

**Titre:** Fabrication additive de composites à hautes performances  
Title: mécaniques et thermomécaniques par fabrication de filament fondu  
: formulation, procédés et caractérisation

**Auteur:** Yahya Abderrafai  
Author:

**Date:** 2022

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Abderrafai, Y. (2022). Fabrication additive de composites à hautes performances  
Citation: mécaniques et thermomécaniques par fabrication de filament fondu :  
formulation, procédés et caractérisation [Thèse de doctorat, Polytechnique  
Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/10685/>

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

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/10685/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de  
recherche:** Daniel Therriault, & Martin Lévesque  
Advisors:

**Programme:** Génie mécanique  
Program:

**POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

affiliée à l'Université de Montréal

**Fabrication additive de composites à hautes performances mécaniques et thermomécaniques par Fabrication de Filament Fondu : formulation, procédés et caractérisation**

**YAHYA ABDERRAFI**

Département de génie mécanique

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

Génie mécanique

Novembre 2022

# **POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

affiliée à l'Université de Montréal

Cette thèse intitulée :

## **Fabrication additive de composites à hautes performances mécaniques et thermomécaniques par Déposition de Filament Fondu : Formulation, procédés et caractérisation**

Présentée par **Yahya ABDERRAFAI**

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

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

**Rachid BOUKHILI**, président

**Daniel THERRIAULT**, membre et directeur de recherche

**Martin LÉVESQUE**, membre et codirecteur de recherche

**Edu RUIZ**, membre

**François ROBITAILLE**, membre externe

## DÉDICACE

*Je suis convaincu que la recherche tient une place de choix parmi les quêtes les plus nobles de l'humanité. J'ai vu les esprits les plus brillants et les plus tenaces s'affairer à résoudre les problèmes les plus difficiles de leurs générations. C'est un honneur que d'avoir fait partie de ces cohortes qui, face aux mystères de l'univers, choisissent le défi à la résignation, quitte à sombrer dans l'hubris.*

*Je dédicace cette thèse à toutes les personnes qui, devant l'adversité et l'incertitude, ont gardé le cap et ne se sont pas découragées. Je la dédicace aussi à ces personnes qui ont abandonné, qui se sont découragées, pas par orgueil ou par peur, mais pour se protéger et protéger leurs proches. Je la dédicace aussi à toutes ces personnes qui essayent toujours d'évoluer, qui refusent l'inertie et le statisme. Et à leurs proches, emplis d'amour et de support.*

*« Quand on veut être sûr de son coup... on plante des navets. »*

## REMERCIEMENTS

Je voudrais remercier les Professeurs Daniel Therriault et Martin Lévesque. Au-delà de m'offrir la possibilité d'accomplir les travaux de cette thèse, j'ai pu compter sur leur soutien tout au long de ces épreuves. Me guider peut s'avérer un défi, et ils sont non seulement allés au-delà de ce que l'on peut attendre de directeurs académiques, ils m'ont permis de m'améliorer en tant qu'humain.

Je voudrais aussi remercier tous mes collègues, passés et présents, du LM2. Ceux de la chaire FACMO qui m'ont épaulé durant cette thèse : Juliette, Alessandra, Audrey, Filippo, Facundo, Ivonne, Chloé, Hadi, Rouhollah, JF, Paul, Gabriel, Iee-Lee, David. Ceux qui ont participé à créer une des meilleures ambiances de travail possible : Ilyass, Rui, Anamaria, Kambiz. Tanja, Josué, Ferran, Dogan, Floriane, Rajesh, Sampada, Qinghua, Shibo, Hongqiu, Charlotte, Clément. J'aimerais aussi remercier le personnel du département qui m'a aidé dans mes lubies : Yanik, Nadine, Ben, Françoise.

J'aimerais aussi remercier le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada et le groupe Safran pour le financement des travaux et des équipements de recherche nécessaires à l'accomplissement des objectifs.

Aussi, j'aimerais remercier tous mes proches qui m'ont supporté et qui ont partagé toutes ces émotions avec moi. Vous énumérer et souligner vos qualités nécessiteraient un mémoire en soi. Viv, Ilyass, Joe, Houda, Capucine, Marion, Laurent, Gael, Ghizlaine, Aude, Pierre-Yves, Eve, Baptiste, Samuel, Anne-Marie, Ana, Mehdi, Mansour, Soraya... La liste est encore longue, preuve de ma chance en tant qu'humain de vous avoir auprès de moi. Vous m'inspirez et me ressourcez.

Enfin, j'aimerais remercier ma famille. Mon frère, Mohamed, et ma sœur, Maya, pour qui la distance a été une épreuve qui n'a en rien entaché notre lien. Mes parents, Salah et Laila, pour leurs sacrifices, leur support et leur amour. Je vous suis éternellement reconnaissant.

## RÉSUMÉ

On observe un intérêt croissant pour les technologies de fabrication additive du fait des nouvelles possibilités et des avantages engendrés, surtout pour la production de pièces à petites séries. Parmi ces technologies, la Fabrication par Filament Fondu (FFF) est une des rares qui soit capable de mettre en forme des composites à matrice polymères, une classe de matériaux à l'utilisation grandissante en raison de leurs propriétés mécaniques spécifiques. L'adoption de la FFF pour la production en industrie est néanmoins peu avancée, principalement à cause des faibles performances mécaniques observées dans les pièces imprimées avec cette méthode, ainsi que du temps de fabrication.

Cette thèse a pour but de produire des matériaux composites imprimés en FFF avec de meilleures performances mécaniques que ce qui est actuellement disponible sur le marché. Ce travail repose sur la combinaison de formulation de mélanges composites ajustés, la caractérisation mécanique et microscopique des matériaux et l'utilisation d'outils de prédiction de comportement mécanique. Le résultat permet de comprendre l'influence de divers paramètres liés à la fabrication additive et aux matériaux sur les performances mécaniques des matériaux imprimés. En premier lieu, une étude de la littérature permet d'identifier les points forts et faiblesses de la technologie FFF et des matériaux composites utilisés jusqu'à présent, ainsi que les possibles pistes de travail pour obtenir de plus hautes rigidités et résistances. On réalise ensuite un travail de formulation et de fabrication portant sur des composites à matrice polyamide, montrant les effets des types de fibres de carbone et de leurs concentrations, de l'ensimage des fibres, de la température environnementale ainsi que de la direction d'impression. Le résultat comprend parmi les plus hautes rigidités et résistances observées à ce jour parmi cette classe de matériaux, avec un module d'Young à 8,8 GPa et une limite à la rupture de 90 MPa.

Les polyamides n'étant pas très résistants aux hautes températures, un autre travail de formulation est présenté, cette fois en utilisant un mélange PEEK/PEI pour des applications à haute température, comparant les effets des fibres de carbone, de la température de l'essai ainsi qu'une comparaison entre échantillons obtenus par injection et par impression FFF. Cette étude présente un nouveau matériau pour la FFF avec une rigidité presque inchangée jusqu'à 120 °C, et avec un module d'Young de 17,9 GPa et une résistance de 129 MPa, parmi les plus élevées des

composites à fibres courtes imprimés par FFF. Ces deux études mettent aussi en lumière l'interaction entre les architectures microscopique et mésoscopique, et ainsi que le comportement mécanique. Une discussion est aussi proposée, mettant en exergue les limitations observées, notamment du procédé de mélange et de l'équipement FFF disponible, ainsi que des pistes d'améliorations futures permettant de déverrouiller l'utilisation de composites imprimés par FFF dans l'industrie des transports, par exemple pour les nacelles, des panneaux sandwichs, des supports de montage ou des composants acoustiques.

## ABSTRACT

There is a growing interest in additive manufacturing technologies, due to the new possibilities and advantages they offer, especially for low-volume production. Among these technologies, the Fused Filament Fabrication (FFF) is one of the few capable of shaping polymer matrix composites, which are increasingly used due to their specific mechanical properties. However, the adoption of FFF in industry is minimal, mainly because of the weak mechanical performance observed in the parts printed with this method, as well as the manufacturing time.

This thesis aims to produce FFF-printed composites exhibiting better mechanical performance than what is currently available. This work combines the formulation of specialized composite mixtures, mechanical and microscopic characterization of the materials, and the use of mechanical behavior prediction tools. This study sheds light on the influence of various parameters related to the manufacturing process and material formulation on mechanical performance. First, a literature study identifies the strengths and weaknesses of the FFF technology and of the composites used until now, as well as the possible ways of developing higher stiffness and resistance. Formulation and fabrication works are then carried out on polyamide matrix composites, showing the effects of carbon fiber types and concentrations, fiber sizing, environmental temperature, and printing direction on the resulting mechanical properties. The result includes some of the highest stiffness and strength observed to date among this class of materials, with a Young's modulus of 8.8 GPa and a yield strength of 90 MPa. As polyamides are not very resistant to high temperatures, another formulation work is presented, this time using a PEEK/PEI blend for high-temperature applications, comparing the effect of carbon fibers, test temperature, and injection molded versus FFF-printed specimens. This study presents a new material for FFF with almost unchanged stiffness up to 120 °C, a Young's modulus of 17.9 GPa, and a strength of 129 MPa, some of the highest results from FFF-printed composites. These two studies also highlight the interaction between microscopic and mesoscopic architectures and mechanical behavior. A discussion is also put forward, highlighting the observed limitations as well as future improvements to unlock the use of FFF-printed composites in the transportation industry, for example for nacelles, sandwich structures, mounting brackets, or acoustic components.



## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS .....	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT .....	VII
TABLE DES MATIÈRES .....	VIII
LISTE DES FIGURES.....	XII
LISTE DES TABLES .....	XVIII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS .....	XIX
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE .....	3
2.1 Introduction à la Fabrication Additive .....	3
2.1.1 Définition .....	3
2.1.2 Fabrication par Fil Fondu — <i>Fused Filament Fabrication</i> .....	4
2.2 Fabrication de composites par FFF .....	5
2.2.1 Matériaux composites à matrices polymères thermoplastiques .....	5
2.2.2 Composites thermoplastiques par FFF .....	6
2.3 Défis de la FFF : .....	13
2.3.1 Limites des polymères et composites par FFF .....	13
2.3.2 Stratégies d'amélioration des performances mécaniques des composites imprimés par FFF rencontrées dans la littérature .....	18
CHAPITRE 3 OBJECTIFS ET PUBLICATIONS.....	24
3.1 Évaluation des stratégies pour des composites FFF performants .....	24

3.2	Objectif 1 : Investiguer la formulation et l'impression de composites à haut taux de renforts dans une matrice d'ingénierie .....	26
3.2.1	Article 1: Additive manufacturing of short carbon fiber-reinforced polyamide composites by Fused Filament Fabrication: formulation, manufacturing and characterization. ....	26
3.3	Objectif 2 : Imprimer par FFF et caractériser des composites à matrice résistante à haute température .....	27
3.3.1	Article 2: Additive manufacturing and characterization of high temperature thermoplastic blends for potential aerospace applications .....	27
CHAPITRE 4 RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES .....		29
4.1	Mise en forme de filament composite .....	29
4.2	Mise en forme par FFF .....	30
4.2.1	Établissement des valeurs de « <i>Filament Width</i> » et « <i>Extrusion multiplier</i> » .....	32
4.3	Amélioration de l'équipement de fabrication additive .....	33
CHAPITRE 5 ARTICLE 1: ADDITIVE MANUFACTURING OF SHORT CARBON FIBER-REINFORCED POLYAMIDE COMPOSITES BY FUSED FILAMENT FABRICATION: FORMULATION, MANUFACTURING AND CHARACTERIZATION ....		35
5.1	Abstract .....	35
5.2	Introduction .....	35
5.3	Materials and methods .....	37
5.3.1	Homogenization model .....	37
5.3.2	Materials and composites preparation .....	39
5.3.3	Additive manufacturing .....	40
5.3.4	Mechanical characterization .....	41
5.3.5	Microscopic characterization .....	41

5.3.6	Fibers aspect ratio and orientation characterization and micromechanics predictions	42
5.4	Results and discussion	45
5.4.1	Effect of short fiber reinforcement on tensile modulus and strength	45
5.4.2	Effect of environmental printing temperature	52
5.5	Conclusion	55
CHAPITRE 6 ARTICLE 2: ADDITIVE MANUFACTURING AND CHARACTERIZATION OF HIGH TEMPERATURE THERMOPLASTIC BLENDS FOR POTENTIAL AEROSPACE APPLICATIONS		57
6.1	Abstract	57
6.2	Introduction	58
6.3	Materials and methods	60
6.3.1	Materials and composite preparation	60
6.3.2	Additive Manufacturing	62
6.3.3	Injection Molding	63
6.3.4	Mechanical Characterization	63
6.3.5	Microscopic Characterization	64
6.4	Results and discussion	66
6.4.1	Microstructural observations	66
6.4.2	Mesostructural observations	70
6.4.3	Mechanical Properties	76
6.5	Conclusion	81
CHAPITRE 7 DISCUSSION GÉNÉRALE		83
7.1	Des polymères et composites performants pour la FFF : limites de l'étude réalisée et propositions de recherche	83

7.1.1 Porosités et corps étrangers dans le mélange .....	83
7.1.2 Limites technologiques de la FFF pour les matériaux hautes températures à hauts taux de chargement.....	85
7.1.3 Normes de caractérisation mécanique.....	88
7.2 Discussion supplémentaire .....	90
7.2.1 Comparaison des performances .....	90
CHAPITRE 8 CONCLUSION .....	92
RÉFÉRENCES.....	94
ANNEXE .....	107

## LISTE DES FIGURES

- Figure 2.1 — Catégorisation des différents groupes de FA et exemples de procédés des différentes catégories. Adapté de [9]. Note : la catégorie Material Extrusion ne nécessite pas forcément de la matière fondue.....4
- Figure 2.2 — Graphique de publications par an portant les mots-clés « FDM » OU « FFF » ET « composite » généré avec l’outil de recherche dimensions.ai [35] en mai 2022. ....7
- Figure 2.3 — Pyramide de classification des matrices thermoplastiques. Adapté de [36] .....8
- Figure 2.4 — Étapes d’une modélisation de l’orientation des fibres lors de l’écoulement d’un fluide composite époxy/fibres de carbone à différents moments de la simulation. a) État initial : Les fibres sont orientées aléatoirement dans la résine. b) Début de l’écoulement : Les fibres les plus proches des parois commencent à s’aligner dans la direction d’écoulement. c) État intermédiaire : Le rétrécissement du diamètre amène plus de fibres à s’aligner. d) État avancé : L’essentiel des fibres est aligné dans la direction de l’écoulement. Adapté de [55]. .....10
- Figure 2.5 — Images au microscope de sections de spécimens imprimés en FFF orthogonales à la direction d’impression a) ABS non renforcé b), c) et d) ABS renforcé à 10 % (b), 20 % (c) et 30 % (d) massique de fibre de carbone. La porosité interfilamentaire, reconnaissable à sa forme triangulaire et son espacement régulier, diminue avec l’addition de fibres de carbone tandis que la porosité intrafilamentaire augmente. Adapté de [24]..... 11
- Figure 2.6 — Imageries au microscope de sections de spécimen imprimé en FFF orthogonales à la direction d’impression a) ABS non renforcé (0,82 % de porosité) b) ABS renforcé en nanotubes de carbones à 8 % massique (0,85 % de porosité) c) ABS renforcé en fibres de carbones à 15 % massique (4,18 % de porosité). Dans cette étude, l’ajout de fibres de carbones amène une plus grande porosité interfilamentaire. Adapté de [58] ..... 12
- Figure 2.7 — Schéma des filaments avant (a) et après (b) finalisation de l’adhésion dans une pièce imprimée par FFF. On voit que le dépôt de filament cylindrique implique une porosité interfilamentaire, reconnaissable par leur forme en diamant. Adapté de [71] ..... 14

Figure 2.8 — Micrographies de coupes transverses de la forme de filaments de HIPS imprimés en superposition dans 4 ensembles de conditions. a) ( $H = 0.1$  mm,  $W = 0.5$  mm,  $T_m = 250$  °C,  $S = 2500$  mm/min), (b) ( $H = 0,25$  mm,  $W = 0,5$  mm,  $T_m = 250$  °C,  $S = 2500$  mm/min), (c) condition 4 ( $H = 0.4$  mm,  $W = 0.5$  mm,  $T_m = 250$  °C,  $S = 2500$  mm/min) (d) ( $H = 0,4$  mm,  $W = 0,35$  mm,  $T_m = 225$  °C,  $S = 4000$  mm/min).  $H$  : hauteur de couche ;  $W$  : diamètre de buse ;  $T_m$  : Température d’extrusion ;  $S$  : Vitesse d’impression. La longueur de contact interfilamentaire diminue avec la hauteur de couche, à diamètre de buse égal. Adapté de [87] ..... 15

Figure 2.9 — Schématisation des instances du gauchissement dans les pièces imprimées par FFF. Adapté de [91] ..... 17

Figure 2.10 — Schéma d’un spécimen courbe pour flexion trois-points. Le spécimen A est un spécimen par impression plane, tandis que le spécimen B serait obtenu par impression non plane [100]. L’impression non plane permet de minimiser la présence d’interfaces interfilamentaires et permet ainsi la fabrication de pièces plus résistantes. .... 19

Figure 2.11 — Comparaison de module en traction et de limite en traction d’échantillons composites imprimés à fibres discontinues (en rouge et en bleu) et à fibres continues (en noir). Adapté de [96]. Les composites à fibres continues imprimés peuvent être plus rigides et plus résistants jusqu’à un ordre de grandeur au-delà des composites à fibres discontinues imprimés. .... 21

Figure 4.1 — Étapes d’obtention de bobines de filament de polyamide renforcé. a) Le mélange est réalisé avec des granules de polyamide et des fibres de carbone dans une machine d’extrusion bi-vis. b) Le filament de mélange est découpé en granules. c) Les granules sont séchés avant l’étape d’extrusion. d) Deuxième extrusion afin d’obtenir un filament de diamètre constant avec un mélange homogène. e) Une machine de calandrage est utilisée pour tirer le filament à vitesse constante pour contrôler le diamètre et embobiner le filament. f) Des bobines sont obtenues à la suite de ces étapes. .... 30

Figure 4.2 — Photos de deux spécimens de composite imprimé après rupture. a) Vue de face b) Vue de côté, centré sur la surface de fracture. Les flèches rouges montrent l’étendue du délaminage. Une différence de 0,01 sur le multiplicateur d’extrusion donne lieu à deux

différents mécanismes de rupture : à droite, on observe un délaminage important et précoce, à gauche, une rupture plus conventionnelle dans les spécimens de tractions. ....33

Figure 4.3 — Images par MEB d'un échantillon de traction longitudinal en PA12 renforcé à 29 % massique en fibre de carbone. Adapté de [121] .....34

Figure 5.1—Schematic explaining the different parameters for the calculation of the angular difference between carbon fibers and the printing direction. a) Schematic of polyamide matrix-embedded fibers before polishing. The polishing plane, in transparent yellow, is parallel to the printing plane. b) Schematic of a polished printed composite. The intersection of the polishing plane and a cylindrical fiber is an ellipse c) View of a single embedded fiber, and how the angles are measured on SEM images. The out-of-plane angle  $\phi_{EX}$  is the angle between the fiber and the polishing plane.  $L$  is the semi-major axis of apparent ellipse;  $D$  is the semi-minor axis of apparent ellipse and diameter of the fiber and  $\theta_{EX}$  is the In—plane angular variation between the fiber and the printing direction. (Extrinsic Euler angle convention).....44

Figure 5.2—Characterization of the sizing a) SEM micrograph of pristine CCFs with its sizing identified by a red circle b) EDX spectrum of the highlighted region of subfigure a). The identified sizing agent found on the fiber's surface contains silicon and sodium, suggesting the presence of silane coupling agent.....45

Figure 5.3—SEM micrographs of polished printed reinforced PA samples: a) CCF-reinforced specimen along the printing direction (high magnification) b) CCF-reinforced specimen orthogonal to the printing direction c) MCF-reinforced specimen along the printing direction d). MCF-reinforced specimen orthogonal to the printing direction. These micrographs show the alignment of carbon fibers in the printing direction (a and c) and the spread of sizing along the fiber/matrix interface for the CCF (circled in a) and the cracks at the fiber/matrix interface (marked with red arrows in c and d). .....46

Figure 5.4—Histogram and probability density functions (PDFs) of: a) azimuthal angle  $\phi$  and fitted uniform distribution, (b) elevation angle  $\theta$  and fitted Johnson's SU distribution and (c) aspect ratio  $R$  for CCF and MCF in the printed composites and fitted non-central F distribution. d) Comparison of tested tensile modulus with the Mori-Tanaka-predicted

tensile modulus for CCF and MCF printed composites at 35 wt.% concentration. The difference between the experimental and predicted longitudinal tensile modulus is larger for CCF (14%) than for MCF (5%). .....47

Figure 5.5—Mechanical properties of reinforced PA with respect of type and weight concentration of carbon fiber a-b) Average stress-strain curve responses for L specimens with respect to type and weight percentage of carbon fiber: a) MCF and b) CCF. c-d) Normalized mechanical properties in L specimen with respect to type and weight percentage of reinforcement: c) MCF and d) CCF. The addition of carbon fibers improves the strength and the tensile modulus at the expense of elongation at failure, with the CCF being more efficient than the MCF: at 35wt%, CCF specimens have a modulus and UTS 5.5 times and 2 times that of the neat PA12, respectively, while MCF have 3 times and 1.3 times the values of the neat polymer.....50

Figure 5.6—Effect of the environmental printing temperature a) Normalized tensile modulus and (b) ultimate tensile strength in L and W specimen with 35 wt.% MCF according to environmental temperature. c) SEM micrographs of the fracture surface of a sample printed at room temperature with an enclosed schematic for the micrograph’s placement. A single filament is highlighted with a dashed rectangle d-e) SEM micrographs of a room-temperature printed sample in different sections along the loading direction (d) far and (e) close to the fracture surface. f-g) SEM micrographs of a sample printed at 65°C in different sections along the loading direction (f) far and (g) close to the fracture surface.....53

Figure 5.7—Plane orientation and images of CT scan of CCF-reinforced printed specimens for interlayer observation. a) Schematic of the planes of the CT scans for the images. b-e) Scans of room temperature printed specimen in b) YZ plane and c) XZ plane and specimen printed at 65°C in d) YZ plane and e) XZ plane .....54

Figure 6.1—Tomographic visualization of a printed RB specimen (0.6 mm diameter nozzle). a) General representation of the fibers and porosity. The fibers are colored arbitrarily for visualization purpose b) Visualization of the fiber length c) Visualization of the intra-filament porosity d) Visualization of the fiber orientation with respect to the extrusion direction, symbolized with the red arrow. The reinforced blend exhibits fibers with a wide



array of length as well as a noticeable porosity. Inside a printed filament, fibers are aligned along the direction of the extrusion. ....67

Figure 6.2—Fiber length and deviation distribution of the carbon fiber inside a) a 1.75 mm filament feedstock for FFF printing b) a printed filament of 0.6 mm. A high number of fibers have a low deviation, with a predisposition for longer fibers to have deviation below 15°, showing a clear pattern of orientation of the fiber along the printing direction. ....69

Figure 6.3—Fiber length and deviation distribution of the carbon fiber inside different locations of an injected reinforced blend specimen. Due to the injection entrance at the extremity of the tensile specimen, the fibers are not randomly oriented. There is a preference for low-angle deviations with respect to the loading direction as between 25 to 35% of the fibers have an angle below 15° .....70

Figure 6.4—Cross-sectional images and 3D reconstructed tomography of a longitudinally printed specimen. a) Schematic showing how the scans have been taken with respect to the printing direction. b-d) Cross-sectional images at different planes: b) Orthogonal to the printing direction c) Through the layers (on the green plane) d) Across one layer (on the blue plane). The red and white arrow show the printing direction and the layer stacking direction, respectively. A circle indicates that the arrow is pointed orthogonal to the image plane. e) and f) replication of images c and d with the addition of porosity thickness measurements. 72

Figure 6.5—Tomographic reconstructions of the printed specimen with different internal features. The composite material (in gray) is made invisible in the top portion to show internal features: In green (a) the inter-filament porosity is visible and spread alongside the filament extremities. In blue (b) the internal porosity. In yellow (c) the impurities with the associated porosities in red. Note: The internal features look larger due to the mesh visualization. ....73

Figure 6.6—Representative stress-strain curves at a) room temperature and at b) 120°C. The introduction of carbon fibers into the blend matrix substantially improves the modulus and UTS at the cost of a lower elongation at break. Higher temperature drastically lowers the UTS for all specimens. ....76

Figure 6.7—a) Tensile modulus and b) ultimate tensile strength of 3D printed and injected tensile specimen of neat and reinforced blend (30 wt.% carbon fiber) at room temperature (20°C) and 120°C. The blend loses very little of its modulus at 120°C when compared at room temperature but loses 15 to 40% of its UTS. Longitudinally printed reinforced specimens slightly outperform the injected blend specimens in modulus but are 35% lower in strength. The neat specimens do not show much difference in modulus when comparing the manufacturing method or the printing direction, but their strength is noticeably different, with a 35% decrease from injected to longitudinally printed specimens. ....78

Figure 7.1 — Image tomographique de filament PEEK renforcé avec des fibres de carbone commerciaux. a) CarbonX PEEK+CF20 par 3DxTech avec une porosité intrafilamentaire à 7,5 %. b) TECAFIL PEEK VX CF30 par Ensinger avec une porosité intrafilamentaire à 9 %. Les hauts de chargements amènent la présence de porosité interne dans les matrices de PEEK. ....84

Figure 7.2 — Photographies de pièces de démonstration imprimées en mélange PEEK/PEI au ratio 8/2 renforcé à 30 % massique de fibres de carbone. a) Maquette 3 d de l’Oriental Pearl Tower de Shanghai b) Une structure sandwich avec une âme en nid d’abeille c) Un anneau pour une jauge à huile d’une voiture d) Un poulpe articulé. Il est possible d’imprimer des formes complexes avec le matériau performant développé dans cette étude. Adapté de [70] .....86

Figure 7.3 — Plans de coupe de différentes buses existantes dans le commerce montrant la géométrie interne. a) Buse E3D Volcano b) Buse E3D V6 c) Buse de 0,4 mm pour Ultimaker 3. Le diamètre D pour les buses E3D dépend de taille de filament originel (2 mm pour des filaments de 1,75 mm, 3,2 mm pour des filaments 2.85 mm). Le diamètre de sortie est sur demande selon les tailles disponibles (0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1 ou 1,2 mm). Ce type de géométrie interne des buses ne semble pas avoir de justifications en dehors de contraintes de fabrication par usinage. Adaptée de la documentation des fabricants [168-170]. ....88

**LISTE DES TABLES**

Table 6.1 — Materials and their properties used in the composite design. Values adapted from [155-157].....	60
Table 6.2—Total number of voxels and volume fraction of each ROI through CT-scan segmentation of the printed reinforced blend.....	75

**LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS**

Abréviation	Français	Anglais
FA	Fabrication additive	Additive Manufacturing
SLA	Stéréolithographie	Stereolithography Apparatus
FFF	Fabrication de Filament Fondu	Fused Filament Fabrication
DW	Écriture Directe	Direct Write
AFP	Placement automatisé de fibres	Automated Fiber Deposition
PRF	Polymère renforcé de fibre	

## CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Le terme de Fabrication Additive (FA) regroupe l'ensemble des procédés de fabrication par ajout de matière à partir d'un modèle 3D. Les procédés de FA font l'objet d'un intérêt croissant dans la recherche, l'industrie et les médias [1] du fait des nouvelles possibilités offertes comme la réduction des coûts de fabrication [1-3], la fabrication de pièces plus légères [2, 3] et géométriquement plus complexes [2, 3]. L'adoption de la FA permettrait aussi une réduction des coûts de maintenance, de réparation et de chaîne logistique [4] ainsi qu'un impact environnemental réduit [3]. Il est notamment estimé que la FA permet de réduire jusqu'à 75 % la quantité de matière première et ainsi qu'un impact environnemental inférieur de 70 % par rapport à l'usinage conventionnel à travers la réduction de la quantité de matière transformée et de l'énergie dépensée [3]. Il est aussi estimé que la FA aurait le potentiel d'économiser jusqu'à 593 G\$ USD et 525 Mt de CO<sub>2</sub> [5]. On observe une adoption graduelle de la FA dans plusieurs secteurs industriels [2, 6] et les perspectives pour le secteur aérospatial sont parmi les plus grandes [2, 3]. L'Administration Fédérale de l'Aviation américaine (FAA) a qualifié la première pièce pour moteur à réaction obtenue par FA en 2015 [3]. Entre les moteurs LEAP par CFM International [7], les moteurs GE9X par General Electric [3], les canaux de refroidissement du F-18 de Boeing [8] ou le moteur SuperDraco de SpaceX [3], on retrouve de plus en plus d'applications de la FA pour des pièces de production dans le secteur de l'aérospatiale, principalement en alliages métalliques.

Les matériaux composites à matrices polymères sont des mélanges hétérogènes de matrices polymères et de renforts qui conjuguent les hautes rigidités et résistances des renforts avec la ductilité des polymères. Bien que connaissant une utilisation croissante, ces matériaux sont sous-représentés dans les matériaux imprimés pour des applications industrielles. L'une des principales raisons de ce manque d'adoption est la faiblesse des performances mécaniques des matériaux polymères et composites imprimés, par rapport à d'autres procédés de mise en forme. En plus de la limitation du taux de chargement des renforts, on retrouve une faible résistance des interfaces entre les filaments, de la porosité, du gauchissement des pièces lors de la fabrication. Afin d'offrir de nouvelles possibilités en joignant les avantages de la FA et des composites à

matrices polymères, il est nécessaire de proposer de nouvelles pistes permettant de réduire ces limitations, notamment par la formulation de matériaux adaptés.

Ce manuscrit propose des améliorations de deux formulations de composites thermoplastiques et des améliorations de procédés visant à obtenir de plus hautes performances mécaniques et thermomécaniques pour le procédé de Fabrication de Filament Fondu (FFF). Par des caractérisations mécaniques et microstructurales, on retrouve aussi des analyses permettant de mieux comprendre les interactions procédés-matériaux-propriétés de la technologie de FFF. Le Chapitre 2 présente un état de l'art centré sur la FFF et les matériaux composites à matrice polymère, montrant les avantages et les inconvénients de la jonction du procédé et des matériaux, ainsi que les différentes stratégies observées pour améliorer les performances mécaniques. Une analyse critique de cette revue de littérature permet de justifier le choix de la stratégie mise en place dans ce manuscrit. Le Chapitre 3 présente les deux objectifs qui sont entrepris, ainsi que les publications dans des journaux à comités de lecture. Le Chapitre 4 introduit les différents résultats préliminaires nécessaires à l'accomplissement des objectifs précités. Les publications réalisées sont présentées aux deux chapitres suivants. Le Chapitre 5 présente la réalisation d'un composite à matrice polyamide imprimée ayant parmi les plus hautes performances mécaniques de sa catégorie, par l'addition de fibres de carbone et l'intégration d'un environnement à température contrôlée. Le Chapitre 6 introduit une nouvelle formulation de matrice thermoplastique haute température renforcée ayant parmi les plus hautes propriétés mécaniques et thermomécaniques publiées à ce jour. Une discussion générale est présentée dans le Chapitre 7, avec une analyse critique des limites observées dans les travaux. La conclusion au Chapitre 8 permet d'établir des pistes de recherche à entreprendre pour l'intégration future des matériaux composites imprimés en FFF dans des applications industrielles.

Il est à souligner que cette thèse s'inscrit dans un contexte de financement industriel, au sein de la Chaire Safran/Polytechnique sur la Fabrication Additive des Composites à Matrice Organique.

## CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

### 2.1 Introduction à la Fabrication Additive

#### 2.1.1 Définition

Les différentes méthodes de fabrication additive sont classifiées soit par le type de phénomène physique impliqué, soit par la forme de la matière première :

- La photopolymérisation en cuve (*Vat Photopolymerization*) regroupe l'ensemble des procédés qui utilisent une cuve remplie de résine monomère liquide polymérisant sous l'action d'une forme de lumière (e.g., SLA pour *Stereolithography Apparatus*, DLP pour *Digital Light Processing*).
- Le jet de matière (*Material Jetting*) regroupe les procédés qui dispersent ou projettent dans l'espace de la matière, qui se solidifient sous l'action de chaleur, lumière ou autre (e.g., DOD pour *Drop On Demand*, MJM pour *MultiJet Modeling*).
- La projection de liant (*Binder Jetting*) regroupe les procédés qui projettent du liant sur des couches de matériau en poudre (e.g., HP Metal Jet, MJF pour *MultiJet Fusion*).
- L'extrusion de matière (*Material Extrusion*) regroupe les procédés de dépôt de matière extrudée (e.g., FFF pour *Fused Filament Fabrication*, DW pour *Direct Write*).
- La fusion sur lit de poudre (*Powder Bed Fusion*) regroupe les procédés où de l'énergie est amenée à lier de la poudre de matière prédéposée sur un lit. Le terme regroupe aussi les procédés de frittage de poudre (e.g., SLS pour *Selective Laser Sintering*, SLM pour *Selective Laser Melting*).
- Le laminage de feuilles (*Sheet Lamination*) regroupe les procédés où on l'on superpose des feuilles coupées à la forme (e.g., LOM pour *Laminated Object Manufacturing*, UAM pour *Ultrasonic Additive Manufacturing*).
- Le dépôt sous énergie concentrée (*Direct Energy Deposition*) regroupe les procédés où l'on dépose de la matière qui est fondue directement sur la pièce (e.g., LAM pour *Laser Assisted Manufacturing*, LMD pour *Laser Metal Deposition*).

La Figure 2.1 montre ces différentes catégories sous la forme de schéma avec une explication tout en apportant des exemples de procédés dans ces catégories.

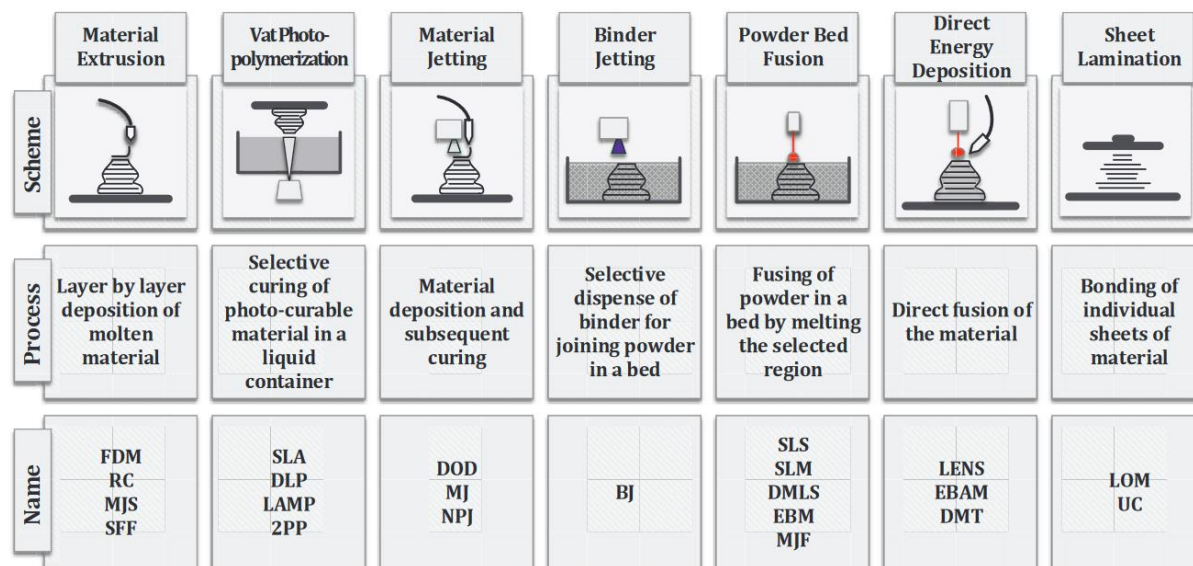


Figure 2.1 — Catégorisation des différents groupes de FA et exemples de procédés des différentes catégories. Adapté de [9]. Note : la catégorie Material Extrusion ne nécessite pas forcément de la matière fondue.

Plusieurs de ces groupes permettraient de mettre en forme des matériaux composites à matrice de polymère, mais seuls les procédés de Fabrication de Filament Fondu (FFF, Fused Filament Fabrication en anglais) et de Frittage sur Lit de Poudre (FLP, SLS ou Selective Laser Sintering) ont vu des preuves de concepts réussis sur les composites thermoplastiques. Le FLP, appliqué aux composites à matrice polymère thermoplastique, est néanmoins limité par le nombre de matrices convenables au procédé (principalement des matrices polyamides) ainsi que par le coût associé. Cette étude se concentre donc sur la FFF.

### 2.1.2 Fabrication par Fil Fondu — *Fused Filament Fabrication*

La FFF voit sa genèse en 1988, alors sous le terme FDM, une marque protégée de Stratasys, après son développement par S. Scott Crump. Étant protégé par la propriété intellectuelle de la compagnie, ce procédé a connu peu de développement et faisait l'objet d'une utilisation sous licence par la compagnie, limitant son accessibilité et le nombre de matériaux pouvant être utilisés. L'expiration des brevets en 2009 a permis la démocratisation de ce procédé de



fabrication, notamment grâce au projet RepRap, un projet sous licence publique générale visant à créer des imprimantes sans brevet. Depuis, de nombreux acteurs ont investi ce domaine, en tant que fournisseur de machines, de logiciels, de matières premières ou en tant qu'utilisateurs. La FFF repose sur la déposition de filament de polymère thermoplastique fondu. En joignant ces filaments les uns aux côtés des autres, et les uns sur les autres, on est capable de mettre en forme une pièce. La matière première est principalement disponible sous forme de filament de diamètre plus grand que le diamètre de la buse d'extrusion, mais il existe des variantes qui utilisent des granules comme matière première. Les imprimantes FFF disposent de deux éléments mobiles dans l'espace l'un par rapport à l'autre : le plateau et la (ou les) tête chauffante d'extrusion. La mobilité dans l'espace peut être assurée par 3 degrés de liberté (p. ex., architecture cartésienne, delta) ou plus. Du moment que la matière première peut être extrudée et déposée, on peut avoir recours à ce procédé de mise en forme. Ainsi, en plus des matrices polymères non renforcées, il existe de la matière première à base de polymère thermoplastique renforcée en fibre synthétique pour des applications structurelles, des fibres naturelles pour des applications esthétiques ou des renforts pour des applications électriques ou biomédicales. Malgré cela, la FFF est limitée pour l'instant à des applications de prototypage rapide ou d'outillage. Cela est dû à plusieurs limitations. D'abord, la complexité du procédé fait qu'il y a peu de consensus sur sa modélisation ou la prédiction du comportement mécanique des pièces en résultant. Ensuite, le procédé repose sur le dépôt de filaments qui adhèrent les uns aux autres par des interfaces qui sont source d'anisotropie et qui constituent une source majeure de limitations de résistance à la rupture.

## **2.2 Fabrication de composites par FFF**

### **2.2.1 Matériaux composites à matrices polymères thermoplastiques**

Les polymères renforcés de fibre (PRF) forment une classe de matériau avec de hautes propriétés mécaniques spécifiques [10, 11] (c.-à-d., module, résistance ou fatigue rapportés à la densité), ce qui en fait des matériaux de choix quand il s'agit de minimiser la masse des composants structurels mobiles. Par exemple, une matrice époxyde renforcée à 61 % avec de la fibre de carbone aura un module d'Young spécifique de  $89,3 \text{ GPa}\cdot\text{g}^{-1}\text{cm}^3$  pour une orientation  $0^\circ$ , comparé à  $27 \text{ GPa}\cdot\text{g}^{-1}\text{cm}^3$  pour l'alliage d'Aluminium 2024-T4, communément utilisé dans l'industrie aéronautique [12]. Il est à noter que contrairement aux composites, les métaux sont isotropes. On

retrouve les PRF principalement dans les secteurs du transport (p. ex., aéronautique, naval), de l'équipement sportif (p. ex., crosse de hockey, structures de vélo), ou toute autre application similaire, notamment pour la substitution de matières métalliques pour l'allègement [10, 11]. L'intégration des PRF au sein des appareils aéronautiques fait partie des défis les plus importants du secteur, notamment pour l'objectif de réduire la consommation énergétique et l'empreinte carbone des trajets aériens. Néanmoins, le coût de fabrication des PRF reste élevé, à cause du besoin d'intervention humaine (e.g., Procédé *Hand Lay-Up* [13]) ou de machinerie et d'outillage spécialisés (p. ex., procédé *AFP* pour Placement Automatisé de Fibres).

Les PRF sont généralement des composites à matrice thermodurcissable avec des fibres continues [10, 11]. On observe toutefois l'utilisation de plus en plus fréquente de matrices thermoplastiques due à plusieurs facteurs (p. ex., disponibilité de matrice thermoplastique à hautes performances, possibilité de recyclage, possibilité de créer des formes plus complexes, facilité d'assemblage et de soudage) [14]. Certaines méthodes de mise en forme sont communes aux deux types de matrices, tandis que d'autres sont spécifiques à un seul type de matrice.

Les procédés de fabrication adaptés pour la fabrication de PRF thermoplastiques sont le moulage par injection, le moulage par compression et l'impression 3D par extrusion. Les technologies de moulages de composites (et de polymère en général) sont principalement utilisées pour la fabrication de pièces en grandes séries, afin d'amortir les coûts de l'outillage [1]. De plus, certaines limitations subsistent lors de fabrication de pièces avec des caractéristiques géométriques complexes [1]. La fabrication additive de PRF devient intéressante pour remplir ce rôle.

### **2.2.2 Composites thermoplastiques par FFF**

La FA de polymères et de composites permet une réduction de coûts pour la fabrication de petites séries, se soustrait à certaines limites de complexité géométrique, limite les besoins d'assemblage post-fabrication et permet la fabrication de pièces multifonctionnelles, notamment grâce à la FA multimatière [1, 6, 15-17]. Il est à noter l'existence de plusieurs travaux sur la FA par extrusion ou photopolymérisation de composites à matrice thermodurcissables [18-22], mais cette combinaison procédé-matériau voit des limites à son adoption à cause de limitations comme la vitesse de fabrication ou du manque d'intérêt à développer une technologie de fabrication pour des matériaux non recyclables [22].

On peut remonter à 2001 pour l'une des premières preuves de concepts sur l'application de la FFF pour les matériaux composites [23]. Néanmoins, l'intérêt pour cette combinaison reste limité, jusqu'à connaître un intérêt croissant depuis la deuxième partie des années 2010, comme on peut voir dans la Figure 2.2. On recense depuis des travaux de recherche sur plusieurs matrices thermoplastiques (p. ex., ABS [24], Polyamide [25], PLA [26], PC [27], PEEK [28]) et différents types de renforts (p. ex., graphène [25], fibre de verre [23] ou de carbone [28-30], particules de métal [31, 32] ou de céramique [33, 34]).

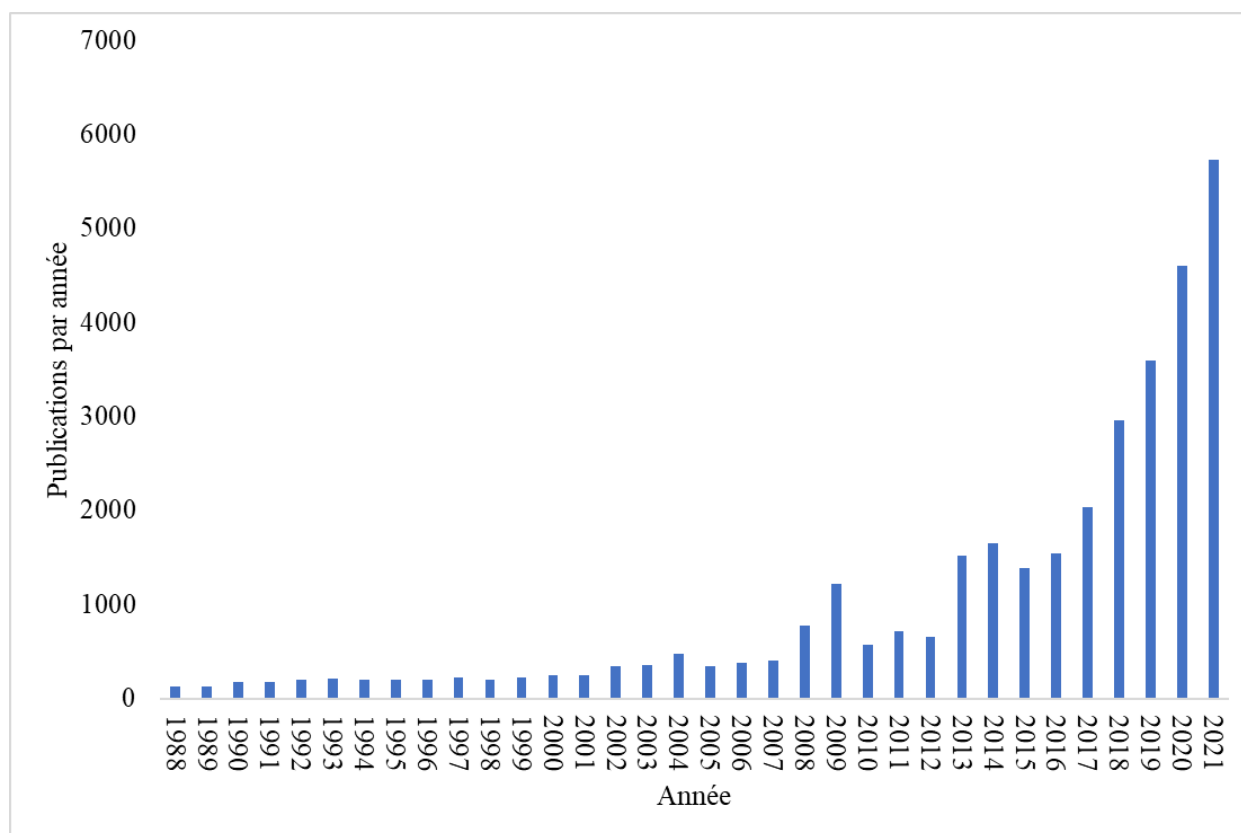


Figure 2.2 — Graphique de publications par an portant les mots-clés « FDM » OU « FFF » ET « composite » généré avec l'outil de recherche dimensions.ai [35] en mai 2022.

L'amélioration des caractéristiques a permis, au fil du temps, de mettre en forme par FFF des thermoplastiques de plus en plus performants ou difficiles à mettre en œuvre. Les thermoplastiques sont généralement classifiés selon leur température d'utilisation continue (TUC) et leur structure cristalline (amorphe ou semi-cristalline). Les polymères de grande distribution ont des TUC inférieurs à 75 °C, les polymères d'ingénieurs auront des TUC comprises entre 75 et

140 °C, les polymères à haute température entre 140 et 240 °C, et les polymères à température extrême auront des TUC supérieures à 240 °C. Dans la Figure 2.3, on peut voir une classification de ces polymères selon ces critères.

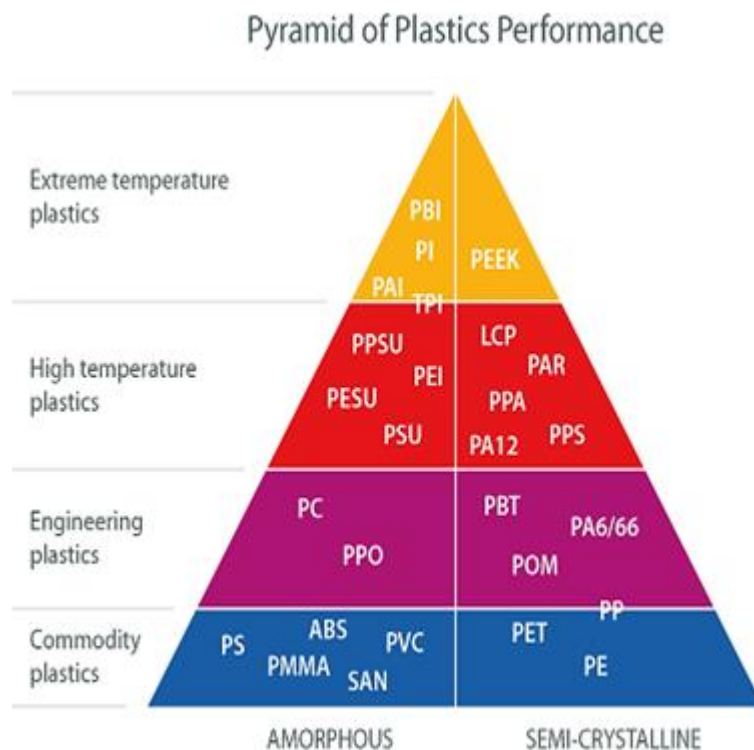


Figure 2.3 — Pyramide de classification des matrices thermoplastiques. Adapté de [36]

Cette classification ne représente pas pour autant l'intégralité de l'éventail d'applications possible de ces matrices. Par exemple, le POM est aussi apprécié pour ses propriétés tribologiques couplées à une grande rigidité [37], le PEEK pour sa résistance chimique et sa biocompatibilité [38]. L'intégration de renforts divers permet donc d'étendre les applications possibles, ou rendre ces matériaux encore plus performants dans ces applications. Par exemple, toujours dans le cadre de l'utilisation de la FFF, on peut citer l'intégration de particules d'Hydroxyapatite dans une matrice de PLA/PEG (ou PELA) pour l'amélioration de l'adhérence des cellules sur des structures imprimées [39] ou l'addition de noir de carbone dans une matrice de PCL afin de créer des capteurs piézorésistifs ou capacitifs [40].

Néanmoins, l'avenue la plus investiguée de la recherche sur les composites thermoplastiques est celle des PRF afin d'améliorer les propriétés mécaniques. On retrouve, par exemple, l'addition de

fibres de verre dans des matrices de polypropylène [41], de polyéthylène [42], de polyamide [43] ou de PEEK [28] ou celle de fibres de carbone dans des matrices de PEEK [28, 44-47], d'ABS [24, 48], de PLA [49], de polyamide [50]. L'addition de fibres de carbone dans une matrice thermoplastique amène à des augmentations de la rigidité et de la limite à la rupture, comme avec les remarquables augmentations rapportées de l'ordre de 700 % et 115 %, respectivement, pour une matrice d'ABS [24].

L'ajout de fibres courtes augmente la rigidité et la limite à la rupture au prix d'une elongation réduite. Il y a toutefois une particularité aux pièces obtenues par FFF dans la microstructure. Il est rapporté que les fibres présentes dans la matrice imprimée sont orientées dans la direction d'impression [24, 51-54]. L'orientation de ces fibres est attribuable aux forces de cisaillement opérant durant l'écoulement du composite dans la buse et est un phénomène que l'on retrouve dans d'autres formes d'extrusion, comme avec l'écriture directe [55]. Dans la Figure 2.4, on retrouve une représentation de quatre étapes d'une modélisation de ce phénomène, basé sur une buse de diamètre initial de 2 mm et de diamètre de sortie de 0,4 mm. L'étape initiale montre des fibres de carbone aléatoirement distribuées dans l'espace. La résolution sous les conditions d'impressions aligne les fibres avant même l'amincissement de section. Les auteurs notent que la modélisation prédit un alignement par cisaillement dû à la paroi, et correspond de près au profil de vitesse du fluide prédit. Bien que cette modélisation se focalise sur l'Écriture Directe, les mêmes principes s'appliquent à la FFF, et peuvent ainsi servir d'illustration du phénomène en l'absence de travaux plus spécifiques. Cette orientation amène une anisotropie supplémentaire dans les composites imprimés en FFF, par rapport aux polymères non renforcés, notamment en créant un plus grand rapport entre les rigidités à différentes orientations [52, 56]. La forte orientation des fibres, combinée avec le grand contrôle de l'orientation des filaments, permet, entre autres, de créer des pièces avec des propriétés personnalisées et renforcées selon le besoin [55].

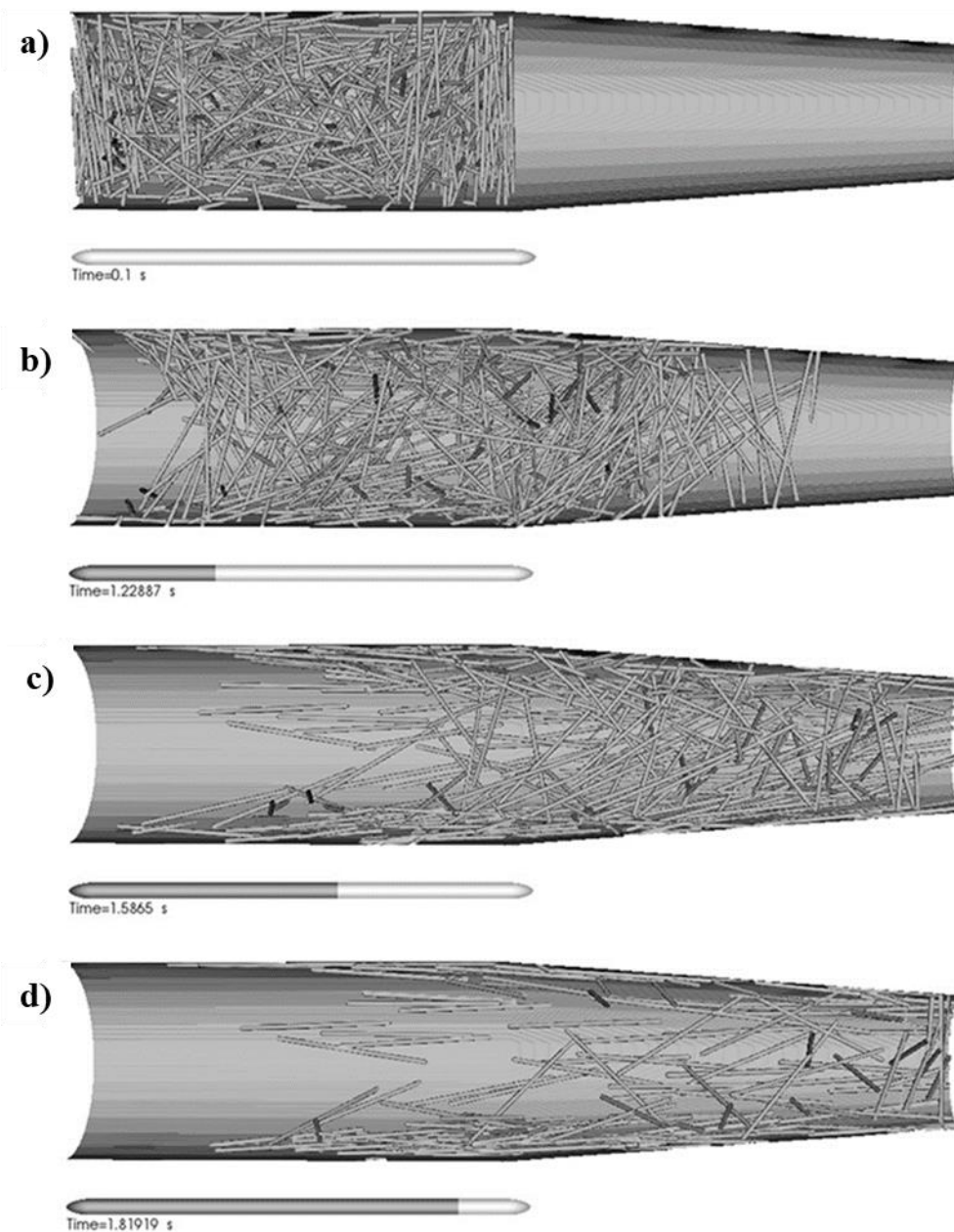


Figure 2.4 — Étapes d'une modélisation de l'orientation des fibres lors de l'écoulement d'un fluide composite époxy/fibres de carbone à différents moments de la simulation. a) État initial : Les fibres sont orientées aléatoirement dans la résine. b) Début de l'écoulement : Les fibres les plus proches des parois commencent à s'aligner dans la direction d'écoulement. c) État intermédiaire : Le rétrécissement du diamètre amène plus de fibres à s'aligner. d) État avancé : L'essentiel des fibres est aligné dans la direction de l'écoulement. Adapté de [55].

Il y a aussi des travaux qui rapportent une évolution de la mésostructure des pièces en FFF avec l'ajout de fibres de renforts. Tekinalp et al. [24] par exemple rapportent une diminution de la porosité interfilamentaire avec l'augmentation de la concentration en fibre de carbone, comme illustré dans la Figure 2.5. Les auteurs imputent cette diminution de la porosité à une diminution de l'effet de Barus (*die swell* en anglais) qui amène les filaments à avoir une forme plus rectangulaire et moins ovale, combiné avec une augmentation de la conductivité thermique qui amènerait une meilleure fusion des filaments entre eux.

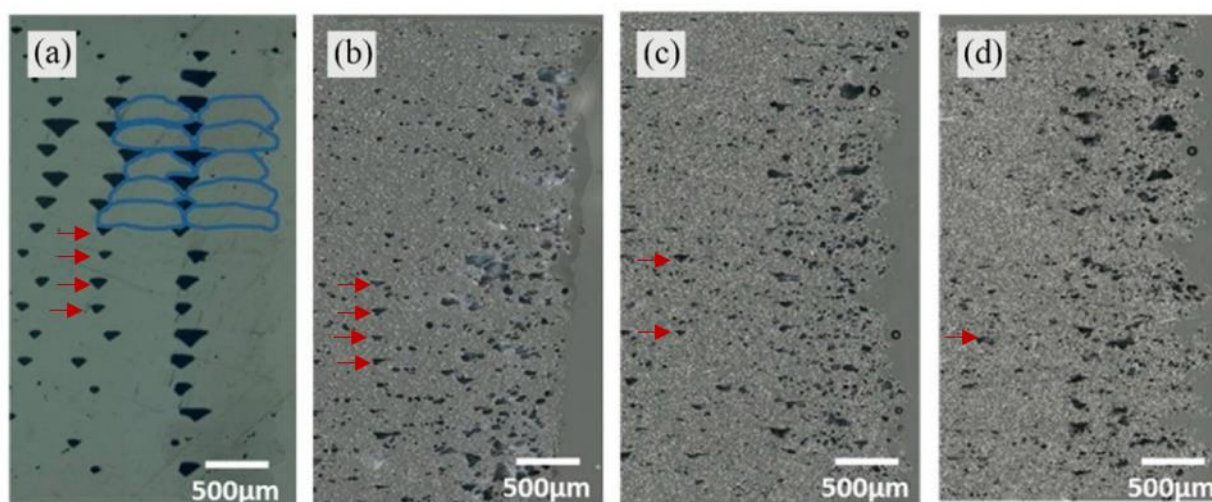


Figure 2.5 — Images au microscope de sections de spécimens imprimés en FFF orthogonales à la direction d'impression a) ABS non renforcé b), c) et d) ABS renforcé à 10 % (b), 20 % (c) et 30 % (d) massique de fibre de carbone. La porosité interfilamentaire, reconnaissable à sa forme triangulaire et son espacement régulier, diminue avec l'addition de fibres de carbone tandis que la porosité intrafilamentaire augmente. Adapté de [24].

L'observation contraire est faite par d'autres travaux portant sur le PLA [57] ou l'ABS [58]. La Figure 2.6 montre des images au microscope d'éprouvettes imprimées en ABS (a), en ABS renforcé avec des nanotubes de carbone (b) et en ABS renforcé en fibres de carbone (c). Des trois, celui qui exhibe la plus basse porosité interfilamentaire est celui en ABS non renforcé tandis que la plus haute est présente au sein de l'éprouvette renforcée en fibres de carbone. Ici, les auteurs imputent la porosité interfilamentaire à l'augmentation de la viscosité due à la présence de fibres. L'écoulement se ferait alors de manière inconsistante et créerait cette porosité.



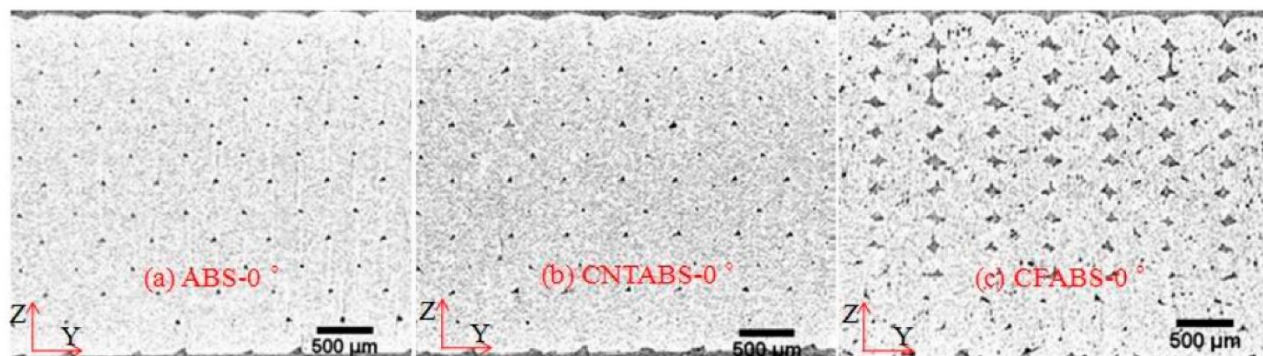


Figure 2.6 — Imageries au microscope de sections de spécimen imprimé en FFF orthogonales à la direction d'impression a) ABS non renforcé (0,82 % de porosité) b) ABS renforcé en nanotubes de carbones à 8 % massique (0,85 % de porosité) c) ABS renforcé en fibres de carbones à 15 % massique (4,18 % de porosité). Dans cette étude, l'ajout de fibres de carbones amène une plus grande porosité interfilamentaire. Adapté de [58]

Le rôle de l'addition de fibres sur la porosité interfilamentaire ne fait pas consensus dans la littérature. Néanmoins, dans les articles présentant ces résultats, aucune critique ou observation n'est faite sur l'adaptation de l'équipement ou des paramètres d'impression entre matrices renforcées et matrices non renforcées. Par exemple, l'ajout de renfort augmente la viscosité, ce qui devrait amener l'opérateur à utiliser une vitesse d'impression inférieure, ce qui n'est pas le cas. Dès lors il manque une partie non négligeable des observations qui permettraient une interprétation plus complète des résultats. En effet, il est difficile de confirmer ou d'infirmer si la présence de porosité filamentaire peut être réduite par une adaptation des paramètres de fabrication. En ce sens, un regard critique doit être apporté sur la lecture des résultats de caractérisation mécanique, qui doit être liée à la microstructure et au procédé.

On retrouve aussi plusieurs conséquences sur les propriétés physiques et chimiques de l'addition de fibres dans des matrices polymères imprimées en FFF. La présence de fibres augmente notamment la cristallinité de matrices en PLA [53] et de PA [54]. Il est aussi rapporté que l'addition de fibres de carbone augmente la température de dégradation du polymère, potentiellement attribuable à l'absorption de la chaleur par les renforts [54]. L'ajout de fibres de carbone augmente aussi la conductivité thermique et réduit le coefficient d'expansion thermique



[59]. Il est rapporté que l'augmentation de conductivité thermique permet d'améliorer l'adhésion entre les filaments en raison d'un meilleur transfert thermique des filaments fondus aux filaments solidifiés [59]. Cela permettrait aussi de réduire les sources de contraintes thermiques résiduelles et, combiné avec le coefficient d'expansion thermique plus bas, le gauchissement des pièces imprimées peut être réduit et la précision dimensionnelle serait meilleure [59-61].

## **2.3 Défis de la FFF :**

### **2.3.1 Limites des polymères et composites par FFF**

#### **2.3.1.1 Limite à la rupture : le rôle de l'interface interfilamentaire**

Le premier élément est lié aux propriétés mécaniques des pièces imprimées en FFF. La rigidité est relativement semblable à celles des autres procédés, notamment dans les cas des polymères amorphes [62]. Les polymères semi-cristallins, plus sensibles à l'historique thermique des éprouvettes et, en cas d'absence de recuit, on pourrait voir une différence de module [62]. En effet, dans le cas où les échantillons sont imprimés à un taux de remplissage de 100 %, quelle que soit l'orientation, la faible porosité ne peut pas avoir d'effet sur la rigidité. La rigidité des polymères renforcés étant fortement liée à l'orientation des fibres de renfort, la rigidité est dépendante de l'orientation d'impression. Bien que généralement les pièces moulées présentent de plus hauts modules que les pièces imprimées [63, 64], l'inverse peut avoir lieu, notamment quand les filaments sont orientés dans la direction de chargement pour un essai de traction [24]. Cependant, la limite à la rupture des échantillons imprimés en FFF est systématiquement inférieure à celles des échantillons moulés (par injection ou compression) [24, 63, 65-67]. L'orientation des filaments exerce une grande influence sur la limite à la rupture : une orientation des filaments transverse à la direction de chargement mécanique est encore plus basse, avec les valeurs les plus basses rapportées quand les échantillons sont imprimés à la verticale [34, 62, 65, 66, 68, 69]. Les interfaces entre les filaments constituent des sources de faiblesses en étant les lieux d'origine des fractures, du fait de la relative faible adhésion des filaments entre eux ainsi que de la présence de porosité qui peuvent agir en tant que concentrateur de contraintes [69, 70]. La Figure 2.7 montre un schéma de formation d'interface entre filaments. Lors du dépôt de filament fondu à côté d'un filament solidifié, les filaments développent une zone de raccordement que l'on peut appeler pont de soudure (ou cou, « neck » en anglais) par analogie avec le frittage

[71]. Le dépôt de filament fondu au-dessus d'un filament solidifié donne lieu au même phénomène. Cette schématisation montre l'architecture typique d'une pièce imprimée à remplissage total unidirectionnel. Si la direction de chargement se fait dans une direction transverse à la direction d'impression (non orthogonale au plan de la Figure 2.7.b), les contraintes appliquées aux ponts de soudure des filaments seront plus élevées, ce qui amène cette plus faible limite à la rupture.

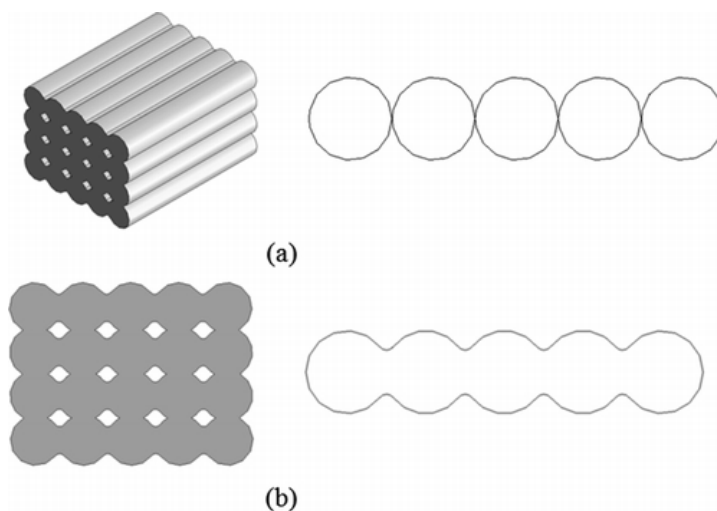


Figure 2.7 — Schéma des filaments avant (a) et après (b) finalisation de l'adhésion dans une pièce imprimée par FFF. On voit que le dépôt de filament cylindrique implique une porosité interfilamentaire, reconnaissable par leur forme en diamant. Adapté de [71]

Il est néanmoins peu discuté de la raison pour laquelle la limite à la rupture de pièces à remplissage total unidirectionnel dans la direction de chargement est systématiquement inférieure à celle des éprouvettes obtenues d'autres procédés, à part d'imputer cela à la porosité.

Il est à noter qu'il existe peu de consensus sur la nature des interfaces entre filaments, que ce soit sur la prédiction de leur comportement ou sur le mécanisme de formation. Une partie des travaux convergent sur l'utilisation des modèles de réparation de fissures (*crack healing models*) de Wool et O'Connor [72, 73], qui reposent sur la tension superficielle et le mouillage, pour modéliser la force d'adhésion des filaments [74-77], de la même manière que les modèles de frittage. Néanmoins, d'autres travaux soutiennent que ce modèle n'est pas suffisant pour définir l'adhésion interfilamentaire. Sun et al. [78] décrivent notamment que les filaments imprimés sont exposés à des températures supérieures à la température de transition vitreuse, mais inférieure à la

température critique de frittage. Ainsi, le fluage et la diffusion moléculaire devraient être pris en compte. L'addition de la théorie de reptation [79] au modèle de réparation de fissure avait déjà été appliquée au soudage de thermoplastiques [80-82], et a aussi été appliquée de la même manière aux pièces imprimées [83-85]. Des travaux récents viennent compléter ces modèles en intégrant la pression de contact [74, 86], montrant que la résistance des éprouvettes augmente avec la longueur de contact interfilamentaire, qui est dépendante de la pression de contact. Cette pression dépend de paramètres tels que la hauteur de couche et la largeur de filament. Dans la Figure 2.8, on peut voir la longueur de contact dans 4 ensembles de conditions d'impression. La longueur de contact interfilamentaire  $W_{bond}$  est plus grande à des hauteurs de couches  $H$  plus petites. Il est à noter que dans cette étude, la longueur  $W_{bond}$  est exprimée de manière indépendante de la largeur de buse ou de la largeur maximum de filament  $W_{max}$ . Il aurait probablement été plus pertinent d'exprimer le rapport  $W_{bond}/W_{max}$  en fonction du rapport entre la hauteur de couche et la largeur de filament, qui serait un facteur de forme. Ou formulé autrement, contraindre le filament extrudé en une forme rectangulaire amène un meilleur contact qu'avec un filament extrudé cylindrique. Cependant, rien ne permet à ce jour de prédire le contact entre filaments, et encore moins leurs comportements mécaniques sous contrainte.

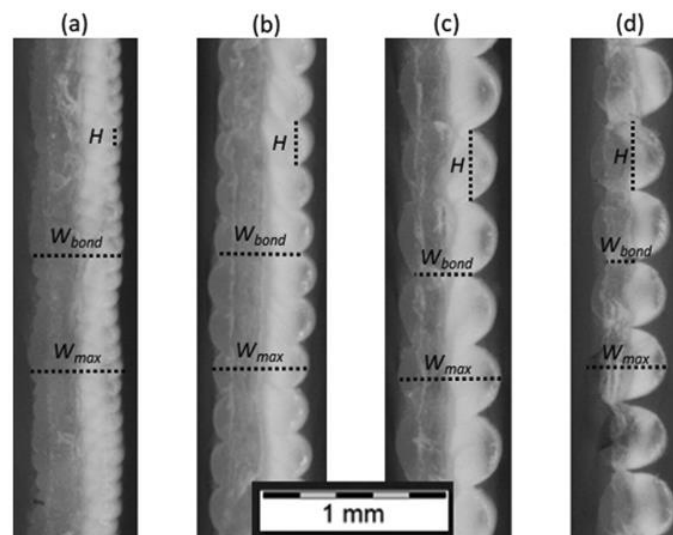


Figure 2.8 — Micrographies de coupes transverses de la forme de filaments de HIPS imprimés en superposition dans 4 ensembles de conditions. a) ( $H = 0.1$  mm,  $W = 0.5$  mm,  $T_m = 250$  °C,  $S = 2500$  mm/min), (b) ( $H = 0,25$  mm,  $W = 0,5$  mm,  $T_m = 250$  °C,  $S = 2500$  mm/min), (c) condition 4 ( $H = 0.4$  mm,  $W = 0.5$  mm,  $T_m = 250$  °C,  $S = 2500$  mm/min) (d) ( $H = 0,4$  mm,  $W =$

0,35 mm,  $T_m = 225$  °C,  $S = 4000$  mm/min).  $H$  : hauteur de couche ;  $W$  : diamètre de buse ;  $T_m$  : Température d'extrusion ;  $S$  : Vitesse d'impression. La longueur de contact interfilamentaire diminue avec la hauteur de couche, à diamètre de buse égal. Adapté de [87]

Il est à noter que l'addition de fibres de renforts augmente la viscosité des polymères. Les modèles de frittage prenant en compte la viscosité du matériau, l'addition de fibres de renforts pourrait augmenter la porosité interfilamentaire dans ces modèles [88]. Cependant, cette hypothèse ne prend pas en compte l'impact de la modification du coefficient de transfert thermique induite par l'addition de fibres de renfort, qui peut aussi jouer sur cette porosité. Ainsi, si une plus grande viscosité induite par l'addition des fibres de carbones peut augmenter la porosité, cela peut être compensé par l'augmentation du coefficient de transfert thermique induite [59].

### **2.3.1.2 Porosité des composites imprimés par FFF**

L'addition de fibres de carbone dans des matrices thermoplastiques induit aussi la présence de porosité au sein de la matrice [67, 70], et est relative à la quantité de renfort ajoutée [67, 70, 89]. Il est supposé que la présence de ces porosités internes serait la source d'initiation et de propagation de fissures au sein du matériau lors de l'application de charge [67]. Bien que le mécanisme de formation de ces porosités ne soit pas connu, il est notamment rapporté que cela pourrait être dû à de faibles adhésions entre fibres et matrice, qui se décollent lors de la solidification [59, 90].

### **2.3.1.3 Gauchissement des pièces imprimées par FFF**

Le gauchissement des pièces est aussi un des défauts les plus rencontrés dans l'impression FFF. Ce phénomène survient à cause des cycles de réchauffement et refroidissement, ce qui crée des gradients de température dans la pièce en cours d'impression. Dus à l'expansion thermique, ces gradients aboutissent à des déformations [67, 91, 92]. La Figure 2.9 schématise les différentes étapes de la formation de ces déformations : la première couche se contracte après extrusion pendant le refroidissement. Quand une couche est déposée dessus, il y a adhésion des couches puis contraction de la seconde. Cela crée des contraintes entre filaments. La multiplication de couche finit par augmenter la charge totale et aboutie à la déformation observée [91, 92]. Le gauchissement observé va être plus ou moins prononcé selon les matériaux, selon le coefficient

d'expansion thermique, la rigidité et les propriétés viscoélastiques [91, 93] ou la présence de renforts [94]. L'intensité du gauchissement est influencée par des paramètres d'impression comme la hauteur de couche, la direction et le taux de remplissage [91] ou des caractéristiques de l'imprimante comme la présence de lit chauffant et d'enclos fermé ou à température contrôlée [67, 95]. Il est à noter que même si le gauchissement n'est pas perceptible, la présence de contraintes résiduelles interne amène à la rupture précoce de spécimen sous charges [67]. Éviter le gauchissement permet donc l'augmentation de la résistance, et comme l'addition de fibres de carbone permet de réduire le gauchissement [96], un effet de renforcement secondaire est amené par cette addition.

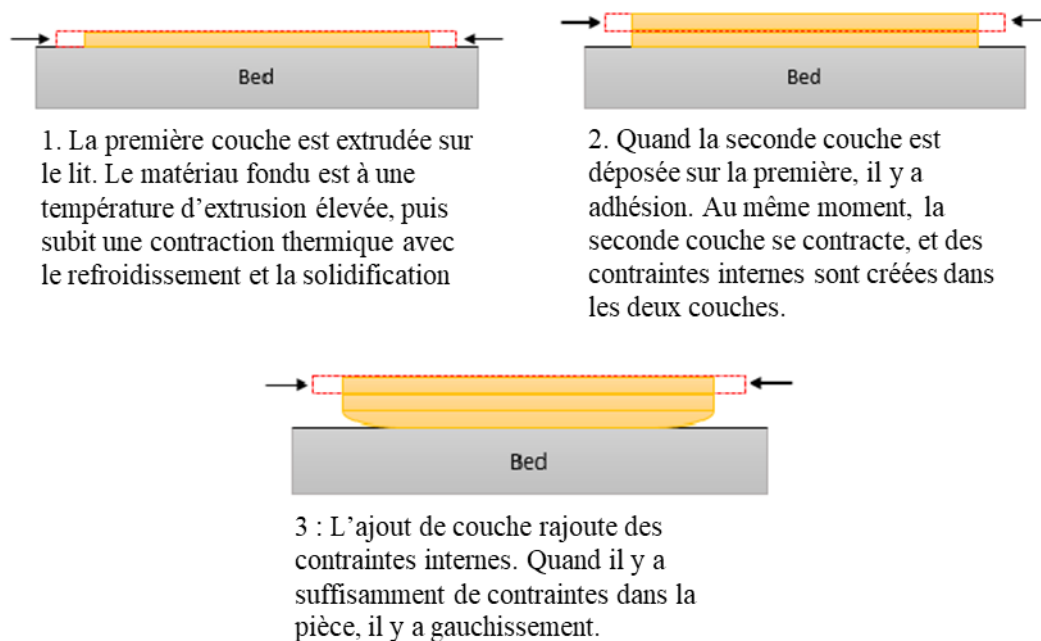


Figure 2.9 — Schématisation des instances du gauchissement dans les pièces imprimées par FFF.  
Adapté de [91]

#### 2.3.1.4 Chargement maximal en renfort

Le procédé d'impression de polymère chargé vient avec des difficultés. Il est notamment souvent rapporté que les buses d'extrusion se bouchent et que la viscosité du composite fondu est excessive [24, 53]. Ce dernier phénomène se traduit le plus souvent par un couple transmis au filament par l'extrudeur insuffisant, amenant à un arrêt de l'extrusion. La stratégie pour éviter ce genre de problème revient le plus souvent à déterminer un taux de charge optimal [23, 97]. De

plus, la matière première en FFF est principalement du filament en bobine qui, lorsqu'il s'agit de polymère renforcé au-delà d'un certain seuil, perd de sa flexibilité et augmente le risque de brisure du filament en amont de l'impression [23]. Ces éléments amènent à une limite du chargement en renfort possible des polymères, et donc à des propriétés atteignables relativement peu élevées.

## **2.3.2 Stratégies d'amélioration des performances mécaniques des composites imprimés par FFF rencontrées dans la littérature**

### **2.3.2.1 Extrusion granulaire**

La recherche pour l'amélioration des performances de la FFF se fait sur plusieurs axes, qui se rejoignent parfois. Par exemple, des améliorations du procédé ont été proposées pour augmenter le débit d'extrusion afin d'imprimer en moins de temps et des volumes plus grands. Certaines de ces solutions reposent sur l'utilisation d'un système d'extrusion à vis pour granules. Si cela permet d'augmenter le débit, cela permet aussi d'extruder des polymères à des taux de chargement de renfort plus élevés sans subir les limitations de transfert de couple rencontré avec les systèmes classiques de FFF. De plus, avec des buses plus grandes, le blocage de buse devient presque inexistant avec ces taux de renfort. Enfin, en évitant d'utiliser la matière première sous forme de filament, le problème de flexibilité de filament est aussi évité. Néanmoins, en plus de son coût plus élevé, cette méthode a le défaut de résulter sur des problèmes de contrôle de débit de matière pendant l'impression : le volume de matière sous compression dans la vis est plus élevé, et étant donné la nature rhéofluidifiante des polymères, un changement de vitesse d'impression amène une variation de largeur du filament extrudé. Ainsi, pour chaque matériau, il est nécessaire de calibrer la vitesse de rotation de la vis sur la gamme de vitesse de mouvement de la tête pour obtenir un filament de diamètre constant, et ce pour chaque taille de buse.

### **2.3.2.2 Impression non planaire**

La FFF dite « classique » repose sur la déposition de couches planaires qui correspondent à des tranches successives de la géométrie souhaitée. De cette manière, un chargement sur l'axe perpendiculaire au plan de déposition, ainsi que le cisaillement dans le plan de déposition constituent les principales faiblesses de ces pièces. L'une des avenues pour pallier cette issue est l'impression non planaire. Cette méthode, qui repose le plus souvent sur l'utilisation d'un nombre

d'axes supérieur à trois, est originellement développée pour imprimer de manière plus précise, minimiser l'utilisation de support et le temps de fabrication. D'un point de vue des performances mécanique, l'impression d'un filament continu non planaire permet, dans certains modes de chargement, d'accompagner le chargement le long d'un ensemble de filaments, au lieu des interfaces. La Figure 2.10 illustre cette différence avec une géométrie imprimée par impression planaire et impression non planaire. Singamneni et al. [98] ont réalisé des essais de flexion trois points sur ces deux types d'échantillons, et ont montré que les éprouvettes non planaires avaient une charge maximale 40 % supérieure aux éprouvettes planaires. Les observations de fracture montrent que la fracture a lieu par tension sur la face inférieure de l'échantillon sur l'axe de chargement. Ce cas de figure est assez similaire à la différence de comportement entre un pont voûté et un pont en porte à faux : la réaction des appuis est mieux transmise au point de tension maximale dans le cas non planaire. De plus, les interfaces sont moins soumises au cisaillement. L'impression non planaire reçoit un intérêt grandissant, mais rencontre encore des limitations d'algorithme de tranchage pour généraliser à des formes plus complexes et d'optimisation logicielle et matériel [99].

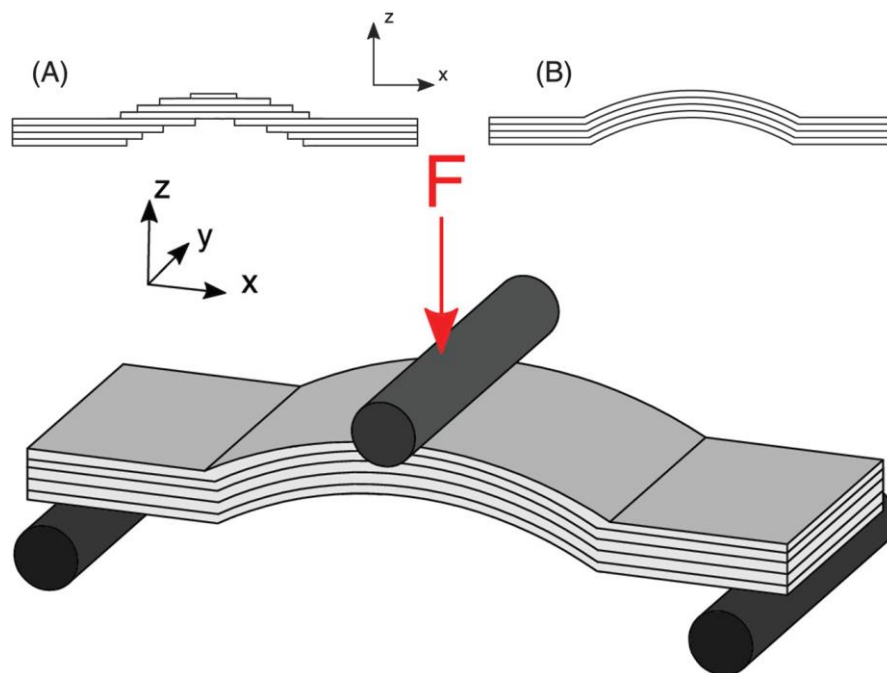


Figure 2.10 — Schéma d'un spécimen courbe pour flexion trois-points. Le spécimen A est un spécimen par impression planaire, tandis que le spécimen B serait obtenu par impression non

planaire [100]. L'impression non planaire permet de minimiser la présence d'interfaces interfilamentaires et permet ainsi la fabrication de pièces plus résistantes.

### 2.3.2.3 Fibres continues

L'autre avenue d'amélioration des performances mécaniques des composites imprimés par FFF est de compenser les faiblesses en ajustant les propriétés de la matière première. Depuis la publication de la première preuve de concept en 2014 [101], l'impression FFF de composites à fibres continues fait l'objet d'un intérêt croissant [102], du fait des propriétés mécaniques supérieures aux composites à fibres courtes. La Figure 2.11 montre une comparaison des modules de traction et de limite en traction d'échantillons composites imprimés dans différentes études, en fibres continues et discontinues. On peut voir que les échantillons à fibres continues peuvent atteindre des propriétés mécaniques en tension supérieures aux échantillons à fibres discontinues d'un ordre de grandeur. Les composites imprimés à fibres continues souffrent des mêmes problèmes de cohésion interfilamentaires [103, 104] que leurs homologues à fibres discontinues. Mais en comparaison, si les fibres continues compensent mieux les faiblesses mécaniques induites dans l'orientation des fibres, l'anisotropie est plus prononcée [104-108]. À titre d'exemple, Hou et al. [105] montrent notamment qu'à volume de fibre égal, la résistance en traction longitudinale est 10 à 125 fois supérieure à la résistance en traction transverse pour du PLA renforcé de Kevlar. En conséquence, si la résistance en traction longitudinale est entre 150 et 750 MPa, la résistance en cisaillement ne dépasse pas les 22 MPa. Il est généralement admis que ce problème est induit par une porosité interne importante, résultant notamment de l'imprégnation insuffisante des fibres par des résines thermoplastiques [104, 105] et une exacerbation de cette porosité par le mécanisme de déposition de fibres continues [108]. Ainsi, les performances des composites à fibres continues imprimés sont limitées principalement par les équipements de mélanges et d'extrusion.



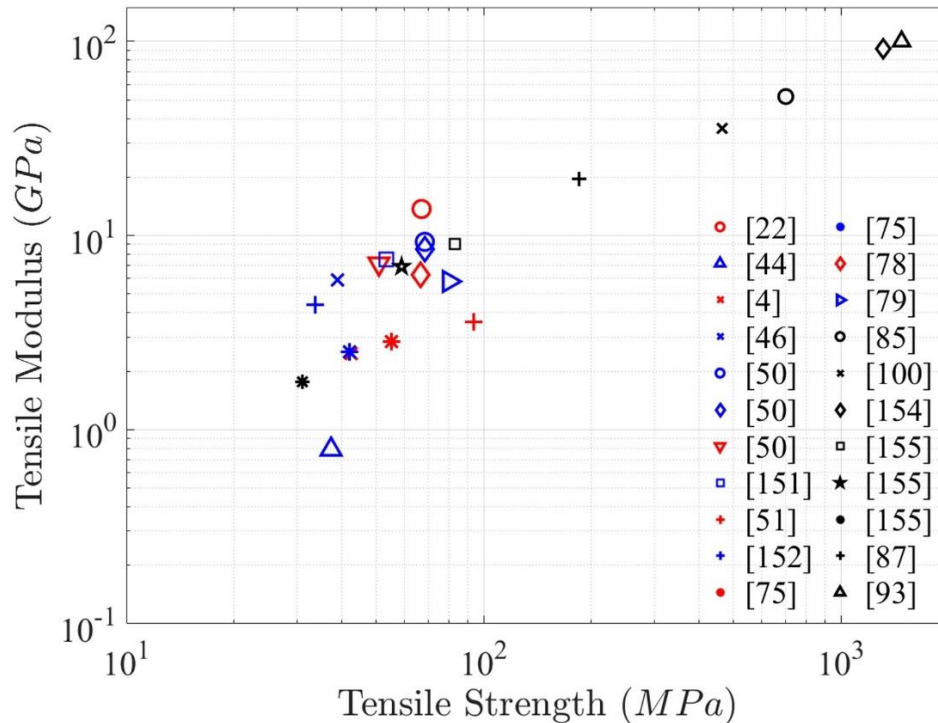


Figure 2.11 — Comparaison de module en traction et de limite en traction d'échantillons composites imprimés à fibres discontinues (en rouge et en bleu) et à fibres continues (en noir). Adapté de [96]. Les composites à fibres continues imprimés peuvent être plus rigides et plus résistants jusqu'à un ordre de grandeur au-delà des composites à fibres discontinues imprimés.

#### 2.3.2.4 Formulations des matrices et des renforts

Bien que les études réalisées sur les composites par FFF soient nombreuses, celles qui portent sur la formulation de composites pour une amélioration des performances sont limitées. Les travaux de Tekinalp et al. [24] portant sur l'ABS renforcé avec des fibres de carbones vont à des taux de chargement de 40 % massiques, mais ces taux de chargement sont plus de l'ordre d'exceptions, avec des chargements qui dépassent rarement les 20 % [62, 88, 97, 109]. Il est notamment cité que l'augmentation de la viscosité du composite fondu et la baisse de ductilité du filament sont les principaux blocages de ce genre d'étude [88]. D'autres avenues ont néanmoins été entreprises. Certains travaux se concentrent sur des renforts alternatifs, comme les travaux de Coughlin et al. [110], qui portent sur l'addition de fibres de basalte dans une matrice d'ABS, avec un taux optimal de 25 % amenant une augmentation de 110 % et 39 % du module d'Young et de la limite à la rupture respectivement. Une méthode de renfort alternative retrouvée est l'insertion de

feuilles de fullerènes (« buckypaper ») entre les couches imprimées comme couches de renfort [111]. Sur un échantillon imprimé en ABS, et avec une fraction massique à environ 3,9 %, il a été observé une augmentation de 39 % et 29 % du module et de la limite à la rupture, respectivement. D'autres travaux portent sur la matrice polymère. Par exemple, les travaux de Kuba et al. [112] montrent qu'une matrice à basse viscosité a une plus grande résistance interlaminaire et une porosité interfilamentaire plus basse. Les travaux de Zhong et al. [23] se focalisent sur l'ajout d'agents plastifiants et d'agents de compatibilisation afin de compenser la perte de flexibilité induite par l'ajout de fibres de verre dans une matrice ABS, résultant sur une augmentation de la limite à la rupture. D'autres travaux ont porté leur attention sur l'interface entre les fibres et la matrice, avec par exemple, Liu et al. [113] qui ont développé un ensimage adapté au polyamide 6 afin d'améliorer la compatibilité entre les fibres et la matrice. Les mélanges de polymères ont aussi été investigués, avec, par exemple, Rasselet et al. [114] qui rapportent une augmentation de la résistance du PLA en le mélangeant avec du PA11, qui est plus ductile, et en stabilisant avec l'ajout de Joncryl. Enfin, Diouf-Lewis et al. [70] rapportent le développement de composites à matrice PEEK/PEI avec un module d'Young à 13 GPa et avec une bonne imprimabilité.

On retrouve ainsi plusieurs types de stratégies de formulation de matériaux pour améliorer les propriétés mécaniques des composites pour la FFF. Il y a une emphase sur l'utilisation ou la modification de résines thermoplastiques préexistantes, l'exploration de renforts alternatifs ou d'ensimage adaptés.

### **2.3.2.5 Post-traitements**

On observe aussi le recours aux post-traitements afin d'améliorer les performances mécaniques des pièces imprimées par FFF. Ces post-traitements ont tendance à se focaliser sur les interfaces interfilamentaires, et ont recours au chauffage, l'application de forces mécaniques ou une combinaison des deux. Le post-traitement par chauffage a été étudié par l'application de rayonnement laser [115] permettant de lisser la surface et de réduire la porosité, résultant sur une augmentation du module d'Young et de la résistance à la traction de 9,8 % et 13,2 %, respectivement. Cependant, cette méthode n'affecte que des zones en surface, et serait donc limitée à des éprouvettes de faibles épaisseurs [116]. Le recuit d'éprouvettes post-impression permet aussi d'améliorer les performances, notamment dans la direction transverse à la direction d'impression. Il a été rapporté qu'un composite PETG/fibres de carbone a vu son module

d'Young et sa résistance à la traction augmenter de 64 % et de 161 %, respectivement [117]. De manière similaire, un mélange PLA/fibres de carbone a vu son module d'Young et sa résistance à la traction augmenter de 44 % et de 93 %, respectivement [117]. Le mécanisme donnant lieu à ces augmentations est attribué à une amélioration de la diffusion moléculaire à l'interface interfilamentaire pour la résistance, et la recristallisation pour le module d'Young [116]. Pour les traitements mécaniques post-impression, on retrouve l'application de pression ultrasonique, qui augmente le module d'Young et la résistance en traction de 16,7 et 11,3 % respectivement sur de l'ABS [118] et de 20,6 % et 22,8 % sur du PLA [92], mais ce genre de méthode pourrait être problématique sur des géométries complexes [116]. L'application d'une combinaison des traitements thermiques et mécaniques a aussi été rapportée, par l'utilisation d'un moule comprimé introduit dans un four à convection. Les échantillons de PLA imprimés avec un remplissage multidirectionnel ont eu une augmentation de la résistance à la traction allant jusque 58 % [4]. Cette méthode est néanmoins limitée par la nécessité d'avoir un moule rigide conforme à la pièce imprimée, et est donc complexe à mettre en œuvre pour des géométries complexes [116].

L'application d'un post-traitement aux pièces imprimées peut améliorer leurs performances mécaniques, mais implique cependant un coût et un temps ajoutés à la fabrication, ce qui contrebalance certains des avantages du procédé. Néanmoins, le recuit est le post-traitement le moins dispendieux et le moins complexe à mettre en œuvre.

## CHAPITRE 3 OBJECTIFS ET PUBLICATIONS

Une des principales problématiques rencontrées dans la recherche bibliographique est le faible niveau de performance des matériaux composites imprimés par FFF. L'objectif principal de cette thèse de doctorat est de réaliser la fabrication de composites à hautes performances thermomécaniques via la Fabrication par Filament Fondu par un plan d'expérience rigoureux, des analyses microscopiques et des modèles analytiques pour comprendre les limites de la FFF et des matériaux existants, il sera possible de surmonter ces limites pour imprimer des composites de hautes rigidités, résistances et températures d'utilisation.

Cette étude porte seulement sur les fibres courtes. Les composites à fibres courtes pour FFF ont un potentiel de performances mécaniques inférieur aux composites à fibres longues, mais l'essentiel des prérequis matériels et logiciels existent déjà. Il y a donc moins de risques pour cette catégorie de matériaux, comme ce serait le cas pour les composites à fibre longue. Obtenir de meilleures performances pour ces matériaux est possible, au vu de la littérature. Néanmoins, l'obtention de performances mécaniques supérieures aux performances déjà publiées nécessite de travailler sur plusieurs aspects de manière simultanée, découlant de lacunes observées dans la revue de littérature.

### 3.1 Évaluation des stratégies pour des composites FFF performants

Au travers de la revue de littérature, on peut faire l'observation suivante sur les actions à entreprendre :

- **Combiner l'influence des paramètres de fabrication et des matériaux** : il est à rappeler que l'essentiel de la littérature aborde les composites imprimés par FFF sous l'angle de l'étude des paramètres d'impression [119]. Ces études de paramètres permettent d'améliorer les performances mécaniques, mais ne portent généralement que sur des produits qui sont déjà commercialisés. Ainsi, les études de nouvelles formulations sont découplées des études de paramètres d'impression. Il est pourtant nécessaire de conjuguer ces deux aspects du fait de la très forte interaction entre les procédés, les matériaux et les propriétés mécaniques.
- **Atteindre de hauts taux de renfort** : si l'on vise de plus grandes rigidités et résistances, il est nécessaire d'augmenter le taux de renforts [10]. L'exploration des hauts taux de

renforts (au-delà de 20 % massique) est cependant peu présente dans la littérature, notamment à cause des difficultés engendrées [88]. Il est cependant possible de résoudre ce problème par l'exploration de plusieurs options, comme l'utilisation de renforts avec un ensimage compatible [113] et l'utilisation de matrices à basse viscosité [23, 88, 112]. Cette dernière solution est aussi rapportée comme étant une solution permettant d'avoir une meilleure adhésion interfilamentaire, identifiée comme l'un des facteurs majeurs de la sous-performance des pièces imprimées en FFF [112]. Une possibilité serait un mélange miscible de deux résines, dont l'une possède une haute rigidité et une haute résistance et l'autre une plus grande ductilité et une plus basse viscosité. Cela permettrait un plus haut taux de renforts en plus d'augmenter la résistance [114]. Ce genre de solution a été très peu exploré pour l'instant [119].

- **Caractériser le rôle de la température environnementale** : l'intérêt d'un recuit pour l'amélioration de l'adhésion interfilamentaire est contrebalancé par la nécessité d'une étape supplémentaire. Il est envisageable d'y remédier par un ralentissement de la vitesse de refroidissement pendant l'impression [120], au moyen d'une température environnementale contrôlée. Il existe peu de travaux soulignant l'effet d'une température environnementale sur les propriétés mécaniques.
- **Relier la microstructure aux propriétés mécaniques** : on retrouve dans la littérature des observations sur l'alignement des fibres ou la porosité interfilamentaire. Cependant, ces observations restent souvent superficielles, avec peu de quantification ou d'utilisation de moyen performant comme la tomographie.
- **Explorer des matrices polymères plus performantes** : enfin, on peut noter un intérêt pour des résines dites « hautes températures » du fait de leurs propriétés mécaniques supérieures et de la commercialisation de solutions d'impression FFF hautes températures. Néanmoins, il faut souligner qu'en dehors des Analyses Mécaniques Dynamique (DMA pour *Dynamic Mechanical Analysis*) ou d'Analyses Thermogravimétriques (TGA pour *Thermogravimetric Analysis*), la caractérisation mécanique de ces matériaux imprimés se focalise sur les propriétés mécaniques quasi statiques à température ambiante. L'utilisation future de ces résines est conditionnée par une caractérisation quasi statique à haute température.

## **3.2 Objectif 1 : Investiguer la formulation et l'impression de composites à haut taux de renforts dans une matrice d'ingénierie**

En premier lieu, il sera nécessaire de travailler avec des matrices de polymères de commodité ou d'ingénierie. Ainsi, il sera possible de développer une formulation pour de potentielles applications à température ambiante. De plus, on pourra travailler d'abord avec des matériaux et des procédés peu coûteux avant d'aborder des matériaux plus coûteux qui nécessitent des équipements de mélange et mise en forme de filament dispendieux. On pourra ainsi explorer les différentes méthodes de caractérisation, l'influence de certains paramètres (p.ex., le type de fibre de carbone) et construire un savoir-faire dans la FFF de composites.

### **3.2.1 Article 1: Additive manufacturing of short carbon fiber-reinforced polyamide composites by Fused Filament Fabrication: formulation, manufacturing and characterization.**

Le polyamide 12 est une matrice polymère thermoplastique de grade d'ingénierie dont le coût d'approvisionnement et les moyens de mise en forme sont abordables. En choisissant ce polymère comme première base de travail, il est possible d'investiguer les influences de différents paramètres (p. ex., type de fibres de carbone), les limites potentielles du matériel de mise en forme, les risques que l'on retrouve dans ce genre de travail de recherche (p. ex., manques de normes de caractérisation) ainsi que mettre en place des méthodes de caractérisation mécaniques et microscopiques adaptées à ce type de matériau. On vient ici explorer la possibilité de produire des composites à hauts taux de renforts (jusque 40 %), étudier la microstructure de ces composites et leurs impacts sur les propriétés mécaniques et quantifier l'effet de la température environnementale. Les applications de ce matériau peuvent être envisagées dans le domaine des transports à température ambiante (p. ex., raidisseur de structure, support de montage) ou pour de l'outillage avancé.

Cet article a été publié dans le journal avec une révision par les pairs « Materials & Design » le 24 décembre 2021 (DOI : 10,101 6/j.matdes.2021.110358). Ce journal publie des travaux originaux portant sur l'étude des structures et propriétés de matériaux. Les avancées dans les

procédés de fabrication, de synthèse, de caractérisation et de conception de matériaux et systèmes d'ingénierie et de leurs applications. La pertinence du choix de ce journal vient du fait que le champ de ce journal convient parfaitement à ce genre de travail, et que leurs exigences de publications élevées permettent d'apporter une bonne évaluation de nos travaux.

Ce travail a pu être réalisé avec l'aide du Dr. Mahdavi pour la mise en place initiale des objectifs et la caractérisation mécanique, Mr. Sosa-Rey pour la programmation du programme d'homogénéisation, Mme Hérard pour la caractérisation mécanique, Dre Otero-Navas pour la caractérisation des tailles de fibres, le tout sous la direction de Dr. Piccirelli et des Profs. Lévesque et Therriault.

### **3.3 Objectif 2 : Imprimer par FFF et caractériser des composites à matrice résistante à haute température**

En utilisant les acquis de l'objectif 1, en prenant en compte les orientations du partenaire industriel, on s'attèlera à imprimer et caractériser un matériau composite à matrice résistante à haute température. Un travail intermédiaire, en dehors du champ de cette thèse, investiguera différentes formulations afin de définir celle qui aurait le meilleur potentiel pour de futures applications dans le secteur aérospatial.

#### **3.3.1 Article 2: Additive manufacturing and characterization of high temperature thermoplastic blends for potential aerospace applications**

Il s'agit ici d'utiliser les connaissances recueillies jusqu'ici afin de créer une formulation de matériau à même de répondre à des problématiques aérospatiales réelles, établies avec le partenaire industriel. Le matériau doit avoir un module d'Young supérieur à 15 GPa, qui doit avoir une limite à la rupture comparable avec ce que l'on trouve avec les matériaux pour la FFF commercialisés les plus performants (supérieur à 100 MPa), ainsi que de démontrer une tenue mécanique à 120°C comparable à celle en température ambiante, comme établi avec le partenaire industriel. On vient explorer ici la fabrication des composites à hauts taux de renforts sur des matrices hautes températures (un mélange de PEEK et de PEI), étudier leurs microstructures et leurs propriétés mécaniques à haute température et comparer les spécimens obtenus par injection et par impression FFF. Les applications de ce matériau peuvent être envisagées dans des

applications aérospatiales comme des structures sandwich, des composants aéroacoustiques pour des réacteurs ou des nacelles.

Cet article est soumis au journal Composites Science and Technology et est, pour l'instant, en cours de revue par des pairs.

Cet article a été publié dans le journal avec une révision par les pairs « Composites Science and Technology » le 14 novembre 2022 (<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2022.109839>). Ce journal publie des travaux originaux portant sur les sciences des matériaux composites, se focalisant particulièrement sur les composites à matrice polymère, que ce soit sur des aspects fondamentaux ou appliqués. La pertinence du choix de ce journal vient du fait que nos travaux se situent dans le champ de ce journal, et que leurs exigences de publications élevées permettent d'apporter une critique pertinente de nos travaux.

Ce travail a pu être réalisé avec l'aide du Dre Diouf-Lewis pour la phase préliminaire de formulation de mélanges composites haute température, Mr. Sosa-Rey pour la programmation du programme de segmentation et de quantification de la microstructure, Dr. Farahani pour la supervision des travaux de la chaire, le tout sous la direction de Dr. Piccirelli et des Profs. Lévesque et Therriault.



## CHAPITRE 4 RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES

### 4.1 Mise en forme de filament composite

Un filament pour la FFF doit répondre à certaines caractéristiques essentielles pour être imprimable comme la constance de diamètre ou la possibilité d'être extrudé dans une machine de FFF sans se briser. D'autres considérations secondaires sont à prendre en compte, et sont relatives aux performances mécaniques du mélange comme la dispersion des renforts, la maximisation de l'aspect de taille des fibres ou la minimisation de la porosité interne.

La disponibilité d'une extrudeuse à double vis à alimentation continue, une LSM 30.34 (Leistritz, Allemagne) a permis de mettre au point une méthode permettant d'obtenir du filament renforcé à base de polyamide ayant les caractéristiques précitées. Cette méthode est expliquée dans le Chapitre 5. Dans la Figure 4.1, on peut voir les différentes étapes pour obtenir ce filament. Il s'agit de faire deux passes dans l'extrudeuse : une première passe de mélange et une deuxième d'homogénéisation permettant d'obtenir un diamètre constant en sortie.

Cet équipement ne permet pas l'obtention de filament en polymère à haute température renforcé comme le PEEK ou le PEI. Afin de répondre au deuxième objectif, il a été établi de sous-traiter la fabrication de filament de thermoplastiques à renforts de carbone au Programme de Fabrication Avancée du centre du Conseil National de Recherche Canada (CNRC) de Boucherville. Une série d'essais utilisant la micro-extrudeuse à double vis du laboratoire a été mise en place pour définir les grades de polymères, de fibres de carbone, les températures et les taux de mélanges qui seraient les plus judicieux à étudier. La méthode permettant de produire du filament renforcé est détaillée dans le Chapitre 6.

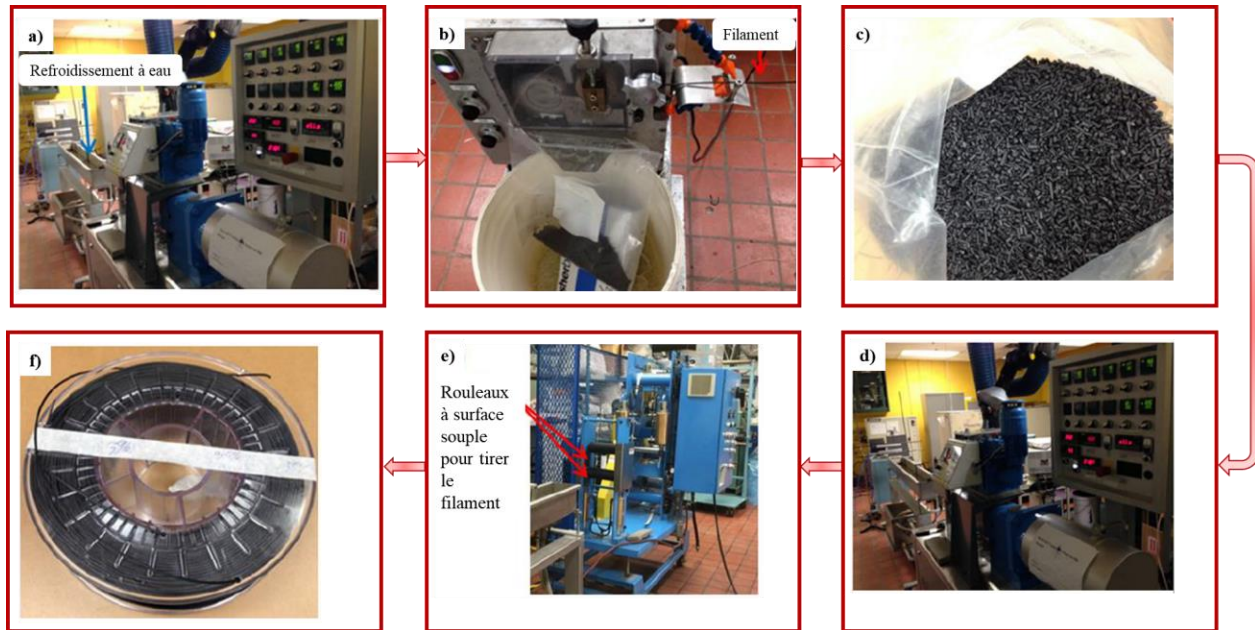


Figure 4.1 — Étapes d’obtention de bobines de filament de polyamide renforcé. a) Le mélange est réalisé avec des granules de polyamide et des fibres de carbone dans une machine d’extrusion bi-vis. b) Le filament de mélange est découpé en granules. c) Les granules sont séchés avant l’étape d’extrusion. d) Deuxième extrusion afin d’obtenir un filament de diamètre constant avec un mélange homogène. e) Une machine de calandrage est utilisée pour tirer le filament à vitesse constante pour contrôler le diamètre et embobiner le filament. f) Des bobines sont obtenues à la suite de ces étapes.

## 4.2 Mise en forme par FFF

Le choix de logiciel trancheur pour générer les programmes « G-code » s’est arrêté sur Simplify3D, notamment du fait qu’il permettait de produire des remplissages unidirectionnels et sans contour. Les machines utilisées sont la Leapfrog Creatr pour l’étude sur le Polyamide 12 et la AON3D M2 pour les matériaux hautes températures.

Si certains paramètres comme la température environnementale ou la direction d’impression sont des paramètres dont l’influence est étudiée, il a fallu déterminer le reste des paramètres. Les expériences préliminaires avaient pour but d’analyser pour chaque matériau un espacement nul entre les filaments et une minimisation des échecs d’impression. Ces expériences consistaient à

imprimer les échantillons et d'analyser la géométrie des filaments et spécimens. Elles ont permis d'établir les valeurs des paramètres suivants (en utilisant la nomenclature de Simplify3D) :

- Diamètre de la buse (*Nozzle Diameter*) : 0,6 mm. Il s'agit du plus petit diamètre permettant d'extruder du filament à haut taux de renfort sans risquer le blocage de la buse. Bien qu'il soit possible d'imprimer avec de plus petits diamètres (e.g., 0.4 mm), la fréquence de blocage de buse devient telle que ce n'est plus envisageable pour la production d'échantillons.
- Vitesse d'impression (*Printing speed*) : 30 mm/s, avec une première couche à 15 mm/s. L'établissement de cette valeur est un compromis entre la rapidité de fabrication tout en minimisant les risques d'échec d'impression (de plus hautes vitesses peuvent amener de plus hauts taux de rebuts). Étant donné que la productivité ne fait pas partie des objectifs, une vitesse conservatrice a été choisie.
- Épaisseur de couche (*Layer height*) : 0,2 mm. Il s'agit d'une valeur assez usuelle dans l'impression 3D, qui est à la fois réalisable pour le diamètre de buse choisi et permet de diviser les épaisseurs des échantillons (ASTM D638 Type I et IV) en un nombre de couches entier.
- Couches solides supérieures/inférieures (*Top/bottom solid layers*) : aucune. Ces paramètres permettent d'obtenir des couches imprimées différemment des couches avec remplissage interne, et ne font donc pas partie du champ de l'étude qui porte spécifiquement sur le matériau.
- Nombre de contours (*Perimeter shells*) : aucun. Il existe un manque de connaissance sur l'impact de ces contours sur les propriétés mécaniques. Il a été décidé de ne pas les prendre en compte dans les deux études de cette thèse.
- Température d'extrusion (*Extruder Temperature*) : définie en fonction du matériau. Établi comme étant la température maximale avant apparition de défaut de surchauffe dans les spécimens.
- Température du lit (*Bed temperature*) : définie en fonction du matériau. Établie comme étant la température minimale avant apparition de défaut de gauchissement dans les spécimens.

- Température de la chambre (*Heated chamber*) : Pour l'objectif 1, la température de la chambre fait partie des paramètres étudiés. 120 °C pour l'objectif 2. Il s'agit de la plus haute température de chambre atteignable par l'imprimante pour matériaux hautes températures disponible au laboratoire.
- Paramètres de rétraction (*Retraction settings*) : Définis en fonction du matériau. Établis de manière itérative pour éviter les surplus, déficit ou suintement de matière.
- Largeur de filament et multiplicateur d'extrusion (*Filament Width* et *Extrusion multiplier*) : définis en fonction du matériau. Établie comme étant un compromis permettant d'éviter les défauts de sous-extrusions et de surextrusions. La justification est explicitée dans la section 4.2.1.

D'autres paramètres ne sont pas mentionnés dans ce document, car n'ayant pas ou peu d'impact sur l'impression des échantillons nécessaires aux objectifs, ou découlent de l'établissement des paramètres présentés ci-dessus. Par exemple, les paramètres de rétraction qui permettent d'éviter que le filament coule lors des mouvements de la tête d'impression. Les filaments sont séchés dans un four à vide avant chaque impression afin d'enlever toute humidité. La méthode de recuit pour l'objectif 2 a été mise en place par une étude réalisée par une autre équipe [70].

#### **4.2.1 Établissement des valeurs de « *Filament Width* » et « *Extrusion multiplier* »**

Chaque matériau thermoplastique a un comportement en écoulement spécifique, et qui dépendra de paramètres comme la température d'extrusion, la vitesse d'extrusion ou la largeur de la buse. Dans le cadre d'une étude sur les propriétés mécaniques incluant la limite à la rupture, il devient capital d'ajuster les valeurs de « *Filament Width* » et « *Extrusion multiplier* » pour chaque formulation. Concrètement, il s'agit de régler les paramètres de sorte à minimiser la porosité interfilamentaire. La Figure 4.2 montre deux cas de figure de rupture de spécimen de traction. La différence d'impression entre ces deux échantillons réside dans le paramètre multiplicateur d'extrusion (0,98 pour la Figure 4.2.a, 0,97 pour la Figure 4.2.b). Cette légère différence sur ce paramètre donne lieu à deux modes de ruptures différents : le spécimen de gauche casse de manière nette, tandis que le spécimen de droite montre des traces de délaminage importantes.

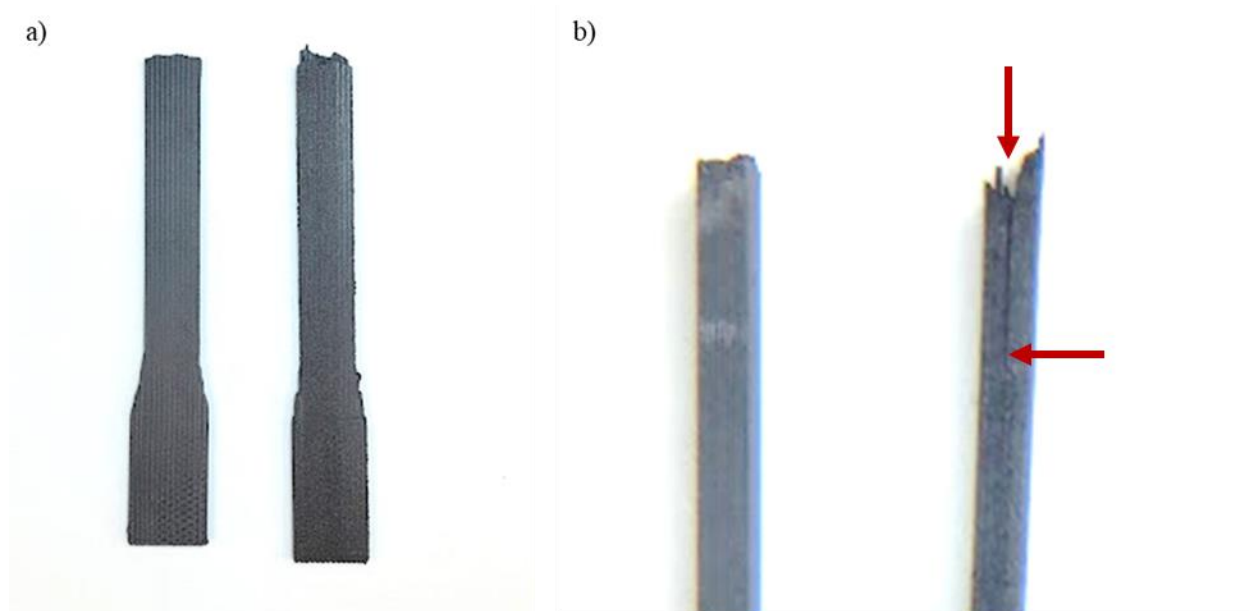


Figure 4.2 — Photos de deux spécimens de composite imprimé après rupture. a) Vue de face b) Vue de côté, centré sur la surface de fracture. Les flèches rouges montrent l'étendue du délaminage. Une différence de 0,01 sur le multiplicateur d'extrusion donne lieu à deux différents mécanismes de rupture : à droite, on observe un délaminage important et précoce, à gauche, une rupture plus conventionnelle dans les spécimens de tractions.

En prenant le soin de laisser le réglage des paramètres *Extrusion Width* et *Extrusion Multiplier* à la fin des réglages (p. ex., vitesses, températures, rétractions), il est possible d'avoir une appréciation initiale sur le domaine de valeurs souhaitables par examen au microscope optique. Néanmoins, il ne sera possible d'avoir les valeurs finales qu'en observant le mécanisme de rupture au cours d'un test de traction. Il est à noter que s'il est possible de faire de la « sur-extrusion » (en augmentant le multiplicateur d'extrusion) pour s'assurer que les filaments se touchent suffisamment. Ce genre de méthode aboutit à de nombreux défauts non souhaitables (p. ex., blocage de buse, non-conformité de la hauteur de couche aboutissant à des échecs d'impression).

### 4.3 Amélioration de l'équipement de fabrication additive

Les résultats préliminaires d'impression de polyamide ont montré des caractéristiques peu présentes dans la littérature lors des débuts de l'étude. La Figure 4.3 montre le faciès de rupture d'un spécimen de traction imprimé avec un remplissage total longitudinal [121]. De haut en bas,

on peut voir une graduelle séparation des filaments. L'hypothèse expliquant cela au départ était que cet échantillon était imprimé sur un lit chauffant au contact avec la surface du haut sur l'image. Au fur et à mesure de l'impression des couches, on s'éloigne du lit chauffant, résultant sur un refroidissement plus rapide des filaments, qui se contracte trop rapidement sur leur largeur pour adhérer les uns aux autres.

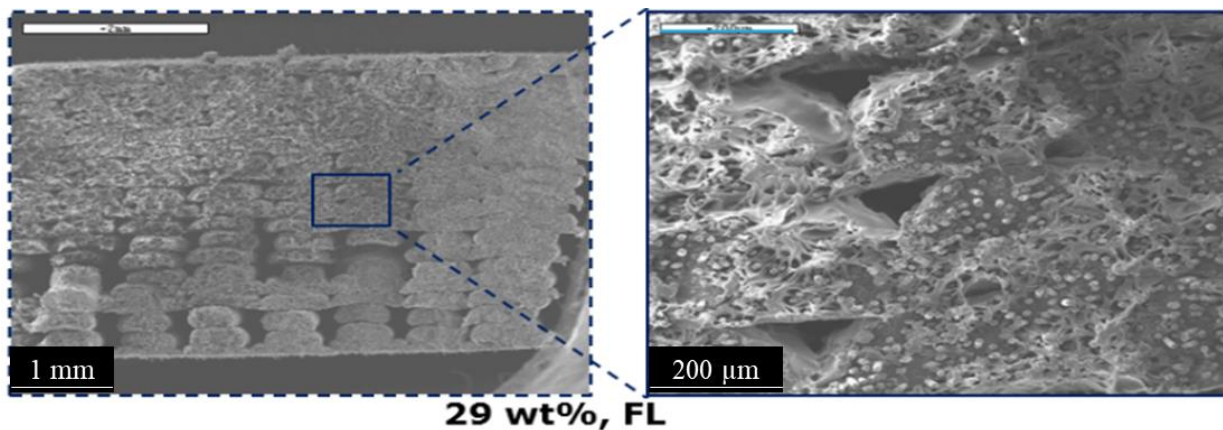


Figure 4.3 — Images par MEB d'un échantillon de traction longitudinal en PA12 renforcé à 29 % massique en fibre de carbone. Adapté de [121]

La conclusion que l'on pouvait apporter à partir de ces résultats était que le contrôle de la température environnementale permettrait une amélioration de l'adhésion entre filaments, et donc une amélioration des propriétés mécaniques. En ce sens, l'objectif 1 a été bonifié en intégrant une étude de la température environnementale. Afin d'y répondre, et en l'absence d'équipement d'impression disponible permettant ce contrôle sur le marché, il a été convenu de procéder à la conception et fabrication d'une chambre permettant d'accueillir la machine d'impression 3D. Les détails de ce dispositif sont décrits dans le Chapitre 5.

## **CHAPITRE 5    ARTICLE 1: ADDITIVE MANUFACTURING OF SHORT CARBON FIBER-REINFORCED POLYAMIDE COMPOSITES BY FUSED FILAMENT FABRICATION: FORMULATION, MANUFACTURING AND CHARACTERIZATION**

Yahya Abderrafai, Mohammad Hadi Mahdavi, Facundo Sosa-Rey, Chloé Hérard, Ivonne Otero Navas, Nicola Piccirelli, Martin Lévesque et Daniel Therriault.

Publié dans *Materials & Design* en décembre 2021.

### **5.1 Abstract**

Short carbon fiber-reinforced Polyamide 12 composite materials were prepared and used as filaments for additive manufacturing (AM) of structures using the Fused Filament Fabrication (FFF) method. The effect of carbon fibers concentration and type, infill pattern and environmental temperatures on mechanical properties of the printed test samples were investigated. The measured tensile modulus of the printed composite ranged from 1.4 GPa to 8.8 GPa, an increase of up to 6.3 times the value of the neat, printed polymer. The tensile strength ranged from 40 MPa to 90 MPa, for an increase of up to 2.15 times. Optimization of the environmental temperature for improved coalescence of filaments led to a fair increase in values of the tensile modulus and strength, with an improvement up to 1.5 and 2 times, respectively, for the printed samples with a pattern orthogonal to the loading directions. Microstructure characterizations were performed for mechanical results interpretations, with the help of a specialized homogenization model. The combination of FFF and carbon fiber-reinforced composite shows high promises for applications in the transportation industry.

### **5.2 Introduction**

The additive manufacturing (AM) of reinforced polymer-based composites usually involves extrusion-based techniques such as Fused Filament Fabrication (FFF). The FFF process is carried out with an automated apparatus laying down molten thermoplastic filaments and relying on fusing them together to form a part. Since the melted polymer is deposited on top of an already

solid polymer, poor fusing between filaments often occurs, leading ultimately to lower strength and lower elongation at break [20, 122, 123] than the same polymer produced by an injection process. However, the high-shearing forces involved during the material extrusion induces preferential alignment in short fiber-reinforced composites, which typically results in higher mechanical properties along the printing direction [16, 24, 123]. While mechanical properties of FFF printed parts are weaker than those resulting from other manufacturing methods (e.g., injection molding, thermoforming), the process requires no capital investments to produce short series of geometrically complex parts, which makes it a preferable solution to other capital-intensive processes under these conditions. There is therefore a strong interest to investigate novel FFF feedstock materials and their manufacturing process parameters to deliver parts of superior mechanical properties.

The interface between filaments constitutes a source of weakness in 3D printed parts and the initiation site for delamination. Improvement of the filament interface adhesion could lead to an increase of the printed part overall strength. Yang et al. [124] demonstrated that this interface is highly influenced by the environmental temperature during printing.

Polyamides found many applications (e.g., gears, ball bearing) due to its toughness, its high ductility, its chemical resistance and relative low cost, when compared to other engineering polymers [125, 126]. Polyamide 12 (PA12) in particular is also used by the transportation industry because of its lower moisture absorption when compared to other polyamides [126]. PA12 is also the most widely used polymer for the Selective Laser Sintering method [16, 127], but its utilization in the FFF process is limited.

Carbon fibers (CF) are an important reinforcement for structural applications [10, 11] because they exhibit very high specific mechanical properties (i.e., property over material density), and are widely available as continuous fibers, woven fabrics or short fibers [10, 11]. When embedded into a polymer matrix, continuous fiber yields the highest specific stiffness in the direction along which they are aligned, when compared to fabrics or discontinuous fibers. However, continuous fiber composites are typically used in shell-like components with thin features [128]. Short carbon fibers are usually required in more geometrically complex structures, made by injection molding, compression molding or, more recently, by AM [16]. CF-reinforced thermoplastics for AM are mainly used for the tooling, functional prototyping and part replacement market [129].



Most CF-reinforced FFF feedstock exhibit tensile modulus below 7 GPa and a tensile strength below 60 MPa [96] with the maximal reported values of 13.8 GPa for tensile modulus in the case of reinforced ABS [24].

Few studies applied homogenization methods on these emerging composites materials. For example, Wang et al. [130] assessed the effect of porosity, Biswas et al. [131] predicted the orthotropic property of printed parts and finally Yao et al. [132] evaluated the effective properties of piezoelectric composites. So far, studies that predicted elastic properties based on the microstructure were only limited to injection molded composites. These studies focused on the microstructure characterization of composites where the orientation and length of carbon fiber are not homogeneously distributed in the matrix. Such methods were not yet applied to FFF-printed composites.

This work focuses on the evaluation of the mechanical performance of carbon fiber reinforced PA12 composites made by the FFF additive manufacturing process. The evaluation mainly consists of the effect of process parameters (i.e., environmental temperature) on mechanical properties, through tensile testing, SEM and CT-scan visualization and a purpose-built homogenization model. The first section of the manuscript deals with the experiment and methods while the second sheds light on the results of mechanical and microscopic characterization of printed composites, informed by comparison with the modeling of the complex microstructure. We investigated the effect of the type and the concentration of carbon fibers, the effect of the environmental temperature on the composite's mechanical properties (i.e., tensile modulus and ultimate tensile strength (UTS)) and microstructure (i.e., fiber sizes and orientation, fiber sizing). The novelty of this paper lies in the combination all these elements into this in-depth analysis of a customized formulation, where the non-ideal distribution of fibers was integrated into a homogenization analysis to compare with experimental results.

## **5.3 Materials and methods**

### **5.3.1 Homogenization model**

Homogenization consists in predicting a composite's overall mechanical properties from the knowledge of the properties of its constituents. The implementation of the Mori-Tanaka homogenization model proposed by Benveniste et al. [133] performs an explicit orientation

averaging on the contribution of each reinforcement, referred to in the sequel as inclusion, thus allowing the inclusions to have arbitrary orientation [133]. It has been shown that for this type of solid, the Mori-Tanaka model predicts effective properties that match the lower Hashin-Shtrikman bound for aligned continuous inclusion, and are even lower for any other orientation and aspect ratio distribution [134]. Furthermore, the Mori-Tanaka model assumes perfect interfaces between phases. For a distribution of cylindrical fibers, each having an orientation given by Euler angles  $\phi$  and  $\theta$  as shown in Figure 5.1.c, and having aspect ratio  $R$ , the homogenized stiffness tensor  $\tilde{\mathbf{C}}$  predicted by this model takes the form:

$$\tilde{\mathbf{C}} = \mathbf{C}_0 + \sum_{r=1}^N c_r P(\phi_r, \theta_r)(\mathbf{C}_r - \mathbf{C}_0) : \mathbf{A}_r(R_r), \quad (1)$$

Where  $r$  denotes a particular phase ( $r = 0$  for matrix,  $r > 0$  for fibers),  $c_r$  is the volume fraction of phase  $r$ ,  $\mathbf{C}_r$  and  $\mathbf{A}_r$  are the stiffness and localization tensors, respectively (bold Latin letters represent 4-th order tensors).  $P(\phi, \theta)$  is defined as the projection operation for a 4-th order tensor, given by:

$$T'_{mnop} = P(\phi, \theta) T_{ijkl} = P_{im} P_{jn} P_{ko} P_{lp} T_{ijkl} \quad (2)$$

where Einstein summation has been used.  $P_{ij}$  is the rotated frame of reference tensor, computed in the ZYZ intrinsic Euler convention  $R_z(\phi)R_{y'}(\theta)R_{z''}(\rho)$ , where  $R_z(\phi)$  denotes a rotation of angle  $\phi$  around axis  $Z$ . The next rotation is done with respect to the  $y$  axis of the rotated referential (denoted by  $y'$ ) and the final rotation  $R_{z''}(\rho)$  is neglected as it rotates the fiber along its major axis. In each phase  $r$ ,  $\mathbf{A}_r$  becomes:

$$\mathbf{A}_r = \mathbf{T}_r : \left( \sum_{r=0}^N c_r \mathbf{T}_r \right)^{-1} \quad (3)$$

where  $\mathbf{T}_r = [\mathbf{I} + \mathbf{S}_r^E(R) : \mathbf{C}_0^{-1} : (\mathbf{C}_r - \mathbf{C}_0)]^{-1}$ . Here,  $\mathbf{S}_r^E$  is Eshelby's tensor for the phase

$r \neq 0$ , which depends on  $C_0$  and the aspect ratio  $R$  of the inclusions only. For an isotropic matrix and an ellipsoidal inclusion,  $S_r^E$  can be calculated with the help of the Green function as described by Michel et al. [135].

### 5.3.2 Materials and composites preparation

PA12 Grilamid<sup>®</sup> L20 Nat in pellet form was purchased from EMS-Grivory (Germany). According to the manufacturer, the polymer had an elastic modulus of 1400 MPa under dry conditions while its tensile strength was of 50 MPa when submitted to 1 mm/min tensile tests [136]. Milled (MCF) and chopped (CCF) carbon fibers (Panex35 with 95% carbon content) were purchased from Zoltek (USA). According to the manufacturer, the CCFs had an initial length of 6 mm and were coated with a sizing agent adapted for polyamides at a weight ratio of 2.75%, while the MCFs had an initial length of 150  $\mu\text{m}$  and were not sized. CCFs and MCFs have the same intensive properties. The carbon fibers and PA12 pellets were compounded in a plastic extruder model LSM 30.34 from Leistritz<sup>®</sup> (Nuremberg, Germany). The extrusion process consisted of two extrusion steps performed under the same mixing conditions. The hopper zone (inlet) temperature was set to 185°C and gradually increased to 240°C in the mid-zone, and then decreased to 225°C in the die (exit) zone. The screw speed was set at 36 RPM and the die diameter was 2.85 mm. The CFs and the PA12 pellets were fed to the extruder using separate feeders. The produced filament was cooled inside a water bath at room temperature and then cut in pellets with a pelletizer. The obtained composite pellets were extruded for a second time after drying overnight, and the obtained filament ( $1.75 \pm 0.15$  mm diameter) was passed through the water bath while two soft rollers of a calender machine pulled it. The filament diameter control was achieved by regulating the calender machine's pulling speed. The filament was manually wound onto a spool. Six different composites were produced: neat PA12 and reinforced PA12 at 20, 35 and 40 wt. % with MCFs (12.2, 23.1 and 27.1 vol. %), and at 20 and 35 wt. % with CCFs (12.2 and 23.1 vol. %). These concentrations were chosen to provide a wide range of concentrations within the possible mixing range (limited to 40 wt. %), while limiting the number of specimens produced. It was not possible to achieve a printable filament of CCF at 40 wt.% as the required torque to process it was beyond our setup capabilities.

### 5.3.3 Additive manufacturing

The printing was performed using a Leapfrog Creatr Dual (Leapfrog™, Netherlands) 3D printer. The printer was equipped with a heated bed that moved in the  $z$  direction while the printer nozzle moved in  $x$  and  $y$  directions. Simplify 3D software (Simplify3D, USA) was used to slice the 3D models and to provide instructions for printing. Every specimen was printed with layers having a height of 0.2 mm, a 100% infill and no shell (top, bottom or lateral) as well as at a speed 50 mm/s with a 0.6 mm lubricated hardened-steel plated wear resistant nozzle Ubis-style (MicroSwiss, USA). The first layer was printed with a 50% decreased speed on a glue layer to promote adhesion to the glass bed and was added as a sacrificial layer in the part design. The glass bed and nozzle temperature were of 65°C and 255°C, respectively. The printing was carried out under different environmental temperatures. A chamber was designed to contain the 3D printer and control the temperature inside to up to a maximum of 65°C. The heat was produced using heating elements with blowing air and controlled through a custom Arduino-based PID system. IR lamps were used as a supplementary heating source in order to heats up the chamber and turned off during printing.

ASTM D638 Type IV dogbone specimens were printed for mechanical testing. The specimens were identified with a unique letter referring to the printing direction with respect to the specimen's longitudinal axis. (L for length, W for Width). Dogbone specimen were printed with PA12/MCF and PA12/CCF according to L and W printing direction. In addition, another batch of specimen was printed with 35 wt. % MCF according to the L and W printing direction for different environmental printing temperatures (22, 35, 50, 65 °C). The specimens were made of 16 printed layers, with an additional two sacrificial layers to be sanded at the top and bottom surfaces, which led to 3.6 mm thick specimens. Polishing was necessary for the DIC method which requires a very flat and smooth surface for painting the speckle pattern. Creating sacrificial layers, which were printed in a different direction than the tested one, allowed us to create that flat surface without damaging the studied orientation. In addition, the sanding step should not significantly affect the mechanical properties as it was performed using fine grit (i.e., grit 800). The specimens were then dried under vacuum conditions for ~12 h at room temperature prior to mechanical testing.

### **5.3.4 Mechanical characterization**

Tensile tests were performed in accordance with the ASTM D638 standard with an MTS Insight electromechanical testing machine (MTS, USA) using a 1 kN and a 50 kN load cell, testing at least 5 specimens for each measure. The stereoscopic Digital Image Correlation (DIC) technique was used for strain measurements using the Vic3D system and software (Correlated Solutions, USA). Specimens were covered by a white acrylic spray paint before adding the black speckle pattern with a stamp roller. The subset size ranged between 27 and 50 pixels to allow a delta uncertainty below 0.03 pixels. Sub-pixel interpolation was made using an optimized 8-tap with a zero-normalized squared differences criterion, while lagrangian strains were computed with a filter size of 15 pixels.

### **5.3.5 Microscopic characterization**

Different sections of the tested specimens (i.e., fracture faces, grip section) were cut using an Isomet low speed cutter (Buehler, USA) at planes of interest before coating with a low temperature UV curable resin for handling. Grinding and polishing for SEM observations was performed using a Metaserv 2000 variable speed polisher (Buehler, USA), going successively through 320, 600 and 1000 Grit Silicon Carbide grinding papers before using polishing cloth and polycrystalline diamond suspension of 9, 3 then 1 micron, respectively. A final polishing cycle was carried out with 0.06 microns colloidal silica suspension. The specimens were thoroughly washed between each cycle and finally cleaned with an ultrasonic cleaner before being dried at room temperature in a vacuum enclosure before Scanning Electron Microscope (SEM) observation or Computed Tomography scans (CT-Scan). Dry fiber samples were also observed under the SEM to analyse the sizing composition.

The polished sections and the isolated fibers were imaged under a JEOL JSM7600F (Peabody, USA) SEM operated at an acceleration voltage of 5kV. Energy dispersive X-Ray elemental analysis was performed to the CCF surface to characterize the sizing agent's chemical structure. SEM and light optical microscopy (LOM) studied the CCF and MCF aspect ratio distribution. LOM was carried out using an Olympus BX-61 (Olympus Inc, USA) microscope under different magnifications.

Printed fibers and structures were scanned, at high (0.7  $\mu\text{m}$ ) and medium (5  $\mu\text{m}$ ) resolution respectively, using a Zeiss Xradia 520 Versa CT-scan (Carl Zeiss, Germany). Scans of the structures printed at room temperature and 65°C were studied to analyze the inter-filament bonding, while porosity was characterized for MCF and CCF-reinforced composite filaments. The thresholding method was used to visually identify the grayscale pixels belonging to the porosity. The number of pixels belonging to the porosities is compared to the total number of pixels to determine the porosities fraction in the printed composite material.

### **5.3.6 Fibers aspect ratio and orientation characterization and micromechanics predictions**

Some of the composites prepared with MCF and CCF after FFF printing (three of each) were dissolved in sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) for two days prior to any testing. Dissolution droplets were then placed on a glass slide covered with a copper conductive tape. The slides were placed under a fume hood for one week to evaporate the acid, followed by heating on a plate at 90°C until complete acid evaporation was achieved. The samples were coated with gold to avoid electrostatic charge accumulation prior to SEM observation. Image analysis was performed using the software ImageJ (NIH, USA). The MCF and CCF lengths and diameters were each measured for ~3000 fibers, using the Measure function included in the ImageJ software, before computing the aspect ratios by dividing the lengths by their respective diameters (~7.2  $\mu\text{m}$ ).

Fiber angles were measured with respect to the printing direction along two planes in the tensile specimens: the printing plane and its orthogonal plane containing the printing direction. The polishing plane is aligned with the printing plane. Figure 5.1.a and b are schematics of a printed composite a) before and b) after a planar polishing. The intersection of a plane and a cylindrical fiber is an ellipse with parameters that are dependent on the orientation of the fiber. The Euler angles of fibers with respect to the coordinate system of the tensile specimen inside the matrix was determined by measuring the semi-axis of these ellipses. (The intrinsic XYZ convention is used here, Z being the printing direction). Here we specify the subscript *EX* for experimental, to differentiate the  $\phi$  and  $\theta$  angles used in the Mori-Tanaka model, which use a rotation convention more commonly encountered in integration over spherical coordinates. The MCF and CCF angle distributions were each studied for 300 fibers, using the Measure function included in the software.

Figure 5.1.c shows the in-plane angle  $\theta_{EX}$  as the angle between the printing direction and the direction of the major semi-axis of the ellipse. The figure also shows the out-of-plane angle  $\phi_{EX}$  as the angle between the fiber axis and the polishing plane.  $\phi_{EX}$  was determined using the minor semi-axis measurement. Since the minor semi-axis of the ellipse is equal to the fiber diameter, the angle  $\phi_{EX}$  formed by the fiber and the printing plane is equal to:

$$\phi_{EX} = \cos^{-1}\left(\frac{D}{L}\right) - \frac{\pi}{2}, \quad (4)$$

with  $D$  and  $L$  being the minor and major semi-axes, respectively. Once the angles  $\theta_{EX}$ ,  $\phi_{EX}$  and the aspect ratio  $R$  were obtained, the angles were converted into the intrinsic  $ZYZ$  convention, as detailed in supplementary Figure S1. Then, the distributions for the three variables were fitted with all the continuous probability distribution functions (PDFs) available in the Scipy Statistics library [137] and the best fit, in the sense of least squared error, was selected to represent each variable. With these PDFs, it becomes possible to transform equation (1) where  $N - 1$  discrete inclusions are summed, into:

$$\tilde{\mathbf{C}} = \mathbf{C}_0 + \frac{C_1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_{R_{min}}^{R_{max}} \psi_R \psi_{\phi} \psi_{\theta} P(\phi, \theta) (\mathbf{C}_1 - \mathbf{C}_0) : \mathbf{A}(R) \sin \theta \, dR \, d\theta \, d\phi, \quad (5)$$

where  $\psi_{\phi}$ ,  $\psi_{\theta}$  and  $\psi_R$  are the PDFs for  $\phi$ ,  $\theta$  and  $R$ , respectively. Equation (5) considers the contribution of a single inclusion material ( $r=1$ ). This integration is performed by gaussian quadrature, as:

$$\tilde{\mathbf{C}} = \mathbf{C}_0 + \frac{C_1}{4\pi} \sum_{i_{\phi}=0}^{N_{\phi}} \sum_{i_{\theta}=0}^{N_{\theta}} w_{\phi} w_{\theta} \psi_{\phi} \psi_{\theta} \sin(\theta) P(\phi, \theta) \left( \sum_{i_R} w_R \psi_R (\mathbf{C}_1 - \mathbf{C}_0) : \mathbf{A}(R) \right),$$

where  $i_{\phi}$ ,  $i_{\theta}$  and  $i_R$  are the values at which the quadrature is evaluated, and  $w_{\phi}$ ,  $w_{\theta}$  and  $w_R$  are the weights of said quadrature. Note that  $w_{\theta}$  refers to the value for  $w$  evaluated at  $\theta = i_{\theta}\pi/N_{\theta}$ , for  $i_{\theta} = 0, \dots, N_{\theta}$  and so on for all other terms that depend on  $\theta$ ,  $\phi$  and  $R$ , i.e.,  $w$ ,  $\psi$  and  $\mathbf{A}$ . The number of gauss quadrature points required to converge within 0.5% of the final values in  $\tilde{\mathbf{C}}$

were:  $N_\phi = 8$ ,  $N_\theta = 256$  and  $N_R = 64$ . The exact parameters for each distribution are given in Appendix A.

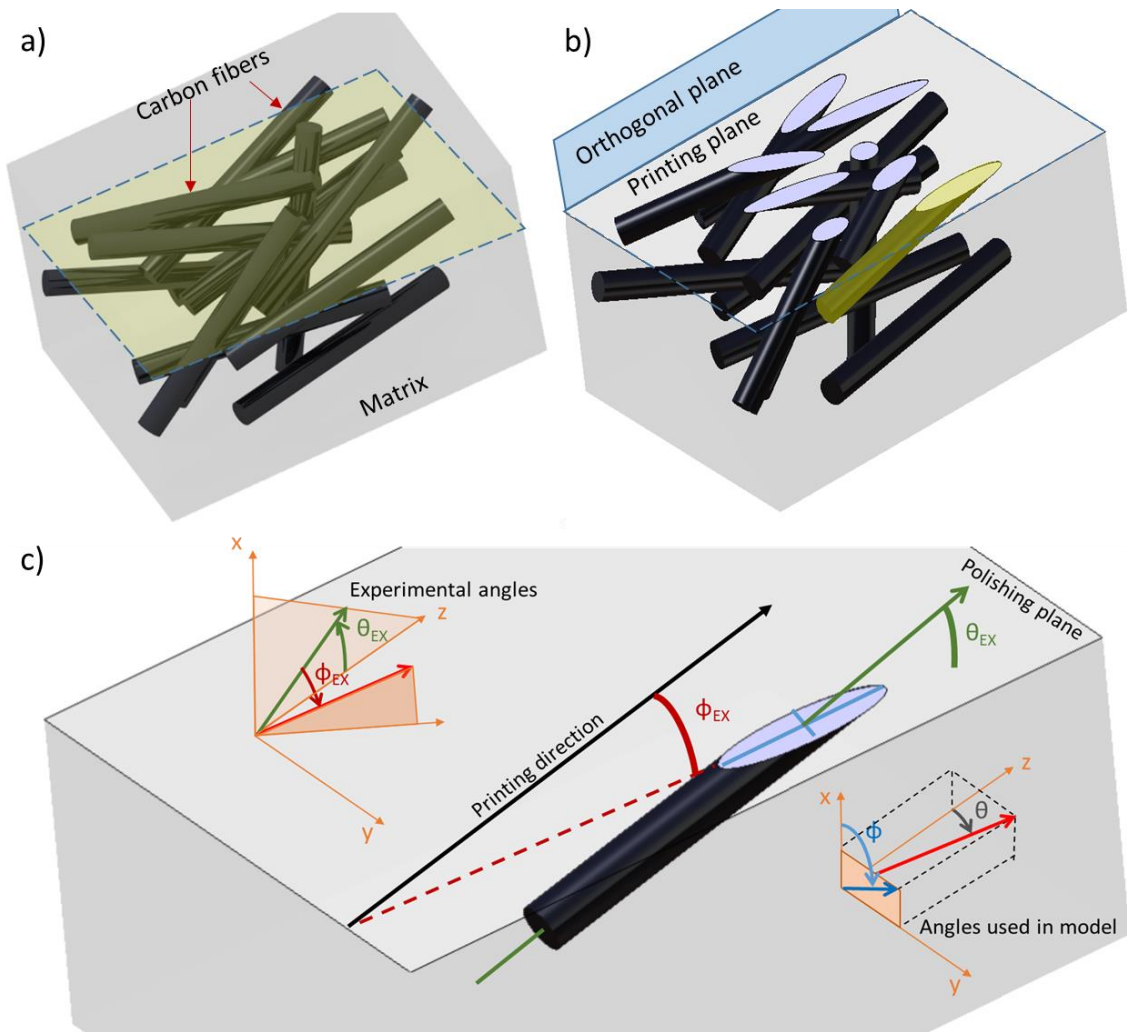


Figure 5.1—Schematic explaining the different parameters for the calculation of the angular difference between carbon fibers and the printing direction. a) Schematic of polyamide matrix-embedded fibers before polishing. The polishing plane, in transparent yellow, is parallel to the printing plane. b) Schematic of a polished printed composite. The intersection of the polishing plane and a cylindrical fiber is an ellipse c) View of a single embedded fiber, and how the angles are measured on SEM images. The out-of-plane angle  $\phi_{EX}$  is the angle between the fiber and the polishing plane.  $L$  is the semi-major axis of apparent ellipse;  $D$  is the semi-minor axis of apparent



ellipse and diameter of the fiber and  $\theta_{EX}$  is the In—plane angular variation between the fiber and the printing direction. (Extrinsic Euler angle convention)

## 5.4 Results and discussion

### 5.4.1 Effect of short fiber reinforcement on tensile modulus and strength

#### 5.4.1.1 Microstructural observations: Sizing, fiber orientation and aspect ratio

Figure 5.2.a shows a SEM micrograph of a pristine CCF that went through Energy-Dispersive X-ray spectroscopy (EDX), focused in the highlighted region. Figure 5.2.b shows the EDX spectrum extracted from the sizing agent observed on the carbon fiber. The spectrum reveals the presence of silicon and sodium, suggesting the use of a silane coupling agent, a type of sizing that has been reported as efficient on polyamide matrices [138, 139].

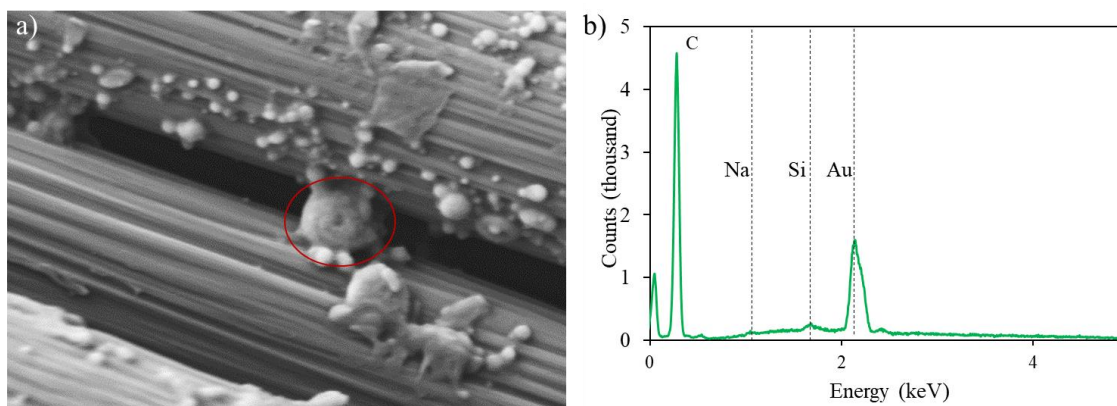


Figure 5.2—Characterization of the sizing a) SEM micrograph of pristine CCFs with its sizing identified by a red circle b) EDX spectrum of the highlighted region of subfigure a). The identified sizing agent found on the fiber’s surface contains silicon and sodium, suggesting the presence of silane coupling agent.

Figure 5.3.a and b show SEM micrographs of a CCF-reinforced printed specimen taken along and perpendicular to the printing direction, respectively. They both show the presence of white spots whose chemical composition corresponds to that of the assumed sizing agent, determined with the EDX. These spots are not visible in Figure 5.3.c and d that show the micrograph of MCF reinforced specimen. These observations suggest that due to the heat generated during the mixing

process, the sizing surrounded the CCFs and blended into the matrix. The figure also shows that the sizing agent is seemingly responsible for ensuring a proper adhesion between the matrix and CCF, whereas some empty space exists at the interface between the matrix and the MCF when no sizing agent is present, as observed in Figure 5.3.c and d.

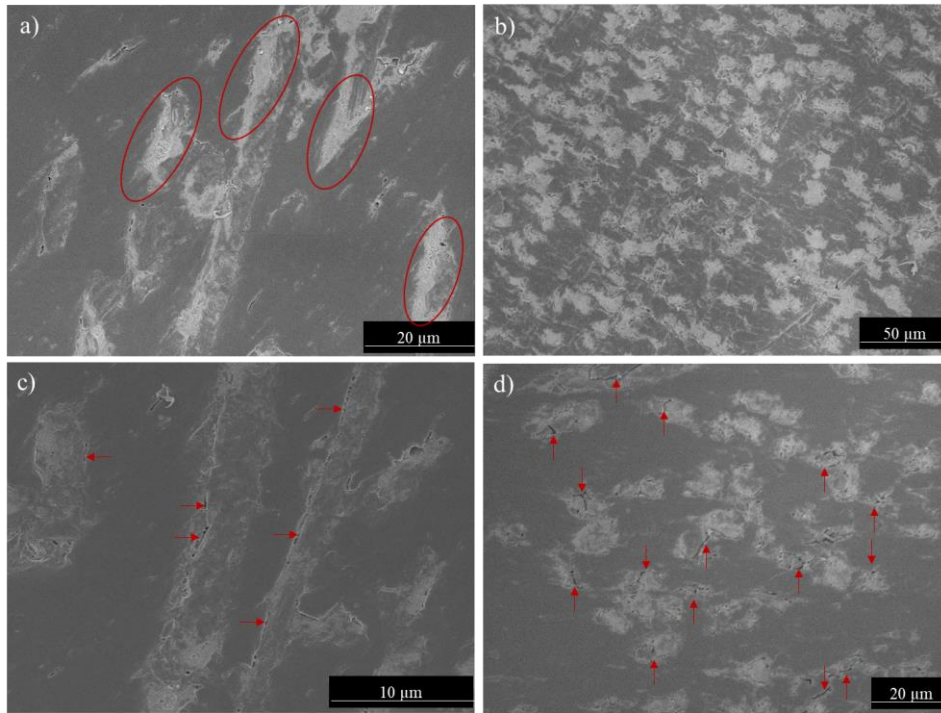


Figure 5.3—SEM micrographs of polished printed reinforced PA samples: a) CCF-reinforced specimen along the printing direction (high magnification) b) CCF-reinforced specimen orthogonal to the printing direction c) MCF-reinforced specimen along the printing direction d). MCF-reinforced specimen orthogonal to the printing direction. These micrographs show the alignment of carbon fibers in the printing direction (a and c) and the spread of sizing along the fiber/matrix interface for the CCF (circled in a) and the cracks at the fiber/matrix interface (marked with red arrows in c and d).

Figure 5.4.a, b and c show the distribution of the aspect ratio and the orientation of the fibers for the composites made of MCF and CCF in histogram form. Figure 5.4.a shows that there is no preferential alignment in the plane normal to the printing direction (azimuthal angle  $\phi$  has a uniform distribution) and Figure 5.4.b suggests that there is a slight difference between the fiber angles distributions for the composites made of MCF and CCF for the elevation angle  $\theta$ , with means of  $15.0^\circ$  and  $16.8^\circ$  and 75% of the distribution below  $19.5^\circ$  and  $21.3^\circ$  for CCF and MCF-

made composites, respectively. The CCF appears to be more present at low angles ranges since 40 % of the CCF are oriented with an angle below  $11.0^\circ$ , when compared to 33% of the MCF that are oriented at an angle lower than  $11^\circ$ .

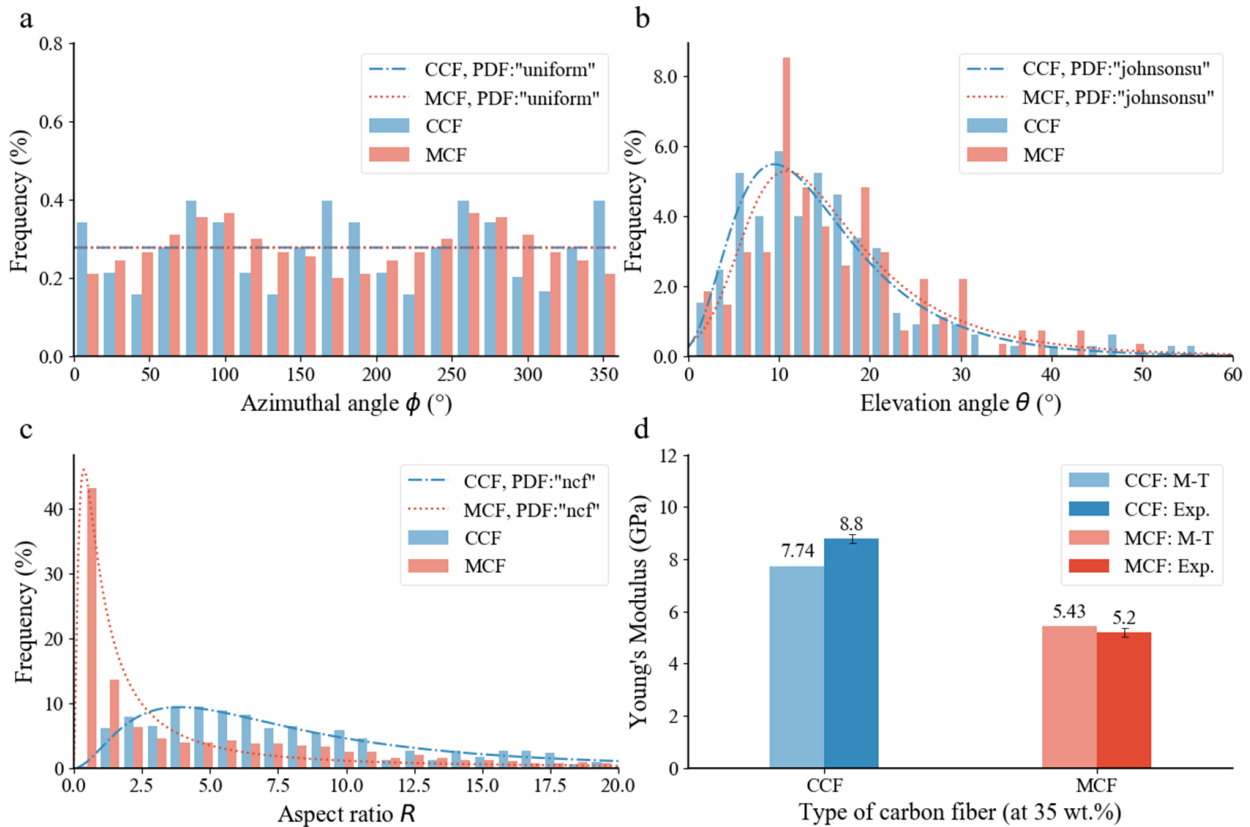


Figure 5.4—Histogram and probability density functions (PDFs) of: a) azimuthal angle  $\phi$  and fitted uniform distribution, (b) elevation angle  $\theta$  and fitted Johnson's SU distribution and (c) aspect ratio  $R$  for CCF and MCF in the printed composites and fitted non-central F distribution. d) Comparison of tested tensile modulus with the Mori-Tanaka-predicted tensile modulus for CCF and MCF printed composites at 35 wt.% concentration. The difference between the experimental and predicted longitudinal tensile modulus is larger for CCF (14%) than for MCF (5%).

Figure 5.4.c shows that the MCF exhibits smaller aspect ratios, with 76% of the MCF population below a ratio of 5, while this ratio is close to 33% in the CCF case. 9% and 34% of the MCF and CCF, respectively, have aspect ratios ranging from 5 and 10. These observations suggest that

CCF have, on average, higher aspect ratios than the MCF. By considering that the composites made of CCF have their fibers more closely oriented to the printing directions than the composites made of MCF, it is expected that the resulting axial stiffness of the composites made of CCF will be greater than that of the composites made of MCF. Moreover, since CCF have higher aspect ratios, these fibers are more prone to shear-induced alignment in the molten state of the matrix [140], which could explain the measured orientation distributions of CCF and MCF.

When undergoing mixing with a polymer, the chopped carbon fibers length is significantly reduced from 6 mm (aspect ratio of ~833) to lengths corresponding to aspect ratios ranging from 1 to 20. The reason for that stems from the high shear stresses occurring inside the twin screw extruder necessary for the mixing. These observations make the control of the size of fibers inside the matrix a critical condition to master manufacturing of high performance printed thermoplastic composites. Future blends should focus on achieving longer lengths to allow higher moduli and UTS.

Additional observation on the matrix shows that the material porosity, excluding the 3D printing-related porosity, was measured to be 0.6% for the CCF-reinforced specimens while being around 0.1% in the case of MCF specimens, suggesting a negligible impact of the porosity on the mechanical properties, which has been omitted in the homogenization model.

#### **5.4.1.2 Fiber weight percent**

Figure 5 shows the average strain-stress responses for L oriented MCF and CCF reinforced specimens, as well as the neat resin-normalized tensile modulus and ultimate tensile strength (UTS), with respect to the mass fraction of carbon fiber and its type. The maximal elongation at break of neat resin specimens is much higher than for all the composites (25% for neat resin, when compared to 3 to 8% and 3 to 4% for MCF and CCF-reinforced specimens, respectively). However, the composite specimens exhibit significantly higher tensile modulus and strength, with increases of up to 5.5 times the original value, from 1.6 GPa (standard deviation of 0.03 GPa) to 8.8 GPa (standard deviation of 0.22 GPa), for tensile modulus and up to 2 times the original value, from 44 MPa (standard deviation of 0.5 MPa) to 89 MPa (standard deviation of 4.2 MPa), for the UTS of 35 wt.% CCF-reinforced specimens. There is a clear correlation between the increase in carbon fiber loading and the increase in tensile modulus and UTS. This reinforcement phenomenon is a typical effect of carbon fiber addition, as supported by

micromechanics theories [10]. Also, there is a tensile modulus increase to 4.3 times and UTS increase to 1.8 times the original values for 20 wt.% CCF-reinforced composites, when compared to 3.5 times and 1.38 times for tensile modulus and UTS, respectively, for 40 wt.% MCF-reinforced. These observations suggest that a 20 wt.% CCF-reinforced sample shows a higher increase of properties as that observed for the 40 wt.% MCF-reinforced composites. Overall, CCF-reinforced printed composites performed better than their milled counterparts, even though both carbon fiber types were provided by the same manufacturer and were made from the same carbon material with the same mechanical properties. The discrepancies in properties between MCF and CCF-reinforced printed composites could be due to different factors, but the importance of the effect of the sizing on the mechanical properties cannot be confirmed without an analysis accounting the composite microstructure. But since orientation and lengths distribution are both different for CCF and MCF, ascertaining the effect of sizing alone would require another round of testing.

It should be noted that such level of increase in modulus and UTS in FFF printed composites is consistent with data available in the literature, such as in the case of ABS with carbon fiber reinforcement [24]: the tensile modulus and strength of an ABS composite has seen a six-fold and two-fold increase, respectively, at a 30wt% loading of carbon fiber.

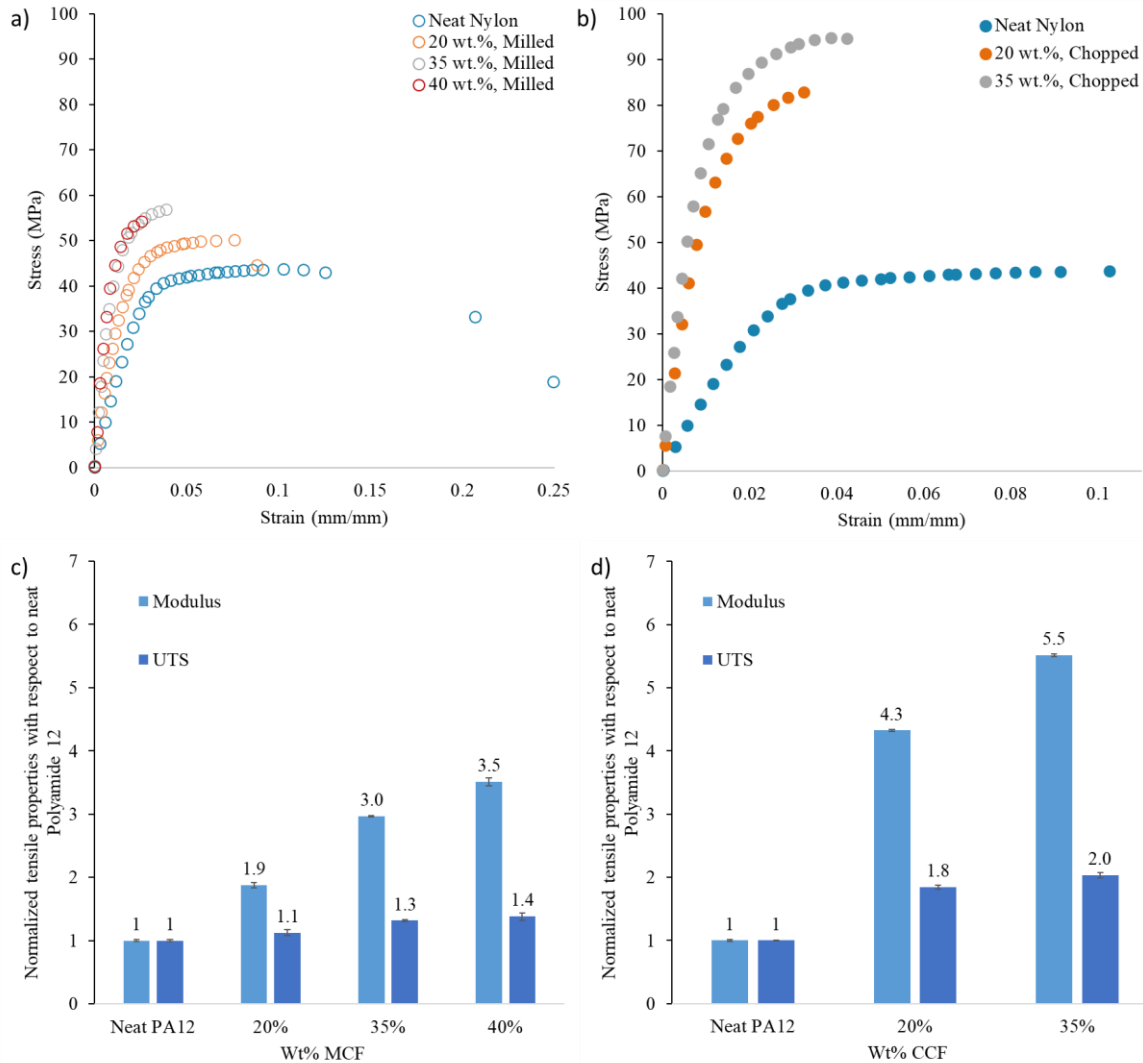


Figure 5.5—Mechanical properties of reinforced PA with respect of type and weight concentration of carbon fiber a-b) Average stress-strain curve responses for L specimens with respect to type and weight percentage of carbon fiber: a) MCF and b) CCF. c-d) Normalized mechanical properties in L specimen with respect to type and weight percentage of reinforcement: c) MCF and d) CCF. The addition of carbon fibers improves the strength and the tensile modulus at the expense of elongation at failure, with the CCF being more efficient than the MCF: at 35wt%, CCF specimens have a modulus and UTS 5.5 times and 2 times that of the neat PA12, respectively, while MCF have 3 times and 1.3 times the values of the neat polymer.

### 5.4.1.3 Mori-Tanaka prediction and sizing effect on mechanical properties

Figure 5.4.d shows Mori-Tanaka (MT) Young's modulus prediction for CCF and MCF-reinforced composites for weight fraction of 35 % (equal to a volume fraction of 23.1% for 1.81 density) using the measured data on fiber aspect ratio  $R$  and orientation  $\phi$  and  $\theta$ , assuming an ideal interface between matrix-fiber. The MT model also relies on the manufacturer-provided carbon fiber modulus of 242 GPa. In addition, the transverse modulus as well as the two Poisson's ratios and the shear modulus required to construct the transversely isotropic  $C_1$  tensor of the carbon fiber are 24.8 GPa, 0.256, 0.3 and 27.3 GPa respectively, as reported by Miyagawa et al, [141]. The average measured tensile modulus for CCF-reinforced specimen in the L configuration is 8.8 GPa (standard deviation of 0.22 GPa) and the MT simulation predicts a module of 7.74 GPa. This represent a difference of 14%, while in the case of the MCF, the measured tensile modulus is 5.2 GPa (standard deviation of 0.089 GPa) and the simulated is 5.45 GPa, representing a smaller difference of 5%. In the ideal case of continuous (infinite) and perfectly aligned reinforcements, the Mori-Tanaka method is expected to converge on the lower Hashin-Shtrikman bound of the actual value. Since inclusions here are not continuous nor aligned, it is expected that the result of the Mori-Tanaka method will be even lower for this case. Since both aspect ratio and orientation distributions are accounted for in the same manner for CCF and MCF composites, we assume that the fact that the predicted tensile modulus is higher rather than lower than the measured value for MCF-reinforced specimens can be attributed to the absence of sizing for this type of composite. If the lack of sizing reduces the composite the experimentally measured stiffness with respect to that predicted by the homogenization model, the measured value for the tensile modulus could be lower than the Mori-Tanaka estimate. In the presented case, it shows that this silicon and sodium-based sizing is beneficial to the mechanical properties when used in a polyamide matrix, compared with using no sizing. Mori-Tanaka homogenization provides lower bounds for mechanical effective properties. As such, having elastic properties below that lower bound could be an indicator of an imperfect adhesion, granted that all possible factors are accounted for (i.e., angular and aspect ratio distributions). Experimentally measuring elastic properties slightly higher than those predicted by the Mori-Tanaka model does not imply a better adhesion since the Mori-Tanaka provides a lower bound estimate. According to our knowledge, our analysis is the first study considering the real distribution of fiber orientation and aspect ratio of short-fiber composites printed by FFF.

### 5.4.2 Effect of environmental printing temperature

Figure 5.6 shows the evolution of the a) Tensile modulus and b) UTS in specimens printed along the L and W directions as a function of the environmental temperature, for a 35 wt.% MCF-reinforced PA12. For specimens printed along the L and W directions, a noticeable increase in properties is seen between 22°C (room temperature) and 35°C, with increases to 1.36 times and 1.68 times for tensile modulus and UTS, respectively, when compared to the values measured on specimen printed in an environment at 22°C, for the W specimen. The properties improved further as the temperature was increased, but somewhat more slowly: at 65°C for the specimens printed in the W direction, tensile modulus increased to 1.41 times the original tensile modulus value (i.e., from 2.2 GPa (standard deviation of 0.03 GPa) to 3.1 GPa (standard deviation of 0.25 GPa)) and UTS 1.83 times the original UTS value (i.e., 24 MPa (standard deviation of 0.6 MPa) to 44 MPa (standard deviation of 4 MPa)). This is the most significant improvement observed. Specimens printed in the L direction exhibited lower benefits when using a heated environment at 65°C compared to room temperature, with increases to 1.1 times and 1.3 times for tensile modulus (from  $5.1 \pm 0.31$  to  $5.6 \pm 0.2$  GPa) and UTS (from  $45.9 \pm 4$  to  $59.7 \pm 0.6$  MPa), respectively. While it can be observed that the higher the environmental temperature the higher the tensile modulus and strength, most of the increase in properties is reached for a printing environment of 35°C. While the setup did not allow to go at higher environmental temperature, the increase in properties should be less noticeable until reaching the vitreous transition temperature, around 80°C. Such results are corroborated by findings in the literature [51], where higher ultimate tensile strength is correlated to higher printing environmental temperature. It should be noted, however, that the literature is scarce regarding the bonding mechanisms involved in FFF.

Figure 5.6.c is a SEM image of a typical break surface of 3D printed specimen, with the cross-section perpendicular to the filament orientation. The figure shows that there is significant delamination for 3D printed specimen between filaments, which is a distinct feature for breaking surface of this kind of material. SEM observations were carried out on different sections, as detailed in the schematic in the appendix, to observe the delamination along the specimen's length. Figures 6.d and 6.e show sections of a 35 wt.% CCF-reinforced polyamide specimen printed in the L direction at room temperature labeled "far" (around 25 mm from the break plane) and "close" (around 15 mm from the break plane). Assuming there is no damage occurring at the



grips, observation of the filament interfaces at different places can inform about the amount of delamination occurring at the specimen breaking. The SEM micrographs show a more accentuated delamination in the cross section labeled “far”, attesting the progressive delamination and filament debonding expected from such a structure. Figures 6.f and 6.g show the same sections but in a specimen printed at 65°C. These sections differentiate themselves from those for the room-temperature printed specimens as showing little to no debonding between filaments. While the loading at break was superior for the specimen printed at 65°C, the filaments did not delaminate as much as in the case of the room-temperature printed specimen, which suggests a stronger interfacial adhesion between filaments for the former case.

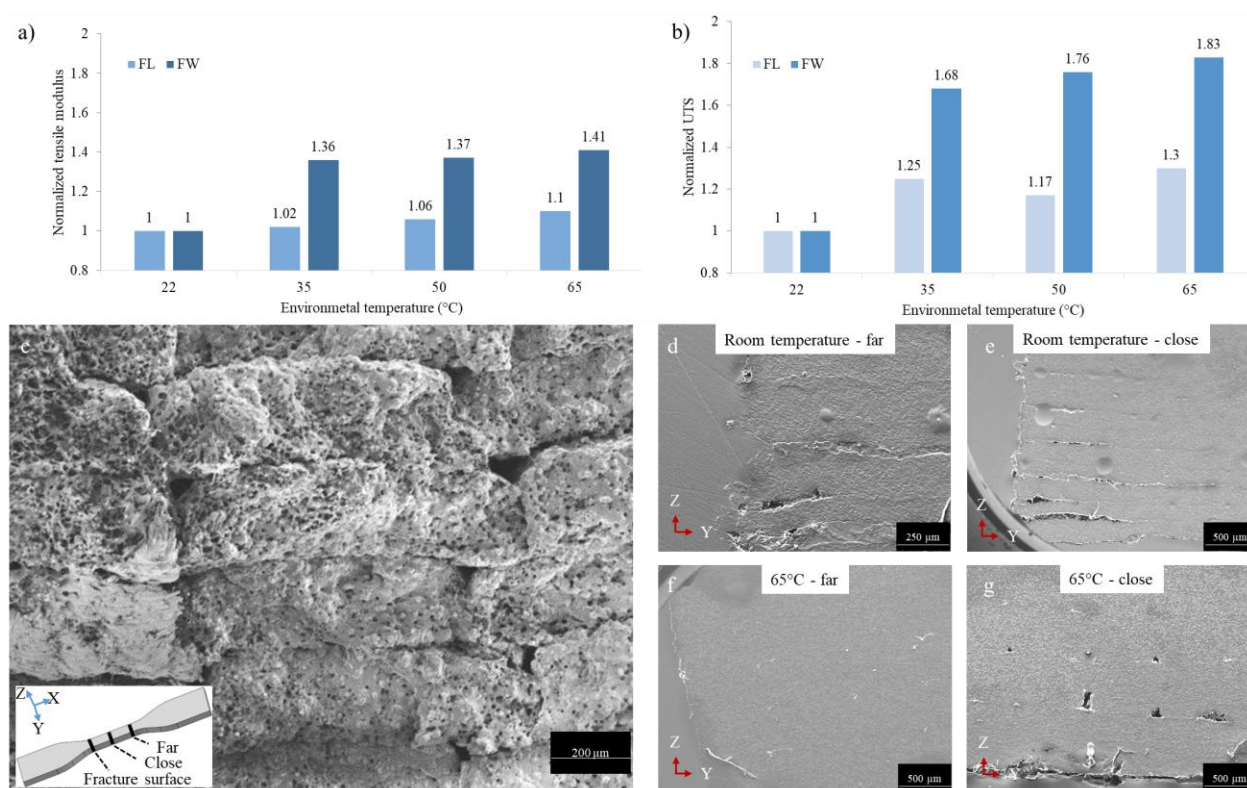


Figure 5.6—Effect of the environmental printing temperature a) Normalized tensile modulus and (b) ultimate tensile strength in L and W specimen with 35 wt.% MCF according to environmental temperature. c) SEM micrographs of the fracture surface of a sample printed at room temperature with an enclosed schematic for the micrograph’s placement. A single filament is highlighted with a dashed rectangle d-e) SEM micrographs of a room-temperature printed sample in different sections along the loading direction (d) far and (e) close to the fracture surface. f-g) SEM

micrographs of a sample printed at 65°C in different sections along the loading direction (f) far and (g) close to the fracture surface.

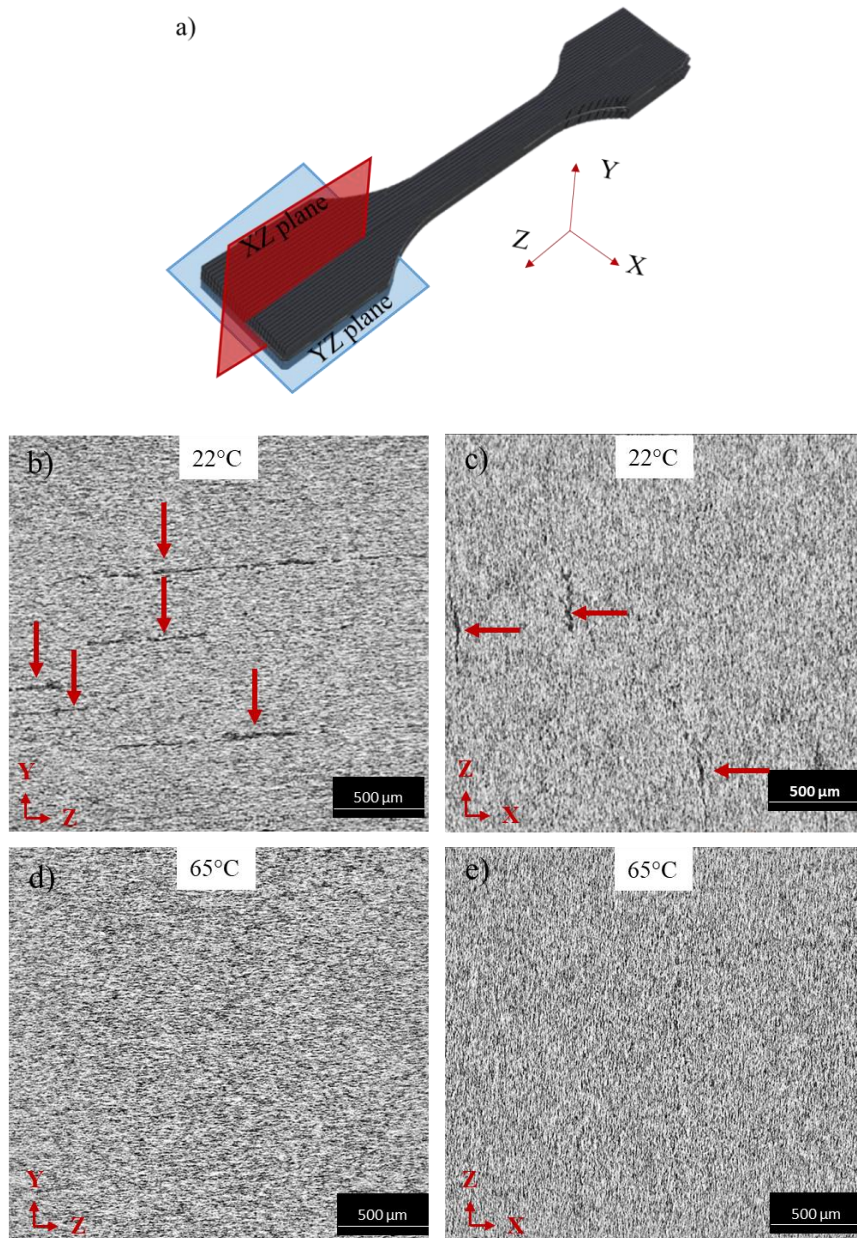


Figure 5.7—Plane orientation and images of CT scan of CCF-reinforced printed specimens for interlayer observation. a) Schematic of the planes of the CT scans for the images. b-e) Scans of room temperature printed specimen in b) YZ plane and c) XZ plane and specimen printed at 65°C in d) YZ plane and e) XZ plane

CT-scan observations were carried out on CCF-reinforced specimens to visualize the bonding between filaments in pristine specimens. Figure 5.7.a shows the two different planes of interest, where the *XZ* plane shows the state of filament through different layers while the *YZ* plane shows the state inside a single layer. In the *XZ* plane scan, a small pore between the layers is observable in the room-temperature case (Figure 5.7.b) while porosity could not be detected in the specimen printed at 65°C. The same observations can be made in the *YZ* plane. The process-related porosity has a strong impact on the mechanical properties of 3D printed samples, and lowering the porosity has a stronger effect on the direction orthogonal to the printing direction, as shown in the mechanical test results. The strength in the direction orthogonal to the filament direction is significantly influenced by the repetitive placement of inter-filament interfaces in the trajectory of the loading.

Because of the heated environment, the deposited layer stays at a temperature closer the glass transition temperature, allowing for a better bonding with the next layer, through molecular diffusion. As molten material is added on top of the previous layer, there is local increase of temperature at the interface. At a higher environmental temperature, the material at the interface goes up more easily to the melting point, thus creating a stronger interface. 3D printer apparatus with a heated environment are marketed for high temperature matrices such as PEI or PEEK, but a heated environment is shown here to have positive impact on mechanical properties of other grades of polymers as well.

## 5.5 Conclusion

This study showed that the addition of carbon fibers into a PA12 matrix improves both its stiffness and strength, at the expense of ductility. The type of carbon fibers (i.e., milled or chopped) has a sizable effect on mechanical properties as shown by comparing the different composites and using the predictions of the Mori-Tanaka homogenization model. We report up to a seven-fold increase in tensile modulus (up to 8.8 GPa) and a two-fold increase of strength (up to 90 MPa) at a 35 wt.% concentration using chopped carbon fibers with sizing. These results put this material among the strongest and stiffest printed short fiber composite, as seen in the benchmark published by Dickson et al. [97]. The study also showed the benefits of using a controlled environmental temperature during printing, mostly on the transverse samples with two-fold increase of the strength. Microscopic observation showed that the effect of heating

mainly affects the quality of the bonding between filaments, with samples printed at higher temperature having less porosity and are less prone to delamination during mechanical loading, when compared to the samples printed at room temperature.

## **CHAPITRE 6    ARTICLE 2: ADDITIVE MANUFACTURING AND CHARACTERIZATION OF HIGH TEMPERATURE THERMOPLASTIC BLENDS FOR POTENTIAL AEROSPACE APPLICATIONS**

Yahya Abderrafai, Audrey Diouf-Lewis, Facundo Sosa-Rey, Rouhollah D. Farahani, Nicola Piccirelli, Martin Lévesque and Daniel Therriault

Publié dans Composites Science and Technology en novembre 2022.

### **6.1 Abstract**

Here, we study the thermomechanical and microstructural properties of a carbon fiber (CF)-reinforced blend of poly ether ether ketone (PEEK) and polyether imide (PEI) used in the Fused Filament Fabrication (FFF) additive manufacturing (AM) process. The reinforced PEEK/PEI blend material was prepared by melt mixing in an extruder and used as filament feedstock for FFF printing and for the injection molding of test specimens for comparison purposes. The effect of the manufacturing process, CF reinforcement and mechanical testing temperature were investigated through mechanical tensile testing and microstructural analysis. Reinforced specimens printed in longitudinal direction demonstrated the highest modulus, 17.9 GPa, which was slightly more than the value of 16.9 GPa obtained for the injected specimens. The measured modulus was mostly constant up to 120°C, while the ultimate tensile stress (UTS) showed an important drop from 129 MPa at 120°C to 77.3 MPa at room temperature. Micro-tomography was executed, depicting porosity, carbon fiber length and orientation, for deeper understanding of the material microstructure and their effect on the mechanical performance. The microstructural analysis revealed that the porosity of the blend is ~4%, the maximum fiber length is ~600  $\mu\text{m}$ , and the CFs are mainly aligned along the printing direction. According to our experimental

measurements, our composite blend material shows a very strong potential for the aerospace sector, even for operating temperatures up to 120°C.

**Keywords:** Additive manufacturing, Fused Filament Fabrication, Thermomechanical properties, High temperature composite materials, Thermoplastic blends.

## 6.2 Introduction

Fused Filament Fabrication (FFF) has been studied by many authors since it is an Additive Manufacturing (AM) method able to efficiently print thermoplastic polymer-matrix composites [142]. FFF produces parts by the layer-by-layer addition of an extruded filament made of melted thermoplastic polymers or their associated reinforced composites (e.g., short or long fiber reinforced). The cost of use of FFF makes it particularly suitable for small series fabrication, as it is the case for some parts found in airplanes [2, 3]. FFF is also adapted to produce geometrically complex parts without the need for expensive tooling or assembly [142]. Thermoplastic composites can also be recycled through melting for several cycles [143] for a better sustainability. Most FFF hardware and software solutions are open source, which can be customized based on the user's needs and can provide them a lower entry cost for technology adoption [144]. However, FFF polymeric printed parts shows relatively weak mechanical properties, often coming from the limited properties of the matrices (e.g., modulus, strength, maximal temperature of use) [142] and the poor adherence of filaments to each other [124, 145], leading to relatively low elongation and strength at break. Recent developments in FFF 3D printing hardware and the addition of environmental temperature control have led to the possible use of high-performance thermoplastics such as Polyether Ether Ketone (PEEK) and Polyetherimide (PEI) [142, 146] and their composites.

PEEK is a semi-crystalline high temperature thermoplastic with mechanical properties that can hold up in temperatures up to 150°C in most grades [147-149]. PEEK is used in different sectors thanks to its relatively high modulus and impact strength: some grades exhibit a 4 GPa modulus and 100 MPa strength [149]. However, this material is relatively expensive and represents a challenge to process [148]. PEI is an amorphous high temperature thermoplastic that exhibits lower mechanical properties (with ~3 GPa for the modulus) and higher glass transition temperature,  $T_g$  (~217°C), at a lower price [149], when compared to PEEK. PEEK and PEI are used in a wide range of products, from consumer grade to demanding industrial applications requiring high heat resistance and chemical resistance such as those found in the aerospace and chemical industries [149].

Both of these polymers are highly sought after in FFF printing because of their properties and potential applications [149]. They are now available as FFF feedstock in both neat and reinforced forms [149], mainly using short fibers at a weight concentration around 10%. Several studies demonstrated the possible blending of these two resins as they are miscible, leading to a matrix with high mechanical properties (up to 3.5 GPa modulus) and a  $T_g$  in between that of the two components [149-152]. In addition, the PEEK-PEI blends typically have a lower viscosity than neat PEEK, which improves its processability when mixing the blend with reinforcements such as short carbon fibers [149-153]. Several works have reported increased stiffness and strength with the addition of short carbon fibers into PEEK [44, 142, 149, 154] or PEI [142, 146]. Our team has recently developed high-performance thermoplastic composite formulations for FFF using a blend of PEEK and PEI as the matrix and carbon fibers as reinforcements [153], with a tensile modulus of 13 GPa and good printability of complex parts with low manufacturing defects.

This work focuses on the development and the thermomechanical and microstructural characterization of a CF-reinforced PEEK/PEI blend feedstock for additive manufacturing using the FFF process. The experimental methods outline the mixing, manufacturing, and characterization methods of neat and reinforced blends. It is followed by detailed tomographic imaging analysis and Young's modulus and tensile strength measurements at room temperature and at 120°C. There is also a performance comparison between 3D printed and injected specimens. This work evaluates the advantages and limitations for this blend feedstock as a material for potential structural applications such as engine fan case components operating at temperature up to 120°C.

## 6.3 Materials and methods

### 6.3.1 Materials and composite preparation

Pellets of PEEK polymer grade Victrex 90G were purchased from Victrex (UK) and PEI pellets with the commercial name of Ultem™ 1010 were procured from Sabic (Saudi Arabia). Chopped carbon fibers Type 83 were purchased from Zoltek (USA). The main characteristics of these materials are listed in Table 6.1.

Table 6.1 — Materials and their properties used in the composite design. Values adapted from [155-157]

<b>Polymer</b>	<b>Type</b>	<b>Modulus (GPa)</b>	
<b>Victrex® PEEK 90G</b>	PEEK	4,10	
<b>Ultem™ 1010</b>	PEI	3.58	
<b>Carbon fiber</b>	<b>Type</b>	<b>Nominal</b>	<b>Modulus (GPa)</b>



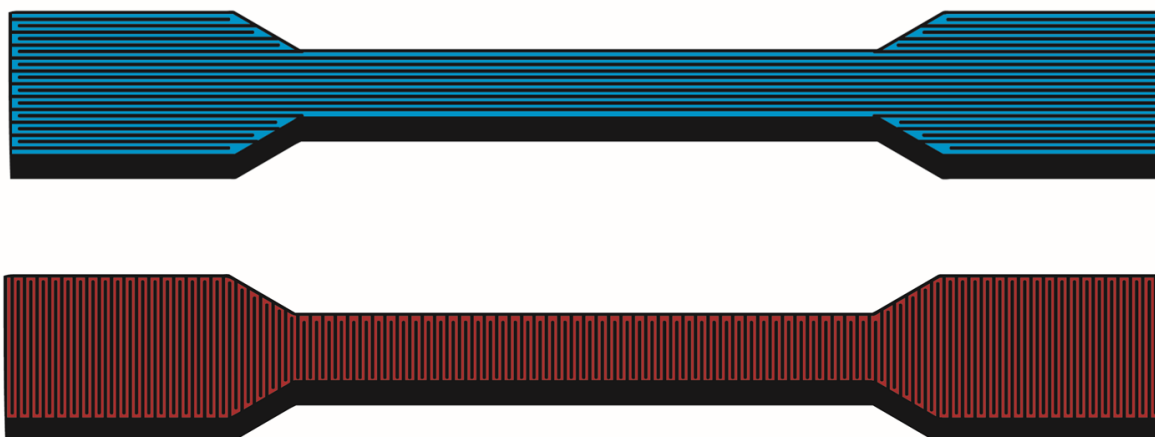
<b>Length*Diameter</b>			
Zoltek™ PX35	Type 83 for high temperature thermoplastics. Sizing content: 1.5% +/- 0.5%	6 mm*7.2 μm	252

Out of the different formulations possible [153], the focus has been set on two formulations in this study. The neat blend (NB) and reinforced blend (RB) are based on a matrix with a PEEK/PEI ratio of 4/1. RB includes CF reinforcement at 30 wt.%. Composite compounding was carried out on a Bühler 20 mm co-rotating twin-screw extruder (Bühler Canada, Canada) having a length to diameter ratio of 40. The polymers were dried before extrusion as per manufacturers technical data sheets. The flow rate was set to 2 kg/h and the screw rotating speed at 100 RPM. The melt temperature was maintained constant at 400°C all along the extrusion line. The configuration of the screws used in the extrusion process was chosen to achieve a uniform dispersion and distribution of the carbon fibers in the polymer melt and to avoid fiber breakage. The filaments were cut into pellets using a pelletizer at the end of the extrusion line. The resulting composite pellets were first dried in an oven for 3h at a temperature of 150°C and then reused for making filaments with a diameter of  $1.75 \pm 0.05$  mm, i.e., the standard diameter required for our FFF 3D printers. The filaments were produced using a Brabender extrusion line (Brabender Technologie GMBH & CO, Duisburg, Germany) at an extrusion temperature of 400°C and a speed of 20 RPM. The diameters of the extruded filaments were continuously monitored to achieve uniform size and circularity using a Zumbach ODAC 18 XYJ-1 device (Zumbach Electronics Corporation, USA).

### 6.3.2 Additive Manufacturing

Additive manufacturing was performed using an AON-M2 3D printer (AON3D, Canada). The AON-M2 is a cartesian 3D printer with a PEI-sheet covered heated bed that moves vertically and tool heads moving horizontally, as well as a closed heated enclosure. CAD models were sliced using the software Simplify3D (Simplify3D, USA) to produce the G-Code printing instructions. ASTM D638 Type I tensile testing specimens were printed at a 0.2 mm-thick layer height, with no shell and a 100% infill, at a speed of 30 mm/s using a nickel-plated, WS2 coated steel alloy nozzle, Volcano Nozzle X, of 0.6 mm diameter from E3D (UK). A raft was first printed to facilitate adhesion to the bed and removal. The hot end, bed and environmental temperature were set at 420°C, 200°C and 120°C, respectively. Extruded filaments through the 3D printer's printing head were produced, prior to additive manufacturing of tensile specimens, for microscopic characterization.

The tensile specimens were printed on the flat face for mechanical testing. The patterns were unidirectional with the printing direction being along the length or the width of the specimen. The thickness of the printed specimens was of 3.6 mm, accounting for 16 layers at 0.2 mm and two sacrificial layers that were sanded off before testing. Supplementary 6.1 shows the printing direction on both types of specimens for visualization. The tensile specimens were then annealed in an oven at 150°C for 3 hours.



Supplementary 6.1—Schematic of the printing direction for tensile testing specimens. Blue specimen has filament aligned in the testing direction (on its length), while the red one has filament printed in a direction transverse to the testing direction (on its width). Both are printed flat.

### 6.3.3 Injection Molding

The compounded NB and RB pellets were dried and then injection molded using a 34-ton Boy injection molding press (BOY Machines, Inc., Exton, PA, USA). The injection barrel and mold temperatures were adapted to the melting temperatures of PEEK and PEI polymer matrices (i.e., the temperatures recommended in the technical datasheets by the manufacturers of two polymers) at 365°C and 175°C, respectively. Specimens were molded according to ASTM D638 Type I for tensile testing. Injection sprues are situated at the end part of the specimen for a material flow going in the loading direction of the tensile specimen.

### 6.3.4 Mechanical Characterization

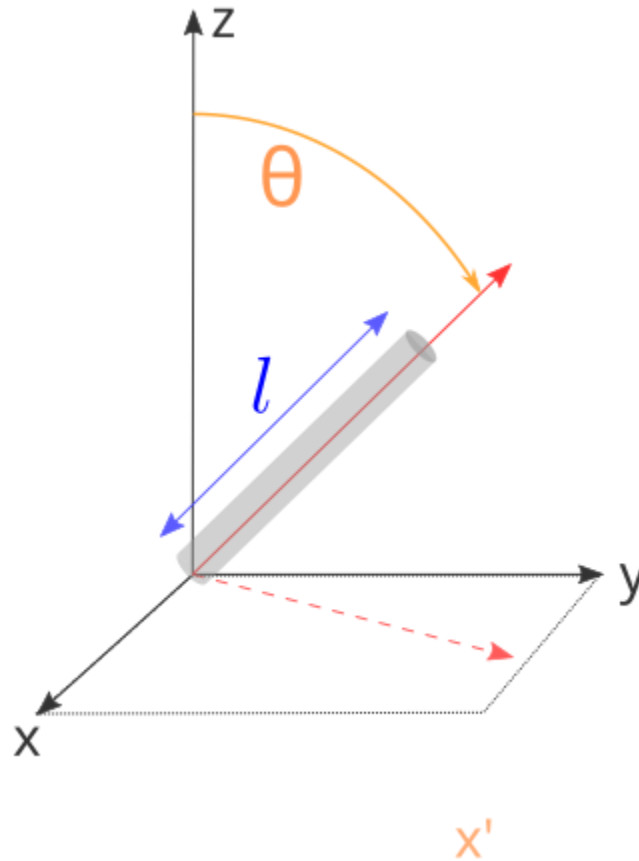
Tensile tests were performed in accordance with the ASTM D638 standard at room temperature and at 120°C using an Insight electromechanical universal machine from MTS (USA), which is equipped with an LBO-series Medium Range Laboratory Oven from Thermcraft (USA) and a 50

kN load cell. An Epsilon 3560-BIA-050M-005-HT2 high temperature-graded extensometer from Epsilon technology Corp (USA) was used for elongation acquisition. The extensometer data was monitored to determine when its thermal drifts are stabilized before initiating the test at a displacement rate of 3.75 mm/min.

### **6.3.5 Microscopic Characterization**

Pristine and mechanically tested 3D printed specimens were cut with a Buehler Isomet low speed cutter (USA) at different locations before micro-tomography ( $\mu$ -CT) scanning. The  $\mu$ -CT scans were performed with a Zeiss Xradia 520 Versa (Zeiss, Germany) machine. Two different sets of specimens were scanned: single printed filaments with a diameter of 0.6 mm were scanned at a resolution of 0.7  $\mu$ m while printed and cut unidirectional tensile specimens were scanned at a resolution of 5  $\mu$ m.

Segmentation of the filament images was performed using OpenFiberSeg [158], a custom-developed method and program. The sizes and orientations of the different elements identified (i.e., porosity and carbon fibers) were quantified. Fibers cross sections are first detected on a per-slice basis, then tracked across the volume. Once reconstructed, each fiber's length and orientation can be calculated. As shown in Supplementary 6.2 fiber deviation  $\theta$  is defined as the angle between the fiber and the printing direction. All details of the procedure are outlined by Sosa-Rey et al. in [158].



Supplementary 6.2—Schematic showing how the deviation of a fiber with respect to the printing direction is measured. The specimen is cut, and the printing direction is aligned in the referential frame along the scanner's reference frame's z direction.

Segmentation of the tensile specimen scans was done using the image manipulation software Dragonfly (ORS, Canada). Using the grayscale of the scan, three different categories of Regions Of Interest (ROI) were identified manually and labeled: porosity, composite material (including both matrix and fibers in a single ROI) and other unidentified impurities. There were three different types of porosities: the inter-filament porosity stemming from the 3D printing process, the intra-filament porosity coming from the mixing of the material, and the impurity-related porosity (i.e., the porosity between the impurity and the matrix). To separate these different porosities, porosity is fragmented into individual pores as single ROIs. Each porosity volume in

contact with an impurity volume was identified and labeled as an impurity-related porosity. To differentiate between inter-filament and intra-filament porosity, an analysis of the size distribution was performed, and an initial cut-off of 2000 voxels was identified according to initial observations, where intra-filament porosity was below the cut-off, and the inter-filament porosity was above it. The vast majority of pores are small, and the so-called inter-filament pores are reliably much larger. By setting this cut-off, the task of manually classifying the ones above it was greatly reduced. A manual inspection of these ROIs was then executed to identify nonconforming porosities ROIs (those that did not respect the cut-off) and label them accordingly, based on their position in space and shapes.

## **6.4 Results and discussion**

### **6.4.1 Microstructural observations**

Figure 6.1 shows representative images obtained from the tomographic visualization from a section of a reinforced blend single filament, extruded through the printing head. Figure 6.1.a shows a visual representation of the composition of our material. Figure 6.1.b is a 3d rendering of the isolated internal porosity of the material. As it is also reported in the literature [153], the porosity might possibly come from the composite compounding process in the extruder, where trapped air or gases possibly produced by the degradation of materials during the extrusion process, or can be caused by shrinkage on cooling [159]. Figure 6.1.c and Figure 6.1.d are renderings of the length and deviation of the carbon fibers from the printing direction, respectively. While the length can vary from less than 100  $\mu\text{m}$  to more than 600  $\mu\text{m}$ , the deviation is usually contained within a low angle (below  $20^\circ$ ) for the printed specimens. The visualization shows that most fibers are aligned in the printing direction which is represented with a red arrow.

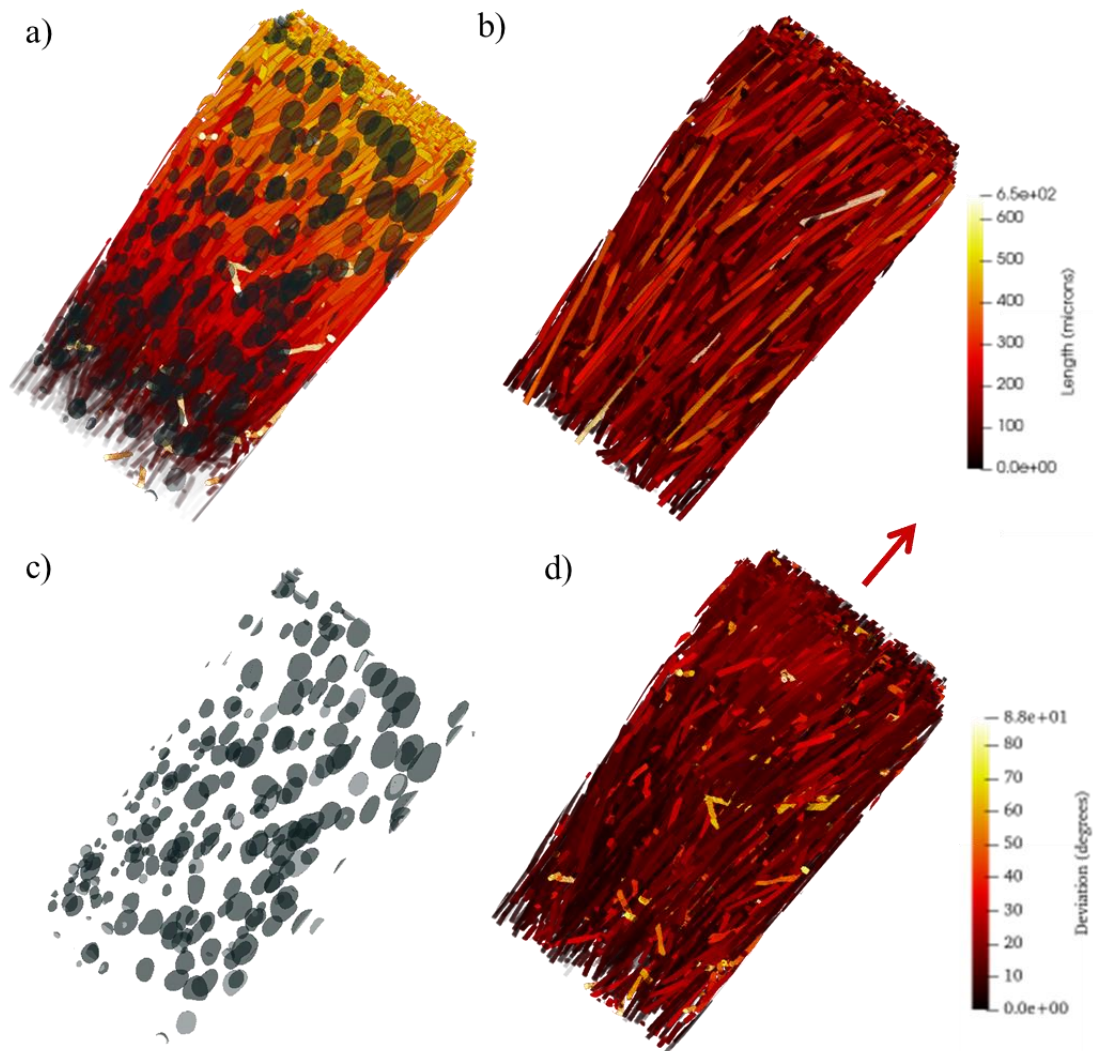


Figure 6.1—Tomographic visualization of a printed RB specimen (0.6 mm diameter nozzle). a) General representation of the fibers and porosity. The fibers are colored arbitrarily for visualization purpose b) Visualization of the fiber length c) Visualization of the intra-filament porosity d) Visualization of the fiber orientation with respect to the extrusion direction, symbolized with the red arrow. The reinforced blend exhibits fibers with a wide array of length as well as a noticeable porosity. Inside a printed filament, fibers are aligned along the direction of the extrusion.

Figure 6.2 shows the fiber lengths and their deviation with respect to the extrusion direction on two different specimens of the same reinforced blend material: a) a 1.75 mm diameter filament produced by filament-making process and b) a 0.6 mm diameter filament extruded from the FFF printing head, therefore showing the length and deviation of carbon fibers before and after printing. Figure 6.2.a and Figure 6.2.b were computed using 13 371 and 23 530 fibers, respectively. Initially, the fibers had a nominal length of 6 mm prior to the mixing and extrusion of the 1.75 mm filament. The average length of fibers inside the 1.75 mm filament is  $44.2 \mu\text{m}$  ( $\pm 0.75$ ), with a median of  $22 \mu\text{m}$ , compared to an average of  $34.7 \mu\text{m}$  ( $\pm 0.46 \mu\text{m}$ ), with a median of  $28.9 \mu\text{m}$ , for the fibers in the filament extruded through the FFF printing head. Over 80% of the fibers in the filament extruded through the FFF nozzle were shorter than  $50 \mu\text{m}$ , while 70% of the fibers were shorter than  $50 \mu\text{m}$  for the 1.75 mm filament. During the extrusion and FFF printing, the length of the fibers is probably decreased because of the shear stress applied, resulting in the presented length distribution.

Figure 6.2 also shows the deviation of the fibers between the fiber's longitudinal axis and the direction of the extrusion, with 40% of the fibers having deviation angles smaller than  $15^\circ$ . When looking at the correlation between the fiber length and orientation, both graphs show that the longer fibers tend to exhibit low deviations: more than 90% of the fibers with a length above  $150 \mu\text{m}$  have a deviation smaller than  $15^\circ$ , while 65% of all fibers show a similar deviation. It has been shown that shear stresses inside the nozzle align the fibers in the extrusion direction [24]. Longer fibers could experience higher shear loading, which might explain their orientation mostly along the extrusion direction.



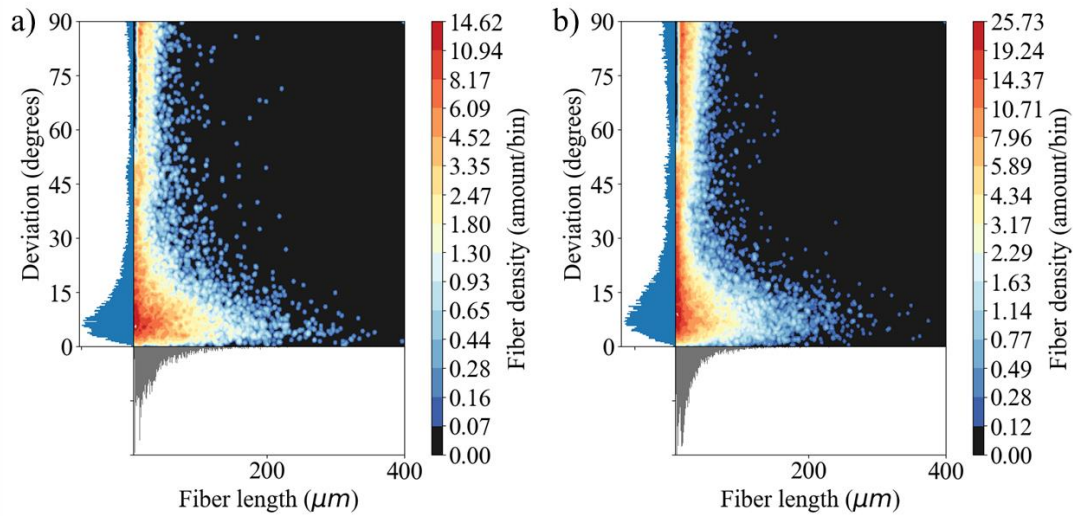


Figure 6.2—Fiber length and deviation distribution of the carbon fiber inside a) a 1.75 mm filament feedstock for FFF printing b) a printed filament of 0.6 mm. A high number of fibers have a low deviation, with a predisposition for longer fibers to have deviation below 15°, showing a clear pattern of orientation of the fiber along the printing direction.

Figure 6.3 shows the distribution of the fiber length with respect to their deviation at three different locations on a pristine injected tensile specimen within the gage length. Location b is at the edge of the gage length, location d in the middle of the gage length and c is between these two locations. Between 25 and 35% of the fibers in these three different locations of the injected specimen have a deviation smaller than 15°, while the same amount of fibers had a deviation of up to 40% in the printed filament. Fibers in an injected specimen are aligned along the direction of the flow, although to a lesser extent than inside a printed specimen using a 0.6 mm nozzle. Approximately 90% of the fibers are shorter than 100  $\mu\text{m}$  for the printed and injected specimens, with an average of 41.6  $\mu\text{m}$  ( $\pm 0.23 \mu\text{m}$ ) for the injected specimens.

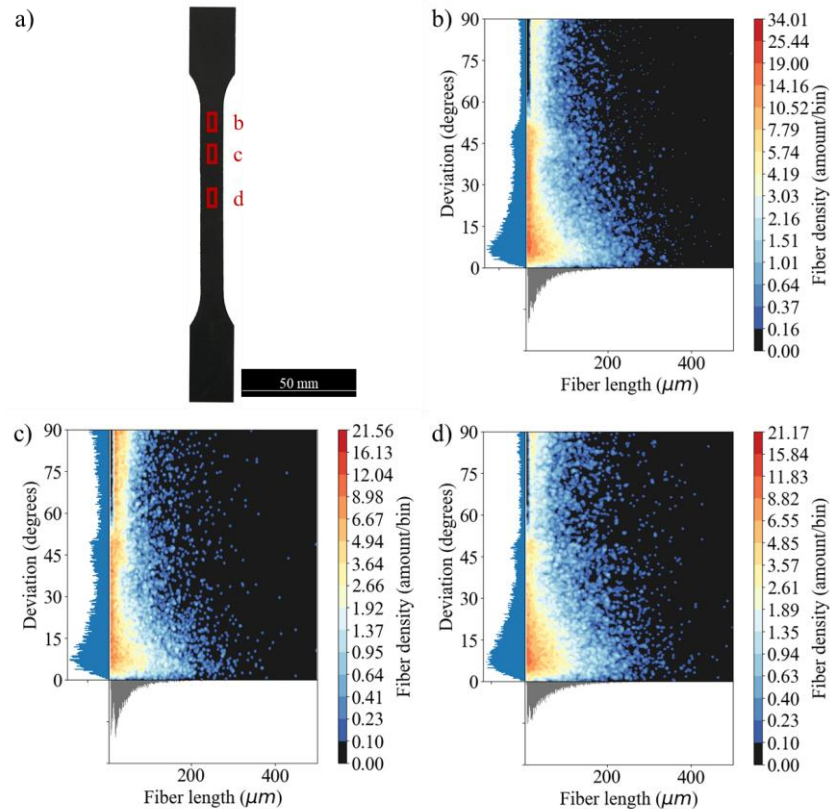


Figure 6.3—Fiber length and deviation distribution of the carbon fiber inside different locations of an injected reinforced blend specimen. Due to the injection entrance at the extremity of the tensile specimen, the fibers are not randomly oriented. There is a preference for low-angle deviations with respect to the loading direction as between 25 to 35% of the fibers have an angle below  $15^\circ$ .

## 6.4.2 Mesostructural observations

Figure 6.4 shows the  $\mu$ -CT images of a longitudinally printed tensile specimen. Figure 6.4.a-c show the different composite porosities, through the layers, across one layer and orthogonal to the printing direction, respectively. Three kinds of porosities can be seen: the inter-filament porosity (marked in green) related to the 3D printing process and the deposition of filament material, the intra-filament porosity (marked in blue) stemming from the mixing process and the

porosity at the interface between the unidentified impurity (bright points) and the matrix (marked in red). The noticeable differences between these types of porosities are their sizes and their proximity to the impurities.

One visible aspect of the inter-filament porosity is its presence on specific locations. It is particularly visible on Figure 4.c that this porosity only appears at the corners of filaments, that is the upper and lower edges of the sides. This observation can be drawn from the fact that the porosities are at locations where they are distanced by distances equal to the layer height (0.2 mm) in the through-the-layers plane and to the layer width (0.7 mm) in the across-a-layer plane. There are otherwise no visible inter-filament porosity, as seen on the cross section image in Figure 6.4.c. Figure 6.4.d and Figure 6.4.e show some measurements of the size of the inter-filament porosity. The length of the porosities on the printing plane are sizeably bigger than across the layers, by a factor of 2. The fact that the porosity is wider on printing plane could be an indication that inter-filament porosity is related to printing filaments next to another, rather than on top of each other. Indeed, the deposition pressure at the tip of the nozzle of FFF printers during extrusion can help improve the layer bonding on the sides of the filament, whereas the absence of pressure can be related to the porosity [74, 86]. Improvement of the extrusion system and its parameters would result in lower interfilament porosity.

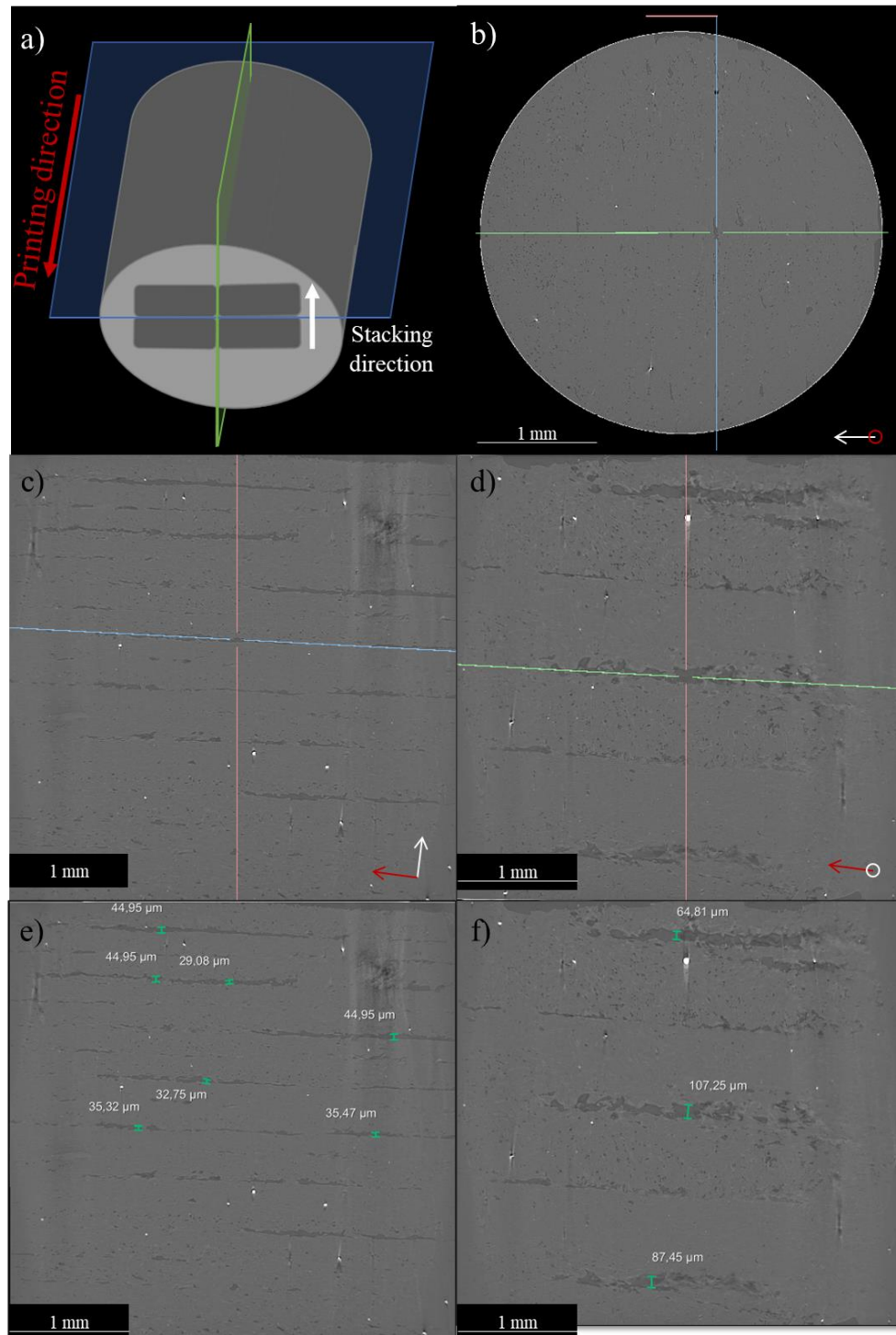


Figure 6.4—Cross-sectional images and 3D reconstructed tomography of a longitudinally printed specimen. a) Schematic showing how the scans have been taken with respect to the printing direction. b-d) Cross-sectional images at different planes: b) Orthogonal to the printing direction c) Through the layers (on the green plane) d) Across one layer (on the blue plane). The red and

white arrow show the printing direction and the layer stacking direction, respectively. A circle indicates that the arrow is pointed orthogonal to the image plane. e) and f) replication of images c and d with the addition of porosity thickness measurements.

Figure 6.5.a shows a tomographic reconstruction isolating the composite material from the inter-filament porosity. The general shape of these porosities, wider on the printing plane than across the plane, is confirmed, as well as the additional information that inter-filament porosities are not continuous. They rather constitute pockets of individual porosities, between sections with adhesion between filaments.

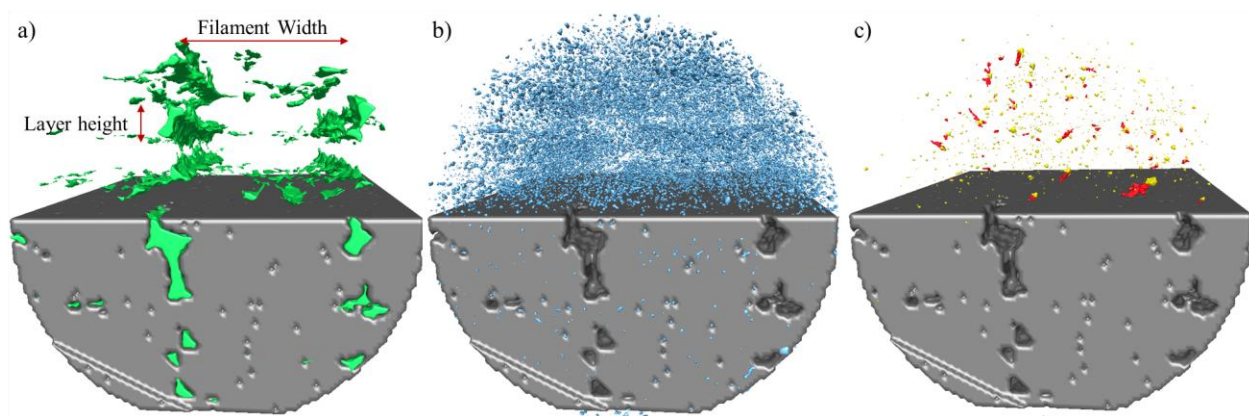


Figure 6.5—Tomographic reconstructions of the printed specimen with different internal features. The composite material (in gray) is made invisible in the top portion to show internal features: In green (a) the inter-filament porosity is visible and spread alongside the filament extremities. In blue (b) the internal porosity. In yellow (c) the impurities with the associated porosities in red. Note: The internal features look larger due to the mesh visualization.

A porosity having a size of  $100\ \mu\text{m}$  between two  $700\ \mu\text{m}$ -wide filaments in a limited section, as observed in Figure 6.4, constitutes a lack of material of around 7%. It should be noted that under-extrusion (i.e., insufficient rate of flow during the extrusion leading to a deficit of deposited material) can be the source of this lack of material. While printing a filament in a straight line, all

parameters are considered constant (e.g., extrusion and environmental temperatures, printing speed). Under-extrusion would then result in a constant inter-filament porosity. Also, the material flow values (i.e., extrusion multiplier or flow rate multiplier in different slicers) was setup after extensive testing as the highest value before apparition of over-extrusion. Therefore, the source of these inter-filament porosities is not related to the material flow values used in this experiment.

An uneven viscosity throughout the filament deposition resulting from an inconsistent melt temperature or coming from an inefficient rate of heat flow in the 3D printer's hot end could be another origin. Another source of uneven extrusion could be the chamber temperature: previous studies showed that the higher the temperature is in a heated chamber, the lower the inter-filament porosity is [160]. The maximum chamber temperature reached in our printer was 120°C, ~34°C below the  $T_g$  of the NB and RB materials [124]. Lower environmental temperatures can lead to quicker solidification and shrinkage of the melted material. New and future developments for the FFF technologies include longer melting zones in the hot end for homogenous melt viscosity and temperature [161], new materials for better heat conduction [145] or a chamber that can heat the printing enclosure to temperatures higher than most materials  $T_g$  [162].

Figure 6.5c shows the reconstructed tomographic segmentation of the composite material isolated from the impurities and the porosities created due to the impurities. Table 6.2 shows the volumetric quantification of the different ROIs identified. Impurity-related porosity is surrounding the impurities. Because of that, there can be no load transfer between the matrix and the metallic parts. This could mean that these particles cannot act as reinforcement, but only as nucleation points for cracks, reducing the strength of the material. These impurities constitute around 0.04% of the total volume, which would suggest that they won't have any significant

effect on the rigidity of the composite material. When considering their associated porosities, it constitutes less than 5% of the total porosity (and 0.1% of the total volume), meaning that the overall effect of the impurities can be neglected.

Table 6.2—Total number of voxels and volume fraction of each ROI through CT-scan segmentation of the printed reinforced blend

<b>Region of Interest</b>	<b>Number of voxels</b>	<b>Volume fraction (%)</b>
Composite Material	582566621	95.8
Inter-filament porosity	15285424	2.51
Intra-filament porosity	9556946	1.6
Impurity	221696	0.04
Impurity-associated porosity	506586	0.08
Total volume	230735203	100

### 6.4.3 Mechanical Properties

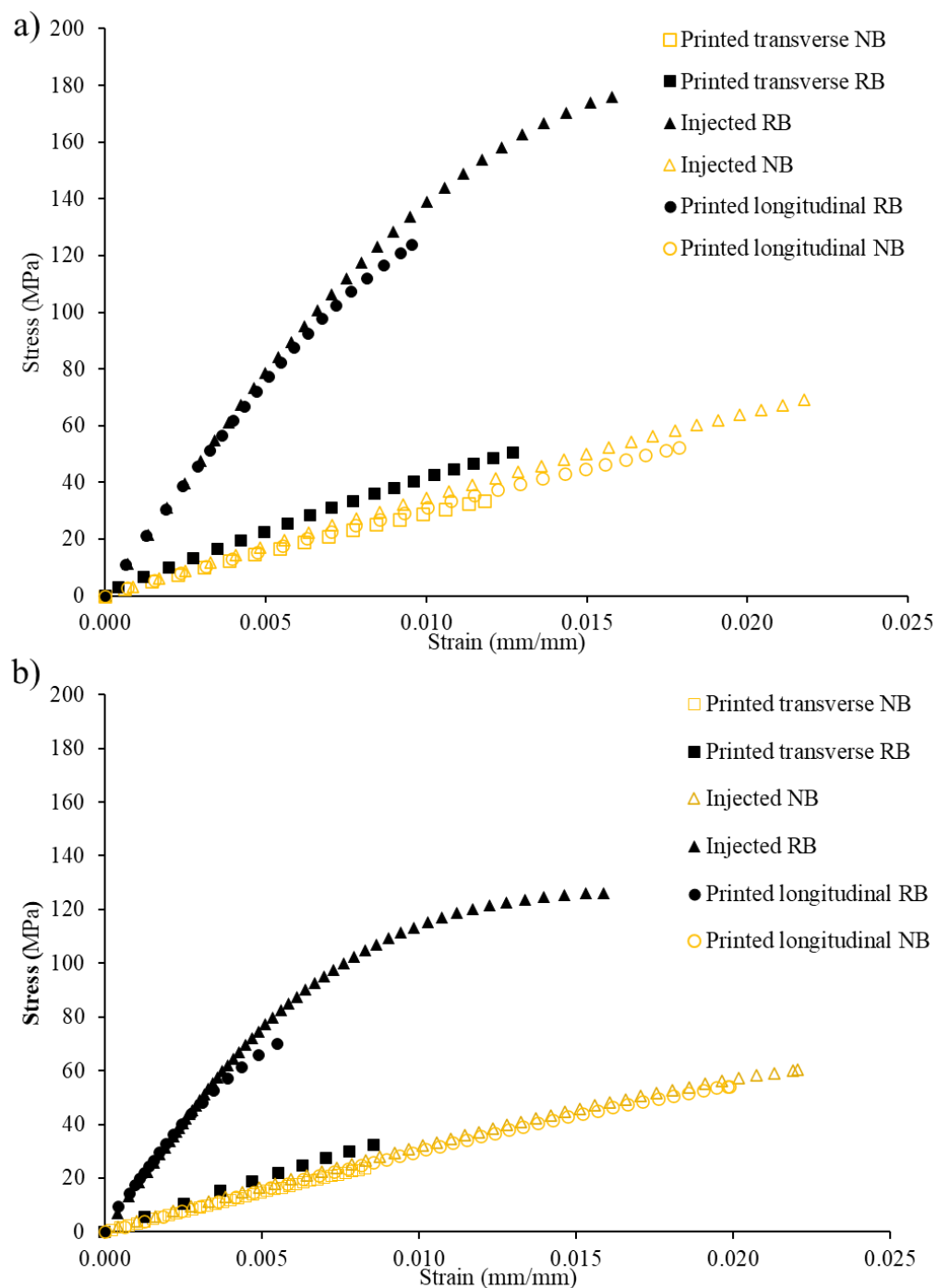


Figure 6.6—Representative stress-strain curves at a) room temperature and at b) 120°C. The introduction of carbon fibers into the blend matrix substantially improves the modulus and UTS



at the cost of a lower elongation at break. Higher temperature drastically lowers the UTS for all specimens.

Figure 6.6 shows the representative stress-strain curves obtained from the tensile testing at a) room temperature (i.e., 20°C) and at b) 120°C. Reinforced specimens have higher stiffness and strength than their neat counterparts at both tested temperatures. Higher strengths are achieved by the injected specimens, for both reinforced and neat materials, and the lowest stiffness can be observed on transversally printed specimens. When it comes to the influence of testing temperature on mechanical properties, there are no changes in elongation at break for each type of material and process. However, the UTS decreased for all specimens. Due to the added thermal energy and the subsequent higher thermal motion, polymer chains need less energy to flow in the loading direction. Since strain at break does not change with the higher testing temperatures, the loading needed to reach a higher strain is lower. This results in the constant elongation at break and lower UTS when testing at higher temperatures.

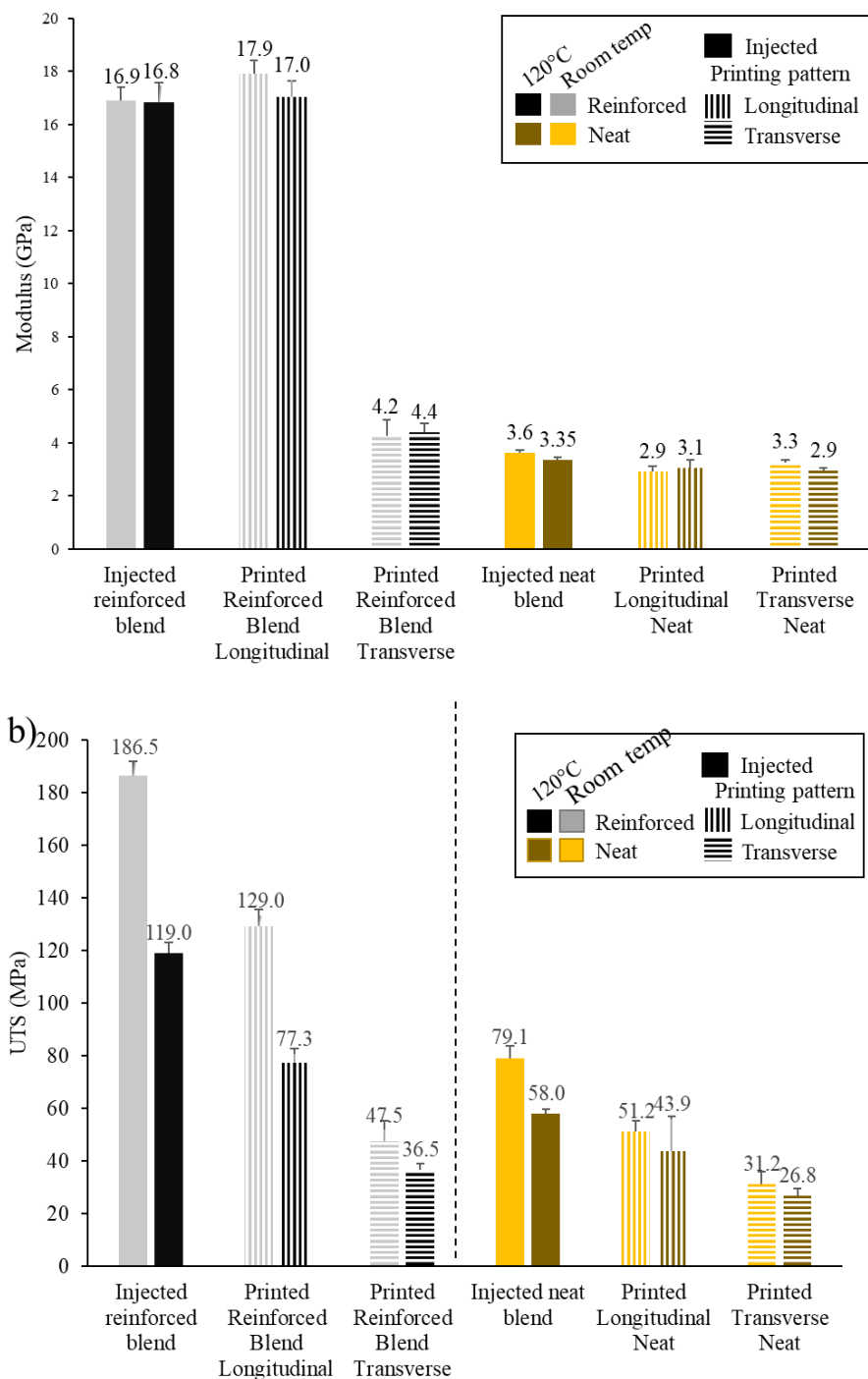


Figure 6.7—a) Tensile modulus and b) ultimate tensile strength of 3D printed and injected tensile specimen of neat and reinforced blend (30 wt.% carbon fiber) at room temperature (20°C) and 120°C. The blend loses very little of its modulus at 120°C when compared at room temperature but loses 15 to 40% of its UTS. Longitudinally printed reinforced specimens slightly outperform

the injected blend specimens in modulus but are 35% lower in strength. The neat specimens do not show much difference in modulus when comparing the manufacturing method or the printing direction, but their strength is noticeably different, with a 35% decrease from injected to longitudinally printed specimens.

Figure 6.7.a shows the tensile modulus for the NB and RB materials, injected, and printed longitudinally and transversally, mechanically tested at room temperature and at 120°C. Transversally and longitudinally printed NB blend specimens exhibit moduli of 3.3 GPa ( $\pm 0.08$  GPa) and 2.9 GPa ( $\pm 0.19$  GPa), respectively. Considering their respective confidence intervals, these values indicate a statistical difference in modulus by possibly 5%, supporting the hypothesis that, for fully dense unreinforced printed specimens, the modulus is little influenced by the printing pattern. However, there is a notable difference between printed and injected specimens NB, which exhibits a modulus of 3.6 GPa ( $\pm 0.08$  GPa). The highest modulus was obtained when testing at room temperature for the longitudinally printed RB specimen (17.9 GPa  $\pm 0.50$  GPa), exceeding the value measured on injected specimens (16.9 GPa  $\pm 0.51$  GPa). It should be noted that these two types of specimens do not exhibit a statistical difference owing to their respective confidence intervals. Transversally printed RB specimens, however, show a modulus at 4.2 GPa ( $\pm 0.62$  GPa), slightly above the 3.6 GPa ( $\pm 0.08$  GPa) for the NB injected specimens.

The addition of carbon fibers increased the modulus by 370%, from 3.6 GPa to 16.9 GPa for the injection molding specimens. The increase is even more significant for the longitudinally printed specimens at ~500%, while being only ~ 30% for the transversally printed specimens, putting it just above the neat injected specimens. The variable effect of carbon fiber is mainly due to the difference in the orientation of the carbon fibers, as carbon fiber aligned along the direction of the tensile load leads to higher stiffness. It can also be noted that the alignment effect on 3D printed

part is compensating for the difference in fibers lengths between printed and injected specimen. When considering the confidence interval, all modulus values are unchanged between room temperature and 120°C. The studied blend is tested at a temperature ~34°C below its glass transition temperature [17]. A modulus change due to temperature increase would therefore be minimal.

Figure 6.7.b shows the UTS for the same materials and manufacturing process when mechanically tested at room temperature and at 120°C. Injected RB specimens have by far the highest UTS, at 186 MPa ( $\pm 5.5$  MPa), which is 44% higher than the second highest UTS for longitudinally printed RB at 129 MPa ( $\pm 6.4$  MPa). While the longitudinally printed RB has more oriented carbon fibers, which can lead to higher UTS, the lower internal porosity (1.6%, when compared to 2.8%) as well as the non-existent printing porosity in the injected RB puts it top. Transversally printed specimens RB exhibit the lowest UTS among reinforced specimens, at 47.5 MPa ( $\pm 7.6$  MPa). This is possibly due to the loading being transverse to the filament interfaces and the inter-filament porosities, intensifying their role in decreasing the strength of the material.

The same conclusion can be drawn for the injected NB having an UTS of 79.1 MPa ( $\pm 4.7$  MPa), which is 54% higher than the longitudinally printed NB, at 51.2 MPa ( $\pm 4.1$  MPa) and 250% higher than the transversally printed NB at 31.2 MPa ( $\pm 4.6$  MPa).

Testing at 120°C decrease the UTS for all specimens. The UTS drops by 36, 40 and 23% for injected, longitudinally printed and transversally printed RB specimens, respectively, and by 27, 14 and 14% for injected, longitudinally printed and transversally printed NB specimens, respectively. The amplitude of the UTS drops is varied and can be partially interpreted through the role of carbon fibers as a reinforcement at high temperatures. Hashemi et al. [163] describes a decreasing effectiveness of the fibers with respect to testing temperature for tensile specimens:

The higher the reinforcement loading, the sharper the drop of strength at higher temperatures. This diminishing effectiveness is attributed to the decrease in shear strength of the matrix at higher temperatures, hence lower load transfer to fibers. As transversally printed RB specimens benefit less from the reinforcement effect of the fibers, they also exhibit the smallest drop in strength among RB specimens. On the other hand, injected specimens suffer a larger drop at 120°C than printed specimens. Merah et al. [164] describes that weld lines are weaker at decreasing temperatures for yield stress, and the difference in yield stress between welded and non-welded specimens is negligible at high temperatures. It is attributed to a more brittle behavior of the polymer at lower temperatures. When increasing temperatures, the weld lines would have less influence on the strength of the specimens.

## 6.5 Conclusion

Our study presented a characterization of the mechanical performance and the microstructural properties of a high temperature resistant reinforced blend compatible with the FFF process and designed for potential aerospace applications. With a modulus of 17.9 GPa and an UTS of 129 MPa at room temperature, these properties are among the highest published to the best of our knowledge for short fiber-reinforced polymer for FFF [97], with the highest observed being around 14 GPa for a 30 wt. % carbon fiber-reinforced ABS [24, 97]. The high modulus was generally sustained at the tested temperature of 120°C, but a drop in UTS was observed for all the various specimens (i.e., printed or injected, reinforced or neat). The study also presented an in-depth analysis of the microstructure influence on mechanical properties, improving the understanding of FFF printed composites. New and future development for the FFF technologies include longer melting zone for homogenous melt viscosity and temperature [161], new materials for better heat conduction [145] or chambers that can go higher than most materials  $T_g$  [162]

could have a sizable benefit for improvement of mechanical performance of FFF printed composites. Future work would focus on the improvement of the manufacturing process (i.e., compounding, extrusion, 3D printing apparatus) and mechanical behavior predictions to be able to consider this material for applications in aerospace parts manufacturing such as fan case components, nacelles, or acoustic liners.

## CHAPITRE 7 DISCUSSION GÉNÉRALE

### 7.1 Des polymères et composites performants pour la FFF : limites de l'étude réalisée et propositions de recherche

#### 7.1.1 Porosités et corps étrangers dans le mélange

Les données tomographiques dans le Chapitre 6 montrent la présence accrue de porosité interne au sein du mélange PEEK/PEI renforcé, alors qu'à un niveau de renfort équivalent, le nylon renforcé dans le Chapitre 5 présentait une porosité quasi nulle. Plusieurs éléments de réponse ont été apportés sur l'origine de ces porosités, bien que peu de choses permettent d'avoir une certitude, à part le fait que, comme le mélange non renforcé n'a aucune porosité, cela provient de l'introduction de fibres de carbone. D'abord, le haut niveau de viscosité du PEEK pourrait rendre l'échappement de gaz introduit par l'addition de fibres difficile. L'infrastructure de mélange et de mise en forme en filament pourrait aussi être mise en cause, car, bien qu'équipé d'une structure permettant le dégazage, cela n'est pas suffisant pour ce type de mélange.

Il est à noter que les matériaux commerciaux équivalents (TECAPEEK CF30 par Ensinger et CarbonX PEEK+CF20 par 3DxTech) présentent eux aussi des niveaux de porosités remarquables. La Figure 7.1 montre des images tomographiques de filament commerciaux. Pour les deux marques, on peut observer la présence de porosité interne relativement importante : 7,5 % pour le composite de 3DxTech, renforcé à 20 % massique en fibres de carbone, et 9 % pour le composite d'Eninger, renforcé à 30 % massique en fibres de carbone. Cela mène à penser qu'au-delà du protocole expérimental, les performances des machines de mélange ne sont pas suffisantes pour ce genre de formulation. Il s'agirait donc plus d'une illustration que les équipements disponibles sur le marché ne sont pas assez adaptés pour cette nouvelle génération de matériau.

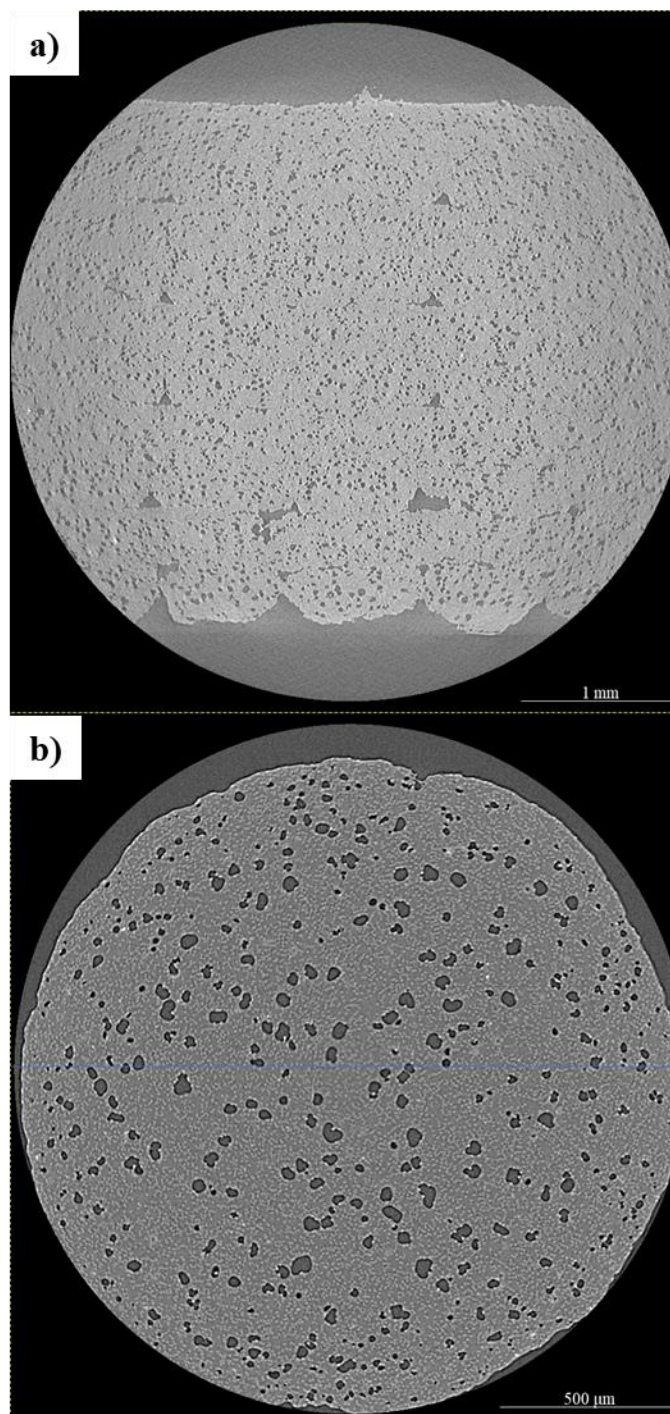


Figure 7.1 — Image tomographique de filament PEEK renforcé avec des fibres de carbone commerciaux. a) CarbonX PEEK+CF20 par 3DxTech avec une porosité intrafilamentaire à 7,5 %. b) TECAFIL PEEK VX CF30 par Ensinger avec une porosité intrafilamentaire à 9 %. Les hauts de chargements amènent la présence de porosité interne dans les matrices de PEEK.



### **7.1.2 Limites technologiques de la FFF pour les matériaux hautes températures à hauts taux de chargement**

Une température de 120 °C s'avère suffisante pour mettre en forme de manière fidèle des formes complexes avec matériaux hautes températures. La Figure 7.2 montre plusieurs échantillons imprimés avec le mélange renforcé à différents niveaux de complexités. Ces échantillons n'ont pas de défaut lié à une température environnementale trop basse, comme le délaminage et le gauchissement. Cependant, les résultats de tomographie et de caractérisation mécanique au Chapitre 6 laissent entendre qu'il ne s'agit pas de la température optimale pour imprimer des pièces structurelles. La porosité interfilamentaire observée est assez importante, à environ 2,5 %, et semble être responsable d'une bonne partie de l'écart de limite à la rupture entre les échantillons imprimés et injectés. L'hypothèse de travail en FFF pour la température environnementale est d'être au niveau de la température de transition vitreuse. Avec une température de transition vitreuse à 154 °C, l'impression de ces échantillons a été faite à 34 °C en dessous de la valeur cible. Le mécanisme d'adhésion des filaments ne fait pas encore l'objet d'un consensus, comme exposé dans le Chapitre 2, et il est certain qu'il y a d'autres paramètres d'impression qui auraient un impact sur la limite à la rupture ainsi que sur la porosité interfilamentaire, mais la température environnementale y joue un rôle important, comme illustré avec les résultats de l'influence de la température environnementale dans le Chapitre 5. Il est à noter que lors de la solidification, les polymères semi-cristallins font l'objet de changements locaux de densité dus à la cristallisation. Dans le cadre du PEEK, des discussions avec des ingénieurs de la société Ensinger qui produit des filaments pour la FFF ont amené le point que la température environnementale optimale serait de 250 °C pour éviter ces problèmes.

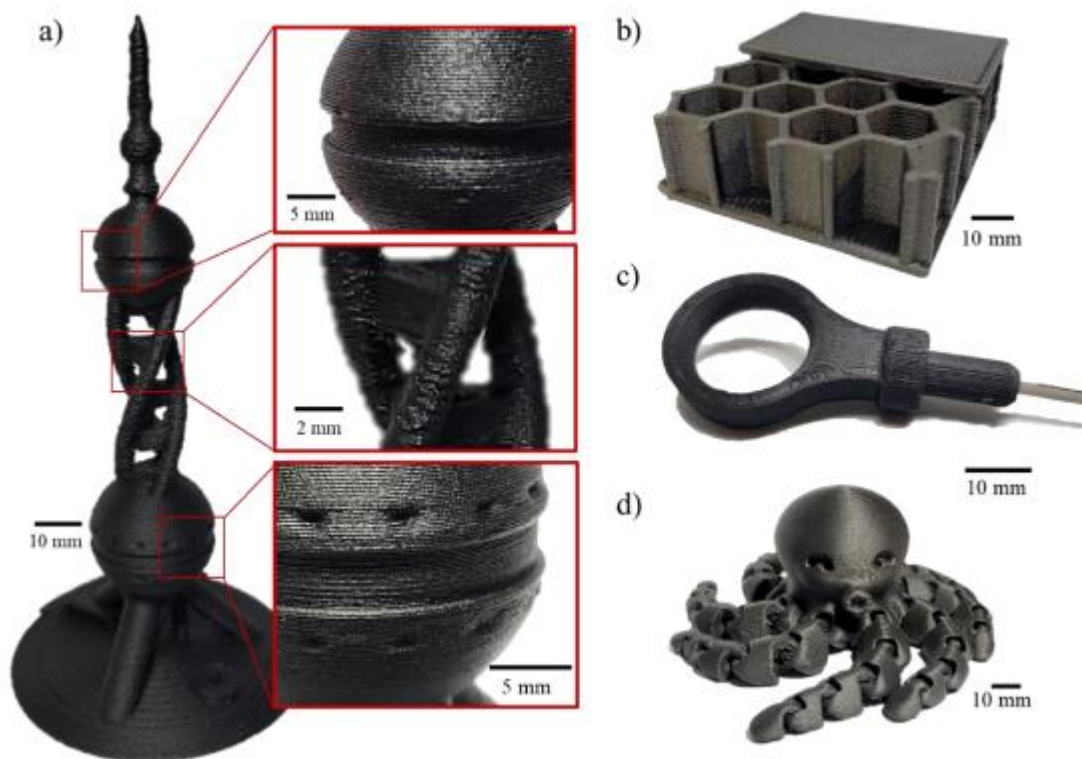


Figure 7.2 — Photographies de pièces de démonstration imprimées en mélange PEEK/PEI au ratio 8/2 renforcé à 30 % massique de fibres de carbone. a) Maquette 3 d de l’Oriental Pearl Tower de Shanghai b) Une structure sandwich avec une âme en nid d’abeille c) Un anneau pour une jauge à huile d’une voiture d) Un poulpe articulé. Il est possible d’imprimer des formes complexes avec le matériau performant développé dans cette étude. Adapté de [70]

Une limite des machines FFF rarement discutée est la buse d’extrusion. On retrouve différentes conceptions, dépendantes des fabricants, mais on revient toujours au même principe. Dans la Figure 7.3 a), on peut voir la géométrie interne de la buse E3D Volcano utilisée dans la Aon M2. La matière fondue passe par deux sections cylindriques séparées par une section conique. Le diamètre de la première section cylindrique est à peine plus grand que le diamètre de filament d’entrée (2 mm pour des filaments de 1,75 mm). La Figure 7.3 b) montre une autre buse de E3D, la V6, et la Figure 7.3 c) on retrouve le même concept de géométrie interne. La longueur de la section cylindrique initiale fait l’objet de justification par les fabricants, notamment qu’une longueur plus grande permet un plus grand transfert de chaleur via un temps de résidence plus élevée, ce qui permettrait un plus grand débit et une plus grande vitesse d’impression [165]. Néanmoins, il s’agit de la seule justification de conception offerte pour ce genre de géométrie

interne. En dehors du matériau de la buse (p. ex., laiton, acier, carbure de tungstène), il n'y a pas eu de variation de conception du profil interne des buses depuis la genèse du procédé. Il a fallu attendre la fin de l'année 2021 pour voir une variation de buses, pour les têtes Bondtech [166]. En l'occurrence, un seul type de géométrie (et dans le cas d'une machine d'impression, une seule conception de buse) est sensé imprimer toutes sortes de polymères, incluant les polymères renforcés de tous types de renforts ou les élastomères, à des vitesses d'extrusion variables, avec des buses de sorties différentes et sur une large gamme de température. Un livre de référence sur la conception de buses pour l'extrusion de plastiques mentionne [167], dès son introduction, la nécessité de prendre en compte la rhéologie et la viscosité du polymère, le débit de matière, la mécanique d'alimentation du polymère dans la conception de la buse. On ne peut que conclure que l'équipement disponible sur le marché actuellement ne peut pas convenir aux divers besoins des opérateurs de machines FFF, dès qu'il s'agit de faire de la production. Cela est l'une des raisons que l'opération de machines FFF requiert beaucoup d'essais-erreurs afin de déterminer les conditions optimales d'impression, si elles existent dans les conditions permises par les divers équipements.

En d'autres termes, et pour rattacher aux travaux présentés au Chapitre 6, nous n'avons pas la certitude que le type de buse que l'on utilise puisse permettre une porosité interfilamentaire minimale, qui est un produit direct de la consistance d'extrusion permise par la buse.

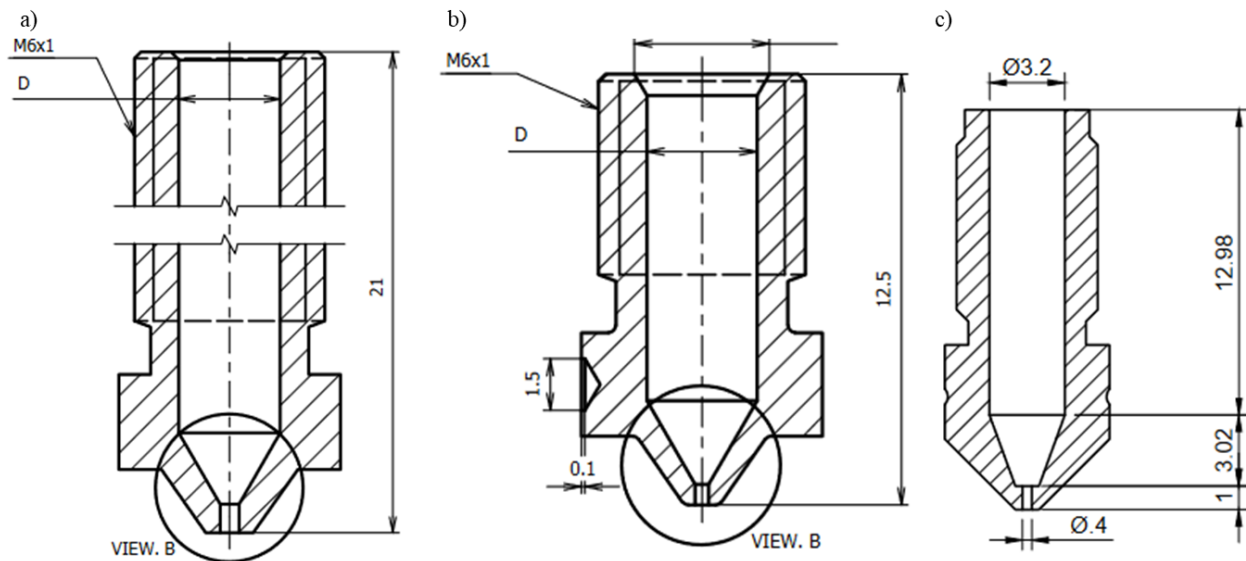


Figure 7.3 — Plans de coupe de différentes buses existantes dans le commerce montrant la géométrie interne. a) Buse E3D Volcano b) Buse E3D V6 c) Buse de 0,4 mm pour Ultimaker 3. Le diamètre D pour les buses E3D dépend de taille de filament originel (2 mm pour des filaments de 1,75 mm, 3,2 mm pour des filaments 2.85 mm). Le diamètre de sortie est sur demande selon les tailles disponibles (0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1 ou 1,2 mm). Ce type de géométrie interne des buses ne semble pas avoir de justifications en dehors de contraintes de fabrication par usinage. Adaptée de la documentation des fabricants [168-170].

### 7.1.3 Normes de caractérisation mécanique

Une partie de ces travaux repose sur la caractérisation mécanique de spécimens imprimés. Cependant, en l'absence de norme spécifique à la caractérisation mécanique de spécimens en FFF, un bémol subsistera sur les résultats. On retrouve communément dans la littérature sur la caractérisation de spécimen de traction imprimé en FFF l'utilisation du standard ASTM D638, ou son équivalent européen l'ISO 527.

Il a été établi dans la section 4.2 la nécessité de mettre en place un protocole pour éviter la rupture en délaminage. En l'absence d'une démarche similaire qui fait partie intégrante du processus de test, on sous-estimera la limite à la rupture réelle des spécimens, ce qui nuit à la possibilité de comparaison des différentes études. La valeur ajoutée de la recherche actuelle sur

ce domaine est restreinte, et les valeurs de propriétés mécaniques ne peuvent donc pas être prises en compte sans mise en contexte approfondie de la méthode utilisée.

Si l'on se restreint au test de traction de pièces à remplissage total, on peut lister les points suivants qui se doivent d'être étudiés :

1. Hauteur de couche et largeur de filament : Le rapport de ces deux éléments a été rapporté comme étant l'un des éléments ayant le plus d'impact sur les propriétés d'interfaces entre filaments [171, 172]. Au-delà de ça, la largeur de filament, qui est dépendante de la taille de buse, aura sûrement un impact considérable sur la géométrie de la pièce. À titre d'exemple, la largeur d'un spécimen Type I est de 13 mm. Entre une largeur de filament de 1 mm et une autre de 0,25 mm, on aurait 4 fois moins de filaments de larges (13 contre 52). Ce qui amène à étudier, à hauteur de couche égale, l'effet de 4 fois plus d'interfaces sur une même géométrie de spécimen. L'effet de dimensionnement de spécimen en rapport avec ces deux paramètres est ainsi important.
2. Variation de section du spécimen : La variation de section permet d'assurer la rupture dans la section de jauge. Il a déjà été établi lors des travaux préliminaires à la section 4.2 que les pièces imprimées en FFF pouvaient présenter des difficultés à se rompre dans cette zone. Une autre remarque peut être apportée à la conclusion des travaux : les spécimens de Type IV ont plus de facilité à casser proche du milieu par rapport aux spécimens de Type I. La mise au point d'une variation de section propre aux pièces imprimées en FFF est essentielle et doit probablement dépendre du premier point soulevé.
3. La considération de la présence ou absence de contour : Il a été décidé dans le cadre de l'étude présentée qu'en l'absence de littérature sur l'impact des contours sur les propriétés mécaniques de caractériser des spécimens sans contour. Cela amène à considérer les spécimens comme un ensemble de filaments parallèles les uns aux autres avec aucun effet sur le bord des spécimens. L'hypothèse principale sur l'effet de ces contours est qu'en leur absence, on réduit la limite à la rupture. Il a été proposé que pour une étude de matériau, il est préférable d'imprimer sans contour et de considérer leur présence comme l'objet d'une étude à part.

4. La mise en place de lignes directrices pour une étude de la fracture postérieure à l'essai : Il est recommandé pour l'ASTM D638 de vérifier que la fracture du spécimen a lieu dans la longueur de jauge pour prendre en compte l'essai. Le mode de fracture des pièces imprimées étant plus complexe, il est nécessaire de pouvoir définir si l'essai se doit d'être considéré au vu des propriétés de fracture. À titre d'exemple, la norme ASTM D3039 pour l'essai en traction de composite à matrice polymère indique de ne pas prendre en compte les valeurs en rupture si la rupture a eu lieu à cause d'un « défaut évident ».

La production scientifique sur le domaine de la caractérisation mécanique de matériaux FFF est de plus en plus grande, et en l'absence de normes qui permettent d'étudier ces matériaux sur une même base, on court le risque d'efforts avec très peu de valeurs. Il est nécessaire de mettre en place un cadre afin de permettre une cohésion des travaux de recherches publiés et la comparaison des performances.

## **7.2 Discussion supplémentaire**

### **7.2.1 Comparaison des performances**

Il a été décrit dans la Section 6.5 que les résultats de la formulation sont parmi les meilleures publiés à jour. Une mise au point s'impose.

En parallèle aux études réalisées, d'autres travaux dans le champ des matériaux FFF à hautes performances ont eu lieu. On peut notamment citer le matériau TECAFIL PEEK VX CF30 par Ensinger qui présente des propriétés mécaniques à température ambiante similaire à la formulation développée [173]. La fiche technique du matériau, réalisée sur des échantillons de traction obtenus par moulage par injection, montre un module d'Young de 17,5 GPa (contre 16,9 GPa pour notre formulation) et une limite à la rupture de 190 MPa (contre 186,5 MPa pour notre formulation). Il n'y a pas de publication sur les propriétés par impression FFF. Cette fiche technique, datée du 28 juin 2022, explicite que les essais ont été réalisés à 50 mm/min, soit 13 fois la vitesse de nos essais. Cela complique la comparaison. On peut néanmoins en tirer que :

- Les stratégies énoncées dans notre étude ont aussi été suivies par d'autres acteurs de la FFF.
- La FFF est un domaine en rapide évolution avec beaucoup de concurrences.

- On arrive à une certaine limite des propriétés que la formulation peut difficilement pousser, ce qui ajoute un argument supplémentaire sur la nécessité de pousser les investigations sur les autres fronts cités dans ce chapitre.

## CHAPITRE 8 CONCLUSION

Les travaux de cette thèse montrent la réalisation de spécimens imprimés en composites à matrice thermoplastique par FFF présentant parmi les plus hautes rigidités et résistances à la rupture publiées à ce jour. Cette réalisation a été permise grâce à l'adoption d'une stratégie visant à formuler des composites adaptés aux équipements disponibles sur le marché. Il a néanmoins été nécessaire de fournir un travail permettant d'optimiser les paramètres de fabrication, ainsi que de concevoir et construire une chambre chauffante pour améliorer les performances dans le Chapitre 5.

Les travaux accomplis ont permis la réalisation de spécimens imprimés dont le module d'Young dépassait celui de spécimens injectés, atteignant près de 18 GPa. La rigidité reste constante jusqu'à 120 °C, permettant l'utilisation de ces matériaux pour des applications de haute rigidité à haute température. La résistance à la traction atteint des valeurs de près de 130 MPa à température ambiante et bien qu'elle baisse à près de 77 MPa à 120 °C, l'utilisation à haute température est peu compromise. L'analyse de la relation entre microstructure et performances mécaniques permet d'apporter de précieuses informations sur le comportement de ces matériaux ainsi que des pistes pertinentes sur l'amélioration du procédé FFF.

On peut conclure que la stratégie d'amélioration des performances mécaniques par la formulation de nouveaux matériaux a permis d'atteindre les performances établies avec le partenaire industriel, mais aussi que le potentiel de cette stratégie est essentiellement accompli par les travaux présentés ici. La continuation de ces objectifs nécessite maintenant d'entreprendre de nouvelles pistes.

- La mise en forme en filament de composites à haut taux de chargements est accompagnée de porosité interne conséquente. La recherche de stratégie de mélange et d'extrusion en filament permettant de limiter cette porosité permettrait potentiellement d'accomplir de plus hautes valeurs de résistance. De plus, la présence de corps étrangers, bien qu'ayant un impact limité par rapport à la résistance, n'est pas la bienvenue. Cette recherche se doit donc d'intégrer l'analyse de potentielles sources de contaminations.
- La FA de ce type de matériau pose des défis relatifs à l'équipement. Tout d'abord, il est possible que l'amélioration de l'adhésion interfilamentaire et la réduction de la porosité interfilamentaire soient possibles par l'utilisation de chambres chauffantes atteignant



jusque 250 °C pour des matrices PEEK. De plus, il existe peu d'améliorations proposées pour des conceptions de buses. La revue de littérature montre cependant qu'il y a un potentiel à investiguer cette partie des machines de FFF, notamment en adoptant des buses adaptées pour chaque type de formulation (p. ex., selon le profil de viscosité, la gamme de température d'extrusion, le taux de renfort).

- Enfin, les stratégies présentées dans la revue de littérature et qui ne sont pas investiguées dans les travaux présentés ont le potentiel de mener encore plus haut les performances mécaniques des matériaux imprimés par FFF. On peut notamment citer l'impression par granules, l'impression non planaire et l'impression de fibres continues.

Le potentiel d'utilisation de la FFF pour imprimer des matériaux composites pour des applications requérant de haute performance est réel, et sera probablement accompli via l'intégration de plusieurs stratégies et résultats de recherches, dont cette thèse fera partie.

## RÉFÉRENCES

- [1] E. MacDonald and R. Wicker, "Multiprocess 3D printing for increasing component functionality," *Science*, vol. 353, no. 6307, p. aaf2093, 2016.
- [2] L. Nickels, "AM and aerospace: an ideal combination," *Metal Powder Report*, vol. 70, no. 6, pp. 300-303, 2015/11/01/ 2015.
- [3] S. C. Joshi and A. A. Sheikh, "3D printing in aerospace and its long-term sustainability," *Virtual and Physical Prototyping*, vol. 10, no. 4, pp. 175-185, 2015/10/02 2015.
- [4] J. Wonjin, K. O-Chang, and M.-W. Moon, "Investigation of influence of heat treatment on mechanical strength of FDM printed 3D objects," (in English), *Rapid Prototyping Journal*, vol. 24, no. 3, pp. 637-644, 2018 2018.
- [5] M. Gebler, A. J. M. Schoot Uiterkamp, and C. Visser, "A global sustainability perspective on 3D printing technologies," *Energy Policy*, vol. 74, pp. 158-167, 2014/11/01/ 2014.
- [6] M. Rafiee, R. D. Farahani, and D. Therriault, "Multi-Material 3D and 4D Printing: A Survey," *Advanced Science*, vol. 7, no. 12, p. 1902307, 2020.
- [7] F. Richards, "Aerospace today: composites, 3d printing, & a shot of espresso," (in English), *Advanced Materials & Processes*, Editorial vol. 173, p. 4, 2015/05//  
// 2015.
- [8] S. H. Khajavi, J. Partanen, and J. Holmström, "Additive manufacturing in the spare parts supply chain," *Computers in Industry*, vol. 65, no. 1, pp. 50-63, 2014/01/01/ 2014.
- [9] U. M. Dilberoglu, B. Gharehpapagh, U. Yaman, and M. Dolen, "The Role of Additive Manufacturing in the Era of Industry 4.0," *Procedia Manufacturing*, vol. 11, pp. 545-554, 2017/01/01/ 2017.
- [10] P. K. Mallick, *Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design*. CRC press, 2007.
- [11] D. D. Chung and D. Chung, *Carbon fiber composites*. Elsevier, 2012.
- [12] T. E. Toolbox. (2008, July 14th 2022). *Engineering Materials*.
- [13] M. Elkington, D. Bloom, C. Ward, A. Chatzimichali, and K. Potter, "Hand layup: understanding the manual process," *Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science*, vol. 1, no. 3, pp. 138-151, 2015/07/03 2015.
- [14] U. K. Vaidya and K. K. Chawla, "Processing of fibre reinforced thermoplastic composites," *International Materials Reviews*, vol. 53, no. 4, pp. 185-218, 2008/07/01 2008.
- [15] S. Singh, S. Ramakrishna, and F. Berto, "3D Printing of polymer composites: A short review," *Material Design & Processing Communications*, vol. 2, no. 2, p. e97, 2020.
- [16] X. Wang, M. Jiang, Z. Zhou, J. Gou, and D. Hui, "3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective," *Composites Part B: Engineering*, vol. 110, pp. 442-458, 2017/02/01/ 2017.

- [17] R. D. Farahani, M. Dubé, and D. Therriault, "Three-Dimensional Printing of Multifunctional Nanocomposites: Manufacturing Techniques and Applications," *Advanced Materials*, vol. 28, no. 28, pp. 5794-5821, 2016.
- [18] D. Kokkinis, M. Schaffner, and A. R. Studart, "Multimaterial magnetically assisted 3D printing of composite materials," *Nature Communications*, vol. 6, no. 1, p. 8643, 2015/10/23 2015.
- [19] B. G. Compton and J. A. Lewis, "3D-Printing of Lightweight Cellular Composites," *Advanced Materials*, vol. 26, no. 34, pp. 5930-5935, 2014.
- [20] N. S. Hmeidat, J. W. Kemp, and B. G. Compton, "High-strength epoxy nanocomposites for 3D printing," *Composites Science and Technology*, vol. 160, pp. 9-20, 2018/05/26/ 2018.
- [21] L. L. Lebel, B. Aissa, M. A. E. Khakani, and D. Therriault, "Ultraviolet-Assisted Direct-Write Fabrication of Carbon Nanotube/Polymer Nanocomposite Microcoils," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 5, pp. 592-596, 2010.
- [22] B. Wang, Z. Zhang, Z. Pei, J. Qiu, and S. Wang, "Current progress on the 3D printing of thermosets," *Advanced Composites and Hybrid Materials*, vol. 3, no. 4, pp. 462-472, 2020/12/01 2020.
- [23] W. Zhong, F. Li, Z. Zhang, L. Song, and Z. Li, "Short fiber reinforced composites for fused deposition modeling," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 301, no. 2, pp. 125-130, 2001/03/31/ 2001.
- [24] H. L. Tekinalp *et al.*, "Highly oriented carbon fiber-polymer composites via additive manufacturing," *Composites Science and Technology*, vol. 105, pp. 144-150, 2014/12/10/ 2014.
- [25] D. Zhu *et al.*, "Thermal and mechanical properties of polyamide 12/graphene nanoplatelets nanocomposites and parts fabricated by fused deposition modeling," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 134, no. 39, p. 45332, 2017.
- [26] D. Garlotta, "A Literature Review of Poly(Lactic Acid)," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 9, no. 2, pp. 63-84, 2001/04/01 2001.
- [27] D. Kodali, C. O. Umerah, M. O. Idrees, S. Jeelani, and V. K. Rangari, "Fabrication and characterization of polycarbonate-silica filaments for 3D printing applications," *Journal of Composite Materials*, vol. 55, no. 30, pp. 4575-4584, 2021/12/01 2021.
- [28] P. Wang *et al.*, "Preparation of short CF/GF reinforced PEEK composite filaments and their comprehensive properties evaluation for FDM-3D printing," *Composites Part B: Engineering*, vol. 198, p. 108175, 2020/10/01/ 2020.
- [29] M. Heidari-Rarani, M. Rafiee-Afarani, and A. M. Zahedi, "Mechanical characterization of FDM 3D printing of continuous carbon fiber reinforced PLA composites," *Composites Part B: Engineering*, vol. 175, p. 107147, 2019/10/15/ 2019.
- [30] X. Peng, M. Zhang, Z. Guo, L. Sang, and W. Hou, "Investigation of processing parameters on tensile performance for FDM-printed carbon fiber reinforced polyamide 6 composites," *Composites Communications*, vol. 22, p. 100478, 2020/12/01/ 2020.

- [31] Z. Liu, Q. Lei, and S. Xing, "Mechanical characteristics of wood, ceramic, metal and carbon fiber-based PLA composites fabricated by FDM," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 8, no. 5, pp. 3741-3751, 2019/09/01/ 2019.
- [32] M. Nikzad, S. H. Masood, and I. Sbarski, "Thermo-mechanical properties of a highly filled polymeric composites for Fused Deposition Modeling," *Materials & Design*, vol. 32, no. 6, pp. 3448-3456, 2011/06/01/ 2011.
- [33] K. Boparai, R. Singh, and H. Singh, "Comparison of tribological behaviour for Nylon6-Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ABS parts fabricated by fused deposition modelling," *Virtual and Physical Prototyping*, vol. 10, no. 2, pp. 59-66, 2015/04/03 2015.
- [34] F. Castles *et al.*, "Microwave dielectric characterisation of 3D-printed BaTiO<sub>3</sub>/ABS polymer composites," *Scientific Reports*, vol. 6, no. 1, p. 22714, 2016/03/04 2016.
- [35] D. W. Hook, S. J. Porter, and C. Herzog, "Dimensions: Building Context for Search and Evaluation," *Frontiers in Research Metrics and Analytics*, vol. 3, p. 23, 2018.
- [36] Omnexus. (2022). *High Temperature Thermoplastics - A Comprehensive Guide*. Available: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/high-temperature-thermoplastics>
- [37] Dupont. (2022). *The High-Performance Acetal Resin*. Available: <https://www.dupont.com/brands/delrin.html>
- [38] D. Parker *et al.*, "Polymers, High-Temperature," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- [39] A. G. Artem B Kutikov, Jie Song, "Rapid Prototyping Amphiphilic Polymer/Hydroxyapatite Composite Scaffolds with Hydration-Induced Self-Fixation Behavior," *Tissues Engineering. Part C, Method*, vol. 21, no. 3, pp. 229-241, 2015.
- [40] S. J. Leigh, R. J. Bradley, C. P. Purssell, D. R. Billson, and D. A. Hutchins, "A Simple, Low-Cost Conductive Composite Material for 3D Printing of Electronic Sensors," *PLOS ONE*, vol. 7, no. 11, p. e49365, 2012.
- [41] G. Sodeifian, S. Ghaseminejad, and A. A. Yousefi, "Preparation of polypropylene/short glass fiber composite as Fused Deposition Modeling (FDM) filament," *Results in Physics*, vol. 12, pp. 205-222, 2019/03/01/ 2019.
- [42] S. V. Panin, D. G. Buslovich, Y. V. Dontsov, S. A. Bochkareva, L. A. Kornienko, and F. Berto, "UHMWPE-Based Glass-Fiber Composites Fabricated by FDM. Multiscaling Aspects of Design, Manufacturing and Performance," *Materials*, vol. 14, no. 6, 2021.
- [43] S. Ranganathan, H. N. R. S. Thangaraj, A. K. Vasudevan, and D. K. Shanmugan, "Analogy of Thermal Properties of Polyamide 6 Reinforced with Glass Fiber and Glass Beads through FDM Process," presented at the International Conference on Advances in Design, Materials, Manufacturing and Surface Engineering for Mobility, Chennai, India, 2019.
- [44] A. A. Stepashkin, D. I. Chukov, F. S. Senatov, A. I. Salimon, A. M. Korsunsky, and S. D. Kaloshkin, "3D-printed PEEK-carbon fiber (CF) composites: Structure and thermal properties," *Composites Science and Technology*, vol. 164, pp. 319-326, 2018/08/18/ 2018.

- [45] Q. Li, W. Zhao, Y. Li, W. Yang, and G. Wang, "Flexural Properties and Fracture Behavior of CF/PEEK in Orthogonal Building Orientation by FDM: Microstructure and Mechanism," *Polymers*, vol. 11, no. 4, p. 656, 2019.
- [46] P. Wang, B. Zou, S. Ding, L. Li, and C. Huang, "Effects of FDM-3D printing parameters on mechanical properties and microstructure of CF/PEEK and GF/PEEK," *Chinese Journal of Aeronautics*, vol. 34, no. 9, pp. 236-246, 2021/09/01/ 2021.
- [47] X. Han *et al.*, "Carbon Fiber Reinforced PEEK Composites Based on 3D-Printing Technology for Orthopedic and Dental Applications," vol. 8, no. 2, p. 240, 2019.
- [48] Ö. Keleş, E. H. Anderson, and J. Huynh, "Mechanical reliability of short carbon fiber reinforced ABS produced via vibration assisted fused deposition modeling," *Rapid Prototyping Journal*, vol. 24, no. 9, pp. 1572-1578, 2018.
- [49] N. Maqsood and M. Rimašauskas, "Characterization of carbon fiber reinforced PLA composites manufactured by fused deposition modeling," *Composites Part C: Open Access*, vol. 4, p. 100112, 2021/03/01/ 2021.
- [50] M. Luo, Q. He, H. Wang, and L. Chang, "Tribological Behavior of Surface Textured Short Carbon Fiber-Reinforced Nylon Composites Fabricated by Three-Dimensional Printing Techniques," *Journal of Tribology*, vol. 143, no. 5, 2021.
- [51] K. Rodzeń, E. Harkin-Jones, M. Wegrzyn, P. K. Sharma, and A. Zhigunov, "Improvement of the layer-layer adhesion in FFF 3D printed PEEK/carbon fibre composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 149, p. 106532, 2021/10/01/ 2021.
- [52] R. T. L. Ferreira, I. C. Amatte, T. A. Dutra, and D. Bürger, "Experimental characterization and micrography of 3D printed PLA and PLA reinforced with short carbon fibers," *Composites Part B: Engineering*, vol. 124, pp. 88-100, 2017/09/01/ 2017.
- [53] L. Sang, S. Han, Z. Li, X. Yang, and W. Hou, "Development of short basalt fiber reinforced polylactide composites and their feasible evaluation for 3D printing applications," *Composites Part B: Engineering*, vol. 164, pp. 629-639, 2019/05/01/ 2019.
- [54] G. Liao *et al.*, "Properties of oriented carbon fiber/polyamide 12 composite parts fabricated by fused deposition modeling," *Materials & Design*, vol. 139, pp. 283-292, 2018/02/05/ 2018.
- [55] J. P. Lewicki *et al.*, "3D-Printing of Meso-structurally Ordered Carbon Fiber/Polymer Composites with Unprecedented Orthotropic Physical Properties," *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, p. 43401, 2017/03/06 2017.
- [56] A. Parmiggiani, M. Prato, and M. Pizzorni, "Effect of the fiber orientation on the tensile and flexural behavior of continuous carbon fiber composites made via fused filament fabrication," *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 114, no. 7, pp. 2085-2101, 2021/06/01 2021.
- [57] M. Ivey, G. W. Melenka, J. P. Carey, and C. Ayranci, "Characterizing short-fiber-reinforced composites produced using additive manufacturing," *Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science*, vol. 3, no. 3, pp. 81-91, 2017/07/03 2017.

- [58] W. Zhang *et al.*, "Interfacial bonding strength of short carbon fiber/acrylonitrile-butadiene-styrene composites fabricated by fused deposition modeling," *Composites Part B: Engineering*, vol. 137, pp. 51-59, 2018/03/15/ 2018.
- [59] L. G. Blok, M. L. Longana, H. Yu, and B. K. S. Woods, "An investigation into 3D printing of fibre reinforced thermoplastic composites," *Additive Manufacturing*, vol. 22, pp. 176-186, 2018/08/01/ 2018.
- [60] N. Krajangsawadi, L. G. Blok, I. Hamerton, M. L. Longana, B. K. S. Woods, and D. S. Ivanov, "Fused Deposition Modelling of Fibre Reinforced Polymer Composites: A Parametric Review," *Journal of Composite Science*, vol. 5, no. 1, p. 29, 2021.
- [61] B. P. Heller, D. E. Smith, and D. A. Jack, "Effects of extrudate swell and nozzle geometry on fiber orientation in Fused Filament Fabrication nozzle flow," *Additive Manufacturing*, vol. 12, pp. 252-264, 2016/10/01/ 2016.
- [62] E. Cuan-Urquizo, E. Barocio, V. Tejada-Ortigoza, R. B. Pipes, C. A. Rodriguez, and A. Roman-Flores, "Characterization of the Mechanical Properties of FFF Structures and Materials: A Review on the Experimental, Computational and Theoretical Approaches," *Materials*, vol. 12, no. 6, p. 895, 2019.
- [63] P. Striemann, "Systematic approach for the characterization of additive manufactured and injection molded short carbon fiber-reinforced polymers under tensile loading," *Materials Testing*, vol. 62, no. 6, pp. 561-567, 2020.
- [64] E. Verdejo de Toro, J. Coello Sobrino, A. Martínez Martínez, V. Miguel Eguía, and J. Ayllón Pérez, "Investigation of a Short Carbon Fibre-Reinforced Polyamide and Comparison of Two Manufacturing Processes: Fused Deposition Modelling (FDM) and Polymer Injection Moulding (PIM)," *Materials*, vol. 13, no. 3, p. 672, 2020.
- [65] R. J. Zaldivar, D. B. Witkin, T. McLouth, D. N. Patel, K. Schmitt, and J. P. Nokes, "Influence of processing and orientation print effects on the mechanical and thermal behavior of 3D-Printed ULTEM® 9085 Material," *Additive Manufacturing*, vol. 13, pp. 71-80, 2017/01/01/ 2017.
- [66] S. H. Ahn, M. Montero, D. Odell, S. Roundy, and P. K. Wright, "Anisotropic material properties of fused deposition modeling ABS," *Rapid Prototyping Journal*, vol. 8, no. 4, pp. 248-257, 2002.
- [67] S. Wickramasinghe, T. Do, and P. Tran, "FDM-Based 3D Printing of Polymer and Associated Composite: A Review on Mechanical Properties, Defects and Treatments," *Polymers*, vol. 12, no. 7, p. 1529, 2020.
- [68] X. Gao, S. Qi, X. Kuang, Y. Su, J. Li, and D. Wang, "Fused filament fabrication of polymer materials: A review of interlayer bond," *Additive Manufacturing*, vol. 37, p. 101658, 2021/01/01/ 2021.
- [69] C. Dong, "Effects of Process-Induced Voids on the Properties of Fibre Reinforced Composites," *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 32, no. 7, pp. 597-604, 2016/07/01/ 2016.

- [70] A. Diouf-Lewis *et al.*, "Design and characterization of carbon fiber-reinforced PEEK/PEI blends for Fused Filament Fabrication additive manufacturing," *Materials Today Communications*, vol. 31, p. 103445, 2022/06/01/ 2022.
- [71] P. K. Gurralla and S. P. Regalla, "Part strength evolution with bonding between filaments in fused deposition modelling," *Virtual and Physical Prototyping*, vol. 9, no. 3, pp. 141-149, 2014/07/03 2014.
- [72] R. P. Wool and K. M. O'Connor, "A theory crack healing in polymers," *Journal of Applied Physics*, vol. 52, no. 10, pp. 5953-5963, 1981.
- [73] R. P. Wool and K. M. O'Connor, "Time dependence of crack healing," *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, vol. 20, no. 1, pp. 7-16, 1982.
- [74] T. J. Coogan and D. O. Kazmer, "Modeling of interlayer contact and contact pressure during fused filament fabrication," *Journal of Rheology*, vol. 63, no. 4, pp. 655-672, 2019.
- [75] C. McIlroy and P. D. Olmsted, "Disentanglement effects on welding behaviour of polymer melts during the fused-filament-fabrication method for additive manufacturing," *Polymer*, vol. 123, pp. 376-391, 2017/08/11/ 2017.
- [76] K. R. Hart, R. M. Dunn, J. M. Sietins, C. M. Hofmeister Mock, M. E. Mackay, and E. D. Wetzel, "Increased fracture toughness of additively manufactured amorphous thermoplastics via thermal annealing," *Polymer*, vol. 144, pp. 192-204, 2018/05/23/ 2018.
- [77] B. N. Turner, R. Strong, and S. A. Gold, "A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modeling," *Rapid Prototyping Journal*, vol. 20, no. 3, pp. 192-204, 2014.
- [78] Q. Sun, G. M. Rizvi, C. T. Bellehumeur, and P. Gu, "Effect of processing conditions on the bonding quality of FDM polymer filaments," *Rapid Prototyping Journal*, vol. 14, no. 2, pp. 72-80, 2008.
- [79] P. G. de Gennes, "Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 55, no. 2, pp. 572-579, 1971.
- [80] Y. H. Kim and R. P. Wool, "A theory of healing at a polymer-polymer interface," *Macromolecules*, vol. 16, no. 7, pp. 1115-1120, 1983/07/01 1983.
- [81] R. P. Wool, B.-L. Yuan, and O. J. McGarel, "Welding of polymer interfaces," *Polymer Engineering and Science*, vol. 29, no. 19, pp. 1340-1367, 1989.
- [82] D. B. Kline and R. P. Wool, "Polymer welding relations investigated by a lap shear joint method," *Polymer Engineering and Science*, vol. 28, no. 1, pp. 52-57, 1988.
- [83] T. J. Coogan and D. O. Kazmer, "Healing simulation for bond strength prediction of FDM," *Rapid Prototyping Journal*, vol. 23, no. 3, pp. 551-561, 2017.
- [84] J. Yin, C. Lu, J. Fu, Y. Huang, and Y. Zheng, "Interfacial bonding during multi-material fused deposition modeling (FDM) process due to inter-molecular diffusion," *Materials & Design*, vol. 150, pp. 104-112, 2018/07/15/ 2018.
- [85] Y. Yan, R. Zhang, G. Hong, and X. Yuan, "Research on the bonding of material paths in melted extrusion modeling," *Materials & Design*, vol. 21, no. 2, pp. 93-99, 2000/04/01/ 2000.

- [86] T. J. Coogan and D. O. Kazmer, "Bond and part strength in fused deposition modeling," *Rapid Prototyping Journal*, vol. 23, no. 2, pp. 414-422, 2017.
- [87] G. Marsh, "Airbus A350 XWB update," *Reinforced Plastics*, vol. 54, no. 6, pp. 20-24, 2010/11/01/ 2010.
- [88] J. J. Fallon, S. H. McKnight, and M. J. Bortner, "Highly loaded fiber filled polymers for material extrusion: A review of current understanding," *Additive Manufacturing*, vol. 30, p. 100810, 2019/12/01/ 2019.
- [89] J. Soete, B. Badoux, Y. Swolfs, and L. J. h. w. n. n. a. c. p. i. F. p. p. Gorbatikh, "Defect detection in 3D printed carbon fibre composites using X-ray Computed Tomography," presented at the 9th Conference on Industrial Computed Tomography (iCT 2019), Padova, Italy, 2019.
- [90] J. Naranjo-Lozada, H. Ahuett-Garza, P. Orta-Castañón, W. M. H. Verbeeten, and D. Sáiz-González, "Tensile properties and failure behavior of chopped and continuous carbon fiber composites produced by additive manufacturing," *Additive Manufacturing*, vol. 26, pp. 227-241, 2019/03/01/ 2019.
- [91] G. Engkvist, "Investigation of microstructure and mechanical properties of 3D printed Nylon," Independent thesis Advanced level (degree of Master (Two Years)) Student thesis, Department of Engineering Sciences and Mathematics, Luleå University of Technology, 2017.
- [92] H. Li, T. Wang, Q. Li, Z. Yu, and N. Wang, "A quantitative investigation of distortion of polylactic acid(PLA) part in FDM from the point of interface residual stress," *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 94, no. 1, pp. 381-395, 2018/01/01 2018.
- [93] A. W. Birley, B. Haworth, and J. Batchelor, P. International, Ed. *Physics of Plastics: Processing, Properties and Materials Engineering*. Hanser Publishers, 1992.
- [94] I. Blanco, "The Use of Composite Materials in 3D Printing," *Journal of Composite Science*, vol. 4, no. 2, p. 42, 2020.
- [95] K. Singh, "Experimental study to prevent the warping of 3D models in fused deposition modeling," *International Journal of Plastics Technology*, vol. 22, no. 1, pp. 177-184, 2018/06/01 2018.
- [96] N. van de Werken, H. Tekinalp, P. Khanbolouki, S. Ozcan, A. Williams, and M. Tehrani, "Additively manufactured carbon fiber-reinforced composites: State of the art and perspective," *Additive Manufacturing*, vol. 31, p. 100962, 2020/01/01/ 2020.
- [97] A. N. Dickson, H. M. Abourayana, and D. P. Dowling, "3D Printing of Fibre-Reinforced Thermoplastic Composites Using Fused Filament Fabrication—A Review," *Polymers*, vol. 12, no. 10, p. 2188, 2020.
- [98] S. Singamneni, A. Roychoudhury, O. Diegel, and B. Huang, "Modeling and evaluation of curved layer fused deposition," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 212, no. 1, pp. 27-35, 2012/01/01/ 2012.



- [99] P. Nayyeri, K. Zareinia, and H. Bougherara, "Planar and nonplanar slicing algorithms for fused deposition modeling technology: a critical review," *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 119, no. 5, pp. 2785-2810, 2022/03/01 2022.
- [100] G. A. Nisja, A. Cao, and C. Gao, "Short review of nonplanar fused deposition modeling printing," *Material Design & Processing Communications*, vol. 3, no. 4, p. e221, 2021.
- [101] A. Chang. (2014) New 3D Printer by MarkForged Can Print With Carbon Fiber. *Popular Mechanics*. Available: <https://www.popularmechanics.com/technology/gadgets/a10025/new-3d-printer-by-markforged-can-print-with-carbon-fiber-16428727/>
- [102] S. M. F. Kabir, K. Mathur, and A.-F. M. Seyam, "A critical review on 3D printed continuous fiber-reinforced composites: History, mechanism, materials and properties," *Composite Structures*, vol. 232, p. 111476, 2020/01/15/ 2020.
- [103] M. Luo, X. Tian, J. Shang, W. Zhu, D. Li, and Y. Qin, "Impregnation and interlayer bonding behaviours of 3D-printed continuous carbon-fiber-reinforced poly-ether-ether-ketone composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 121, pp. 130-138, 2019/06/01/ 2019.
- [104] H. Zhang, T. Huang, Q. Jiang, L. He, A. Bismarck, and Q. Hu, "Recent progress of 3D printed continuous fiber reinforced polymer composites based on fused deposition modeling: a review," *Journal of Materials Science*, vol. 56, no. 23, pp. 12999-13022, 2021/08/01 2021.
- [105] Z. Hou *et al.*, "A constitutive model for 3D printed continuous fiber reinforced composite structures with variable fiber content," *Composites Part B: Engineering*, vol. 189, p. 107893, 2020/05/15/ 2020.
- [106] A. Le Duigou, A. Barbé, E. Guillou, and M. Castro, "3D printing of continuous flax fibre reinforced biocomposites for structural applications," *Materials & Design*, vol. 180, p. 107884, 2019/10/15/ 2019.
- [107] T. A. Dutra, R. T. L. Ferreira, H. B. Resende, and A. Guimarães, "Mechanical characterization and asymptotic homogenization of 3D-printed continuous carbon fiber-reinforced thermoplastic," *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, vol. 41, no. 3, p. 133, 2019/02/18 2019.
- [108] G. Chabaud, M. Castro, C. Denoual, and A. Le Duigou, "Hygromechanical properties of 3D printed continuous carbon and glass fibre reinforced polyamide composite for outdoor structural applications," *Additive Manufacturing*, vol. 26, pp. 94-105, 2019/03/01/ 2019.
- [109] S. Sharafi, M. H. Santare, J. Gerdes, and S. G. Advani, "A review of factors that influence the fracture toughness of extrusion-based additively manufactured polymer and polymer composites," *Additive Manufacturing*, vol. 38, p. 101830, 2021/02/01/ 2021.
- [110] N. Coughlin *et al.*, "Development and Mechanical Properties of Basalt Fiber-Reinforced Acrylonitrile Butadiene Styrene for In-Space Manufacturing Applications," *Journal of Composite Science*, vol. 3, no. 3, p. 89, 2019.

- [111] B. M. Gackowski, M. Sharma, and S. Idapalapati, "Processing and characterization of tailorable 3D-printed acrylonitrile butadiene styrene composites with hybrid buckypapers," *Composites Communications*, vol. 32, p. 101162, 2022/06/01/ 2022.
- [112] D. Kuba, R. Matsuzaki, S. Ochi, and S. Ogihara, "3D printing of composite materials using ultralow-melt-viscosity polymer and continuous carbon fiber," *Composites Part C: Open Access*, vol. 8, p. 100250, 2022/08/01/ 2022.
- [113] T. Liu, X. Tian, M. Zhang, D. Abliz, D. Li, and G. Ziegmann, "Interfacial performance and fracture patterns of 3D printed continuous carbon fiber with sizing reinforced PA6 composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 114, pp. 368-376, 2018/11/01/ 2018.
- [114] D. Rasselet, A.-S. Caro-Bretelle, A. Taguet, and J.-M. Lopez-Cuesta, "Reactive Compatibilization of PLA/PA11 Blends and Their Application in Additive Manufacturing," *Materials*, vol. 12, no. 3, p. 485, 2019.
- [115] L. Chen, X. Zhang, and S. Gan, "Effects of laser polishing on surface quality and mechanical properties of PLA parts built by fused deposition modeling," *Journal of Applied Polymer Science*, <https://doi.org/10.1002/app.48288> vol. 137, no. 3, p. 48288, 2020/01/15 2020.
- [116] T. Q. Tran, F. L. Ng, J. T. Y. Kai, S. Feih, and M. L. S. Nai, "Tensile Strength Enhancement of Fused Filament Fabrication Printed Parts: A Review of Process Improvement Approaches and Respective Impact," *Additive Manufacturing*, vol. 54, p. 102724, 2022/06/01/ 2022.
- [117] S. Bhandari, R. A. Lopez-Anido, and D. J. Gardner, "Enhancing the interlayer tensile strength of 3D printed short carbon fiber reinforced PETG and PLA composites via annealing," *Additive Manufacturing*, vol. 30, p. 100922, 2019/12/01/ 2019.
- [118] G. Li, J. Zhao, J. Jiang, H. Jiang, W. Wu, and M. Tang, "Ultrasonic strengthening improves tensile mechanical performance of fused deposition modeling 3D printing," *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 96, no. 5, pp. 2747-2755, 2018/05/01 2018.
- [119] M. Harris, J. Potgieter, R. Archer, and K. M. Arif, "Effect of Material and Process Specific Factors on the Strength of Printed Parts in Fused Filament Fabrication: A Review of Recent Developments," *Materials*, vol. 12, no. 10, p. 1664, 2019.
- [120] J. Thomas and J. Rodríguez, "Modeling the fracture strength between fused-deposition extruded roads 16," in *2000 international solid freeform fabrication symposium*, 2000.
- [121] A. Y. Mahdavi H., Therriault D., "Additive manufacturing of reinforced thermoplastic-based composites by Fused Deposition Modeling (FDM) and their mechanical properties," LM2 - Ecole polytechnique de Montreal, Internal report for industrial partner March 2016.
- [122] F. Ning, W. Cong, Z. Jia, F. Wang, and M. Zhang, "Additive Manufacturing of CFRP Composites Using Fused Deposition Modeling: Effects of Process Parameters," *Composites Part B: Engineering*, no. 49910, p. V003T08A001, 2016.

- [123] F. Ning, W. Cong, Y. Hu, and H. Wang, "Additive manufacturing of carbon fiber-reinforced plastic composites using fused deposition modeling: Effects of process parameters on tensile properties," *Journal of Composite Materials*, vol. 51, no. 4, pp. 451-462, 2017.
- [124] C. Yang, X. Tian, D. Li, Y. Cao, F. Zhao, and C. Shi, "Influence of thermal processing conditions in 3D printing on the crystallinity and mechanical properties of PEEK material," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 248, pp. 1-7, 2017/10/01/ 2017.
- [125] T. N. A. Tuan Rahim, A. M. Abdullah, H. Md Akil, D. Mohamad, and Z. A. Rajion, "Preparation and characterization of a newly developed polyamide composite utilising an affordable 3D printer," *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 34, no. 19, pp. 1628-1638, 2015.
- [126] W. Griehl and D. Ruestem, "Nylon-12-Preparation, Properties, and Applications," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 62, no. 3, pp. 16-22, 1970/03/01 1970.
- [127] J. W. Stansbury and M. J. Idacavage, "3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities," *Dental Materials*, vol. 32, no. 1, pp. 54-64, 2016/01/01/ 2016.
- [128] A. P. Mouritz, M. K. Bannister, P. J. Falzon, and K. H. Leong, "Review of applications for advanced three-dimensional fibre textile composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 30, no. 12, pp. 1445-1461, 1999/12/01/ 1999.
- [129] Markforged. (2019, May 2019). *Applications - Leverage high-strength 3D printed parts in any stage of the production cycle*. Available: <https://markforged.com/applications/#manufacture>
- [130] X. Wang, L. Zhao, J. Y. H. Fuh, and H. P. Lee, "Effect of Porosity on Mechanical Properties of 3D Printed Polymers: Experiments and Micromechanical Modeling Based on X-ray Computed Tomography Analysis," *Polymers*, vol. 11, no. 7, p. 1154, 2019.
- [131] P. Biswas, S. Guessasma, and J. Li, "Numerical prediction of orthotropic elastic properties of 3D-printed materials using micro-CT and representative volume element," *Acta Mechanica*, vol. 231, no. 2, pp. 503-516, 2020/02/01 2020.
- [132] D. Yao *et al.*, "Achieving the Upper Bound of Piezoelectric Response in Tunable, Wearable 3D Printed Nanocomposites," *Advanced Functional Materials*, vol. 29, no. 42, p. 1903866, 2019.
- [133] Y. Benveniste, "A new approach to the application of Mori-Tanaka's theory in composite materials," *Mechanics of Materials*, vol. 6, no. 2, pp. 147-157, 1987/06/01/ 1987.
- [134] Y. H. Zhao, G. P. Tandon, and G. J. Weng, "Elastic moduli for a class of porous materials," *Acta Mechanica*, vol. 76, no. 1, pp. 105-131, 1989/02/01 1989.
- [135] B. Michel, "Mura, T., *Micromechanics of Defects in Solids*. Second, revised edition. Dordrecht etc., Martinus Nijhoff Publishers 1987. XIII, 587 pp., US \$ 162. – /Dfl. 345.-. ISBN 90-247-3343-X (Mechanics of Elastic and Inelastic Solids 3)," *ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, vol. 69, no. 2, pp. 66-66, 1989.

- [136] E. Grivory, "Grilamid L20 Nat - Pa12 Datasheet," PDF file 2017-08-02 2017.
- [137] P. Virtanen *et al.*, "SciPy 1.0: fundamental algorithms for scientific computing in Python," (in eng), *Nat Methods*, vol. 17, no. 3, pp. 261-272, Mar 2020.
- [138] D. M. Bigg, "Effect of compounding on the properties of short fiber reinforced injection moldable thermoplastic composites," *Polymer Composites*, vol. 6, no. 1, pp. 20-28, 1985.
- [139] D. Cho *et al.*, "Influence of silane coupling agents on the interlaminar and thermal properties of woven glass fabric/nylon 6 composites," *Macromolecular Research*, journal article vol. 12, no. 1, pp. 119-126, February 01 2004.
- [140] J. J. Martin, M. S. Riederer, M. D. Krebs, and R. M. Erb, "Understanding and overcoming shear alignment of fibers during extrusion," *Soft Matter*, 10.1039/C4SM02108H vol. 11, no. 2, pp. 400-405, 2015.
- [141] H. Miyagawa, T. Mase, C. Sato, E. Drown, L. T. Drzal, and K. Ikegami, "Comparison of experimental and theoretical transverse elastic modulus of carbon fibers," *Carbon*, vol. 44, no. 10, pp. 2002-2008, 2006/08/01/ 2006.
- [142] J. Saroia *et al.*, "A review on 3D printed matrix polymer composites: its potential and future challenges," *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 106, no. 5, pp. 1695-1721, 2020/01/01 2020.
- [143] Y. L. Jiun, C. T. Tze, U. Moosa, and M. a. A. Tawawneh, "Effects of Recycling Cycle on Used Thermoplastic Polymer and Thermoplastic Elastomer Polymer," *Polymers and Polymer Composites*, vol. 24, no. 9, pp. 735-740, 2016.
- [144] J. P. J. d. J. a. E. d. Bruijn, "Innovation Lessons From 3-D Printing," in *MIT Sloan Management Review* vol. 54 No.2, ed: MIT, 2013.
- [145] D. Design. ( , February 1st 2022). *INTRODUCING THE TUNGSTEN CARBIDE NOZZLE* [Promotional webpage]. Available: <https://dyzedesign.com/tungsten-carbide-nozzle/>
- [146] C. Ajinjeru *et al.*, "Rheological evaluation of high temperature polymers to identify successful extrusion parameters," in *Solid Freeform Fabrication 2017: Proceedings of the 28th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium – An Additive Manufacturing Conference*, United States, 2017, Research Org.: Oak Ridge National Lab. (ORNL), Oak Ridge, TN (United States), Sponsor Org.: USDOE Office of Energy Efficiency and Renewable Energy (EERE).
- [147] P. M. Hergenrother, B. J. Jensen, and S. J. Havens, "Poly(arylene ethers)," *Polymer*, vol. 29, no. 2, pp. 358-369, 1988/02/01/ 1988.
- [148] R. Dua, Z. Rashad, J. Spears, G. Dunn, and M. Maxwell, "Applications of 3D-Printed PEEK via Fused Filament Fabrication: A Systematic Review," *Polymers*, vol. 13, no. 22, p. 4046, 2021.
- [149] A. El Magri, S. Vanaei, and S. Vaudreuil, "An overview on the influence of process parameters through the characteristic of 3D-printed PEEK and PEI parts," *High Performance Polymers*, vol. 33, no. 8, pp. 862-880, 2021.

- [150] M. Shibata, Z. Fang, and R. Yosomiya, "Miscibility and crystallization behavior of poly(ether ether ketone)/poly(ether imide) blends," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 80, no. 5, pp. 769-775, 2001.
- [151] A. Arzak, J. I. Eguiazábal, and J. Nazábal, "Mechanical performance of directly injection-molded PEEK/PEI blends at room and high temperature," *Journal of Macromolecular Science, Part B*, vol. 36, no. 2, pp. 233-246, 1997/03/01 1997.
- [152] R. Ramani and S. Alam, "Composition optimization of PEEK/PEI blend using model-free kinetics analysis," *Thermochimica Acta*, vol. 511, no. 1, pp. 179-188, 2010/11/20/ 2010.
- [153] A. Diouf-Lewis, Farahani, R.D., Iervolino, F., Abderrafai, Y., Pierre, J., Piccirelli, N., and Therriault, "Formulation and 3D printing of high temperature resistant thermoplastic blends reinforced with short carbon fibers (under review)," *Materials Today Communications*, 2022.
- [154] X. Han *et al.*, "Carbon Fiber Reinforced PEEK Composites Based on 3D-Printing Technology for Orthopedic and Dental Applications," (in eng), *J Clin Med*, vol. 8, no. 2, Feb 12 2019.
- [155] Sabic. (08/03/2022). *ULTEM™ Resin*. Available: <https://www.sabic.com/en/products/specialties/ultem-resins/ultem-resin>
- [156] Victrex. (03/08/2022). *Victrex PEEK 90G - Very easy flow grade for injection molding of thin sections and complex parts*. Available: <https://www.victrex.com/en/downloads/datasheets/victrex-peek-90g>
- [157] Zoltek. (03/08/2022). *ZOLTEK PX35 COMMERCIAL CARBON FIBER*. Available: <https://zoltek.com/wp-content/uploads/2019/01/2021-PX35-Brochure.pdf>
- [158] F. Sosa-Rey, N. Piccirelli, D. Therriault, and M. Lévesque, "Segmentation tool for the extraction of individual fibers from micro-tomographs of additively manufactured reinforced polymers (under review)," *J. Composites Science and Technology*, 2021.
- [159] J. R. Wagner, E. M. Mount, and H. F. Giles, "28 - Troubleshooting Extrusion Product Problems," in *Extrusion (Second Edition)*, J. R. Wagner, E. M. Mount, and H. F. Giles, Eds. Oxford: William Andrew Publishing, 2014, pp. 329-344.
- [160] Y. Abderrafai *et al.*, "Additive manufacturing of short carbon fiber-reinforced polyamide composites by fused filament fabrication: Formulation, manufacturing and characterization," *Materials & Design*, vol. 214, p. 110358, 2022/02/01/ 2022.
- [161] D. Design. (February 1st, 2022). *Meet Typhoon™ Extruder* [Promotional webpage]. Available: <https://dyzedesign.com/typhoon-extruder/>
- [162] K. GmbH. (February 1st 2022). [Promotional webpage]. Available: <https://kumovis.com/3d-printer/>
- [163] S. Hashemi, "Temperature, strain rate and weldline effects on strength and micromechanical parameters of short glass fibre reinforced polybutylene terephthalate (PBT)," *Polymer Testing*, vol. 30, no. 8, pp. 801-810, 2011/12/01/ 2011.
- [164] N. Merah, M. Irfan-ul-Haq, and Z. Khan, "Temperature and weld-line effects on mechanical properties of CPVC," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 142, no. 1, pp. 247-255, 2003/11/10/ 2003.

- [165] E3D-online. (2022). *Volcano Hotend*. Available: <https://e3d-online.com/products/volcano-hotend>
- [166] Bondtech. (2021). *Increasing Melt Capacity with 3 key nozzle features*. Available: <https://www.bondtech.se/intranet/white-paper-max-flow-rate/>
- [167] C. Hopmann and W. Michaeli, *Extrusion Dies for Plastics and Rubber - Design and Engineering Computations (4th Edition)*. Hanser Publishers.
- [168] E3D-online. (2022). *Volcano Drawings* Available: <https://e3d-online.zendesk.com/hc/en-us/articles/360017243818-Volcano-Drawings>
- [169] E3D-online. (2022). *V6 Drawings*. Available: <https://e3d-online.zendesk.com/hc/en-us/articles/360017139517-V6-Drawings>
- [170] Ultimaker. (2017). *Ultimaker 3 hardware files*. Available: <https://github.com/Ultimaker/Ultimaker3>
- [171] T. J. Coogan and D. O. J. R. P. J. Kazmer, "Bond and part strength in fused deposition modeling," *Rapid Prototyping Journal*, 2017.
- [172] T. J. Coogan and D. O. J. J. o. R. Kazmer, "Modeling of interlayer contact and contact pressure during fused filament fabrication," *Journal of Rheology*, vol. 63, no. 4, pp. 655-672, 2019.
- [173] Ensinger. TECAFIL PEEK VX CF30 black - Filament [Online]. Available: [https://www.ensinger-online.com/modules/public/sheet/createsheet.php?SID=3241&FL=0&FILENAME=TECAFIL\\_PEEK\\_VX\\_CF30\\_black\\_0.PDF&ZOOM=0.7](https://www.ensinger-online.com/modules/public/sheet/createsheet.php?SID=3241&FL=0&FILENAME=TECAFIL_PEEK_VX_CF30_black_0.PDF&ZOOM=0.7)

## ANNEXE

### AUTRES PUBLICATIONS :

- Facundo Sosa-Rey, Yahya Abderrafai, Audrey Diouf Lewis, Daniel Therriault, Nicola Piccirelli, Martin Lévesque. OpenFiberSeg: Open-source segmentation of individual fibers and porosity in tomographic scans of additively manufactured short fiber reinforced composites. *Composites Science and Technology*, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2022.109497>
- Audrey Diouf-Lewis, Rouhollah D Farahani, Filippo Iervolino, Juliette Pierre, Yahya Abderrafai, Martin Lévesque, Nicola Piccirelli, Daniel Therriault. Design and characterization of carbon fiber-reinforced PEEK/PEI blends for Fused Filament Fabrication additive manufacturing. *Materials Today Communications*, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103445>
- Hongqiu Wei, Xavier Cauchy, Ivonne Otero Navas, Yahya Abderrafai, Kambiz Chizari, Uttandaraman Sundararaj, Yanju Liu, Jinsong Leng, Daniel Therriault. Direct 3D printing of hybrid nanofiber-based nanocomposites for highly conductive and shape memory applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, DOI: 10.1021/acsami.9b04245

### BREVET

- Nicola Piccirelli, Daniel Therriault, Ivonne Otera Navas, Audrey Diouf Lewis, Filippo Iervolino, Yahya Abderrafai. Composition for additive manufacturing. 2021. WO2021214400A1.

### CODE OPEN SOURCE

- Soufian Hifdi, Ilyass Tabiai, Yahya Abderrafai. (2018). DOI : 10,528 1/zenodo.1444066. Package python contenant un ensemble d'outils permettant de convertir du Gcode dans un format propriétaire utilisable par les robots Fisnar.