

Titre: Fabrication de composites carbone/PEEK par la pultrusion multi-filière assistée par le vide
Title: Fabrication de composites carbone/PEEK par la pultrusion multi-filière assistée par le vide

Auteur: Félix Lapointe
Author:

Date: 2017

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Lapointe, F. (2017). Fabrication de composites carbone/PEEK par la pultrusion multi-filière assistée par le vide [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/2926/>
Citation:

Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/2926/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Louis Laberge Lebel, & Robert P. Dufresne
Advisors:

Programme: Génie mécanique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

FABRICATION DE COMPOSITES CARBONE/PEEK PAR LA PULTRUSION
MULTI-FILIÈRE ASSISTÉE PAR LE VIDE

FÉLIX LAPointe
DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MÉCANIQUE)
DÉCEMBRE 2017

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

FABRICATION DE COMPOSITES CARBONE/PEEK PAR LA PULTRUSION
MULTI-FILIÈRE ASSISTÉE PAR LE VIDE

présenté par : LAPOINTE Félix

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

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

M. BOUKHILI Rachid, Doctorat, président

M. LABERGE LEBEL Louis, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. DUFRESNE Robert P., Ing., membre et codirecteur de recherche

M. RUIZ Éduardo Antonio Julian, Ph. D., membre

DÉDICACE

À ma mère

«Every failure is a step to success»

– William Whewell

REMERCIEMENTS

La réalisation de cette maîtrise a été une expérience de vie incroyable. Mener un projet de recherche avec ses hauts et ses bas sur plus de 2 ans m'en aura appris beaucoup au sur le plan technique, mais aussi sur moi-même. C'est une expérience qui m'a fait plaisir de partager avec plusieurs personnes que je souhaite remercier ici.

Tout d'abord, j'aimerais remercier chaudement mon directeur de recherche Louis Laberge Lebel. Son dynamisme, son positivisme et sa disponibilité ont créé un environnement de travail agréable qui m'a permis de me dépasser. C'est grâce à son désir de faire cheminer ses étudiants dans leur carrière de chercheur que j'ai eu la chance de découvrir le Japon et que je me sens outillé pour affronter les prochains défis qui m'attendent.

J'aimerais aussi remercier Arnold Oswald. Travailler en partenariat sur nos projets respectifs a été un réel plaisir. Merci de m'avoir transmis cette curiosité scientifique et pour toutes ces conversations sur le spatial, Elon Musk et l'environnement.

Je tiens à remercier tous les étudiants du labSFCA pour leur aide durant le projet, pour leur présence aux séminaires du laboratoire et simplement pour les discussions enrichissantes que nous avons pu avoir. Un merci particulier à Vincent Fortier, Félix Lessard, Alexandre Marcoux, Yohan Gendreau, Philippe Monnot, Nawaf Alsianani, Mohammad Ghaedsharaf, Anas Jemaa, Laurent Pouliot Laforte et Julien Brazeau-Séguin.

J'aimerais remercier les partenaires industriels qui nous ont donné de précieux conseils et qui ont démontré un intérêt soutenu tout au long du projet réalisé : Robert P. Dufresne, Jean-Evrard Brunel, Nicolas Alglave, Hasan Salek, Adèle Lyprendi et Mario Simard.

J'aimerais offrir ma reconnaissance à Asami Nakai et l'équipe du laboratoire de composites à l'université Gifu au Japon pour m'avoir si bien accueilli.

Merci à Pablo Gonzales d'avoir accepté mon retard à tous nos dîners.

Finalement, merci à toutes mes familles de m'avoir supporté. Tout d'abord, ma famille biologique : Jean-Yves Lapointe, Janie Morin, Myriam Lapointe et la nouvelle venue Madeline Rose DeSerres. Merci à la famille de Sutton, la famille du ultimate et la famille du pub !

Un merci particulier à ma compagne Claudia Rouse pour son support mental et pour avoir accepté d'entendre parler de pultrusion et de composites tous les soirs depuis plus de 2 ans.

RÉSUMÉ

Les industries automobile et aéronautique sont en constante recherche de matériaux plus légers permettant de réduire la consommation en carburant des véhicules durant leur vie utile. De plus, les préoccupations environnementales forcent maintenant ces industries à prendre en compte le traitement en fin de vie des pièces utilisées. Les thermoplastiques renforcés de fibres sont d'excellents candidats pour répondre à ces objectifs. Leurs haute rigidité et résistance spécifique permettent d'alléger les structures et la possibilité de les thermoformer et de les recycler permet d'éviter de les envoyer dans un site d'enfouissement en fin de vie. Par leur possibilité d'être thermoformés, ces matériaux permettent aussi le développement de nouvelles technologies comme des rivets en polymère renforcé de fibres pour assembler des pièces composites.

La pultrusion est un procédé de fabrication de composite de type polymère renforcé de fibres permettant la production en continu de poutres à profil constant. Ce procédé présente un grand intérêt puisqu'il ne nécessite pas d'opérateur après son démarrage. De plus, l'utilisation de matrice thermoplastique en pultrusion permet des cadences de fabrications qui n'ont pas de limites théoriques.

Cependant, l'utilisation de fibres fragiles et peu ductiles comme les fibres de carbone rendent le procédé instable. L'endommagement de ces fibres peut causer l'arrêt du procédé par leur accumulation à l'entrée des filières de pultrusion. De plus, l'utilisation d'une matrice thermoplastique de 2 à 3 ordres de grandeur plus visqueuse que les matrices thermodurcissables restreint l'imprégnation du renfort.

L'objectif de l'étude est de déterminer les paramètres permettant la fabrication en continu de poutre bien imprégnée en carbone/polyetherethercétone unidirectionnel par la pultrusion. Tout d'abord, un appareil de pultrusion modulaire est mis en place et instrumenté. Ensuite, les facteurs affectant l'endommagement des fils sont étudiés. La tension dans les fils, le type de fil hybride, l'utilisation d'un module de préchauffage par contact, la géométrie des filières et la qualité du bobinage constituent les paramètres qui sont ciblés dans cette étude. Par la suite, deux techniques pour améliorer l'imprégnation sont étudiées. Augmenter le temps sous pression par l'utilisation de plusieurs filières de pultrusion subséquentes et utiliser de chambre à vide entre deux filières de pultrusion pour éliminer l'air emprisonné dans les fils. La température des filières de pultrusion et la vitesse de traction sont aussi étudiées. L'endommagement des fils a été caractérisé en observant la quantité de fibres brisées présentes dans l'écoulement arrière. La qualité de l'imprégnation a été évaluée par la mesure du taux

de porosité et par la mesure de la résistance au cisaillement dans l'axe des fils.

Il a été possible de procéder à la pultrusion sans interruption et avec un minimum d'endommagement des fils en utilisant des fils co-mêlés soumis à une tension de 3 à 5 N par fil. L'utilisation d'un module de préchauffage par contact engendre beaucoup d'endommagement des fils par friction sur les arbres chauffants. Une attention particulière au bobinage et à la quantité d'ensimage sur les fils a permis de réduire davantage l'endommagement des fils.

Un taux de porosité de 1.3% a été obtenu en utilisant le système multi-filières avec l'application du vide. La température du système de pultrusion était de 400°C et la vitesse de traction de 50 mm/min. L'utilisation de vitesses de traction supérieures à 50 mm/min a engendré des taux de porosités supérieurs à 2%. Il a été démontré que des tresses pouvaient être fabriquées avec ce système, l'imprégnation de celles-ci était semblable aux imprégnations obtenues pour des poutres unidirectionnelles aux mêmes paramètres de fabrication.

ABSTRACT

The automobile and aeronautics industry are in constant seek for lightweight materials allowing to reduce vehicle fuel consumption. Moreover, environmental concerns are now leading these industries towards the analysis of part disposal at the end of their useful life. Fiber reinforced thermoplastics are great candidates to fulfill these conditions. Their high specific strength and resistance allow to reduce the structural weight and their thermoforming and recycling properties allow them to be reused or recycled instead of going to the landfill. Their thermoforming properties enable the development of new technologies like fiber reinforced polymer rivet to join composite parts.

The pultrusion is a manufacturing process allowing the continuous manufacturing of constant cross section beams of fiber reinforced plastics. The interest of this process lies in the fact that it does not need an operator once the process is started. Moreover, the usage of a thermoplastic matrix in pultrusion eliminate the theoretical pulling speed limit.

However, fragile and non-ductile fibers like carbon fibers make the process unstable. The yarn damage can cause process interruptions if broken fibers accumulate at the entrance of the pultrusion die. Moreover, the usage of thermoplastic matrix, showcasing viscosities 2 to 3 orders of magnitude higher than the viscosity of thermosets, hinders the fiber bed impregnation.

The goal of this research project is to find the parameters allowing the continuous pultrusion of well impregnated carbon/polyetheretherketone unidirectional composite. First, a pultrusion apparatus is manufactured and instrumented. Then, the factors having an impact on the fiber damage are investigated. The selected parameters to study are the yarn tension, the type of hybrid yarns used, the usage of a contact preheater, the die geometry and the quality of the fiber winding on bobbins prior to the pultrusion. Two impregnation enhancing techniques are then investigated. The usage of multiple subsequent pultrusion dies to increase the time under pressure, and the usage of vacuum to extract entrapped air in the yarns. The die system temperature and the pulling speed are also investigated. The yarn damage is characterised by observing the quantity of broken fibers in the backflow. The impregnation quality is evaluated by measuring the void content and the in-plane shear strength of the manufactured beams.

It was possible to manufacture without interruption and with minimal yarn damage using commingled yarns under a 3 to 5 N tension per yarns. The usage of a contact preheater was found to generate a lot of friction and greatly damaged the fibers. Choosing a fiber with a

higher sizing content and carefully winding the bobbins helped reduce the yarn damage.

A void content of 1.3% was achieved using the multi-die system with vacuum. During this manufacturing, the pultrusion system temperature was held at 400°C with a pulling speed of 50 mm/min. The usage of pulling speed higher than 50 mm/min caused void content higher than 2%. Braid was pultruded, they showed similar impregnation than unidirectional manufacturing using the same processing parameters.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iii
REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	vii
TABLE DES MATIÈRES	ix
LISTE DES TABLEAUX	xii
LISTE DES FIGURES	xiii
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xv
LISTE DES ANNEXES	xvi
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 Mise en contexte	1
1.2 Limitations actuelles	3
1.3 Objectifs de recherche	4
1.4 Organisation du mémoire	4
CHAPITRE 2 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE	6
2.1 Composites	6
2.1.1 Résines	6
2.1.2 Thémodurcissables	7
2.1.3 Thermoplastiques	7
2.1.4 Renforts	8
2.1.5 Imprégnation	9
2.2 Pultrusion	9
2.2.1 Pultrusion par bains de résine	10
2.2.2 Pultrusion par injection	10
2.2.3 Pultrusion de fils hybrides thermoplastiques	11
2.2.4 Mécanique de l'imprégnation durant la pultrusion	13

2.2.5	Pultrusion de composites à matrice thermoplastique	15
2.3	Endommagement des fils	19
2.3.1	Définition du dommage aux fils	20
2.3.2	Causes d'endommagement des fils	20
2.3.3	Solutions étudiées	22
CHAPITRE 3 ARTICLE 1 : FIBER DAMAGE AND IMPREGNATION DURING MULTI-DIE VACUUM ASSISTED PULTRUSION OF CARBON/PEEK HYBRID YARNS		23
3.1	Abstract	23
3.2	Introduction	23
3.3	Materials and Methods	26
3.3.1	Materials	26
3.3.2	Pultrusion apparatus	27
3.3.3	Fiber damage	30
3.3.4	Impregnation	31
3.3.5	Characterization	32
3.4	Results and discussion	34
3.4.1	Fiber damage	34
3.4.2	Process behavior	37
3.4.3	Multi-die effect on impregnation	41
3.4.4	Temperature effect on impregnation	43
3.4.5	Speed effect on impregnation	45
3.4.6	Vacuum effect on impregnation	47
3.4.7	Pulling force	49
3.4.8	Morphology	49
3.5	Conclusion	52
3.6	Acknowledgement	52
CHAPITRE 4 RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES		53
4.1	Conception de l'appareil de pultrusion	53
4.2	Dommage aux fils	53
4.3	Module de préchauffage par contact	53
4.4	Module de refroidissement	55
4.5	<i>Braid-trusion</i>	57
CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE		59

5.1	Stabilité du procédé	59
5.2	Méthode d'analyse du taux de porosité	59
5.2.1	Résistance en cisaillement	61
5.3	Procédé	62
5.3.1	Système multi-filières	62
5.3.2	Température du système de pultrusion	62
5.3.3	Utilisation du vide	62
5.3.4	Vitesse de pultrusion	63
5.4	Modèle d'imprégnation et caractérisation du procédé	64
	CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	65
	RÉFÉRENCES	67
	ANNEXES	73

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1	Comparatif de l'utilisation de résines thermoplastiques et thermodurcissables pour la fabrication de FRP	7
Table 3.1	Properties of the 151G and 150P PEEK	27
Table 3.2	Carbon fiber yarn properties	27
Table 3.3	Manufacturing parameters for the fiber damage experimental campaign	30
Table 3.4	Range of values for the manufacturing parameters having low impact on the fiber damage	31
Table 3.5	Manufacturing parameters for the fiber impregnation experimental campaign	32
Table 3.6	Length of pultrusion made, cause of experiment stoppage, and an appreciation of the quantity of broken fibers in the backflow	35
Table 3.7	In-plane shear strength and void content for the impregnation experiments	41
Tableau 4.1	Température de procédé utilisée pour la pultrusion avec un module de préchauffage par contact.	54
Tableau 4.2	Étude de la température du module de refroidissement et son effet sur le fini de surface	56
Tableau 4.3	Architecture et paramètre de fabrication de la tresse pultrudée	58
Tableau B.1	Cahier des charges des filières de pultrusion courtes	78
Tableau C.1	Erreurs des mesures pour le calcul du V_v	92

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1	Appareil de pultrusion typique	10
Figure 2.2	Système d'imprégnation et de mise en forme pour la pultrusion en bain de résine	10
Figure 2.3	Système d'imprégnation et de mise en forme pour la pultrusion par injection	11
Figure 2.4	Fils hybrides les plus populaires : fil parallèle hybride, fil co-mêlé, fil imprégné de poudre, fil pré-consolidé	12
Figure 2.5	Système d'imprégnation et de mise en forme pour la pultrusion de fil hybride thermoplastique	12
Figure 2.6	Modèle de l'imprégnation de fil co-mêlé	13
Figure 2.7	Écoulements se produisant dans la filière de pultrusion	14
Figure 2.8	Résistance en cisaillement en fonction de la pression interne dans la filière de pultrusion	17
Figure 2.9	Relation pression, temps sous pression et température dans le cas de la fabrication de composite carbone/PEEK par moulage par compression.	18
Figure 2.10	Appareil de pultrusion utilisé par Miller <i>et al.</i>	19
Figure 2.11	Fonctionnement du co-mêlage à l'air pour la fabrication de fils hybrides co-mêlés	21
Figure 3.1	Popular types of hybrid yarns used for pultrusion and other thermoplastic composites manufacturing	24
Figure 3.2	Schematic cross-section view of the lab scale pultrusion apparatus used during the experiments	29
Figure 3.3	Geometry of the test piece for in-plane shear tests	34
Figure 3.4	Pultrusion cones and backflow samples presenting different fiber damage stages	36
Figure 3.5	Cross section micrographs of three fiber damage experiments	37
Figure 3.6	Pultrusion apparatus internal temperature measured by a small thermocouple inserted in the fibers during the MD-50-380-V experiment .	38
Figure 3.7	Microscopy at 500X taken in the center of the rod manufactured during SD-100-380-A	39
Figure 3.8	Single die and multi-die effect on impregnation	42
Figure 3.9	Pultrusion die temperature effect on impregnation	44
Figure 3.10	Pulling speed effect on impregnation	46

Figure 3.11	Vacuum effect on impregnation	48
Figure 3.12	Average pulling force recorded during the manufacturing of carbon/PEEK rods by pultrusion	49
Figure 3.13	Cross-section micrographs at 50X of the best impregnation results for multi-die experiments and pre-consolidated tape experiments	51
Figure 4.1	Fils parallèle hybride de carbone/PEEK à leur sortie du module de préchauffage par contact maintenue à différentes températures	55
Figure 4.2	Micrographie montrant les fils après avoir été passés sur le module de préchauffage par contact à une température de 380°C	55
Figure 4.3	Figure présentant l'effet du <i>sloughing</i> sur la force de traction (a) et sur le fini de surface (b)	56
Figure 4.4	Fini de surface lors de la pultrusion de MD-50-400-V avec un module de refroidissement à 150°C	57
Figure 4.5	Comparaison entre une poutre de carbone/PEEK unidirectionnelle et une poutre de carbone/PEEK tressée.	58
Figure 5.1	Microographies faites à 1.8 m et 8 m d'intervalle	60
Figure A.1	Dommage occasionné lors du débobinage des fils	73
Figure A.2	Principes permettant de bobiner adéquatement	74
Figure A.3	Effet de l'ensimage sur le dommage au fil	75
Figure A.4	Endommagement des fils causé par la géométrie du système de pultrusion	76
Figure B.1	Système de pultrusion court	80
Figure B.2	Assemblage des filières de pultrusion courtes	80
Figure B.3	Chevauchement des fils pour le démarrage des expériences	81

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

LabSFCA	Laboratoire de Structure de Fibres et Composites Avancés
FRP	Polymères renforcés de fibres (<i>Fiber Reinforced Plastics</i>)
FRTp	Thermoplastiques renforcés de fibres (<i>Fiber Reinforced Thermoplastics</i>)
PA	Polyamide (<i>Nylon</i>)
PBT	Polytéraphthalate de butylène
PC	Polycarbonate
PEI	Polyetherimide
PEEK	Polyétheréthercétone (<i>PolyEtherEtherKetone</i>)
PLA	Acide polylactique
PP	Polypropylene
PPS	Polysulfure de phénylène
PU	Polyuréthane
T_m	Température de fusion (<i>Melting temperature</i>) (°C)
T_g	Température de transition vitreuse (<i>Glass transition temperature</i>) (°C)
V_v	Taux de porosité (<i>Void content</i>) (%)
V_f	Taux de fibres (<i>Fiber volume content</i>) (%)
λ	Finesse, masse linéique d'une fibre textile (g/km ou Tex)
ρ	Densité (g/cm ³)
RT	Ratio de traverse

LISTE DES ANNEXES

Annexe A	OBSERVATIONS SUR L'ENDOMMAGEMENT DES FILS	73
Annexe B	CONCEPTION SYSTÈME DE PULTRUSION COURT	77
Annexe C	CALCUL D'ERREUR DE MESURE DU TAUX DE POROSITÉS PAR MESURE DIRECTE	90

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte

La masse des structures aéronautique est un facteur ayant une influence importante sur la consommation de carburant des avions. C'est pourquoi les grands manufacturiers aéronautiques sont en constante recherche de nouveaux matériaux ou de nouvelles technologies permettant de réduire la masse des pièces utilisées. L'utilisation de matériaux composites de type polymères renforcés de fibres (FRP) permet de réduire la masse des structures. La rigidité spécifique et la résistance spécifique des FRP à renfort de carbone est d'environ 4 fois supérieure à celles des aciers ou aluminiums couramment utilisés en aéronautique [1]. Leur utilisation est en constante progression depuis les années 1970. Un des premiers avions commercial à avoir utilisé des matériaux de type FRP est le A310 de Airbus (1987), 10% de la masse de l'avion était constituée de ces matériaux [1]. Des efforts de recherche et développement ont permis d'améliorer les techniques de fabrication pour permettre une utilisation encore plus importante de ces matériaux. De nos jours, 50% de la masse du Boeing 787 Dreamliner et du A350 de Airbus provient de pièces FRP. La majorité de ces pièces sont renforcées par des fibres de carbone [2, 3]. Le nouvel avion commercial conçu par Bombardier Aéronautique, le CSeries, ne manque pas de suivre cette tendance, 46% de l'avion étant constitué de FRP [4].

Les pièces en composites sont majoritairement fabriquées à partir de pré imprégnés en carbone/époxy. Leur assemblage se fait soit par une attache mécanique comme une vis ou un rivet, soit par un joint collé. L'assemblage par joint collé présente de nombreux avantages, dont la réduction des concentrations de contraintes causées par le perçage et une réduction de la masse du joint [5]. Cependant, la préparation des surfaces et le contrôle des contaminants complexifient la préparation de tels joints. De plus, les méthodes d'inspection disponibles ne permettent pas la détection d'un joint défectueux par des techniques non destructives [6]. L'utilisation d'attaches mécaniques ou de joints hybrides, combinant ces deux techniques, est encore à ce jour la méthode la plus répandue. Cette méthode présente plusieurs inconvénients [5] :

1. Concentration de contraintes au niveau des trous
2. Les matériaux FRP ne présentent pas de plasticité comme les métaux, l'effort est donc moins bien redistribué puisqu'il n'y a pas de complaisance du FRP si la géométrie du trou et de la tige de l'attache n'est pas identique.

3. Endommagement du FRP lors de l'opération de perçage
4. Opération de perçage dispendieuse nécessitant des tolérances strictes
5. Expansions thermiques de l'attache et de la pièce FRP différentes
6. Corrosion galvanique entre le carbone et le métal de l'attache
7. Conductivité électrique beaucoup plus élevée de l'attache par rapport au reste de la structure en FRP. Les attaches forment des chemins préférentiels et peuvent causer des arcs électriques entre eux.
8. Augmentation de la masse de l'assemblage.

L'utilisation de rivets tressés en thermoplastique renforcé de fibres (FRTp) permettrait de résoudre plusieurs de ces problèmes. La déformation d'un rivet thermoplastique dans le trou nécessiterait des tolérancements de perçage moins stricts et permettrait de mieux transmettre la charge aux pièces à joindre sans les endommager. L'utilisation de matériaux similaires éliminerait les problèmes d'expansion thermique dissimilaire, de corrosion galvanique et de conductivité électrique plus élevée dans l'attache. Finalement, en raison de leur rigidité et de leur résistance spécifique élevée, l'utilisation de rivets en FRTp engendrerait une réduction de la masse de l'assemblage. L'architecture tressée du rivet permettrait aussi une meilleure répétabilité de la position des fibres une fois le rivet déformé.

Le laboratoire de structure de fibres et composites avancés (labSFCA) s'est associé à Bombardier Aéronautique et à Pultrusion Technique inc. pour réaliser un projet de recherche sur l'utilisation de rivets tressés thermoplastiques en carbone/polyétheréthercétone (PEEK) comme méthode d'attache de pièce FRP. Le projet vise à déterminer l'architecture de tresse optimale pour la fabrication d'un rivet, étudier la fabrication des préformes de rivets tressés, concevoir une machine de rivetage, caractériser la morphologie du rivet déformé et enfin étudier la dégradation thermique infligée aux pièces à assembler lors du procédé de rivetage thermoplastique. Le projet de maîtrise présenté dans ce document se concentre sur la fabrication des préformes de rivets.

La quantité de rivets utilisés pour l'assemblage de structures a grandement été réduite avec l'utilisation des FRP, environ 500 000 attaches sont tout de même nécessaires pour assembler le Boeing 787 Dreamliner [7]. Un procédé de fabrication de préforme de rivets efficace est donc nécessaire. L'utilisation de la pultrusion, permettant la fabrication de poutres à section constantes, est tout indiquée pour ce type de fabrication. Les cadences de fabrications n'ont pas de limites supérieures théoriques. Ce système permet d'être joint à des opérations de tressage et des poutres présentant de hauts taux de fibres (V_f) peuvent être fabriquées (jusqu'à 70%) [8–10].

La fabrication de composites par pultrusion représente actuellement 2 à 3% du marché mondial des composites. Seulement 1% du marché actuel de la pultrusion correspond à des pièces en FRTp [10]. Les premières études sur la pultrusion thermoplastique datent du début des années 1990. Cependant, 25 ans plus tard son utilisation en industrie est encore minime [11–13]. L'endommagement des fils, la faible imprégnation du renfort et les vitesses de fabrication faibles sont les raisons supposées de ce manque de popularité. Un tel procédé pourrait permettre la fabrication de différentes poutres à profil constant en diminuant les coûts et le temps de fabrication [8]. Les intérêts pour l'industrie aéronautique et automobile d'un tel procédé sont multiples. L'utilisation de matrices thermoplastiques permet la recyclabilité des pièces composites, ce qui n'est pas le cas des pièces FRP à matrice thermodurcissables. L'industrie aéronautique tend vers une réduction de la quantité de pièces destinées aux sites d'enfouissement en fin de vie, Bombardier Aéronautique vise un taux de récupération de ses avions de 100% pour 2025 [14]. Les FRTp présentent par ailleurs une meilleure absorption d'énergie lors d'impacts [1]. Leur utilisation dans l'industrie automobile permettrait de réduire la masse des structures tout en assurant la sécurité des usagers, les cadences de production sont aussi intéressantes pour l'industrie automobile.

1.2 Limitations actuelles

Dans le cadre de ce projet, deux limitations principales ont été cernées par rapport au procédé de pultrusion de FRTp à renforts de carbone :

1. L'endommagement des fils
2. Le manque d'imprégnation du renfort

L'utilisation de fils fragiles et peu ductiles comme les fibres de carbone rendent leur fabrication par pultrusion complexe. Contrairement aux procédés non continus comme le moulage par compression, l'endommagement des fils peut mener à une interruption du procédé de pultrusion. La littérature énonce cette problématique, mais ne propose pas de solutions spécifiques [8, 11, 15–20]. L'étude de ce phénomène est donc nécessaire.

La viscosité des résines thermoplastiques (500 à 5000 Pa·s) est de 2 à 3 ordres de grandeur plus élevée que celle des thermodurcissables, ce qui rend l'imprégnation du renfort plus ardue. Les méthodes de pultrusion présentement utilisées n'engendent pas une pression ni un temps sous pression suffisant pour générer une imprégnation adéquate du renfort.

La pultrusion est un procédé où les paramètres sont très couplés, par exemple une augmentation du temps sous pression obtenue par une diminution de la vitesse de traction, causera une diminution de la pression. Il est donc nécessaire de trouver un moyen de découpler ces

deux paramètres pour permettre d'achever une imprégnation complète du renfort.

1.3 Objectifs de recherche

L'objectif principal du projet de recherche est de déterminer les paramètres de pultrusion optimaux permettant la fabrication de poutres unidirectionnelles carbone/PEEK à partir de fils flexibles. Cet objectif est séparé en plusieurs sous objectifs qui sont présentés ici :

O1 – Mettre en place un appareil de pultrusion fonctionnel.

La conception d'un appareil de pultrusion permettant de réaliser les prochains objectifs est primordiale. Cet appareil devra être instrumenté et versatile pour permettre l'étude des phénomènes se produisant durant la pultrusion. Un système de pultrusion était déjà fabriqué en début de projet, il a été instrumenté et les modules manquants ont été conçus. Ce système a par la suite été amélioré basé sur les apprentissages réalisés durant l'étude.

O2 – Éliminer l'endommagement des fils.

Comme mentionné ci-haut, ce phénomène cause l'interruption du système de pultrusion et rend la fabrication instable. Une étude des paramètres ayant un impact sur l'endommagement des fibres a été réalisé, les paramètres limitant le bris de fibres ont été sélectionnés pour le reste du projet de recherche.

O3 – Caractériser les effets des paramètres de fabrication sur la qualité de l'imprégnation.

Les différents paramètres à étudier seront :

- L'utilisation d'un système multi-filières
- L'utilisation du vide pour éliminer l'air emprisonné dans les fils
- La température des filières de pultrusion
- La vitesse de pultrusion

1.4 Organisation du mémoire

Une présentation du mémoire par article a été sélectionnée. Le mémoire est divisé en 5 sections principales.

Tout d'abord, une revue critique de la littérature est présentée. La revue présente les matériaux disponibles pour la fabrication de composites, le procédé de pultrusion de FRTp est détaillé puis la littérature sur l'endommagement des fils est rapportée. Ensuite, l'article « *Fi-*

ber damage and impregnation during multi-die vacuum assisted pultrusion of Carbon/PEEK hybrid yarns» est présenté. Cet article a été soumis pour publication dans le journal «*Polymer Composites*». Le chapitre 4 détaille d'autres paramètres de fabrication importants qui n'ont pas fait partie de l'article. Une discussion générale est ensuite présentée, cette discussion présente les apports et limites de ces résultats. Finalement, une conclusion synthétise les résultats obtenus et présente des recommandations pour les travaux futurs.

CHAPITRE 2 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE

Ce chapitre présente une revue critique de la littérature se rapportant à la fabrication de matériaux composites à matrice thermoplastique.

Tout au long de ce mémoire, plusieurs termes textiles seront utilisés pour décrire les renforts, une définition de ces termes s'impose.

Fil : Assemblage de plusieurs filaments formant un brin long et fin. Un fil contient habituellement 3000, 6000 ou 12000 filaments (3K, 6K et 12K).

Filament : Élément unitaire textile très long ou continu.

Fibre : Matière textile filamenteuse de forme allongée.

Agglomérats : Accumulation de fibres non imprégnées. Ce terme est utilisé pour parler des portions de fil co-mêlés devant être imprégnés.

Brin : Assemblage de plusieurs fils utilisé pour fabriquer une tresse.

2.1 Composites

Les matériaux composites de type FRP sont constitués d'un renfort fibreux et d'une matrice polymère. Le renfort confère au matériau la plus grande partie de ses propriétés mécaniques. La matrice polymère, pour sa part, permet de transmettre les efforts entre tous les filaments, de garder ceux-ci alignés et de donner une géométrie à la pièce. Les FRP offrent plusieurs avantages : une rigidité spécifique élevée, une résistance spécifique élevée, une bonne résistance en fatigue, une bonne résistance à la corrosion et des constantes d'expansion thermique presque nulles. De plus, grâce à leur anisotropie, il est possible de concevoir la position et l'orientation des fibres en fonction des efforts auxquels le matériau sera soumis [1].

2.1.1 Résines

Deux grandes familles de polymères peuvent être utilisées pour la fabrication de FRP. Les polymères thermodurcissables et les polymères thermoplastiques. Le tableau 2.1 présente une comparaison des principaux avantages et inconvénients de l'utilisation de ces deux types de matrices dans les matériaux composites.

Tableau 2.1 Comparatif de l'utilisation de résines thermoplastiques et thermodurcissable pour la fabrication de FRP (inspiré de [21])

Caractéristiques	Thermodurcissables	Thermoplastiques
Potentiels de réduction des coûts de production	-	+
Faible viscosité	+	-
Longue durée de conservation	-	+
Faible température de procédé	+	-
Temps de cycle	-	+
Résistance chimique	+	-
Ténacité	-	+
Possibilité d'être réparé	-	+
Possibilité d'être recyclé	-	+
Possibilité d'être post-formé	-	+
Faible expansion thermique	+	-

2.1.2 Thermodurcissables

Les polymères thermodurcissables doivent subir une réaction de réticulation pour passer de leur forme liquide à leur forme solide. C'est le type de polymères le plus répandu pour la fabrication de FRP [1]. Leur faible viscosité (0.1-2 Pa·s) facilitant l'imprégnation du renfort leur donne un avantage sur les thermoplastiques [21]. Les résines thermodurcissables communes sont l'époxy, le polyester et le vynilester. La résine polyester est la plus utilisée en pultrusion, son faible coût (1.96\$/kg à 2.29\$/kg), sa faible viscosité et sa grande disponibilité en font une candidate intéressante pour la plupart des applications conventionnelles. Les résines vynylester sont souvent utilisées lorsqu'une haute résistance chimique et à la corrosion est recherchée, par exemple pour faire des réservoirs ou tuyauteries pour l'industrie chimique ou pour le traitement d'eau [22]. Les résines époxy, proposant de meilleures propriétés mécaniques sont utilisées pour les applications structurelles où les propriétés mécaniques sont importantes.

2.1.3 Thermoplastiques

Les polymères thermoplastiques ne sont pas réticulés. Une réaction réversible permet de les liquéfier en augmentant leur température. C'est cette propriété réversible qui permet de les recycler, de les réparer et de les thermoformer. Dans leur état liquide, les thermoplastiques ont une viscosité de 2 à 3 ordres de grandeur plus élevée que les thermodurcissables, généralement de 500 à 5000 Pa·s [21, 23]. Cette propriété crée un défi lors de l'imprégnation du renfort fibreux par la résine. Une pression ou un temps d'imprégnation beaucoup plus élevés sont

nécessaires. Certains types de thermoplastiques peuvent être produits grâce à une réaction de polymérisation. C'est le cas des polyamide (PA) 6, PA 12 et polytéraphthalate de butylène (PBT), ces polymères conservent tout de même les propriétés des thermoplastiques après leur polymérisation, c'est-à-dire de subir une transformation réversible entre un état liquide et solide [24, 25]. La structure moléculaire des thermoplastiques peut prendre deux formes : une structure amorphe ou semi-cristalline.

Les structures amorphes

Les thermoplastiques amorphes ne possèdent pas d'organisation moléculaire structurée. Les longues chaînes moléculaires sont entremêlées, ces chaînes peuvent se déplacer l'une par rapport à l'autre lorsque la température du matériau est suffisamment élevée. La température de transition vitreuse (T_g) est définie comme la température à laquelle un polymère passe de son état vitreux, solide et fragile, à son état caoutchoutique. Les thermoplastiques amorphes ne présentent pas de température de fusion, l'augmentation de la température occasionne une diminution de la viscosité. Un polymère thermoplastique amorphe couramment utilisé pour la fabrication de FRP est le polyetherimide (PEI) [1].

Les structures semi-cristallins

Les thermoplastiques semi-cristallins contiennent deux phases. Une phase cristalline où les chaînes polymères sont repliées et assemblées en suivant une structure régulière et une phase amorphe. Ces polymères ont deux températures caractéristiques, la T_g où la phase amorphe perd ses propriétés mécaniques et la température de fusion (T_m) où la phase cristalline fusionne. Le taux de cristallinité est la proportion massique de la phase cristalline contenue dans un matériau. Les propriétés mécaniques du matériau sont fortement dépendantes de ce taux. Plus le taux de cristallinité est élevé, plus les propriétés mécaniques du matériau sont élevées. Un refroidissement lent du polymère génère un taux de cristallinité plus élevé. Les polymères thermoplastiques semi-cristallins courants sont le PEEK, le PA, le polysulfure de phénylène (PPS) et le polypropylène (PP) [1, 25]

2.1.4 Renforts

Les renforts disponibles pour la pultrusion sont la fibre de verre, la fibre de carbone, la fibre d'aramide et les fibres naturelles. Le renfort le plus commun est la fibre de verre. Son utilisation peut se faire sous la forme de fils, de tissés ou de mats. Leur faible coût (1.65\$/kg à 3.30\$/kg) et leur haute résistance (1800 MPa à 2000 MPa) leur permettent de répondre à

la grande majorité des requis pour des applications commerciales. La rigidité des fibres de carbone (225 GPa à 300 GPa) est plus élevée que celle des fibres de verre (72 GPa à 85 GPa). Leur prix est lui aussi beaucoup plus élevé (40\$/kg à 170\$/kg), de ce fait, ils sont réservée pour des applications où la réduction de poids est très importante [26]. Les fibres d'aramide sont plus rarement utilisées, elles offrent la plus haute résistance spécifique parmi les fibres présentées et une bonne résistance aux impacts. Cependant, elles sont hygroscopique, un forte absorption d'eau se traduit par la formation de fissures dans les pièces FRP. De plus, leur emploi est plus ardu car ces fibres sont difficiles à découper et usiner. Les fibres naturelles, principalement végétales, ont des propriétés intéressantes : absorption d'énergie lors d'impact, amortissement des vibrations et insonorisation. Leur utilisation dans des applications composites est encore au stade de la recherche [1].

2.1.5 Imprégnation

La présence de porosité est considérée comme le défaut de fabrication ayant le plus d'impact sur les propriétés mécaniques des FRP [1]. Cette dernière cause une mauvaise transmission de l'effort entre les filaments en plus d'offrir un lieu d'amorce de fissures. Le taux de porosité (V_v) correspond au ratio volumique des porosités contenues dans la pièce FRP. Un V_v inférieur à 2% est un critère d'imprégnation généralement accepté dans l'industrie [1].

2.2 Pultrusion

La pultrusion est un procédé de fabrication de poutres FRP à profil constant. Le faible coût de production, le faible temps de cycle et la possibilité de fabriquer des poutres à des V_f jusqu'à 70% rendent cette méthode de fabrication très intéressante [8]. La figure 2.1 présente un appareil de pultrusion commun. L'appareil consiste généralement en un cantre, un système d'imprégnation et de mise en forme, un dispositif de traction puis une scie. Le cantre permet d'entreposer les bobines de matériel et d'appliquer une tension sur les fils de renforts. Différents types de système d'imprégnation et de mise en forme sont disponibles, ils seront présentés dans les prochaines sections [27].

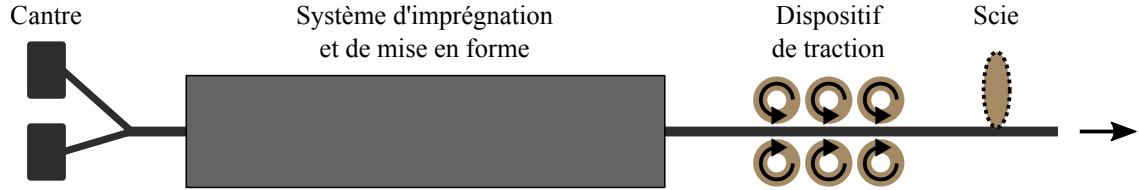


Figure 2.1 Appareil de pultrusion typique constitué d'un centre, d'un système d'imprégnation et de mise en forme, d'un dispositif de traction et d'une scie

2.2.1 Pultrusion par bains de résine

La pultrusion en bain de résine constitue la méthode d'imprégnation la plus répandue pour les matrices thermodurcissables [27]. La figure 2.2 présente le système d'imprégnation et de mise en forme de la pultrusion en bain de résine. Les fils, tissés ou mats sont immergés dans un bain de résine, dans lequel plusieurs barres assurent l'imprégnation du renfort par la résine thermodurcissable. Le renfort imprégné est ensuite inséré dans une filière chauffante où la compaction et la polymérisation ont lieu. Un des enjeux de ce type de fabrication est la présence d'un bain de résine à l'air libre. L'utilisation de résines polyester et vinylester dans les bains de résine cause l'émission de vapeurs de styrène qui peuvent être dangereuse pour les travailleurs et l'environnement. Des vitesses de 1 m/min sont généralement atteintes [27]. Le facteur limitant l'augmentation de la vitesse de pultrusion est la polymérisation de la résine devant se produire dans la filière [28].

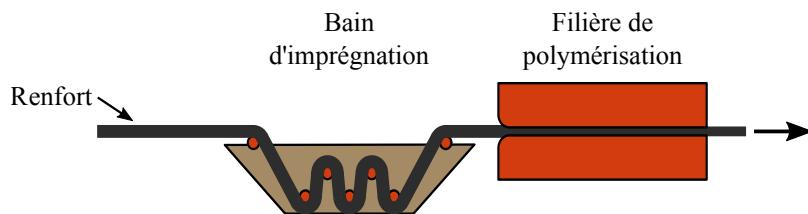


Figure 2.2 Système d'imprégnation et de mise en forme pour la pultrusion en bain de résine

2.2.2 Pultrusion par injection

Le système d'imprégnation et de mise en forme pour la pultrusion par injection est présenté à la figure 2.3. Les fils de renfort passent d'abord dans un module de préchauffage afin d'atteindre la température de fabrication. Ils sont ensuite insérés dans une filière de pultrusion, dans laquelle un polymère thermodurcissable ou thermoplastique très fluide est injecté. Les fils sont imprégnés dans la filière de pultrusion. Dans le cas des polymères devant subir une

réaction de polymérisation, la section droite de la filière est plus longue, permettant à cette réaction de se produire. Le polymère est ensuite solidifié dans le module de refroidissement, empêchant une déconsolidation de la poutre. Ce système permet la fabrication de composites à matrices thermodurcissables et pour certains thermoplastiques très fluides ou pouvant être polymérisés. Cette technique permet d'éviter de rejeter des vapeurs de styrène dans l'environnement. Luisier *et al.* [24] ont fabriqué avec succès des composites fibre de verre/PA 12. Par une bonne conception des filières et par une bonne conception des dimensions du canal d'écoulement arrière, il leur a été possible de bâtir une pression de résine constante dans la filière de pultrusion et ainsi imprégner complètement le renfort. La faible viscosité de la résine avant la polymérisation ($0.01 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) a permis l'utilisation de faible pression (10 kPa à 90 kPa) pour obtenir des poutres de qualité. La fabrication par pultrusion par injection ne permet cependant que l'utilisation de certains polymères thermoplastiques. C'est le cas, entre autres, des PA.

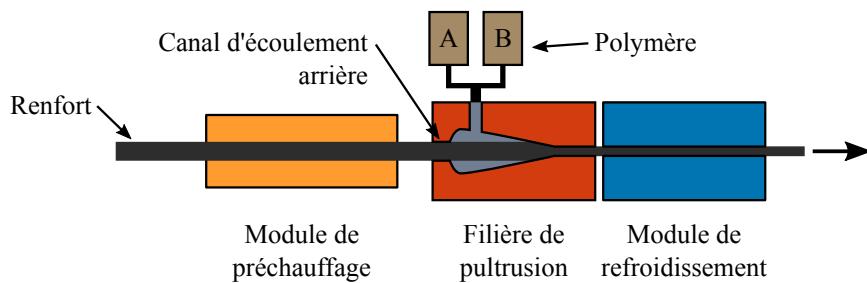


Figure 2.3 Système d'imprégnation et de mise en forme pour la pultrusion par injection

2.2.3 Pultrusion de fils hybrides thermoplastiques

Les fils hybrides sont un mélange de fibres de renforts avec une matrice polymère. Différentes architectures existent, la figure 2.4 présente les plus populaires. Les fils parallèles hybrides sont formés en bobinant un fil polymère et un fil de renfort sur la même bobine. Ces fils sont très simples à produire et l'endommagement est minime. Cependant, le mélange fibre-matrice est faible. L'architecture co-mélée consiste à intercaler des fils de renfort et des fils de résine. Ces fils présentent un meilleur mélange fibre-matrice que les fils parallèles hybrides réduisant ainsi la distance d'imprégnation. Cependant, le procédé utilisé actuellement pour fabriquer de telles architectures endommage les filaments [29]. Les fils imprégnés de poudre sont des fibres entre lesquelles une poudre de polymère a été incorporée. Ces fils présentent un bon mélange fibre-matrice, cependant, leur plus grande rigidité en flexion et leur plus grande friction inter fils rendent leur manipulation plus complexe [30, 31]. De plus, un mauvais contrôle de

l'adhérence entre les filaments et la matrice peut mener à une perte du polymère lors de la fabrication, causant des zones sèches dans les poutres [8]. Les fils pré-consolidés sont des fils de renforts qui ont été imprégnés par le thermoplastique fondu puis refroidis à température ambiante. Ces fils présentent le meilleur mélange fibre-matrice, le V_f de ces fils est souvent inférieur à 1% [32]. Cependant, les opérations textiles comme le tressage et la fabrication de géométries complexes sont plus ardues, puisque le fil pré-consolidé est rigide [8, 9, 33–35].

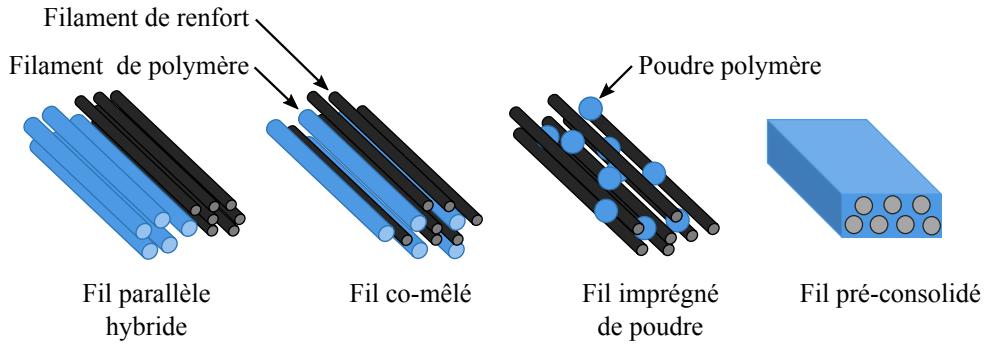


Figure 2.4 Fils hybrides les plus populaires : fil parallèle hybride, fil co-mêlé, fil imprégné de poudre, fil pré-consolidé

La figure 2.5 présente le système de pultrusion de fil hybride thermoplastique. Les fils hybrides sont introduits dans une filière ayant une section décroissante. Au fur et à mesure que la section de la filière de pultrusion se réduit, l'excès de résine est rejeté vers l'arrière, formant ainsi un écoulement arrière dans la filière. La résistance que les fibres offrent à l'écoulement permet d'induire une pression d'imprégnation dans la filière de pultrusion [36]. La poutre imprégnée est ensuite solidifiée en passant dans un module de refroidissement, empêchant la déconsolidation de la poutre. La fabrication de FRP à partir de fils hybrides permet une plus grande flexibilité dans le choix de la résine par rapport à la pultrusion par injection.

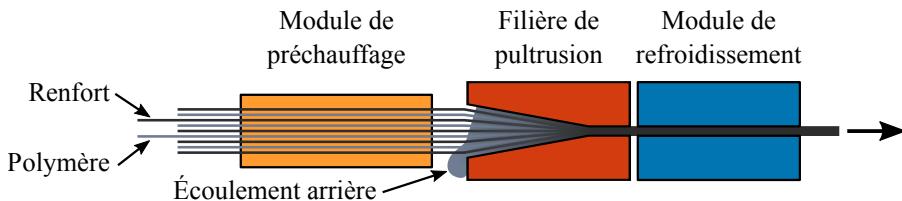


Figure 2.5 Système d'imprégnation et de mise en forme pour la pultrusion de fil hybride thermoplastique

2.2.4 Mécanique de l'imprégnation durant la pultrusion

Historiquement, la pultrusion thermoplastique a majoritairement été réalisée à l'aide de fils pré-consolidés, les modèles étaient donc tous concentrés sur la thermique du chauffage et de la fusion du polymère dans une filière [21]. L'avènement de la pultrusion de fil hybride thermoplastique a nécessité le développement de nouveaux modèles afin de déterminer les conditions idéales d'imprégnation.

Le modèle d'imprégnation de Bernet *et al.* [35] permet de bien décrire le phénomène d'imprégnation se produisant dans les composites faits à partir de fils co-mêlés. La figure 2.6 présente les étapes d'imprégnation. Tout d'abord, le premier schéma montre une section typique d'un fil co-mêlé où différentes tailles d'agglomérats de fibres sont entourées par des filaments thermoplastiques. Avec une augmentation de la température, la résine se liquéfie et coalesce autour des agglomérats de fibres. L'application d'une pression dans la résine entraîne la résine vers le centre des agglomérats de fibres en suivant un écoulement de Darcy :

$$u_x = \frac{\kappa_x}{\eta} \frac{dp}{dx} \quad (2.1)$$

Où u_x est la vitesse de l'écoulement (m/s), κ_x est la perméabilité transverse des agglomérats de fibres (m^2), η la viscosité de la résine (en $\text{Pa}\cdot\text{s}$) et $\frac{dp}{dx}$ le gradient de pression. Ce modèle prend en compte que la pression de l'air piégé au centre d'un agglomérat de fibre augmentera au fur et à mesure que son volume diminue par l'imprégnation et que cette augmentation de pression freinera l'imprégnation.

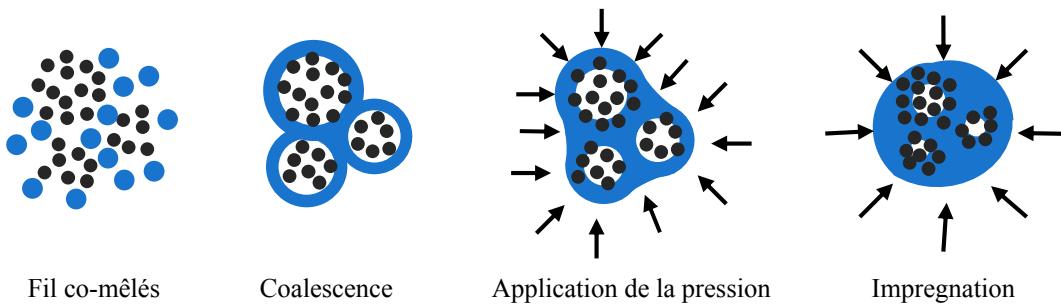


Figure 2.6 Modèle de l'imprégnation de fil co-mêlé (Inspiré de [35])

Kim *et al.* [36] ont développé un modèle d'imprégnation de fils co-mêlés par pultrusion. Leur modèle se base sur les mêmes hypothèses que le modèle d'imprégnation de fils co-mêlés de Bernet *et al.* Ils présentent une approche multi échelle dans laquelle deux écoulements de

résine sont considérés. L'écoulement macroscopique est causé par la réduction de la section de la filière de pultrusion et par la suralimentation en résine dans la filière. La résine en excès s'écoule dans le sens inverse de la traction du renfort. Cet écoulement de la résine visqueuse entre les agglomérats de fibres sèches génère une pression de résine qui s'accroît avec la distance de l'entrée de la filière. Grâce à cette pression, la résine infiltre les agglomérats de fibres et les imprègne, c'est l'écoulement microscopique. La figure 2.7 montre les deux écoulements se produisant dans la filière de pultrusion, l'écoulement macroscopique en rouge et l'écoulement microscopique en bleu.

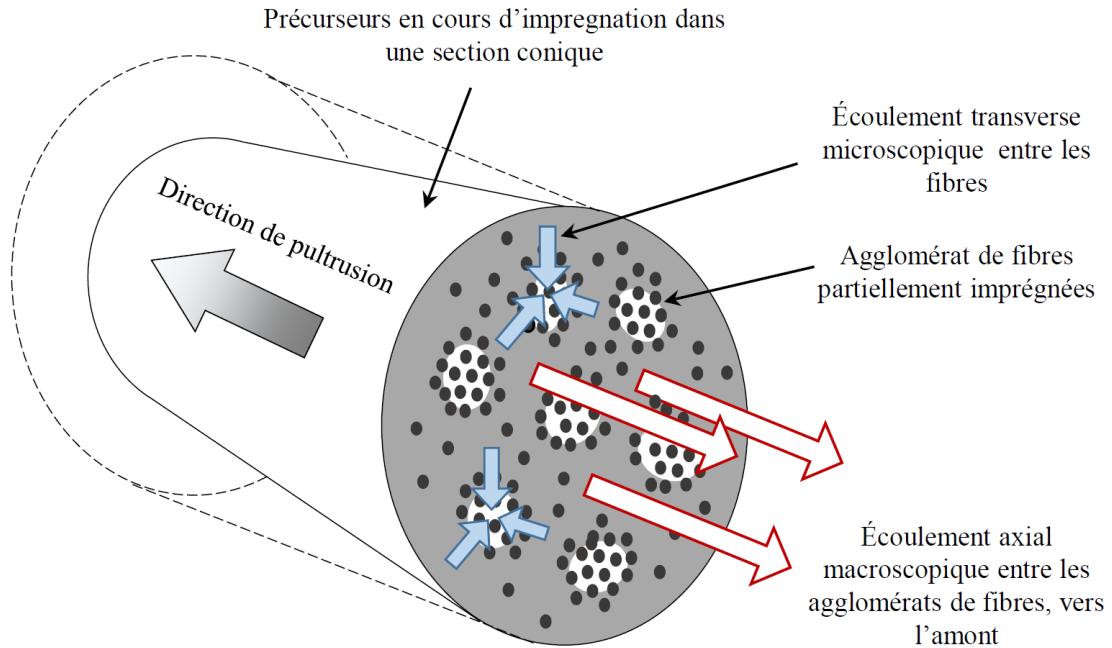


Figure 2.7 Écoulements se produisant dans la filière de pultrusion : écoulement microscopique représenté par les flèches bleues et écoulement macroscopique représenté par les flèches rouges (Tiré de [37] reproduit avec autorisation)

Le modèle de Kim *et al.* simule ces deux écoulements comme un écoulement de Darcy. Ce modèle néglige le mouvement des fibres causé par la pression interne de la résine. L'effet de la diminution de la viscosité de la résine ou de l'augmentation de la vitesse de traction sur l'imprégnation est donc négligé. Il existe un couplage entre la viscosité de la résine et la pression générée. En effet, l'utilisation d'une résine moins visqueuse implique une diminution de la pression générée. Cependant, ceci implique aussi une diminution de la pression nécessaire à la bonne imprégnation de la fibre. Une réflexion similaire peut se faire avec la vitesse de pultrusion. Les auteurs mentionnent que les paramètres ayant le plus d'effet sur l'imprégnation sont la taille des agglomérations sèches et l'angle et la longueur de la section

décroissante. Ils mettent cependant en garde sur le fait qu'un faible angle et une longue section décroissante pourraient causer d'importantes forces de cisaillement, pouvant causer du dommage aux fibres. Des expériences de validations ont été réalisées. Il s'avère que les résultats sont concordants avec les prédition du modèle. Cependant, une dépendance à la vitesse de traction et à la température dans les expériences réalisées est remarquée, mais non représentée dans le modèle.

Babeau *et al.* [38] ont développé un modèle d'imprégnation de tissé pour la pultrusion par injection. Ce modèle présente aussi une approche multi échelle. L'écoulement macroscopique est modélisé à l'aide de la même méthode que le modèle de Kim *et al.* L'imprégnation du renfort est quand à elle modélisée grâce à une équation empirique. Les résultats obtenus montrent des tendances semblables aux résultats de Kim *et al.* Ces deux modèles sont construits sur l'hypothèse que les agglomérats de fibres sont distribués de manière homogène dans la filière de pultrusion, ce qui ne correspond pas à la situation observée. Les fibres sont compactées au centre de la filière et la majorité de l'écoulement macroscopique vers l'arrière se produit entre l'amas de fils et la paroi de la filière. Ce qui a pour effet de réduire la pression d'imprégnation obtenue dans la filière. Le modèle de Koubaa *et al.* [39] cerne bien ce phénomène. Il a été développé pour la pultrusion par injection de fibres unidirectionnelles. Comme dans le modèle de Kim *et al.* L'imprégnation du renfort est modélisée par un écoulement microscopique suivant une loi Darcy. L'écoulement macroscopique est considéré comme se produisant majoritairement à l'extérieur de l'amas de fibre central. L'équation de Stokes est utilisée pour modéliser cet écoulement.

Une des grandes difficultés de ces modèles est l'estimation de la perméabilité du renfort. L'utilisation des équations semi-empiriques de Kozeny-Carman nécessite de calibrer une constante pour obtenir des valeurs de perméabilité valides [8]. Avec l'ajustement des paramètres basés sur des observations expérimentales, les modèles représentent bien la réalité.

2.2.5 Pultrusion de composites à matrice thermoplastique

Pultrusion de fil pré-consolidé

La pultrusion de FRTp a reçu beaucoup d'attention au début des années 1990. C'est l'invention des fils pré-consolidés [40] qui en a popularisé la fabrication. Puisqu'aucune imprégnation n'est nécessaire à la fabrication de ces fils, des vitesses de traction élevées ont pu être atteintes. C'est le cas de Taylor et Thomas [41] qui ont pultrudé plusieurs types de fils pré-consolidés (carbone/PPS, carbone/PEEK, verre/PA). Des vitesses de 3.66 m/min ont pu être atteintes pour la fabrication de carbone/PPS avec un V_v sous les 2%.

Carlsson et Astrom [42] ont étudié la pultrusion de fils pré-consolidés de fibre de verre/PP. Plusieurs paramètres ont été étudiés et leur effet sur la qualité des poutres a été évalué. Ils ont observé que la qualité de finition de surface était améliorée en utilisant une vitesse de traction plus élevée (360 mm/min) et une basse température de module de refroidissement (40°C). Ils ont aussi étudié le phénomène de *sloughing*. Ce phénomène se produit dans le module de refroidissement lorsque la résine thermoplastique adhère à la surface du module de refroidissement et s'y accumule. La résine décroche du module lorsque les forces en cisaillement causées par l'ampleur de l'accumulation sont suffisantes [8]. Ce phénomène a pour effet de produire une poutre au fini de surface irrégulier avec des zones où les filaments sont exposés, des zones où la résine a été décrochée et des irrégularités dans la géométrie. Ils ont observé qu'une faible température diminuait les évènements de *sloughing*, alors qu'une vitesse élevée augmentait leur fréquence.

L'utilisation de fils pré-consolidés en pultrusion simplifie la phase d'imprégnation, cependant le prix de tels matériaux est plus élevé et, comme mentionnée à la section 2.2.3, leur rigidité ne permet pas de les tresser et de fabriquer des géométries complexes.

Pultrusion de fils hybrides flexibles

Kerbiriou et Friedrich [18] ont étudié la pultrusion de fibres de verre imprégnées de poudre et gainées de PBT. Ils ont fabriqué une filière de pultrusion ayant un angle variable entre 3,5° et 10°, permettant ainsi de faire varier la pression dans celle-ci. Cette possibilité de varier la pression dans la filière, couplé à des capteurs de pression de résine dans la filière, leur a permis d'étudier l'effet de la pression sur le V_v et sur les propriétés des poutres en cisaillement. La figure 2.8 présente l'effet de la pression interne dans la filière de pultrusion sur la résistance en cisaillement. Des pressions entre 0.05 MPa et 1.2 MPa ont été mesurées à la fin de la zone de section décroissante. L'augmentation de la pression permet d'augmenter la résistance en cisaillement des pièces pultrudées, jusqu'à une valeur seuil de 0.4 MPa au delà de laquelle la résistance se stabilise. La vitesse de pultrusion semble avoir un effet plus important sur la résistance en cisaillement. Des vitesses de traction sous les 200 mm/min à des pressions de 0.3 MPa ont permis d'obtenir des V_v inférieurs à 2%.

Plusieurs études se sont intéressées à la pultrusion de fils hybrides avec un renfort en verre [20, 43–46]. Les études portant sur la pultrusion de fibres de carbone sont beaucoup plus rares. L'endommagement des fibres (sujet de la section 2.3) et la faible imprégnation sont les causes supposées de ce manque de popularité.

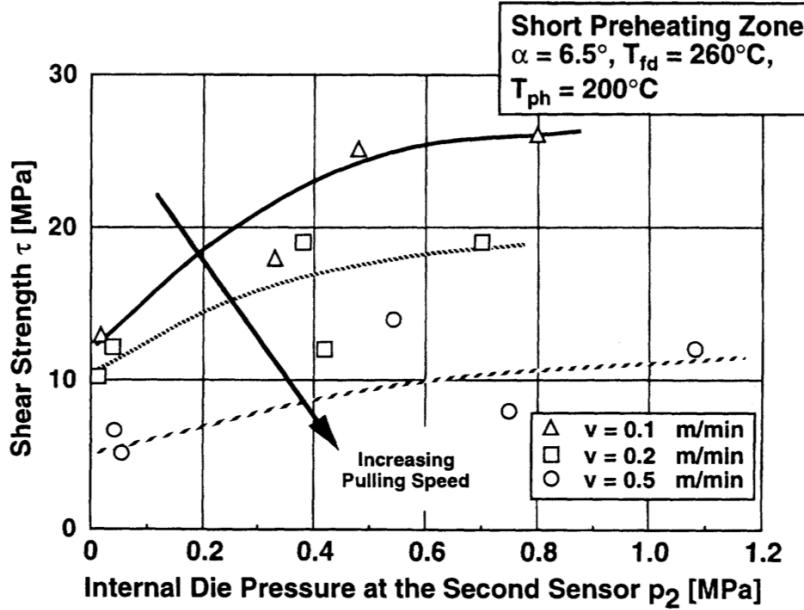


Figure 2.8 Résistance en cisaillement en fonction de la pression interne dans la filière de pultrusion. La pression est réglée en changeant l'angle de la filière de pultrusion, différentes vitesses de pultrusion ont été utilisées (Tiré de [18])

Pultrusion de fils hybrides à renfort de carbone

Larock *et al.* [12] ont pultrudé des composites à base de fils co-mélés carbone/PPS. Une mauvaise mise en marche du procédé a résulté en une fabrication de poutres sans imprégnation et sans compaction. Par la suite, Anantakrishnan [47] a étudié l'imprégnation des fils co-mélés lors de la pultrusion. Les résultats présentés dans sa thèse indiquent des rigidités et des résistances en flexion plus élevées pour les poutres fabriquées par moulage par compression que pour les poutres fabriquées par pultrusion (55% et 32% respectivement). Cette diminution porte à croire que les poutres pultrudées n'étaient pas bien imprégnées.

Une récente étude de Novo *et al.* [20] compare les propriétés mécaniques de poutres obtenues par la pultrusion de fils de carbone imprégnés de poudre de PP par rapport à des fils pré-consolidés carbone/PP. Les poutres faites de fils pré-consolidés présentent de meilleures propriétés en flexion et en cisaillement interlaminaires que les poutres faites en fils imprégnés de poudre. Les micrographies présentées portent à croire qu'une faible imprégnation des fibres est la cause des moins bonnes performances des poutres fabriquées à partir des fils imprégnés de poudre. De plus, les paramètres de fabrication des fils imprégnés de poudre ont une très fine plage de paramètres permettant la fabrication sans interruptions.

L'imprégnation des fils dépend de la pression, du temps sous pression et de la viscosité du

fluide imprégnant le renfort. La figure 2.9 montre la relation entre la pression, le temps sous pression et la température dans le cas d'une fabrication de FRTp carbone/PEEK par moulage par compression. La région hachurée montre la zone où l'imprégnation est complète ($V_v < 0.5\%$). Les conditions de pression et de temps lors de procédé de pultrusion FRTp rapportant ces valeurs sont présentées sur la figure [18, 48, 49]. Les paramètres de pression et de temps sous pression dans la pultrusion sont largement insuffisants pour obtenir une imprégnation complète.

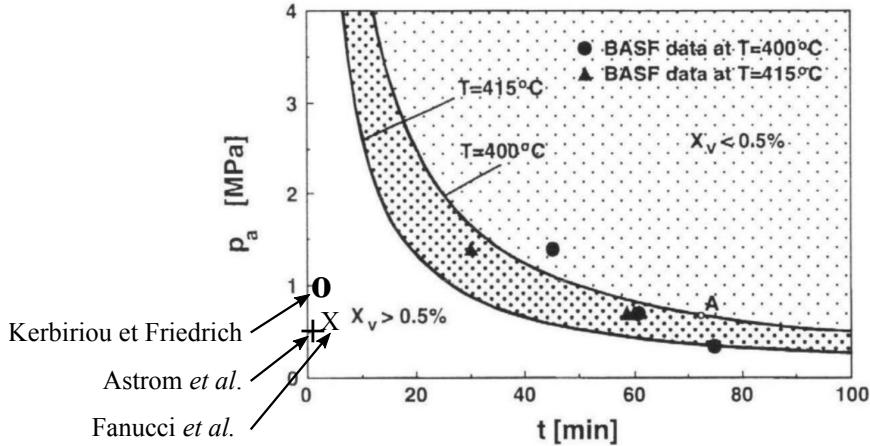


Figure 2.9 Relation pression, temps sous pression et température dans le cas de la fabrication de composite carbone/PEEK par moulage par compression. Les états de pression et de temps sous pression de quelques articles rapportant ces valeurs pour la pultrusion de FRTp sont insérés sur la figure. Kerbirou et Friedrich [18], Astrom *et al.* [48], Fanucci *et al.* [49] (Tiré de [50] reproduit avec permission)

Amélioration de l'imprégnation

Des méthodes d'imprégnations différentes ont été nécessaires pour produire des poutres pultrudées à partir de fils hybrides de carbone.

C'est le cas de Wiedmer et Manolesos [51] qui ont pultrudé des fibres de carbone discontinues obtenues par étirage et par craquage dans une matrice PA 12. L'utilisation d'un module de préchauffage où les fils sont emmenés en contact avec 3 barres chauffées a permis de fabriquer des poutres avec des V_v inférieurs à 2% à des vitesses de traction de 600 mm/min. Ils ont mentionné dans l'article qu'un autre moyen qui pourrait permettre de mieux imprégner les fils serait d'utiliser plusieurs filières subséquentes afin d'augmenter le temps sous pression.

Miller *et al.* [45] ont réussi à fabriquer des fils co-mêlés de verre/PP à des vitesses de traction de 5 m/min en conservant des V_v sous les 2%. La figure 2.10 présente l'appareil de pultrusion

utilisé par Miller *et al.* qui inclut plusieurs méthodes d'imprégnation subséquentes.

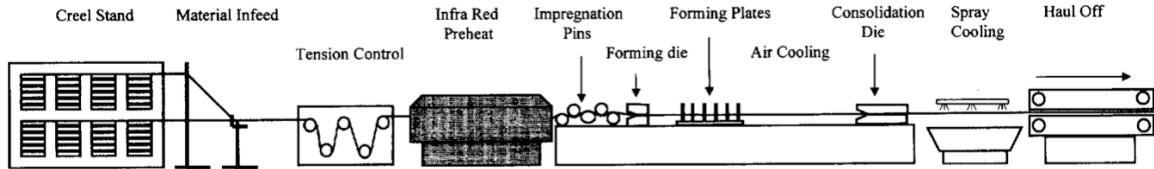


Figure 2.10 Appareil de pultrusion utilisé par Miller *et al.*. L'appareil utilise des barres d'imprégnation, une filière de mise en forme, des plaques de mise en forme et une filière de pultrusion (Tiré de [45] reproduit avec permission)

Les résultats obtenus par Oswald *et al.* [52] lors de la fabrication de composites lin/acide polylactique (PLA) par la pultrusion montre les avantages de l'utilisation d'un système à plusieurs filières. L'utilisation de deux filières de pultrusion, la première ayant une surface 10% supérieure à la seconde, a permis la diminution du V_v de 12% à 4%. Cette diminution du V_v n'est pas accompagnée par une augmentation de la force de traction.

Tel que présenté dans le modèle de Bernet [35], la pression de l'air piégé au centre d'un agglomérat de fibre peut s'opposer à l'imprégnation. L'utilisation d'une pression de vide lors de la fabrication de FRP par injection est une méthode populaire pour éliminer l'air piégé et réduire le V_v [1]. Oswald [37] présente des résultats concernant l'utilisation du vide. Ses résultats démontrent que le vide a permis de dégager des gaz produits par la dégradation du lin et de réduire le V_v .

2.3 Endommagement des fils

L'endommagement des fils est un phénomène important dans la fabrication de FRP. Les fibres hautes performantes ayant des propriétés intéressantes pour être utilisées comme renforts sont souvent très rigides et ont une faible limite d'élasticité. Leur comportement fragile favorise le bris de filaments. Dans le cas d'un procédé en continu comme la pultrusion ou l'enroulement filamentaire, le bris de filaments peut avoir des conséquences catastrophiques. Une mauvaise manutention des fils peut causer des bris qui s'accumuleront sur les guides des fils et autres éléments en contact avec les fils. Cette accumulation augmente la friction entre le filament et le guide et cause d'avantage de bris. Une telle accumulation de dommages peut aller jusqu'à nécessiter un arrêt complet du procédé pour nettoyer avant de le redémarrer. Plusieurs auteurs rapportent du dommage aux fils lors de la pultrusion [8, 11, 15–20].

2.3.1 Définition du dommage aux fils

Un fil est considéré comme endommagé dès que l'intégrité de l'ensimage est perdue. Par la suite, lorsque le dommage au fil s'intensifie, il est possible de constater des ruptures de filaments pouvant causer jusqu'à la rupture complète du fil [53]. L'ensimage est un enduit recouvrant les fibres de renforts. La protection des filaments pour faciliter leur manutention, l'augmentation de l'adhésion fibre-matrice et la promotion de l'imprégnation sont trois fonctions qui peuvent être assurées par l'ensimage. Sa principale utilité sur les filaments de carbone est une question controversée parmi les experts [54]. Pour faciliter la manutention des fils l'ensimage assure une certaine adhérence entre les filaments. Ceci favorise leur alignement, distribue les efforts entre ceux-ci et diminue la friction inter filaments.

2.3.2 Causes d'endommagement des fils

Types de fibres

Le dommage aux fils provient de plusieurs sources. Un des principaux facteurs influençant l'endommagement des fils est le type de fibres utilisé. Chen et Ma [15] ont pultrudé des renforts en fibres de verre, en fibres d'aramide et en fibres de carbone dans une matrice de polyuréthane (PU). Ils rapportent avoir observé du bris de fibres seulement lors de la fabrication de poutres renforcées en carbone, ce bris a causé de grandes déviations dans les résultats des tests mécaniques.

Opérations textiles et guides

Les opérations de bobinage, les éléments guide et barres pour appliquer la tension sur les fils sont une cause d'endommagement aux fils. Les guides engendrent beaucoup de friction sur les fils, cette friction est amplifiée par la tension sur le fil. Le choix des éléments guides est donc impératif pour réduire l'endommagement des fils. Une faible longueur diminuera la friction sur le fil cependant, les fibres de renfort étant fragiles à la flexion, un grand rayon de courbure doit être assuré. Le choix d'un bon compromis entre ces deux paramètres doit se faire en fonction du type de renfort utilisé [53]. Les opérations textiles réalisées avant la pultrusion causent de la friction entre les fils et les endommagent. Une des causes fréquentes de l'arrêt des procédés de tressage est la formation d'anneau fibreux sur les bobines. Ces anneaux se forment lorsqu'un filament se détache du fil et reste sur la bobine. Ce filament engendre de la friction sur le fil se débobinant, causant davantage de bris de filaments, un effet boule de neige s'en suit pouvant aller jusqu'à la rupture complète du fil [53].

Procédé de co-mêlage

Le procédé du co-mêlage des fibres est une source de dommage. La figure 2.11 présente le fonctionnement d'une unité de mélange pour fabrication de fils hybrides co-mêlés. Deux fils sont rapprochés et mélangés à l'aide d'un jet d'air turbulent dans l'unité de mélange. La géométrie de l'unité de mélange, la puissance de ce jet d'air, le taux d'alimentation des deux fils ont un effet sur la qualité du mélange et sur l'endommagement des fils. Une étude réalisée par Choi et al [29] s'intéresse aux effets de ces divers paramètres sur le dommage aux fibres. Une mesure de la résistance du fil permet de déceler la présence de filament endommagé. Une perte de plus 30% de la résistance est observée entre les différentes géométries d'unité de mélange observées. Les paramètres permettant un plus faible dommage aux fils ne permettent pas un mélange efficace des fibres de polymère et de renforts.

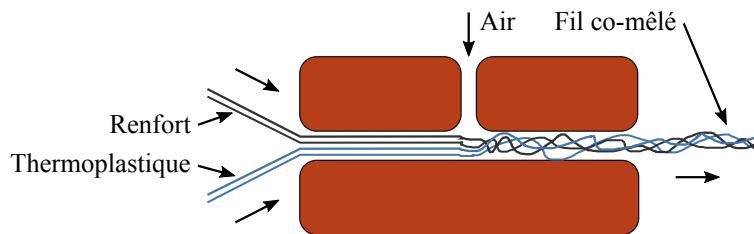


Figure 2.11 Fonctionnement du co-mêlage à l'air pour la fabrication de fils hybrides co-mêlés (Inspiré de [55])

Ensimage

L'ensimage a aussi un effet sur le bris de fibres. Une étude réalisée par Broyles *et al.* [56] s'est intéressée aux effets que différents ensimages peuvent avoir sur les aptitudes d'un fil à être fabriqué, ainsi que sur les propriétés mécaniques des poutres fabriquées par ces fils. L'ensimage G' (Hexcel, USA) couramment utilisé était comparé aux ensimages PhenoxyTM et K-90 PVP. Des poutres pultrudées carbone/vinylester ont été fabriquées sur une ligne de pultrusion par bain de résine. Bien qu'il soit couramment utilisé en industrie l'ensimage G' n'a pas offert une bonne protection aux fils de carbone. Les barres dans le bain de résine ont causé beaucoup de dommage aux fibres. Les ensimages PhenoxyTM et K-90 PVP, étant plus rigides, se sont bien manipulés et aucun bris de fibres ou usure n'a été observé. Les poutres fabriquées avec l'ensimage G' ont engendré des propriétés mécaniques beaucoup plus faibles (25% en moyenne), les finis de surface étaient mat et les filaments beaucoup moins alignés que pour les autres ensimages (désalignement de 3° en moyenne comparé à 1.15°).

2.3.3 Solutions étudiées

Le bris de fibres durant la pultrusion n'a pas été étudié spécifiquement cependant, dans le cas de l'enroulement filamentaire, plusieurs études existent et décrivent des techniques pour diminuer le bris de fibres. Des lignes directrices pour diminuer le dommage aux fils ont été résumées dans le livre «Composite Filament Winding» [57]. Une quantité minimale de guides devrait être utilisée, le contact sur chaque guide ne devrait pas être plus long que 4.75 mm. L'angle d'entrée et de sortie par rapport au guide ne devrait pas dépasser 20°, le diamètre des guides ne devrait pas être plus petit que 9.5 mm. La pré-tension est un paramètre important puisque la force de friction augmente avec la tension du fil, générant ainsi plus de dommage. Une tension de maximale de 5 N pour un fil 12k est recommandée. Finalement, il est mentionné que l'utilisation de fibres de carbone générera nécessairement du dommage, il est donc important d'avoir un opérateur prêt à nettoyer les éléments guide pour éviter l'accumulation de filaments brisés et la génération de plus de dommage.

CHAPITRE 3 ARTICLE 1 : FIBER DAMAGE AND IMPREGNATION DURING MULTI-DIE VACUUM ASSISTED PULTRUSION OF CARBON/PEEK HYBRID YARNS

Article soumis pour publication dans *Polymer Composites*

Félix Lapointe¹, Louis Laberge Lebel^{1*}

¹ACFSlab, Mechanical Engineering Department, Polytechnique Montreal, Montreal, Quebec, Canada.

* Corresponding author : lll@polymtl.ca

3.1 Abstract

Pultruded thermoplastic composites combine great mechanical properties with efficient manufacturing. However, the use of carbon commingled yarns as precursors presents two challenges: the damage induced by the process on the low ultimate strain carbon fibers and the impregnation of the fiber bed by the high viscosity matrix. The study outlines four major factors influencing the fiber damage: the carbon yarn tension, types of hybrid yarn used, the usage of a contact preheater and the tapered length of the pultrusion die. The yarn tension is identified as the most important parameter lowering the yarn damage. A tension of 3 N per yarn was adequate to reduce yarn damage. Two techniques are suggested as means to promote impregnation: the usage of multiple subsequent dies and the usage of vacuum. The effects of the die temperature and the pulling speed are also investigated. Void content of 1.3% was reported for the pultrusion of carbon/PEEK commingled yarns. The manufacturing parameters were 4 dies, vacuum, a speed of 50 mm/min, and a die system temperature of 400°C.

3.2 Introduction

Fiber reinforced thermoplastics are good candidates for structural applications. They possess properties such as high impact resistance, high chemical resistance, post formability, recyclability and weldability [1, 58, 59]. Also, as no chemical reaction occurs from liquid to solid, their shelf life is unlimited and they can potentially be processed at a high rate [1]. The drawback of using a thermoplastic matrix in composites lies in the difficulty to impregnate the fiber bed with their molten viscosity being 2 to 3 orders of magnitude higher than

thermosets polymer [23].

Pultrusion is a manufacturing technique allowing the continuous production of constant cross-section beams and rods. It is efficient since it requires minimal operator intervention once the process is started [27]. Hybrid yarns containing the reinforcement fibers and the polymer matrix are the most common precursors for the thermoplastic pultrusion. To impregnate the reinforcement fibers, the yarns containing excess thermoplastic are pulled through a heated tapered die. This allows the creation a backflow of molten polymer that increases the pressure in the die. The most popular hybrid yarns are presented in figure 3.1. The parallel hybrid yarns are composed of two whole tows of reinforcement and thermoplastic fibers, put side by side. In the commingled yarns, the reinforcement fibers and the thermoplastic fibers are blended together. They allow a reduction of the impregnation distance and easy fiber handling. Powder impregnated yarns are reinforcement fibers in which thermoplastic powder was introduced into the yarn. Finally, pre-consolidated tapes are fibers pre-impregnated with a thermoplastic polymer.

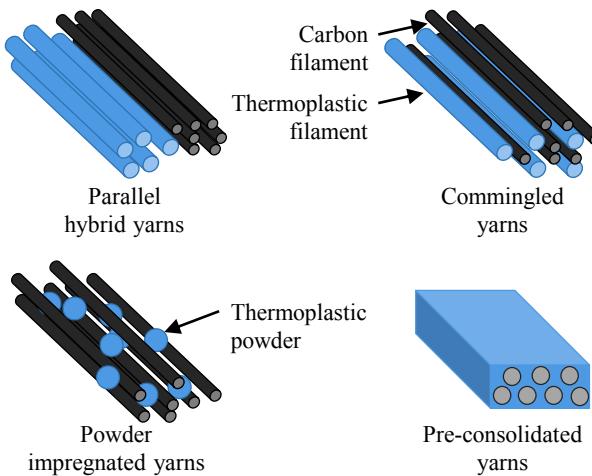


Figure 3.1 Popular types of hybrid yarns used for pultrusion and other thermoplastic composites manufacturing, parallel hybrid yarns, commingled yarns, powder impregnated yarns and pre-consolidated tapes

Thermoplastic pultrusion received a lot of attention in the early 1990s. Several studies were published in which pre-consolidated tapes were pultruded [13, 41, 48, 60, 61]. With this precursor, pulling speeds of 3.66 m/min were achieved and beams had void contents lower than 2% [41]. However, pre-consolidated tapes are expensive and do not allow textile operations to be performed easily [33, 34]. Cmingled yarns present a high conformability and a reduced inter-yarn friction when compared to powder impregnated yarns [23, 31]. These properties effectively reduce the risk of yarn damage during pultrusion and braid-trusion [9].

Several studies presented successful pultrusion of glass fiber commingled yarns [20, 43–46]. In comparison, only a few published studies are reporting the pultrusion of carbon fiber commingled yarns. One of the presumed causes is the difficulty to pultrude carbon fiber commingled yarns without carbon fiber damage. Chen and Ma, in their study on pultruded glass fiber, aramid fiber and carbon fiber reinforced polyurethane (PU), reported that fiber damage occurred only during the manufacturing using carbon fibers [15]. Carbon fibers exhibit high modulus, high strength and low ultimate strain, making them fragile and prone to damage [29]. Prior to pultrusion, several operations have to be performed, such as yarn commingling, bobbin rewinding, and yarn insertion into the dies. The manipulations can cause fiber damage [29, 53, 55]. During pultrusion, the damaged fibers will accumulate in the die tapered inlet [19], and their presence in the backflow will generate more friction on the yarns which could lead to the halting of the process.

Another pultrusion challenge resides in the impregnation of the fiber bed with viscous thermoplastic melts. Most of the pultrusion studies made using carbon/thermoplastic commingled yarns presented a lack of impregnation. Larock *et al.* [12] produced pultruded carbon/polyphenylene sulfide (PPS) commingled yarns, however, a bad experiment initialization process led to beams lacking impregnation and compaction. Ananthakrishnan [47] produced pultruded carbon/polyetheretherketone (PEEK) commingled yarns, the flexural strength and stiffness were respectively 55% and 32% higher for compression-molded parts than for the pultruded beams, indicating high void contents. Novo *et al.* [20] were able to manufacture beams from carbon/polypropylene (PP) powder impregnated yarns. However, their resulting cross-section images showed several unimpregnated areas. Good impregnation was achieved by Wiedmer *et al.* [51]. Void contents lower than 2% were obtained by using a contact pin heating device with carbon/polyamide 12 (PA12) stretch broken fibers. Babeau *et al.* [38] modeled the impregnation phenomenon occurring during the thermoplastic pultrusion. Their findings showed that the temperature and pulling speed only had a limited effect on the impregnation. The main parameter influencing the impregnation was the die geometry (length and die angle). Among the geometries studied, a die taper angle of 0.5° and a high length created the highest impregnation pressure. However, these settings could generate a pulling force that risks breaking the composite.

Relevant approaches to promote impregnation of viscous resins can be found in the literature. Firstly, the usage of multiple subsequent pultrusion dies allows an increase in the residency time above the melt temperature and under pressure. Promising results were shown by Oswald *et al.* [52] using natural fiber reinforced thermoplastic. They have used two dies; the first die having an approximately 10% larger exit diameter than the second one. They have observed a reduction of void content from 12% to 4% by using these two successive dies

instead of one. It is interesting to note the use of two dies did not generate higher pultrusion forces. Additionally, Miller *et al.* [45] were able to pultrude glass fiber and polypropylene commingled yarns at speeds up to 10 m/min using multiple impregnation pins and forming plates. Secondly, air getting entrapped inside a yarn by the resin is a frequent cause of voids in composites, regardless of the composites manufacturing processes. Using vacuum during the molding process to extract entrapped air in the yarn is one of the prevailing techniques to reduce the void content [1]. Preliminary results obtained by the authors during the pultrusion of carbon/PA rods pointed that for some processing conditions, the usage of vacuum helped reduce the void content by 3% [62].

This study reports the manufacturing of carbon and PEEK unidirectional rods by pultrusion. The reduction of fiber damage was made by investigating four manufacturing parameters impacting the fiber damage: the yarn tension, the usage of parallel hybrid yarns or commingled yarns, the usage of a heated pin contact preheater and the usage of short or long dies. The characterization of the fiber damage was made by evaluating the amount of broken fibers in backflow samples. The least damaging conditions were then selected to find pultrusion conditions that improved impregnation quality. The impregnation enhancement was made by testing the effect of four different parameters on the quality of impregnation: the usage of multiple subsequent dies, the usage of vacuum, the pultrusion die temperature and the pultrusion speed. Characterization was made by measuring the void content and by measuring the shear strength parallel to the fibers. The morphology of the rods was compared with a well impregnated pultruded rod made using pre-consolidated tapes.

3.3 Materials and Methods

3.3.1 Materials

Three different yarn combinations were used for the manufacturing of unidirectional carbon/PEEK composites rods. The commingled yarns (Concordia fibers, USA) were made from AS4 (Hexcel, USA) carbon fibers and 151G (Victrex, UK) PEEK fibers, the volume ratio of carbon fiber in the yarn was 56.4%. The parallel hybrid yarns were 12k yarns of IM7 carbon fibers (Hexcel, USA) and 1230 tex yarns of 1230f72 multifilament (Zyex, UK) made of 151G PEEK (Victrex, UK). The carbon fiber volume content in the parallel hybrid yarn was 45.5%. The pre-consolidated tape was Cetex TC1200 PEEK AS-4 (TenCate, Netherlands). They were made of AS4 (Hexcel, USA) carbon fibers and 150P (Victrex, UK) PEEK, and their fiber volume content was 59%. This wide tape was slit in 3.2 mm tapes to ease the feeding into the pultrusion dies. Table 3.1 presents the properties of the PEEK. The PEEK

viscosity is presented for reference only as the shear rate are higher than what is expected during pultrusion. Table 3.2 presents the properties of the different carbon fibers used during the pultrusion experiments.

Table 3.1 Properties of the 151G and 150P PEEK [63, 64]

Parameter	Unit	Value
Melting point	°C	343
Glass transition temperature (Tg)	°C	143
Solid density	g/cm ³	1.30
Melt density	g/cm ³	1.18
Melt viscosity at $10^{-2}s^{-1}$ [400°C, 380°C]	Pa·s	[130, 300]
Tensile strength [151G, 150P]	MPa	[105, 110]
Tensile modulus	GPa	4.1

Table 3.2 Carbon fiber yarn properties [65, 66]

Parameter	Unit	Value
AS4		
Density	g/cm ³	1.79
Yarn fineness [12k]	tex	858
Tensile strength	MPa	4412
Tensile modulus	GPa	231
IM7		
Density	g/cm ³	1.78
Yarn fineness [12k]	tex	446
Tensile strength	MPa	5654
Tensile modulus	GPa	276

3.3.2 Pultrusion apparatus

Figure 3.2 depicts the modular lab scale pultrusion apparatus used for this study. The apparatus consists of a creel, a preheater, an optional contact preheater, two different pultrusion die systems, a cooling die and a traction system. The creel allows holding up to 100 bobbins and applying a tension between 0 N and 10 N per yarn by modulating the friction on the bobbins. The preheater consists of a heated pipe of 300 mm in length and the inside diameter of the pipe is 50 mm. The pipe is wrapped by a 156 W pipe heating cable and insulation. A contact preheater can be used; it consists of three heated pins of 50 mm diameter. The contact angle on each pin is 45° on the outside pins and 90° on the central pin. Two die systems are available for pultrusion. The long system consists of two dies with a tapered

length of 81.3 mm and a straight length of 20.3 mm. The taper angle is 10°. The first die has an exit diameter of 5.0 mm and the second die 4.8 mm. The 9.8% higher cross section area of the first die allows excess resin to overfill the second die. Each die is heated by six individually controlled 300 W cartridge heaters. When two dies are used, they are separated by a heated vacuum chamber of 101 mm in length. This chamber is sealed with tacky tape. During experiments, the pultrusion dies fill with melted resin allowing the chamber to be airtight. The short die system is made of 4 pultrusion dies made of a removable tooling insert to allow simplifying future die shape modifications. The diameter of the short dies are 5.1 mm, 5.0 mm, 4.9 mm and 4.8 mm allowing an overfilling of 5.2%, 4.1% and 5.5% in the last three dies. The short dies are heated by two individually controlled 500 W cartridge heaters. The four dies are joined together by heated vacuum chambers of 114 mm in length. These vacuum chambers are sealed by ultra-high vacuum flanges and copper gaskets allowing them to stay airtight at the high process temperature. The average absolute pressure reached in the vacuum dies during manufacturing was 11 kPa. The cooling die is 140 mm in length, has four individually controlled 300 W cartridge heaters and three air-cooling circuit holes. During the experiments, it has been observed that only the first air cooling circuit was necessary to cool the dies to a quasi-isothermal temperature. Finally, the traction system consists of three pairs of opposing rubber rollers that are motorized and clamped on the solid consolidated composite rod. All the modules from the preheater to the cooling die are jointly held together on a set of linear bearings. The movement of the processing system is blocked by a load cell reading the pultrusion pulling force. An encoder is used to record the speed and length of the pultruded rod. All temperature controllers and sensors are connected to a computer recording the data and the position on the pultruded rod. A video of the apparatus in use is available online (https://youtu.be/cb_4AKvw0gw).

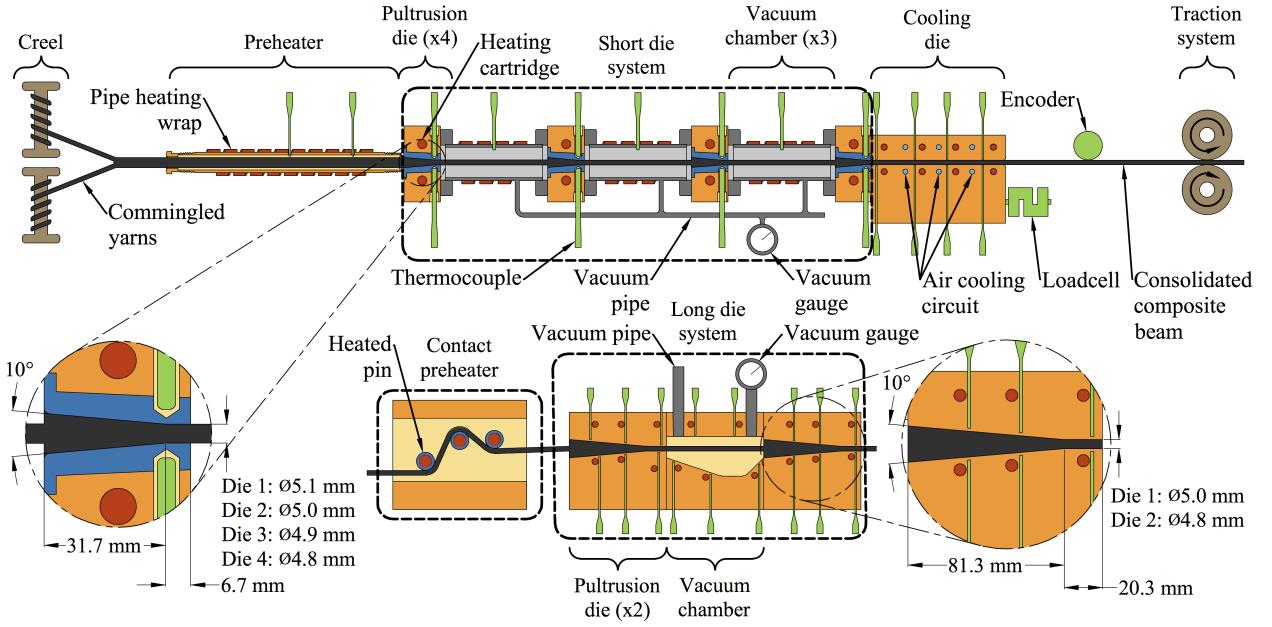


Figure 3.2 Schematic cross-section view of the lab scale pultrusion apparatus used during the experiments. The apparatus consists of a creel, a preheater, 4 pultrusion dies separated by vacuum chambers, a cooling die and a traction system. An alternate set of 2 pultrusion dies separated by a vacuum chamber are available. The alternate long die system has a longer tapered section with the same tapered angle. A contact preheater is also available. The pultrusion die dimensions of the short dies and the long dies are presented on the two detail views

3.3.3 Fiber damage

Table 3.3 presents the experimental campaign performed to study the fiber damage generating conditions. The names of the experiments correspond to the type of yarns used, i.e., “CO” for commingled or “PH” for parallel hybrid. The tension column shows the tension applied on each yarn. The Vf column corresponds to the designed fiber volume content. The overfilling corresponds to the total area of material (carbon fibers and thermoplastic fibers) entering the die over the cross-section of the corresponding die. The overfilling was adjusted by adding PEEK yarns. The overfilling ratio is calculated with the melt density of the polymer. CO-1 and CO-2 experiments exhibit the effect of yarn tension. CO-2 and CO-3 display the effect of 4 shorter dies compared to 2 dies with a longer taper region. CO-2 and PH-2 show the effect of parallel hybrid yarns compared to commingled yarns under similar yarn tension. PH-1 is simply an increase in yarn tension compared with PH-2. Finally, PH-3 investigates the effect of using a contact preheater.

Table 3.3 Manufacturing parameters for the fiber damage experimental campaign

Experiment	Type of yarns	Contact preheater	Tension (N)	Vf (%)	Overfilling (%)	Die type	Number of dies (-)
CO-1	Commingled	No	0	46	6.4; 9.8	Long	2
CO-2	Commingled	No	3	51	0; 5.6	Long	2
CO-3	Commingled	No	3	58	5.0; 5.2; 4.1; 5.5	Short	4
PH-1	Parallel hybrid	No	7, 5, 3	50	6.2; 9.8	Long	2
PH-2	Parallel hybrid	No	3, 1	50	6.2; 9.8	Long	2
PH-3	Parallel hybrid	Yes	5	50	6.2; 9.8	Long	2

Table 3.4 lists the pultrusion parameters used during the fiber damage study. A range of parameters was used with the secondary objective of improving impregnation. These parameters’ influence on fiber damage are considered minor.

Table 3.4 Range of values for the manufacturing parameters having low impact on the fiber damage

Parameter	Unit	Range
Preheater temperature	°C	310
Contact preheater temperature	°C	330 - 420
Pultrusion system temperature	°C	380 - 400
Cooling die temperature	°C	150 - 340
Pulling speed	mm/min	50 - 300
Vacuum	kPa (absolute)	100 - 11

3.3.4 Impregnation

Following the results of the fiber damage study, the impregnation experiments were performed on the short die system without contact preheater. Yarn tension between 3 N/bobbins and 5 N/bobbins was applied on the commingled yarns. Table 3.5 presents the different manufacturing parameters used during the impregnation experiment campaign. The nomenclature of experiments is AA-BBB-CCC-D where AA corresponds to the type of experiment made (SD: single die, MD: multi-die, PC: pre-consolidated tapes). BBB corresponds to the pulling speed (50 or 100 mm/min), CCC the pultrusion die temperature (380°C or 400°C), and D the usage of vacuum or not (V: vacuum, A: atmospheric pressure).

Fiber volume contents were chosen as close as possible to 60%. Twenty-two 12k yarns of commingled yarns were necessary to achieve 58% for the SD and MD experiments. This led to an overfilling ratio of 8.6% for the single die experiment. Twenty-two yarns of PEEK had to be added to the 22 commingled yarns to ensure an overfilling ratio of 5% in the first die for the multi-die experiments. The pre-consolidated tape experiments were made with 42 tapes, which led to an overfilling ratio of 2%. Pre-consolidated tapes experiments were realized with a single die pultrusion system. Due to the experimental setup, the speed range was chosen between 50 mm/min and 100 mm/min. The preheater temperature was as high as possible without melting the PEEK, which would lead to thermoplastic fibers clogging the preheater. The pultrusion die temperature range was selected according to the PEEK manufacturer recommendations.

Table 3.5 Manufacturing parameters for the fiber impregnation experimental campaign

Experiment	Vf (%)	Number of dies (-)	Pulling speed (mm/min)	Preheater temperature (°C)	Die temperature (°C)	Vacuum (-)	Cooling die temperature (°C)
SD-50-380-A	58	1	50	310	380	Atm	150
SD-50-400-A	58	1	50	310	400	Atm	150
SD-100-380-A	58	1	100	310	380	Atm	150
SD-100-400-A	58	1	100	310	400	Atm	150
MD-50-380-A	58	4	50	310	380	Atm	150
MD-50-380-V	58	4	50	310	380	Vac	150
MD-50-400-A	58	4	50	310	400	Atm	150
MD-50-400-V	58	4	50	310	400	Vac	150
MD-100-380-V	58	4	100	310	380	Vac	150
MD-100-400-A	58	4	100	310	400	Atm	150
MD-100-400-V	58	4	100	310	400	Vac	150
PC-100-400-A	60	1	100	310	400	Atm	150

3.3.5 Characterization

Two measurements were used to characterize the fiber damage during pultrusion. First, the total pultruded length was measured. The cause of interruption was noted, whether it was due to creel depletion or damage accumulation leading to yarn rupture. Second, the broken fiber density in the backflow was evaluated qualitatively. For experiments with the long die system, it was possible to open the die after cooling and recover the solid cone of resin and fibers. For the short die system, samples of backflow were taken with tweezers and allowed to cool before inspection. An appreciation on a scale of 1 to 3 was given for the broken fiber density in the backflow. One was given to backflow in which no fibers were visible. Three was given to backflow filled with broken fibers. Two was given to cases where it was possible to distinguish the resin from the fibers in the backflow.

Three methods were used to evaluate the impregnation quality of the composite: the volume void content (Vv) measurement, the in-plane shear strength measurement and rod cross-section micrographs. The void content was measured using an adaptation of the standard ASTM D2734-09 method C [67]. For each experiment, three to five 25 mm cylindrical samples were cut. Void content was calculated by comparing the measured density with the theoretical density (ρ_{theo}) defined as:

$$\rho_{theo} = \frac{N \cdot \lambda_{cf}}{S} + \left(1 - \frac{N \cdot \lambda_{cf}}{S}\right) \cdot \rho_{res} \quad (3.1)$$

Where ρ_{theo} is the theoretical density, N is the number of yarns used for that experiment, λ_{cf} is the linear mass of one carbon yarn, S is the cross-section of the sample calculated from the measured diameter, ρ_{cf} and ρ_{res} are the carbon fiber and resin solid density respectively. The void content Vv is defined as:

$$Vv = 1 - \frac{\rho_m}{\rho_{theo}} \quad (3.2)$$

Where ρ_m is the measured density of the manufactured composites, calculated from the mass, diameter and length of the sample. Slight fiber damage was observed in the extracted backflows during the experiments. This has a potential impact on the actual linear mass of carbon yarns inside the pultruded rods, being lower than the theoretical one (See λ_{cf} in equation 3.1). This error can cause an overestimation of the void content. The density of the polymer (ρ_{res} in equation 3.1) is affected by the level of crystallinity. This level of crystallinity is in turn influenced by the cooling rate after forming the composite. However, the range of temperatures and speed studied will all lead to crystallinity levels near 30% [68]. The mean void content is reported with the standard deviation or the instrument error of 0.6% when the standard deviation is lower than 0.6%. This instrument error was calculated by using quadratic propagation of uncertainties on the void content calculation equations (equation 3.1 and 3.2), the instrument error reported is the worst case obtained by this calculation.

The shear strength is highly sensitive to the composite consolidation quality. The shear strength is affected by the fiber-matrix interface, the fiber and matrix properties, the matrix crystallinity and the void content [44]. Since the same fiber and matrix are used and the cooling rate is similar for all experiments, the shear strength should correlate with the void content of the manufactured rod. The test method used was an adaptation of the ASTM D3914-02 method [69]. Rods were cut to 19 mm in length. Two notches were cut on the opposite side of the rod with the rod's radius as notch depth and a distance of 5 mm separating the notches. A jig was made to ensure the repeatability of the sample preparation. The sample was then tested in a mechanical testing machine (Insight, MTS, USA). The maximum load held by the sample over the shear plane area gave the ultimate in-plane shear strength of the sample. Three to five samples were tested for each experiment. Figure 3.3 presents the geometry of the test piece.

Microscopic observations were made in an optical microscope (Metallovert, Leitz). The samples were embedded in epoxy and polished with abrasive papers and a crystalline solution until the surface was scratch free. The full cross-section image consists of a stitch of 20 photos taken at a 50X magnification.

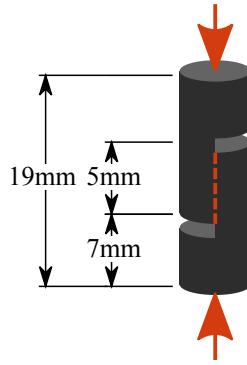


Figure 3.3 Geometry of the test piece for in-plane shear tests

To verify if a parameter has a significant effect on the impregnation or shear strength, hypothesis testing was performed. Two populations containing the mean values of void content or shear strength for a high and a low value of the studied parameter were compared using a paired student t-test. The selected confidence level was 95%. The number of observations and the mean and standard deviation of the distribution are presented in the results. The null hypothesis, presented at equation 3.3, was that the two means were equal, the alternate hypothesis was that the means were different [70]. A p-value lower than 0.05 indicates that there is strong evidence against the null hypothesis. In these cases, the difference between the tested populations can be attributed to the effect of different experimental conditions rather than chance only.

$$H_0 : \mu_1 = \mu_2 \quad (3.3)$$

$$H_1 : \mu_1 \neq \mu_2 \quad (3.4)$$

3.4 Results and discussion

3.4.1 Fiber damage

Table 3.6 presents the pultrusion length achieved during the experiment. The cause of the experiment interruption is reported as weather fiber damage or depleted creel. The table also presents the appreciation of the fiber breakage in the backflow on a scale of 3.

The experiment CO-1 had to be stopped after 3 m of pultrusion, since the quantity of broken fibers in the backflow was damaging the other fibers in the die. All the other experiments ended at the creel depletion. The quantity of broken fibers in the backflow was very high for experiment CO-1 and PH-3. CO-2, CO-3 and PH-2 had a small quantity of broken fibers in

Table 3.6 Length of pultrusion made, cause of experiment stoppage, and an appreciation of the quantity of broken fibers in the backflow

Experiment	Length (m)	Experiment interruption cause	Fiber damage (1 - 3)
CO-1	3	Fiber damage	3
CO-2	10	Depleted creel	2
CO-3	15	Depleted creel	2
PH-1	10	Depleted creel	1
PH-2	9	Depleted creel	2
PH-3	15	Depleted creel	3

the backflow. For the experiment PH-1 no fibers were observed in the backflow.

Figure 3.4 presents pictures of the solidified backflow for the fiber damage experiments. Yarn tension was the parameter having the most impact on the fiber damage. This is supported by comparing similar experiments with different tensions. For example, figure 3.4 (a) CO-1 and (b) CO-2 present a clear difference in fiber damage. In comparison, (d) PH-1 and (e) PH-2 also allow us to see the effect of yarn tension; the high tension of 3 to 7 N/bobbins during PH-1 allowed the complete elimination of the fiber damage. The cone of the PH-2 experiment presents more fiber damage. This is explained by the reduction of the yarn tension to 1 N/bobbins at the end of the experiment. The carbon filaments are fragile; if a filament enters the pultrusion die misaligned, the molten polymer flow and the cross-section reduction will press the carbon filaments against each other causing the misaligned filament to undergo a too high strain and break in the pultrusion die. The yarn tension allows the reduction of the filament misalignment. The cause of the carbon misalignment lies in the behavior of the polymer filaments when heated. The thermoplastic filaments are manufactured by a melt spinning process, which quenches the filaments after their manufacturing, leaving them in a low crystallinity state with residual stresses [71]. Those filaments are heated above the Tg of the PEEK in the preheater. During heating, residual stress will be relieved resulting in thermoplastic filament deformation. Moreover, when heating the PEEK filaments at temperatures above 30°C over Tg, cold crystallization starts to occur increasing the density of the polymer, thus reducing its length. The polymer filaments are in close contact with the carbon filaments. It is suspected that when undergoing those transitions in the preheater, they induce misalignment in the carbon filament. This is supported by the fact that parallel hybrid yarns PH-1 and PH-2 presented less fiber damage than commingled yarns CO-2 and CO-3. Since the polymer and carbon fiber blend is weaker in parallel hybrid yarns, the polymer and carbon interactions are reduced, causing less misalignment in the carbon filaments.

A tension sufficient to cancel the PEEK yarn shrinkage keeps the carbon filament straight and greatly reduces the fiber damage. The usage of an appropriate sizing could also help ensure the yarn coherence and protect the yarn during the textile operations prior to the pultrusion. Figure 3.4 (f) PH-3 indicates that the usage of a contact preheater caused high friction on the carbon yarns. This has resulted in a high level of fiber damage. A different design with less contact surface between the yarn and the pins could reduce the damage induced to the carbon fibers. The usage of the long dies system (b) CO-2 or the short dies system (c) CO-3 did not seem to have an impact on the level of fiber damage. However, pultruding with shorter dies allowed to visually inspect the quantity of broken fibers in the backflow and correct the situation rapidly to prevent premature experiment interruption.

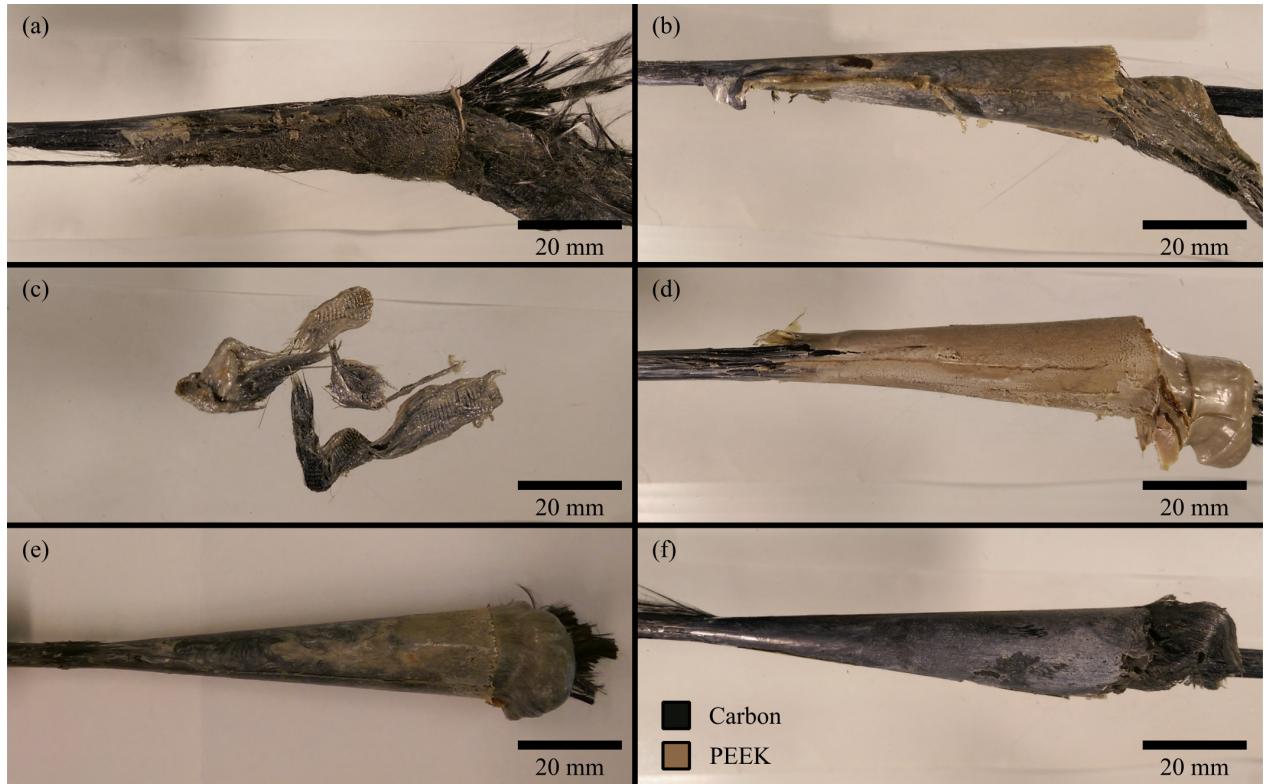


Figure 3.4 Pultrusion cones and backflow samples presenting different fiber damage stages. The fibers are dark and the resin is beige. The darker backflows signals more damaged fibers. (a) CO-1: the backflow is filled with fibers (b) CO-2: the backflow contains some fibers. (c) CO-3: the backflow includes a similar amount of fibers to CO-2. (d) PH-1: the backflow is free of fibers. (e) PH-2: the backflow contains a small amount of fibers; the tip of the cone seems to present more fiber damage. (f) PH-3: the backflow contains a lot of fibers

Figure 3.5 presents three cross section microscope images of the PH-1, PH-3 and CO-3 rods manufactured at 50 mm/min, with a pultrusion system temperature of 380°C and at

atmospheric pressure. PH-1 presents many unimpregnated areas. The usage of parallel hybrid yarns increases the distance the resin must penetrate to fully impregnate the yarn. Moreover, the high tension applied to the carbon yarns has the effect of straightening all the carbon fibers and therefore reducing the permeability of the yarn [8]. The cross-section of the PH-3 experiment depicts a better impregnation of the yarn than PH-1; the usage of a contact preheater with pins held above T_m helped impregnate the yarns before entering the pultrusion dies. Unfortunately, the amount of damage that this technique imposes on the carbon is not acceptable. Using commingled yarns under tension produced well-impregnated rods and an acceptable quantity of damage to the fibers. Considering these results, the rest of the study is made with the short dies with commingled yarns under a yarn tension of 3 to 5 N/bobbins.

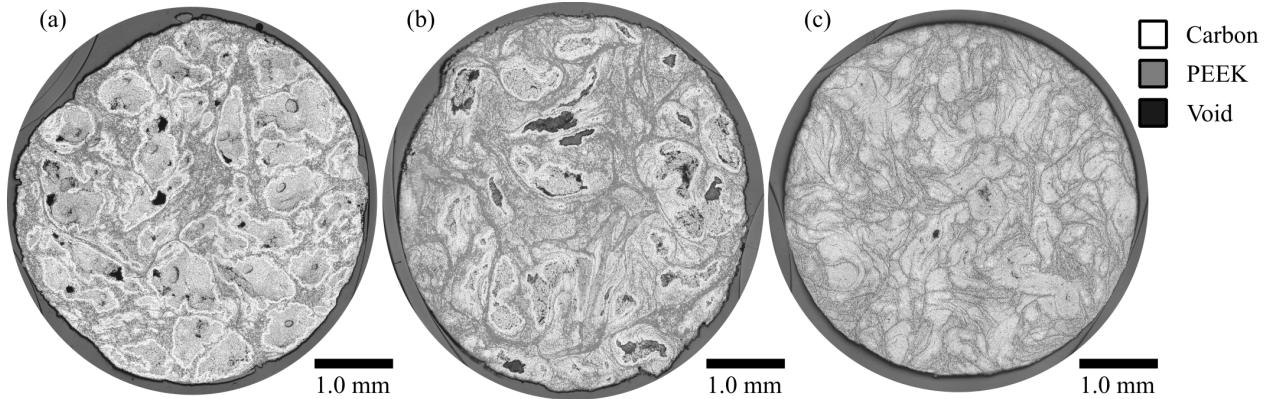


Figure 3.5 Cross section micrographs of three fiber damage experiments. (a) PH-1 presents a bad distribution of fibers with yarns being very fiber dense but showing very low impregnation. Big dark spots are pulled out fibers during the polishing due to the low impregnation of the fibers. (b) PH-3 depicts a better impregnation. However, the yarns are still just lightly impregnated, and fiber distribution is still not uniform. (c) CO-3 experiment presents a great impregnation of the yarns with small voids near the center of the sample, and the outside surface shows a great circular shape

3.4.2 Process behavior

Figure 3.6 presents the temperature reached in the fiber bed during the pultrusion experiments. To obtain these values a small K type thermocouple was introduced in the fibers during the pultrusion of experiment MD-50-380-V. The temperature and position of this thermocouple were recorded.

The temperature setpoint in the preheater is reached after half the length of the preheater,

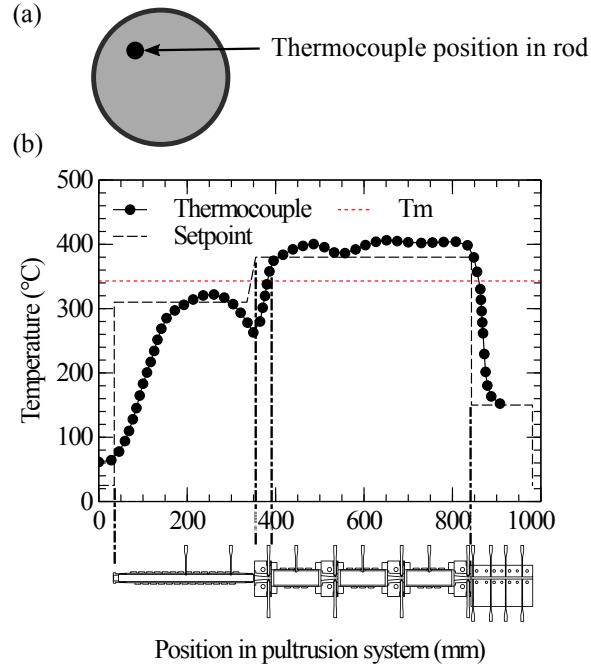


Figure 3.6 Pultrusion apparatus internal temperature measured by a small thermocouple inserted in the fibers during the MD-50-380-V experiment. (a) Thermocouple's position in the rod. (b) Internal temperature at different positions in the pultrusion apparatus. The circle marker corresponds to the temperature measured by the small thermocouple. The black dashed line corresponds to the setpoints used, the red dotted line is the PEEK melting point

a 10°C overshoot is observed. Between the preheater and the first pultrusion die a small air gap caused a fast temperature decrease of approximately 30°C. In the first pultrusion die, the temperature increases rapidly, unfortunately, this increase is insufficient to reach the setpoint temperature before the end of the die, the melting point is just reached at the end of the tapered section. The vacuum chambers seem to overshoot the temperature of approximately 10°C. The cooling die produces a 230°C drop in approximately 70 mm. At 50 mm/min this corresponds to a cooling rate of 165°C/min. During the single die experiments, the temperature setpoint of the bottom of the pultrusion die was not reached. This zone was cooled due to its contact with the colder cooling die set at 150°C. The temperature recorded at the bottom of the pultrusion die was 360°C when the setpoint was 380°C. The temperature recorded increased to 370°C when the setpoint was 400°C. The multi-die experiments did not show this phenomenon; the vacuum chamber helped reduce the other sources of heat loss.

Figure 3.7 presents a cross-section microscopy at 500X of a manufactured rod during SD-100-380-A. The white circles are carbon filaments, the grey shapes are PEEK filaments. The visible limits between PEEK filaments indicate incomplete melting during a passage into a single short die. The deformed shape, however, indicates that the polymer filaments softened. Thus the temperature reached was probably over the PEEK glass transition temperature. Going at a high speed in a die set at a low processing temperature impairs the capacity to reach the setpoint temperature at the center of the rod. This reduces the PEEK capacity to impregnate the fibers and is ultimately detrimental to the mechanical properties.

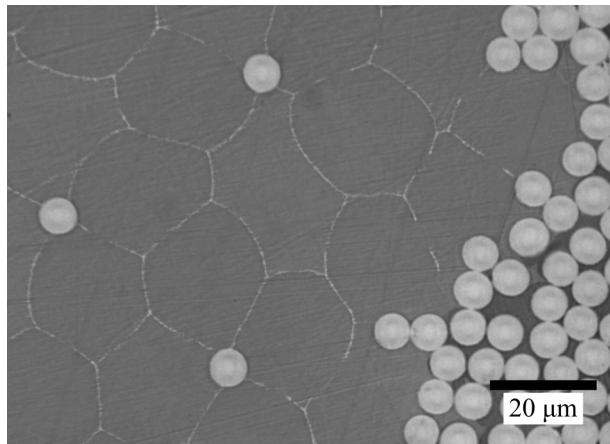


Figure 3.7 Microscopy at 500X taken in the center of the rod manufactured during SD-100-380-A. The grey shapes are PEEK filaments that did not melt in the process, the white circles are carbon filaments

The in-plane shear strength and void content measured for the different impregnation experiments are presented in table 3.7. The mean in-plane shear strength and void content are

reported with the standard deviation or the instrumental error. Unless otherwise noted, the measurements were taken on 5 samples. No results were reported for the void content of the experiment MD-100-400-V. The in-plane shear strength for the pre-consolidated tapes was lower than expected considering the low observed void content. This is attributed to a low coalescence of the resin between the tapes. The pre-consolidated tapes experiment was conducted with a single die, as a result, the rod center did not reach the setpoint temperature, leading to a high PEEK viscosity.

Table 3.7 In-plane shear strength and void content for the impregnation experiments. The means for shear strength and void contents are presented along with their standard deviation or instrument error

Experiment	In-plane shear strength (MPa)	Void content (%)
SD-50-380-A	11 ± 6	6.8 ± 0.7 *
SD-50-400-A	23 ± 2	6.2 ± 0.6 **
SD-100-380-A	7 ± 1	9.7 ± 0.9
SD-100-400-A	9 ± 1 *	7.8 ± 0.6
MD-50-380-A	40 ± 12	2.2 ± 0.6
MD-50-380-V	49 ± 7 *	1.6 ± 0.6
MD-50-400-A	46 ± 14 *	1.5 ± 0.6
MD-50-400-V	54 ± 6	1.3 ± 0.6
MD-100-380-V	46 ± 13	2.4 ± 0.6
MD-100-400-A	45 ± 4 *	2.8 ± 0.6
MD-100-400-V	48 ± 11 *	-
PC-100-400-A	45 ± 10	1.0 ± 0.6

* measure based on 4 samples

** measure based on 3 samples

3.4.3 Multi-die effect on impregnation

The void content comparison between the single die and multi-die experiments is depicted in figure 3.8. The multi-die system helped reduce the void content of 4.7% on average. A paired student t-test was performed to compare the void content of single die and multi-die experiments. A significant difference in void content for the multi-die system compared to the single die system was found; $p=0.00064$. Figure 3.8 (b) illustrates the effect of using multiples subsequent dies compared to a single die on the in-plane shear strength. Three pairs of experiments were compared, on all of them the multi-die system presented higher shear strength. On average the usage of a multi-die system increase the shear strength by 29 MPa. A paired-sample t-test was also conducted on shear strength averages and a significant difference was found; $p=0.016$.

Two explanations favor the usage of the multi-die system. First, the multi-die system allows the dissociation of the time under pressure parameter from the other parameters in the highly convoluted pultrusion mechanics. The time at the setpoint temperature and under pressure was longer without changing other manufacturing parameters. Second, as seen in the process behavior section, the temperature setpoint at the center of the rod is not reached when using only one die. The higher viscosity caused by the lower temperature hinders the impregnation. A longer tapered section could also help reach the process temperature in the die. However,

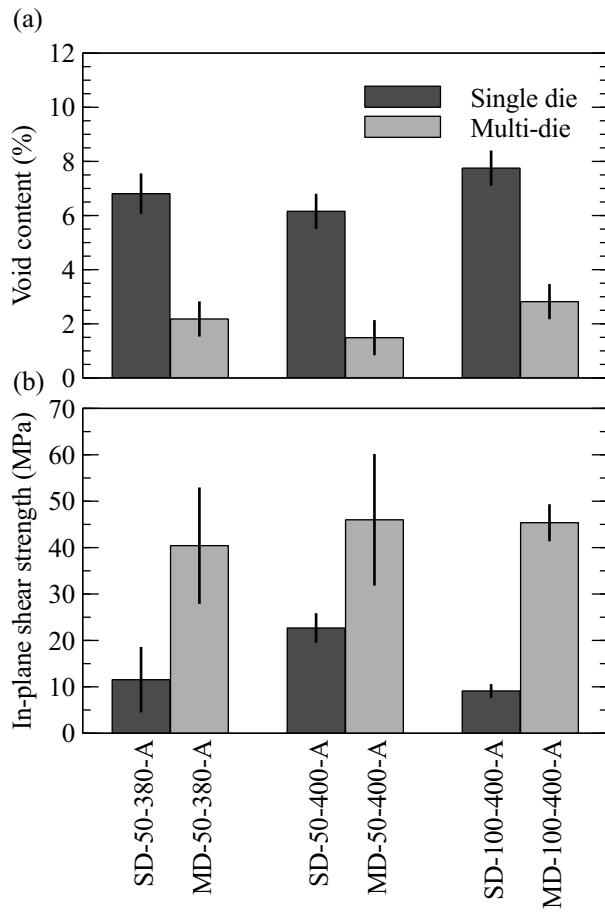


Figure 3.8 Single die and multi-die effect on impregnation, (a) Void content comparison of single die and multi-die experiments, (b) In-plane shear strength comparison of single die and multi-die experiments

as presented in Babeau *et al.* [38] a longer taper would increase the die internal pressure and the pulling force.

3.4.4 Temperature effect on impregnation

The effect of the pultrusion system temperature on the void content is presented in figure 3.9 (a). Five pairs of experiments are compared where all experimental conditions are identical, only the die temperature is varied. Although the values of the void content are similar, the 400°C experiments always present a lower void content. The highest difference was a reduction of 2% in void content for experiments with a single die and a pulling speed of 100 mm/min. A paired-sample t-test was conducted to compare the void content of 380°C and 400°C experiments. The test failed to demonstrate a significant difference in void content; $p=0.089$. On average, the usage of a pultrusion die temperature of 400°C reduced the void content of 0.9% when compared to manufacturing with a pultrusion die temperature of 380°C. Figure 3.9 (b) presents the comparison between the shear strength for experiments made at 380°C and 400°C. The highest difference is seen for experiments made with one die at a speed of 50 mm/min. The results support the void content observations, the rod with a higher void content corresponds to a lower shear strength. However, a large difference in void content is not necessarily correlated to differences of the same relative magnitude in shear strength, other parameters than the void content can affect the shear strength. A paired-sample t-test was conducted to compare the in-plane shear strength in 380°C and 400°C experiments. The test failed to demonstrate a significant difference in shear strength; $p=0.059$. On average, the usage of a high die temperature helped increase the shear strength by 6 MPa. Although the t-test failed to demonstrate that the effect of the temperature on the rod void content and shear strength is significant, the p-values are quite small. The trends observed on both the void content and shear strength are invariably pointing that the usage of a high temperature improves the quality of the manufactured rod. The supposition made by Babeau *et al.* is that a higher temperature reduces the viscosity of the polymer, therefore, reduces the pressure generated into the backflow. While a lower viscosity promotes the impregnation, the pressure reduction in the die cancels it out. However, the fiber compaction is not taken into account; a lower pressure reduces the fiber compaction, therefore, a slightly better impregnation is expected [38]. More data or a greater temperature difference would be needed to observe a significant effect of the temperature on the shear strength and on the void content.

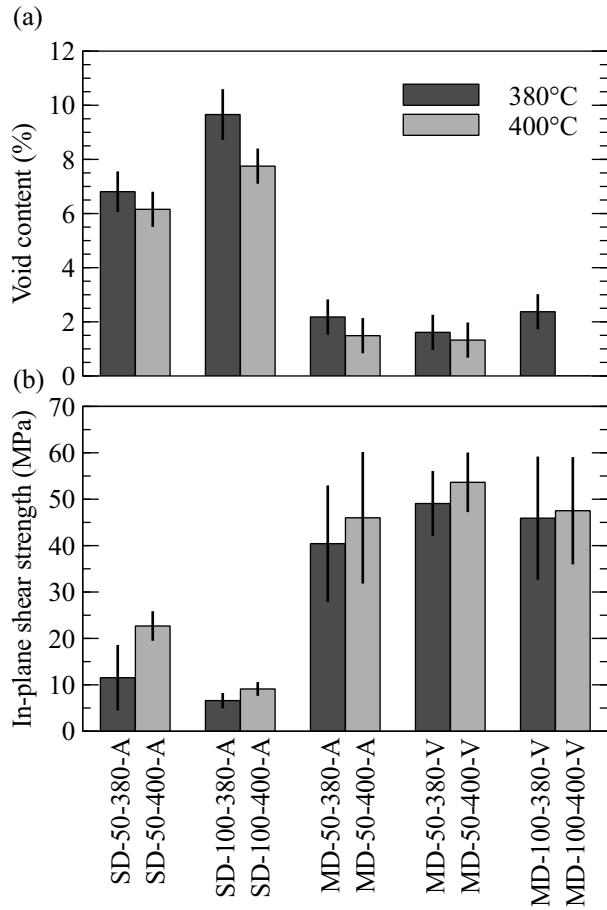


Figure 3.9 Pultrusion die temperature effect on impregnation, (a) Void content measurement comparison of 380°C and 400°C experiments, (b) In-plane shear strength comparison of 380°C and 400°C experiments

3.4.5 Speed effect on impregnation

Figure 3.10 (a) depicts the effect of the speed on the void content. All experiments made at a higher speed have higher void contents. Pultruding at a higher speed lowers the time the composite is under pressure and at the process temperature. A paired-sample student t-test was performed on the void contents results for 50 mm/min and 100 mm/min experiments. A significant difference in void content was found; $p=0.035$. On average, the usage of a pulling speed of 50 mm/min reduced the void content of 1.7% when compared to experiments made at 100 mm/min. Figure 3.10 (b) illustrates the effect of the speed on the in-plane shear strength. The experiments made with one die (SD and PC) are the most affected by the two different speeds. A paired-sample student t-test was performed on the shear strength results for 50 mm/min and 100 mm/min experiments. The test failed to demonstrate a significant difference in shear strength; $p=0.068$. On average, the usage of a pulling speed of 50 mm/min increased the shear strength by 5.6 MPa when compared to experiments made at 100 mm/min. Although the t-test failed to demonstrate the effect of the speed on the rod shear strength is significant, the p-value is small. The trends observed on shear strength are invariably pointing that the usage of a low pulling speed improves the quality of the manufactured rod. More data or a greater speed difference could demonstrate more clearly the effect of the pulling speed on the shear strength of the rod.

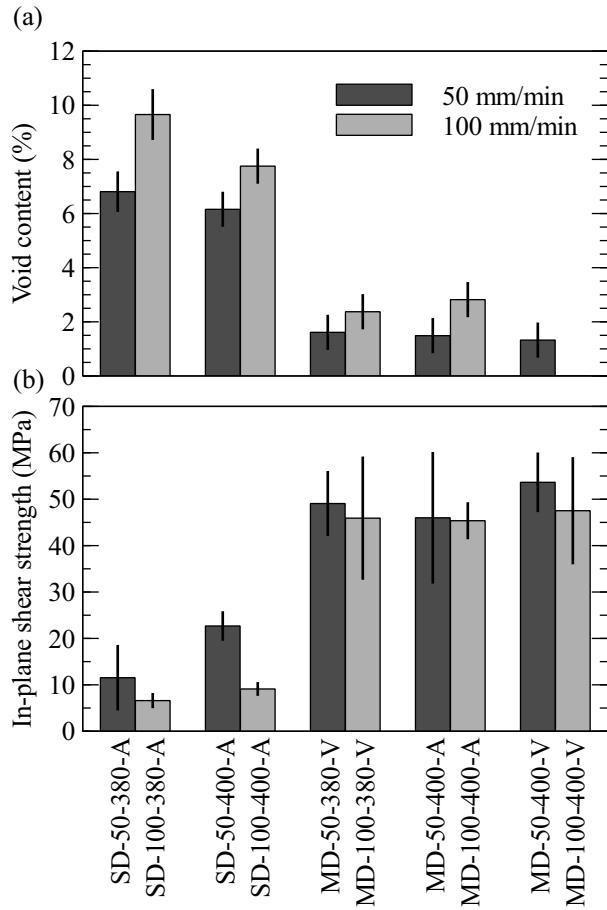


Figure 3.10 Pulling speed effect on impregnation, (a) Void content comparison of 50 mm/min and 100 mm/min experiments, (b) In-plane shear strength comparison of 50 mm/min and 100 mm/min experiments

3.4.6 Vacuum effect on impregnation

Figure 3.11 (a) presents the effect of vacuum in the vacuum chamber on the void content of pultruded rods. On average, the usage of vacuum reduced the void content of 0.4%. A paired-sample student t-test was conducted and no significant difference was found; $p=0.30$. The effect of vacuum during pultrusion on the in-plane shear strength is presented in figure 3.11 (b). Although the void content difference with the usage of vacuum presented very low differences between the samples, the shear strength results show an average difference of 6.7 MPa which is similar the speed and temperature effects that were interpreted as significant. A paired sample student t-test was conducted on the shear strength results to compare the results using vacuum to those using atmospheric pressure. The test failed to demonstrate a significant difference in shear strength; $p=0.070$. But the p-value is quite small and the trends observed on both the void content and shear strength are invariably pointing that the usage of vacuum improves the quality of the manufactured rod. The usage of vacuum necessitates a complex die design to ensure that the vacuum chambers are airtight, also the set-up prior to the process start-up is more troublesome. The quality improvement at the moment does not justify such added complexity. Using a stronger vacuum pump to reach absolute pressure lower than 11 kPa in the vacuum chambers could possibly lead to a higher improvement of the rod quality. Further experimentations towards that goal will be performed.

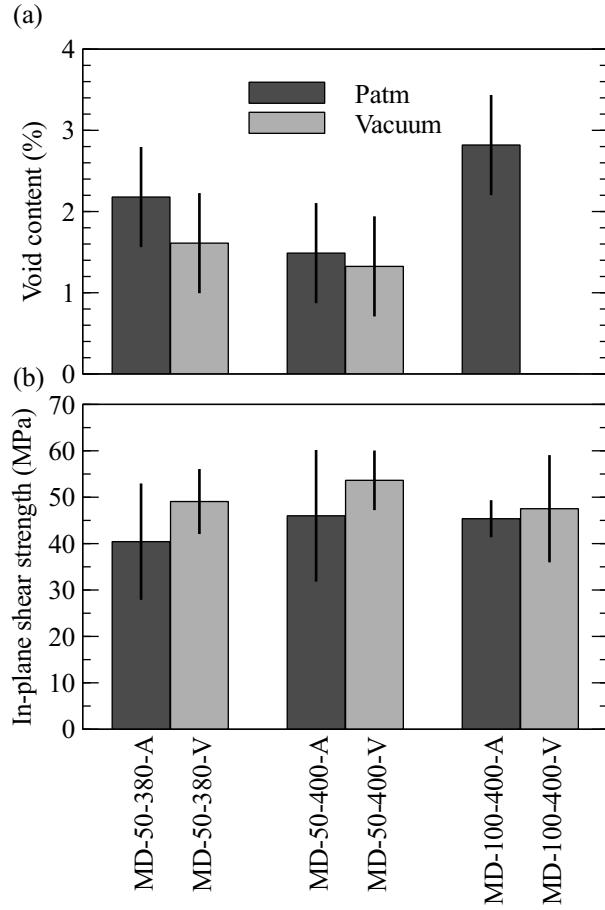


Figure 3.11 Vacuum effect on impregnation, (a) Void content comparison of vacuum and atmospheric pressure in the vacuum chamber during multi-die pultrusion, (b) In-plane shear strength comparison of vacuum and atmospheric pressure in the vacuum chamber during multi-die pultrusion

3.4.7 Pulling force

The pulling force is an important parameter. A high pulling force requires a stronger puller, and more contact surface between the rod and the puller to allow for more friction without crushing the manufactured rod. Figure 3.12 depicts the average pulling force used during the different pultrusion experiments. The error bar corresponds to the standard deviation of the pulling force. The experiments performed with a single die present pulling forces averaging 480 N. All the multi-die experiments had lower pulling forces than the single die experiments with an average pulling force of 240 N. Considering that the single die experiments did not reach the setpoint temperature, the backflow viscosity was much higher than the backflow viscosity for multi-die experiments. Moreover, the overfilling ratio was 8.6% for the single die experiments compared to 5% for the multi-die experiments. The higher backflow rate and the higher viscosity would explain the higher pulling force during the single die experiments. However, despite those explanations, the fact that using a multi-die system helped improve the impregnation without increasing the pulling force is promising for the possibility of pultruding at higher pulling speeds.

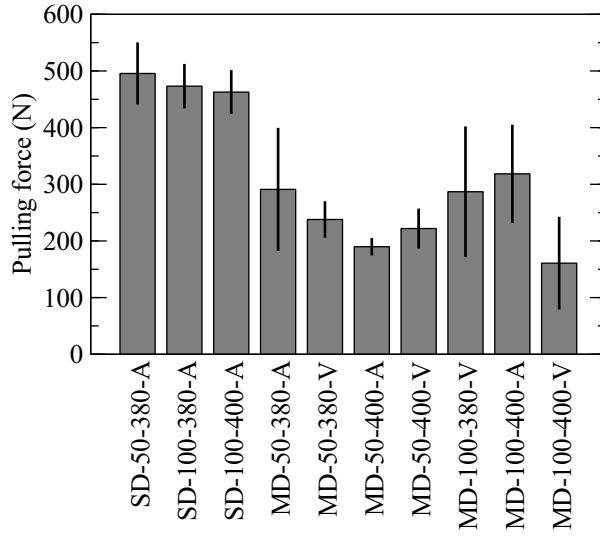


Figure 3.12 Average pulling force recorded during the manufacturing of carbon/PEEK rods by pultrusion

3.4.8 Morphology

Figure 3.13 depicts the cross-section microscopy of the rod made from commingled yarns presenting the lowest void content and the rod made from pre-consolidated tapes. MD-50-400-V (see figure 3.13 a) is a commingled yarn based rod having a void content of 1.3%.

It was achieved by using the multi-die system at 50 mm/min with the pultrusion system at 400°C and under vacuum. The fiber distribution is not uniform; high fiber density and low fiber density regions are present. Voids are concentrated towards the middle of the rod, unimpregnated areas are present in the zoomed area. PC-100-400-A (see figure 3.13 b) is a pre-consolidated tape based rod that has a void content of 1%. It was manufactured at 100 mm/min, with the pultrusion die at 400°C. The cross-section presents a very good fiber distribution. The few voids seen in the sample cross-section are located at the junction between the different pre-consolidated tapes. The yarn tension is the probable source of the fiber irregularity in the rod made with commingled yarns. Applying tension to a yarn lowers its diameter by increasing filament alignment. As a result, the fiber volume content is increased locally in the manufactured rod. Increasing the global rod fiber volume content to a level close to the yarn fiber volume content could be an approach to improve the fiber distribution.

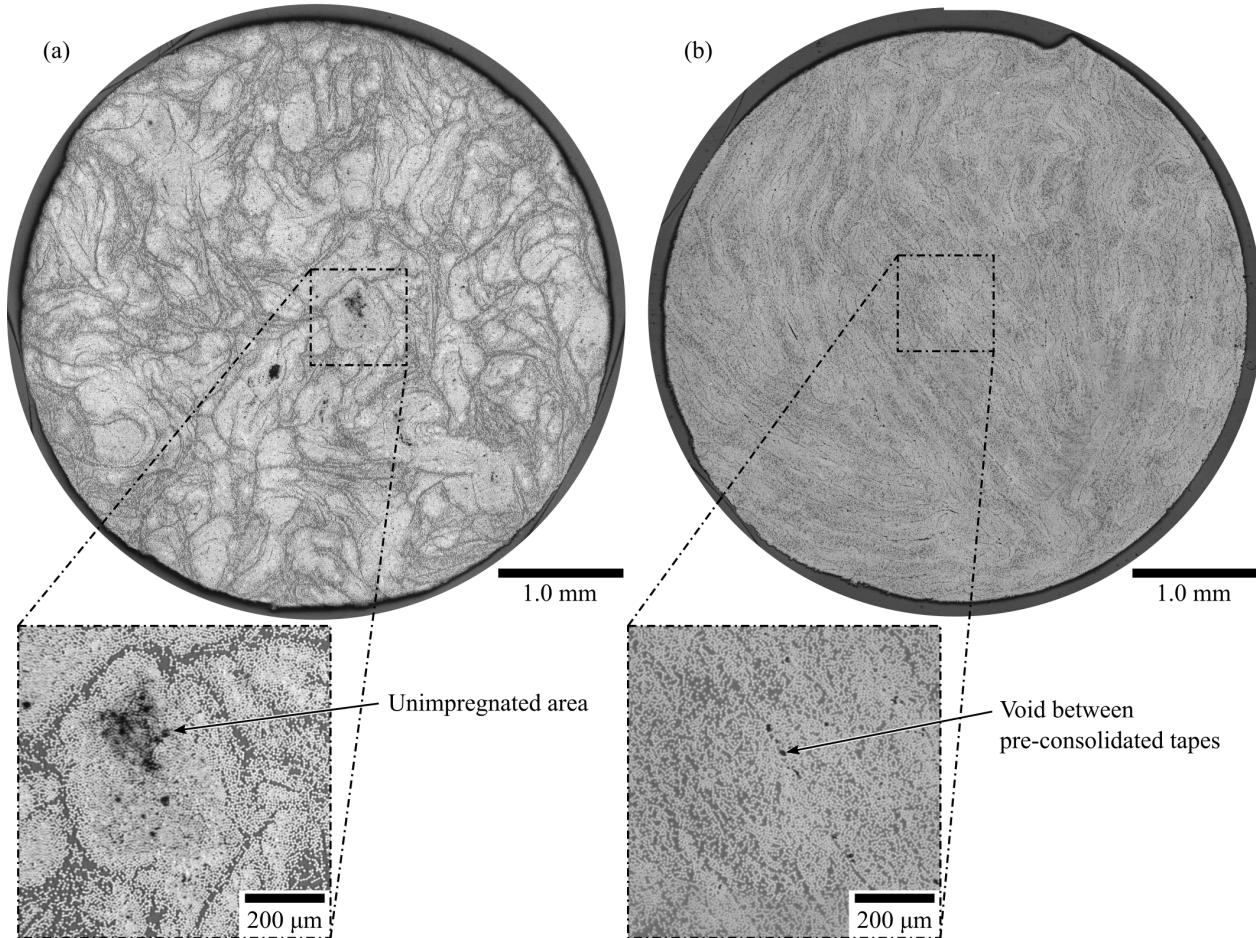


Figure 3.13 Cross-section micrographs at 50X of the best impregnation results for multi-die experiments and pre-consolidated tape experiments. (a) MD-50-400-V the rod is well impregnated ($V_v=1.3\%$); the voids are near the center of the rod where unimpregnated areas are identifiable as shown in the zoomed section. The fiber bundles can be identified; the fiber distribution is not uniform. (b) PC-100-400-A the rod is well impregnated ($V_v=1\%$); the voids are located between the pre-consolidated tapes as shown in the zoomed section. The fiber distribution is uniform in the cross-section

3.5 Conclusion

This work presented means of manufacturing carbon/PEEK composites by pultrusion using hybrid yarns. It was found that the parameters having the most impact on the fiber damage were the yarn tension and the usage of a contact preheater. Keeping the yarn under tension allowed the reduction of the fiber damage by avoiding the misalignment of the carbon filaments caused by the constraint release and cold crystallization of the polymer when heated above Tg. The usage of a contact preheater was found to cause too much friction on the fiber surface, hence damaging the fibers. Parallel hybrid yarns led to an elimination of the fiber damage, but the longer impregnation distance did not allow the manufacturing of low void content rods.

The impregnation of rods manufactured by pultrusion of carbon/PEEK commingled yarns was improved by using a multi-die system. The ability to evenly reach the setpoint temperature, combined with the longer time at the setpoint temperature and under impregnation pressure allowed to reduce the void content by more than 4% on average. With this system, the pulling force was 240 N lower on average. The only other significant parameter was a speed of 50 mm/min allowing to reduce the void content by 1.7% on average when compared to a pulling speed of 100 mm/min. The pultrusion die temperature was impacting modestly the void content and shear strength, without being significant. The usage of vacuum slightly reduced the void content in the manufactured rod, but it was also not found to be significant. Based on those results, the added complexity to the pultrusion apparatus design and experiment set-up may not be justified by the gain that the usage of vacuum can generate for now.

The best rods were made using commingled yarns with the multi-die system, 50 mm/min, 400°C and vacuum. The void content obtained was 1.3%. Rods made with pre-consolidated tapes presented 1% void content when manufactured at 100 mm/min with a pultrusion die temperature of 400°C. Future work will include the increase of the pulling speed and the improvement to the vacuum system to test if higher levels of vacuum can produce higher gains.

3.6 Acknowledgement

The author would like to thank Bombardier Aerospace, Pultrusion Technique, NSERC (CRDPJ488387-15) and PRIMA Quebec (R10-009) for financing this research project.

CHAPITRE 4 RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES

Ce chapitre présente des réalisations et des résultats supplémentaires récoltés lors des expérimentations mais qui n'ont pas fait partie de l'article présenté au journal *Polymer Composites*. Des résultats supplémentaires concernant le dommage aux fils, le module de préchauffage par contact, le module de refroidissement et des expériences de *braid-trusion* sont présentés.

4.1 Conception de l'appareil de pultrusion

Un des objectifs du projet était la conception et la mise en marche d'un appareil de pultrusion. Au moment du début du projet le système long avec le module de préchauffage, le module de préchauffage par contact et refroidissement venait d'être fabriqué. La ligne de pultrusion a été instrumentée et un système de contrôle et d'enregistrement des données de fabrication a été conçu. Tout au long du projet, différentes parties de l'appareil ont été améliorées à leur tour et une des modifications majeures a été la conception et la fabrication du système court. La conception de ce système est présentée à l'annexe B.

4.2 Dommage aux fils

Des observations supplémentaires concernant l'endommagement des fils lors de la pultrusion sont disponibles à l'annexe A. Il a été observé qu'un bobinage adéquat aidait à réduire les dommages aux fils. Un ensimage de 1% massique a permis de réduire l'endommagement causé par la friction sur les éléments guide. La géométrie des filières de pultrusion ne semble pas avoir été un élément générant beaucoup de dommage aux fibres. L'utilisation du système de filières courtes a cependant permis de retirer l'écoulement arrière de la filière lorsque celui-ci présentait trop de fibres brisées. Ceci permet d'éviter de devoir arrêter une fabrication pour nettoyer les filières avant de recommencer.

4.3 Module de préchauffage par contact

Des expériences utilisant des fils co-mêlés de carbone/PA ont été réalisées en début de projet. À ce moment, le procédé n'était pas aussi stable. Beaucoup de bris de fibres venaient affecter la viscosité de l'écoulement, empêchant de ce fait la poursuite des expériences jusqu'à l'épuisement des fils. Il a tout de même été possible de recueillir des données en début d'expérience avant que l'endommagement des fils soit trop grand. Durant ces expériences,

il a été remarqué que l'utilisation du module de préchauffage par contact, lorsque maintenue au-dessus de la T_m du polymère, permettait d'améliorer l'imprégnation des fibres. Les résultats de ces expériences sont disponibles dans un article présenté lors de la conférence *ECCM17 - 17th European Conference on Composite Materials* [62]. Cette conclusion a été vérifiée avec la fabrication de carbone/PEEK avec le système long. Tout d'abord, différentes températures du module de préchauffage par contact ont été testées afin d'observer qualitativement leur effet sur le comportement et la préimprégnation des fibres. Les fils ont été passés dans le module de préchauffage sans contact, puis dans le module de préchauffage par contact. Aucune filière de pultrusion n'a été utilisé. Différentes températures de module de préchauffage par contact de 310°C à 420°C ont été testées. Ces expériences ont été réalisées avec des fils parallèles hybrides de carbone/PEEK. La quantité de fibres et la tension étaient les mêmes que pour l'expérience PH-3 présentée dans la section 3.4.1. Le tableau 4.1 présente les différentes conditions auxquels les fils ont été soumis. Pour chaque différente température, la force de traction générée par le module de préchauffage par contact est présentée. La force de traction diminue et présente un plus faible écart-type lorsque la température du module de préchauffage par contact est plus élevée. Cette diminution porte à croire que le PEEK sous sa forme liquide a permis de lubrifier le passage des fils sur les barres chauffantes.

Tableau 4.1 Température de procédé utilisée pour la pultrusion avec un module de préchauffage par contact.

Expériences	Module de Préchauffage (°C)	Module de préchauffage par contact (°C)	Vitesse de traction (mm/min)	Force de traction (N)
CONTACT-310	310	310	50	83±18
CONTACT-350	310	350	50	78±10
CONTACT-380	310	380	50	69±5
CONTACT-420	310	420	50	59±4

La figure 4.1 présente les fils à leur sortie du module de préchauffage par contact aux différentes températures. Les fils ayant été préchauffés à une température de 310°C (a) montrent un mauvais alignement et peu d'imprégnation. Des fils entrant dans la filière de pultrusion dans cette condition causeront beaucoup de dommages. Les fils préchauffés à 350°C (b) montrent moins de désalignement et une légère imprégnation. Les fils préchauffés à 380°C et 420°C, (c) et (d), présentent un meilleur alignement et une légère imprégnation.

La figure 4.2 présente une micrographie des fils sortants du module de préchauffage par contact lors de l'expérience CONTACT-380. Il y a coalescence de la matrice et une légère imprégnation des fils. Ce système semble aider à l'imprégnation des fils, cependant il inflige

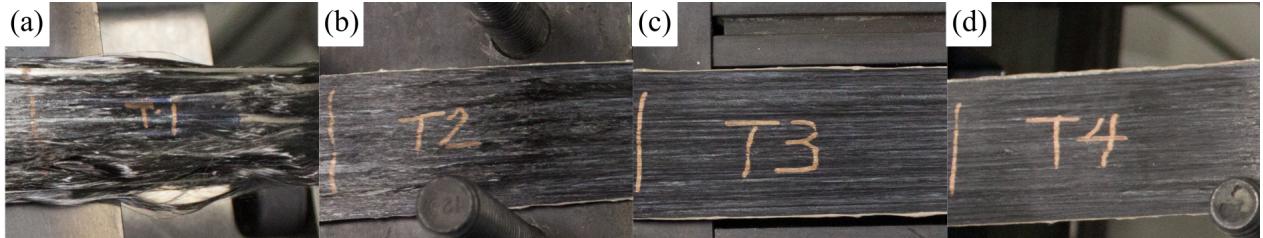


Figure 4.1 Fils parallèle hybride de carbone/PEEK à leur sortie du module de préchauffage par contact maintenu à différentes températures. (a) Module de préchauffage par contact à 310°C, (b) Module de préchauffage par contact à 350°C, (c) Module de préchauffage par contact à 380°C et (d) Module de préchauffage par contact à 420°C

trop de dommage aux fils par friction pour pouvoir être utilisé. Une conception différente permettrait peut-être l'utilisation d'un système similaire, imprégnant les fils sans les endommager.

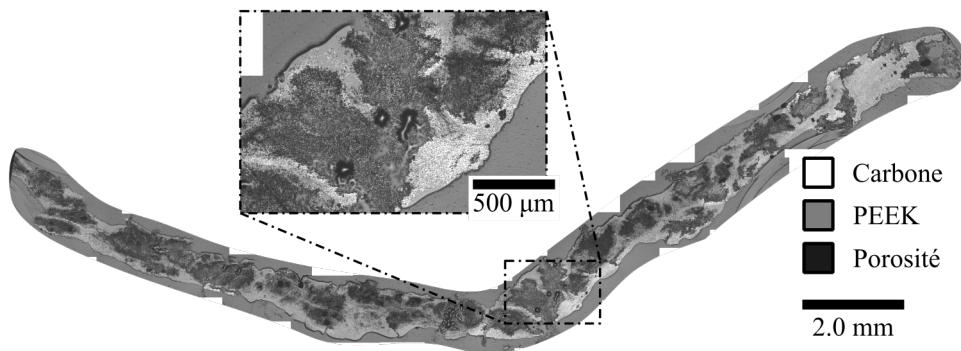


Figure 4.2 Micrographie montrant les fils après avoir été passés sur le module de préchauffage par contact à une température de 380°C. Zoom sur la légère imprégnation causée par le module de préchauffage par contact. Le thermoplastique a coalescé autour des agglomérats de fibres. Les agglomérats ont été légèrement imprégnés par la résine

4.4 Module de refroidissement

Le module de refroidissement génère plus de 50% des efforts de traction et est responsable de la qualité du fini de surface. La fermeture du module de refroidissement génère une augmentation de la force de traction d'une valeur de 150 à 300 N. La sélection des bons paramètres de fabrication pour ce module est donc primordiale afin d'éviter les interruptions causées par une trop grande force de traction. La figure 4.3 présente les conséquences d'une température de module de refroidissement inadéquate. La figure 4.3 (a) montre la force de traction en fon-

tion du temps lors d'un évènement de *sloughing*. Ce graphique présente la force de traction qui augmente suite à l'accumulation de résine sur la paroi du module de refroidissement. La force de traction diminue drastiquement lorsque cet amas quitte le module de refroidissement. La figure 4.3 (b) présente un amas de résine quittant le module de refroidissement.

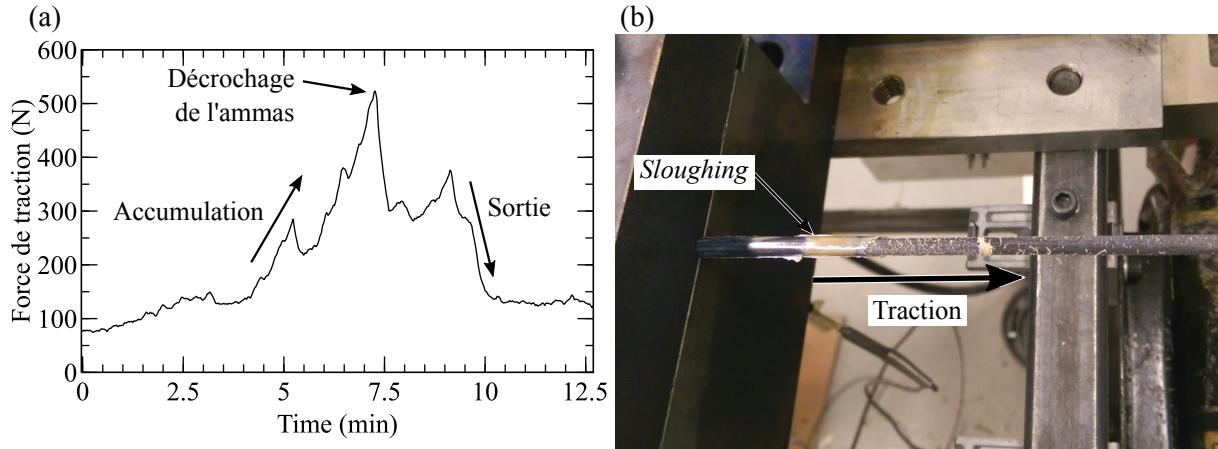


Figure 4.3 Figure présentant l'effet du *sloughing* sur la force de traction (a) et sur le fini de surface (b)

Dans le but de déterminer la température idéale du module de refroidissement, différentes températures entre 150°C et 310°C ont été utilisées lors de pultrusions. Le fini de surface a par la suite été commenté. Le tableau 4.2 présente les différents paramètres de température de module de refroidissement et leur effet sur la qualité du fini de surface des poutres. Une température de module de refroidissement générant un refroidissement rapide a été le paramètre ayant le plus d'effet sur la qualité du fini de surface et sur l'adhésion de la matrice dans le module de refroidissement. Le refroidissement à l'air dans le module a permis d'obtenir la température de 150°C. Il a été remarqué qu'une vitesse de traction plus élevée améliorait la qualité du fini de surface. À 300 mm/min le fini de surface était miroir.

Tableau 4.2 Étude de la température du module de refroidissement et son effet sur le fini de surface

Température du module de refroidissement (°C)	Commentaires
310	<i>Sloughing</i>
290	<i>Sloughing</i>
260	Collage dans le module de refroidissement
150	Fini lisse et constant

La figure 4.4 présente une poutre pultrudée durant MD-50-400-V avec un module de refroidissement à 150°C. Le fini de la tige est lisse et constant.

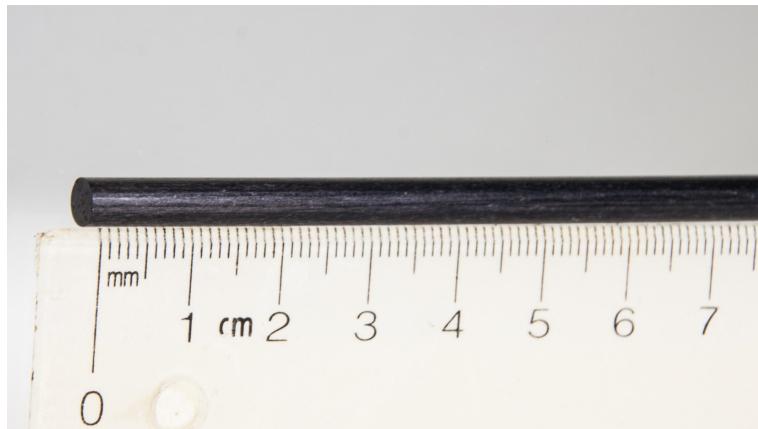


Figure 4.4 Fini de surface lors de la pultrusion de MD-50-400-V avec un module de refroidissement à 150°C

La densité solide du polymère est plus élevée que sa densité liquide. Un refroidissement rapide permettrait de solidifier et de réduire le diamètre de la poutre rapidement, diminuant ainsi la surface de contact générant de la friction entre la poutre et le module de refroidissement.

4.5 *Braid-trusion*

La *braid-trusion* est une combinaison d'opérations de tressage et de la pultrusion [9]. Cette technique permet la pultrusion de poutres ayant une architecture de fibres non unidirectionnelle. Des fils co-mêlés de carbone/PEEK ont été tressés. Les caractéristiques de la tresse et les paramètres de fabrications utilisés sont présentés au tableau 4.3. Un changement d'angle de tresse se produit dans les filières de pultrusion lorsque les filaments de polymère fondent. Dans ce cas, le diamètre des brins de la tresse diminue. Ainsi, l'angle de tresse et le diamètre de la tresse diminuent. La fabrication a été réalisée avec 4 filières de pultrusion sans les chambres de vide. Il est à noter qu'aucun surremplissage n'a été obtenu dans les deux premières filières de pultrusion.

Lors de la pultrusion de la tresse, il a été remarqué que moins de fibres brisées étaient présentes dans l'écoulement arrière. Il est supposé que la tresse retient les filaments. Ainsi lorsqu'un bris se produit, la fibre brisée reste solidaire avec la tresse. Il n'est pas nécessaire de générer de la tension sur les fils lors de la pultrusion de tresses. La tresse ayant été fabriquée avec des fils sous tension, ils sont donc alignés et la friction inter-filaments limite fortement les déplacements. Aucune déformation n'a été observée lors du préchauffage. La

Tableau 4.3 Architecture et paramètre de fabrication de la tresse pultrudée

Paramètre	Unités	Valeur
Angle de tresse avant pultrusion	°	37±3
Angle de tresse après pultrusion	°	25±1
Nombre de brins	-	8
Constitution des brins	-	2x12K + 2x3K
V_f	%	60
Module de préchauffage	°C	310
Système de pultrusion	°C	400
Module de refroidissement	°C	150
Utilisation du vide	-	Non
Vitesse de traction	mm/min	50

figure 4.5 présente un résultat obtenus sur une tresse fabriquée avec les conditions décrites au tableau 4.3, l'imprégnation de cette tresse est comparée à la fabrication unidirectionnelle MD-50-400-A. Les deux taux de porosité semblent similaires. L'absence des modules de vides chauffés et le manque de surremplissage des deux premières filières de pultrusion ne semblent pas avoir eu d'effet négatif radical sur l'imprégnation de la tresse. La tresse présente des zones riches en résine entre les brins de la tresse. La tension utilisée sur les brins lors du tressage donne une rigidité aux brins les empêchant de se conformer parfaitement les uns aux autres.

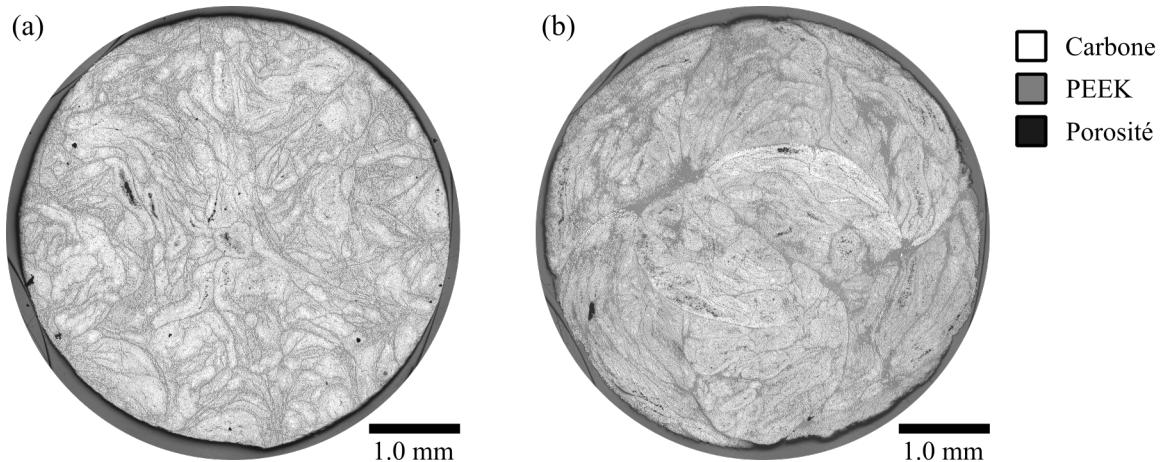


Figure 4.5 Comparaison entre une poutre de carbone/PEEK unidirectionnelle et une poutre de carbone/PEEK tressée. (a) Fabrication avec des fibres unidirectionnelles MD-50-400-A. (b) Tresse de carbone/PEEK pultrudée avec des paramètres de fabrications similaires à MD-50-400-A

CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE

5.1 Stabilité du procédé

Les analyses du taux de vide et de la résistance en cisaillement ont été faites sur une seule répétition des paramètres. Les échantillons ont été pris sur la même section de tige fabriquée avec des paramètres constants. La pultrusion sur de longues distances à paramètre constant porte à croire que le procédé est stable. La figure 5.1 présente les micrographies de deux expériences différentes. Les micrographies (a) et (b) ont été obtenues sur une poutre fabriquée à l'aide fils co-mélés, tirés à travers 4 filières de pultrusion, sans modules de vide. Les deux micrographies viennent d'échantillons situés à 1.8 m d'intervalle. On remarque que dans l'ensemble le taux de porosité et la morphologie des fibres semblent similaires. Dans le cas des micrographies (c) et (d), elles ont été réalisées à 8 m d'intervalle durant la fabrication à 4 filières de pultrusion avec des fils parallèles hybrides. Les fils sont très peu imprégnés et la résine entre les fils contient très peu de fibres. Ces observations tendent à confirmer que le procédé est constant. Aucune condition de procédé n'a été répétée lors de deux pultrusions différentes. Tout porte à croire que les résultats auraient été similaires, mais cette hypothèse serait à tester. Le régime permanent du procédé est atteint lorsque toutes les températures sont constantes, que le module de refroidissement est fermé et que les filières de pultrusions sont remplies de résine thermoplastique. Les échantillons analysés ont été recueillis lorsque le procédé était en régime permanent. Une longueur de 1.5 à 2 m de pultrusion était habituellement nécessaire à l'obtention du régime permanent.

5.2 Méthode d'analyse du taux de porosité

Plusieurs techniques sont disponibles pour faire la mesure du taux de porosité. Les techniques volumiques consistent à comparer la masse volumique théorique et la masse volumique mesurée de l'échantillon. Il est aussi possible de procéder par analyse d'images de micrographies.

Les techniques par analyse d'image sont très dépendantes des limites des filtres sélectionnés par l'usager. Il est souvent impossible de sélectionner une limite de teinte de gris incluant toutes les porosités sans inclure aussi d'autres zones qui ne sont pas des porosités. Ceci occasionnant de fortes divergences dans les mesures. La mesure est aussi prise sur un nombre fini d'images d'une seule coupe de section. Les valeurs obtenues pourraient ne pas être représentatives du reste de l'échantillon.

Les techniques volumiques nécessitent une mesure de la masse de l'échantillon, de la masse

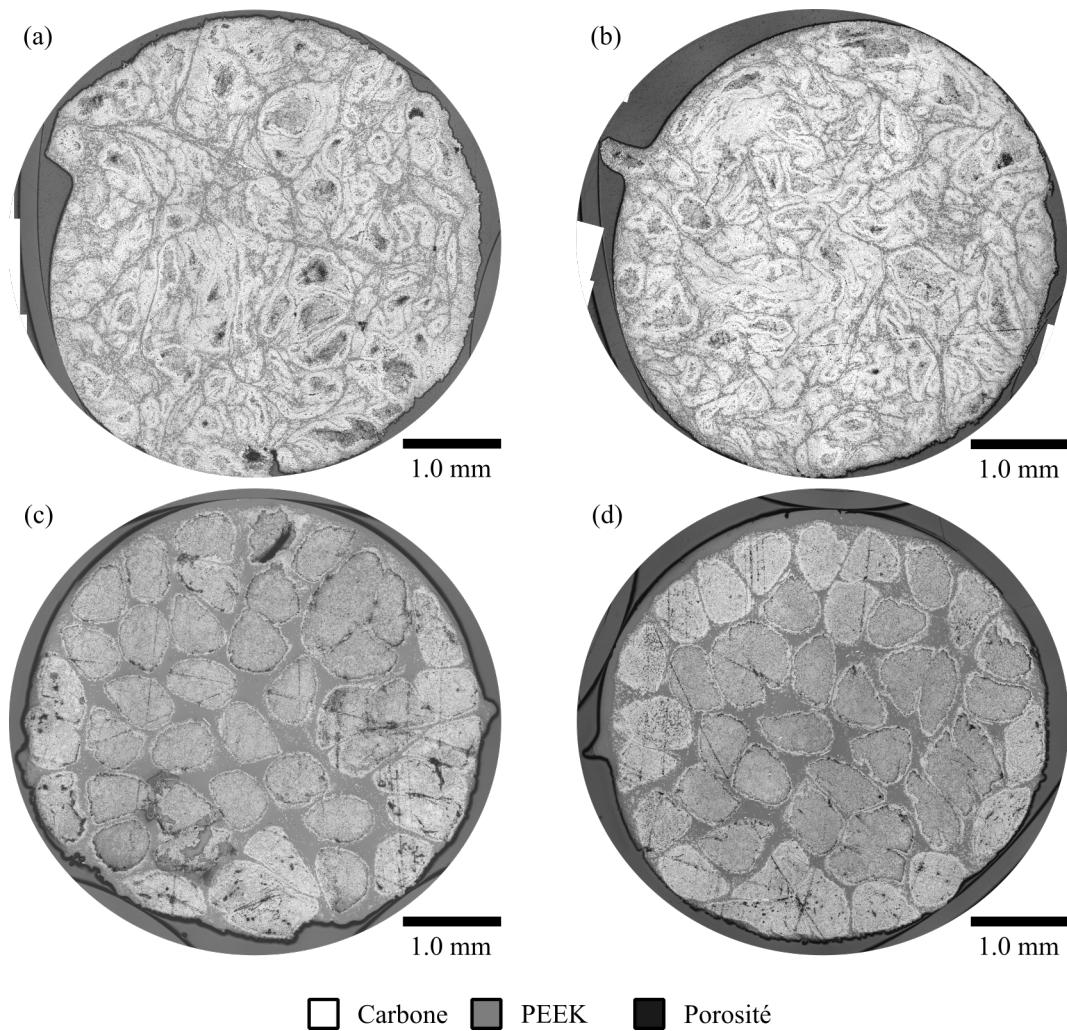


Figure 5.1 Microographies faites à 1.8 m et 8 m d'intervalle. (a) et (b) présentent deux microographies ayant une morphologie et un taux d'imprégnation similaire réalisées à 1.8 m d'intervalle durant la fabrication à 4 filières de pultrusion sans modules de vide avec fils co-mêlé. (c) et (d) présentent deux microographies ayant une morphologie et un taux d'imprégnation similaire réalisées à 8 m d'intervalle durant la fabrication à 4 filières de pultrusion avec module de vide avec fils parallèles hybrides

de fibres contenue dans l'échantillon et une mesure du volume de l'échantillon. Pour obtenir la masse de fibres contenue dans l'échantillon, la résine peut être pyrolysée ou digérée par de l'acide. Il est aussi possible d'estimer la masse de fibres dans un échantillon avec la masse linéique des fibres en supposant le bris de fibres comme négligeable. Il est impossible de faire la pyrolyse d'échantillons en carbone/PEEK. La température de dégradation du carbone en atmosphère contenant de l'oxygène étant trop proche de celle du PEEK. Dans le cas d'une atmosphère d'azote, le carbone ne se dégrade pas, cependant, la dégradation du PEEK est incomplète, ce qui empêche toute mesure et environ 40% de la masse demeure [72]. Il serait possible de dégrader le PEEK à l'aide d'acide sulfurique à de très forte concentration. Cependant, au moment de la réalisation des travaux de cette maîtrise, aucune procédure et aucune installation spécifique pour ce couple renfort/matrice n'étaient disponibles.

Il est courant, pour mesurer un volume, d'utiliser la poussée d'Archimède. La masse de l'échantillon est mesurée dans l'air et dans un liquide de densité connue. La différence entre les deux masses mesurées correspond à la différence entre les masses de liquide et d'air déplacé. En connaissant la densité de ces deux fluides, on peut retrouver le volume de l'échantillon. Une des imites de cette technique est lorsque l'échantillon à mesurer présente des porosités en surface qui permettent au liquide d'imprégnier les porosités. Ce qui est le cas des échantillons de la présente étude. Il est donc impossible de prendre une mesure répétable du volume de l'échantillon. La variation de la masse dans l'hexadécane pouvait aller jusqu'à quelques milligrammes, causant une erreur sur le taux de vide de près de 1%. Les techniques de mesure de volume par mesure directe occasionnent des erreurs de mesures (présentées à l'annexe C) puisque l'échantillon présente rarement une géométrie parfaitement régulière. Il est cependant supposé que ces erreurs sont de moindres importances que celles générées par la mesure par déplacement de liquide.

5.2.1 Résistance en cisaillement

La méthode ASTM D3914-02 [69] utilisée pour mesurer la résistance en cisaillement est conçue pour des poutres pultrudées circulaires de 19 mm à 32 mm. Les poutres fabriquées dans cette étude ont un diamètre de 4.8 mm. Les dimensions de l'échantillon ont été adaptées au diamètre moins élevé en gardant les mêmes proportions. La tolérance sur la profondeur du trait de scie de 0.25 mm n'a pas été adaptée aux nouvelles proportions de l'échantillon, l'outillage utilisé ne permettait pas une telle précision. Le grand écart type observé sur les résistances en cisaillement pourrait être causé par la variation de profondeur du trait de scie plus importante proportionnellement au diamètre.

5.3 Procédé

L'étude présentée au chapitre 3 a présenté les effets des différents paramètres de fabrication sur le V_v et sur la résistance en cisaillement. Les résultats seront commentés dans les prochaines sections.

5.3.1 Système multi-filières

Il a été démontré que l'utilisation de filières de pultrusion subséquentes est le paramètre ayant eu le plus d'effet sur l'imprégnation et sur la résistance en cisaillement des poutres fabriquées. L'utilisation d'une seule filière de pultrusion n'a pas permis d'atteindre la température de procédé. Il n'a pas été vérifié si la meilleure imprégnation était causée par l'utilisation de plusieurs filières ou si la température de procédé atteinte était la cause de l'amélioration observée. De plus, le nombre de filières maximisant l'imprégnation n'a pas non plus été établis. Néanmoins, l'utilisation du système multi-filières est un bon moyen d'atteindre la température de procédé dans les filières sans augmenter les forces de traction, son utilisation est donc recommandée.

5.3.2 Température du système de pultrusion

La température plus élevée du système de pultrusion a eu un effet marqué dans le cas des fabrications à une seule filière de pultrusion. La température de fusion n'étant pas atteinte au centre des poutres fabriquées à 380°C, l'utilisation d'une température de 400°C a engendré une plus grande section où le thermoplastique était liquide, ce qui a eu un effet important sur l'imprégnation. Dans le cas des poutres fabriquées avec le système multi-filières, l'augmentation de température a engendré une réduction du V_v de 0.5%, en moyenne. Cette amélioration, bien que légère, ne nécessite aucun changement à la conception des filières de pultrusion et n'engendrent aucun inconvénient. De manière générale, l'augmentation de la température diminue la viscosité des polymères thermoplastiques. Tout porte à croire que la température la plus élevée sans causer la dégradation du polymère permettrait d'achever la meilleure imprégnation et les meilleures résistances en cisaillement.

5.3.3 Utilisation du vide

L'utilisation du vide semble avoir permis une diminution du V_v de 0.4% en moyenne. Cette diminution est du même ordre de grandeur que la diminution causée par l'utilisation d'une température plus élevée du système de pultrusion. Cependant, l'utilisation du vide nécessite une conception plus complexe du système de pultrusion, surtout dans le cas de matrices

thermoplastiques haute performance comme le PEEK. Ces matrices ont des T_m très élevés, ce qui limite le choix de matériaux pour créer l'étanchéité. De plus, la préparation d'une expérience de pultrusion demande beaucoup plus de temps. Dans les conditions de l'étude réalisée, l'utilisation du vide ne semble pas générer une réduction du V_v et une augmentation de la résistance au cisaillement suffisante pour justifier son implémentation.

Trois hypothèses restent à vérifier par rapport au vide et aux chambres à vide.

1. Il est possible que le niveau de vide ou que le temps d'application du vide n'ait pas été suffisant dans l'étude pour observer une amélioration significative de l'imprégnation.
2. La dégradation du PEEK dans l'air est plus rapide que dans une atmosphère d'azote [72]. L'utilisation du vide ou de chambres à atmosphère d'azote pourrait permettre d'augmenter la température du système de pultrusion sans dégrader le polymère.
3. L'utilisation d'une chambre chauffée qui garde le renfort et les fils à une température supérieure à T_m sans compacter les fibres pourrait encourager l'imprégnation par capillarité [8, 18].

5.3.4 Vitesse de pultrusion

La vitesse de pultrusion est un paramètre très important dans le cas de l'utilisation commerciale du procédé. Une vitesse de pultrusion élevée permet d'augmenter le taux de production et de rentabiliser l'investissement de l'appareillage de pultrusion. La limite de V_v habituellement acceptée est de 2% [1]. Les résultats présentés dans le chapitre 3 montrent que toutes les fabrications faites à 100 mm/min ont un V_v supérieur à 2%. Le procédé tel que présenté ne permet donc pas de fabriquer des poutres montrant une imprégnation satisfaisante à une vitesse supérieure à 50 mm/min. Un objectif concernant la vitesse de pultrusion serait d'égaler ou de dépasser la vitesse de pultrusion de composites à matrice thermodurcissables qui est en moyenne de 1 m/min [21]. Une modification substantielle doit donc être faite au système pour lui permettre d'imprégnier suffisamment les fibres à des vitesses 20 fois supérieures à celles obtenues dans ce projet. L'utilisation de filières plus longues et ayant un angle plus faible sans causer du dommage aux fils pourrait améliorer l'imprégnation [36]. Une plus grande quantité de filières de pultrusion pourrait aussi améliorer l'imprégnation. L'utilisation de système d'imprégnation différent des filières de pultrusion serait une autre piste de solution. Des systèmes tels des barres chauffantes [73, 74], des systèmes d'imprégnation inspirés de l'enroulement filamentaire [75] ou des systèmes inspirés de la fabrication de fils pré-consolidés [76] permettraient d'imprégnier le renfort et les filières de pultrusion donneraient la géométrie finale des poutres.

5.4 Modèle d'imprégnation et caractérisation du procédé

La démarche utilisée lors du projet était une démarche exploratoire, la conception du système de pultrusion a été basée sur la littérature et sur des principes généraux. Avec la connaissance sur le procédé de pultrusion accumulée durant ce projet il serait possible de bâtir un modèle d'imprégnation durant la pultrusion de fils co-mêlés qui serait calibré et représentatif des expériences réalisées. Ce modèle couplé à une caractérisation de la résine et du renfort utilisé permettrait de concevoir un système de pultrusion optimisé pour le couple renfort/matrice, la vitesse et la qualité d'imprégnation requise. Le temps et les coûts associés à la réalisation de tests seraient certainement diminués et permettraient l'obtention d'une solution beaucoup plus optimisée.

CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Le projet présenté détaille les méthodes utilisées pour fabriquer des poutres FRTp renforcées de carbone par la pultrusion. L'étude expérimentale des phénomènes engendrant l'endommagement des fils pour l'équipement et le couple fibre/matrice utilisé ainsi que l'étude des paramètres de fabrication avec l'utilisation d'un système multi-filières assistées par le vide constituent une contribution non négligeable au domaine de la fabrication des composites.

Un appareillage de pultrusion a été conçu et fabriqué. L'utilisation de plus de 20 thermocouples, d'une cellule de charge et d'un encodeur rotatif a permis de suivre le déroulement de la fabrication de FRTp par la pultrusion.

Le désalignement des fils de carbone s'est avéré être le facteur principal causant le bris des filaments de carbone dans la filière de pultrusion. Une tension d'environ 3 à 5 N semble suffisante pour conserver les fils de carbone alignés malgré les déformations subies par les filaments thermoplastiques à des températures supérieures à T_g . Il a été possible d'éradiquer complètement le problème du bris de fibres en utilisant des fils parallèles hybrides. Cependant, ceux-ci présentent une distance d'imprégnation trop grande. Il a donc été nécessaire d'accepter une faible quantité de bris de fibres pour permettre une imprégnation satisfaisante des poutres. L'utilisation d'un module de préchauffage par contact, bien que permettant la coalescence de la matrice et une légère imprégnation, a occasionné beaucoup d'endommagement des fils de carbone par friction des fils sur la surface des barres chauffantes. Les filières longues fabriquées en deux parties n'ont pas provoqué un endommagement des fils plus important que l'utilisation de filières courtes faites d'un bloc. Cependant, lors d'accumulations trop importantes de fibres brisées dans les filières courtes il a été possible de retirer soigneusement les fibres brisées de l'écoulement arrière, permettant au procédé de continuer sans interruption.

L'utilisation du système multi-filières a permis d'améliorer l'imprégnation du renfort tout en n'occasionnant pas des forces de traction supérieures. Ce système a permis d'assurer l'obtention d'une température supérieure à T_m et ce, dans toute la section de la poutre. Ce système a aussi permis de découpler la pression du temps sous pression. La température des filières et l'utilisation du vide dans les chambres de vide ont présenté des réductions de V_v semblables. L'utilisation d'une température plus élevée est un changement de paramètre qui n'occasionne pas de modification de la conception ou du temps nécessaire à la mise en place d'une expérience. L'utilisation du vide dans les chambres à vide, pour sa part, nécessite une conception complexe et beaucoup plus de temps lors de la mise en place des expériences.

Les résultats obtenus avec sa configuration présente ne justifient pas son utilisation. La vitesse de pultrusion continue d'être trop faible par rapport aux vitesses atteignables pour la pultrusion de FRP à matrice thermodurcissables. L'utilisation d'une vitesse supérieure à 100 mm/min a engendré des V_v supérieurs à 2%. L'utilisation d'un module de refroidissement à une température de 150°C a permis l'obtention d'un fini de surface satisfaisant et des forces de traction modérées. Une étude plus approfondie de ce module est nécessaire pour comprendre les phénomènes comme le *sloughing* s'y produisant et permettre la fabrication de poutres avec un fini de surface miroir et un taux de cristallinité élevés.

Finalement, il a été démontré que le système permet la fabrication de tresses de fils co-mêlés. L'utilisation de tresses a réduit les conséquences de l'endommagement des fils, les filaments brisés sont restés solidaires avec la tresse, évitant leur accumulation dans l'écoulement arrière. Les résultats d'imprégnation ont été similaires aux résultats obtenus avec des fils unidirectionnels pour les mêmes paramètres de fabrication.

Les contributions lors de cette maîtrise ont été une communication orale à la conférence *ECCM17 - 17th European Conference on Composite Materials* [62], un brevet sur la fabrication de composites thermoplastiques à base de fils de lins [77] et l'article présenté au chapitre 3. Les résultats obtenus dans ce projet représentent, à la connaissance de l'auteur, la première fabrication de fibres co-mêlés continues de carbone/PEEK par la pultrusion présentant des V_v inférieurs à 2%. L'utilisation de ce procédé pour la fabrication des préformes de rivets est donc envisageable, mais beaucoup de travail reste cependant à être accompli avant l'utilisation de ce procédé en industrie. Entre autres, la répétabilité des résultats doit être assurée.

L'élaboration d'un modèle de pultrusion permettra de déterminer comment les modifications du système actuel pourraient affecter l'imprégnation et la vitesse de pultrusion. L'augmentation de la vitesse de pultrusion tout en conservant une imprégnation adéquate devrait faire l'objet de prochains travaux de recherche.

RÉFÉRENCES

- [1] P. K. Mallick, *Fiber-reinforced composites : materials, manufacturing, and design.* CRC press, 2007.
- [2] J. Hale, “Boeing 787 from the ground up,” *AERO Magazine*, pp. 17–23, 2006.
- [3] A. S.A.S., “Composites : Airbus continues to shape the future,” 2017. En ligne : <http://www.airbus.com/newsroom/news/en/2017/08/composites--airbus-continues-to-shape-the-future.html>
- [4] G. Marsh, “Bombardier throws down the gauntlet with cseries airliner,” *Reinforced Plastics*, vol. 55, no. 6, pp. 22–26, 2011.
- [5] C. Ageorges, L. Ye, et M. Hou, “Advances in fusion bonding techniques for joining thermoplastic matrix composites : A review,” *Composites - Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 32, no. 6, pp. 839–857, 2001.
- [6] K. B. Katnam, L. F. M. Da Silva, et T. M. Young, “Bonded repair of composite aircraft structures : A review of scientific challenges and opportunities,” *Progress in Aerospace Sciences*, vol. 61, pp. 26–42, 2013.
- [7] F. Chen, “An overview of aerospace fasteners and material applications,” *Fastener World*, no. 166, pp. 306–309, 2017.
- [8] T. G. P. Gutowski, *Advanced composites manufacturing.* Wiley, 1997.
- [9] L. L. Lebel et A. Nakai, “Design and manufacturing of an l-shaped thermoplastic composite beam by braid-trusion,” *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 43, no. 10, pp. 1717–1729, 2012.
- [10] D. Laurent, “Pultrusion,” *Techniques de l'ingénieur*, no. ref. article : am3730, 2010.
- [11] A. R. Madenjian, “Effect of significant processing variables on thermoplastic matrix pultruded composites,” Mémoire de maîtrise, University of Lowell, 1985.
- [12] J. A. Larock, H. T. Hahn, et D. J. Evans, “Pultrusion processes for thermoplastic composites,” *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 2, no. 3, pp. 216–229, 1989.
- [13] J. G. Vaughan, T. W. Dillard, et E. Seal, “A characterization of the important parameters for graphite/peek pultrusion,” *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 3, no. 2, pp. 131–149, 1990.
- [14] B. Aerospace, “Déclaration environnementale de produit c series cs100 2 c series | cs100,” Rapp. tech., 2016.

- [15] C.-H. Chen et C.-C. M. Ma, “Pultruded fiber reinforced blocked polyurethane (pu) composites. i. processability and mechanical properties,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 46, no. 6, pp. 937–947, oct 1992.
- [16] D. Srinivasagupta, S. Potaraju, J. L. Kardos, et B. Joseph, “Steady state and dynamic analysis of a bench-scale injected pultrusion process,” *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 34, no. 9, pp. 835–846, 2003.
- [17] R. L. Zhang, J. S. Zhang, L. H. Zhao, et Y. L. Sun, “Sizing agent on the carbon fibers surface and interface properties of its composites,” *Fibers and Polymers*, vol. 16, no. 3, pp. 657–663, 2015.
- [18] V. Kerbiriou et K. Friedrich, “Pultrusion of thermoplastic composites - process optimization and mathematical modeling,” *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 12, no. 2, pp. 96–120, 1999.
- [19] S. G. Advani et E. M. Sozer, *Process modeling in composites manufacturing*. CRC Press, 2002, vol. 59.
- [20] P. J. Novo, J. F. Silva, J. P. Nunes, et A. T. Marques, “Pultrusion of fibre reinforced thermoplastic pre-impregnated materials,” *Composites Part B : Engineering*, vol. 89, pp. 328–339, 2016.
- [21] A. A. Safonov, P. Carbone, et I. Akhatov, “Mathematical simulation of pultrusion processes : A review,” *Composite Structures*, vol. 184, pp. 153–177, jan 2018.
- [22] L. Penn et H. Wang, “Epoxy resins,” dans *Handbook of composites*, 2e éd., S. Peters, éd. Chapman & Hall, 1998, ch. 3, pp. 48–75.
- [23] N. Svensson, R. Shishoo, et M. Gilchrist, “Manufacturing of thermoplastic composites from commingled yarns-a review,” *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 11, no. 1, pp. 22–56, 1998.
- [24] A. Luisier, P. E. Bourban, et J. A. E. Manson, “Reaction injection pultrusion of pa12 composites : Process and modelling,” *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 34, no. 7, pp. 583–595, 2003.
- [25] U. K. Vaidya et K. K. Chawla, “Processing of fibre reinforced thermoplastic composites,” *International Materials Reviews*, vol. 53, no. 4, pp. 185–218, 2008.
- [26] G. D. Limited, “Ces edupack,” 2012.
- [27] D. Shaw-Stewart et J. E. Sumerak, “The pultrusion process,” dans *Pultrusion for engineers*, T. F. Starr, éd. CRC Press, 2000, pp. 19–65.
- [28] A. M. Fairuz, S. M. Sapuan, E. S. Zainudin, et C. N. A. Jaafar, “Polymer composite manufacturing using a pultrusion process : A review,” *American Journal of Applied Sciences*, vol. 11, no. 10, pp. 1798–1810, 2014.

- [29] B.-D. Choi, O. Diestel, et P. Offermann, “Commingled cf/peek hybrid yarns for use in textile reinforced high performance rotors,” dans *12th International Conference on Composite Materials (ICCM)*, Paris, 1999, pp. 796–806.
- [30] R. Alagirusamy et V. Ogale, “Commingled and air jet-textured hybrid yarns for thermoplastic composites,” *Journal of Industrial Textiles*, vol. 33, no. 4, pp. 223–243, 2004.
- [31] A. Ramasamy, Y. Wang, et J. Muzzy, “Braided thermoplastic composites from powder-coated towpregs. part ii : braiding characteristics of towpregs,” *Polymer Composites*, vol. 17, no. 3, pp. 505–14, 1996.
- [32] TenCate, “Tencate cetex tc1200 datasheet,” 2017. En ligne : https://www.tencatecomposites.com/media/7765d981-1f9f-472d-bf24-69a647412e38/XDoW-A/TenCateAdvancedComposites/Documents/Productdatasheets/Thermoplastic/UDtapes,prepregsandlaminates/TenCate-Cetex-TC1200_PEEK_PDS.pdf
- [33] W. Michaeli, D. Jiirss, et D. Juerss, “Thermoplastic pull-braiding : pultrusion of profiles with braided fibre lay-up and thermoplastic matrix system (pp),” *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 27, no. 1, pp. 3–7, 1996.
- [34] K. Friedrich, “Commingled yarns and their use for composites,” dans *Polypropylene : An A-Z Reference*, J. Karger-Kocsis, éd. Dordrecht : Kluwer Publishers, 1999, vol. 2, pp. 81–89.
- [35] N. Bernet, V. Michaud, P. E. Bourban, et J. a. E. Manson, “An impregnation model for the consolidation of thermoplastic composites made from commingled yarns,” *Journal of Composite Materials*, vol. 33, no. 10, pp. 928–940, 1999.
- [36] D.-H. Kim, W. I. Lee, et K. Friedrich, “A model for a thermoplastic pultrusion process using commingled yarns,” *Composites Science and Technology*, vol. 61, no. 8, pp. 1065–1077, 2001.
- [37] A. Oswald, “Pultrusion multi-filière assistée par le vide de lin/pla,” Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal, 2016.
- [38] A. Babeau, S. Comas-Cardona, C. Binetruy, et G. Orange, “Modeling of heat transfer and unsaturated flow in woven fiber reinforcements during direct injection-pultrusion process of thermoplastic composites,” *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 77, pp. 310–318, 2015.
- [39] S. Koubaa, S. Le Corre, et C. Burtin, “Thermoplastic pultrusion process : Modeling and optimal conditions for fibers impregnation,” *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 32, no. 17, pp. 1285–1294, 2013.
- [40] T. Chung, H. Furst, et Z. Gurion, “Process for preparing tapes from thermoplastic polymers and carbon fibers,” Brevet US 4 588 538, 1986.

- [41] S. R. Taylor et W. M. Thomas, "High speed pultrusion of thermoplastic composites," dans *22nd International SAMPE Technical Conference*, vol. 22. Boston, MA, USA : Publ by SAMPE, 1990, pp. 78–87.
- [42] A. Carlsson et B. T. Astrom, "Experimental investigation of pultrusion of glass fibre reinforced polypropylene composites," *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 29, no. 5-6, pp. 585–593, 1998.
- [43] K. Friedrich et G. Bechtold, "Pultrusion of glass fiber/polypropylene composites," dans *Polypropylene : An A-Z Reference*. Springer, 1999, pp. 686–693.
- [44] G. Bechtold, S. Wiedmer, et K. Friedrich, "Pultrusion of thermoplastic composites - new developments and modelling studies," *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 15, no. 5, pp. 443–465, 2002.
- [45] A. H. Miller, N. Dodds, J. M. Hale, et A. G. Gibson, "High speed pultrusion of thermoplastic matrix composites," *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 29, no. 7, pp. 773–782, 1998.
- [46] V. D. Kamble, "Optimization of thermoplastic pultrusion process using commingled fibers," Mémoire de maîtrise, University of Alabama at Birmingham, 2008.
- [47] V. A. Ananthakrishnan, "Pultrusion of commingled thermoplastic composite materials," Mémoire de maîtrise, University of Nevada, 1999.
- [48] B. T. Astrom, P. H. Larsson, et R. B. Pipes, "Development of a facility for pultrusion of thermoplastic-matrix composites," *Composites manufacturing*, vol. 2, no. 2, pp. 114–123, 1991.
- [49] J. P. Fanucci, S. C. Nolet, C. Koppernaes, et Y. R. Kim, "Measurement of internal die pressure distributions during pultrusion of thermoplastic composites," dans *22nd International SAMPE Technical Conference*, vol. 22. Boston, MA, USA : Publ by SAMPE, 1990, pp. 50–64.
- [50] L. Ye et K. Friedrich, "Processing of cf/peek thermoplastic composites from flexible preforms," *Advanced Composite Materials*, vol. 6, pp. 83–97, 1997.
- [51] S. Wiedmer et M. Manolesos, "An experimental study of the pultrusion of carbon fiber-polyamide 12 yarn," *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 19, no. 1, pp. 97–112, 2006.
- [52] A. Oswald, F. L. Lapointe, et L. Laberge Lebel, "Multi-die, vacuum assisted pultrusion of flax/pla thermoplastic biocomposite rods," dans *ECCM17 - 17th European Conference on Composite Materials*, Munich, 2016, pp. 1–8.
- [53] C. Ebel, A. Mierzwa, et K. Kind, "Yarn damage during braiding of reinforcement fibers for composites," dans *Advances in Braiding Technology*. Elsevier, 2016, pp. 319–354.

- [54] Y. Luo, Y. Zhao, Y. Duan, et S. Du, “Surface and wettability property analysis of CCF300 carbon fibers with different sizing or without sizing,” *Materials and Design*, vol. 32, no. 2, pp. 941–946, 2011.
- [55] K. Vonberg, T. Gries, et G. Seide, “Development of commingling nozzles for hybrid yarn production by cfd simulation,” dans *ECCM17 - 17th European Conference on Composite Materials*, Munich, 2016, pp. 1–7.
- [56] N. S. Broyles, K. N. Verghese, R. M. Davis, J. J. Lesko, et J. S. Riffle, “Pultruded carbon fiber/vinyl ester composites processed with different fiber sizing agents. part i : Processing and static mechanical performance,” *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 17, no. 3, pp. 320–333, jun 2005.
- [57] J. L. McLarty, “Control of filament winding parameters,” dans *Composite Filament Winding*. ASM International, 2011, pp. 65–79.
- [58] C. Stefanziosa, K. Drechsler, E. Ladstätter, et T. Zimmermann, “New production process for manufacturing continuous fiber-reinforced thermoplastic hollow profile components,” dans *ECCM17 - 17th European Conference on Composite Materials*, Munich, 2016, pp. 1–9.
- [59] M. Roux, N. Eguémann, L. Giger, et C. Dransfeld, “Size effects in recycled thermoplastic cfrp from electrodynamic fragmentation,” dans *ECCM17 - 17th European Conference on Composite Materials*, Munich, 2016, pp. 1–5.
- [60] M. L. Wilson, I. . Macconochie, et G. S. Johnson, “Potential for on-orbit manufacture of large space structures using the pultrusion process,” NASA, Rapp. tech., 1987.
- [61] B. J. Devlin, M. D. Williams, J. A. Quinn, et A. G. Gibson, “Pultrusion of unidirectional composites with thermoplastic matrices,” *Composites Manufacturing*, vol. 2, no. 3-4, pp. 203–207, 1991.
- [62] F. L. Lapointe, A. Oswald, A. Nakai, et L. Laberge Lebel, “Manufacturing of carbon/polyamide beam by vacuum assisted pultrusion,” dans *ECCM17 - 17th European Conference on Composite Materials*, Munich, 2016, pp. 1–9.
- [63] Victrex, “Victrex peek 150g/151g datasheet,” 2017. En ligne : <https://www.victrex.com/~/media/datasheets/victrextds150g-151g.pdf>
- [64] ——, “Victrex peek 150p datasheet,” 2014. En ligne : https://www.victrex.com/~/media/datasheets/victrex_tds_150p.pdf
- [65] Hexcel, “Hextow as4 carbon fiber datasheet,” 2016. En ligne : http://www.hexcel.com/user_area/content_media/raw/AS4_HexTow_DataSheet.pdf
- [66] ——, “Hextow im7 carbon fiber datasheet,” 2016. En ligne : http://www.hexcel.com/user_area/content_media/raw/IM7_HexTow_DataSheet.pdf

- [67] A. International, *Standard test methods for void content of reinforced plastics*, Std. Reapproved, 2009.
- [68] S. L. Gao et J. K. Kim, “Cooling rate influences in carbon fibre/peek composites. part 1. crystallinity and interface adhesion,” *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 31, no. 6, pp. 517–530, 2000.
- [69] A. International, *Standard test method for in-plane shear strength of pultruded glass-reinforced plastic rod*, Std. Reapproved, 2016.
- [70] R. E. Walpole, R. H. Myers, S. L. Myers, et K. Ye, *Probability and statistics for engineers and scientists*, 9e éd. Pearson Education, 2012, vol. 3rd.
- [71] E. S. Ouellette et J. L. Gilbert, “Production and characterization of melt-spun poly(ether ether ketone) fibers for biomedical applications,” *Polymer*, vol. 63, pp. 10–18, 2015.
- [72] M. Day, J. D. Cooney, et D. M. Wiles, “Thermal stability of poly(aryl-ether-ether-ketone) as assessed by thermogravimetry,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 38, no. 2, pp. 323–337, 1989.
- [73] R. Marissen, L. Th. van der Drift, et J. Sterk, “Technology for rapid impregnation of fibre bundles with a molten thermoplastic polymer,” *Composites Science and Technology*, vol. 60, no. 10, pp. 2029–2034, 2000.
- [74] P. Bates et I. Ekhator, “Continuous consolidation of commingled glass and polypropylene roving,” *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 23, no. 13, pp. 1409–1424, 2004.
- [75] F. Henninger et K. Friedrich, “Thermoplastic filament winding with online-impregnation. part a : Process technology and operating efficiency,” *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 33, no. 11, pp. 1479–1486, 2002.
- [76] S. I. Ngo, Y.-I. Lim, M.-H. Hahn, J. Jung, et Y.-H. Bang, “Multi-scale computational fluid dynamics of impregnation die for thermoplastic carbon fiber prepreg production,” *Computer and Chemical Engineering*, vol. 103, pp. 58–68, 2017.
- [77] L. Laberge Lebel, P. Monnot, A. Oswald, et F. Lapointe, “Pultruded beam reinforced with natural fibers, pultrusion system and method therefor,” Brevet US 62 353 783, 2016.
- [78] C. A. Lawrence, *Fundamentals of Spun Yarn Technology*. CRC Press, 2003.

ANNEXE A OBSERVATIONS SUR L'ENDOMMAGEMENT DES FILS

Des observations supplémentaires sur l'endommagement des fils sont présentées ici.

Bobinage

Le bobinage est une étape importante de la préparation d'une expérience de pultrusion. Vingt-deux bobines de fil co-mêlé doivent être préparées. Une attention particulière doit être portée au bobinage pour éviter des problèmes lors du débobinage. La figure A.1 montre les problèmes qu'un mauvais bobinage peut causer. La figure A.1 (a) montre un anneau fibreux causant beaucoup de friction sur les fibres. Ces anneaux se créent lorsqu'une partie des filaments se brisent et arrêtent de se débobiner avec le reste du fil. Lors du débobinage, ces filaments se regroupent et forment un anneau de fibres. Le fil doit alors passer sous cet anneau générant beaucoup de friction. Une accumulation de fibres brisées est aussi visible à l'extrémité de la bobine. Lorsque les fibres sont brisées, elles sont entraînées vers les extrémités de la bobine. Si trop de fibres s'accumulent à cet endroit, ces fibres peuvent créer de la friction sur le fil se débobinant sur la bobine et l'endommager. La figure A.1 (b) présente le bris de fibres causé par une adhésion des filaments avec ceux de la couche inférieure. Ce type de bris cause des anneaux fibreux. Sur la figure A.1 (c) un cas d'endommagement extrême des fibres est présenté. Cet amas de fibres restera emprisonné dans l'écoulement arrière de la filière de pultrusion et le rendra beaucoup plus abrasif.

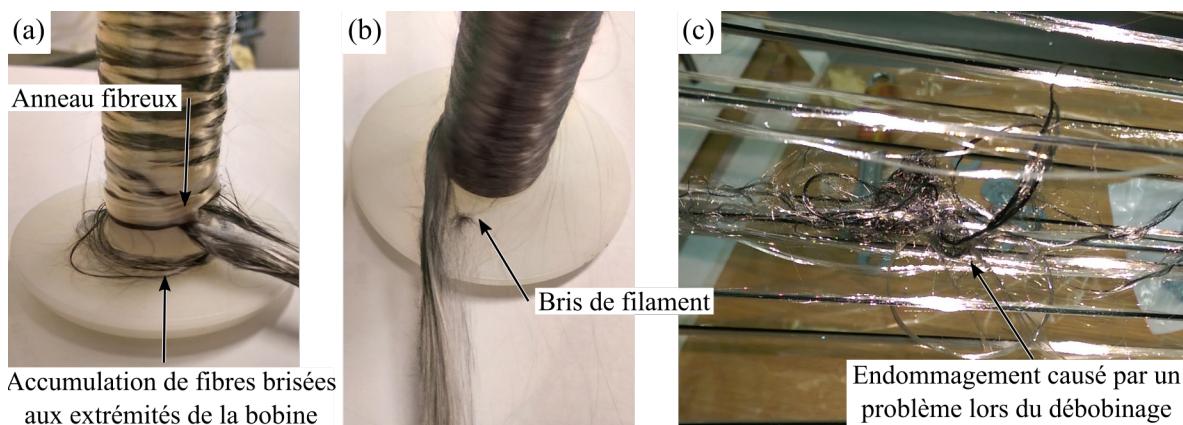


Figure A.1 Dommage occasionné lors du débobinage des fils. (a) Anneau fibreux et accumulation de fibres aux extrémités des bobines. (b) Dommage aux fils lors du débobinage, adhésion entre le filament et les filaments de la couche inférieure. (c) Endommagement sur un fil se dirigeant vers la filière de pultrusion

L'utilisation de principes de bobinage provenant de l'industrie textile [78] a permis la réduction de la quantité de bris et des problèmes se produisant lors du débobinage. Le ratio de traverse (RT) correspond au nombre de tours de bobine par traverse du guide y déposant les fils. Un ratio de traverse faible dépose les fils avec un angle faible par rapport à l'axe de la bobine. Ceci a pour effet de créer un glissement entre le fil et les couches inférieures lors du débobinage. Un RT élevé crée beaucoup d'interaction entre les fils d'une même couche en les déposants très près l'un de l'autre. Il a été observé qu'un espacement d'environ un diamètre de fil a permis de réduire l'interaction entre les filaments d'une même couche et d'éviter le glissement lors du débobinage, figure A.2 (a). Afin d'éviter le glissement du fil lors du changement de direction, un RT légèrement supérieur à un nombre entier permet de déposer le fil légèrement décalé par rapport à la couche inférieure. Ceci permet au fil de s'appuyer sur le fil de la couche inférieure lors du changement de direction. Une différence entre la position du guide et du point de dépôt lors du déplacement du guide cause une suralimentation en fil lors du changement de direction, figure A.2 (b). Le diamètre supérieur aux extrémités cause le glissement et l'endommagement du fil lors du changement de direction. Une programmation adéquate du bobineur a permis de créer des bobines ayant un diamètre constant. Finalement, une tension appliquée aux fils lors du rembobinage s'est avérée importante pour conserver un fil dont les filaments sont alignés et denses.

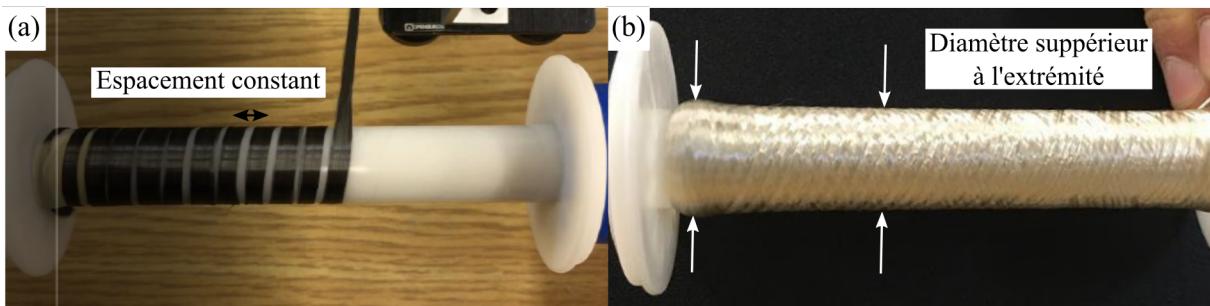


Figure A.2 Principes permettant de bobiner adéquatement, principes présentés sur des bobines de carbone et de fil de PEEK, les mêmes principes s'appliquent aux fils hybrides. (a) Espacement entre les fils embobinés. (b) Bobine présentant un mauvais rembobinage, le diamètre aux extrémités est supérieur au reste de la bobine

Ensimage

L'ensimage permet de rendre tous les filaments du fil solidaire. Ceci permet de partager les efforts de friction sur plusieurs filaments et d'empêcher certains filaments de s'accrocher aux guides ou aux autres fils. L'effet bénéfique d'un ensimage de 1% massique par rapport à un fil non ensimé est montré à la figure A.3. Pour apprécier l'effet de l'ensimage, un test a été

réalisé. Du dommage a été généré sur les fils en utilisant une pièce guide et en faisant passer le fil dans cette pièce guide 10 fois. Le test a été fait en générant un changement d'angle de 20° sur le fil. Les deux fils utilisés sont des fils co-mêlés ayant une masse linéique similaire. La figure A.3 (a) présente les fils initiaux, on remarque qu'au repos le fil non ensimé est beaucoup plus large que le fil ensimé. La figure A.3 (b) montre la méthode utilisée pour générer du dommage aux fils. La figure A.3 (c) montre les fils après leur endommagement par la pièce guide. Les filaments brisés ou s'étant délogé du fil sont beaucoup plus fréquent pour le fil sans ensimage que pour le fil ayant 1% massique d'ensimage. Si, tel que défini à la section A, le dommage aux fils débute dès la perte de l'intégrité de l'ensimage, un fil non ensimé est par définition endommagé.

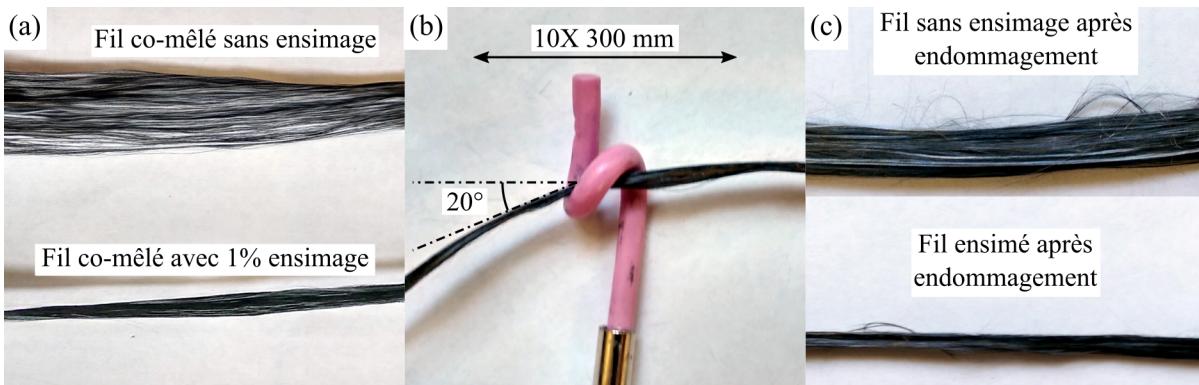


Figure A.3 Effet de l'ensimage sur le dommage au fil. (a) Fil co-mêlé avec et sans ensimage initialement. (b) Procédure de génération de dommage. (c) Fil co-mêlé avec et sans ensimage après l'expérience d'endommagement

Géométrie des modules

Initialement seulement le système long était disponible. Après quelques expériences de pultrusion, il a été proposé que la géométrie de ce système pourrait avoir un impact sur l'endommagement des fils. Les trois hypothèses suivantes ont été énoncées comme cause du phénomène d'endommagement des fils.

1. Les modules longs occasionnent un contact plus long entre les fils et l'écoulement arrière. Ceci pourrait avoir comme effet de causer plus de friction sur les fils et de les endommager davantage.
2. La fermeture à chaud pourrait emprisonner des filaments dans le joint du moule, causant leur bris.

3. Le joint du moule du système long présente une arête vive qui pourrait briser des filaments.

La figure A.4 (a) présente l'écoulement arrière lorsqu'il y a du bris de fibre durant la pultrusion. À densité en fibres très élevée, cet écoulement est donc très abrasif pour les fils entrant dans la filière. La figure A.4 (b) montre des fibres et de la résine qui se sont infiltrées dans le joint de filière. Ce joint est constitué d'une arête vive pour la filière supérieure. Cette arête vive est coupante et pourrait briser des filaments. Finalement, la fermeture de cette arête coupante sur les fibres pourrait causer des bris de filaments.

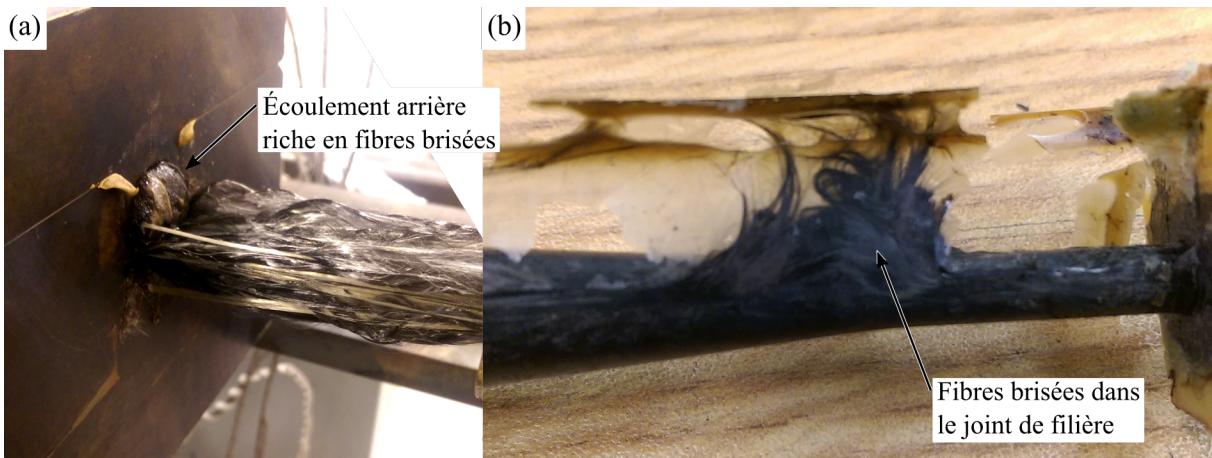


Figure A.4 Endommagement des fils causé par la géométrie du système de pultrusion. (a) Écoulement arrière riche en fibres brisées en contact avec les fils dans la filière de pultrusion. (b) Fibres brisées et résine logée dans le joint de filière

Ces hypothèses ont forcé la conception d'un nouveau système de pultrusion : le système court. Des filières plus courtes et sans joint ont permis de vérifier ces hypothèses. Peu de différences par rapport à l'endommagement des fils furent visibles entre le système long et le système court. Sans pouvoir en être assuré, il y a peu d'évidences qui portent à croire que l'arête vive et la fermeture des filières à chaud seraient une cause d'endommagement des fibres. La comparaison entre l'endommagement des fibres causées par le système long et le système court est présentée dans l'article, chapitre 3.

La conception des nouvelles filières de pultrusion est décrite en détail dans l'annexe B. Le nouveau système a permis l'utilisation du vide à de très hautes températures. L'utilisation des filières plus courtes a permis de retirer l'écoulement arrière avec des pinces lorsque celui-ci montrait une trop grande densité de fibres brisées.

ANNEXE B CONCEPTION SYSTÈME DE PULTRUSION COURT

En cours de projet, un nouveau système de pultrusion ayant des filières de pultrusion plus courtes a été conçu et fabriqué. Les prochaines sections détaillent les raisons qui ont forcé la conception d'un nouveau système, les hypothèses utilisées pour supporter la conception et un cahier des charges sera détaillé. Ensuite, la solution sera présentée avec une explication de son fonctionnement, le choix des matériaux, certaines justifications et une méthode d'insertion des fils dans les nouvelles filières.

Besoins pour un nouveau système

L'utilisation du système de pultrusion aux filières longues nécessitait l'utilisation de ruban haute pégosité (doum-doum) pour assurer son étanchéité. Malgré la sélection d'un ruban qui résistant à 427°C (800°F) son utilisation prolongée aux températures de procédé ne permettait pas de maintenir l'étanchéité. De plus, une hypothèse concernant le bris de fibres était qu'il était causé par la géométrie des filières. La longueur de la section conique garderait l'écoulement arrière saturé en fibres brisé en contact avec les fils dans la filière sur une plus longue distance. Ce qui aurait pour effet d'endommager les fils davantage et d'amplifier le problème. Une longueur plus courte permettrait de réduire la distance de contact entre les fils et l'écoulement arrière, réduisant les bris. La filière étant faite en deux sections, des arêtes vives peuvent endommager les fils ou les emprisonner dans le joint de filière lors de leur fermeture. Finalement, l'utilisation de deux filières de pultrusion ont permis à Oswald [37] de réduire les V_v de 11.9% à 4.5% lors de la pultrusion de composites naturels lin/PLA. L'utilisation d'un plus grand nombre de filières de pultrusion était donc une avenue d'étude intéressante justifiant la fabrication d'un nouveau système.

Hypothèses soutenant les modifications faites à la géométrie

Des observations faites par Oswald durant la pultrusion de lin/PLA montrent que l'écoulement arrière ruisselle dans le bas de la filière par gravité à partir de la moitié de la section conique. La pleine longueur de la filière n'est donc pas utilisée pour bâtir une pression d'imprégnation. Au moment de la conception des filières, les observations faites durant la pultrusion de composite carbone/PEEK étaient différentes. Cependant, il était supposé que la viscosité du PEEK dans les filières était fortement affectée par les fibres brisées qu'il contenait, empêchant le thermoplastique de s'écouler par gravité. Une longueur de filière d'environ la

moitié des filières longues a donc été recommandée. L'utilisation de filières en un seul bloc, sans jonction, permet d'éviter d'emprisonner des fibres dans la jonction entre les deux pièces composant la filière. L'utilisation de joint d'étanchéité en cuivre permet d'assurer l'étanchéité à des températures élevées.

Cahier des charges

Le tableau B.1 présente le cahier des charges utilisé pour la conception des nouvelles filières de pultrusion courtes.

Tableau B.1 Cahier des charges des filières de pultrusion courtes

Catégorie	Critère
1. Fonction	<ul style="list-style-type: none"> 1.1 Être chauffé à 450°C 1.2 Pouvoir maintenir un vide d'une pression absolue de 10 kPa (-27 inHg gage) à 450°C 1.3 Chauffer les chambres à vide à 450°C 1.4 Permettre l'utilisation de 1 à 4 filières de pultrusion 1.5 Permettre l'utilisation avec et sans les chambres à vide 1.6 Permettre de coller la dernière filière de pultrusion avec le module de refroidissement
2. Géométrie	<ul style="list-style-type: none"> 2.1 Fabriquer des poutres ayant un diamètre de 4.8 mm (3/16 po) 2.2 Assurer un surremplissage de 5% de la filière de pultrusion en aval 2.3 Longueur de la section conique inférieure à 40 mm (1.6 po) 2.4 Angle de la section conique de 10° 2.5 Ratio longueur de section conique :longueur de section droite similaire aux filières du système long (4) 2.6 Pouvoir s'installer sur les rails existants
3. Autres	<ul style="list-style-type: none"> 3.1 Solution simple 3.2 Solution sécuritaire 3.3 Assurer un nettoyage rapide du système 3.4 Coûts de fabrications faibles (<5000\$)

Solution proposée

La conception du système de pultrusion court est présentée à la figure B.1. Le système comprend quatre filières de pultrusion ayant une longueur de section conique de 31.7 mm avec une section droite de 6.7 mm. Chaque filière a une section 5% supérieure à la filière en aval. Les filières sont fabriquées en 3 parties : le support, le bloc chauffant et l'insert, ces parties sont présentées à la figure B.2. L'insert est la pièce dans laquelle les fils sont insérés durant la pultrusion. La fabrication de la filière en trois pièces permet de réduire les coûts de fabrication en nécessitant moins d'usinage et de brut. Le bloc chauffant est une pièce complexe avec plusieurs trous et taraudages. L'insert pour sa part est une pièce tournée très simple à fabriquer, ceci permet de tester différentes géométries de filière à faible coût. Le volume à chauffer est environ 6x plus petit que pour les filières longues pour une puissance de chauffage seulement 2x plus petite. Si les filières longues ont permis l'atteinte de la température de procédé, il sera possible pour les filières courtes d'en faire autant. Les chambres de vide sont fabriquées avec des tuyaux d'acier inoxydable soudé sur deux brides de type « *Ultra High Vacuum Flanges* ». Ce type de brides utilise une rainure pointue pour déformer un joint d'étanchéité en cuivre. Les tuyaux sont enroulés par un câble chauffant. L'utilisation d'isolation sur la plupart des surfaces des filières exposées à l'air permet de réduire les pertes d'énergie par convection, de simplifier le contrôle en température en éliminant les effets externes et de diminuer le risque de brûlures des opérateurs. L'insert a été fabriqué en P20, un acier fréquemment utilisé pour la fabrication de moules. Le support et le bloc chauffant ont été fabriqués en acier AISI4140 qui est très disponible et peu dispendieux.

Démarrage de l'expérience

L'utilisation de fils co-mêlés ne permet pas de séparer le renfort de la matrice. Ainsi lors de la fabrication avec 5 à 10% de surremplissage il est impossible de passer tous les fils dans les filières à froid. Le système des filières longues permet l'ouverture des filières, il est donc possible d'y installer tous les fils. La filière est refermée partiellement, puis chauffée jusqu'à la température de procédé. Une fois la matrice liquide, il est possible de refermer la filière complètement. Dans le cas des filières courtes, il était impossible d'ouvrir les filières. Il a donc été nécessaire de faire un système d'insertion des fils. La figure B.3 présente les fils lors de la préparation d'expériences. Les fils sont attachés par un fil de cuivre fin qui est enfilé dans toutes les filières. Les fils de renfort sont séparés en plusieurs étapes d'insertion afin de s'assurer de ne pas bloquer les filières par un excès de matière. Pour chaque étape d'insertion, un V_f maximal de 70% dans les filières doit être respecté.

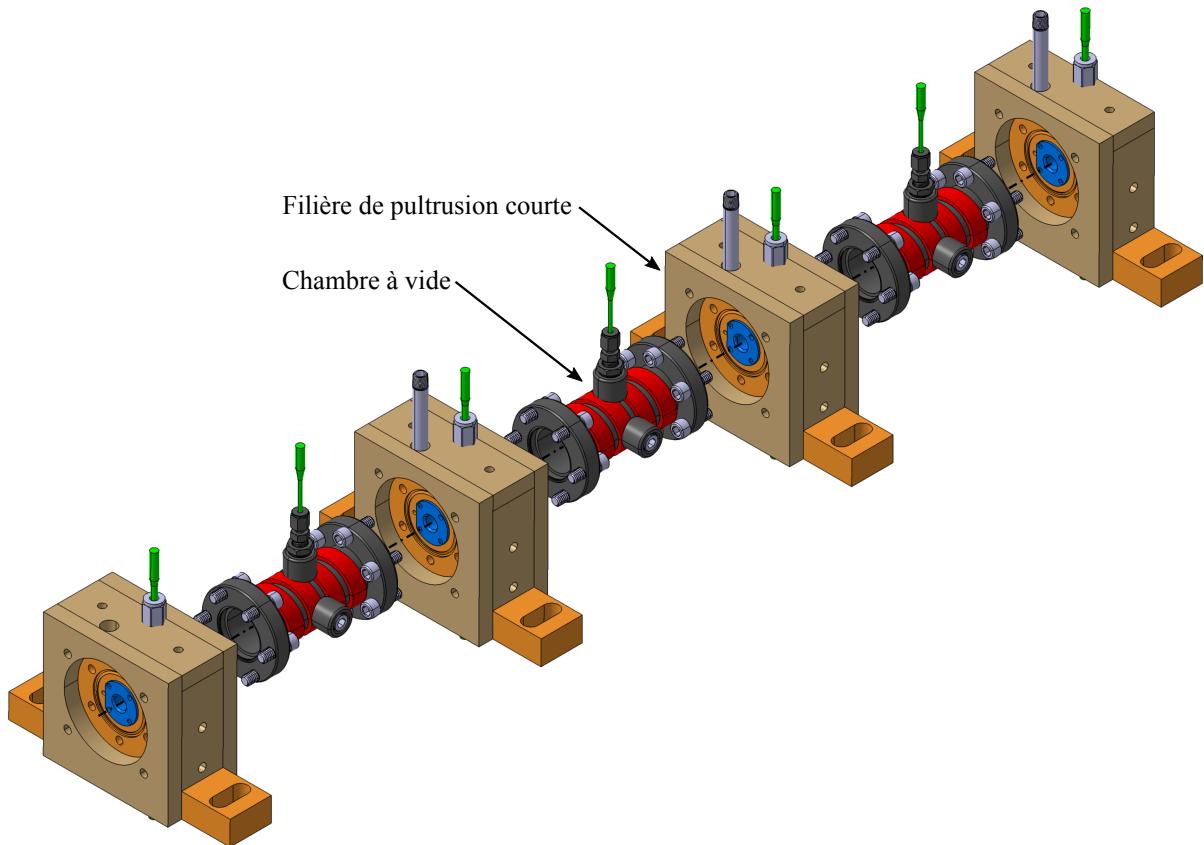


Figure B.1 Système de pultrusion court

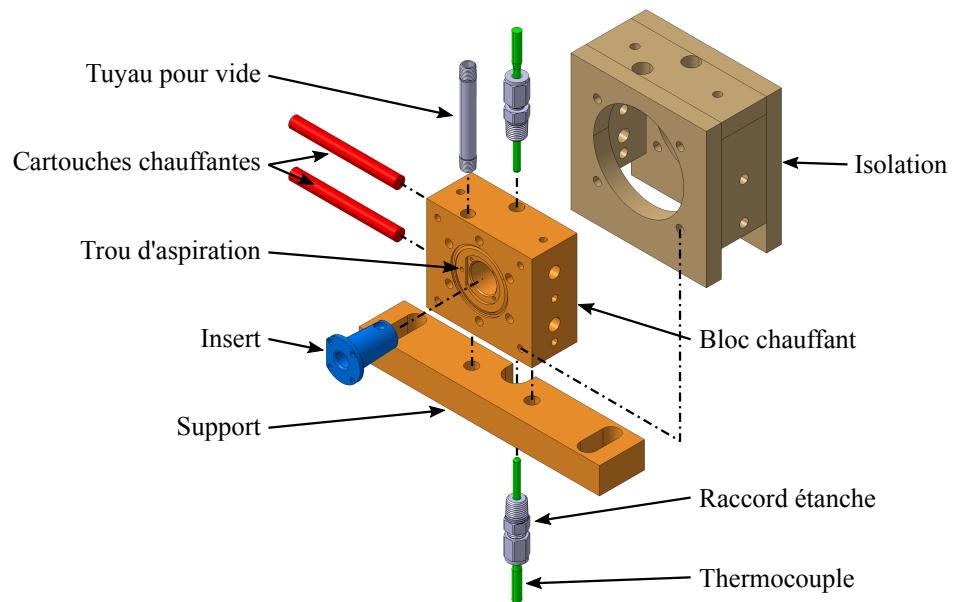


Figure B.2 Assemblage des filières de pultrusion courtes

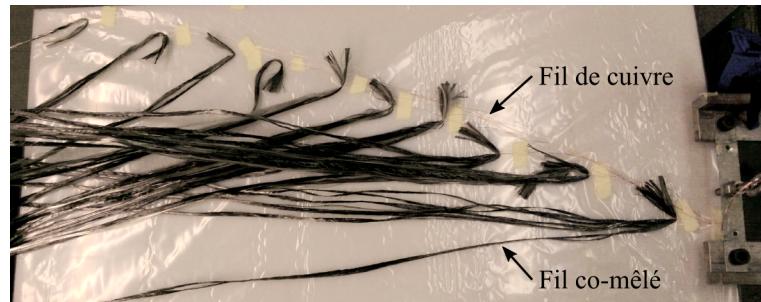
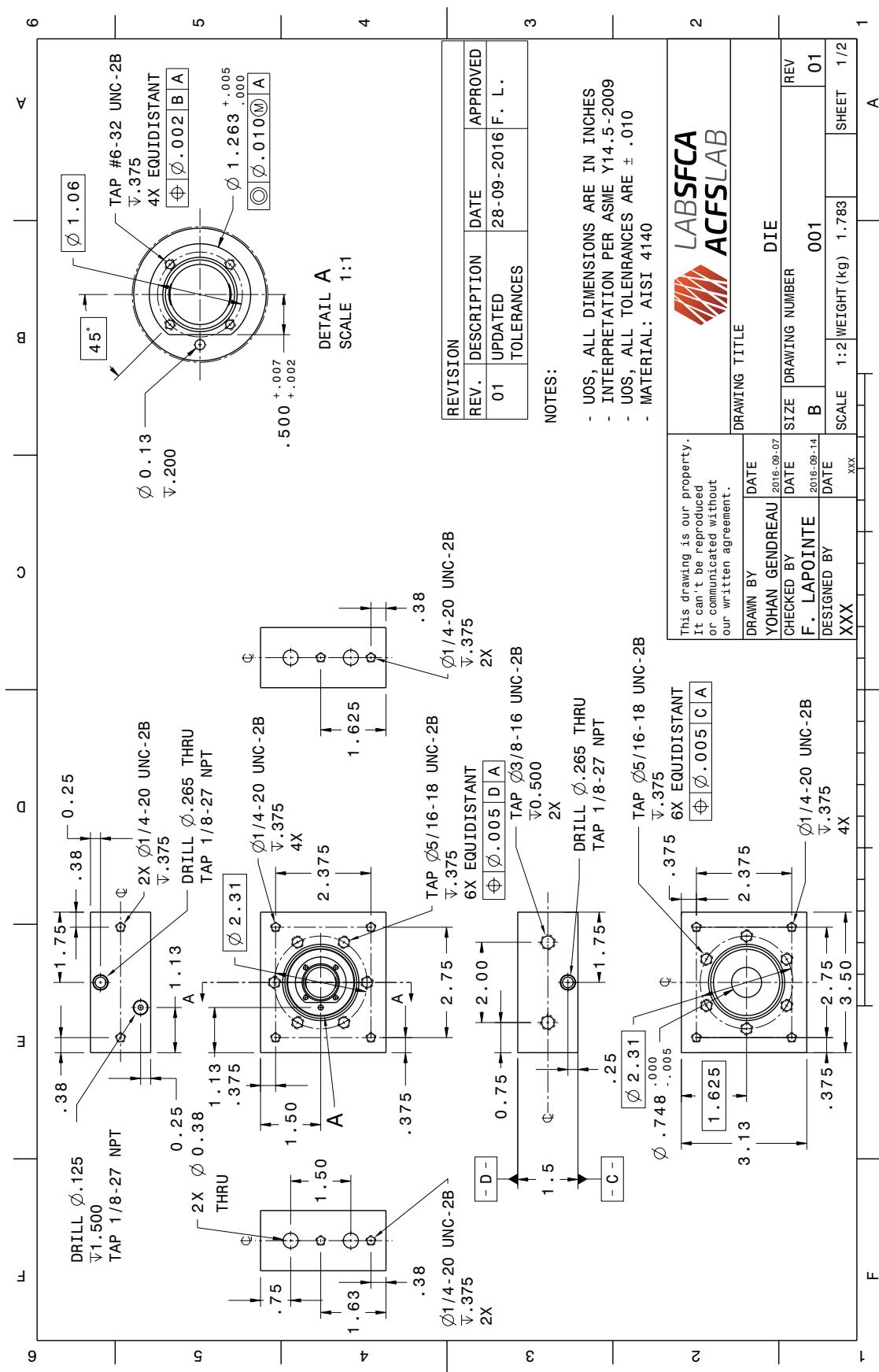
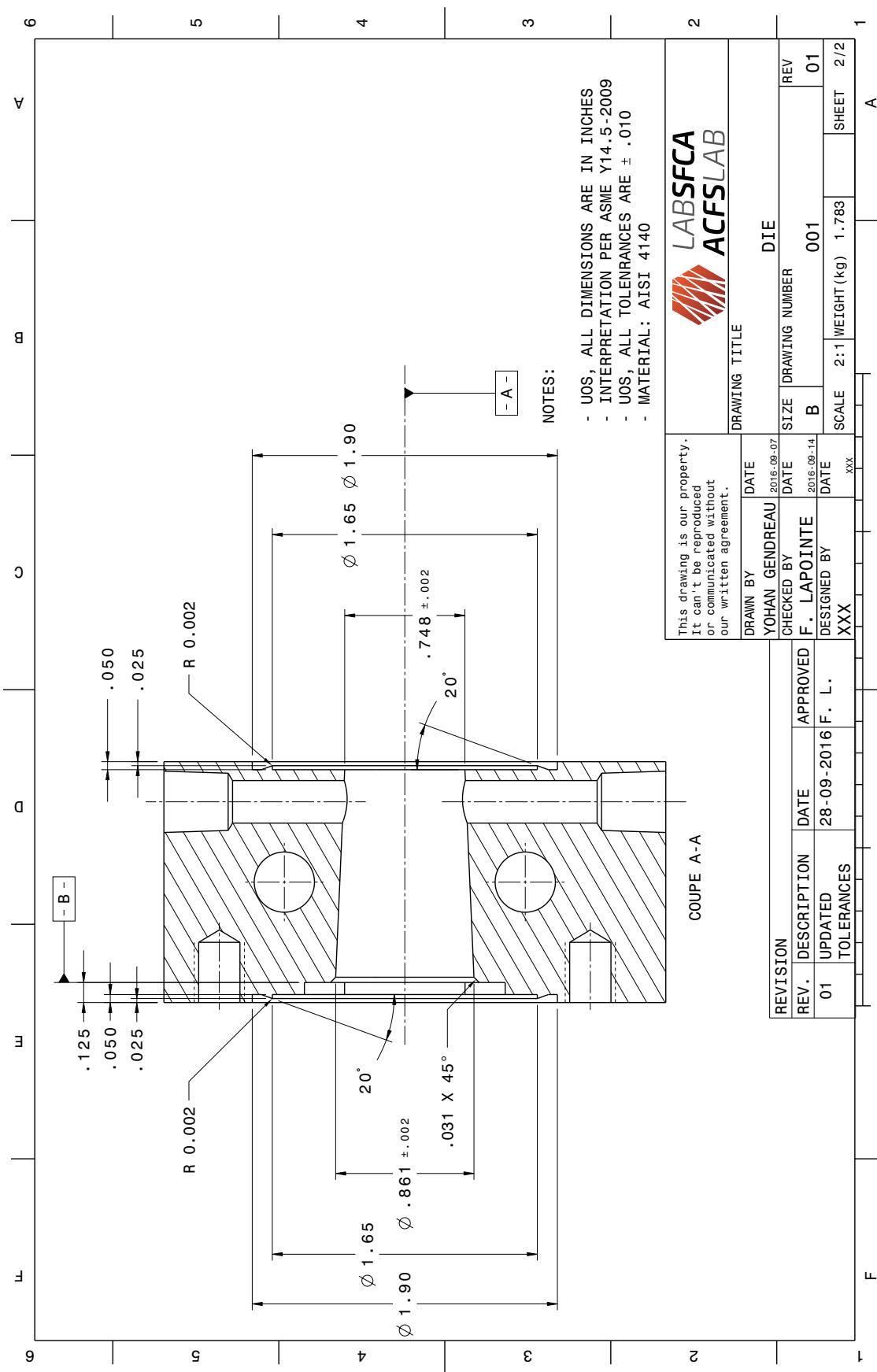


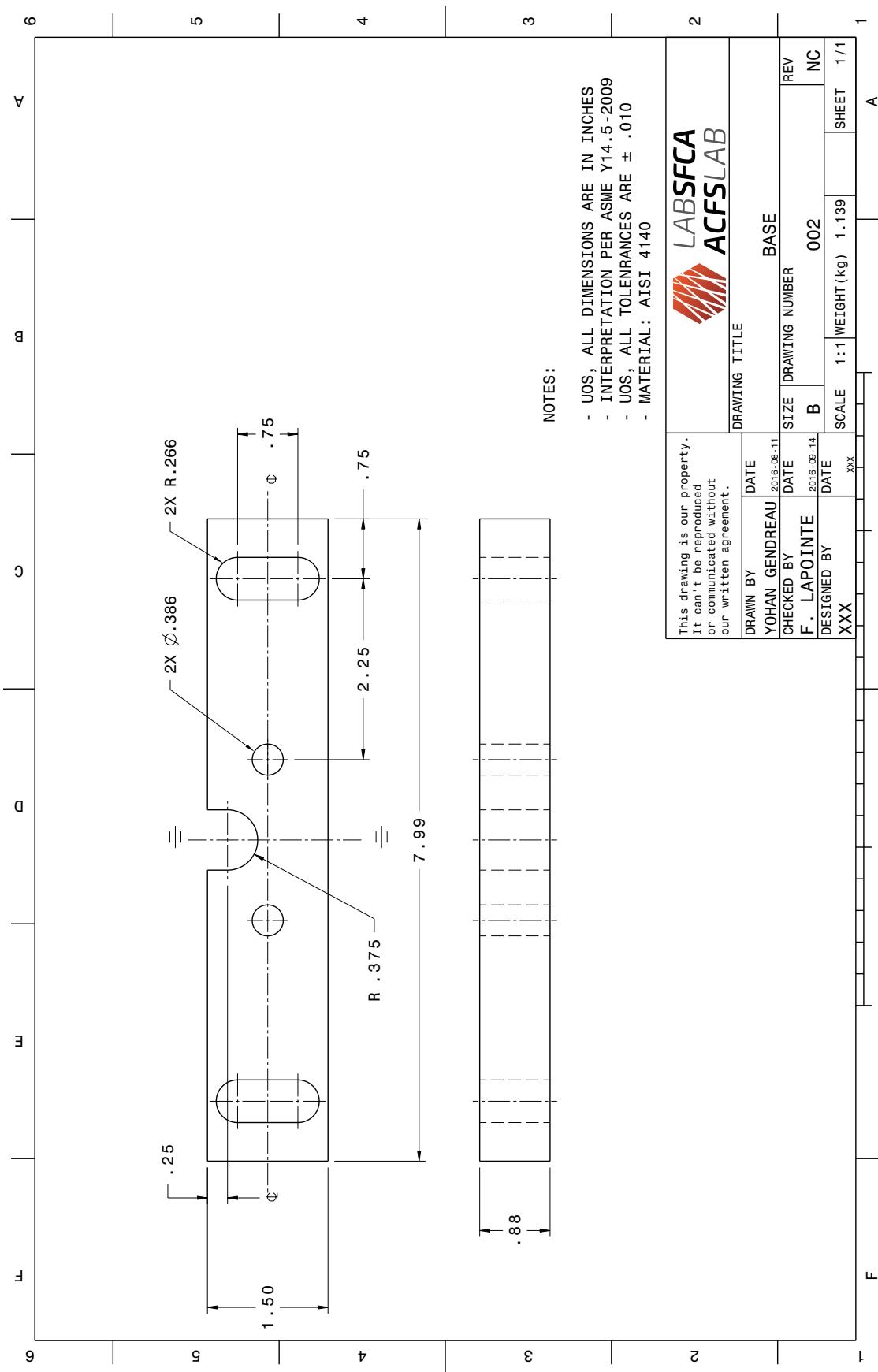
Figure B.3 Chevauchement des fils pour le démarrage des expériences

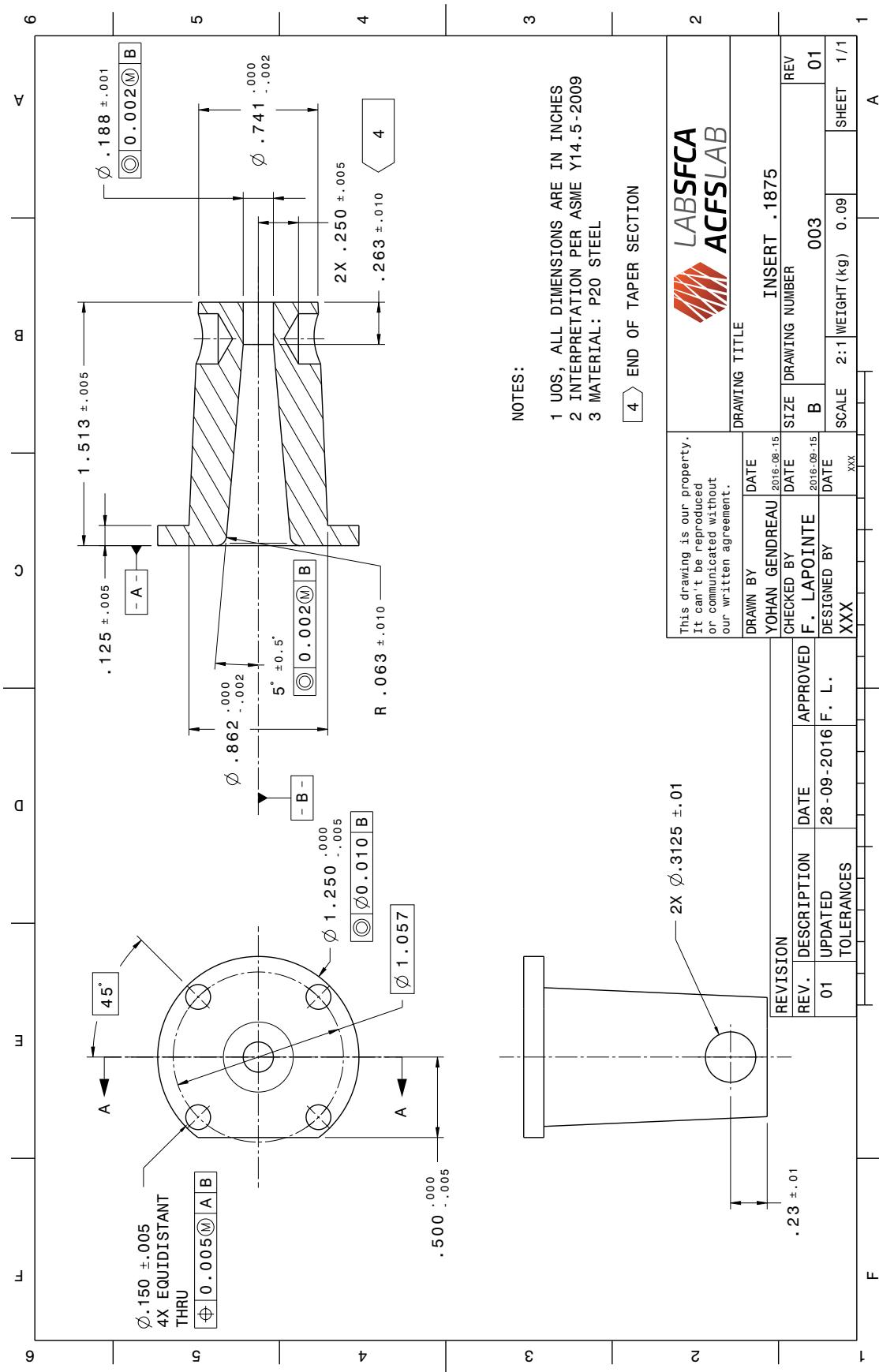
Dessins de détail du système de pultrusion à filière courte

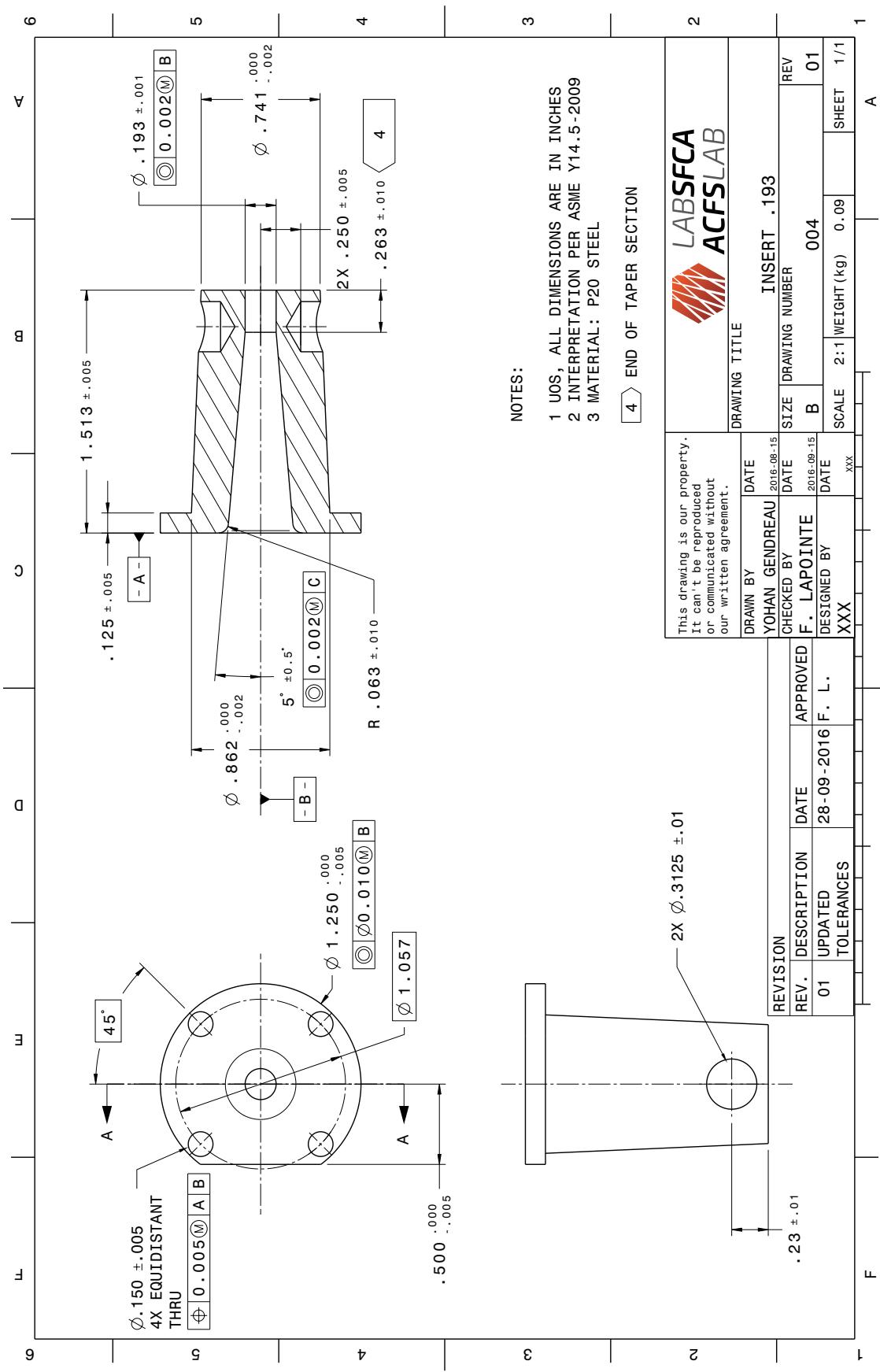
Les prochaines pages présentent les dessins de détail qui ont été envoyés pour fabrications. Ces dessins et une partie de la conception a été faite avec l'aide de Yohan Gendreau, stagiaire au labSFCA à l'été 2016.

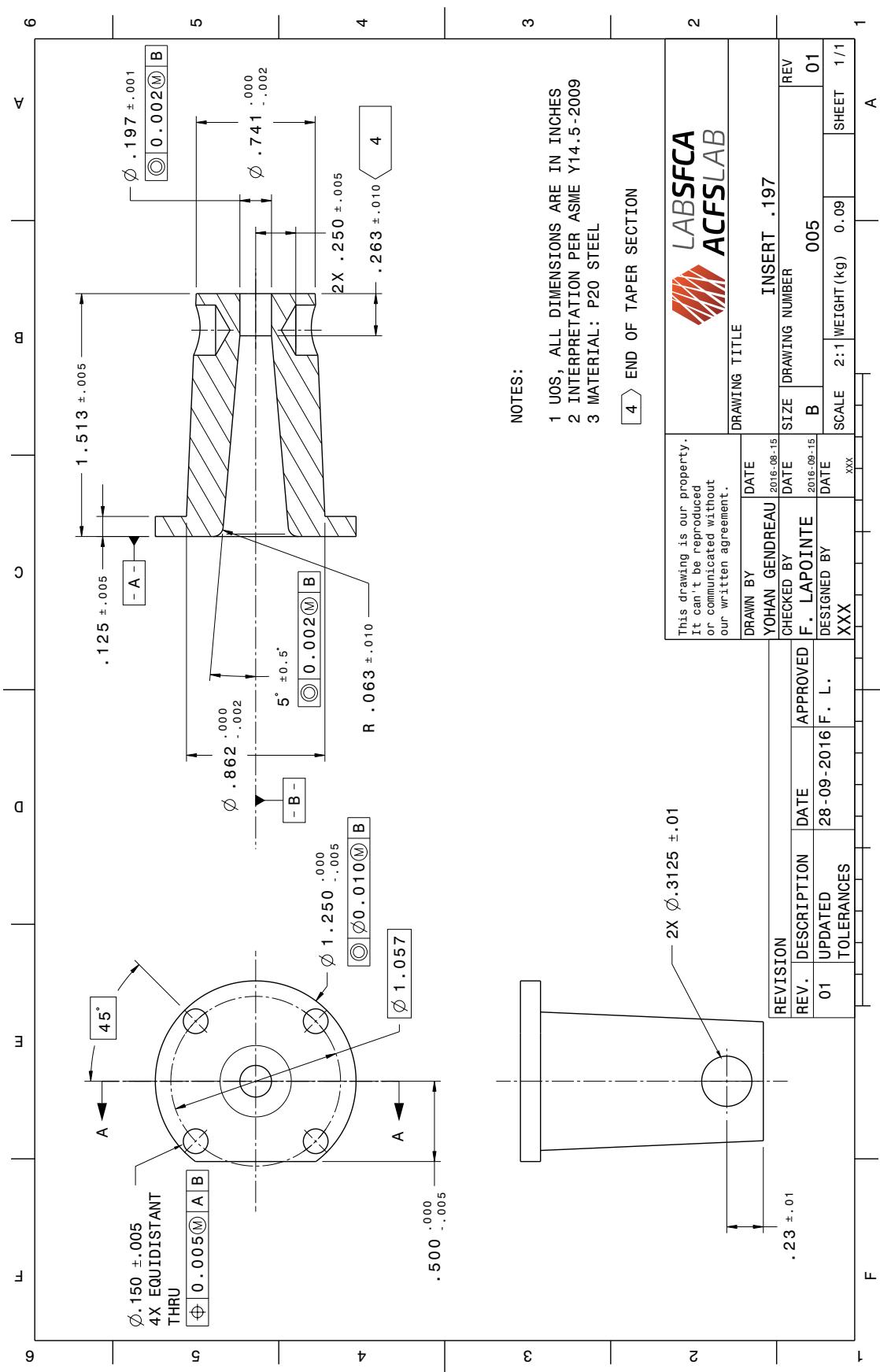


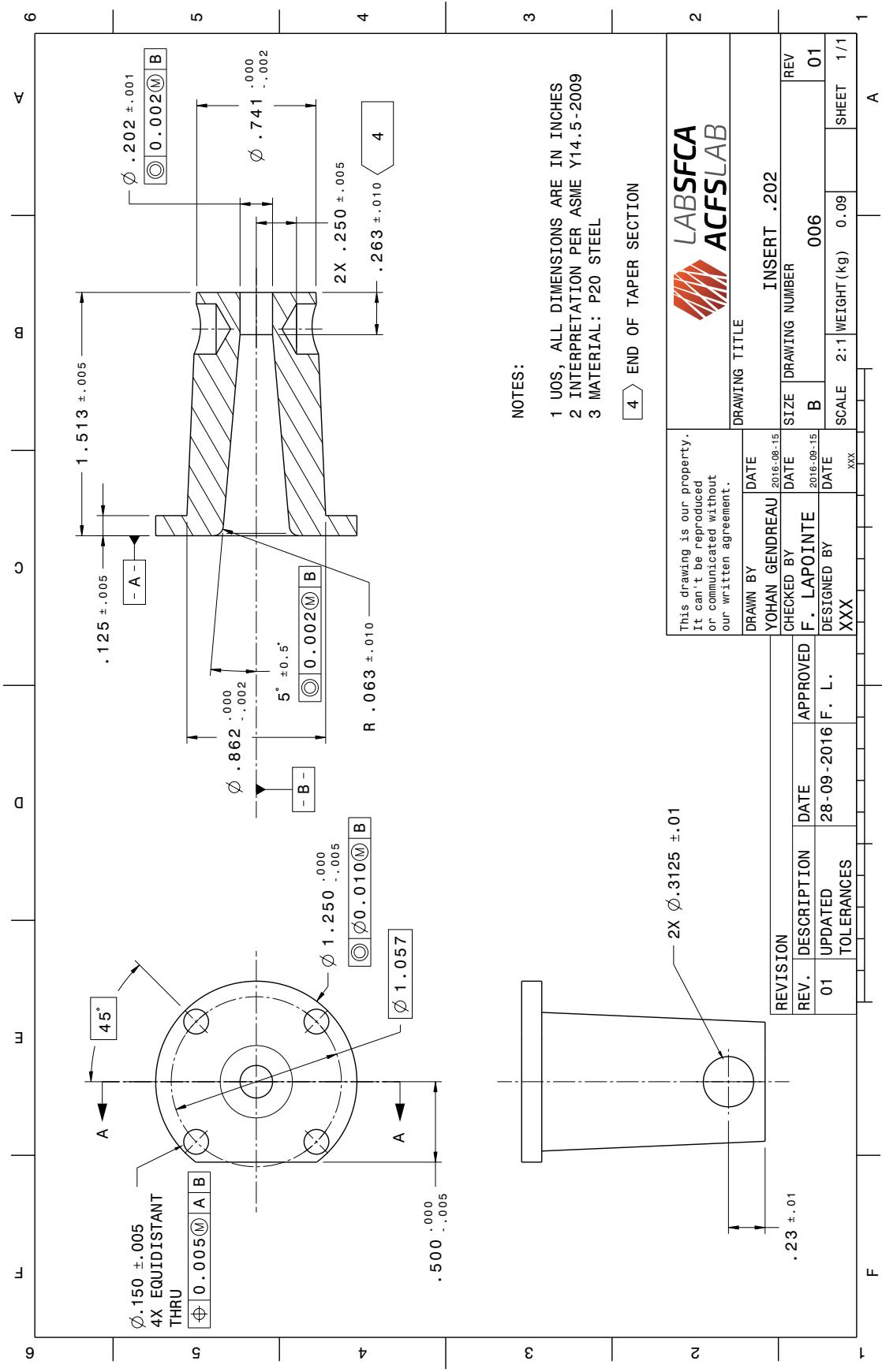


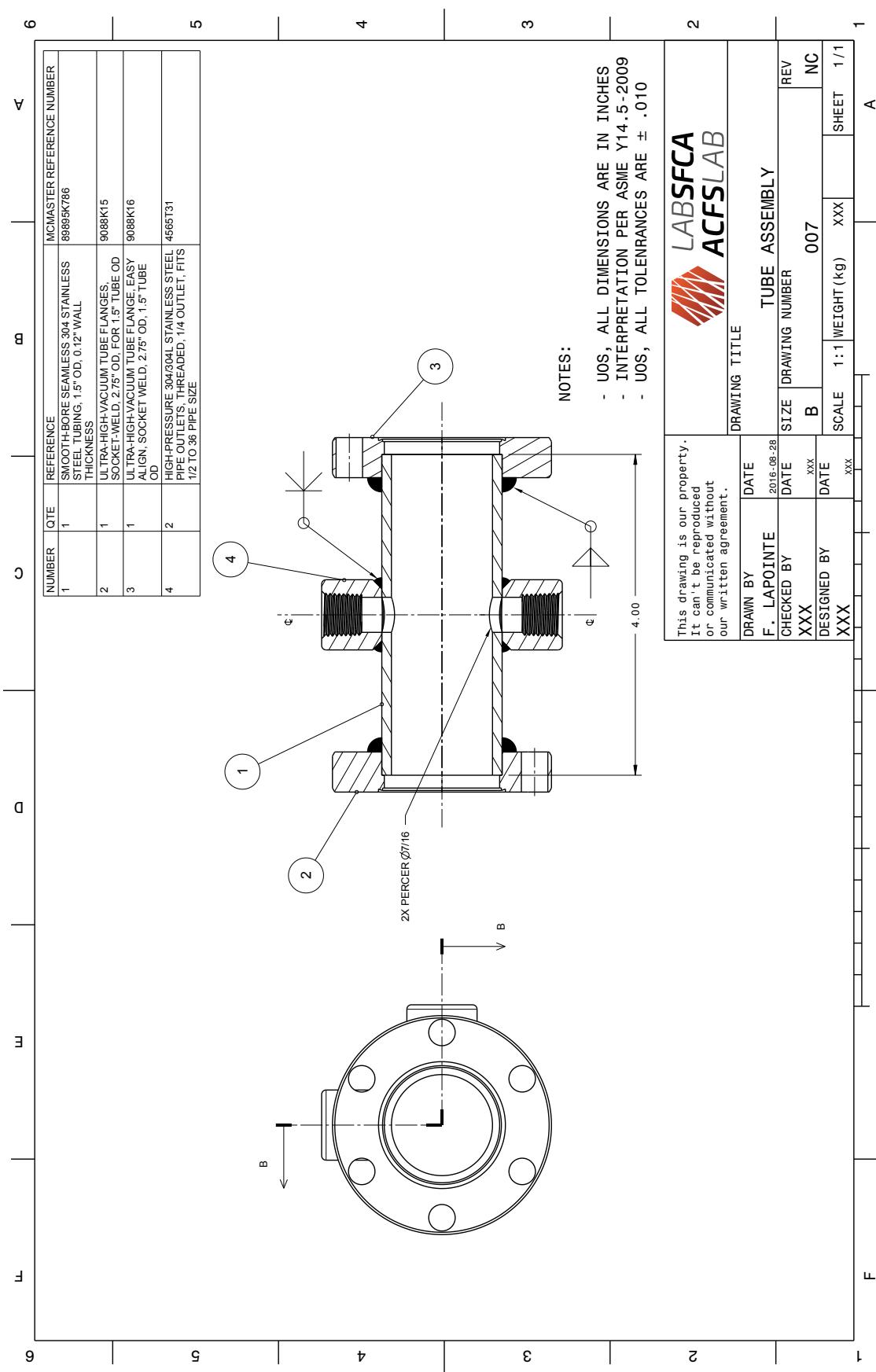












ANNEXE C CALCUL D'ERREUR DE MESURE DU TAUX DE POROSITÉS PAR MESURE DIRECTE

Cette annexe présente le calcul d'erreur de mesure du taux de porosité par mesure directe. La technique de la propagation quadratique des incertitudes a été utilisée. L'incertitude sur la valeur d'étude (z) est donnée par la formule de Gauss-Laplace :

$$\Delta z = \sqrt{\left(\frac{\partial f(\bar{x}, \bar{y})}{\partial x} \Delta x\right)^2 + \left(\frac{\partial f(\bar{x}, \bar{y})}{\partial y} \Delta y\right)^2} \quad (\text{C.1})$$

Le calcul du V_v utilise la formule suivante qui est une réorganisation de la formule présentée aux équations 3.1 et 3.2 :

$$Vv = f(m, L, D, \lambda_{cf}, \rho_{cf}, \rho_{res}) = 1 - \frac{4m}{L \left(4N\lambda_{cf} + \pi D^2 \rho_{res} - \frac{4N\rho_{res}\lambda_{cf}}{\rho_{cf}} \right)} \quad (\text{C.2})$$

Avec m pour la masse mesurée de la poutre fabriquée, L la longueur mesurée de la poutre fabriquée, D le diamètre mesuré de la poutre fabriquée, λ_{cf} la masse linéique de la fibre de carbone donnée par le fournisseur, ρ_{cf} la masse volumique de la fibre de carbone donnée par le fournisseur et ρ_{res} la masse volumique solide à un taux de cristallinité de 30% donnée par le fournisseur.

Les dérivées partielles de la fonction du taux de vide sont ensuite déterminées à l'aide du logiciel *mathematica*.

Dérivée partielle de V_v par rapport à la masse (m)

$$\frac{\partial V_v}{\partial m} = -\frac{4}{L \left(4\lambda_{cf}N + D^2\pi\rho_{res} - \frac{4\lambda_{cf}N\rho_{res}}{\rho_{cf}} \right)} \quad (\text{C.3})$$

Dérivée partielle de V_v par rapport à la longueur (L)

$$\frac{\partial V_v}{\partial L} = \frac{4m}{L^2 \left(4\lambda_{cf}N + D^2\pi\rho_{res} - \frac{4\lambda_{cf}N\rho_{res}}{\rho_{cf}} \right)} \quad (\text{C.4})$$

Dérivée partielle de V_v par rapport au diamètre (D)

$$\frac{\partial V_v}{\partial D} = \frac{8Dm\pi\rho_{res}}{L \left(4\lambda_{cf}N + D^2\pi\rho_{res} - \frac{4\lambda_{cf}N\rho_{res}}{\rho_{cf}} \right)^2} \quad (\text{C.5})$$

Dérivée partielle de V_v par rapport à la masse linéique de la fibre de carbone (λ_{cf})

$$\frac{\partial V_v}{\partial \lambda_{cf}} = \frac{4m \left(4N - \frac{4N\rho_{res}}{\rho_{cf}} \right)}{L \left(4\lambda_{cf}N + D^2\pi\rho_{res} - \frac{4\lambda_{cf}N\rho_{res}}{\rho_{cf}} \right)^2} \quad (\text{C.6})$$

Dérivée partielle de V_v par rapport à la masse volumique de la fibre de carbone (ρ_{cf})

$$\frac{\partial V_v}{\partial \rho_{cf}} = \frac{16\lambda_{cf}mN\rho_{res}}{L\rho_{cf}^2 \left(4\lambda_{cf}N + D^2\pi\rho_{res} - \frac{4\lambda_{cf}N\rho_{res}}{\rho_{cf}} \right)^2} \quad (\text{C.7})$$

Dérivée partielle de V_v par rapport à la masse volumique de la résine (ρ_{res})

$$\frac{\partial V_v}{\partial \rho_{res}} = \frac{4m \left(D^2\pi - \frac{4\lambda_{cf}N}{\rho_{cf}} \right)}{L \left(4\lambda_{cf}N + D^2\pi\rho_{res} - \frac{4\lambda_{cf}N\rho_{res}}{\rho_{cf}} \right)^2} \quad (\text{C.8})$$

L'erreur sur la valeur de V_v est donc donnée par :

$$\Delta V_v = \sqrt{\left(\frac{\partial V_v}{\partial m} \Delta m \right)^2 + \left(\frac{\partial V_v}{\partial L} \Delta L \right)^2 + \left(\frac{\partial V_v}{\partial D} \Delta D \right)^2 + \left(\frac{\partial V_v}{\partial \lambda_{cf}} \Delta \lambda_{cf} \right)^2 + \left(\frac{\partial V_v}{\partial \rho_{cf}} \Delta \rho_{cf} \right)^2 + \left(\frac{\partial V_v}{\partial \rho_{res}} \Delta \rho_{res} \right)^2} \quad (\text{C.9})$$

Les erreurs de mesure utilisées pour les différentes mesures sont présentées dans le tableau C.1. Des erreurs ont été estimées sur les valeurs de densité et de masse linéiques données par le fournisseur étant des valeurs mesurées et qui peuvent diverger légèrement des valeurs données. Une erreur légèrement plus grande a été utilisée pour la masse volumique de la résine considérant que le taux de cristallinité pouvait avoir un effet sur cette valeur et qu'il n'a pas été caractérisé durant notre procédé.

Les valeurs d'erreur de mesure obtenues étaient toutes entre 0.53% et 0.58%, la valeur arrondie de 0.6% est donc conservatrice.

Tableau C.1 Erreurs des mesures pour le calcul du V_v

Mesure	Unités	Erreur
Masse (m)	g	0.0001
Longueur (L)	mm	0.01
Diamètre (D)	mm	0.01
Masse linéique (λ_{cf})	tex	0.1
Masse volumique des fibres de carbone (ρ_{cf})	g/cm ³	0.01
Masse volumique de la résine (ρ_{res})	g/cm ³	0.015