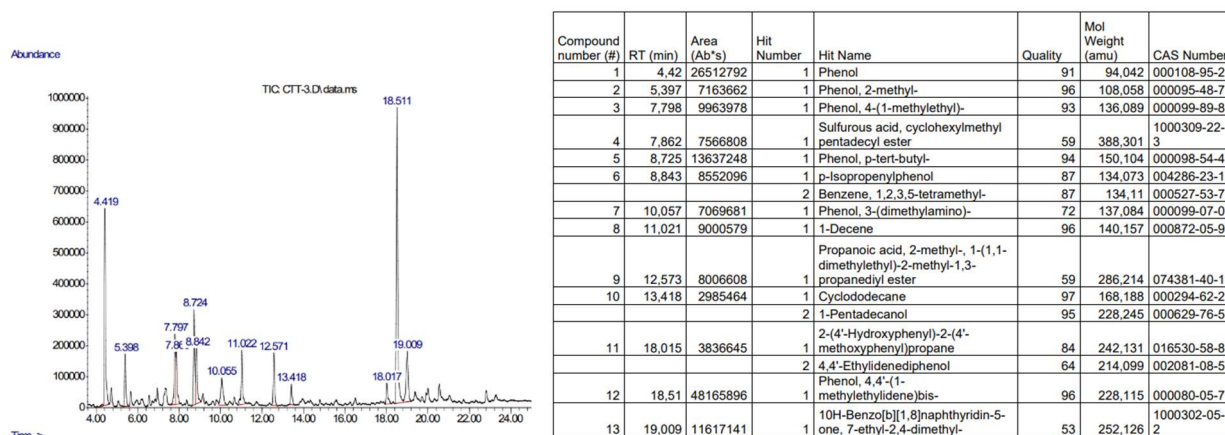


Figure 5-9 GC-MS Results – sample #2

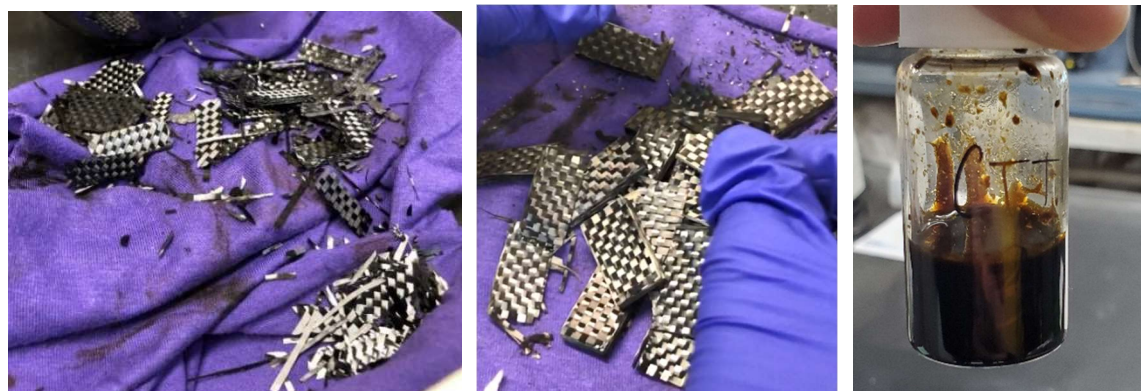


Figure 5-10 Recovered Fibers and Pyrolysis Oil

5.3.2 Process observations and limitations

First of all, during the experiment, a lot of reflecting electromagnetic waves are captured by the microwave leakage detector (CEM- DT-2G) when the metallic thermocouples are introduced in the reactor vessel, which indicates significant reflected microwave power. For further experiments, additional care is recommended to reduce the microwave emissions by using either an infrared thermocouple or a full encapsulation of the applicator in a metal cage to contain the microwave inside the applicator. Overall, fibers are recovered after a maximum of 7 minutes of microwave irradiation without usage of any microwave receptor as carbon fibers shows very good receptivity to microwaves and seem to be sufficient to completely degrade the resin. These results in

conventional pyrolysis are obtained after 4 to 6 hours of processing. That shows great potential for microwave pyrolysis in CFRP recycling application. SEM analysis shows residual resins along fiber surfaces for sample #1 (refer to Figure 5-7, TM-1000_1823), meanwhile a better fiber surface is observed on sample #2 (TM-1000_1829). On the other side, TGA performed on recovered fibers shows almost complete degradation of the resin during pyrolysis. Actually, less than 1% mass fraction in average remains on fiber surface. With further optimization on parameters such as nitrogen purge time, output power or temperature modulation, it might be possible to obtain cleaner fibers. Greener solvents such as mixture of Tartaric acid with peroxide can be used in order to clean the recovered fibers [113]. This work shows great feasibility of microwave pyrolysis as a CFRP recycling method.

Profile temperature of carbon fibers during pyrolysis shows a mean temperature of 214°C (see figure 5-11). The maximum temperature is between 577°C for sample #1 and 625°C for sample #2 (see table #5-1). We shall question if rapid variation of temperature on fiber surface has negative impact on the mechanical performance of recovered fibers. As part of our future work, the mechanical performance of recovered fibers will be evaluated in order to validate if the temperature peak has a negative effect on the recovered fiber performance.

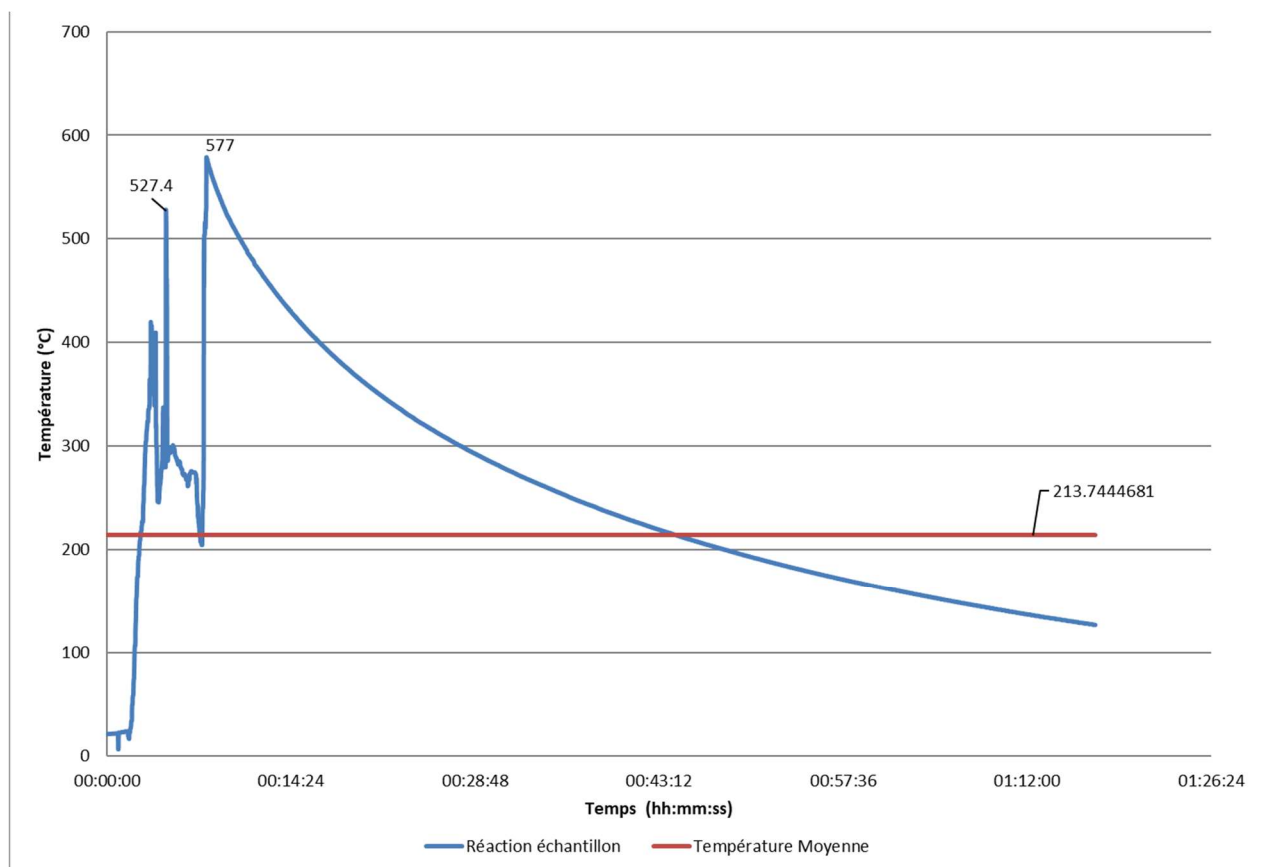


Figure 5-11 Temperature profile on carbon Fiber during pyrolysis of sample #1.

5.3.3 Decomposed products application

Recovered fibers can be reused in different applications. Jiang et al. [54], used recycled carbon fibers as reinforcements to manufacture composites. Their study suggested that recycled carbon fibers even show better performance compared to virgin fibers in nonpolar polypropylene polymers, but have reduced performance in polar nylon polymers. Hence, recycled carbon fibers are good candidates in applications where mechanical performance is not the only selection criterion and cost reduction is an equally important criterion. For structural applications, it is possible to develop derivate products such as hybrid yarn made of recycled carbon fibers that demonstrated great mechanical performances when used in conjunction with some thermoplastics such as polyamide 6 (PA6) [56][55][117].

In addition, from GC-MS analysis of pyrolyzed oils (Figure 9 and 10), we are able to identify 13 derivate products. These products can be used for different purposes. Benefitting from the oxidative acid digestion, Yijia Ma et al. [118] recovered useful matrix residues from amine cured epoxies, and they had two approaches for their reuse. In the first approach, they used the recovered matrix residues as accelerators for epoxy formulations. It is reported that this approach produces catalytic effects on the curing reaction and the properties are comparable to the samples cured by commercial accelerators. In their second approach, with a commercial accelerator, these residues are used as filler additives to virgin epoxies. It was observed that samples having 0% and 5% mass mixing ratios were void free and homogenous, but as the ratio was increased to 10%, as a result of higher acetic acid content, some voids were observed. A. Torres et al. [119] demonstrated that the liquid residue obtained from pyrolysis of thermoset composites can also be used as petrol and mixture of fuel oils.

5.4 Conclusion

The main objective of this study was to evaluate the technical feasibility of microwave pyrolysis of CFRPs and to provide highlights that can be relevant for realization of such a process at laboratory scale. It is demonstrated that this process is able to degrade more than 99% of the resin in only 7 minutes. On the other side, production of recycled carbon fiber is much less expensive than production of virgin fibers, i.e. USD 18 to 26/kg rather than USD 35 to USD 65/kg, and produces 5 times less CO₂, i.e. 4.65 tonnes of CO₂/tonne compared to 29.45 tonnes of CO₂/tonne [2][3]. Given the environmental crisis and the government's goal of achieving carbon neutrality by 2050, it is clear that this technology will provide a less energy-intensive and environmentally friendly option than conventional pyrolysis technologies and will also be an early solution to the problem of recycling carbon fiber-reinforced plastics.

CHAPITRE 6 ARTICLE 3: MICROWAVE-ASSISTED PYROLYSIS OF CARBON FIBER REINFORCED POLYMERS AND OPTIMIZATION USING THE BOX-BEHNKEN RESPONSE SURFACE METHODOLOGY TOOL.

This chapter was submitted for publication to the journal *Materials* on May 28th, 2024 as:

‘Dega, C., Boukhili, R., Esmaili, B., Laviolette, J.-P., Doucet, J., & Decaens, J. (2024). Microwave-Assisted Pyrolysis of Carbon Fiber-Reinforced Polymers and Optimization using the Box-Behnken response surface methodology tool ‘

Abstract:

This article introduces an eco-friendly method for the reclamation of carbon fiber-reinforced polymers (CFRP). The research project involved numerous experiments using microwave-assisted pyrolysis (MAP) to explore a range of factors, such as the inert gas flow, the power level, the On/Off frequency of rotation, and the reaction duration. To design the experiments, the three-level Box–Behnken optimization tool was employed. To determine the individual and combined effects of the input parameters on the thermal decomposition of the resin, the data were analyzed using least-squares variance adjustment. The results demonstrate that the models developed in this study were successful in predicting the direct parameters of influence in the microwave-assisted decomposition of CFRPs. An optimal set of operating conditions was found to be the maximum nitrogen flow (2.9 L/min) and the maximum operating experimental power (914 W). In addition, it was observed that the reactor vessel’s On/Off rotation frequency and that increasing the reaction time beyond 6 min had no significant influence on the resin elimination percentage when compared to the two other parameters, i.e., power and carrier gas flow rate. Consequently, the above-mentioned conditions resulted in a maximum resin elimination percentage of 79.6%. Following successful MAP, various post-pyrolysis treatments were employed. These included mechanical abrasion using quartz sand, chemical dissolution, thermal oxidative treatment using a microwave (MW) applicator and thermal oxidative treatment in a conventional furnace. Among these post-treatment techniques, thermal oxidation and chemical dissolution were found to be the most efficient methods, eliminating 100% of the carbon black content on the surface of the recovered carbon fibers. Finally,

SEM evaluations and XPS analysis were conducted to compare the surface morphology and elementary constitution of the recovered carbon fibers with virgin carbon fibers.

Keywords: carbon fiber-reinforced polymers (CFRPs); recycled carbon fiber-reinforced composites (rCFRCs); recycled carbon fiber-reinforced polymers (rCFRPs); recycling methods; microwave-assisted pyrolysis (MAP).

6.1 Introduction

Carbon fiber-reinforced plastic materials (CFRPs) have a diverse range of applications in, for example, the aerospace, aviation, wind turbine, automotive, construction, and sports industries [92][28][120][121]. The current demand for carbon fiber is approximately 142,500 tons per year on average [28], with North America accounting for 40% of this demand. Projections indicate that, by 2050, approximately half a million tons of CFRP waste will be generated globally, with the majority being produced in North America (162,000 tons) and Europe (145,000 tons) [120]. Numerous studies focus on the systematic disposal of carbon fiber composites at the end of their lifespan or during production, as this is a source of significant waste, especially in the aerospace sector, where at least 30% of raw material is discarded and sent to landfills [67][92][122]. Despite this, carbon fibers represent high monetary value and have compelling mechanical properties, making them suitable for revalorization in various structural applications.

Since the early 1990s, various recycling technologies have emerged. These methods fall into three main categories: mechanical (grinding), thermal (cementitious incineration, pyrolysis, and gasification), and chemical (solvolysis) [3][119][124]-[126]. Among these techniques, pyrolysis stands out as the most efficient, as it requires less energy and yields recycled carbon fibers with properties comparable to virgin fibers [28]. Pyrolysis involves the decomposition of organic molecules in an inert or oxygen-poor atmosphere, typically at temperatures ranging from 400 to 1000 °C. It is generally an endothermic process that involves both exothermic and endothermic reactions. The endothermic phase is linked to primary cracking reactions, whereas the exothermic phase arises from secondary reactions between the vapor phase and the solid phase [127]. The pyrolysis process produces three types of products: syngas, oil, and solid residue [128]. The syngas is the gaseous fraction and can be used as an energy source for the process itself. The oil fraction can serve as fuel or chemical feedstock. The solid residue contains mostly intact carbon fibers that can be isolated and recovered for the production of new composite materials [128]. Principally,

there are two types of pyrolysis, each based on a different heating mechanism: conventional heating through conduction or convection, and microwave-assisted pyrolysis (MAP). Both methods can convert CFRP waste into recycled carbon fibers (rCFs), pyrolytic oil, char, and non-condensable gases. Slow pyrolysis tends to produce more char, while fast pyrolysis yields less char and more pyrolytic oil [129]. Various factors, including the raw material, heating rate, temperature, and production process, influence the outcome of pyrolysis products [127,130–132]. Consequently, adjusting the pyrolysis parameters allows for the optimization of the resulting products according to their application.

Conventional heating, which involves heating the material from the outside to the inside, offers several advantages. Firstly, it causes the material to undergo progressive thermal cracking, promoting the production of char. This method facilitates the management of heterogeneous waste streams, including the production of materials with specific finishes and primers, without the need for chemical elements other than inert gases such as nitrogen and argon or certain catalysts. Furthermore, this process yields value-added products, including monomers or pyrolytic oils [126,133]. However, there are some drawbacks to consider. Pyrolysis requires substantial energy due to the high temperatures needed for thermal cracking, i.e., typically between 400 °C and 800 °C for CFRPs [41]. Moreover, it generates more volatile components compared to processes such as hydrolysis or methanolysis, potentially necessitating specialized equipment. Additionally, a liquid, such as water, is necessary for gas cooling or during gasification in the form of steam [129,133].

In microwave-assisted pyrolysis, the heating mechanism is different from conventional heating. Microwave heating functions by converting electromagnetic energy into thermal energy through the agitation of molecules exposed to microwaves. This conversion is facilitated by the polarization mechanism that occurs within the material [45]. There are four possible polarization mechanisms: electronic, atomic, dipolar, and interfacial [34]. During this process, electrons shift from their equilibrium position relative to the nucleus in an attempt to align with the electric field, which depends on the frequency being utilized. In typical domestic heating applications, a frequency of 2.45 GHz is employed, causing molecules to attempt to align with the electric field approximately 2.45 billion times per second (2.45 GHz) [34]. This alignment process generates friction between the molecules, which, in turn, is responsible for the heating effect. MAP not only combines most of the advantages associated with conventional pyrolysis but also offers additional

benefits. Firstly, it allows five to ten times more waste to be processed for a given material due to the shorter residence times. For instance, in the case of polymers reinforced with carbon fibers, MAP takes only 7 min as compared to 2 to 6 h with conventional heating [62]. Another advantage is volumetric heating, wherein the material is heated from the inside rather than the outside as in conduction or convection heating [53]. This approach limits energy losses in comparison to conduction/convection heating, typically by around 20 to 30%. However, recycling multi-material composites using MAP is challenging, as these materials possess varying levels of permittivity. For example, conductive parts tend to reflect microwaves, resulting in the significant loss of electromagnetic energy during the reaction.

The pyrolysis of CFRP under an inert atmosphere is a temperature-dependent process [127,128,134]. In a microwave applicator that is controlled in power, the resultant temperature is the consequence of the selected level of power. Apart from parameters such as the level of power, temperature, and the feedstock being analyzed that could influence the yield of the pyrolysis reaction, the main advantage and high productivity of the microwave-assisted pyrolysis (MAP) process is due to the presence of micro-plasmas generated during microwave heating [131,132,135]. These micro-plasmas are extremely small, short-lived hotspots where temperatures are much higher than the average temperature of the surrounding material, causing the ionization of nearby molecules and facilitating pyrolysis [135]. An open question from a previous study [62] is the effect of these hotspots on the surface properties of the recycled carbon fibers. Actually, that first study was done in a fixed bed and the monitoring of the carbon fiber temperature during MAP revealed very high pics of temperature at certain locations. The first hypothesis for the current study would be that the introduction of the rotative bed would evenly distribute these hot spots across the matter and therefore provide a better temperature distribution (homogenized) during pyrolysis, in comparison to a fixed bed. Furthermore, the flow rate of the inert gas also has a role to play in that synergy. It is hypothesized that increasing the flow rate might also increase the extraction rate of devolatilized material, providing a better efficiency in comparison to a lower flow rate. However, too high of a flow rate might result in higher recycling costs. The aim of adjusting the power, the flow rate of the carrier gas, and the introduction of the rotative bed is to find an optimal design that promotes the occurrence of micro-plasma hotspots while ensuring even temperature distribution across the matter and a good extraction of the devolatilized material during pyrolysis.

In the screening phase, a set of parameters were initially considered. After preliminary experiments, four parameters that showed more influence on the pyrolysis reaction than the others will be analyzed in detail in this study. These four parameters are the nitrogen flow, the power level, the reaction time, and the On/Off rotation frequency. The On/Off rotation frequency is used to simulate either a full rotative bed (zero stop or no stop) or partial rotative bed (one, two, or four stops). Following CFRP MAP, four post-pyrolysis treatments were applied to remove the residual carbon black and non-reacted resin from the recovered carbon fibers surface, namely, thermal oxidation using a microwave (MW) applicator, thermal oxidation in a conventional furnace, mechanical abrasion using quartz sand, and chemical digestion. Thereafter, the pros and cons of each technique were investigated.

6.2 Materials and Methods

The CFRP material used for the pyrolysis experiments was expired prepreg roll TDS CYCOM 934 BMS 8-297 Plain weave provided by Composites M1, Laval, QC, Canada. The sulfuric acid (95–98%) and hydrogen peroxide (30%) used for the chemical digestion were CABDH30722.5LG and BDH7742-1, supplied by VWR Chemicals., Allentown, PA, USA. The aerospace virgin carbon fiber reference used in the XPS analysis was provided by the CTT group's textile prototyping center, Saint Hyacinthe, QC, Canada and was scrap material from the braiding prototyping equipment (HTS40 Fiber). The equipment used for the pyrolysis process was provided by Pyrowave, Montreal, QC, Canada. The pyrolysis and post-pyrolysis experiments and characterization methods, i.e., the TGA analyses and SEM observations, were conducted at the CTT Group laboratory, Saint Hyacinthe, Quebec, Canada. Finally, XPS analyses were conducted in the physical laboratory of the Ecole Polytechnique de Montreal, Montreal, Quebec, Canada. The characterization equipment and methods are described in Section 6.2.4. In addition, the equipment and consumables used for pyrolysis are listed below:

- Microwave oven (1100 W model);
- Spherical quartz flask (250 mL);
- Two thermocouples;
- Rotary evaporator;
- Data logger;
- Rotameter;

- Bath circulator;
- Ceramic tube.

A Type-K thermocouple (ungrounded) was utilized to measure the temperature of the gas inside the quartz flask (the reactor), while a Type-J thermocouple was employed to monitor the temperature of the gas products at the outlet of the reactor. The flask was elevated using insulating glass wool and a Teflon bloc. These materials were selected for their dielectric properties. In fact, they exhibit excellent thermal insulating properties and they are nearly inert (transparent) to electromagnetic waves. A Buchi rotary evaporator RE111 (rotovap) from Buchi, DE, USA was used to rotate the flask and agitate the specimens to ensure a uniform distribution of microwaves in the reaction zone. The data logger monitored and registered the temperatures during the process. To purge the system, the ceramic tube injected nitrogen to remove oxygen from the flask, providing temperature homogeneity and removing the gaseous by-product of the pyrolysis reaction. The flow of nitrogen was controlled using a rotameter. The heavier gaseous by-products were liquified using the in-built diagonal Buchi rotovap condenser and collected in an oil collector flask. The light gases were vented through the fume hood. A bath circulator provided a constant flow of cold water to condense the by-products. Figure 6-1 shows the experimental setup used in this study.

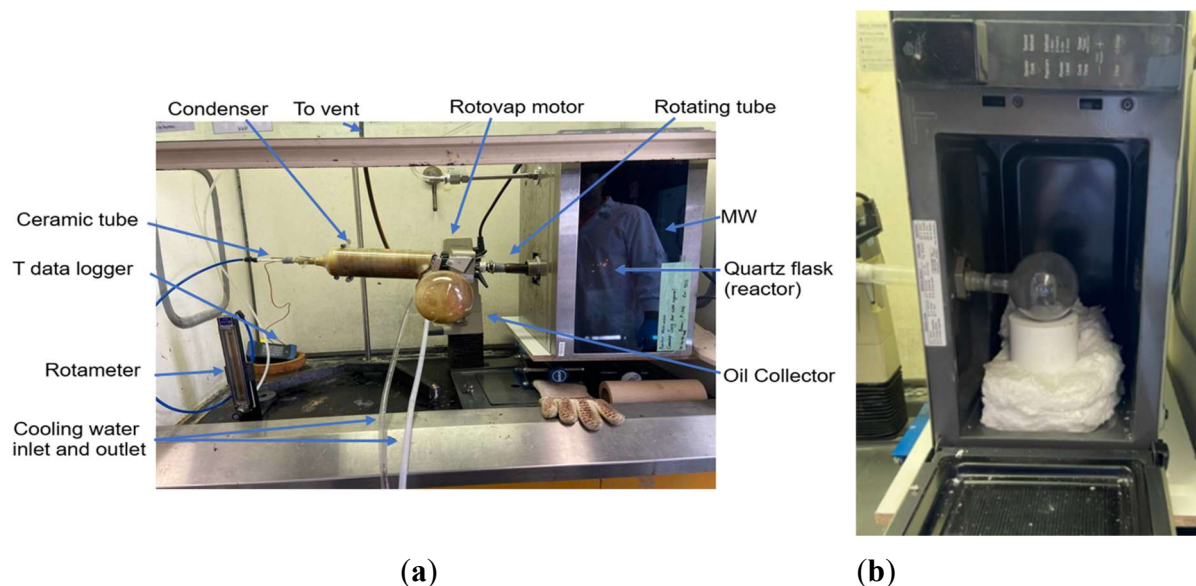


Figure 6-1 Experimental setup: (a) MW pyrolysis setup; (b) microwave cavity interior

6.2.1 Reclamation procedure

The reclamation procedure began with sample preparation. The expired prepreg roll was unrolled and both the released paper and separation foil were cut and re-moved from the area to be sampled. Furthermore, the prepreg sheet was cut into small pieces, i.e., approximately 15 mm × 15 mm, and the quartz flask was weighed to the nearest 0.001 g. Then, approximately 15 g of cut specimen was loaded into the flask. Subsequently, the flask was securely placed in the microwave cavity via a connection to the rotameter tube through a chucking hole. The setup installation was completed by connecting two thermocouples, the carrier gas ceramic tube, the condenser, the data logger, the rotameter, and all of the corresponding adaptors. Once system installation was completed, the circulating bath was applied to provide cooling water and to condition the system. In addition, the rotary motor speed was adjusted to the desired value. Before applying the microwave and starting the pyrolysis reaction, the system was purged using a controlled flow of nitrogen for a minimum of 10 min.

6.2.2 Design of experiments via the three-level Box–Behnken RSM tool

The Box–Behnken method is a design of experiments (DOEs) technique used to analyze and optimize complex systems with multiple variables. Its goal is to minimize the number of required trials while pinpointing the optimal input variable values for a given process [136]. Experimental runs were conducted based on a fractional factorial design generated using the Box–Behnken approach, with each variable set at three different levels, representing low, medium, and high values. This methodology allowed for the evaluation of the linear and quadratic effects of the factors on the target response [136]. In this study, the low, medium, and high values of the four influencing parameters (pyrolysis time, flow rate, power level, and On/Off rotation frequency) were determined during several preliminary experiments prior to microwave pyrolysis. A total of 17 experiments were conducted following a three-level Box–Behnken experimental design approach, with a designated range of variables as highlighted and classified in Tables 6-1, 6-2 and 6-3. When the On/Off rotation frequency value X4 is not 0, the pause time between the rotation cycles is 30 s.

Table. 6-1 Fixed parameters and corresponding values

Fixed Parameter description	Numerical value
Rotary evaporator speed of rotation	40 rpm
Sample mass	15 grams
Feedstock composition	40.76% weight fraction of resin content (Wm_ini)
Feedstock size (square shape)	1.5 cm × 1.5 cm
Flask size	250 mL
Reaction flask angle in connection with the rotovap	15 degrees

Table. 6-2 Variable parameters and corresponding values.

Run	X1	X2	X3	X4
1	10	0.5	50	4
2	10	2.9	50	0
3	10	2.9	100	0
4	10	0.5	80	0
5	6	2.9	80	0
6	6	0.5	50	0
7	6	2.9	50	4
8	6	0.5	80	4
9	8	1.5	80	2
10	8	1.5	80	2
11	6	2.9	100	4
12	10	2.9	80	4
13	8	1.5	80	2
14	10	0.5	100	4
15	6	2.9	80	1
16	8	1.5	80	2
17	6	0.5	100	0

Table. 6-3 Resulting experimental plan using JMP software.

		X1	X2	X3	X4
		Pyrolysis	N2	flow	MW
Variable and unit		time	rate	power	ON/OFF
		min	L/min	%	frequency
Level	1	6	0.5	50	0
	2	8	1.5	80	2
	3	10	2.9	100	4

6.2.3 Post-pyrolysis treatments

After pyrolysis, a carbon black residue remains on the surface of the fibers. In addition, some resin remains unreacted if the pyrolysis reaction is not complete. Therefore, various methods were separately tested to remove this residual resin and carbon black with the aim of evaluating the advantages and disadvantages of each technique.

a. Utilizing quartz sand abrasion in MAP

Quartz sand, which is also known as silica sand, is a naturally occurring mineral primarily composed of silicon dioxide (SiO_2). It is a wear particle with dielectric properties that is suitable for the microwave applicator as it is mostly transparent to microwaves. The effect of sand particles is well-established in the literature. Moreover, they are commonly used in emerging technologies, especially for processes such as abrasion and machining [136]-[143]. In this study, Ottawa sand (CAS 14808-60-7) was used to simulate mechanical abrasion on the samples during microwave pyrolysis. The objective of this evaluation was to assess whether the use of quartz sand during CFRP pyrolysis would prevent the need for a chemical or thermal post-pyrolysis process. Two experiments were conducted using quartz sand during pyrolysis in the microwave applicator. The microwave pyrolysis protocol described in Section 6.2.1 was followed, with the only difference being that the quartz sand was weighed and introduced into the reactor along with the prepreg sample before pyrolysis. Accordingly, 15 grams of quartz sand was placed in the reactor with 15 grams of sample. In addition, the pyrolysis reaction was performed under the following conditions: 100% power (914 W), 8 min, and 2.9 L/min of nitrogen flowrate. The Input power of the microwave applicator is 1100W. The output power can be modulated using a control button labeled “DIAL POSITION”, which goes from 0 to 100%. Water calibration measurements were taken and made it possible to determine that the 100% position corresponds to 914 Watts on average. It should be noted that this is an experimental measurement, taken under laboratory conditions (21 °C, 50% RH) and that the temperature probe used can also introduce the phenomenon of reflectance, and therefore losses of energy by reflectance given that it is a metallic probe, which would have the effect of giving a result less than the true power received by the sample during the experiment.

b. Chemical dissolution using sulfuric acid and hydrogen peroxide mixture

The chemical digestion procedure described in ASTM D3171 procedure B was employed to remove the residual carbon black and non-reacted resin. In this procedure, sulfuric acid with a boiling point above 330 °C is used to digest the resin system over a short period of time. In this study, the effective mass fraction of fiber after pyrolysis was assessed as per ASTM D3171 B. This is one of the most accurate techniques to determine the mass fraction of carbon fiber in CFRP, as the hot sulfuric acid only digests the carbon black and the epoxy resin system and does not attack the carbon fiber. For each post-pyrolysis trial, the effective weight fraction of remaining resin (W_m) was determined and compared with the initial mass fraction of the resin in the prepreg.

c. Thermal oxidation

Two types of thermal oxidation, i.e., via the microwave applicator and using a conventional furnace, were performed under air after MAP. Conventional thermal oxidation was performed at 540 °C using a conventional furnace over 6 durations: 5, 10, 15, 20, 25, and 30 minutes. Microwave thermal oxidation was performed using the microwave applicator shown in Figure 6-1 at full power (914 W) at durations of 5, 10, and 15 minutes.

6.2.4 Characterization of recycled carbon fiber (TGA, SEM, and XPS)

The weight fraction of epoxy-matrix and carbon-fiber in the samples was estimated, both pre- and post-pyrolysis, using thermogravimetric analysis (TGA). TGA tests were conducted under a nitrogen atmosphere with a heating rate of 10 °C/min. This began at room temperature and went up to 1000 °C, followed by an isothermal hold for 1 hour. The 1-hour isothermal hold under nitrogen was followed by a return to 500 °C, after which heating under air was applied until 1000 °C for 30 min in order to simulate thermal degradation under air. After pyrolysis, the surface morphology of the recovered carbon fibers was examined using scanning electron microscopy (SEM). SEM imaging was performed using a HITACHI TM-1000 scanning electron microscope from HITACHI high-Tech, Toronto, ON, Canada. Furthermore, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was performed on the recovered carbon fibers. The apparatus used for the XPS analysis was a VG ESCALAB 250Xi X-ray Photoelectron Spectrometer from Thermofisher, Waltham, MA, USA. A maximum depth of 10 nm was analyzed using XPS.

6.3 Results and discussion

6.3.1 Initial characterization of CFRP samples: TGA (thermogravimetric analysis) and chemical digestion

The digestion of the initial prepreg sample (per ASTM D3171 B) was performed to estimate the experimental weight fraction of carbon fiber (W_f) in the prepreg sample. Following CFRP sample digestion, the experimental average W_f value was determined to be 59.24 wt.%. Therefore, the deducted mass fraction of the resin, i.e., 40.76 wt.%, served as the baseline for the resin degradation comparison.

The first TGA measurement was performed under nitrogen and then air, as shown in Figure 2. The second TGA was performed under nitrogen only, as shown in Figure 3. From Figure 3, the average pyrolytic carbon residue weight can be calculated as being 70.01%. This indicates that, in a nitrogen atmosphere, no further weight loss occurs during additional heating. In fact, CFRP pyrolysis under nitrogen results in pyrolytic carbon residues, which in this case are represented by the carbon fiber and the char on the surface of the carbon fibers. This pyrolytic carbon residue weight remains stable under nitrogen, even at high temperatures like 1000 °C, which correlates well with previous studies [134]. Furthermore, if this value is compared to the fiber content obtained by digestion (59.24%), the 10.76% difference can be attributed to char formation on the fiber surfaces due to the decomposition of epoxy resin during pyrolysis. Conversely, on Figure 2, this char is removed between 450 °C and 700 °C thanks to oxidation. Above 700 °C, it can be assumed that the fiber oxidation starts as the char is completely removed. Therefore, all of the post-pyrolysis oxidative treatments to recover clean carbon fibers shall be performed between 450°C and 700°C in order to avoid fiber oxidation. Figures 2 and 3 illustrate the TGA curves obtained during the initial feed-stock characterization. The noted points on Figures 6-2 and 6-3 enable an assessment of the remaining weight during the thermal degradation of the samples, at selected temperatures.

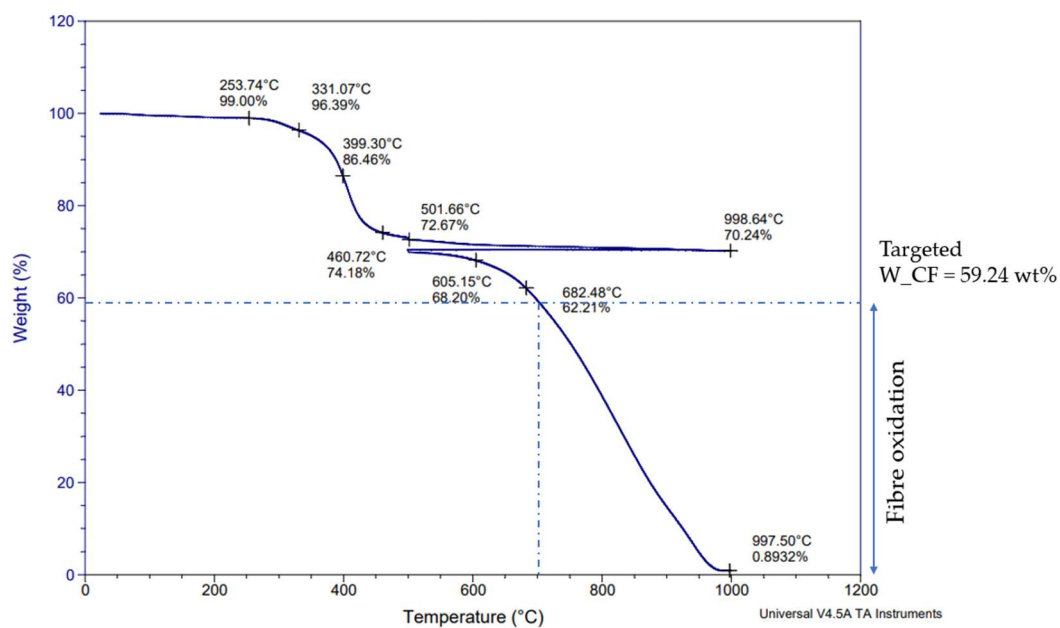


Figure 6-2 TGA of initial prepreg sample under nitrogen and then air.

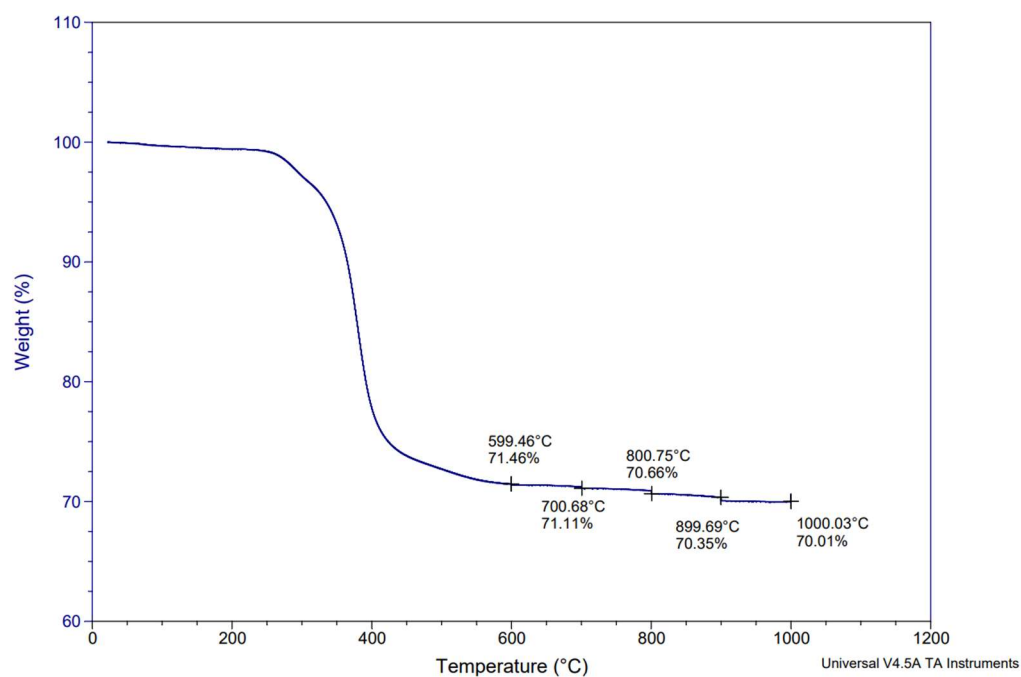


Figure 6-3 TGA of initial prepreg sample under nitrogen only

6.3.2 MAP of CFRP

Upon performing the 17 experiments as planned (Table 6-3), the results in Table 6-4 (expressed as percentages) were obtained, giving the following:

- Y1: the residual weight of CFRP;
- Y2: the weight loss of CFRP;
- Y3: the resin elimination rate.

Example calculations for Y1, Y2, and Y3 are shown here for Run #1 (X1=10min, X2=0.5L/min, X3=50%, X4=4):

$$Y1 = \frac{W_{\text{CFRP_after pyrolysis}}}{W_{\text{CFRP_before pyrolysis}}} \times 100$$

$$Y1 (\text{Run\#1}) = \frac{(10.971 \text{ grams})}{(15.107 \text{ grams})} \times 100 = 72.62\%$$

$$Y2(\text{Run\#1}) = 1 - Y1 = 27.38\%$$

$$Y3(\text{Run\#1}) = \frac{Y2}{W_m} \times 100$$

where W_m is the initial fraction of resin in the CFRP measured by chemical digestion, as per ASTM D3171 B. W_m was found to be 40.76%, as discussed in Section 6.3.1.

Therefore,

$$Y3(\text{Run\#1}) = \frac{27.38}{40.71} \times 100$$

$$Y3 = 67.17\%.$$

Table. 6-4 Plan proposed by JMP software and corresponding results.

	Pyrolysis time	N2 flow rate	MW power	ON/OFF frequency	Residual weight of CFRP	Weight lost of CFRP	Resin elimination rate
Units	min	L/min	%	Number/run	%	%	%
Run	X1	X2	X3	X4	Y1	Y2	Y3
1	10	0.5	50	4	72.62	27.38	67.17
2	10	2.9	50	0	70.34	29.66	72.78
3	10	2.9	100	0	68.30	31.70	77.78
4	10	0.5	80	0	71.43	28.57	70.09
5	6	2.9	80	0	67.55	32.45	79.62
6	6	0.5	50	0	71.93	28.07	68.87
7	6	2.9	50	4	72.00	28.00	68.69
8	6	0.5	80	4	71.11	28.89	70.89
9	8	1.5	80	2	69.09	30.91	75.82
10	8	1.5	80	2	71.25	28.75	70.53
11	6	2.9	100	4	68.15	31.85	78.15
12	10	2.9	80	4	69.62	30.38	74.54
13	8	1.5	80	2	70.60	29.40	72.12
14	10	0.5	100	4	69.41	30.59	75.04
15	6	2.9	80	1	67.58	32.42	79.54
16	8	1.5	80	2	70.18	29.82	73.16
17	10	0.5	50	4	69.46	30.54	74.93

The residual weight of the CFRP after pyrolysis, denoted as Y1, was estimated using the response surface methodology (RSM), which was designed using the Box–Behnken optimization tool. Parameter optimization for the four variables was carried out on the response values of resin elimination (Y3). The impact on resin elimination was analyzed and minimized by calculating the t ratio (table 6-5) using the JMP software. The JMP soft-ware illustrates the importance of different parameters and their interactions. A parameter's effect is deemed significant when the P-value is less than the t-value (table 6-5). This analysis facilitates the identification of significant variables and the interactions among them. From the results obtained and considering the selected levels of the variables in this work, it can be concluded that neither the pyrolysis time nor the On/Off rotation frequency had any effect on resin elimination; however, the two other parameters, i.e., the nitrogen flowrate and microwave power, had significant effects. Therefore, it was possible to establish the

optimum pyrolysis conditions as follows: maximum power level (100% power = 914 W), maximum nitrogen flow 2.9 L/min, non-stop rotation, and lowest pyrolysis time (6 minutes). This corresponds to Run#3 with X1 at 6 minutes instead of 10 min, or Run#11 with non-stop rotation. Since the MW power sustains the resin decomposition reaction, it is logical that a higher power level will result in lower resin content after a set pyrolysis time. In the present case, a pyrolysis time of 6 minutes appears to have been sufficiently long to allow for the resin elimination rate to reach a “maximum”. Furthermore, the nitrogen flow affects the rate of ejection of devolatilized material out of the reactor volume, which likely prevents precipitation or condensation of carbon and hydrocarbon products inside the reactor. Finally, the rotation frequency appears to not have been a significant factor in promoting a complete resin devolatilization as the reactor size may have been sufficiently small to allow to obtain a high temperature throughout the material.

Figure 6-4 shows the histogram of the residual weight after pyrolysis for each run. Figure 6-5 shows the histogram of Y3, i.e., the resin elimination rate for each run, expressed as a percentage.

Tableau. 6-5 Estimation of coefficients, t ratio and tabulated P-value using JMP software

Source	Estimation	Standard error	t-ratio	P-value	Prob. > t
Flow_rate	3.363360	0.692071	4.86	0.00039	0.0004
Power	2.800000	0.875871	3.20	0.00768	0.0077
Rotation_Freq	-1.880026	0.692071	-2.72	0.01873	0.0187
Time	-1.080026	0.692071	-1.56	0.14460	0.1446

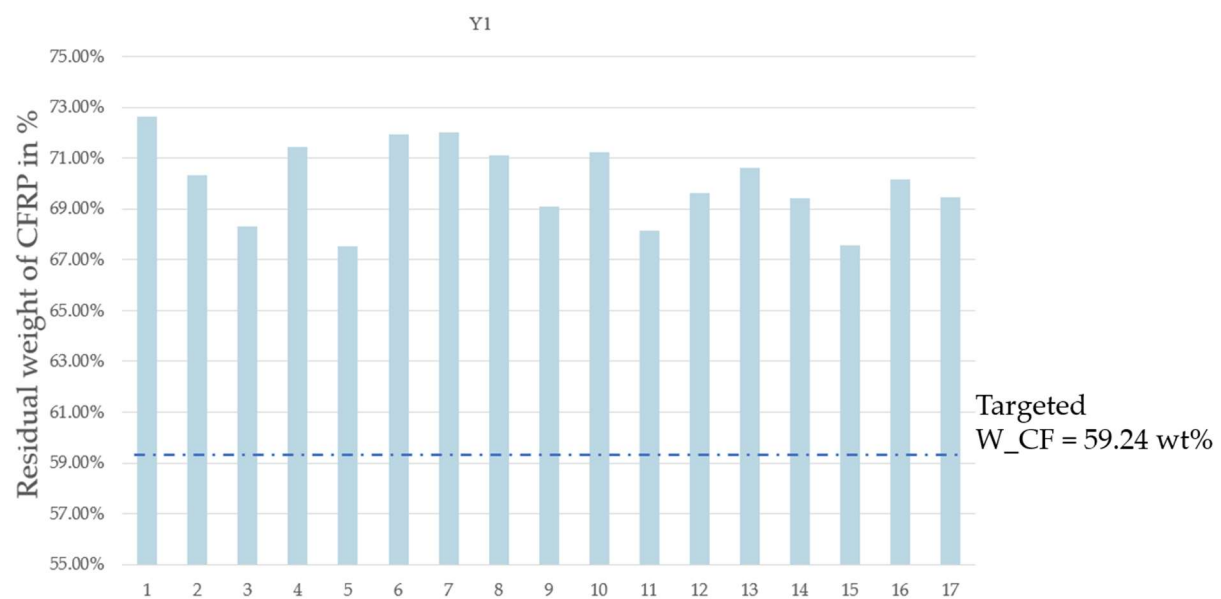


Figure 6-4 Residual weight of CFRP samples after MAP (Y1).

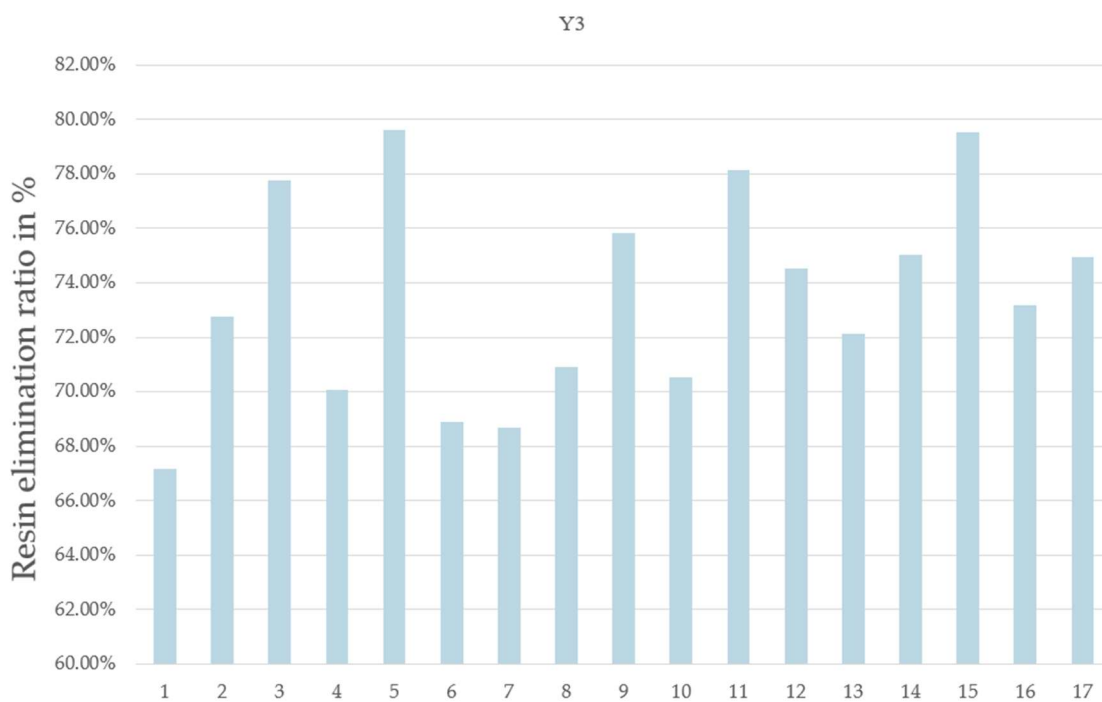


Figure 6-5 Resin elimination rate as a percentage (Y3).

6.3.3 Post-pyrolysis treatments

6.3.3.1 Utilizing quartz sand abrasion in MAP

Table 6-4 shows an average weight loss of CFRP (Y2) of 29.96% which means 10.80% of char and non-converted resin remain on surface of the carbon fibers following MAP pyrolysis. The average residual carbon fiber weight after pyrolysis (Y1) is 70.04%. During experiment with quartz sand, two runs of CFRP MAP were performed under the pyrolysis conditions presented in Section 6.2.3.a. The average residual carbon fiber weight after pyrolysis using quartz sand was 65.79%, which is shown in the green dotted line in Figure 6-6. As the results, the use of quartz sand during pyrolysis reduced the residual weight of CFRP after pyrolysis (Y1) from 10.80% to 6.55%. This change is significant as this is 40% of the remaining char and non-converted resin that could be removed using quartz sand during MAP pyrolysis. Therefore, the usage of quartz sand during pyrolysis enhanced the resin elimination rate (Y3). The fiber content determined through chemical digestion (W_{CF}) is depicted as a blue dotted line in Figure 6-8 ($W_f = 59.24\%$).

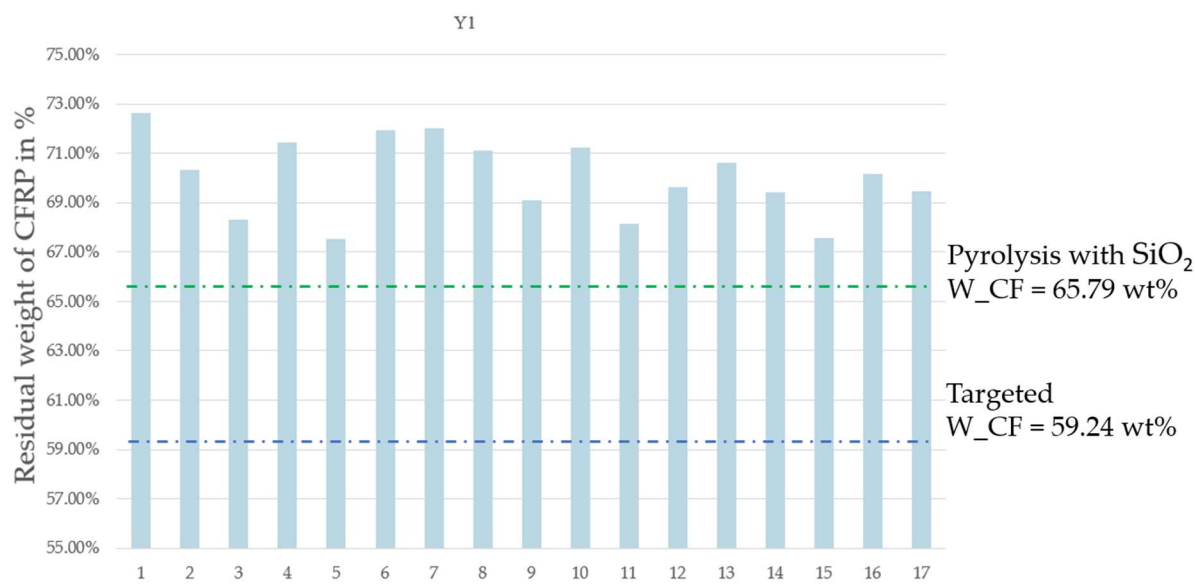


Figure 6-6 Residual weight of CFRP samples after MAP (Y1) in comparison with CFRP pyrolysis with SiO₂.

6.3.3.2 Chemical digestion using sulfuric acid and hydrogen peroxide mixture

After MAP, 10.80% in weight fraction of residue remained on the surface of the carbon fibers. These residues can be attributed to the char or unreacted resin. Thus, the sulfuric acid and hydrogen peroxide mixture was shown to efficiently digest both the carbon black and non-reacted residual resin. The digestion of char and non-reacted resin after MAP led to the recovering of clean carbon fibers, as shown in the SEM results in Figure 6-7. Further-more, the XPS results presented in Tables 6-9 and 6-10 confirm the absence of residue on the surface of the recovered carbon fibers after chemical digestion. The XPS results are explained in detail in Section 6.4.

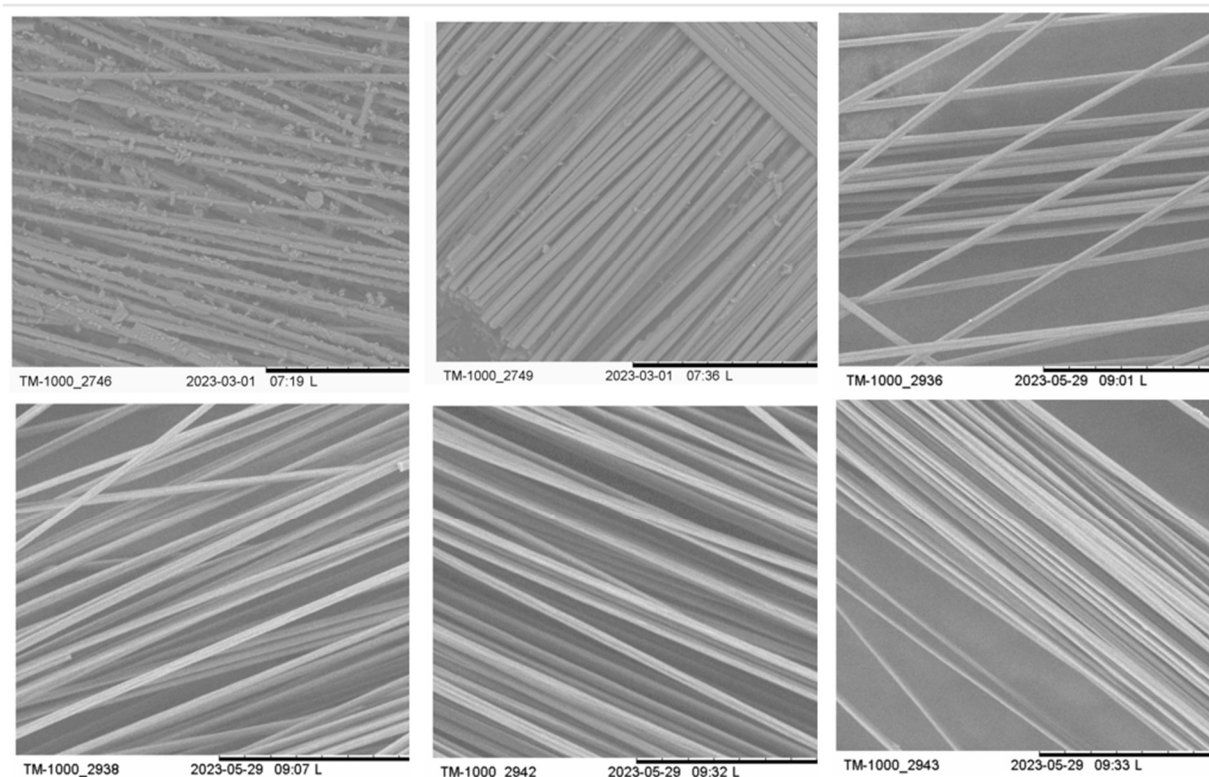


Figure 6-7 SEM of initial CFRP (#2746), after MAP (#2749), and after MAP and chemical digestion of the py-rolytic carbon residues after MAP (#2936, #2938, #2942, #2943).

6.3.3.3 Thermal oxydation

Thermal oxydation using microwave applicator oven

Following MAP, thermal oxidation was performed using a microwave applicator under an air atmosphere. Three durations were tested: 5, 10, and 15 minutes. Table 6-6 shows the sample descriptions and the average results obtained. The pyrolysis conditions were P1_3 (X1=1), which corresponds to a pyrolysis duration of 6 minutes, a nitrogen flow of 2.9 L/min, a power level of 100% (914 W), and non-stop rotation. The post-pyrolysis conditions were as follows: (1) the duration as described in Table 6-6; (2) air flow at 1.62 L/min; (3) power level at 100% (914 W); and (4) a variable rotation speed. Ten minutes provided the preferred behavior, as five minutes led to resin remaining on the surface of the recycled fibers and fifteen minutes led to evidence of oxidation when analyzing the residual weight after thermal oxidation. The MAP sample subjected to 10 minutes of thermal treatment using a microwave applicator resulted in softer recycled carbon fibers, exhibiting a texture comparable to that of virgin carbon fibers, as outlined in the XPS section that details the elemental constitution (Section 6.4). The results can be further refined by identifying the optimal duration between 10 and 15 minutes.

Table. 6-6 Identification of samples used for thermal oxidation in microwave oven and the obtained results.

#ID	Nomenclature	Time (min)	Y1 %	Y2 %	Y3 %
1	P1_3(X1=1) – OXY 5	5	64.53	35.47	87.03
2	P1_3(X1=1) – OXY 10	10	62.96	37.04	90.87
3	P1_3(X1=1) – OXY 15	15	53.14	46.86	114.96
4	P1_3(X1=1) – OXY 15	15	55.90	44.10	108.19

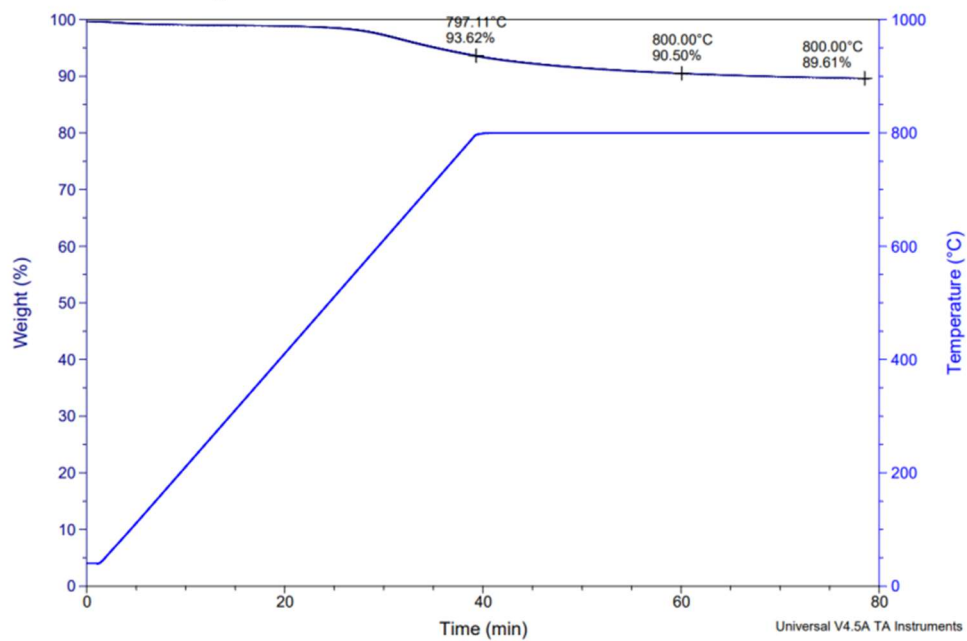
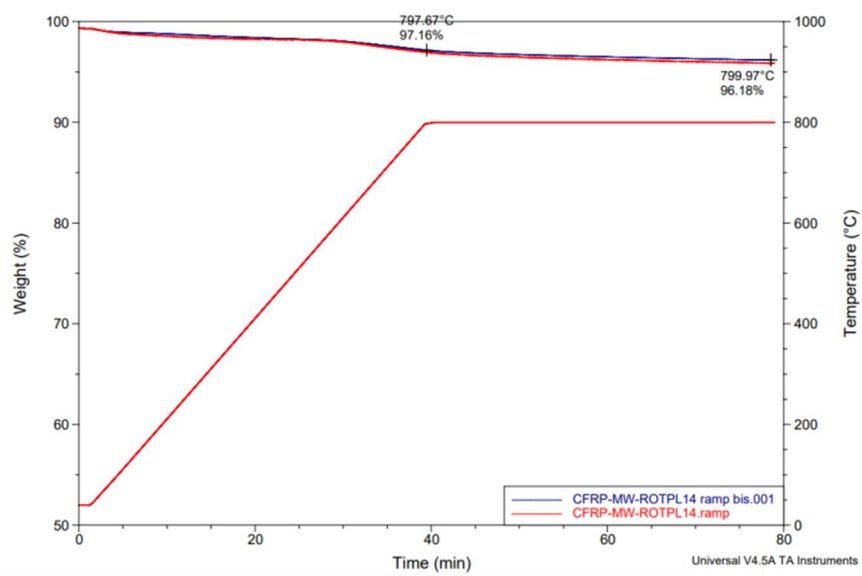
Thermal oxidation using a conventional oven

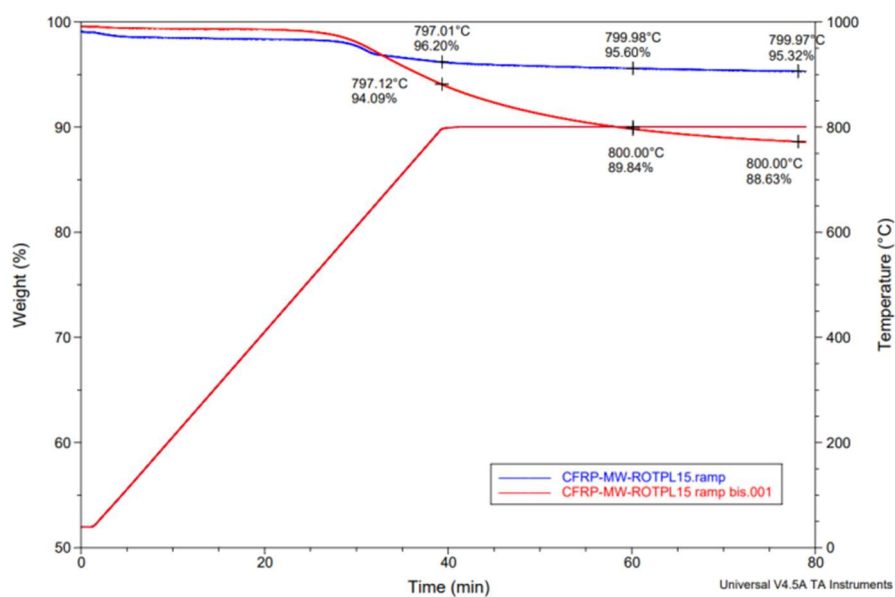
From the 17 pyrolyzed samples, 5 samples were selected for post-pyrolysis treatment using thermal oxidation in a conventional furnace under an air atmosphere. A description of the selected samples is presented in Table 6-7. Pyrolyzed samples were first analyzed using TGA, as shown in Figure 6-8. Subsequently, the corresponding samples were exposed to a post-thermal treatment at 540 °C

under an air atmosphere from 0 to 30 minutes. The corresponding results are presented in Figure 6-9. Therein, it is possible to observe that the optimal post-treatment duration using a conventional oven for the thermal treatment was around 18 minutes at 540 °C. A prolonged thermal treatment duration led to fiber oxidation.

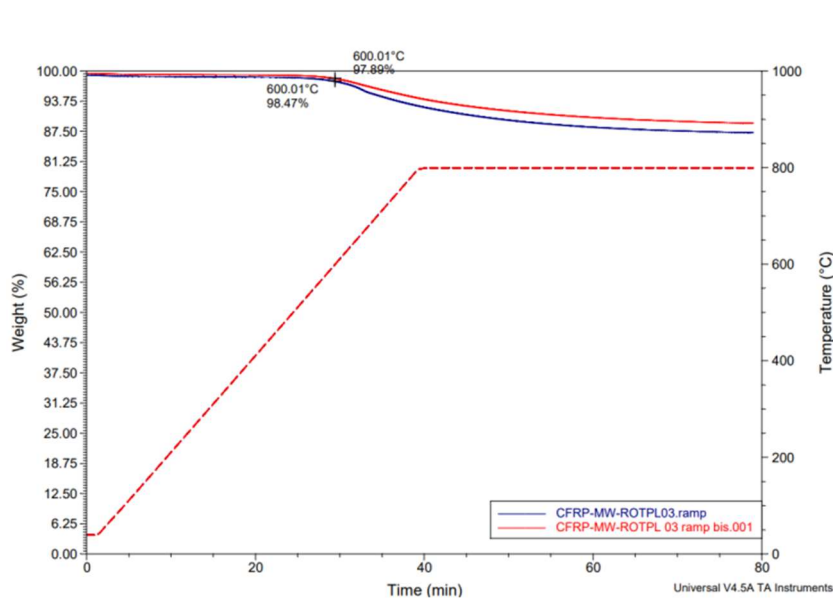
Tableau. 6-7 Identification of samples used for thermal oxidation in conventional oven.

	Nomenclature	Description
1	CFRP_MW__P1_1	MAP sample, Run #1 per table 3
2	CFRP_MW_P1_14	MAP sample, Run #14 per table 3
3	CFRP_MW_P1_15	MAP sample, Run #15 per table 3
4	P1_3(X1=1)	1 st repetition of optimum MAP corresponding to P1_3(X1=1)
5	CFRP_MW_Pyr_Oxy_10min	P1_3(X1=1) followed by 10 minutes of oxidation in microwave oven

**Sample #1****Sample #2**



Sample #3



Sample #4

Figure 6-8 TGA curves of samples #1 to #4 after MAP.

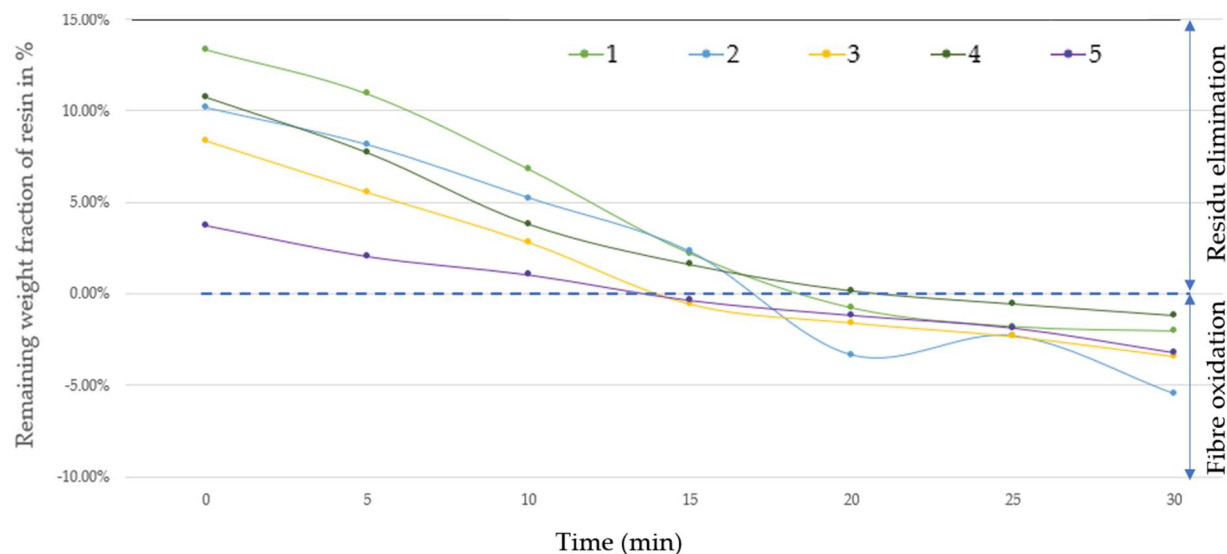


Figure 6-9 Thermal degradation curves of samples #1 to #5 during thermal oxidation treatment in a conventional furnace at 540 °C after MAP.

6.4 XPS Results

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was utilized to examine the chemical composition of the surfaces of the recycled carbon fibers. Table 6-8 show identification of samples used for XPS analysis. Detailed compositions and proportions of the elements are outlined in Table 6-9. While table 6-10 in appendix show detail composition of functional groups on the carbon fiber surfaces. The spectra obtained from both the virgin and recycled carbon fibers exhibited three prominent peaks, corresponding to carbon (C), oxygen (O), and nitrogen (N) at bonding energies of 284.6 eV, 532.9 eV, and 400.2 eV, respectively. These results correlate well with those in previous studies [144]-[145]. A comparison of the uncoated carbon fiber reference CFRP_D2584_1h_540C and the coated virgin carbon fiber revealed a slight difference in the C peak, with binding energies of 284.6 eV and 285 eV, respectively. In a similar study, the binding energy of 285 eV was associated with the coated virgin carbon fiber, while 284.8 eV was associated with graphite [145]. This enabled the differentiation of residuals on the surface of the carbon fibers, for example, the coating, carbon black, non-reacted resin, and uncoated carbon fiber [145]. This variance in binding energy, along with the quantification of the functional groups, is crucial for identifying the conditions that result in clean surfaces and polar groups containing oxygen. The N peak observed in the uncoated carbon fiber reference CFRP_D2584_1h_540C originates from the nitrogen atoms present in the carbon

fiber itself, which are remnants of the polyacrylonitrile-based precursor, as well as from the amine (NH₂) functional groups [146]. From the quantification results of the functional groups (Table 6-9), MAP samples exhibited carbon black remaining on the surface, with 28.7% being measured for the MAP sample and 21.3% for the MAP sample with quartz. This confirms that the utilization of quartz sand during MAP reduces the presence of carbon black on the fiber surfaces after microwave pyrolysis.

In addition, it is noteworthy that 10 min of thermal oxidation using a microwave applicator is sufficient to achieve a clean fiber surface, the elemental composition of which closely correlates with the uncoated carbon fiber reference. The virgin carbon fiber and the uncoated carbon fiber reference CFRP_D2584_1h_540C exhibit a slightly higher O/C ratio (14.99%) in comparison to the recycled ones. The O/C ratio reflects the presence of oxygen-containing functional groups on the carbon fiber surfaces, indicating the extent of chemical bonding sites available for interaction with epoxy resin [146]. The higher O/C ratio in the carbon fiber references in comparison to the recycled carbon fibers suggests that treatment processes slightly change the carbon fiber surface morphology, by potentially breaking down oxygen-containing functional groups.

Furthermore, the samples treated using chemical digestion exhibited an oxygen group distribution and O/C ratio similar to that of the coated and non-coated carbon fiber references. This suggests that the chemically digested samples had more active surfaces, providing more sites for robust chemical bonding with the polymer matrix. Finally, the lower oxygen content in the sample thermally treated for 10 min using a microwave applicator suggests the potential for optimization. Possible solutions may include increasing the oxygen flow rate or extending the post-thermal treatment duration to 12 min. In summary, the XPS analysis provided valuable insights into the chemical composition of the surfaces of recycled carbon fibers, elucidating the impact of various treatments on the surface properties and functionality.

Table. 6-8 Identification of XPS samples

ID	Description
Virgin CF	Coated virgin carbon fiber reference, HTS40 Carbon fiber
CFRP_MW_PL01_15	MAP sample, RUN #15 per table #6-3
CFRP_MW_quartz_sand	Quartz sand MAP sample as described in Section 6.2.3.a
CFRP_D3171B	CFRP digested following ASTM 3171 B as described in Section 6.2.3.b
CFRP_D2584_1h_540C	CFRP cleaned in a conventional oven, under air, at 540degC, for 1h.
CFRP_MW_Pyr_Oxy_10min	MAP sample, P1_3(X1=1) followed by 10 minutes of oxidation in MW Oven

Tableau. 6-9 Element content in recycled carbon fibers.

	Element				
	C(%)	O (%)	N(%)	Other*(%)	O/C(%)
Virgin CF	85.40	12.80	1.30	0.5	14.99
CFRP_MW_rot_PL01_15	88.80	4.20	6.40	0.6	4.73
CFRP_MW_quartz_sand	90.00	4.40	4.50	1.1	4.89
CFRP_ASTMD3171B	83.60	12.50	3.40	0.5	14.95
CFRP_D2584_540C-1h	77.40	11.60	10.00	1.0	14.99
CFRP_MW_Pyr_Oxy10min	81.70	6.50	10.80	1.0	7.96

*: This total fraction represents traces of three additional elements which are not relevant to the current study: silicon, sulfur, and boron.

6.5 Conclusion

This article presents an eco-friendly method for reclaiming carbon fiber-reinforced plastics (CFRPs). The study aimed to investigate the key parameters affecting the microwave-assisted

decomposition of CFRPs. Through numerous experiments using microwave-assisted pyrolysis (MAP), factors such as the inert gas flow, power level, On/Off rotation frequency, and reaction duration were explored. The results show that the developed models accurately predicted the main influencing parameters in the microwave-assisted decomposition of CFRPs. The optimal operating conditions were found to be a nitrogen flow of 2.9 L/min and a power level of 914 Watts (100% power). Additionally, it was observed that the On/Off rotation frequency of the reactor vessel and increasing the reaction time beyond 6 minutes did not significantly affect the resin elimination rate. The optimum conditions led to a maximum resin elimination rate of 79.6%. After successful MAP, various post-pyrolysis treatments were used to remove char and non-reacted resin from the surface of the recovered carbon fibers, namely, thermal oxidative treatment using a microwave (MW) applicator, thermal oxidative treatment in a conventional furnace, mechanical abrasion with quartz sand, and chemical digestion. Among these techniques, thermal oxidation and chemical digestion were found to be the most efficient, leading to 100% of the carbon black content on the surface of recovered carbon fibers being eliminated. The efficiency of the post-treatments was established using SEM evaluations and the XPS analysis of the recovered carbon fibers. In conclusion, using a microwave applicator, the complete carbon fiber recovery process can be achieved in just 16 min, i.e., approximately 6 min for pyrolysis and 10 min for thermal oxidation. Given the environmental crisis and the goal of achieving carbon neutrality by 2050, this technology offers a less energy-intensive and environmentally friendly alternative to conventional pyrolysis technologies, as the heating mechanism involved induced less energy loss [53]. The products generated avoid the extraction of petroleum materials, thereby reducing greenhouse gas emissions. The production of recycled carbon fiber is significantly less expensive than the production of virgin fibers, costing USD 18 to 26 per kilogram compared to USD 35 to 65 per kilogram. Additionally, the process of producing recycled carbon fiber emits substantially less CO₂, producing 4.65 tons of CO₂ per ton of recycled fiber versus 29.45 tons of CO₂ per ton of virgin fiber [2,3]. Limitations of such a study include the assumptions and fixed parameters used for the optimization study, as presented in detail in Section 6.2.2. Future work will consist in the refinement of the identified parameters that have a positive influence on the CFRP decomposition, i.e., flow rate and the level of power.

Author Contributions: C.D.: investigation, study design, conceptualization, methodology, formal analysis, writing—original draft, validation, approval, project administration, funding acquisition,

and data analysis. R.B.: supervision, review and editing, project administration, funding acquisition, formal analysis, data curation, and resources. J.-P.L.: validation, approval, article review, and project administration. B.E.: validation, result reporting, and article review. J.D. (Jocelyn Doucet): approval, project administration, and resources. J.D. (Justine Decaens): Funding acquisition and resources. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: The authors acknowledge the financial support provided by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and Pyrowave, grant number [CARD2 568595-21] and the Ministère de l'économie et de l'innovation (MEI). We also thank CTT Group, Bombardier Aerospace, and Composites M1 for their valuable support.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Data are contained within the article.

Acknowledgments: The authors acknowledge in-kind support provided by CTT Group, Pyrowave, Bombardier Aerospace, and Composites M1.

Conflicts of Interest: The authors declare that this study received funding from Pyrowave. The funder was not involved in the study design, collection, analysis, interpretation of data, the writing of this article or the decision to submit it for publication.

6.6 Appendix A

Table. 6-A1 Functional groups in recycled carbon fiber

Element	C1s							N1s				O1s				
Functional group																
	C=C (sp2)	C-C (sp3)	C-N	C-O, C- O-C	C=O	O- C=O	C=C (sp2) ⁽¹⁾	N ⁽²⁾	C-N	N ⁽³⁾	N (sp2) ⁽⁴⁾	O ⁽⁵⁾	C=O, O- C=O	C-O, C-O- C	O- C=O	O ⁽⁶⁾
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Binding energy (Ev)	284.6	285.0	285.7	286.5	287.9	289.2	291.2- 294.0	398.8	400.2	400.9	402.8	530.7	531.5	532.9	533.7	536.4
Virgin CF		63.0		21.3		0.8			1.4					13.5		
CFRP_MW_rot_PL01_15	42.6	28.7	12.4	1.9		0.9	2.8	2.4		3.6			0.6	3.1	0.9	
CFRP_MW_quartz_sand	56.6	21.3	7.4	1.6		0.8	2.7	1.8	2.6				1.6	3.0	0.6	
CFRP_AST MD3171B	53.7	14.6	6.6	3.6	1.3	2.4	1.4	0.7		2.5			6.1	3.5	3.6	
CFRP_D258 4_540C-1h	64.3		6.1	3.8	1.9	0.9	1.0	4.8		3.9	0.9		3.8	5.4	2.0	1.5
CFRP_MW_Pyr_Oxy10 min	67.1		8.5	1.3	1.7	1.3	3.0	4.6		4.3	1.1	1.9	1.1	1.4	1.5	1.1

Notes: (1) Shake up ($\pi \rightarrow \pi^*$) of C=C (sp2), (2) Pyridinic N, (3) Pyrrolic N, (4) Sp2 N or shake up, (5) Quinone, (6)

CHAPITRE 7 ARTICLE 4: DEVELOPMENT OF THERMOPLASTIC HYBRID YARN REINFORCED BY RECYCLED CARBON FIBERS: INFLUENCE OF FIBER LENGTH AND BLENDING RATIO ON THE MECHANICAL PERFORMANCE OF THE VEIL.

This chapter was presented to the CANADA-JAPAN workshop on composites (CJW13), on August 23rd, 2023 as:

‘C. Dega, A. Jadininia, Y. Song, R. Boukhili, P. Forcier, N. Juillard, S. Couture: Development of a Thermoplastic Hybrid Yarn Reinforced by Recycled Carbon Fibers: Influence of Fiber Length and blending Ratio on the Mechanical Performance of the Veil.’

Conference proceedings were distributed on site to the participants and will be published later on, by an independent academic publishing company.

ABSTRACT

Currently, carbon fiber waste is transformed into either fine powder (between 25 and 75 microns), or into short fibers (between 250 microns and 50.4 mm). These by-products are used in small percentages to reinforce thermoplastic materials or to create non-woven reinforcements. However, applications of these products remain limited to interior finishing parts or secondary structures where mechanical performance are less important. In order to target the use of recycled carbon fibers for structural parts, it is necessary to move towards a technology such as a yarn which offers a significant improvement in the mechanical properties of the material due to a high orientation of the fibers in the same direction. In the yarn production process, there is a need to control parameters such as fiber length and blending ratio, at an early stage as these parameters have a direct influence on the performance of the yarn. During the production of the yarn, the fibers are carded to form a veil, then a sliver, then a roving and finally a yarn. This article investigates the influence of the fiber length and the blending ratio at a very early stage when producing a hybrid yarn made of nylon 66 and recycled carbon fiber (rCF). Several hybrid veils are produced with different fiber length and blending ratio, using carding process. Mechanical strength of thermoplastic composites

made of these hybrid veils are presented. Furthermore, an automated process is used as a proof of concept for alignment of discontinuous recycled fibers.

Keywords: Hybrid yarn, Recycled carbon fiber, Non-woven, Carding.

7.1 Introduction

The carbon fiber reinforced plastic materials (CFRPs) are used for various applications, particularly in the aerospace, aviation, wind turbines, automotive, construction and sports. Nearly 120,015 tons of carbon fibers have been used in 2020, indicating an 11% increase compared to 2019. Estimations show that the demand for CFRPs will be 180,400 tons by 2026 [147]. Currently, Carbon fiber demands generate a lot of waste, that is mostly landfilled. Landfilling is the most economical solution, even if it is far from being the most ecological. Waste material can come from waste of production, out of tolerance parts, expired prepreg rolls etc. In the field of composite materials, hybridization with carbon fibers has been explored. Mohammad Badrul Hasan et al. [148] studied the effects on the quality of yarns developed from recycled fibers. Based on their studies, spinning drum speed, air suction pressure and the length of fibers influence the yarn strength. Increase of spinning drum speed and air suction pressure decreases the yarn strength, while longer fibers show better yarn strength. M.M.B. Hasan et al. [56] developed hybrid yarns utilizing a friction spinning machine. They described different factors involved in the process and their effects on tensile properties of the final composites. By using the proper core to sheath ration and air suction pressure, they were able to recover 86% of tensile strength and modulus in the manufactured composite plates. Xiao et al. [149] used a carding and stretching system to optimize the fiber alignment and manufacturing efficient composites. They tested card web carbon fiber reinforced thermoplastics (CWT) with different pressure and temperature profiles and reported the optimal CWT with Vf of 30% and stretching ration equal to 30%. Beatrice Colombo [150] used a novel spinning process for developing ring-spun hybrid yarns from recycled carbon fibers. They used a pass-fail method for finding a good balance between the tenacity and the range of recycled carbon fibers. They reported that because of better handling the recycled fibers by card clothing, the yarns manufactured from 50% of rCF show better fiber orientations. The hybridization of carbon fibers with synthetic fibers still faces several challenges due to the variations in the intrinsic properties. They may have high moisture absorption, low wettability, and low thermal stability. Differences in moisture adsorption,

wettability, thermal stability can lead to poor interfacial bonding between fiber and matrix, which results in reduced tensile strength and delamination of the composite [151]. Suriani et al. reported that if not processed properly, the CF themselves can be brittle and susceptible to damage from impact or stress concentrations during molding [152].

In this study, the feedstock targeted is carbon fiber waste that are generated during different process transformation in textile industry (weaving, braiding, embroidery, etc). As that material is free of resin, it has a good potential for reuse. The methodology proposed consists in four steps: a) preparation of the samples by reducing the feedstock into shorter lengths; b) opening of the carbon fibers by using water at 70 °C; c) forming a carded web by blending the open carbon fibers with PA66 fibers; d) transformation of the veil into a sliver and then a roving, and align that roving to form an aligned unidirectional structure.

The carded webs and the aligned preforms are thermoformed in order to assess their mechanical properties. Both structures show good homogeneity and mechanical properties that could be competitive with traditional materials. Additionally, fiber content analysis by calcination is done on the different webs in order to assess experimental weight fraction of fiber and matrix.

7.2 Experimental

7.2.1 Terminology

Following terminology, based on the ASTM D123-19 standards, is used in this article [153].

Carding: a mechanical preparation, utilized by staple fiber spinning systems, that cleans, straightens, and aligns fibers using wire-covered rolls (or cylinders) that converts fibers into a sliver.

Drawing: In textile processing, the process of stretching or attenuating a material to increase the length per unit mass.

Sliver: a continuous strand of loosely assembled fibers that is approximately uniform in cross-sectional area and without twist.

Roving: the intermediate product between sliver and spinning that is a loose assembly of fibers drawn into a single strand that has very little twist

UD: Unidirectional

7.2.2 Material

Carbon fiber fabric used is a 3K twill weave from Texonic [154]. The fabric is cut into 2 lots: one lot of 25.4 mm x 25.4 mm CF samples and a second lot of 50.8 mm x 50.8 mm CF samples. The polyamide (PA66) fibers used are 38mm length and 1.5 to 1.7 dTex diameter. Two blending ratios are prepared for evaluation 30% and 50% weight fraction of fiber content (Wf). The following nomenclature is followed for the generated preforms.:

Table. 7-1 Nomenclature and description of CF reinforced plates samples (blending plan)

ID	Description
1in_30%Wf	web containing 30% weight fraction of rCF. rCF are 25.4 mm length.
1in_50%Wf	web containing 50% weight fraction of rCF. rCF are 25.4 mm length.
2in_30%Wf	web containing 30% weight fraction of rCF. rCF are 50.8 mm length.
2in_50%Wf	web containing 50% weight fraction of rCF. rCF are 50.8 mm length.
1in_30%Wf_UD	UD preform containing 30% weight fraction of rCF. rCF are 25.4 mm length.
1in_50%Wf_UD	UD preform containing 50% weight fraction of rCF. rCF are 25.4 mm length.

7.3 Sample Preparation Process

7.3.1 Opening of the Carbon Fibers

The 3K fabric selected for study is cut into respectively 25.4 mm x 25.4 mm squares and 50.8mmx50.8mm squares using electric scissors. The weight of material required to form a carded web is approximately 25 g. At this step, the pieces obtained are still crosslinked as original fiber architecture in the carbon fiber fabric is twill weave. Following this step, the carbon fiber pieces are unweave and opened in a special apparatus using hot water at 70 °C. Opening is a very critical operation in fiber preparation prior to carding. The goal is to get each single individual fiber from the original carbon roving used for the weaving process. Opening is defined as a preliminary operation where staple fiber is separated sufficiently from its lap and tufted condition so that it can be fed to the web forming part of the process [156] Traditional opening and carding processes involve repetitive friction movement on fibers with a certain angle [156] Depending on the degree

of opening, that mechanism can significantly reduce mechanical properties of the carded web [156] This is why, in this study, an approach that minimizes as much as possible stress and friction on the carbon fibers is explored. In this opening process, the mechanism of opening is possible thanks to a vortex created in the water at a certain temperature. A further study will present into details that opening mechanism and parameters that can influence the quality of the fibers at the end of the process.

7.3.2 Carding

Following the opening, the 6 lots of carbon fibers are dried in an oven at 105 °C during 24 h in order to evaporate remaining water. After drying, carbon fibers are blended with 38mm length PA 66 fibers in the different weight fractions per Table 7-1, in order to form the carded webs. 2 of the 6 veils are then used to form a sliver and then a roving that will be used to create the aligned structure using an automated process.

7.3.3 Molding

Furthermore, the 4 carded webs and the 2 UD preforms are dried for 2 h at 105 °C and kept in the desiccator until thermoforming. The molding is done at 260 °C as the melting temperature of the PA66 fibers is around 240 °C. In order to eliminate occurrence of voids, Teflon sheets are used on each side of the molding plate facing the web and maximum pressure is then applied. The molding conditions are 0.28 MPa during 45 min and then 17.6 MPa during 30 minutes.

7.4 Analysis

7.4.1 Tensile Test per ASTM D3039

Measurement of tensile properties in the machine direction of the 6 plates is done per ASTM D3039, using a Tensile Tester apparatus and a 250 kN load cell. A class B2 contact extensometer is used to measure elongation with more precision, and therefore to obtain young modulus of the different composite plates. 5 samples were cut in each plate using diamond saw and water. In the plate from the carded web, it was possible to cut 5 samples of 15 mm x 120 mm. In the aligned preform plate, it was possible to cut 5 samples of 25.8 mm x 250 mm.

7.4.2 Calcination per ASTM D2584

Measurement of experimental weight fraction of the carbon fiber was done per ASTM D2584. The test is performed only on carded webs as the purpose of the test is to determine potential loss of material during the carding process. 3 specimens are collected on each of the 4 webs. First of all, specimens are dried at 105 °C in order to remove any traces of humidity and then stored in a desiccator. In parallel, furnace is set at 500 °C. Empty crucibles are heated in the furnace prior to initial weighting of samples in order to remove any trace of potential residues. After that step, sample are removed from desiccator and placed into crucible and heated in a furnace for one hour. Specimen contained in a crucible is ignited and allowed to burn until only carbon fibers remain.

7.5 Results and discussion

7.5.1 Carding and Alignment of the Roving

Opening process using the water seems to open the different carbon fibers. Prior to carding, carbon fibers and PA66 fibers were evenly distributed (Figure 7-1a). In order to produce the carded web, only one pass is done in card. Once the web is obtained, the sliver is formed (Figure 7-1c). One pass on the drawing frame with a very low twist is done to obtain the roving that is then align, on a different equipment, to obtain the aligned preform.

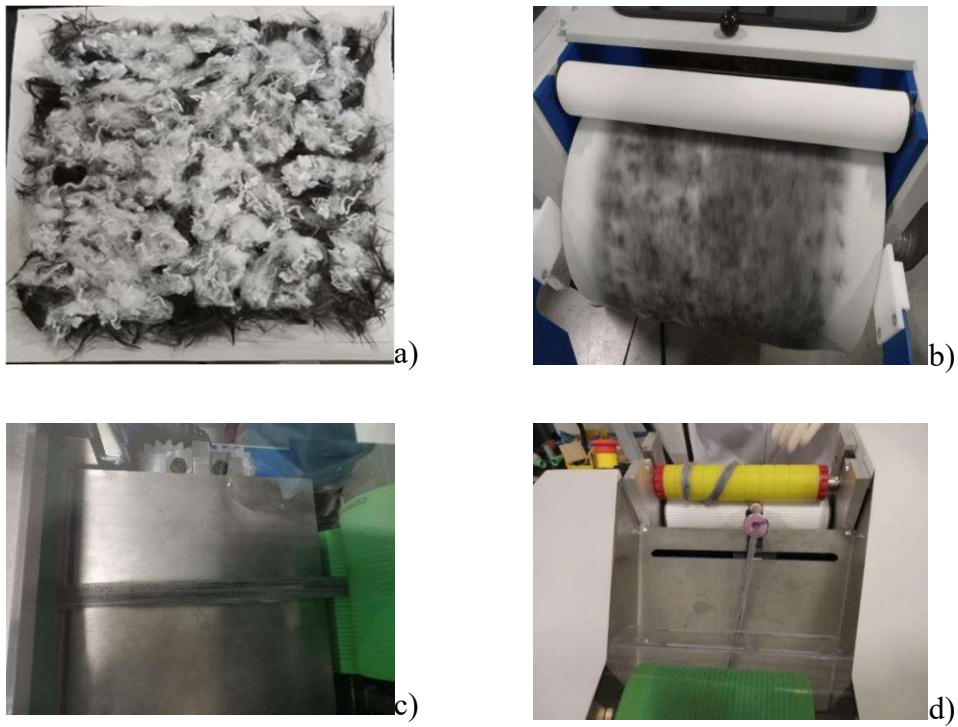


Figure 7-1: Carding Processing Steps: (a) initial open CF and PA66 (b) carding, (c) production of a silver by the coiler, (d) roving at the drawing frame.

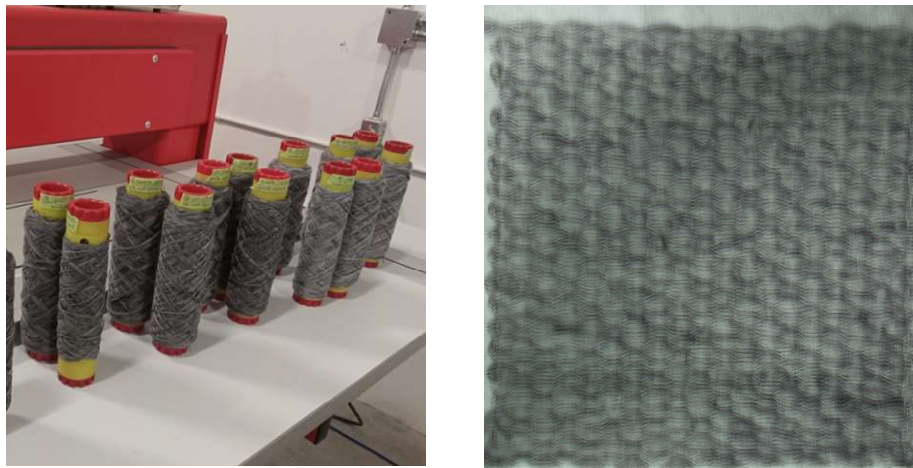


Figure 7-2: Bobbins of rovings ready for alignment (left), Aligned preform made of PA66 and staple rCF (right)

7.5.2 Fiber Content by Weight

Thanks to the calcination test per ASTM D2584, it was possible to measure the fiber content by weight of each veil. Results show the carding process preserves the blending ratio of CF fibers and PA66 fibers with an error precision of 2% in absolute.

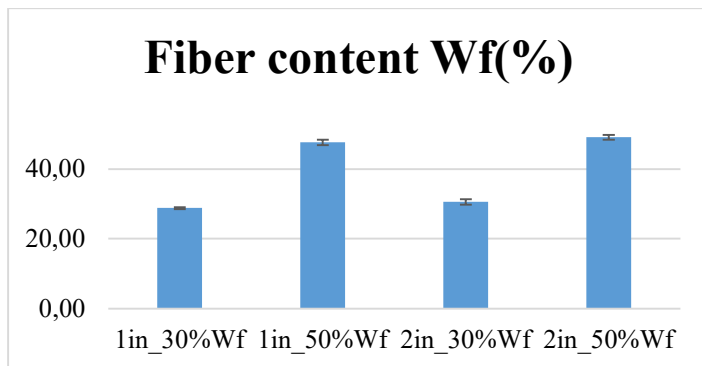


Figure 7-3: Experimental Weight Fraction Wf (%) of 4 Veils

7.5.3 Tensile test per ASTM D3039

To investigate the influence of the blending ratio and the length of the fibers, tensile strength was done on each plate. Results are presented on Figure 7-2. These results show that mechanical strength increases with length of carbon fiber. Meanwhile maximum mechanical strength was obtained for 1in_50%Wf, indicating 2in length and 50% Wf are potentially the limit of such a process. Actually, the fact that average tensile strength of 1in_50%Wf and 2in_50%Wf are close, indicates either breakage of 2in length carbon fibers during the carding process or an uneven distribution in the resulting 2in_50%Wf veil. Uneven distribution of fibers in the veils can be caused by different reasons: (1) shorter companion fibers as PA66 fibers are only 38 mm length when compared to 50.4mm rCF, (2) blending ratio of 50% is a too high carbon fiber content for the process and limits the flow of the thermoplastic matrix during the forming of the plate [157].

Furthermore, mechanical strength of aligned preforms was evaluated. Results show a significant improvement in the mechanical properties of the material due to a high orientation of the fibers in the unidirectional direction. Results are presented on Figure 7-4.

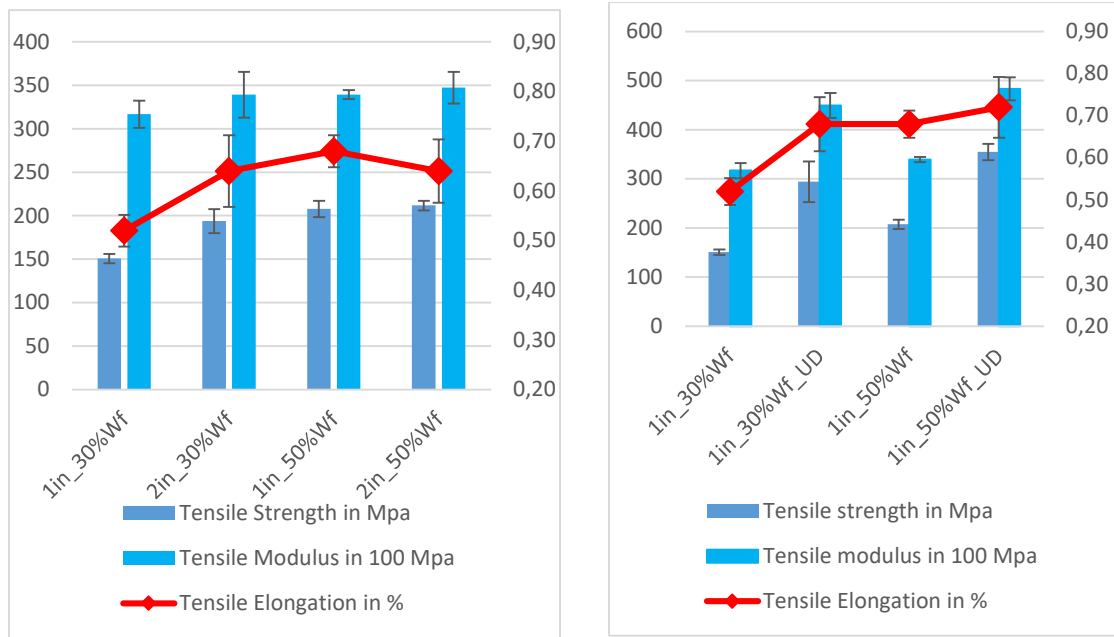


Figure 7-4: Mechanical Properties of 4 Veils (left) Mechanical Properties of Veils Versus Equivalent UD Aligned Preforms (right)

7.6 Conclusion

This study shows good feasibility of a close loop process for reuse of carbon fiber waste generated by Textile and composite industry (fabrics, rovings, yarns). First of all, prior to carding, carbon fibers were opened by using hot water at 70 °C. After opening, 4 lots were prepared in order to study influence of length and blending ratio on final properties of the veils. carbon fibers of 25.4mm and 50.8mm length, as well as 2 blending ratio Wf = 30% and 50% were selected for the study. The carding process show loss of less than 5% in weight of material. Furthermore, best results were obtained with the prototype 1in_50%CF. The 2in_CF prototypes showing equivalent or less good results. Such reduction in strength can be attributed either to potential breakage of the 2 inches CF fibers during the carding process or uneven distribution of fibers in the carded web. Furthermore, rovings were formed by drawing only one time the sliver, with a minimum torsion. From the roving, it was possible to do a proof of concept of alignment in unidirectional direction. That alignment process is a fully automated process and show a good potential for valorisation of carbon fiber waste. Aligned structures obtained shows 1.9 times the strength of the equivalent non aligned structure (veil).

CHAPITRE 8 DISCUSSION GÉNÉRALE

Les travaux présentés regroupent les aspects fondamentaux pour le développement de la pyrolyse micro-ondes des CFRPS. La première étude se concentre sur l'étude des plages de dégradation de la matière étudiée notamment la durée et la température. L'originalité de cette étude réside dans la réalisation de la dégradation en une seule étape au lieu de 2. En effet, il est d'usage de réaliser une pyrolyse en atmosphère inerte en 2 à 4 h de temps et ensuite un traitement thermique de très courte durée (15 à 45 minutes). L'approche innovante proposée suggère qu'il est possible de réaliser une dégradation thermique contrôlée en atmosphère oxydante de telle sorte qu'on se débarrasse plus rapidement de la résine sans toutefois affecter significativement les propriétés de la fibre. Les résultats obtenus illustrent le bénéfice d'une telle démarche pour des applications où il n'est pas critique de retrouver exactement les performances mécaniques de la fibre initiale. Par ailleurs, le composite obtenu à partir des fibres recyclées, présente une résistance en traction de 663 Mpa et un module de 65 GPa ce qui est de loin supérieure à plusieurs matériaux haute performance utilisés dans l'industrie (voir tableau 4-6).

La deuxième étude, quant à elle, est une amorce au développement de la pyrolyse micro-ondes. Cette étude permet de réaliser avec succès une pyrolyse micro-ondes en atmosphère inerte. Un apprentissage significatif réalisé, est que le CFRP à lui tout seul permet d'initier la réaction de dégradation, puisqu'il s'avère que les fibres de carbone soient un bon récepteur d'ondes. Cependant, un capteur de température local sur les fibres de carbone permet de déceler des pics de température de 577 °C ce qui est supérieur aux plages idéales identifiées dans la première étude. Le lit fixe sera remplacé par un lit rotatif dans l'optique d'obtenir une meilleure distribution de température dans le milieu réactionnel dans les prochaines études.

La troisième étude permet de faire une conception détaillée du montage de pyrolyse micro-ondes. L'amélioration principale est celle introduite pour contrer l'occurrence de sites de température non-homogènes. C'est ainsi qu'une homogénéisation est introduite au moyen d'une rotation continue du réacteur à l'aide d'un Rotovap adapté (Figure 8-1). La fréquence d'arrêt de cette rotation sera évaluée dans cette étude en même temps que 3 autres paramètres : la puissance, le débit de gaz inerte et la durée. Au terme de l'étude, il est possible de conclure qu'une dégradation optimale est atteinte pour une puissance maximale et un débit d'azote maximal. Il est aussi possible de conclure que la fréquence d'arrêt du système rotatif et la durée n'ont pas d'influence sur le taux d'élimination

lorsque les 2 premiers paramètres sont maximums. Ce qui établit les conditions optimales pour un échantillon de 15 grammes à : 914Watts, 2.9L/min d'azote, pas d'arrêt du système de rotation et une durée de 6 minutes. À noter que la durée de 6 minutes représente une optimisation d'une minute par rapport à l'étude préliminaire présentée en détail dans l'article 2. De plus, 4 différents traitements de surface sont expérimentés permettant une analyse de leur impact sur le taux d'élimination de résine. La digestion chimique et le traitement thermique oxydatif conduisent à une élimination complète du noir de carbone. Par ailleurs, le sable de quartz, en atmosphère inerte conduit à une diminution de 40 % du noir de carbone en comparaison à une pyrolyse sans sable de quartz en atmosphère inerte. Finalement, la mise en œuvre des fibres recyclées par cardage permet de mettre en évidence plusieurs aspects de approche : (1) l'utilisation d'un procédé d'ouverture à l'eau tiède permet d'obtenir des voiles équilibrés en seulement un passage de carde ; (2) la carde préserve bien les ratios de mélange introduits en amont de la carde, avec une perte totale en moyenne de 2 % ; (3) la performance mécanique du voile obtenue est proportionnellement croissante à la longueur des fibres jusqu'à une longueur de 50 mm et un ratio de 50-50 wt% ce qui représente probablement les limites de l'appareil. En effet, le fait que le voile de 25 mm 50-50 wt% présente les mêmes performances mécaniques que le voile de 50 mm 50-50 wt% suggère soit un cassage des fibres de 50 mm soit qu'un taux de mélange de 50 % est une teneur en fibres de carbone trop élevée pour le procédé et limite l'écoulement de la matrice thermoplastique lors du formage de la plaque.

Les quatre études réalisées dans le cadre de ce projet multidisciplinaire représentent une amorce de solution au problème de gestion de plastiques renforcés de fibres de carbone en fin de vie. Les travaux réalisés constituent de nouvelles opportunités d'affaire pour chacun des partenaires impliqués. Pour Pyrowave, les apprentissages réalisés vont lui permettre dorénavant de rajouter les thermdurcissables renforcés à sa palette de service, puisqu'avant le début de ce projet, il n'avait pas exploré ce type d'intrant jusqu'ici. Pour Filspec, il lui a permis d'obtenir des paramètres opérationnels importants pour le cardage des fibres de carbone dans son usine. Par ailleurs, la technologie d'alignement développé étant un procédé de fabrication automatisée, cette approche de conception ouvrira certainement les portes à de nouveaux marchés et accroîtra hors de tout doute la compétitivité des produits à base de fibres de carbone recyclées. Ce projet a d'ailleurs permis aux 2 industriels de faire partie d'un projet majeur à l'échelle canadienne, initié par un donneur

d'ordre en aéronautique local. Un axe primordial de la collaboration sera l'application et le déploiement des différentes technologies développées sur de vraies pièces d'avion en fin de vie.

CHAPITRE 9 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

La recherche présentée met en relief le développement de la pyrolyse micro-ondes des plastiques renforcés de fibres de carbone. Le principal objectif de cette thèse était la mise en œuvre de cette technique de pyrolyse. Pour atteindre cet objectif, plusieurs sous-objectifs définis au début de la thèse ont été réalisés. Les résultats de ces travaux sont exposés dans quatre articles : deux soumis à des revues scientifiques avec comité de lecture et deux autres présentés lors de conférences sur les matériaux avancés.

L'objectif 1, qui consistait à établir une référence en termes de qualité des recyclas (fibres) par la pyrolyse conventionnelle, a été atteint grâce à l'étude présentée au chapitre 4. Cette étude a déterminé les plages de dégradation optimales du CFRP (plastiques renforcés de fibres de carbone) en utilisant la pyrolyse conventionnelle. Elle a confirmé que 500 °C et 2.5 h étaient les conditions idéales pour la dégradation en atmosphère oxydante. Des températures plus basses entraînaient un temps de pyrolyse excessivement long, tandis que des températures plus élevées montraient des signes évidents d'oxydation des fibres de carbone.

L'objectif 2 étant de développer une technique de pyrolyse micro-ondes des plastiques renforcés de fibres de carbone, un montage expérimental a été proposé lors de la 2^e étude et ensuite améliorée dans la 3^e étude. La 2^e étude consistait en l'évaluation de la faisabilité de la pyrolyse micro-ondes des CFRPs. Cette étude a permis de valider que les fibres de carbone sont un bon absorbeur micro-ondes et qu'il était possible de se débarrasser de 99 % de la fraction massique de résine en seulement 7 minutes. La 3^e étude consistait en l'optimisation de la pyrolyse micro-ondes. L'optimisation de la pyrolyse micro-ondes a été possible grâce à l'étude simultanée de paramètres d'influence sur le taux d'élimination de résine. Au terme de l'étude, il est possible de conclure qu'une dégradation optimale est atteinte pour une puissance maximale et un débit d'azote maximal. Il est aussi possible de conclure que la fréquence d'arrêt du système rotatif et la durée n'ont pas d'influence sur le taux d'élimination lorsque les 2 premiers paramètres sont au maximum de leur valeur, ce qui établit les conditions optimales pour un échantillon de 15 grammes à 914 watts, 2.9L/min d'azote, une rotation en continu et une durée de pyrolyse de 6 minutes. Par ailleurs, 4 différents traitements de surface sont expérimentés permettant une analyse de leur impact sur le taux d'élimination de résine. La digestion chimique et le traitement thermique oxydatif conduisent

à une élimination complète du noir de carbone. Le sable de quartz, en atmosphère inerte, quant à lui conduit à une diminution de 40 % du noir de carbone en comparaison à une pyrolyse sans sable de quartz en atmosphère inerte. Au terme de cette étude, le procédé de pyrolyse micro-ondes proposé permet l'élimination totale de la résine en seulement 16 minutes et l'obtention de fibres aux propriétés compatibles avec plusieurs applications haute performance.

Le troisième objectif était de transformer les fibres de carbone recyclées en des formes exploitables par l'industrie des polymères renforcés. La mise en œuvre des fibres recyclées par cardage a permis de mettre en évidence plusieurs aspects de cette approche : (1) l'utilisation d'un procédé d'ouverture à l'eau tiède permet d'obtenir des voiles équilibrés en seulement un passage de carte; (2) la carte préserve bien les ratios de mélange introduits en amont, avec une perte totale moyenne de 2 %; la performance mécanique du voile obtenu croît proportionnellement à la longueur des fibres, jusqu'à une longueur de 50 mm et un ratio de 50-50 wt%; (4) la technique d'alignement développée permet d'atteindre en moyenne 1,9 fois les performances du voile pour les mêmes ratios de mélange et les mêmes longueurs de fibres. L'objectif 3, qui consistait à transformer les fibres courtes en un semi-produit exploitable par l'industrie des plastiques renforcés, a ainsi été atteint grâce à l'étude 4.

9.1 Limitations et amélioration futures

Les apprentissages réalisés dans le cadre de ce projet suggèrent plusieurs pistes potentielles d'optimisation additionnelles :

Pyrolyse micro-ondes en atmosphère oxydante : La pyrolyse conventionnelle en atmosphère oxydante réalisée dans le cadre l'étude #1 suggère une piste intéressante pour la pyrolyse micro-ondes. En effet, elle suggère qu'il est possible de mettre en place un procédé de dégradation en une seule étape. Cependant, pour qu'une telle approche soit possible dans le réacteur micro-ondes, il est nécessaire que l'environnement de réaction permette un contrôle en température plutôt qu'un contrôle en puissance, afin de limiter les pics de température. Un contrôle en température permettrait de fixer la température de réaction, ce qui exclurait les risques d'oxydation prématurée de la fibre et permettrait une dégradation plus contrôlée sous air.

Pyrolyse avec sable de quartz : le résultat de pyrolyse avec sable de quartz obtenu est très intéressant, 40 % moins de noir de carbone en 8 minutes. Ce résultat suggère qu'en atmosphère oxydante et à température contrôlée, le sable de quartz pourrait certainement constituer un atout d'optimisation majeur puisqu'il pourrait raccourcir davantage le temps de réaction.

Traitement post-pyrolyse par digestion : un des traitements post pyrolyse qui s'est avéré efficace pour l'élimination complète du noir de carbone résiduel était la digestion chimique à l'aide d'un mélange d'acide sulfurique à 98 % et de peroxyde de sodium. L'acide sulfurique chaud ($T > 330^{\circ}\text{C}$) constitue quand même des risques opérationnels importants pour l'utilisateur et des enjeux importants à l'échelle industrielle. Une des pistes intéressantes pourrait être la formulation d'un solvant écologique ou du moins, avec moins de risques pour l'utilisateur. Dans le cadre de l'exploration de cette avenue, le même acide dilué avec de l'eau déionisé dans un ratio de 1 :10 et plus, a permis d'obtenir des résultats qui valent la peine d'explorer davantage cette avenue. Il est aussi possible d'utiliser la même solution soit dans une optique de dissolution post pyrolyse ou alors de solvolysse, éliminant l'étape de pyrolyse. La solvolysse micro-ondes présente d'ailleurs plusieurs attraits intéressants à l'échelle industrielle.

Procédé d'ouverture des fibres à l'eau tiède : les prototypes alignés à base de fibre recyclés n'ont été sujet à aucune optimisation puisque les premiers prototypes ont été obtenus en fin de projet. Au début, les premiers prototypes de carte pouvaient atteindre un ordre de grandeur de perte de matière de 20% et plus. En effet, l'ouverture des fibres, qui dans ce cas était réalisé au moyen de la carte, par l'augmentation du nombre de passes, engendrait des pertes de matière qui s'avéraient plus importantes au fur et à mesure qu'on augmentait le nombre de passages dans le but d'obtenir un voile homogène. Ces pertes de matières pouvaient aussi être dues au fait que les premières expériences ont été faites avec de la fibre pyrolysée, donc sans ensimage, puisque l'ensimage se dégrade, lors de la pyrolyse. Dans l'optique d'ouvrir les fibres tout en conservant l'ensimage, nous avons opté pour une ouvraison hydraulique des fibres. Le procédé utilise une certaine quantité d'eau tiède à 70°C et des billes d'acier pour amplifier au besoin la friction sur les fibres. Dans une prochaine étude, Il serait possible, de trouver les paramètres optimaux de d'ouverture à l'eau puisqu'on peut faire varier la taille des billes, la quantité des billes et la quantité d'eau et analyser l'impact des différents paramètres sur la distribution des fibres du voile résultant.

RÉFÉRENCES

- [1] J. Zhang, V. S. Chevali, H. Wang, and C.-H. Wang, “Current status of carbon fibre and carbon fibre composites recycling,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 193, p. 108053, Jul. 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108053>
- [2] A. Lefeuvre, S. Garnier, L. Jacquemin, B. Pillain, and G. Sonnemann, “Anticipating in-use stocks of carbon fiber reinforced polymers and related waste flows generated by the commercial aeronautical sector until 2050,” *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 125, pp. 264–272, Oct. 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.06.023>
- [3] K. Stoeffler, S. Andjelic, N. Legros, J. Roberge, and S. Schougaard, “Polyphenylene sulfide (PPS) composites reinforced with recycled carbon,” *Composites Science and Technology*, vol. 84, pp. 65–71, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.05.005>.
- [4] A. K. Bledzki, H. Seidlitz, J. Krenz, K. Goracy, M. Urbaniak, and J. J. Rösch, “Recycling of Carbon Fiber Reinforced Composite Polymers—Review—Part 2: Recovery and Application of Recycled Carbon Fibers,” *Polymers*, vol. 12, no. 12, p. 3003, Dec. 2020, doi: <https://doi.org/10.3390/polym12123003>
- [5] A. Jacob, “Building confidence in recycled carbon fiber,” *Composites World*, 2019. [Online]. Available: <https://www.compositesworld.com/articles/building-confidence-in-recycled-carbon-fiber>. [Accessed: 04-Sep-2021].
- [6] E. Seiler, H. Urban, and U. Teipel, “Microwave pyrolysis of carbon fiber – containing plastics as a recycling option,” *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 92, no. 4, pp. 469–475, 2020, doi: <https://doi.org/10.1002/cite.201900133>
- [7] Pyrowave, “À propos de Pyrowave,” [Online]. Available: <https://www.pyrowave.com/fr/a-propos-de-pyrowave>. [Accessed: 02-Apr-2022].
- [8] Edana, “Glossary nonwovens Terms,” [Online]. Available: <https://www.edana.org/glossary>. [Accessed: 02-Apr-2022].

- [9] X. Huang, "Fabrication and Properties of Carbon Fibers," *Materials*, vol. 2, pp. 2369-2403, 2009, doi:10.3390/ma2042369
- [10] S. Jlassi, "Composites à fibres de carbone recyclées : variabilité des sources et optimisation des performances mécaniques," Ph.D. dissertation, [Online]. Available: <https://hal-univ-tlse3-archives-ouvertes-fr.ezproxy.u-pec.fr/tel-02476022>. [Accessed: 02-Apr-2022].
- [11] N. Yusof and A. F. Ismail, "Post Spinning and pyrolysis processes of polyacrylonitrile (PAN) – based carbon fiber and activated carbon fiber: A review," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 93, pp. 1-13, 2012, doi:10.1016/j.jaap.2011.10.001.
- [12] S. R. Naqvi, H. M. Prabhakara, E. A. Bramer, W. Dierkes, R. Akkerman, and G. Brem, "A critical review on recycling of end-of-life carbon fibre/glass fibre reinforced composites waste using pyrolysis towards a circular economy," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 136, pp. 118-129, 2018,
- [13] Texonic, "Propriétés des fibres," [Online]. Available: <https://texonic.net/tableau/proprietes-des-fibres/>. [Accessed: 02-Apr-2022].
- [14] J. Cinquin, "Les composites en aérospatiale," Techniques de l'ingénieur Systèmes aéronautiques et spatiaux, base documentaire : TIP603WEB, 2002, (ref. article : am5645).
- [15] D. Pappas, N. Eternal, R. Gonzalez doi:10.1016/j.resconrec.2018.04.013., and T. Smith, "Plasma treatment of composites and carbon fibers to increase bond strength," The Composites and Advanced Materials Expo (CAMX) Virtual Conference, Sep. 21-24, 2020.
- [16] M. Kubota, J. Deitzel, and J. Gillespie, "Role of surface functionality and polyamic acid in carbon Fiber/ PEI Interface," The Composites and Advanced Materials Expo (CAMX) Virtual Conference, Sep. 21-24, 2020.
- [17] TERMIUM Plus, "Recyclage," [Online]. Available: <https://www.btb.termiumplus.gc.ca/tpv2alpha/alpha-fra.html?i=1&srchtxt=RECYCLAGE>. [Accessed: 02-Apr-2022].
- [18] TERMIUM Plus, "Valorisation," [Online]. Available: https://www.btb.termiumplus.gc.ca/tpv2alpha/alpha-fra.html?i=1&srchtxt=valorisation&codom2nd_wet=1. [Accessed: 02-Apr-2022].

- [19] A. Navarro, "Les stratégies de gestion des déchets, Approche systémique des déchets," Techniques de L'ingénieur, Réf : G2000 v2, 2003. [Online]. Available: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/environnement-securite-th5/management-et-genie-de-l-environnement-42588210/strategie-de-gestion-des-dechets-g2000/>. [Accessed: 03-Apr-2022].
- [20] J. Dahmus and A. Thiriez, "Design for environment," [Online]. Available: <http://web.mit.edu/2.813/www/Class%20Slides/Lecture%2011%20DfE.pdf>. [Accessed: 03-Apr-2022].
- [21] M.-A. Beauchamp, "Développement d'un procédé de recyclage des pales d'éoliennes en composite à matrice thermoplastique," Master's thesis, École de Technologie supérieure, 2010. [Online]. Available: https://espace.etsmtl.ca/id/eprint/256/4/BEAUCHAMP_Marc-Andr%c3%a9-web.pdf. [Accessed: Apr. 3, 2022].
- [22] K. M. Sanjay, "Recycling of Composites," in Composite Manufacturing: Materials, Products, and Process Engineering, Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2002, pp. 375–382.
- [23] Comité Recyclage Composites France, "Guide du recyclage des composites," 2017. [Online]. Available: <https://www.autoplasticgate.fr/wp-content/uploads/2017/03/CRECOF-Guide-du-Recyclage-des-Composites.pdf>. [Accessed: Apr. 3, 2022].
- [24] "Recycled Carbon Fibres - Carbiso," Procotex. [Online]. Available: <https://en.procotex.com/products/technical-fibres/recycled-carbon-fibres-carbiso/>. [Accessed: Apr. 3, 2022].
- [25] O. Arowosafe, M. Okoroh, and A. Dean, "Application of ISO14001 for composites waste management," in Sustainable Building Conference, 2013. doi: 10.13140/2.1.2706.8167.
- [26] "Marché de la fibre de carbone recyclée 2021-28 vers une croissance impressionnante," Androidfun.fr. [Online]. Available: <https://androidfun.fr/marche-de-la-fibre-de-carbone-recyclee-2021-28-vers-une-croissance-impressionnante/>. [Accessed: Apr. 3, 2022].
- [27] K. Wong, C. Rudd, S. Pickering, et al., "Composites recycling solutions for the aviation industry," *Sci. China Technol. Sci.*, vol. 60, pp. 1291–1300, 2017. doi: 10.1007/s11431-016-9028-7.

- [28] J.-H. Zhu, P.-H. Chen, M.-N. Su, C. Pei, and F. Xing, "Recycling of carbon fibre reinforced plastics by electrically driven heterogeneous catalytic degradation of epoxy resin," *Green Chem.*, vol. 21, pp. 1635-1647, 2019. doi: 10.1039/C8GC03672A.
- [29] S. Pickering, T. Turner, F. Meng, C. Morris, J. Heil, K. Wong, et al., "Developments in the fluidised bed process for fibre recovery from thermoset composites," in *Proceedings of the 2nd Annual Composites and Advanced Materials Expo*, Dallas, TX, USA, 2015.
- [30] F. Meng, J. McKechnie, T. A. Turner, and S. J. Pickering, "Energy and environmental assessment and reuse of fluidised bed recycled carbon fibres," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 100, pp. 206-214, 2017. doi: 10.1016/j.compositesa.2017.05.008.
- [31] T. A. Turner, S. J. Pickering, and N. A. Warrior, "Development of recycled carbon fibre moulding compounds – Preparation of waste composites," *Composites Part B: Engineering*, vol. 42, no. 3, pp. 517-525, 2011. doi: 10.1016/j.compositesb.2010.11.010
- [32] S.-J. Park and K.-D. Kim, "Influence of activation temperature on adsorption characteristics of activated carbon fiber composites," *Carbon*, vol. 39, no. 11, pp. 1741-1746, 2001. doi: 10.1016/S0008-6223(00)00305-5
- [33] "Pyrolyse," Termium Plus. [Online]. Available: https://www.btb.termiumplus.gc.ca/tpv2alpha/alphafra.html?lang=fra&i=1&srchtxt=PYROLYSE&codom2nd_wet=1#resultrecs. [Accessed: Apr. 3, 2022].
- [34] P. Leclerc, "Dépolymérisation du polystyrène par pyrolyse Micro-onde," Ph.D. dissertation, École Polytechnique de Montréal, 2018. [Online]. Available: <https://publications.polymtl.ca/2982/>. [Accessed: Apr. 3, 2022].
- [35] G. Debashish, K. Manjesh, and L. Y. Gruha, "A Comprehensive Review on 'Pyrolysis' for Energy Recovery," *Bioenergy Research*, vol. 16, pp. 1417-1437, 2023. doi: 10.1007/s12155-023-10568-9
- [36] L. Giorgini, T. Benelli, L. Mazzocchetti, C. Leonardi, G. Zattini, and G. Minak, "Recovery of carbon fibers from cured and uncured carbon fiber reinforced composites wastes and their use as feedstock for a new composite production," 2015. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/pc.23440>. [Accessed: Apr. 3, 2022].

- [37] F. A. López et al., "Recovery of carbon fibres by the thermolysis and gasification of waste prepreg," *Appl. Pyrolysis*, vol. 104, pp. 675-683, 2013. doi: 10.1016/j.jaap.2013.04.012
- [38] L. Giorgini et al., "Pyrolysis of fiberglass/polyester composites: recovery and characterization of obtained products," *FME Trans.*, vol. 44, no. 4, pp. 405-414, 2016. doi: 10.5937/fmet1604405G
- [39] J. A. Onwudilia, N. Miskolczi, T. Nagy, and G. Lipóczic, "Recovery of glass fibre and carbon fibres from reinforced thermosets by batch pyrolysis and investigation of fibre re-using as reinforcement in LDPE matrix," 2016. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.01.055>. [Accessed: Apr. 3, 2022]
- [40] S. Job, P. Mativenga, N. A. Shuaib, G. Oliveux, G. Leeke, and S. Pickering, "Composites Recycling - where are we now?," 2016. [Online]. Available: <https://compositesuk.co.uk/system/files/documents/Recycling%20Report%202016.pdf>. [Accessed: Apr. 3, 2022].
- [41] Y. Liu, J. Liu, Z. Jiang, and T. Tang, "Chemical recycling of carbon fibre reinforced epoxy resin composites in subcritical water: synergistic effect of phenol and KOH on the decomposition efficiency," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 97, no. 3, pp. 214-220, 2012. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.12.028.
- [42] T. T. Tristan, "Recycling carbon fibre waste," Institut für Textiltechnik (ITA) der RWTH Aachen University, TCF Green Conference, Melbourne, 2014. [Online]. Available: <https://docplayer.net/48910712-Recycling-carbon-fibre-waste.html>. [Accessed: Apr. 3, 2022].
- [43] M. Boulanghien, "Formulation de composites thermoplastiques à partir de fibres de carbone recyclées par vapo-thermolyse," Ph.D. dissertation, École Doctorale Mécanique, Énergétique, Génie civil et Procédés Toulouse, Ecole nationale des Mines d'Albi-Carmaux, 2014.
- [44] R. Lentz, J. Tang, and F. Resurreccion, "Development of packaging and products for use in microwave ovens," in *Electromagnetic Basis of Microwave Heating*, ch. 1, pp. 3-71, 2009.
- [45] Y. Li, L. Cheng, and J. Zhou, "Curing multidirectional carbon fiber reinforced polymer composites with indirect microwave heating," *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 97, pp. 1137-1147, 2018. doi: 10.1007/s00170-018-1974-1.

- [46] N. Li, G. Link, J. Jelonnek, M. Morais, and F. Henning, "Microwave additive manufacturing of continuous carbon fibers reinforced thermoplastic composites: Characterization, analysis, and properties," *Additive Manufacturing*, vol. 44, 2021. doi: 10.1016/j.addma.2021.102035.
- [47] ASTM D3171-15, "Standard Test Methods for Constituent Content of Composite Materials," ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.
- [48] S. Hao, L. He, J. Liu, Y. Liu, C. Rudd, and X. Liu, "Recovery of carbon fibre from waste prepreg via microwave pyrolysis," *Polymers*, vol. 13, no. 8, 2021. doi: 10.3390/polym13081231.
- [49] S. Rao, M. Chiranjeevi, and M. Rajendra Prakash, "Vacuum-assisted microwave processing of glass-epoxy composite laminates using novel microwave absorbing molds," *Polym. Compos.*, vol. 39, pp. 1152-1160, 2018. doi: 10.1002/pc.24044
- [50] J. Galos, "Microwave processing of carbon fibre polymer composites: a review," *Polymers and Polymer Composites*, vol. 29, no. 3, pp. 151-162, 2020. doi: 10.1177/0967391120903894.
- [51] J. Chaouki, F. Farag, M. Attia, and J. Doucet, "The development of industrial (thermal) processes in the context of sustainability: The case for microwave heating," 2020. doi: 10.1002/cjce.23710
- [52] J. Yang, Z. Yan, H. Zhang, S. Guo, and X. Heping, "Microwave pyrolysis and its applications to the in situ recovery and conversion of oil from tar-rich coal: An overview on fundamentals, methods, and challenges," 2021. doi: 10.1016/j.egy.2021.01.021.
- [53] J. Doucet, J.-P. Laviolette, S. Farag, and J. Chaouki, "Distributed microwave pyrolysis of domestic waste," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 5, no. 1, pp. 1–10, 2013
- [54] L. Jiang, C. A. Ulven, D. Gutschmidt, M. Anderson, S. Balo, M. Lee, and J. Vigness, "Recycling carbon fiber composites using microwave irradiation: Reinforcement study of the recycled fiber in new composites," 2015. doi: 10.1002/app.42658
- [55] M. Hengstermann, M. Hasan, A. Abdkader, and C. Cherif, "Development of a new hybrid yarn construction from recycled carbon fibers (rCF) for high-performance composites. Part-II: Influence of yarn parameters on tensile properties of composites," *Textile Research Journal*, vol. 87, no. 13, pp. 1655–1664, 2017. doi: 10.1177/0040517516658511

- [56] M. M. B. Hasan, S. Nitsche, A. Abdkader, and C. Cherif, "Carbon fibre reinforced thermoplastic composites developed from innovative hybrid yarn structures consisting of staple carbon fibres and polyamide 6 fibres," *Composites Science and Technology*, vol. 167, pp. 379-387, 2018. doi: 10.1016/j.compscitech.2018.08.030
- [57] "Product Narratives," Vartega. [Online]. Available: <https://www.vartega.com/productnarratives>. [Accessed: Apr. 3, 2022].
- [58] – ACMA Recycling conference 2020
- [59] P. P. De *et al.*, *Thermal Analysis of Rubbers and Rubbery Materials*. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2010.
- [60] R. F. Speyer, *Thermal Analysis of Materials*. New York, NY, USA: M. Dekker, 1958.
- [61] Huntsman Corporation, "Advanced Materials Araldite® LY 8601 / Aradur® 8602 System EPOXY RESIN SYSTEM," 2010. [Online]. Available: <https://www.freemansupply.com/datasheets/RenInfusion/8601.pdf>. [Accessed: Apr. 3, 2022].
- [62] C. Dega, R. Boukhili, K. Léger, J.-P. Laviolette, and A. Jadidinia, "Recycling of carbon fiber reinforced plastics by microwave pyrolysis," in 8th Annual Composites and Advanced Materials Expo, CAMX 2021, Oct. 19, 2021, pp. 513-525.
- [63] Shimadzu, "Shimadzu's Fundamental Guide to Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS)," 2020. [Online]. Available: <https://www.ssi.shimadzu.com/sites/ssi.shimadzu.com/files/Products/literature/GC-MS/fundamental-guide-to-GC-MS.pdf>. [Accessed: Apr. 3, 2022].
- [64] S. Hao, L. He, J. Liu, Y. Liu, C. Rudd, and X. Liu, "Recovery of Carbon Fibre from Waste Prepreg via Microwave Pyrolysis," *Polymers*, vol. 13, no. 8, 2021. doi: 10.3390/polym13081231.
- [65] Edana, "Glossary of Nonwoven Terms," [Online]. Available: https://www.edana.org/docs/default-source/glossary/nonwoven-terms-glossary.pdf?sfvrsn=f852c3c7_2. [Accessed: Apr. 3, 2022].
- [66] M. M. B. Hasan, S. Nitsche, A. Abdkader, and C. Cherif, "Carbon fibre reinforced thermoplastic composites developed from innovative hybrid yarn structures consisting of staple carbon fibres and polyamide 6 fibres," *Composites Science and Technology*, vol. 167, pp. 379-387, 2018. doi: 10.1016/j.compscitech.2018.08.030.

- [67] P. K. Mallick, *Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design*. 3rd ed. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2007.
- [68] M. Rani, P. Choudhary, V. Krishnan, and S. Zafar, "A review on recycling and reuse methods for carbon fiber/glass fiber composites waste from wind turbine blades," *Compos. B Eng.*, vol. 215, 2021. doi: 10.1016/j.compositesb.2021.108768.
- [69] Y. He et al., "Reinforced carbon fiber laminates with oriented carbon nanotube epoxy nanocomposites: magnetic field assisted alignment and cryogenic temperature mechanical properties," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 517, pp. 40-51, 2018.
- [70] M. Xing, Z. Li, G. Zheng, Y. Du, C. Chen, and Y. Wang, "Recycling of carbon fiber-reinforced epoxy resin composite via a novel acetic acid swelling technology," *Compos. B Eng.*, vol. 224, 2021. doi: 10.1016/j.compositesb.2021.109230.
- [71] V. K. S. Utekar, S. N. More, and A. Rao, "Comprehensive study of recycling of thermosetting polymer composites – driving force, challenges and methods," **Compos. B Eng.**, vol. 207, p. 108596, 2021.
- [72] J. V. Anguita, C. T. G. Smith, T. Stute, M. Funke, M. Delkowski, and S. R. P. Silva, "Dimensionally and environmentally ultra-stable polymer composites reinforced with carbon fibres," *Nat. Mater.*, vol. 19, no. 3, pp. 317–322, 2020.
- [73] A. Pramanik, A. K. Basak, Y. Dong, P. K. Sarker, M. S. Uddin, G. Littlefair, *et al.* , "Joining of carbon fibre reinforced polymer (CFRP) composites and aluminium alloys – a review," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 101, pp. 1–29, 2017.
- [74] F. Knappich, M. Klotz, M. Schlummer, J. Wolling, and A. Maurer, "Recycling process for carbon fiber reinforced plastics with polyamide 6, polyurethane and epoxy matrix by gentle solvent treatment," *Waste Manag.*, vol. 85, pp. 73–81, 2019.
- [75] D. R. Vieira, R. K. Vieira, and M. C. Chain, "Strategy and management for the recycling of carbon fiber-reinforced polymers (CFRPs) in the aircraft industry: a critical review," *Int. J. Sustain. Dev. World Ecol.*, vol. 24, no. 3, pp. 214–223, 2016.
- [76] F. Spini and P. Bettini, "End-of-Life wind turbine blades: Review on recycling strategies," *Compos. B Eng.*, vol. 275, p. 111290, 2024.

- [77] Q. Zhao, J. Jiang, C. Li, and Y. Li, "Efficient recycling of carbon fibers from amine-cured CFRP composites under facile condition," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 179, p. 109268, 2020.
- [78] J. Zhang, G. Lin, U. Vaidya, and H. Wang, "Past, present and future prospective of global carbon fibre composite developments and applications," *Compos. B Eng.*, vol. 250, p. 110463, 2023.
- [79] J. Wu, X. Gao, Y. Wu, Y. Wang, T. Nguyen, and M. Guo, "Recycling Carbon Fiber from Carbon Fiber-Reinforced Polymer and Its Reuse in Photocatalysis: A Review," *Polymers*, vol. 15, no. 1, p. 170, 2023.
- [80] Y. Wang, X. Cui, H. Ge, Y. Yang, Y. Wang, C. Zhang, *et al.*, "Chemical recycling of carbon fiber reinforced epoxy resin composites via selective cleavage of the carbon–nitrogen bond," *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 3, no. 12, pp. 3332–3337, 2015.
- [81] M. Pietroluongo, E. Padovano, A. Frache, and C. Badini, "Mechanical recycling of an end-of-life automotive composite component," *Sustain. Mater. Technol.*, vol. 23, p. e00143, 2020.
- [82] G. A. Vincent, T. A. de Bruijn, S. Wijskamp, M. I. A. Rasheed, V. Van Drongelen, and R. Akkerman, "Shredding and sieving thermoplastic composite scrap: method development and analyses of the fibre length distributions," *Compos. B Eng.*, vol. 176, p. 107197, 2019.
- [83] L. Mazzocchetti, T. Benelli, E. D'Angelo, C. Leonardi, G. Zattini, and L. Giorgini, "Validation of carbon fibers recycling by pyro-gasification: the influence of oxidation conditions to obtain clean fibers and promote fiber/matrix adhesion in epoxy composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 112, pp. 504–514, 2018.
- [84] K. W. Kim, H. M. Lee, J. H. Jan, D. C. Chung, K. H. An, and B. J. Kim, "Recycling and characterization of carbon fibers from carbon fiber reinforced epoxy matrix composites by a novel super-heated-steam method," *J. Environ. Manag.*, vol. 203, pp. 872–879, 2017.
- [85] D. H. Kim, M. Lee, and M. Goh, "Enhanced and eco-friendly recycling of carbon-fiber-reinforced plastics using water at ambient pressure," *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 8, no. 6, pp. 2433–2440, 2020.

- [86] D. He, V. K. Soo, H. C. Kim, P. Compston, and M. Doolan, "Comparative life cycle energy analysis of carbon fibre pre-processing, processing and post-processing recycling methods," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 158, p. 104794, 2020.
- [87] M. A. Stróżyk, M. Muddasar, T. J. Conroy, F. Hermansson, M. Janssen, M. Svantrom, *et al.*, "Decreasing the environmental impact of carbon fibre production via microwave carbonisation enabled by self-assembled nanostructured coatings," *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, vol. 7, p. 39, 2024.
- [88] H. Mainka, O. Tager, E. Korner, L. Hilfert, S. Busse, F. T. Edelmann, and A. S. Herrmann, "Lignin – an alternative precursor for sustainable and cost-effective automotive carbon fiber," *J. Market Res.*, vol. 4, no. 3, pp. 283–296, 2015.
- [89] F. Meng, E. A. Olivetti, Y. Zhao, J. C. Chang, S. J. Pickering, and J. Mckechnie, "Comparing Life Cycle Energy and Global Warming Potential of Carbon Fiber Composite Recycling Technologies and Waste Management Options," *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 6, no. 8, pp. 9854–9865, 2018.
- [90] P. A. V. Dong, C. Azzaro-Pantel, and A.-L. Cadene, "Economic and environmental assessment of recovery and disposal pathways for CFRP waste management," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 133, pp. 63–75, 2018.
- [91] S. A. Hadigheh, Y. Wei, and S. Kashi, "Optimisation of CFRP composite recycling process based on energy consumption, kinetic behaviour and thermal degradation mechanism of recycled carbon fibre," *J. Clean. Prod.*, vol. 292, p. 125994, 2021.
- [92] P.-Y. Chen, R. Feng, Y. Xu, and J.-H. Zhu, "Recycling and Reutilization of Waste Carbon Fiber Reinforced Plastics: Current Status and Prospects," *Polymers*, vol. 15, p. 3508, 2023.
- [93] H.-H. Kim and B. J. Kim, "Recovery of carbon fibers from carbon fiber-reinforced epoxy-isophorone diamine composites via step thermolysis," *Compos. B Eng.*, vol. 260, p. 110757, 2023.
- [94] S. Bard, M. Demleitner, R. Weber, R. Zeiler, and V. Altstadt, "Effect of curing agent on the compressive behavior at elevated test temperature of carbon fiber-reinforced epoxy composites," *Polymers*, vol. 11, no. 6, p. 943, 2019.

- [95] H. Behniafar and M. K. Nazemi, "Effect of amine-functionalized silica nanoparticles on thermal and mechanical behaviors of DGEBA/IPD epoxy networks," *Polym. Bull.*, vol. 74, no. 9, pp. 3739–49, 2017.
- [96] A. Kumar and D. Kumar, "Vacuum assisted resin transfer Moulding process review and variability analysis using Taguchi optimization technique," *Materials Today: Proceedings*, vol. 50, no. 5, pp. 1472–1479, 2022.
- [97] N. Kuentzer, P. Simacek, S. G. Advani, and S. Walsh, "Correlation of void distribution to VARTM manufacturing techniques," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 38, no. 3, pp. 802–813, 2007.
- [98] L. Liu, B.-M. Zhang, D.-F. Wang, and Z.-J. Wu, "Effects of cure cycles on void content and mechanical properties of composite laminates," *Compos. Struct.*, vol. 73, no. 3, pp. 303–309, 2006.
- [99] S. Hernández, F. Sket, J. M. Molina-Aldaregui, C. González, and J. Llorca, "Effect of curing cycle on void distribution and interlaminar shear strength in polymer-matrix composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 71, no. 10, pp. 1331–1341, 2011.
- [100] W. Hao, Z. Huang, Y. Xu, G. Zhao, H. Chen, and D. Fang, "Acoustic emission characterization of tensile damage in 3D braiding composite shafts," *Polym. Test.*, vol. 81, p. 106176, 2020.
- [101] S. L. Agius, K. J. V. Magniez, and B. L. Fox, "Cure behaviour and void development within rapidly cured out-of-autoclave composites," *Compos. Part B Eng.*, vol. 47, pp. 230–237, 2013.
- [102] D. Saenz-Castillo, M. I. Martín, S. Calvo, and A. Rodriguez-Lence, "Effect of processing parameters and void content on mechanical properties and NDI of thermoplastic composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 121, pp. 308–320, 2019.
- [103] S. L. Agius and B. L. Fox, "Rapidly cured out-of-autoclave laminates: Understanding and controlling the effect of voids on laminate fracture toughness," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 73, pp. 186–194, 2015.
- [104] S. Swarup, "A comparative study of bisphenol-A, hydantoin and cyanuric acid based epoxy resins using XRD," *Mater. Sci. Appl.*, vol. 2, pp. 1516–1519, 2011.

- [105] S. C. Bennett, D. J. Johnson, and W. Johnson, "Strength-structure relationships in PAN-based carbon fibres," *J. Mater. Sci.*, vol. 18, pp. 3337–3347, 1983.
- [106] X. Sui, Z. Xu, C. Hu, L. Chen, L. Liu, and L. Kuang, "Microstructure evolution in γ -irradiated carbon fibers revealed by a hierarchical model and Raman spectra from fiber section," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 130, pp. 46–52, 2016.
- [107] G. Zhou, J. H. Byun, S. B. Lee, J. W. Yi, W. Lee, and S. K. Lee, "Nano structural analysis on stiffening phenomena of PAN-based carbon fibers during tensile deformation," *Carbon N. Y.*, vol. 76, pp. 232–239, 2014.
- [108] X. Liu, C. Zhu, J. Guo, Q. Liu, H. Dong, and Y. Gu, "Nanoscale dynamic mechanical imaging of the skin-core difference: from PAN precursors to carbon fibers," *Mater. Lett.*, vol. 128, pp. 417–420, 2014.
- [109] S. C. Joshi and S. K. Bhudolia, "Microwave–thermal technique for energy and time efficient curing of carbon fiber reinforced polymer prepreg composites," *J. Compos. Mater.*, vol. 48, no. 24, pp. 3035–3048, 2014.
- [110] M. Kwak, P. Robinson, A. Bismarck, and R. Wise, "Microwave curing of carbon–epoxy composites: Penetration depth and material characterisation," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 75, pp. 18–27, 2015.
- [111] L. Zhang, Y. Li, and J. Zhou, "Anisotropic Dielectric Properties of Carbon Fiber Reinforced Polymer Composites during Microwave Curing," *Appl. Compos. Mater.*, vol. 25, pp. 1339–1356, 2018.
- [112] Y. Li, N. Li, and J. Zhou, "Microwave curing of multidirectional carbon fiber reinforced polymer composites," *Compos. Struct.*, vol. 212, pp. 83–93, 2019.
- [113] O. Zabihi, M. Ahmadi, C. Liu, R. Mahmoodi, Q. Li, and M. Naebe, "Development of a low cost and green microwave assisted approach towards the circular carbon fibre composites," *Compos. Part B Eng.*, vol. 184, p. 107750, 2020.
- [114] Y.-J. Zhu and F. Chen, "Microwave-assisted preparation of inorganic nanostructures in liquid phase," *Chem. Rev.*, vol. 114, pp. 6462–6555, 2014.

- [115] F. A. Bassyouni, S. M. Abu-Bakr, and M. A. Rehim, "Evolution of microwave irradiation and its application in green chemistry and biosciences," *Res. Chem. Intermed.*, vol. 38, pp. 283–322, 2012.
- [116] S. Farag, A. Sobhy, C. Akyel, J. Doucet, and J. Chaouki, "Temperature profile prediction within selected materials heated by microwaves at 2.45 GHz," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 36, pp. 360–369, 2012.
- [117] M. Hengstermann, K. Kopelmann, A. Nocke, A. Abdkader, and C. Cherif, "Development of a new hybrid yarn construction from recycled carbon fibres for high-performance composites: Part IV: Measurement of recycled carbon fibre length," *J. Eng. Text. Fabr.*, vol. 15, pp. 1-12, 2020.
- [118] Y. Ma, C. A. Navarro, T. J. Williams, and S. R. Nutt, "Recovery and reuse of acid digested amine/epoxy-based composite matrices," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 175, p. 109125, 2020.
- [119] A. Torres, I. de Marco, B. M. Caballero, M. F. Laresgoiti, J. A. Legarreta, M. A. Cabrero, A. González, M. J. Chomón, and K. Gondra, "Recycling by pyrolysis of thermoset composites: characteristics of the liquid and gaseous fuels obtained," *Fuel*, vol. 79, no. 8, pp. 897-902, 2000.
- [120] M. Sauer and M. Kuhnel, "Composites market report 2019," *Carbon Compos.*, vol. 2, pp. 1–11, 2019.
- [121] W. Carberry, "Airplane Recycling Efforts benefit Boeing operators," *Boeing Aero Mag.*, vol. QRT2008, no. 4, pp. 6–13, 2008.
- [122] M. Marcel, T. Vopat, V. Šimna, and M. Necpal, "Influence of Ultrasonic Assistance on Delamination During Machining of Different Composite Materials," in 28th DAAAM Proceedings, pp. 055-060, 2017.
- [123] J. Scheirs, *Polymer Recycling: Science, Technology and Applications*, Chichester, UK: John Wiley & Sons Ltd, 1998.
- [124] H. Feng, X. Xu, B. Wang, Y. Su, Y. Liu, C. Zhang, J. Zhu, and S. Ma, "Facile preparation, closed-loop recycling of multifunctional carbon fiber reinforced polymer composites," *Compos. Part B Eng.*, vol. 257, p. 110677, 2023.
- [125] J. Palmer, O. R. Ghita, L. Savage, and K. E. Evans, "Successful closed-loop recycling of thermoset composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 40, no. 4, pp. 490-498, 2009.

- [126] T. Iwaya, S. Tokuno, M. Sasaki, M. Goto, and K. Shibata, "Recycling of fiber reinforced plastics using depolymerization by solvothermal reaction with catalyst," *J. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 7, pp. 2452-2456, 2007.
- [127] Lam, K.; Oyedun, A.; Cheung, K.; Lee, K.; Hui, C.-H. pyrolysis with dynamic heating. *Chem. Eng. Sci.* 2011, 66, 6505–6514. ISSN 0009-2509.
- [128] Giorgini, L.; Benelli, T.; Mazzocchetti, L.; Leonardi, C.; Zattini, G.; Minak, G.; Dolcini, E.; Tosi, C.; Montanari, I. Pyrolysis as a way to close a CFRC life cycle: Carbon fibers recovery and their use as feedstock for a new composite production. *AIP Conf. Proc.* 2014, 1599, 354–357.
- [129] H. S. Lee, S. Jung, K.-Y. A. Lin, E. E. Kwon, and J. Lee, "Upcycling textile waste using pyrolysis process," *Sci. Total Environ.*, vol. 859, 2023. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160393>
- [130] Z. Xu, R. Qi, M. Xiong, D. Zhang, H. Gu, and W. Chen, "Conversion of cotton textile waste to clean solid fuel via surfactant-assisted hydrothermal carbonization: mechanisms and combustion behaviors," *Bioresour. Technol.*, vol. 321, pp. 124450-124460, 2021.
- [131] Menéndez, J.A.; Arenillas, A.; Fidalgo, B.; Fernández, Y.; Zubizarreta, L.; Calvo, E.G.; Bermúdez, J.M. Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Process. Technol.* 2010, 91, 1–8.
- [132] Menéndez, J.A.; Juárez-Pérez, E.J.; Ruisánchez, E.; Bermúdez, J.M.; Arenillas, A. Ball lightning plasma and plasma arc formation during the microwave heating of carbons. *Carbon* 2011, 49, 346–349.
- [133] Z. Kamble and B. K. Behera, "Upcycling textile wastes: challenges and innovations," *Text. Prog.*, vol. 53, no. 2, pp. 65-122, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1080/00405167.2021.1986965>
- [134] Meyer, L.O.; Schulte, K.; Grove-Nielsen, E. CFRP-Recycling Following a Pyrolysis Route: Process Optimization and Potentials. *J. Compos. Mater.* 2009, 43, 1121–1132.
- [135] Beneroso, D.; Bermúdez, J.M.; Arenillas, A.; Menéndez, J.A. Influence of carrier gas on microwave-induced pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2015, 113, 153–157.

- [136] K. Srividya, S. Ravichandran, M. Kumarasamy, et al., "Design and analysis of wear parameters for epoxy based composite using RSM-box behnken optimization tool," *Int. J. Interact. Des. Manuf.*, 2023. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s12008-023-01449-8>
- [137] E. Rabinowicz and R. I. Tanner, "Friction and wear of materials," *J. Appl. Mech.*, vol. 33, no. 2, p. 479, 1966.
- [138] M. A. Moore, "The effect of particle shape on abrasive wear: Comparison of theory and experiment," *Wear Mater.*, pp. 1-11, 1983.
- [139] R. L. Hecker and S. Y. Liang, "Predictive modeling of surface roughness in grinding," *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, vol. 43, no. 8, pp. 755-761, 2003.
- [140] W. Lortz, "A model of the cutting mechanism in grinding," *Wear*, vol. 53, no. 1, pp. 115-128, 1979.
- [141] S. Jacobson, P. Wallén, and S. Hogmark, "Fundamental aspects of abrasive wear studied by a new numerical simulation model," *Wear*, vol. 123, no. 2, pp. 207-223, 1988.
- [142] H. Yoshikawa and T. Sata, "Simulated grinding process by Monte Carlo method," *Ann. CIRP*, vol. 16, no. 4, pp. 297-302, 1968.
- [143] T. O. Mulhearn and L. E. Samuels, "The abrasion of metals: a model of the process," *Wear*, vol. 5, no. 6, pp. 478-498, 1962.
- [144] Z. Huang, Z. Deng, C. Dong, J. Fan, and Y. Ren, "A closed-loop recycling process for carbon fiber reinforced vinyl ester resin composite," *Chem. Eng. J.*, vol. 446, pt. 3, p. 137254, 2022. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137254>
- [145] M. Fazeli, S. Jayaprakash, H. Baniasadi, R. Abidnejad, and J. Lipponen, "Recycled carbon fiber reinforced composites: Enhancing mechanical properties through co-functionalization of carbon nanotube-bonded microfibrillated cellulose," *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, vol. 180, p. 108097, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2024.108097>
- [146] Sarmah, A.; Sarikaya, S.; Thiem, J.; Upama, S.T.; Khalfaoui, A.N.; Dasari, S.S.; Arole, K.; Hawkins, S.A.; Naraghi, M.; Vashisth, A.; et al. Recycle and Reuse of Continuous Carbon Fibers from Thermoset Composites Using Joule Heating. *ChemSusChem* 2022, 15, e202200989.

- [147] "The outlook for carbon fiber supply and demand," CompositesWorld. 2021. [Online]. Available: <https://www.compositesworld.com/articles/the-outlook-for-carbon-fiber-supply-and-demand>
- [148] M. M. B. Hasan, S. Nitsche, A. Abdkader, and C. Cherif, "Influence of process parameters on the tensile properties of DREF-3000 friction spun hybrid yarns consisting of waste staple carbon fiber for thermoplastic composites," *Text. Res. J.*, vol. 89, no. 1, pp. 32-42, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1177/0040517517736472>
- [149] B. Xiao, T. Zaima, K. Shindo, T. Kohira, J. Morisawa, Y. Wan, G. Yin, I. Ohsawa, and J. Takahashi, "Characterization and elastic property modeling of discontinuous carbon fiber reinforced thermoplastics prepared by a carding and stretching system using treated carbon fibers," *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, vol. 126, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105598>
- [150] B. Colombo, P. Gaiardelli, S. Dotti, and F. Caretto, "An innovative spinning process for production and characterisation of ring-spun hybrid yarns from recycled carbon fibre," *J. Clean. Prod.*, vol. 406, 2023. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137069>
- [151] J. Liu, Z. Yue, and H. Fong, "Continuous nanoscale carbon fibers with superior mechanical strength," *Small*, vol. 5, no. 5, pp. 536-542, 2009. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/sml.200801440>
- [152] M. J. Suriani, H. Z. Rapi, R. A. Ilyas, M. Petru, and S. M. Sapuan, "Delamination and manufacturing defects in natural fiber-reinforced hybrid composite: A review," *Polymers*, vol. 13, no. 8, p. 1323, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.3390/polym13081323>
- [153] ASTM D123 – 19, *Standard Terminology Relating to Textiles*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2019.
- [154] Texonic, "Fiber properties guide," 2023. [Online]. Available: <https://texonic.net/en/tableau/technical/>
- [155] Edana, "Glossary of nonwoven terms," 2023. [Online]. Available: https://www.edana.org/docs/default-source/glossary/nonwoven-terms-glossary.pdf?sfvrsn=f852c3c7_2

- [156] M. Poulet, "Process optimisation for the production of recycled carbon nonwoven," SAMPE, 2023. [Online]. Available: <https://www.nasampe.org/store/viewproduct.aspx?ID=9284781>
- [157] I. P. Beckman, C. Lozano, E. Freeman, and G. Riveros, "Fiber selection for reinforced additive manufacturing," *Polymers*, vol. 13, no. 14, p. 2231, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.3390/polym13142231>

ANNEXE A ARTICLE 1 : FICHE TECHNIQUE DU PRÉIMPREGNÉ

TECHNICAL DATA SHEET
CYCOM[®] 5320-1
 PREPREG

Table 4 | Lamina Level Properties – T650-35 8 Harness Satin Fabric

Material: Solvay Aerospace Materials CYCOM® 5320-1 T650-35 3K 8HS Fabric 36%			Solvay – CYCOM 5320-1/8HS T650/35 3k 8-Harness Satin Fabric Lamina Mechanical Properties Summary			
Prepreg: CYCOM® 5320-1 T650-35 3K 8HS 36%						
Fiber: Solvay T650/35 3k		Resin: CYCOM® 5320-1				
Tg (dry): 374°F	Tg (wet ¹): 316°F		Tg Method: DMA (ASTM D7028, 35mm dual cantilever)			
Processing: full vacuum, vacuum bag only room temperature for 16 hours plus integrated 200°F/350°F cure/post cure cycle with a 200°F cure for 10 hours followed immediately under the same vacuum bag by a post cure at 350°F for two hours.						
Data reported as normalized (except where noted by parenthesis) by 0.0145 in. (56.7% nominal fiber volume)						
Condition	-100°F Dry	75°F Dry	250°F Dry	300°F Dry	180°F Wet ¹	250°F Wet ¹
Property	Mean	Mean	Mean	Mean	Mean	Mean
0° Tensile ASTM D3039						
Strength (ksi)	117.4	131.3	128.8		138.0	136.4
Modulus (Msi)	10.20	10.02	10.06		10.20	9.97
Poisson's Ratio	0.056	0.048	0.042		0.041	0.041
90° Tensile ASTM D3039						
Strength (ksi)	119.3	129.9	133.8	137.0	138.4	134.2
Modulus (Msi)	10.14	9.90	10.00	10.00	10.02	9.94
0° Compression ASTM D6641						
Strength (ksi)	121.1	108.8	93.9		77.6	66.0
Modulus (Msi)	10.01	9.18	9.24		9.23	9.18
90° Compression ASTM D6641						
Strength (ksi)	122.3	110.6	95.4	87.8	87.9	66.7
Modulus (Msi)	9.42	9.18	9.20	9.30	9.36	9.15
±45° Tensile In-Plane Shear (500-3,000 µstrain chord) ASTM D3518						
0.2% Offset Strength (ksi)	(12.13)	(8.29)	(5.67)	(4.72)	(5.23)	(3.31)
Shear Modulus (Msi)	(0.95)	(0.81)	(0.72)	(0.67)	(0.71)	(0.53)
0° Short Beam ASTM D2344						
Strength (ksi)	(12.39)	(11.93)	(9.68)	(8.51)	(8.66)	(6.45)

¹ Wet conditioning to equilibrium at 85%RH and 160°F

ANNEXE B ARTICLE 1 : FICHE TECHNIQUE DU SYSTÈME DE RESINE (V.A.R.I)

HUNTSMAN

Enriching lives through innovation

Advanced Materials
Araldite® LY 8601 / Aradur® 8602 System

EPOXY RESIN SYSTEM
DESCRIPTION:

Araldite® LY 8601 (Resin) / Aradur® 8602 (Hardener) is a two-component, low-viscosity epoxy system developed for use in the production of advanced composites using vacuum-assisted resin transfer molding (VARTM), resin transfer molding (RTM), Seemans Composite Resin Injection Molding Process (SCRIMPSM), or other infusion processes. The low-mixed viscosity and wet-out potential of Araldite® LY 8601 / Aradur® 8602 enhance processability parameters.

Araldite® LY 8601 / Aradur® 8602 has excellent toughness, and the increased reactivity allows for a faster ambient temperature cure and reduced de-mold time.

MIX RATIO:

By weight: 100 to 25 Resin to Hardener

Mixing Instructions: Measure each component accurately ($\pm 5\%$) into clean containers. Thoroughly mix resin and hardener together (minimum 2 minutes) scraping container sidewalls, bottom and mixing stick several times to assure a uniform mix.

TYPICAL HANDLING PROPERTIES:

Tested @ 77 °F (25 °C) unless otherwise noted.

Property	Criteria	ASTM Test Method	Test Value
Color	Mixed		Transparent
Viscosity, cP	Resin	D-2393	580
	Hardener		25
Gel Time, minutes	Mixed		175
	14 fl. oz.	D-2471	70

NOTE : Typical Properties – These physical properties are reported as typical test values obtained by our test laboratory. If assistance is needed establishing product specifications, please consult with our Quality Control Department.

RECOMMENDED CURE SCHEDULE:

Temperature 77 °F (25 °C)	Demold Time 24 Hours	Full Cure Time 3 Days
------------------------------	-------------------------	--------------------------



ANNEXE C ARTICLE 3 : FICHE TECHNIQUE DU PRÉIMPREGNÉ



TECHNICAL DATA SHEET

CYCOM® 934 EPOXY PREPREG

CYCOM® 934 Epoxy PREPREG

DESCRIPTION

CYCOM® 934 is a high flow, 350°F (177°C) curing epoxy resin with good 200°F (93°C) wet and 350°F (177°C) dry service capability. CYCOM 934 is formulated for autoclave processing, but it has been successfully processed by press molding. Unidirectional tape and woven fabric impregnated with CYCOM 934 resin will retain good tack and drape for at least 10 days at 70°F (21°C). Standard cure is for two hours at 350°F (177°C). No post cure is required for 350°F (177°C) dry service capability.

Recommended lay-up procedure is L-3 or L-6 (Refer to Figure 3 and Figure 4). Recommended cure procedure is C-5 or C-9 (Refer to Figure 5 and Figure 6).

CYCOM 934 can be impregnated via hot melt or solution techniques on all available fibers and fabrics.

FEATURES & BENEFITS

- Available in a broad range of fibers and forms including tape, fabric and roving
- Large industry database
- Widely used in aerospace, commercial and military structural applications
- 350°F (177°C) dry and 200°F (93°C) wet service temperature
- Laminate and sandwich panel usage
- Autoclave or press-mold processing
- Shelf life of 6 months at 0°F (-18°C), 10 days at 72°F (22°C)
- Meets all NASA outgassing requirements

SUGGESTED APPLICATIONS

- Structural aircraft components
- Critical space structures

www.cyttec.com

ANNEXE D ARTICLE 4 : OUVERTURE DES FIBRES À L'EAU TIÈDE



Figure D-1 : Launder-Ometer-Roaches 1695 utilisé pour le détissage et ouverture des fibres de carbone à l'eau tiède

Observations :

- Paramètres d'opération: Température, durée, nombres de billes, poids des fibres, quantité d'eau;
- Le détissage fonctionne bien sur des morceaux de tissus 2po x 2po est le maximum expérimenté;
- Suite à l'analyse XPS, il est remarqué que le détissage à l'eau semble conserver les propriétés de surface de surface de la fibre incluant le sizing, même si le sizing n'est pas conservé en totalité.