

Valorisation de rebuts de production de préimprégnés composites thermoplastiques pour la fabrication additive

par

Ruan-Isabelle RICHARD SOUCY

MÉMOIRE PAR ARTICLE PRÉSENTÉ À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE
SUPÉRIEURE COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION DE
LA MAÎTRISE AVEC MÉMOIRE EN GÉNIE MÉCANIQUE
M.Sc.A.

MONTREAL, LE 1 MAI 2025

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

©Tous droits réservés, Ruan-Isabelle Richard Soucy, 2025

©Tous droits réservés

Cette licence signifie qu'il est interdit de reproduire, d'enregistrer ou de diffuser en tout ou en partie, le présent document. Le lecteur qui désire imprimer ou conserver sur un autre media une partie importante de ce document, doit obligatoirement en demander l'autorisation à l'auteur.

PRÉSENTATION DU JURY
CE MÉMOIRE A ÉTÉ ÉVALUÉ
PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

Mme. Martine Dubé, directrice de mémoire
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Ilyass Tabiai, codirecteur
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Conrad Botton, président du jury
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Simon Joncas, membre du jury
Département de génie des systèmes à l'École de technologie supérieure

IL A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 23 AVRIL 2025

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

Je souhaite tout d'abord exprimer mes sincères remerciements à ma directrice de recherche, professeure Martine Dubé, pour son leadership, ses précieux conseils, sa rigueur et sa grande disponibilité. Grâce à son accompagnement, j'ai développé de nombreuses compétences à différents niveaux. Je tiens également à remercier mon co-directeur de recherche, professeur Ilyass Tabiai, pour son soutien et le partage de ses connaissances enrichissantes.

Mes remerciements s'adressent aussi à Adam W. Smith, postdoctorant à l'ÉTS, pour son soutien technique, son expertise et ses encouragements. Il m'a beaucoup aidée à approfondir mes réflexions et ma compréhension de plusieurs aspects reliés à cette recherche.

Je tiens également à remercier Kevin Dupuis, ingénieur sénior chez Syensqo, pour sa confiance et sa contribution au projet.

Je remercie la compagnie Syensqo pour le soutien financier ainsi que pour le matériel fourni. Je souligne également la contribution financière de la Chaire de recherche Marcelle-Gauvreau sur les matériaux composites respectueux de l'environnement et de MITACS.

Je remercie également les techniciens de l'ÉTS. Je tiens d'abord à remercier Joël Grignon pour son aide constante lors des impressions et pour sa bonne humeur communicative. Je souligne également le travail minutieux d'Anthony Remington et de Xavier Vaillancourt pour l'usinage de mes échantillons ainsi que celui de Serge Plamondon pour son assistance dans l'exécution de mes tests mécaniques.

J'aimerais remercier mes collègues du LIPEC, et en particulier Maryam Shokrollahi et Carl-Olivier Sauvé, pour leur soutien et leur dynamisme.

Enfin, j'aimerais remercier mon conjoint, mes parents et mes amis de m'avoir encouragée tout au long de ce parcours.

Valorisation de rebuts de production de préimprégnés fibres de carbone/thermoplastiques pour la fabrication additive

Ruan-Isabelle RICHARD SOUCY

RÉSUMÉ

La fabrication de rouleaux de préimprégnés à base de fibre de carbone unidirectionnelle et matrices thermoplastiques implique la découpe des bords, car ceux-ci ne respectent pas les spécifications en termes d'épaisseur et de teneur en fibres. Ces rebuts de production, appelés « tape edge trim » (TET), représentent jusqu'à 15% de la masse du préimprégné et sont typiquement envoyés vers les sites d'enfouissement.

L'objectif de ce mémoire est de présenter une méthode de valorisation des chutes de préimprégnés thermoplastiques par le procédé de fabrication additive par dépôt de granules fondus (FGF). Les TET à base de fibre de carbone/PEKK sont d'abord transformés en granules imprimables. Pendant cette transformation, du polymère PEEK pur est ajouté aux granules afin de réduire le taux de fibre et améliorer les propriétés d'impression.

Des analyses DSC sont d'abord réalisées sur ces granules afin d'étudier la dégradation du PEEK et du PEKK après un vieillissement à 380 °C ou 400 °C en conditions oxydatives. Une dégradation des polymères attribuée à des réactions de réticulation est remarquée par une réduction de la température de cristallisation et une réduction du taux de cristallinité. Cependant, aucune dégradation n'est observée sur des échantillons fabriqués par FGF, démontrant que le procédé d'impression permet d'éviter ces réactions en raison de temps de cycles courts et d'une faible présence d'oxygène dans la tête d'impression.

Un robot d'impression FGF grande échelle à six axes est utilisé pour imprimer des boîtes à partir des granules recyclés. Comme cela est généralement constaté pour les pièces fabriquées par des techniques d'extrusion, les spécimens de traction et de flexion standards extraits des boîtes imprimées par FGF présentent des propriétés mécaniques anisotropes. Des boîtes supplémentaires sont fabriquées par FGF en utilisant des granules obtenus à partir de fragments broyés de boîtes FGF afin d'évaluer la possibilité de recycler le matériau une deuxième fois. Une diminution de la rigidité et de la résistance du matériau est alors observée, ce qui est attribué à la scission des chaînes polymères et à la réduction de la longueur des fibres survenant lors du broyage des pièces imprimées.

Ce mémoire démontre la possibilité de valoriser des granules CF/PEKK-PEEK issus des rebuts de production des préimprégnés thermoplastiques pour des applications telles que la fabrication de moules par FGF. Pour terminer, un moule destiné à la fabrication d'un raidisseur est imprimé par FGF à titre de démonstrateur.

Mots-clés: fabrication additive, composites thermoplastiques, PEEK, PEKK, recyclage

Valorization of carbon fibre/thermoplastic prepreg production waste for additive manufacturing

Ruan-Isabelle RICHARD SOUCY

ABSTRACT

The manufacturing of pre-impregnated rolls made from unidirectional carbon fibre and thermoplastic-matrix involves edge trimming, as they do not meet the specifications in terms of thickness and fibre content. This prepreg waste, referred to as tape edge trim (TET) waste, account for up to 15% of the pre-impregnated mass and are typically sent to landfills.

The objective of this thesis is to present a method for valorizing thermoplastic pre-impregnated waste through additive manufacturing process using fused-granular-fabrication (FGF). The TET waste made from carbon fibre/PEKK, are first transformed into printable pellets. During this process, neat PEEK polymer is added to the pellets to reduce the fibre content and improve the printing properties.

DSC analyses are performed on these pellets to study the degradation of PEEK and PEKK after aging at 380 °C or 400 °C under oxidative conditions. Polymer degradation, attributed to crosslinking reactions, is observed through a reduction in crystallization temperature and a decrease in crystallinity. However, no degradation is observed in FGF samples, demonstrating that the printing process prevents these reactions due to short cycle times and insufficient oxygen concentration in the extruder head.

A large-scale six-axis FGF robot is used to print boxes with recycled CF/PEKK-PEEK pellets. As is typically observed for parts manufactured using extrusion techniques, standard tensile and flexural specimens extracted from the FGF boxes exhibit anisotropic mechanical properties. Additional boxes are produced by FGF using pellets derived from shredded fragments of FGF boxes to evaluate the possibility to recycle the material a second time. A decrease in material stiffness and strength is then observed, which is attributed to the scission of polymer chains and the reduction in fibre length occurring during the shredding of the printed parts.

This thesis demonstrates the potential to use CF/PEKK-PEEK pellets derived from thermoplastic pre-impregnated production waste for applications such as mold fabrication using FGF. Finally, a mold designed for the manufacturing of a stiffener is printed using FGF as a demonstrator.

Key-words: additive manufacturing, thermoplastic composites, PEEK, PEKK, recycling

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE.....	5
1.1 Fabrication additive à grande échelle de composites thermoplastiques	5
1.1.1 Procédé de fabrication additive par dépôt de granules fondus	6
1.2 Facteurs influençant les propriétés mécaniques des pièces produites par fabrication additive	8
1.2.1 Liaisons intercouches.....	9
1.2.2 Alignement préférentiel des fibres selon la direction d'impression	11
1.2.3 Concentration de contraintes induites dans les cordons d'impression.....	12
1.3 Exemples d'application de pièces grand format fabriquées par FGF	13
1.4 Présentation de thermoplastiques haute performance : PEEK et PEKK	14
1.4.1 Propriétés du PEEK et du PEKK	15
1.4.2 Mécanismes de dégradation et cinétique de cristallisation du PEEK et d'autres polymères de la même famille	16
1.4.3 Fabrication additive du PEEK et du PEKK	17
1.5 Survol de la revue de la littérature et rappel des objectifs	17
CHAPITRE 2 LARGE SCALE FUSED-GRANULAR-FABRICATION USING RECYLED CARBON FIBRE/PEKK-PEEK PELLETS DERIVED FROM AEROSPACE PREPREG WASTE	19
2.1 Abstract	19
2.2 Introduction.....	20
2.2.1 Thermoplastic Composite Production Waste.....	20
2.2.2 Degradation Mechanisms and Crystallization Kinetics	21
2.2.3 Fused Granular Fabrication of PEEK and PEKK	22
2.2.4 Objectives	23
2.3 Methodology	23
2.3.1 Materials	23
2.3.2 Thermal Stability	24
2.3.3 FGF Using Recycled CF/PEKK-PEEK Pellets or Virgin CF/PEEK Pellets.....	26
2.3.4 Mechanical Testing.....	28
2.3.5 Shredding and second recycling	29
2.3.6 Micro-computed Tomography	30
2.3.7 Compression Moulding.....	31
2.4 Results and Discussion	32
2.4.1 Thermal Stability	32
2.4.2 Mechanical Properties.....	40
2.4.3 Microscopy	47
2.5 Conclusions.....	50
2.6 Acknowledgements.....	51

CHAPITRE 3	DIFFICULTÉS RENCONTRÉES, LIMITATIONS DU PROCÉDÉ FGF ET FABRICATION D'UN DÉMONSTRATEUR DE MOULE ...	53
3.1	Difficultés rencontrées en cours d'impression et limitations du procédé FGF.....	53
3.2	Fabrication de la réplique d'un moule par le procédé FGF	54
CONCLUSION.....		59
ANNEXE I	FICHES TECHNIQUES DES MATÉRIAUX	61
ANNEXE II	USINAGE DES SPÉCIMENS DE TRACTION ET DE FLEXION.....	73
ANNEXE III	TRAVAUX D'EXTRUSION	85
LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES		87

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1.1	Exemples d'application pour le procédé FGF14
Tableau 1.2	Littérature disponible pour le PEEK.....17
Tableau 2.1	Isothermal dwells (1, 2 and 3 on Figure 2.3) for tests conducted at 380 °C and 400 °C in air and N ₂26
Tableau 2.2	FGF CEAD AM Flexbot E25 Processing Conditions28
Tableau 2.3	Injection-moulding parameters (from Syensqo datasheet)29
Tableau 2.4	Micro computed tomography scanning parameters31
Tableau 2.5	Experimental degradation temperatures in air and N ₂ . Comparison between the recycled CF/PEKK-PEEK pellets, virgin CF/PEEK pellets and literature findings.....33
Tableau 2.6	Comparison between thermal transition temperatures obtained by DSC for the recycled CF/PEKK-PEEK pellets, virgin CF/PEEK pellets and values from the manufacturer datasheet for virgin pellets.....33
Tableau 2.7	Summary of tensile properties for large and small scale FGF specimens44
Tableau 3.1	Paramètres d'impression pour les démonstrateurs.....55
Tableau 3.2	Défauts d'impression des raidisseurs et pistes de solutions56

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1.1	Chutes de production sous forme de TET CF/PEEK.....1
Figure 1.2	Phases clés du projet4
Figure 1.1	Schéma des méthodes d'extrusion (a) filament (b) piston ou seringue et (c) vis.....5
Figure 1.2	Comparaison entre les procédés FFF et FGF.....7
Figure 1.3	(a) Système d'impression par FGF utilisé dans cette étude (b) Tête d'extrusion et porte-outils pour l'usinage8
Figure 1.4	Mécanismes en jeu lors de l'extrusion9
Figure 1.5	Mécanismes d'adhésion intercouches10
Figure 1.6	Distribution de l'orientation des fibres11
Figure 1.7	(a) Orientation des spécimens et (b) Concentration de contraintes observées lors d'analyses par éléments finis.12
Figure 1.8	Pyramide des différents polymères offerts sur le marché15
Figure 2.1	Schematic of the FGF process22
Figure 2.2	CF/PEKK-PEEK recycled pellets made from CF/PEKK pre-impregnated tape edge trims.....24
Figure 2.3	Test procedure tailored for an investigation into possible degradation in air and N ₂25
Figure 2.4	(a) Schematic of the five heating zones* and (b) a test box manufactured by FGF using CF/PEKK-PEEK recycled pellets.....27
Figure 2.5	(a) Industrial shredder* (b) Representative fragments from shredded FGF boxes (c) CF/PEKK-PEEK pellets obtained from shredded FGF boxes fragments (2 nd recycling)30
Figure 2.6	(a) Virgin CF/PEEK pellets introduced in mould cavity and (b) Representative compression-moulded panel32

Figure 2.7	DSC heating and cooling curves for a recycled CF/PEKK-PEEK pellet that underwent the cycle of Figure 2.3 at 380 °C in air34
Figure 2.8	DSC heating and cooling curves for a virgin CF/PEEK pellet that underwent the cycle of Figure 2.3 at 380 °C in air35
Figure 2.9	DSC heating and cooling curves for a recycled CF/PEKK-PEEK pellet that underwent the cycle of Figure 2.3 at 400 °C in air36
Figure 2.10	DSC heating and cooling curves for a virgin CF/PEEK pellet that underwent the cycle of Figure 2.3 at 400 °C in air37
Figure 2.11	DSC heating and cooling curves for a recycled pellet that underwent the cycle of Figure 2.3 in N ₂38
Figure 2.12	DSC heat up and cool down curves for samples extracted from FGF boxes printed using recycled CF/PEKK-PEEK pellets or pellets obtained from shredded FGF box fragments at 380 °C or 400 °C39
Figure 2.13	Tensile properties of samples extracted from the FGF boxes or manufactured by injection moulding or compression moulding40
Figure 2.14	Flexural properties of samples extracted from the FGF boxes or manufactured by injection moulding or compression moulding41
Figure 2.15	Mechanical performance of samples extracted from the FGF boxes relative to extrusion temperature (Heat Zone 5)43
Figure 2.16	FGF box printed using parameters of Table 2.2 with the twice-recycled pellets (pellets obtained from shredded printed boxes)45
Figure 2.17	Fibre length distribution of (a) Recycled CF/PEKK-PEEK pellets (b) Recycled pellets after first shredding and (c) Recycled pellets after second shredding and pelletization46
Figure 2.18	Cumulative fibre length distribution across shredding stages47
Figure 2.19	Schematic of the tensile 0° and 90° fracture surfaces observed by SEM48
Figure 2.20	SEM imaging of a fractured 90° tensile sample extracted from a box printed at 380 °C with recycled CF/PEKK-PEEK pellets49
Figure 2.21	SEM imaging of a fractured 0° sample under tensile loading extracted from a box printed at 380 °C with recycled CF/PEKK-PEEK pellets50

Figure 3.1	Raidisseur en forme d'oméga (a) 1 ^{ère} configuration et (b) 2 ^e configuration	55
Figure 3.2	Défauts d'impression des raidisseurs	55

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

ABS	Acrylonitrile butadiène styrène
AM	Fabrication additive (<i>Additive Manufacturing</i>)
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CREPEC	Centre de recherche des polymères et composites haute performance
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
ÉTS	École de technologie supérieure
FC	Fibre de carbone
FFF	Fabrication par dépôt de filament fondu
FGF	Fabrication par dépôt de granules fondus
HDPE	Polyéthylène haute densité (<i>High Density Polyethylene</i>)
PAEK	Polyaryléthercétone
PEEK	Polyétheréthercétone
PEKK	Polyéthercétonecétone
PLA	Acide polylactique
PESU	Polyéthersulfone
ROS	Distribution aléatoire (<i>Randomly Oriented Strand</i>)
SEAM	Fabrication additive par extrusion de matière (<i>Screw-extrusion AM</i>)
TET	<i>Tape Edge Trim</i>
TGA	Analyse thermogravimétrique (<i>Thermogravimetric Analysis</i>)
TRFC	Thermoplastiques renforcés de fibre de carbone

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

s	Seconde
h	Heure
kg	Kilogramme
kN	Kilo Newton
mm	Milimètre
cm	Centimètre
m	Mètre
N	Newton
kV	Kilo Volt
W	Watt
MPa	Méga Pascal
GPa	Giga Pascal
RPM	Tours par minute
T_c	Température de cristallisation
T_d	Température de dégradation
T_f	Température de fusion
T_g	Température de transition vitreuse
°C	Degré Celsius

INTRODUCTION

Les thermoplastiques renforcés de fibre de carbone (TRFC) possèdent, tout comme les composites thermodurcissables plus traditionnels, une résistance spécifique élevée les rendant attrayants pour les secteurs aéronautique et aérospatial. La production de ces TRFC sous forme de préimprégnés génère cependant des rebuts, souvent jetés sans considération pour leur potentiel de valorisation. Ces déchets représentent une proportion significative du préimprégné, estimée à 15% de la production (Smith et al., 2024). Il est donc impératif de développer des stratégies alternatives visant à recycler ces matériaux qui conservent des propriétés physiques et mécaniques remarquables en raison de leur fort taux de fibres et des matrices haute performance souvent associées.

Les rebuts concernés dans ce projet sont les *tape edge trim* (TET), c'est-à-dire les bordures de rouleaux de préimprégnés coupées avant l'enroulement car elles ne respectent pas les standards de qualité en raison de l'épaisseur et du contenu en fibres variables. Il a été démontré que ces TETs peuvent être triés puis utilisés en moulage par compression (Smith et al., 2024).



Figure 1.1 Chutes de production sous forme de TET CF/PEEK

En effet, ces matériaux ressemblent à des *randomly oriented strands* (ROS), des composites de fibres de carbone et matrice thermoplastiques découpés dans du préimprégné sous forme de « flocons » de diverses tailles (25,4 cm x 25,4 cm ou 12,7 cm x 12,7 cm par exemple). Ces matériaux, et les TET, facilitent la mise en forme de géométries complexes grâce à leurs fibres discontinues (LeBlanc, 2015). D'un point de vue environnemental, le moulage par compression a l'avantage de générer une quantité de déchets moins importante que d'autres procédés. De plus, d'autres sources de chutes de production, telles que les retailles de préimprégnés, les chutes issues de la découpe des flans pour l'estampage, ainsi que les pièces rejetées pour non-conformité, constituent des ressources haute performance susceptibles d'être valorisées en moulage par compression.

D'autres procédés offrent une facilité de mise en forme tout en minimisant la production de rebuts. C'est le cas de la fabrication additive, qui offre un potentiel considérable pour le recyclage des matériaux haute performance. En effet, la fabrication additive est privilégiée pour le prototypage rapide ainsi que pour la fabrication de pièces de géométries complexes. En revanche, le moulage par compression est plus avantageux en termes de coût unitaire pour des volumes de production élevés. La complémentarité des procédés de moulage par compression et de fabrication additive souligne ainsi l'intérêt d'intégrer la fabrication additive comme méthode pour recycler les chutes de production.

Contribution à la littérature

Ce mémoire propose une nouvelle méthode de recyclage des chutes de production TET de préimprégnés thermoplastiques, transformées en granules dans le but d'être utilisées pour la fabrication additive par dépôt de granules fondus (FGF) à grande échelle. Ce procédé comporte des avantages en termes de facilité de mise en forme de géométries complexes et se veut complémentaire au moulage par compression.

Le travail présenté intègre aussi l'étude d'une éventuelle dégradation du PEKK et du PEEK durant le procédé FGF. Bien que la dégradation de ces polymères en présence d'air ait déjà été

démontrée dans la littérature, la présence d'un tel phénomène n'a pas encore été étudiée pour des conditions similaires à celles du procédé FGF.

Pour continuer, le potentiel d'un second recyclage et son impact sur les propriétés mécaniques sont évalués. Dans un contexte d'impression de pièces où l'intégrité structurelle n'est pas un enjeu, comme pour les prototypes ou les moules, la valorisation des rebuts de production convertis en granules représente une solution très intéressante.

Objectifs de la recherche

L'objectif principal de cette recherche consiste à évaluer le potentiel de valorisation des granules recyclés CF/PEKK-PEEK issus des chutes de production TET pour la fabrication additive à grande échelle par dépôt de granules fondus.

L'étude s'oriente selon les axes ci-dessous :

- 1. Caractérisation thermique des granules recyclés et vierges :** Cette étape permet d'évaluer la stabilité thermique des granules et de vérifier si le procédé FGF mène à une dégradation des polymères.
- 2. Fabrication additive par dépôt de granules fondus puis évaluation des performances mécaniques des pièces produites :** Cette partie se concentre sur l'analyse des performances mécaniques des pièces fabriquées par FGF.
- 3. Analyse de l'impact d'un deuxième recyclage sur les propriétés mécaniques :** Les pièces FGF sont déchiquetées et de nouveaux granules sont extrudés à partir des fragments issus du déchiquetage. Un second cycle d'impression est ensuite effectué, et les propriétés mécaniques de ces boîtes recyclées deux fois sont évaluées.
- 4. Fabrication d'un démonstrateur avec le procédé FGF :** Un moule destiné à la fabrication d'un raidisseur est imprimé avec les granules recyclés à titre de démonstrateur.

La Figure 1.2 offre une vue d'ensemble du projet.



Figure 1.2 Vue d'ensemble du projet

Le présent document est un mémoire par article. Le prochain chapitre présente une revue de littérature sur le procédé FGF, sur les facteurs influençant les propriétés mécaniques des pièces imprimées et sur les mécanismes de dégradation et la cinétique de cristallisation des polymères PEEK et PEKK. Le chapitre 2 présente l'article soumis en avril 2025 au journal *Composites Part B : Engineering*. Le Chapitre 3 explique les difficultés rencontrées en cours d'impression, les limitations du procédé, et la fabrication d'un démonstrateur par FGF. Les fiches techniques des matériaux figurent en annexe I, tandis que les informations relatives aux différents paramètres utilisés pour l'usinage ou pour l'extrusion des granules (2^e recyclage) se trouvent respectivement en annexes II et III.

CHAPITRE 1

REVUE DE LITTÉRATURE

Ce chapitre est consacré à une revue de littérature qui explore le procédé de fabrication additive à grande échelle par extrusion de matière. Il présente les facteurs clés influençant la qualité des pièces imprimées, présente les polymères haute performance utilisés pour cette étude, soit le PEEK et le PEKK, et décrit leurs mécanismes de dégradation.

1.1 Fabrication additive à grande échelle de composites thermoplastiques

Les technologies de fabrication additive disponibles sur le marché incluent l'extrusion de matière, qui se classe parmi les méthodes de fabrication additive par solidification de matière fondue.

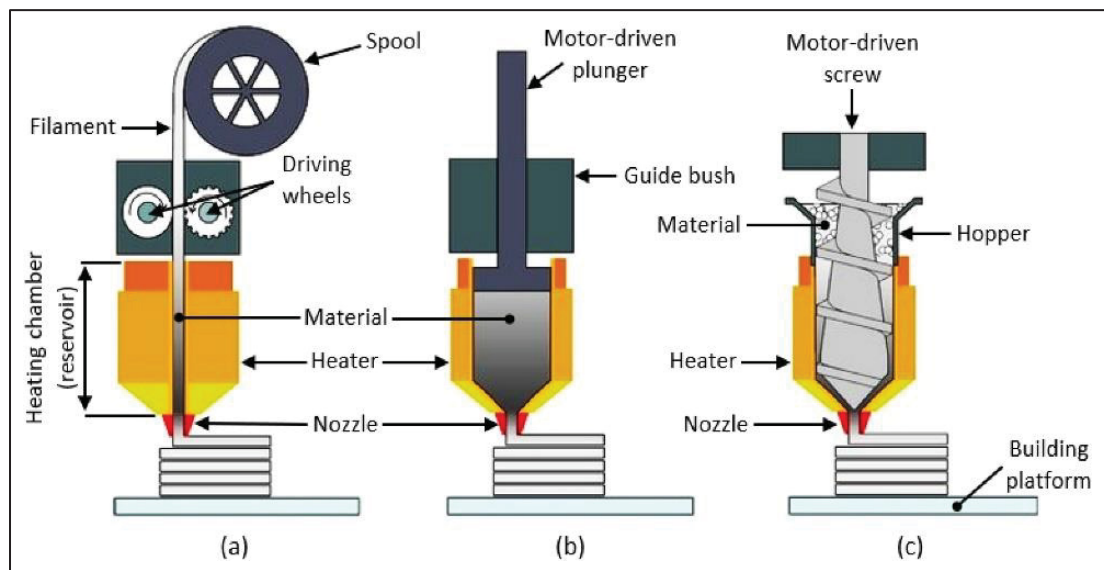


Figure 1.1 Schéma des méthodes d'extrusion (a) filament (b) piston ou seringue et (c) vis
Tirée de Altiparmak et al. (2022)

La Figure 1.1 présente les trois principales méthodes d'extrusion en fabrication additive : la fabrication par dépôt de filament fondu (FFF ou FDM), la fabrication par extrusion à l'aide d'un piston et la fabrication par extrusion à l'aide d'une vis. Ces techniques permettent de

traiter une grande variété de matériaux sous diverses formes, telles que des filaments, des pâtes, des granules, des liquides ou des poudres. Quelle que soit la méthode d'extrusion, la matière est fondue puis déposée couche par couche afin d'obtenir la géométrie souhaitée.

La fabrication additive par dépôt de filament fondu est le procédé le plus répandu. Le filament, un polymère thermoplastique, est chauffé au-dessus de sa température de fusion, puis extrudé à travers une buse et déposé en couches successives pour créer la forme désirée. La fabrication par extrusion à l'aide d'un piston est quant à elle employée pour des mélanges de poudres métalliques-liant alors que le matériau est fondu puis poussé par un piston.

Cette recherche se concentre spécifiquement sur la fabrication additive par dépôt de granules fondus, un procédé d'extrusion à l'aide d'une vis.

1.1.1 Procédé de fabrication additive par dépôt de granules fondus

La fabrication additive par dépôt de granules fondus est un procédé d'extrusion qui repose sur le même principe que le procédé FFF à l'exception que la matière qui alimente l'extrudeur est sous forme de granules au lieu d'un filament (Figure 1.2). Le procédé FGF se distingue toutefois par sa capacité à atteindre de plus hauts débits d'extrusion que la FFF (Miclette et al., 2022).

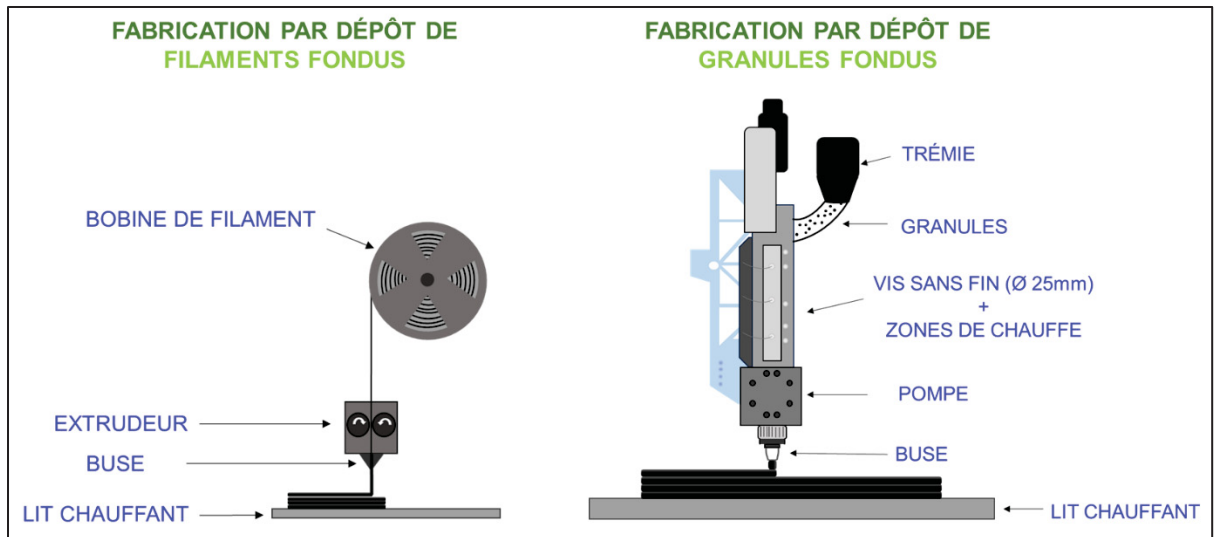


Figure 1.2 Comparaison entre les procédés FFF et FGF

Dans le cas de l'impression à grande échelle, l'équipement consiste en un bras robotisé commercial auquel est fixée une tête d'extrusion. Le bras peut aussi être monté sur une base mobile qui se déplace sur rails ou installé en hauteur sur un portique. La taille des buses varie en conséquence, par exemple de 2 mm à 18 mm pour le système utilisé dans ce projet.

Ce procédé FGF est bien adapté pour la valorisation de matières recyclées. En effet, la matière imprimée peut être regrainée et réutilisée lors de cycles d'impression subséquents. Cette approche présente un grand intérêt lorsque plusieurs itérations sont nécessaires durant la phase de développement des concepts. Les pièces fabriquées pour le prototypage rapide n'ayant pas besoin d'atteindre des performances mécaniques optimales, il est alors pertinent de privilégier l'utilisation de matière recyclée.

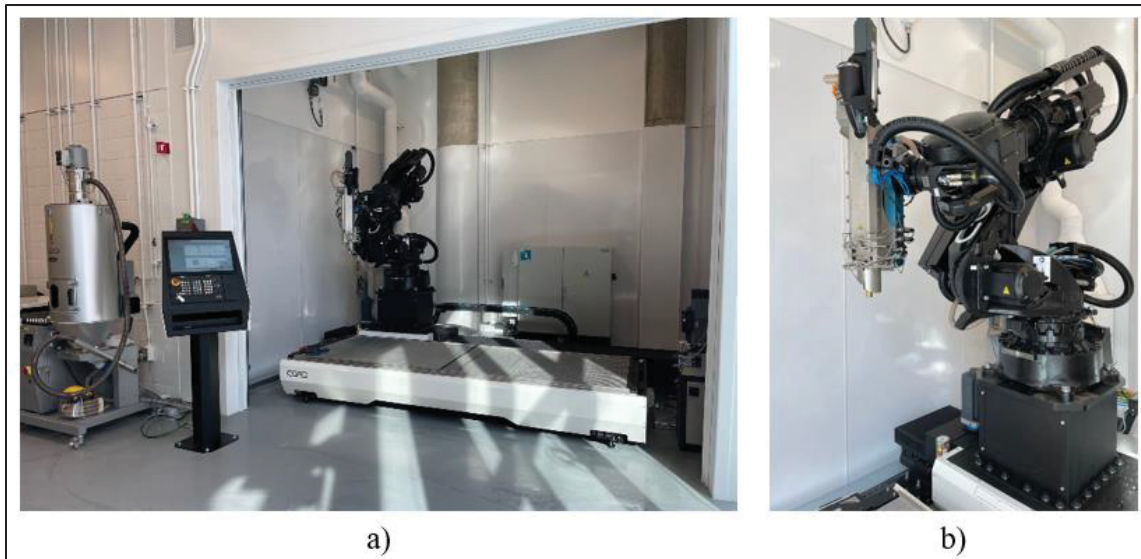


Figure 1.3 (a) Système d'impression par FGF utilisé dans cette étude (b) Tête d'extrusion et porte-outils pour l'usinage

La Figure 1.3 montre en exemple le système d'impression FGF à grande échelle utilisé à l'ÉTS. Le modèle présenté est le AM Flexbot E25 de CEAD. L'extrudeur est démontable et peut être remplacé par une tête d'usinage. Le robot articulé montré présente l'avantage d'offrir une grande flexibilité de fabrication puisqu'il possède six degrés de liberté.

1.2 Facteurs influençant les propriétés mécaniques des pièces produites par fabrication additive

Comme pour tout autre procédé, la qualité des pièces et les performances mécaniques varient en fonction de plusieurs facteurs, lesquels sont étroitement liés aux paramètres d'impression configurés.

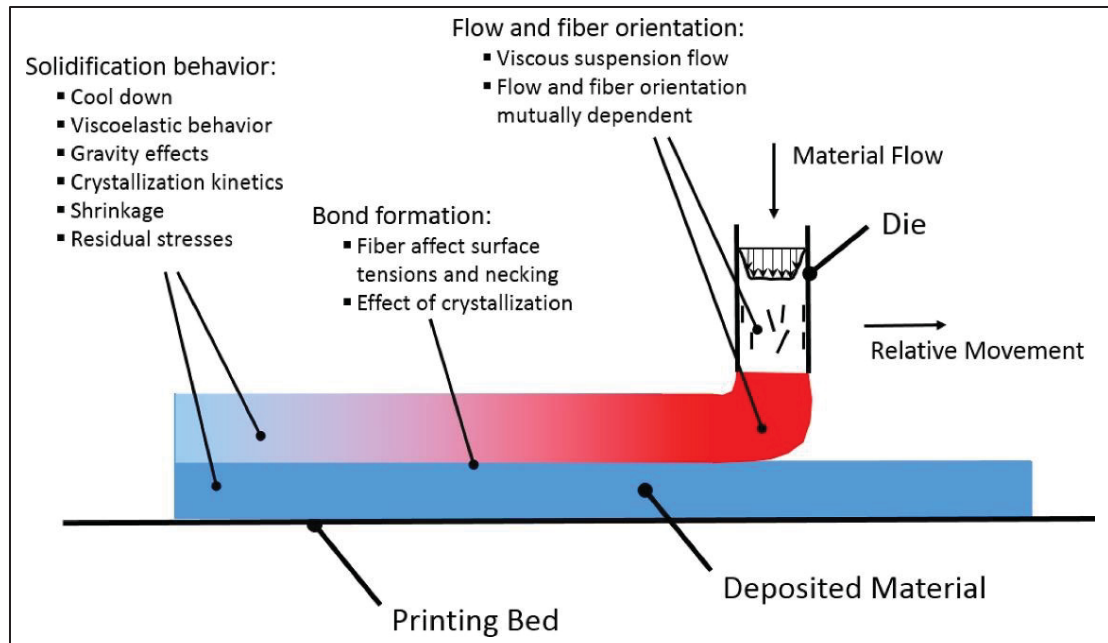


Figure 1.4 Mécanismes en jeu lors de l'extrusion
Tirée de Brenken et al. (2018)

La Figure 1.4 résume les mécanismes qui sont en jeu lors du dépôt de matière, lesquels sont décrits dans les prochaines sections.

1.2.1 Liaisons intercouches

La qualité de l'adhésion des couches est un facteur qui influence les propriétés mécaniques.

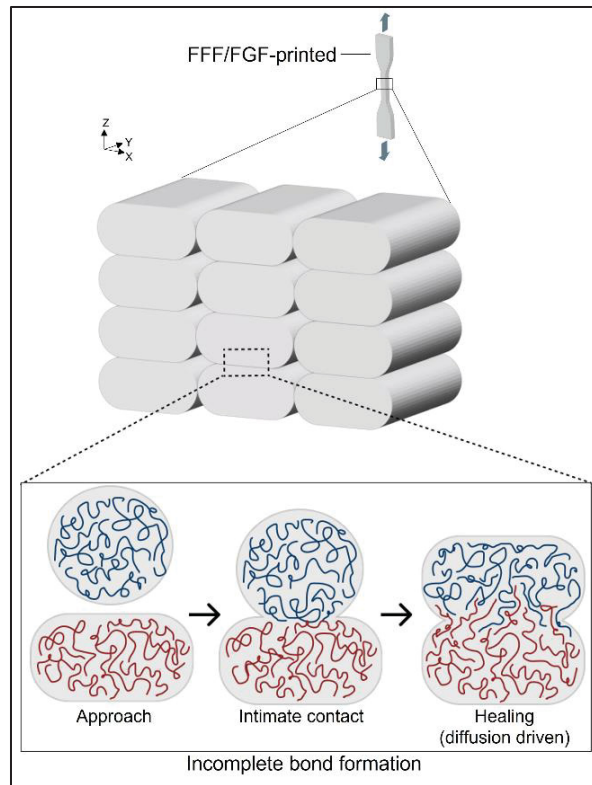


Figure 1.5 Mécanismes d'adhésion intercouches
Tirée de Shokrollahi (2024)

La Figure 1.5 décompose le processus d'adhésion intercouches : le contact intime, la coalescence et l'interdiffusion moléculaire. Au fur et à mesure du dépôt de matière, les deux cordons adjacents entrent en contact avant de se fusionner alors qu'ils sont encore à l'état fondu. Cette coalescence est principalement affectée par le comportement viscoélastique et la tension de surface (Bellehumeur et al., 2008). L'effet de la tension de surface est cependant moindre en raison du temps de refroidissement rapide typique des procédés de fabrication additive alors que la viscosité domine (Coogan et Kazmer, 2019). Une faible tension de surface est souhaitable pour favoriser le rapprochement des filaments, tandis qu'une viscosité élevée provoque l'effet inverse. Enfin, la réorganisation des chaînes durant l'interdiffusion s'effectue lorsque le polymère est toujours à l'état fondu jusqu'à la cristallisation. Une mauvaise adhésion intercouches et l'orientation préférentielle des fibres expliquent le comportement anisotrope des pièces imprimées. Une mauvaise adhésion entre les couches mène de plus à la formation de porosités à l'interface.

1.2.2 Alignement préférentiel des fibres selon la direction d'impression

Le comportement anisotrope typique des pièces composites fabriquées par un procédé d'extrusion de matière est partiellement dû à l'orientation préférentielle des fibres pendant l'extrusion. Effectivement, de tels procédés induisent un alignement préférentiel des fibres selon la direction d'extrusion, désignée comme direction longitudinale (Yan et al., 2022). Cette orientation des fibres est influencée par plusieurs paramètres, notamment la viscosité du polymère à l'état fondu, le débit d'extrusion, la géométrie de la buse et la géométrie de la pièce à fabriquer. L'alignement des fibres est plus marqué au niveau de la buse et tend à diminuer à la sortie et lorsque la matière est déposée. De plus, les fibres s'alignent plus difficilement lorsque le cordon d'impression est plus large (voir Figure 1.6).

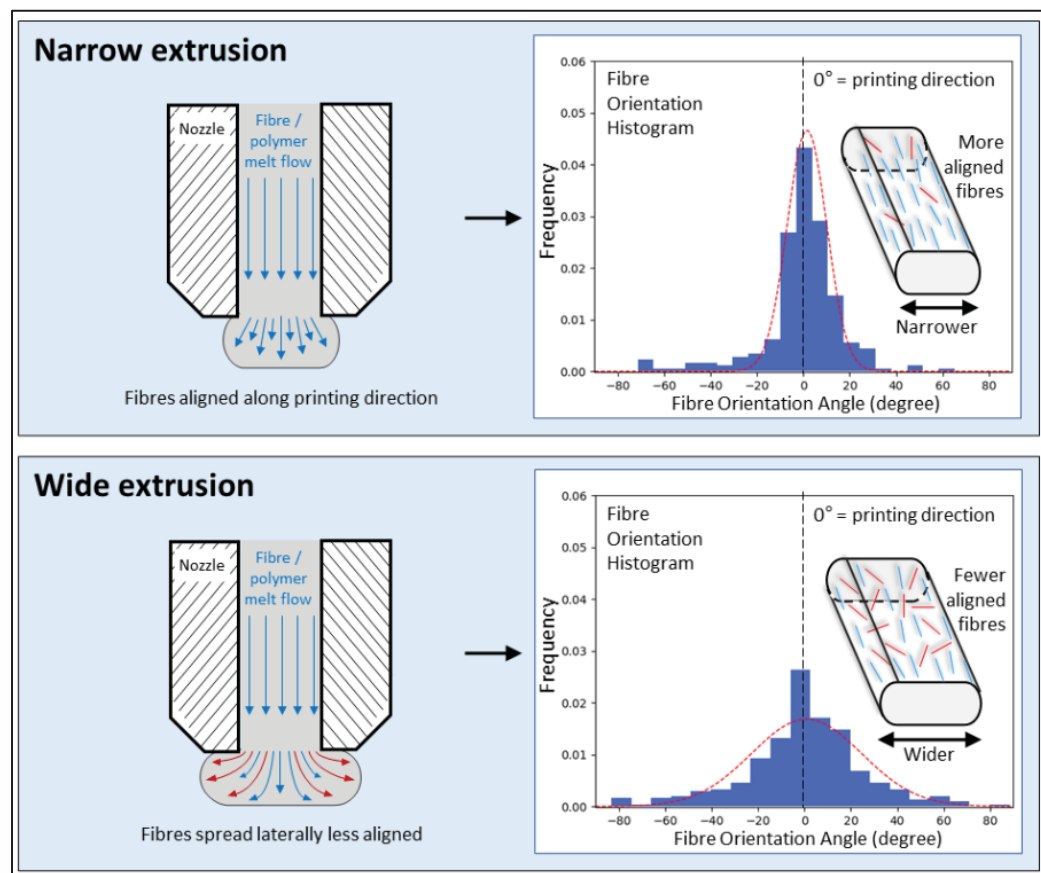


Figure 1.6 Distribution de l'orientation des fibres
Tirée de Yan et al. (2022)

Ces phénomènes ont principalement été étudiés pour des géométries simples où les trajectoires d'impression demeurent linéaires. Dans un but de reproduire des conditions plus réalistes, Yan *et al.* ont étendu leurs travaux à des géométries complexes incluant des courbes, des tracés circulaires et des tracés sinusoïdaux. Les résultats montrent que les fibres demeurent systématiquement orientées dans la direction d'extrusion (Yan et al., 2022).

1.2.3 Concentration de contraintes induites dans les cordons d'impression

La littérature explore la géométrie des cordons d'impression spécifiques aux procédés de fabrication additive par extrusion. Une étude est menée sur des échantillons extraits d'une géométrie imprimée en PEEK, à l'aide d'une buse de 2.5 mm. Cette géométrie, qui s'apparente à un mur, est formée par un empilement de cordons déposés suivant une trajectoire linéaire. Les propriétés mécaniques sont évaluées dans la direction d'empilement des cordons, correspondant à l'axe z illustré à la Figure 1.7-a.

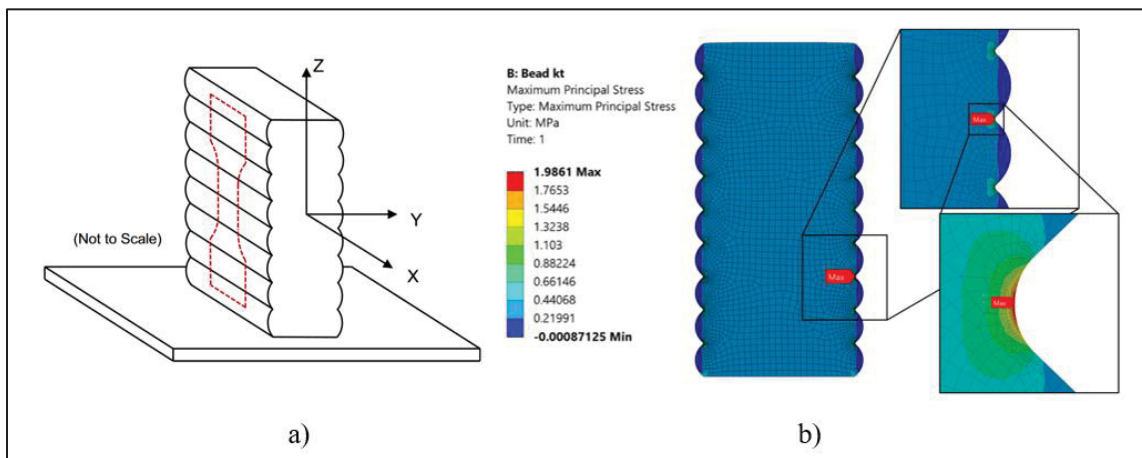


Figure 1.7 (a) Orientation des spécimens et (b) Concentration de contraintes observées lors d'analyses par éléments finis.

Tirée de Kundurthi et al. (2023)

L'étude montre une réduction de la résistance d'environ 27 à 40 % dans l'axe Z pour les spécimens conservant leur rugosité d'origine, causée par les cordons d'impression, par rapport

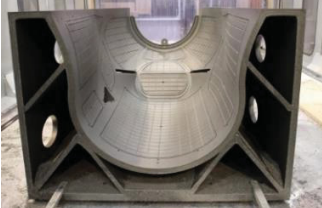
à ceux ayant été polis (Kundurthi et al., 2023). Cette diminution des propriétés est expliquée par la présence de concentrateurs de contraintes comme illustré à la Figure 1.7-b.

Par ailleurs, les travaux de Rankouhi et al. montrent que des concentrations de contraintes peuvent être induites le long des lignes courbes des coupons *dogbone* lorsque la géométrie finale du coupon est imprimée directement, sans usinage post-impression. Ces concentrations de contraintes ne reflètent donc pas les propriétés mécaniques des sections, telles que celles observées pour les parois de structures imprimées (Rankouhi, 2016). Ainsi, pour éviter ce phénomène lors de la fabrication des échantillons, il est recommandé d'imprimer une boîte et d'usiner les échantillons à partir des plaques de cette boîte afin d'enlever le relief créé par la géométrie des cordons.

1.3 Exemples d'application de pièces grand format fabriquées par FGF

Le Tableau 1.1 montre des exemples d'application de pièces grand format fabriquées par le procédé FGF. Ces pièces, imprimées à partir de matériaux vierges, sont données à titre d'exemple, car elles pourraient tout aussi bien être imprimées à partir de matériaux recyclés – notamment à partir des granules issus des chutes de production – présentant ainsi des applications potentielles du matériau utilisé dans ce projet. D'ailleurs, CEAD BV a imprimé avec succès un bateau-taxi composé de 67% de matière recyclée, en utilisant deux extrudeuses (CEAD BV, 2024). En effet, les granules recyclés peuvent notamment être utilisés pour imprimer les prototypes de ces outillages, permettant ainsi de réaliser des itérations de conception sans avoir à utiliser de la matière vierge. Les secteurs d'activité concernés incluent principalement l'aéronautique, l'aérospatial, la défense, l'automobile et le maritime.

Tableau 1.1 Exemples d'application pour le procédé FGF

			
	a) CEAD BV	b) MoldMaking Technology	c) 3D Printing Industry
Description	Moule pour une application spatiale	Outil pour la polymérisation de composites	Section d'outil pour le moulage d'un revêtement d'un fuselage
Matériau	PC* Fibres de carbone (20%)	ABS* Fibres de carbone (20%)	PESU* Fibres de carbone (25%)
Temps d'impression	8h	7h30	5h15
Poids	-	550 kg	166 kg

*PC : Polycarbonate ABS : Acrylonitrile butadiène styrène PESU : Polyéthersulfone

1.4 Présentation de thermoplastiques haute performance : PEEK et PEKK

Les industries aéronautiques et aérospatiales exigent de hauts standards en termes de performances afin d'assurer un fonctionnement sécuritaire dans des conditions extrêmes. Les thermoplastiques disponibles sur le marché sont classifiés selon les catégories montrées à la Figure 1.8.

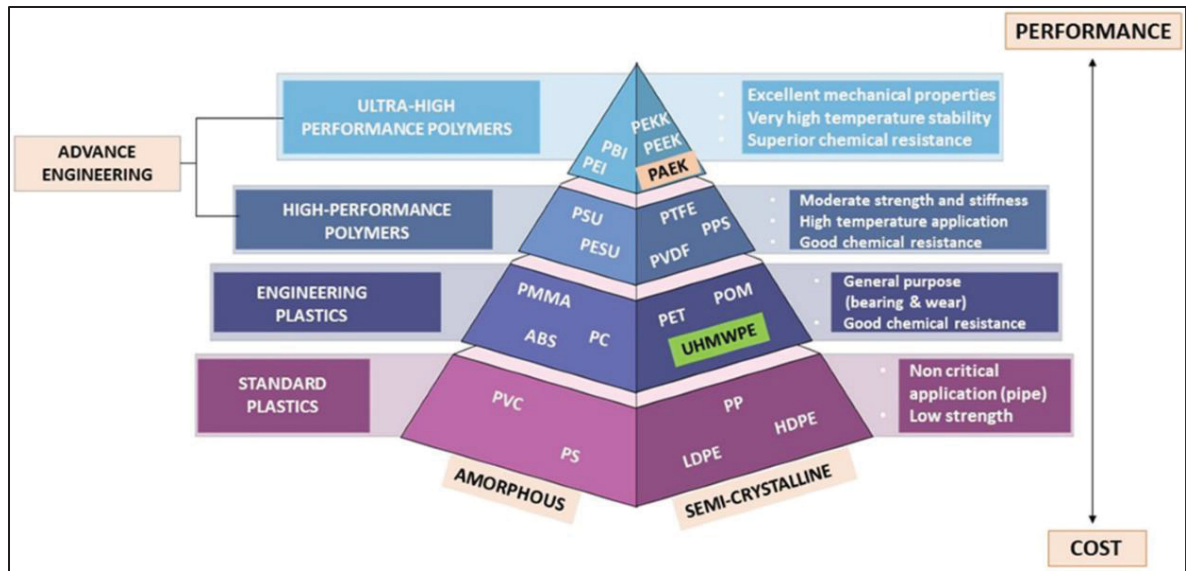


Figure 1.8 Pyramide des différents polymères offerts sur le marché
Tirée de Zol et al. (2023)

On trouve en tête de liste la famille des polyaryléthercétone (PAEK) qui regroupe les polymères PEEK et PEKK.

1.4.1 Propriétés du PEEK et du PEKK

Le PEEK et le PEKK sont des polymères semi-cristallins réputés pour leurs excellentes propriétés thermiques et mécaniques à haute température. Leur température de fusion est respectivement de 343 °C (Patel et al., 2010) et 338 °C (Tadini et al., 2016). Ces valeurs peuvent varier en fonction du grade de polymère, caractérisé par le rapport T/I (acide téréphtalique/acide isophtalique). Leur excellente stabilité thermique et résistance chimique font d'eux d'excellents candidats pour la fabrication de pièces dans les industries aéronautique et aérospatiale notamment. Le PEEK est aussi de plus en plus utilisé dans le domaine médical en raison de sa biocompatibilité (Rabinowitz et al., 2023 ; Vaezi et Yang, 2015).

1.4.2 Mécanismes de dégradation et cinétique de cristallisation du PEEK et d'autres polymères de la même famille

La littérature fournit une analyse approfondie des mécanismes de dégradation du PEEK et du PEKK, en explorant les réactions chimiques spécifiques impliquées et leur influence sur les propriétés physico-chimiques des polymères. Les produits de réactions sont notamment étudiés grâce à la spectrophotométrie infrarouge. Les études font mention de la dégradation du PEEK, et d'autres polymères de la même famille des PAEK, à des températures près de 300 °C en raison des réactions de réticulation en milieu oxydatif. Ces réactions de réticulation restreignent la mobilité des chaînes polymériques, ce qui limite leur capacité à se réarranger pour former des structures cristallines. La présence d'oxygène accélère fortement la dégradation du PEEK et provoque une augmentation de sa viscosité (De Almeida et al., 2022). Cette élévation significative de la viscosité est un facteur important dans cette étude puisqu'elle pourrait impacter le processus de FGF et les propriétés mécaniques des pièces. La dégradation de ces deux polymères est également caractérisée par des coupures de chaînes qui, par opposition aux réactions de réticulation, diminuent leur masse moléculaire et leur viscosité. Les réactions de réticulation dominent toutefois largement sur les coupures de chaînes (Courvoisier, 2017).

L'explication de la cinétique de cristallisation des deux polymères à l'étude est nécessaire pour comprendre son effet sur les propriétés des pièces produites par FGF. Il est déjà bien établi que la cristallisation du PEEK se déroule selon deux mécanismes distincts : la cristallisation primaire et la cristallisation secondaire (Bernarbia et al., 2024). La cristallisation primaire se manifeste par la formation de sites de nucléation à l'état fondu, tandis que la cristallisation secondaire est caractérisée par la croissance des sphérulites et l'épaississement progressif des lamelles cristallines. La cinétique de cristallisation du PEEK est très rapide en comparaison à celle du PEKK qui est beaucoup plus variable en fonction du rapport d'acide téréphthalique et d'acide isophtalique (T/I). La cinétique de cristallisation du PEEK est dominante dans un mélange PEKK-PEEK, mais est tout de même ralentie par la présence du PEKK (Wang et Schultz, 1997). Le taux de cristallinité maximal du PEEK atteint 40% (Atkinson et al., 2001).

1.4.3 Fabrication additive du PEEK et du PEKK

La littérature couvre la fabrication additive par extrusion de matière du PEEK, mais la majorité des articles publiés concerne la fabrication par dépôt de filament fondu à petite échelle. Les spécimens testés sont habituellement fabriqués avec des imprimantes modifiées sur mesure, équipées de buses de faible diamètre.

Tableau 1.2 Littérature disponible pour le PEEK

Référence	Technologie	Matériau	Diamètre de la buse (mm)	Température d'extrusion (°C)
Hu et al.	FGF	CF/PEEK 5-20%	3	390
Philip	FGF	PEEK 5600G	4	390
Tseng et al.	FFF	PEEK 90G	0.3	390
Vatandas et Gümrük	FFF	CF/PEEK 30%	0.4	430-470
Sun et al.	FFF	CF/PEEK 10%	0.4	400

Le Tableau 1.2 présente une liste non exhaustive des publications traitant de la FFF et de la FGF de CF/PEEK. On note aussi que ces études ont été effectuées exclusivement pour des matériaux vierges.

1.5 Survol de la revue de la littérature et rappel des objectifs

La fabrication de préimprégnés thermoplastiques génère une quantité importante de chutes de production d'où la motivation de recycler ces matériaux au lieu de les diriger vers des sites d'enfouissement. La fabrication additive et plus précisément la fabrication additive par dépôt de granules fondus est une solution innovante et prometteuse pour le recyclage de ces matériaux. La littérature fait mention de plusieurs facteurs qui influencent les propriétés mécaniques des pièces produites lesquels sont spécifiques au procédé de fabrication par extrusion de matière. L'alignement préférentiel des fibres dans la direction d'extrusion et la qualité de l'adhésion intercouches peuvent expliquer les résultats des performances mécaniques. L'usinage des pièces est requis afin d'éviter les concentrateurs de contraintes

occasionnés par les cordons d'impression. Par ailleurs, des exemples de pièces grand format sont montrées afin de montrer des applications concrètes pour l'utilisation de matière recyclée pour le prototypage. De plus, la dégradation du PEEK et d'autres polymères de la même famille est rapportée pour des températures qui correspondent à celles utilisées pour le procédé FGF. La dégradation est attribuée à des réactions de réticulation.

Ainsi, une étude est menée concernant la dégradation des polymères PEEK et PEKK en milieu oxydatif et à savoir si cette dégradation est observée durant le procédé FGF. Des boîtes sont imprimées par le procédé FGF à partir desquelles des spécimens de traction et de flexion sont extraits afin d'évaluer leur performance mécanique en tension et en flexion. Ces propriétés mécaniques sont comparées à celles obtenues pour les échantillons issus d'un deuxième cycle de recyclage. Finalement, un moule destiné à la fabrication d'un raidisseur est imprimé par FGF pour fins de démonstration.

CHAPITRE 2

LARGE SCALE FUSED-GRANULAR-FABRICATION USING RECYLED CARBON FIBRE/PEKK-PEEK PELLETS DERIVED FROM AEROSPACE PREPREG WASTE

Ruan-Isabelle Richard Soucy ^a, Adam W. Smith ^a, Kevin Dupuis ^c, Ilyass Tabiai ^{a,b}, Martine Dubé ^{a,b}

^a Mechanical Engineering Department, École de technologie supérieure, 1100 Notre-Dame West, Montreal, Quebec, Canada, H3C 1K3

^b Research Center for High Performance Polymer and Composite Systems (CREPEC), Quebec, Canada

^c Syensqo (previously part of Solvay Group), Bruxelles, Belgique

Paper submitted for publication in Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, February 2025

2.1 Abstract

The manufacturing of thermoplastic unidirectional prepreg rolls involves trimming the edges as they do not meet specifications in terms of thickness and fibre content. This production waste, referred to as tape edge trim (TET), is recycled and transformed into pellets to be used as a feedstock for fused-granular-fabrication (FGF). In the transformation of the TET waste into pellets, neat PEEK polymer is added to the CF/PEKK TET to reduce the fibre content and improve the printability of the material. A large scale six-axis FGF printing robot is employed to print boxes from the recycled and virgin pellets. DSC analyses performed on recycled and virgin pellets reveal the degradation of PEEK and PEKK following aging at 380 °C or 400 °C under oxidative conditions, due to crosslinking reactions. However, no degradation is observed for specimens manufactured by FGF. As commonly observed for parts manufactured using extrusion-based techniques, the standard tensile and flexural specimens extracted from the FGF boxes demonstrate anisotropic mechanical properties. Additional boxes are manufactured by FGF using pellets obtained from shredded FGF box fragments to assess the capability of recycling the material a second time. A reduction of the stiffness and strength of the material is shown for this second recycling, which is assumed to be due to polymer chain scission and reduction in fibre length occurring during the shredding of the printed parts.

2.2 Introduction

2.2.1 Thermoplastic Composite Production Waste

The production of high-performance thermoplastic composite parts generates waste at various stages of the manufacturing cycle, from manufacturing the pre-impregnated material to cutting blanks from pre-consolidated laminates, trimming finished components, and rejecting defective parts. At the beginning of the cycle, the production of the pre-impregnated materials often generates waste known as tape edge trim (TET). This waste comes from the trimming of prepreg edges where non-uniform resin impregnation results in unacceptable variations in fibre volume content or tape thickness. TET waste is typically chopped into pieces, collected and disposed of through landfilling or pyrolysis.

The collected TET waste resembles a form of thermoplastic composite referred to in the literature as “randomly-oriented strands” (ROS) except that their size and shape vary greatly. Despite variations in fibre content and tape thickness, TET waste remains valuable, often consisting of carbon fibre and high-performance engineering polymers such as poly-ether-ether-ketone (PEEK) or poly-ether-ketone-ketone (PEKK). The authors have previously shown the potential of TET waste to be used in the compression moulding process with the possibility of reducing the material heterogeneity through mechanical sieving (Pattery et al., 2024). Although the TET waste discontinuous reinforcement allows for complex shapes to be manufactured by compression moulding, other processes could offer additional manufacturing freedom. The fused-granular-fabrication (FGF) additive manufacturing (AM) technique is one such process. In order to find new applications for the TET waste, Syensqo has developed an in-house proprietary method that converts TET waste into pellets suitable for use as feedstock in FGF. The recycled pellets studied here consist of CF/PEKK TET with added neat PEEK polymer.

A key focus of this work is to examine the potential degradation of these pellets when printed at temperatures ranging from 380 °C to 400 °C. Previous studies have shown that PEEK and

other polymers from the same family undergo degradation in the form of chain scission or crosslinking when processed at these temperatures in the presence of oxygen. Therefore, this study first investigates the degradation behaviour of the recycled pellets and then evaluates the feasibility of using the FGF process to make parts from them.

2.2.2 Degradation Mechanisms and Crystallization Kinetics

The degradation mechanisms of PEEK and other polymers of the same family often involve chain scission or crosslinking (Avenet, 2021; Courvoisier et al., 2017; Bernarbia et al., 2024; Choupin et al., 2018; Day et al., 1990). These two mechanisms are known to occur when PEEK is in its molten state, particularly if it is exposed to an oxidative environment. Chain scission decreases the molecular weight and viscosity of the polymer, while crosslinking has the opposite effect. De Almeida et al. has shown the dominant effect of crosslinking over chain scission with a substantial increase in viscosity, measured using a parallel plate rheometer, for PEEK samples subjected to temperatures ranging from 360 °C to 420 °C (De Almeida et al., 2022). Viscosity is a critical factor for the quality of parts produced through FGF, as it directly affects the formation of voids and other defects. Conversely, excessively low viscosity may cause over-extrusion, thereby compromising the geometric accuracy of the final parts.

Crosslinking occurring in PEEK and similar polymers when exposed to oxygen in their molten state also affects the crystallization kinetics and final crystallinity of the material. The crystallinity of the polymer decreases as a result of restricted chain mobility induced by crosslinking reactions. As degradation can significantly impact key properties such as melt viscosity and final crystallinity of PEEK, this study examines the potential degradation that may occur during the FGF process, particularly due to exposure to oxygen while the polymer is in its molten state.

2.2.3 Fused Granular Fabrication of PEEK and PEKK

FGF is also termed as fused pellet manufacturing or modelling (FPM), pellet additive manufacturing (PAM) or screw extrusion additive manufacturing (SEAM). This extrusion-based additive manufacturing technique (Figure 2.1) involves layer-by-layer deposition of molten material onto a print bed.

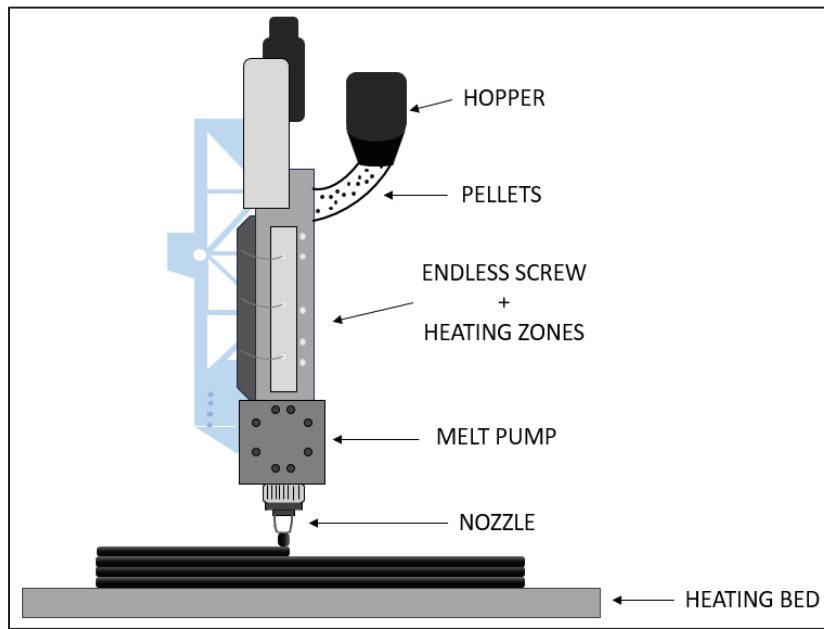


Figure 2.1 Schematic of the FGF process

It operates similarly to fused-filament-fabrication (FFF) but uses pellets instead of filament as feedstock. FGF allows a higher material extrusion flow than FFF, making it particularly advantageous for the manufacturing of large-scale parts (e.g., tooling applications). To the best of the authors' knowledge, the literature regarding AM of PEKK is limited, whereas studies on PEEK are more prevalent and focused on small-scale FFF. FGF of PEEK has been shown in previous research, but no studies have incorporated a robotic arm for large-scale manufacturing. For example, prints are conducted using conventional 3D printers equipped with a custom screw-extruder and 1 mm nozzle, or use CF/PEEK filament with a fibre content of only 5% (Tseng et al., 2018; Curmi et al., 2024; Wang et al., 2021). It also appears that the

literature does not thoroughly address the potential degradation phenomena during FGF processing, despite the observations made in prior studies focused on the aging of PEEK.

It is recognized that the mechanical performance of AM parts is generally inferior to that of parts manufactured through other more traditional processes, such as injection-moulding. In this context, the recycling route for prepreg TET waste using FGF may be a promising solution for applications such as tooling and prototyping, which do not require high mechanical performance.

2.2.4 Objectives

The objective of this study is to evaluate the potential of the FGF process for producing parts from recycled CF/PEKK-PEEK pellets. To achieve this, the potential degradation phenomena occurring in the recycled or virgin pellets is firstly investigated. Following this, parts are printed using the FGF method and characterized through tensile and flexural mechanical testing. The printed parts are then shredded in an attempt to recreate a precursor similar to the initial CF/PEKK-PEEK pellet. The degradation of the material after one and two printing cycles is analyzed and a comparison of mechanical properties with those of injection-moulded and compression-moulded parts is presented.

2.3 Methodology

2.3.1 Materials

This study concerns recycled pellets manufactured by Syensqo derived from CF/PEKK prepreg TET waste. In the process of manufacturing the recycled pellets, neat PEEK polymer is added to reduce the fibre content and improve the material's processability. The final composition of the pellets is 30%wt CF, 16%wt PEKK and 54%wt PEEK. Figure 2.2 shows a representative sample of the recycled pellets. KetaSpire® KT-880 CF/PEEK virgin pellets

manufactured and commercialized by Syensqo for injection moulding applications are used as a benchmark material. The virgin pellets comprise 30%wt CF and 70%wt PEEK polymer.



Figure 2.2 CF/PEKK-PEEK recycled pellets made from CF/PEKK pre-impregnated tape edge trims

2.3.2 Thermal Stability

The degradation temperature (T_d) of recycled and virgin materials is determined by thermogravimetric analysis using a Diamond Pyris TGA from Perkin Elmer. The samples are heated in platinum pans from 25 °C to 900 °C at a heating rate of 10 °C/min under controlled oxidizing (air) and inert (N_2) environments. The gas flow is 100 mL/min.

To investigate the potential degradation of recycled and virgin materials at FGF processing temperatures (380 °C and 400 °C), differential scanning calorimetry (DSC) (2500 from TA Instruments) tests are conducted. Specimens first undergo a DSC heating/cooling cycle from $T_1 = 25$ °C to $T_2 = 380$ °C and back to $T_1 = 25$ °C at a rate of 10 °C/min as a baseline. This baseline cycle serves to identify the material's glass transition (T_g), melting (T_m) and crystallization (T_c) temperatures. Subsequently, the samples are transferred to a TGA where they are rapidly heated in air to a temperature T_3 (380 °C or 400 °C) for aging. The temperature

is maintained for a few minutes (see Figure 2.3) before the samples are cooled back to $T_1 = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. The samples are then, once again, subjected to the baseline DSC cycle to evaluate potential degradation through a shift in the crystallization peak. This methodology is repeated twice with isothermal dwells in the TGA corresponding to those indicated in Table 2.1. Aging in an oxidative environment is always performed using TGA, as the DSC equipment cannot operate under oxidative conditions. Other samples undergo the same methodology but are aged in N_2 environment instead of air. In those cases, the samples are aged directly in the DSC without having to be transferred to a TGA between the DSC cycles. Figure 2.3 and Table 2.1 illustrate and detail the experimental plan. It should be noted that the variability in dwell times is explained by the differences between the given instruction and the real duration due to instrument control.

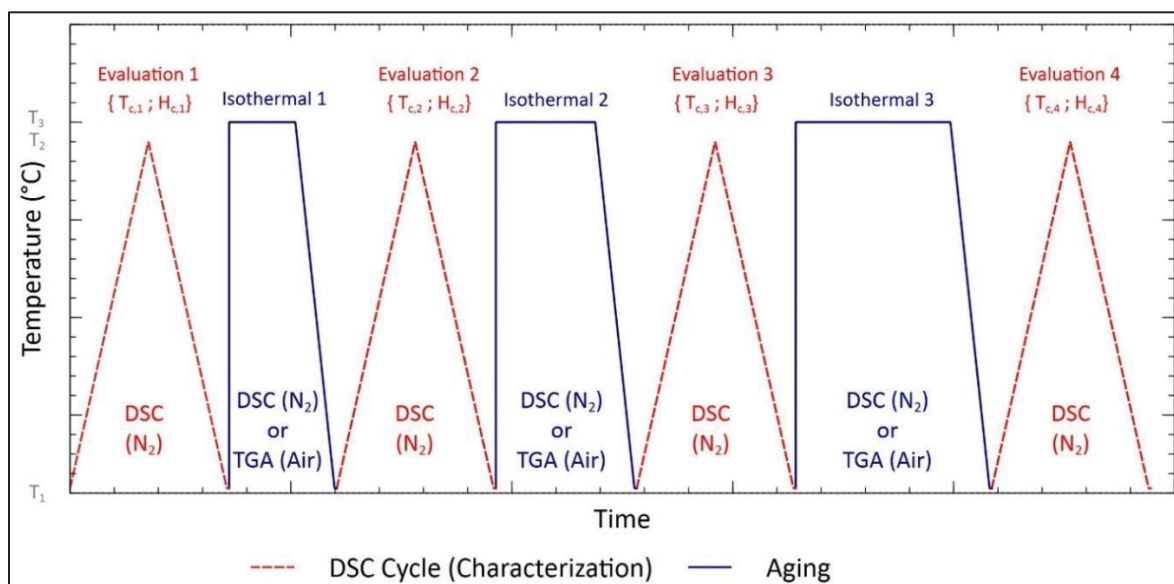


Figure 2.3 Test procedure tailored for an investigation into possible degradation in air and N_2

Tableau 2.1 Isothermal dwells (1, 2 and 3 on Figure 2.3) for tests conducted at 380 °C and 400 °C in air and N₂

Temperature T ₁ = 25 °C T ₂ = 380 °C	Environment	Isothermal dwell (mins)					
		Recycled CF/PEKK-PEEK pellet			Virgin CF/PEEK pellet		
		1	2	3	1	2	3
T ₃ = 380 °C	Air (TGA)	7	17	27	8	18	28
	N ₂ (DSC)	10	20	30	10	20	30
T ₃ = 400 °C	Air (TGA)	8	18	28	8	18	28
	N ₂ (DSC)	10	20	30	10	20	30

Finally, samples extracted from FGF printed boxes (see Section 2.3.3) are subjected to a single DSC heating and cooling cycle from 25 °C to 380 °C at a rate of 10 °C/min to verify if potential degradation occurred during printing.

2.3.3 FGF Using Recycled CF/PEKK-PEEK Pellets or Virgin CF/PEEK Pellets

The large-scale FGF manufacturing is done using a CEAD AM Flexbot E25 extruder. It consists in a six-axis robot with a 2.0 m x 1.0 m printing bed. The extruder head and the bed can reach a temperature of 400 °C and 100 °C, respectively. During the extrusion process, pellets are heated through five heating zones in the extruder head (Figure 2.4). The molten polymer is propelled by the gear pump regulating the flow before the extrusion through a nozzle whose diameter can vary from 2 to 18 mm.

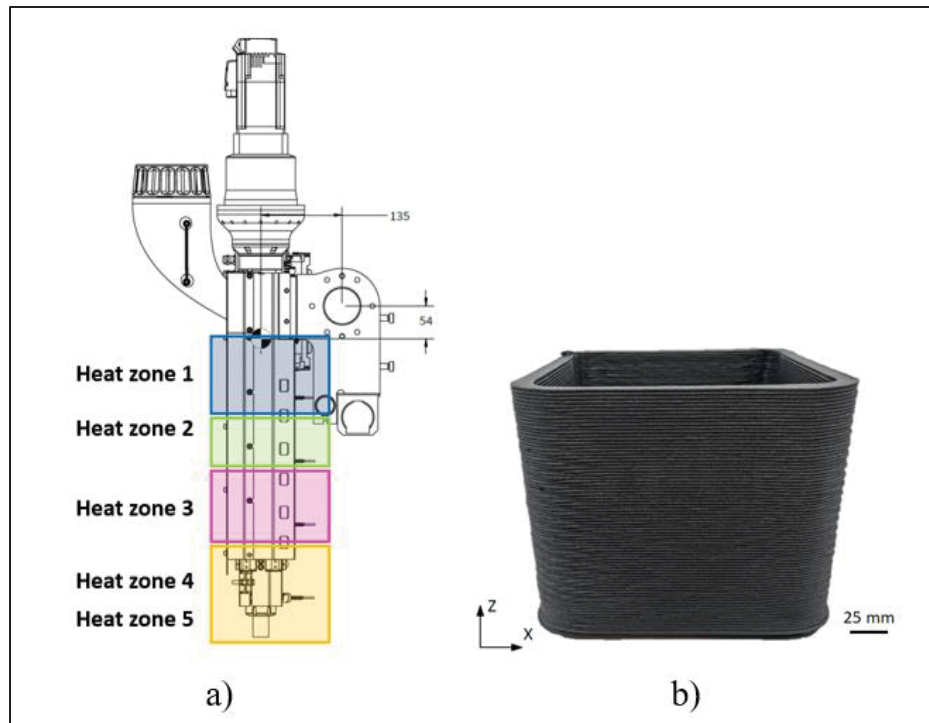


Figure 2.4 (a) Schematic of the five heating zones* and (b) a test box manufactured by FGF using CF/PEKK-PEEK recycled pellets

*Taken and adapted from CEAD documentation (2024)

Boxes measuring 200 mm x 200 mm x 200 mm are printed at two different temperatures. The heating zone temperatures from zone 1 to 5 are the following: 360/365/370/375/380 °C for boxes noted as RP1, RP2, VP1 and VP2, and 360/370/380/390/400 °C for boxes noted as RP3, RP4, VP3 and VP4. The number of boxes produced is dictated by the amount of pellets available from the manufacturer. The complete processing conditions are reported in Table 2.2. The layer time refers to the time required to complete the material deposition of a single layer. An example of the boxes manufactured by the FGF process is illustrated in Figure 2.4. As specified, the *X* axis follows the printing direction and the *Z* axis follows the layer stacking direction.

Tableau 2.2 FGF CEAD AM Flexbot E25 Processing Conditions

Material	Box RP1 to RP4: Recycled CF/PEKK-PEEK pellets Box VP1 to VP4: Virgin CF/PEEK pellets
Pellets drying Temperature / Time prior to printing	120 °C / 5 hours
Extrusion temperature (Heat zone 5)	Boxes RP1, RP2, VP1 and VP2: 380 °C Boxes RP3, RP4, VP3 and VP4: 400 °C
Nozzle diameter	9 mm (flat)
Layer height	2.5 mm
Layer time	30 s

The FGF boxes are subsequently cut into four plates and symmetrically machined to achieve a final thickness of 3.2 ± 0.4 mm. This machining process effectively eliminates surface roughness caused by the printing beads as it affects significantly the mechanical properties due to induced stress concentration (Kundurthi et al., 2023). Tensile and flexural test specimens are obtained from the plates. Samples are also extracted from the boxes for DSC testing to verify potential degradation during fabrication by FGF as mentioned in the previous section.

2.3.4 Mechanical Testing

Samples extracted from the printed boxes are subjected to mechanical tensile and flexural tests using an MTS Alliance RF/200 machine. Samples are prepared in two orientations for both tests: 0°– aligned with the printing filament axis (*X* axis), and 90°– perpendicular to the filament orientation (*Z* axis). Samples extracted from compression-moulded panels made of recycled CF/PEKK-PEEK pellets or virgin CF/PEEK pellets (see Section 2.3.7) are also mechanically tested to compare against FGF samples. According to the ASTM D638 standard for tensile testing, Type I specimens are clamped between mechanical self-tightening wedges and tested in displacement-controlled mode at a speed of 5 mm/min, with strain recorded using an MTS 634.25E-25 extensometer. Three-point bending tests are done following the ASTM D790 standard with a 1 kN load cell and a 51 mm support span. Flexural specimens' dimensions are 127 mm x 12.7 mm x 3.2 mm. The testing speed is 1.37 mm/min, corresponding to a strain rate of 0.01 mm/mm/min. Seven to 15 samples are tested for each

configuration for a total of 268 mechanical tests. The mechanical performance of FGF specimens is compared to that of injection-moulded specimens made of virgin and recycled pellets. The injection-injection moulding processing parameters are given in Table 2.3. Following the mechanical tests, the fractured surfaces are examined using a scanning electron microscope (Hitachi TM3000).

Tableau 2.3 Injection-moulding parameters (from Syensqo datasheet)

Parameter	Units	Value
Mould temperature	°C	177-204
Rear zone temperature	°C	365
Middle zone temperature	°C	371
Front zone temperature	°C	377
Nozzle temperature	°C	382
Injection speed	cm/s	2.5-7.5 (Moderate)
Injection pressure	MPa	24
Back pressure	MPa	2
Screw speed	RPM	75-100
Screw compression ratio	-	2.5:1.0 to 3.5:1.0

2.3.5 Shredding and second recycling

The printed boxes are shredded using an industrial RS30-450-22 shredder from UNTHA (Figure 2.5-a) fitted with a 15 mm screen, with the aim of recycling the material for another printing cycle. Figure 2.5-b shows a representative picture of the shredded material. Direct reuse of shredded chips for FGF manufacturing proved inconclusive in Mortier's work. The fragment's sharp angles, rough surface finish, and inconsistent size, caused clogging in the transport tube and hopper. Consequently, another step to pelletize the material is necessary to enable successful material reuse in the extruder (Mortier, 2022). The fragments are then shredded again with a Cumberland 6508 device and a 3/16 in screen prior to pelletization at 380 °C with a single-screw Brabender 203-5HP extruder. The pellets obtained are shown in Figure 2.5-c. They are used in another printing cycle using the same parameters as described in Table 2.2 of section 2.3, with an extrusion temperature of 380 °C for heat zone 5. The printed

boxes made of this twice recycled material are cut and machined, and samples are extracted for mechanical testing as detailed in Section 2.3.4.

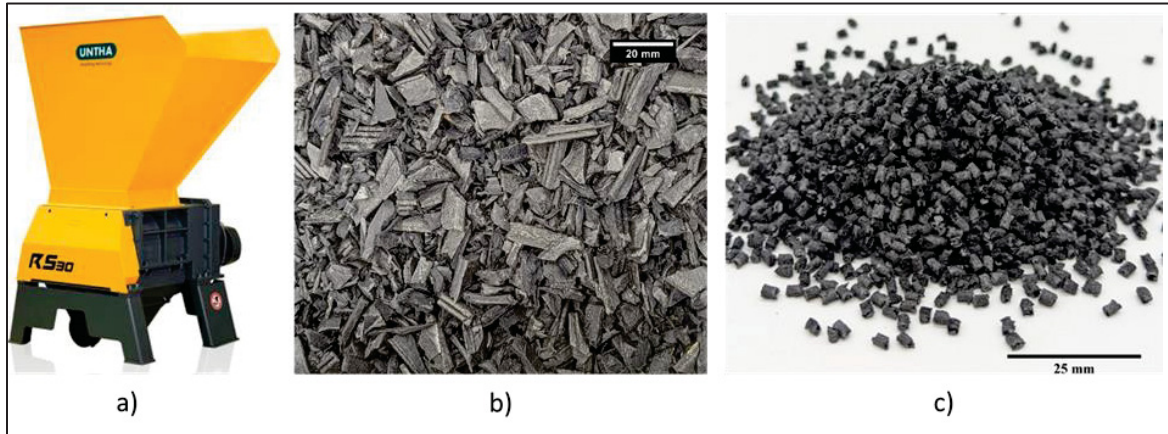


Figure 2.5 (a) Industrial shredder* (b) Representative fragments from shredded FGF boxes (c) CF/PEKK-PEEK pellets obtained from shredded FGF boxes fragments (2nd recycling)

* Taken from UNTHA shredding technology documentation (2020)

2.3.6 Micro-computed Tomography

Micro computed tomography (micro-CT) generates cross-sectional images of an object by measuring the attenuation of X-rays. These 2D projection images are then reconstructed using algorithms to allow 3D representation of the internal structure. Micro-CT is conducted using a ZEISS Xradia 520 X-ray microscope to determine the carbon fibre length in the PEKK-PEEK matrix. Samples and scanning parameters are given in Table 2.4. The voxel size corresponds to 1.25 μm and 3201 projections are acquired for each specimen.

Tableau 2.4 Micro computed tomography scanning parameters

Sample	Voltage (kV)	Power (W)
As-received CF/PEKK-PEEK recycled pellets (Fig.2.2)	50	4
Fragments from shredded FGF boxes (1 st shredding) (Fig. 2.5-b)	40	3
Recycled pellets obtained after second shredding + pelletization (2 nd recycling) (Fig. 2.5-c)	50	4

The scanning voltage and power are reduced for the fragment samples to enhance contrast. The data is processed using the *Open Fiber Segmentation* tool in *DragonFly* software to determine the fibre length. Approximately 57,000 to 60,000 fibres are measured for the as-received pellets and for the fragments obtained from shredded FGF boxes, while approximately 38,000 fibres are analysed for the twice-recycled pellets.

2.3.7 Compression Moulding

Panels are manufactured via compression moulding using a 70 tons hot press, from which tensile and flexural specimens are extracted to enable a comparative analysis of mechanical performance with FGF samples. Pellets are introduced in the mould cavity to manufacture plates measuring 305 mm x 305 mm x 3.2 mm. Three thermocouples are placed at different locations within the mould (middle, corner and edge) to monitor temperature variations during the consolidation cycle. The platens are heated to 385 °C at a rate of 10 °C/min under an applied pressure of 0.75 MPa. Once the processing temperature is reached, the pressure is increased to 1.0 MPa for a dwell of 30 minutes. This pressure is maintained during cooling at a rate of 10 °C/min until the temperature approaches 100 °C, at which point the panel is demoulded. A representative panel is illustrated in Figure 2.6. A total of four panels are manufactured, two

made of recycled CF/PEKK-PEEK pellets and two made of virgin CF/PEEK pellets. Samples are extracted from the panels for mechanical testing as explained in Section 2.3.4.

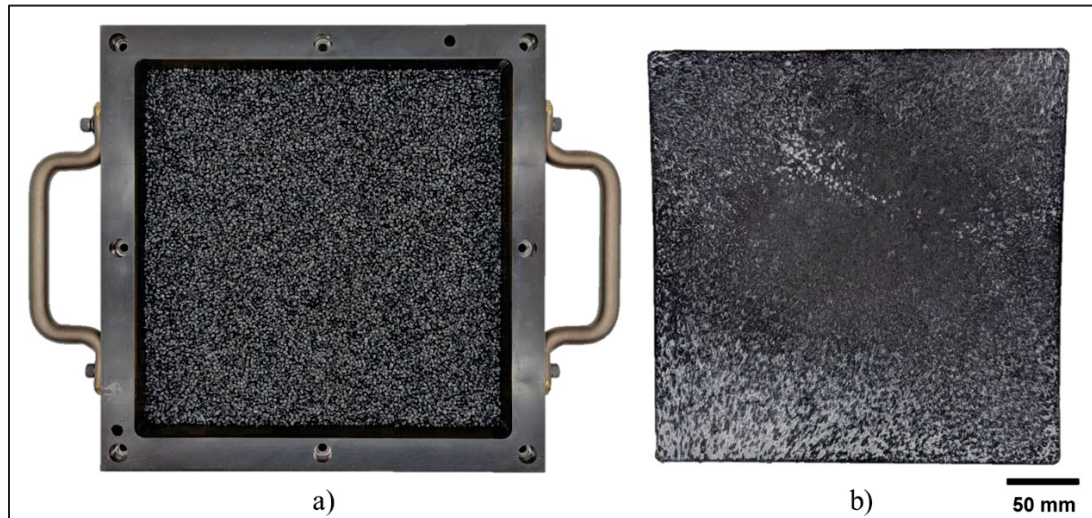


Figure 2.6 (a) Virgin CF/PEEK pellets introduced in mould cavity and (b) Representative compression-moulded panel

2.4 Results and Discussion

2.4.1 Thermal Stability

The degradation temperatures obtained by TGA for the recycled CF/PEKK-PEEK pellets are compared to those of the virgin CF/PEEK pellets and to the values from the literature (Table 2.5). The reported temperatures are calculated for a 5% mass loss in order to compare with the values from Zhang (Zhang, 2003).

Tableau 2.5 Experimental degradation temperatures in air and N₂. Comparison between the recycled CF/PEKK-PEEK pellets, virgin CF/PEEK pellets and literature findings

Material	<i>TGA in Air</i>	<i>TGA in N₂</i>
	<i>T_d</i> (°C) ¹	<i>T_d</i> (°C) ¹
Recycled Pellets (CF/PEKK-PEEK)	568	576
Virgin Pellets (CF/PEEK)	570	579
Neat PEEK (Zhang, 2018)	567	582
CF30-PEEK (Zhang, 2018)	561	573

¹ Corresponding to a mass loss of 5%

The degradation temperatures in air for both recycled and virgin pellets are lower than those obtained in N₂ which is consistent with findings from the literature. The experimental values are close to the range given by the literature.

Transition temperatures obtained by DSC are given in Table 2.6. They are taken from the DSC baseline scan, i.e., the first heating and cooling cycle (Evaluation 1) before aging, as explained in the methodology (see Section 2.2). The values sourced from the datasheet of KetaSpire KT-880 virgin pellets are also presented for comparison.

Tableau 2.6 Comparison between thermal transition temperatures obtained by DSC for the recycled CF/PEKK-PEEK pellets, virgin CF/PEEK pellets and values from the manufacturer datasheet for virgin pellets

Transition	Recycled Pellets (CF/PEKK-PEEK)	Virgin Pellets (CF/PEEK)	Virgin Pellets ¹ (CF/PEEK)
<i>T_g</i>	142.4 ± 0.8 °C	149.2 ± 0.4 °C	147 °C ²
<i>T_m</i>	344.0 ± 0.4 °C	345.0 ± 0.5 °C	343 °C ²
<i>T_c</i>	293.3 ± 0.5 °C	299.4 ± 0.6 °C	n/a

¹ From Syensqo datasheet

² ASTM D3418

The subsequent thermograms present the DSC heating and cooling curves of samples that underwent the cycles detailed in Section 2.2.

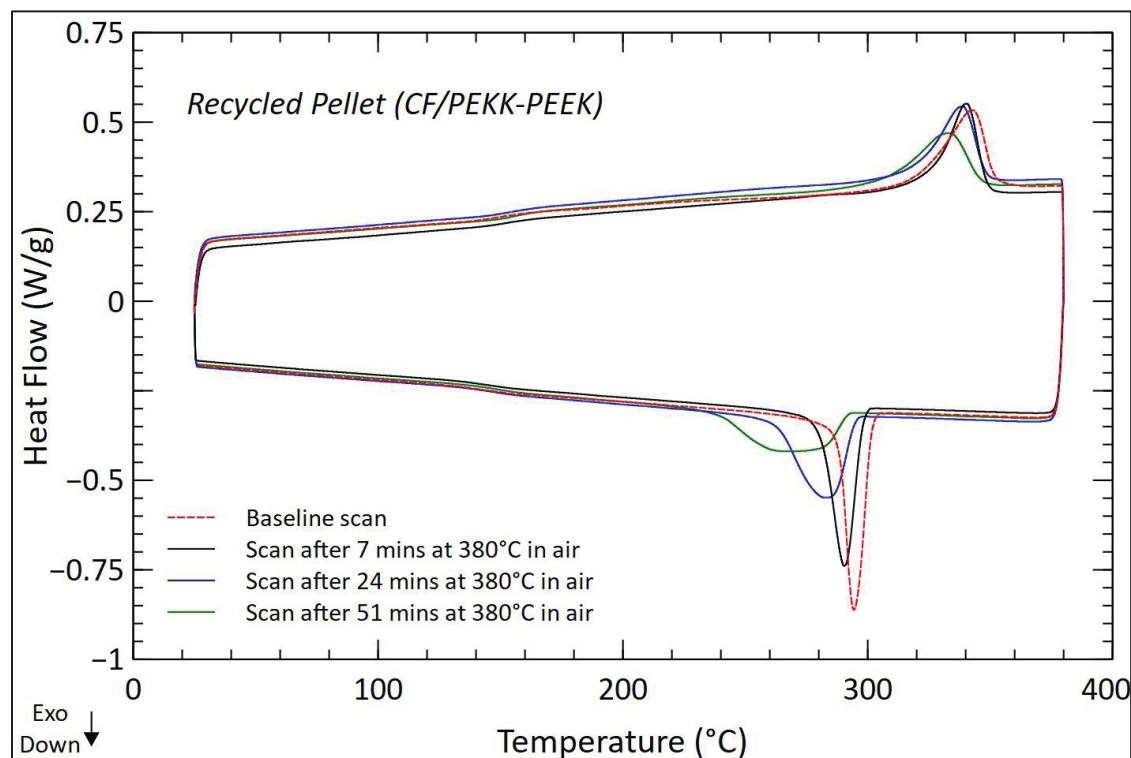


Figure 2.7 DSC heating and cooling curves for a recycled CF/PEKK-PEEK pellet that underwent the cycle of Figure 2.3 at 380 °C in air

Figure 2.7 presents the heating and cooling curves of a recycled CF/PEKK-PEEK pellet that underwent the cycle shown in Figure 2.3 with aging at 380 °C in air. A decrease in the melting temperature (from 342 °C to 333 °C) and a 17% decrease in the enthalpy of fusion after 51 minutes of aging at 380 °C in air is noted. In addition, degradation of PEEK and PEKK is assumed to take place and to intensify with longer exposure to air as a significant shift of 30 °C in the crystallization temperature and a decrease of 17% in the enthalpy of crystallization are obtained after the sample has completed the full aging cycle, relative to the baseline. These observations align with previous studies on PEEK (Avenet et al., 2021; Courvoisier et al., 2017), which claim that degradation occurs at low temperatures in air in the form of crosslinking reactions, resulting in a reduction in crystallinity.

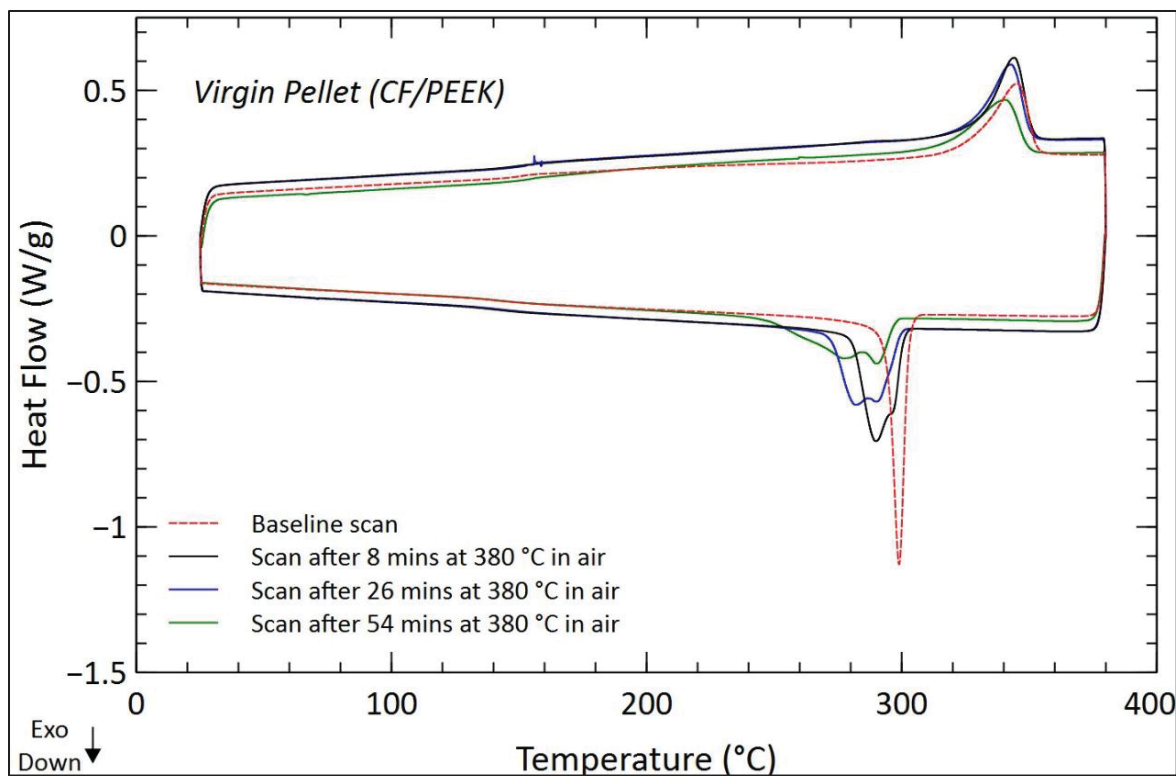


Figure 2.8 DSC heating and cooling curves for a virgin CF/PEEK pellet that underwent the cycle of Figure 2.3 at 380 °C in air

Figure 2.8 illustrates the thermogram of a virgin CF/PEEK pellet after undergoing the same cycle as the recycled CF/PEKK-PEEK pellet presented in Figure 2.7. The degradation is also indicated by the shift in the crystallization temperature and the decrease in the crystallization enthalpy as the peaks become progressively wider. However, the crystallization behaviour of the virgin pellets differs from that of the recycled pellets as the thermogram shows seemingly two crystallization peaks after aging, suggesting the presence of distinct crystalline structures. These two peaks only appear after aging of the CF/PEEK pellets, suggesting the distinct crystalline structures are the result of reactions occurring during aging at 380 °C. However, these two peaks are not visible in the thermogram of the recycled pellets (Figure 2.7). The matrix of the recycled pellets consists of a PEKK-PEEK blend, while the virgin pellets contain only PEEK. In PEKK-PEEK blends, the crystallization kinetics of PEEK may be hindered by

the presence of PEKK, with PEEK crystallizing up to three times faster than PEKK (Wang et al., 1997).

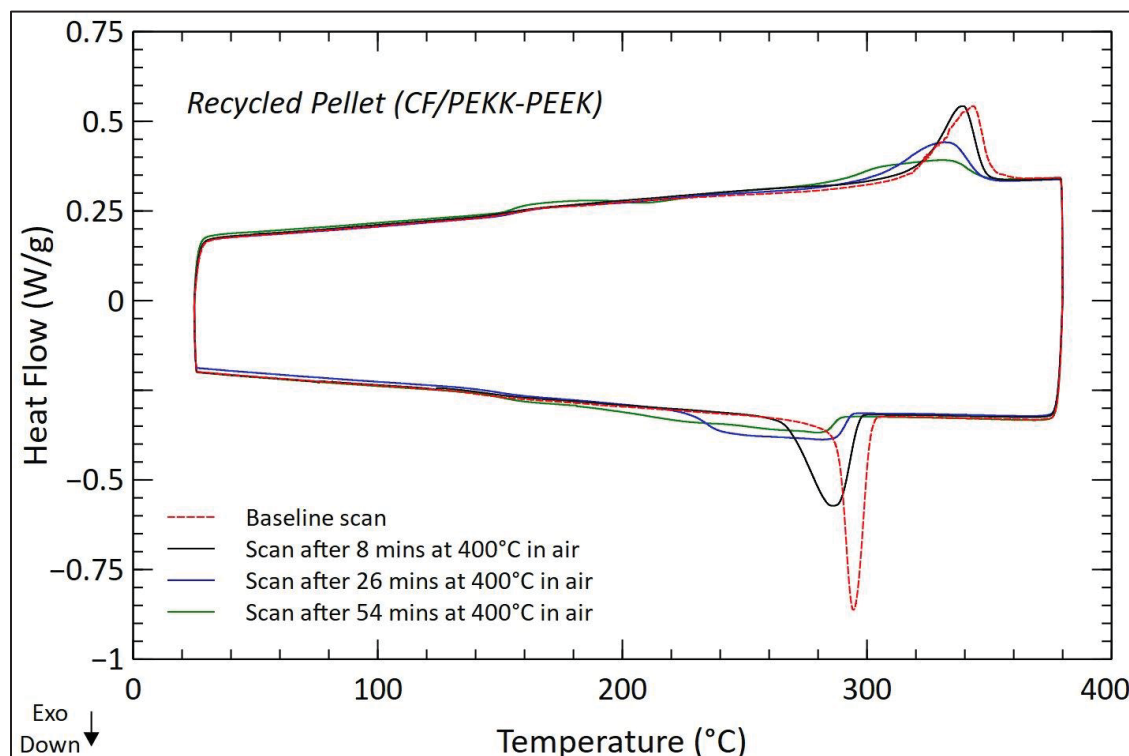


Figure 2.9 DSC heating and cooling curves for a recycled CF/PEKK-PEEK pellet that underwent the cycle of Figure 2.3 at 400 °C in air

Similar reasoning of Figure 2.7 applies to Figure 2.9, which shows the thermograms of the recycled CF/PEKK-PEEK pellets aged at the maximum temperature of 400 °C in air. The melting temperature shifted from 341 °C to 334 °C with a 41% decrease in the melting enthalpy after the sample went through the whole aging cycle. Also, the shift in the crystallization temperature is more pronounced than for the specimen aged at 380 °C (Figure 2.7). The shift in the crystallization temperature and the lower crystallinity and melting enthalpies point to a possible crosslinking reaction of the PEKK-PEEK polymer. Such a reaction is known to impede chain movement and reduce crystallinity.

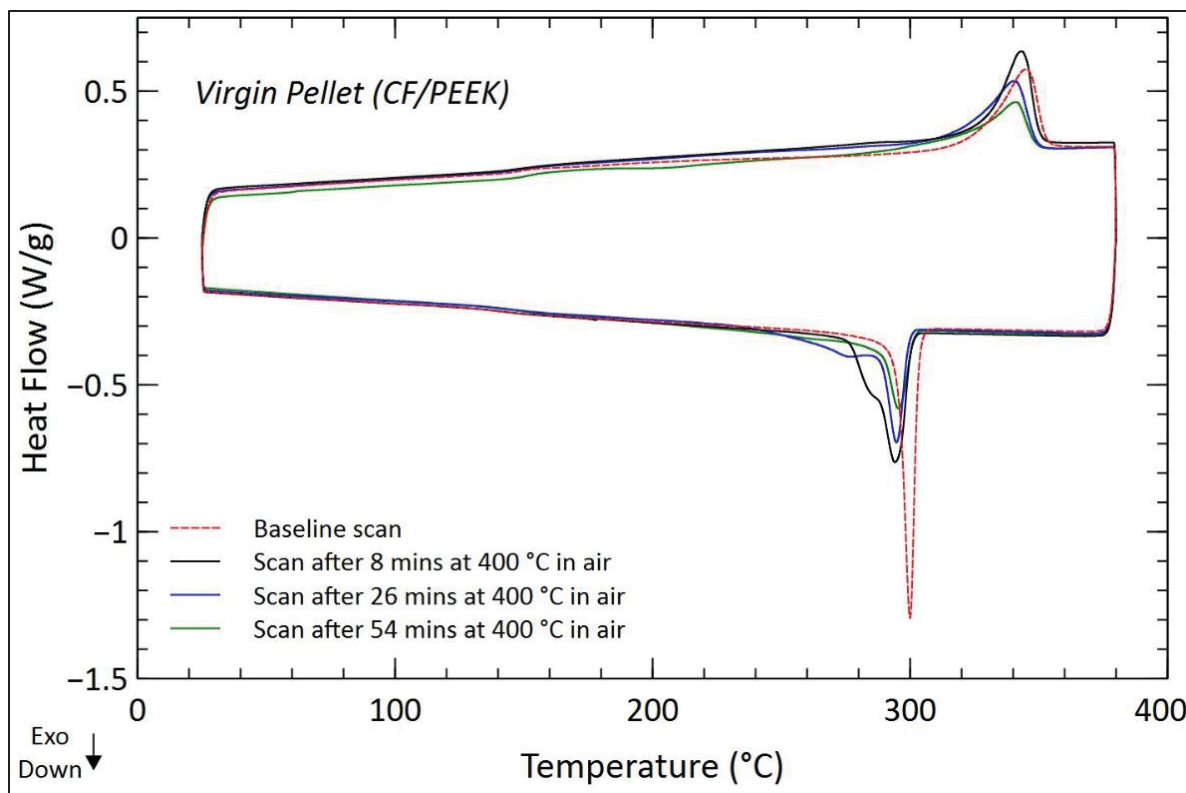


Figure 2.10 DSC heating and cooling curves for a virgin CF/PEEK pellet that underwent the cycle of Figure 2.3 at 400 °C in air

The virgin specimen aged at 400 °C in air displays the same behaviour seen during aging at 380 °C (Figure 2.8), with a reduction in both the enthalpy of fusion and the melting temperature, which decreases from 346 °C to 340 °C after the sample has gone through the entire aging cycle (Figure 2.10). The presence of two distinct crystalline phases is shown again. However, the shift in the second crystallization peak is more evident than that observed for aging at 380 °C (Figure 2.8). The progression of degradation is then indicated by the shift in the second crystallization peak, which becomes more pronounced after 26 minutes of aging and eventually absent after 54 minutes of aging.

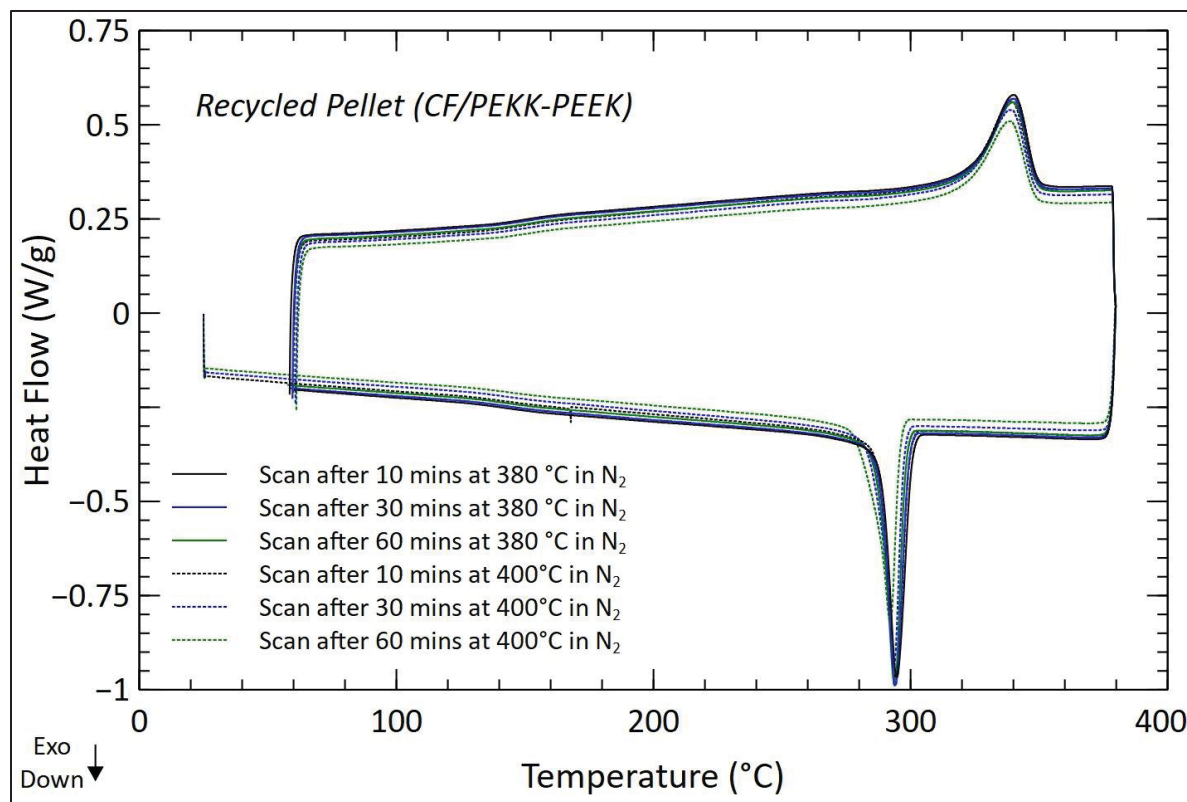


Figure 2.11 DSC heating and cooling curves for a recycled pellet that underwent the cycle of Figure 2.3 in N₂

The thermograms in Figure 2.11 shows no shift in the melting temperature for the recycled CF/PEKK-PEEK samples aged at 380 °C and 400 °C in N₂. This observation aligns with the results discussed by Day in his study on PEEK filaments, demonstrating that the melting temperature shows minimal decrease even after exposure at 420 °C in N₂ for 2 hours (Day et al., 1988). As illustrated in Figure 2.11, for specimens aged in N₂, there is no shift in the crystallization temperature at 380 °C, while a slight decrease of 2 °C is observed for specimens heated to 400 °C. This is consistent with the oxidative nature of the crosslinking as seen in Figure 2.7 to Figure 2.10.

Recalling the potential degradation of PEEK and PEKK during the FGF process (see Section 2.2.3), additional DSC tests are performed on samples extracted from printed boxes. The

samples extracted from the FGF boxes printed at 380 °C and 400 °C go through a single heating/cooling cycle to observe any changes in the crystallization peaks.

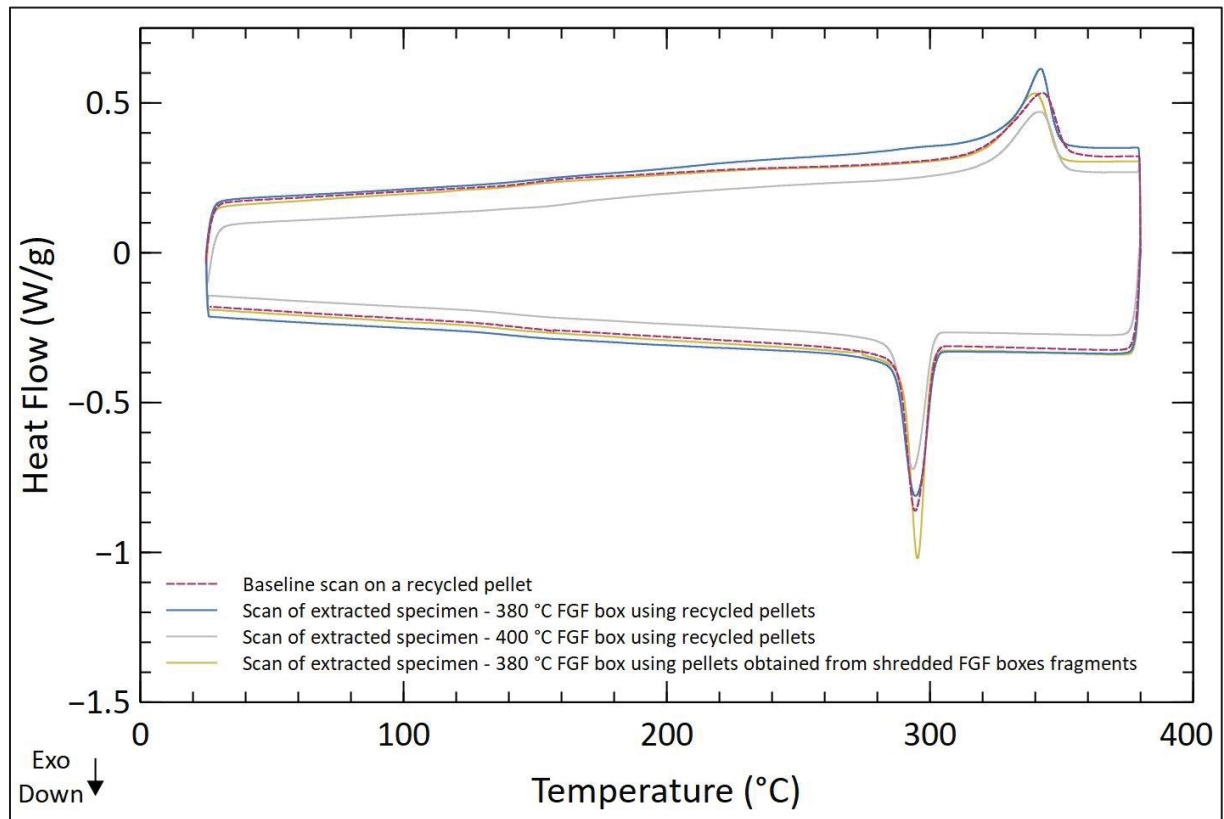


Figure 2.12 DSC heat up and cool down curves for samples extracted from FGF boxes printed using recycled CF/PEKK-PEEK pellets or pellets obtained from shredded FGF box fragments at 380 °C or 400 °C

Figure 2.12 presents the resulting thermograms and reveals no shift in the crystallization temperature, indicating that degradation does not occur at either temperature during FGF processing. Notably, the polymer exposure durations to 380 °C and 400 °C in the extruder head are considerably shorter than the isothermal durations shown in Figure 2.3 and Table 2.1. The results observed in Figure 2.12 also suggest that the concentration of oxygen within the extruder head is insufficient to accelerate the crosslinking of PEEK and PEKK. Under the

conditions mentioned, it can be assumed that the FGF is not influenced by the crosslinking degradation phenomenon previously noted.

2.4.2 Mechanical Properties

This section presents the mechanical properties of the specimens extracted from FGF-manufactured boxes, highlighting their comparative performance against injection-moulded and compression-moulded parts produced from the same pellets. The FGF specimens are evaluated in two orientations – 0° and 90° relative to the filament extrusion direction – allowing to understand the anisotropic characteristics in strength and stiffness. Tensile and flexural test results are shown graphically in Figure 2.13 and Figure 2.14, respectively. Results for samples manufactured with virgin pellets are also included. For comparison, the data for injection moulding using virgin CF/PEEK pellets are taken from Syensqo datasheets.

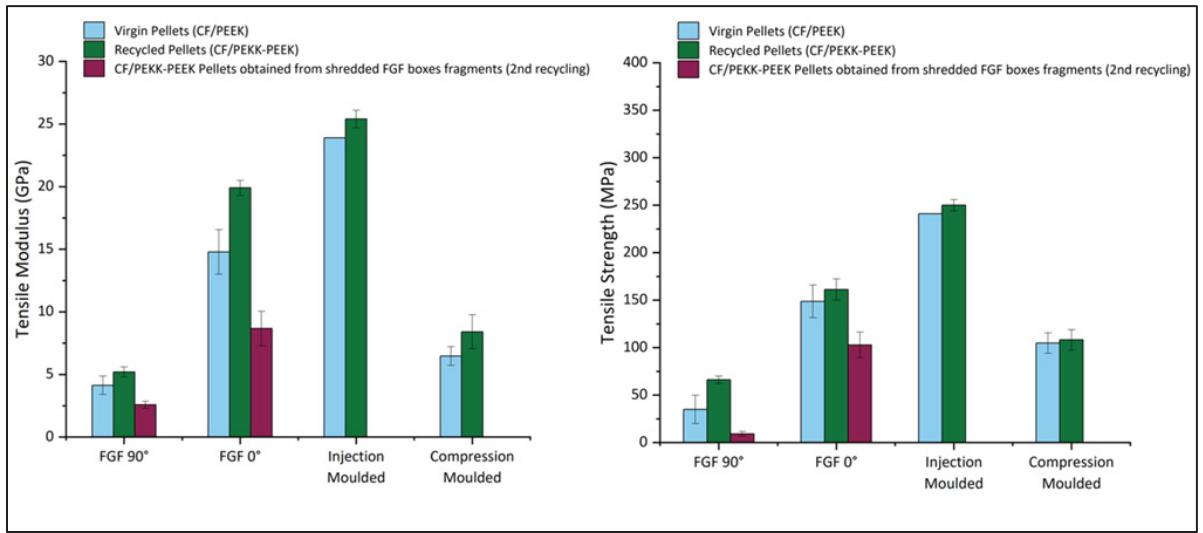


Figure 2.13 Tensile properties of samples extracted from the FGF boxes or manufactured by injection moulding or compression moulding

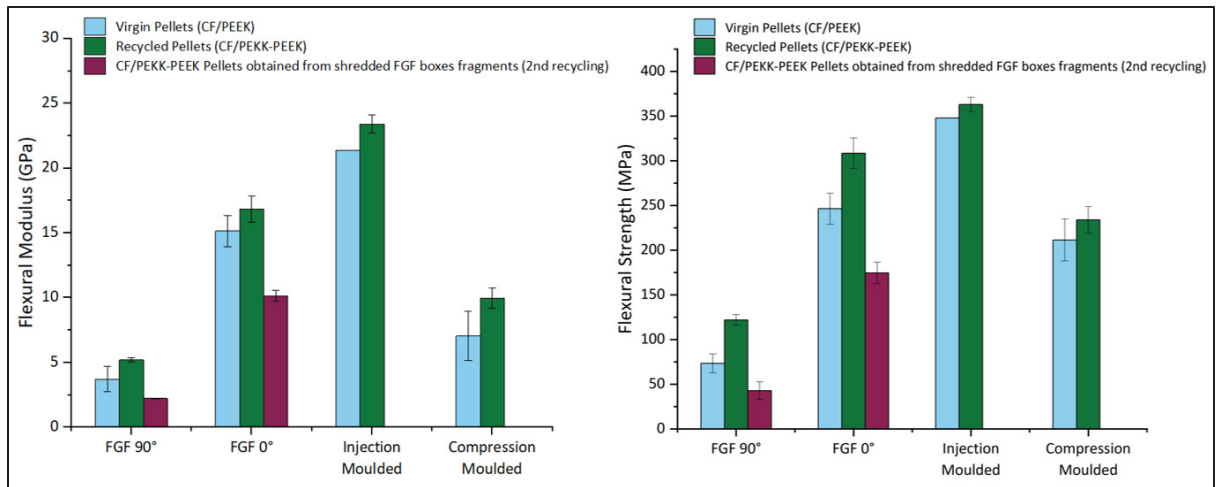


Figure 2.14 Flexural properties of samples extracted from the FGF boxes or manufactured by injection moulding or compression moulding

The tensile modulus and strength of FGF specimens made with recycled CF/PEKK-PEEK pellets are significantly higher in the 0° direction compared to the 90° direction, showing increases of 283% and 144%, respectively. For specimens made using virgin CF/PEEK pellets, these increases are 258% and 326%. A similar behaviour is observed for flexural properties. The lower properties in the 90° direction are often attributed to improper bonding between layers during printing. For the current case in which the feedstock is made of fibre reinforced polymer, the alignment of fibre in the extrudate direction may also explain the better mechanical properties in the 0° direction.

In the 0° orientation, FGF specimens made with recycled CF/PEKK-PEEK pellets achieve tensile and flexural stiffness values of 78% and 72% of the injection-moulded specimens, respectively. The corresponding values for FGF specimens made using virgin CF/PEEK pellets are similar. A comparable behaviour is observed for the tensile and flexural strengths.

The results for compression-moulded specimens are also presented in Figure 2.13 and Figure 2.14. The compression-moulded panels exhibit significant warpage upon demoulding which is a common issue observed with ROS strand-based compression-moulded parts (Collins, 2018).

Tensile dogbones (Type I) and flexural coupons (12.7 x 127 mm rectangles) extracted from the panels are still deemed appropriate for testing due to the relaxation of residual stresses during waterjet cutting. In terms of tensile stiffness and strength, the values of specimens made with recycled pellets reach 33% and 43% of those obtained in injection-moulded parts. The flexural values correspond to 43% and 89% of the injection-moulded parts, respectively. The samples made with virgin material follow the same trend. To the best of the authors' knowledge, the manufacturing of compression-moulded panels with pellets is not documented, leading to limited comparison. However, lower properties are expected for panels made with pellets instead of ROS strands, due to the shorter fibre length of pellets and the tendency for the pellet (and their fibres) to orient out-of-plane in the mould cavity, which contrasts with the typical in-plane orientation achieved by ROS strands. The available data for compression-moulded thermoplastic composite panels made with ROS CF/PEEK strands notably includes panels with a fibre length varying from 5 to 50 mm (Pattery et al., 2024). It is also noted that the mechanical properties obtained here for the compression-moulded panels fall in between those of the FGF-0° and FGF-90° samples. This suggests that the mechanical performance is dictated by fibre orientation with the compression-moulded panels presenting randomly-oriented fibres while the FGF-90° and FGF-0° samples mostly consist of fibre perpendicular, and parallel, to the loading direction, respectively.

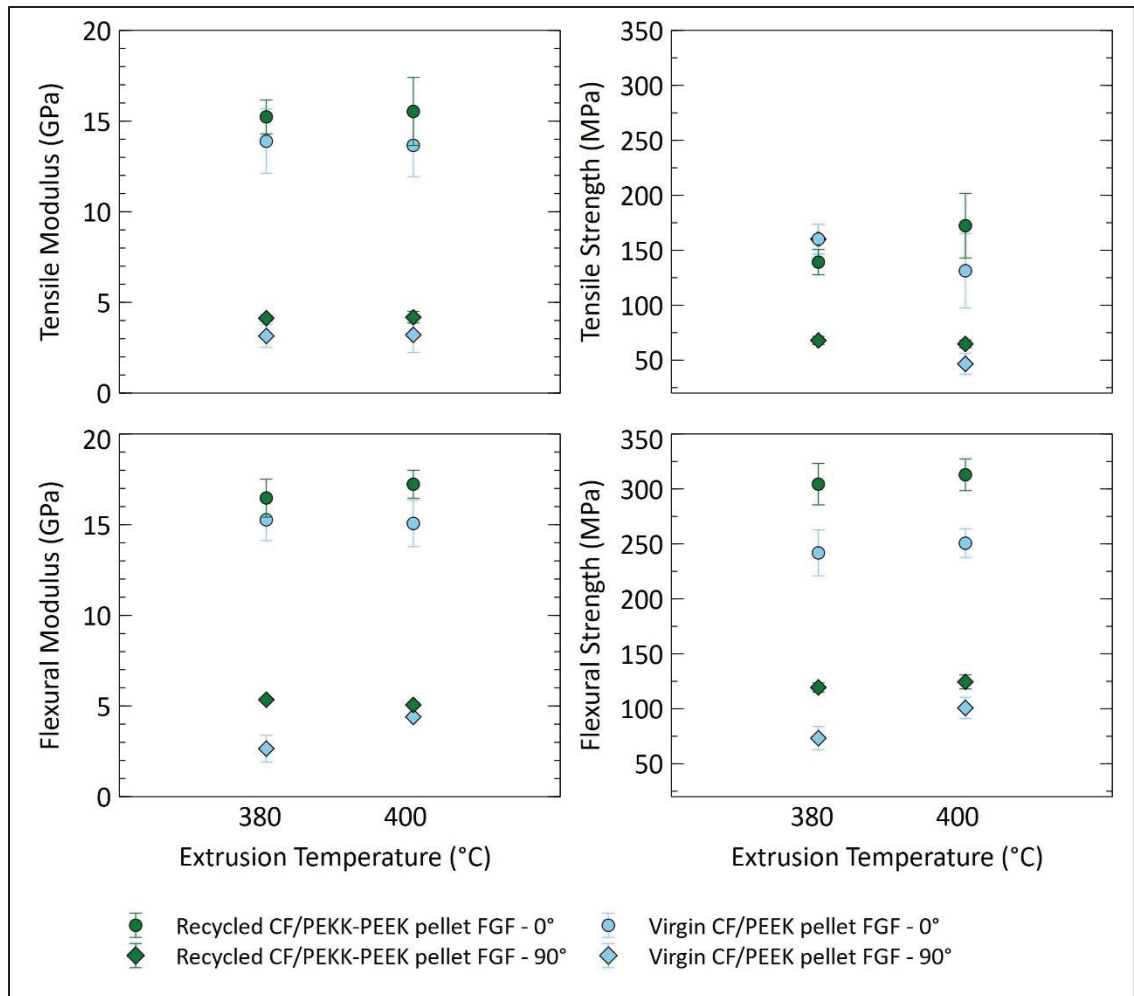


Figure 2.15 Mechanical performance of samples extracted from the FGF boxes relative to extrusion temperature (Heat Zone 5)

Figure 2.15 illustrates the evolution of mechanical properties in relation to the FGF extrusion temperature (380 °C or 400 °C) and the specimen orientation (0° or 90°). The results indicate that stiffness and strength, in both tension and flexion, exhibit minimal variability with changes in extrusion temperature. Given the absence of degradation during the FGF process as previously discussed, these findings suggest that printing within the 380 °C to 400 °C range does not significantly affect the mechanical properties. Future research should investigate how variations in viscosity might influence the ability to form parts with more complex geometries.

Table 2.7 summarizes the mechanical properties of FGF-manufactured specimens reported in the existing literature.

Tableau 2.7 Summary of tensile properties for large and small scale FGF specimens

Author	Material	Extrusion Temperature (°C)	Nozzle Size (mm)	Tensile Stiffness (GPa)	Tensile Strength (MPa)
Present work	30%wt. CF/PEKK-PEEK	380	9	19.9 ¹	161.2 ¹
Hu et al.	20%wt. CF/PEEK	390	3	16 ²	180 ²
	30%wt. CF/PEEK	390		23.0	190.5
Philip	PEEK 5600G	390	4	3.60	84.9
Tseng et al.	PEEK 90G	390	0.3	3.83	94

¹ 0° orientation from Figure 2.13

² Approximation from graph in Hu et al. (2024)

The tensile stiffness and strength values of FGF specimens made with recycled CF/PEKK-PEEK pellets are comparable to those of specimens made with virgin CF/PEEK material reported by Hu *et al* (Hu et al., 2024). This suggests that using recycled pellets is a promising alternative as a recycling route for manufacturing non-critical structural parts.

Figure 2.13 and Figure 2.14 also illustrate the properties of samples extracted from FGF boxes printed using twice-recycled pellets, i.e., obtained from shredded fragments (see Section 2.3.5). A comparison of the tensile and flexural results reveals that the second recycling cycle deteriorates the mechanical properties of the material, whether considering stiffness or strength and tensile or flexural properties. An explanation may reside in the shredding and pelletizing of the printed boxes causing polymer chain scission. As mentioned above, in order to investigate the effect of a second recycling, the printed boxes are shredded using an industrial shredder. The fragments are then shredded again using a smaller shredder to further reduce their size. And finally, the small fragments are extruded, pelletized and 3D printed by FGF

thus subjected to shear stresses. All these steps are likely to cause polymer chain scission. A lower polymer molecular weight due to chain scission may be directly responsible for lower stiffness and strength. In addition, chain scission may lead to a reduced polymer melt viscosity. This assumption of a lower melt viscosity is supported by visual observations made during the printing process. When printing using the twice-recycled CF/PEKK-PEEK pellets, a decrease in the melt viscosity is observed, despite using the same printing parameters. Figure 2.16 shows an example of a FGF box printed using those twice-recycled pellets. Over-extrusion is visible.



Figure 2.16 FGF box printed using parameters of Table 2.2 with the twice-recycled pellets (pellets obtained from shredded printed boxes)

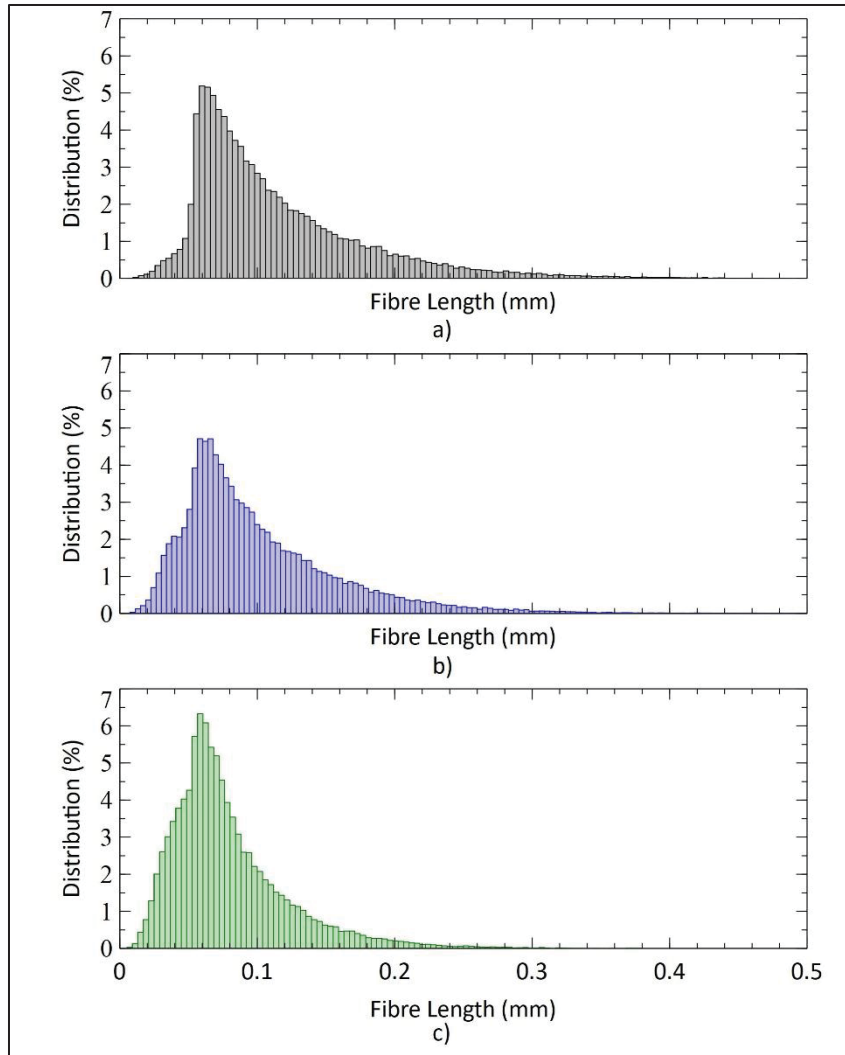


Figure 2.17 Fibre length distribution of (a) Recycled CF/PEKK-PEEK pellets (b) Recycled pellets after first shredding and (c) Recycled pellets after second shredding and pelletization

It is assumed that the shredding and pelletizing processes may also reduce the fibre length of the pellets, which may be a cause for lower mechanical properties of the twice-recycled pellets. Therefore, micro-CT is used to measure the fibre length in the recycled and twice-recycled CF/PEKK-PEEK pellets. As shown in Figure 2.17, the fibre length decreases after the first industrial shredding and decreases again after the second shredding and pelletization.

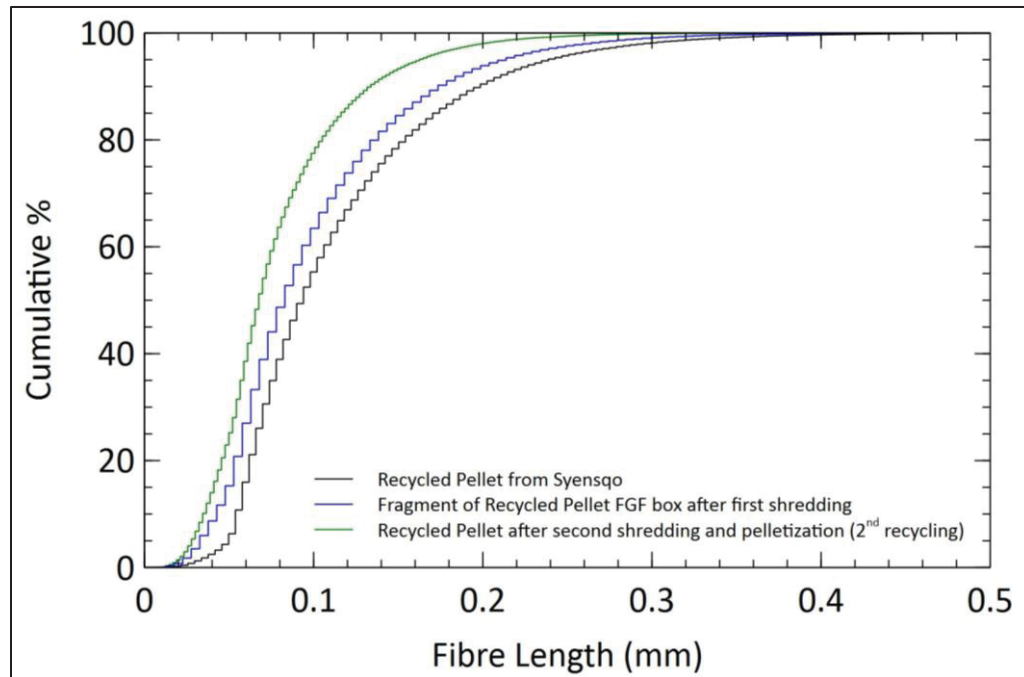


Figure 2.18 Cumulative fibre length distribution across shredding stages

Figure 2.18 illustrates the cumulative fibre length distribution across shredding stages and after pelletization. It indicates that the second shredding and the pelletization (green curve) result in a larger proportion of shorter fibre compared to the fragments obtained from FGF boxes that are only shredded once (blue curve). The progressive shift of the curves suggests that repeated recycling leads to a reduction in average fibre length. High shear forces within the extruder, either during the pelletization or the FGF process, are likely responsible for breaking fibres during the extrusion process, in addition to fibre being broken during shredding (Korey et al., 2023).

2.4.3 Microscopy

As stated above, the difference in the mechanical properties of the FGF-0° and FGF-90° samples may be partly due to the carbon fibre of the composite being aligned in the filament

direction during the extrusion process. This hypothesis is verified using SEM imaging. Figure 2.19 illustrates the surfaces observed by microscopy in both 0° and 90° directions.

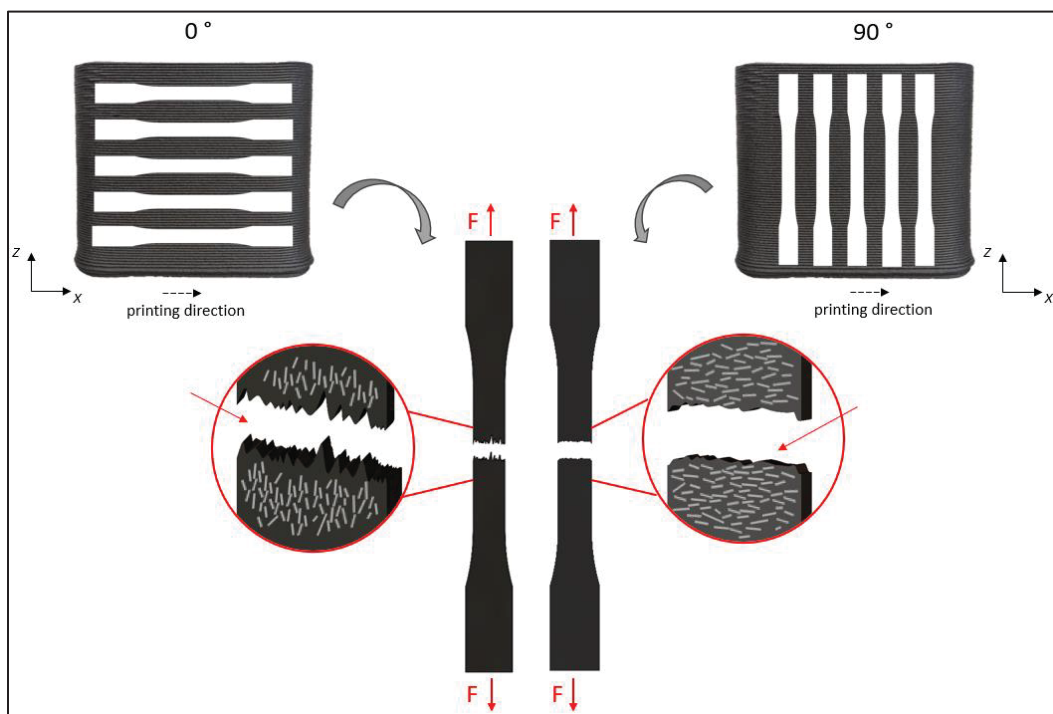


Figure 2.19 Schematic of the tensile 0° and 90° fracture surfaces observed by SEM

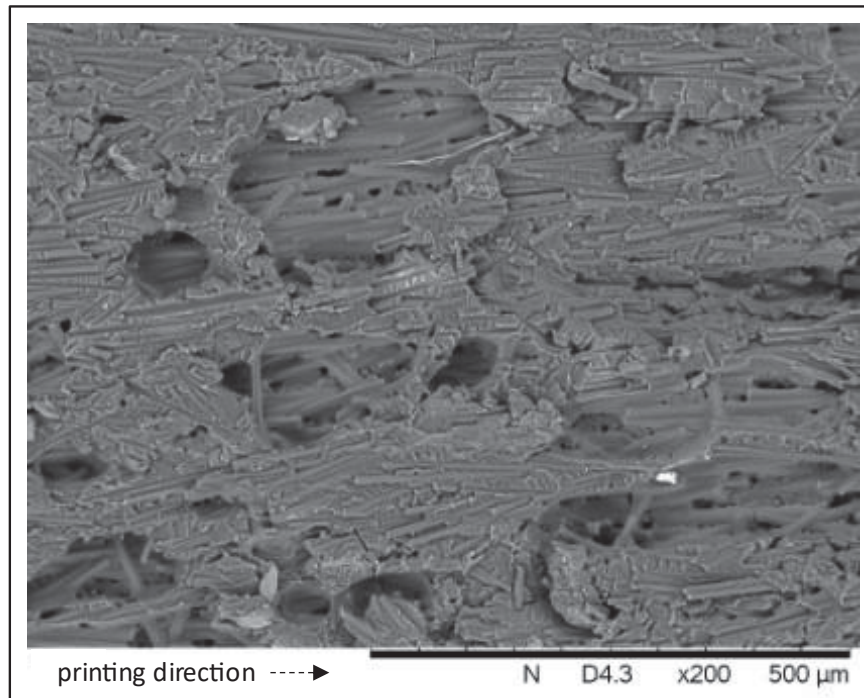


Figure 2.20 SEM imaging of a fractured 90° tensile sample extracted from a box printed at 380 °C with recycled CF/PEKK-PEEK pellets

Figure 2.20 shows the fracture surface of a 90° tensile sample from a box printed at 380 °C using the recycled CF/PEKK-PEEK pellets. Carbon fibres and imprints left by them are clearly visible on the figure. A clear preferential fibre orientation (running horizontally on the figure) is visible. Such a preferential fibre orientation may explain, at least partially, the lower mechanical properties obtained with the 90° samples. Another reason for the anisotropy may be incomplete healing of the interface between two adjacent layers, which may be due to the printing parameters not being optimized.

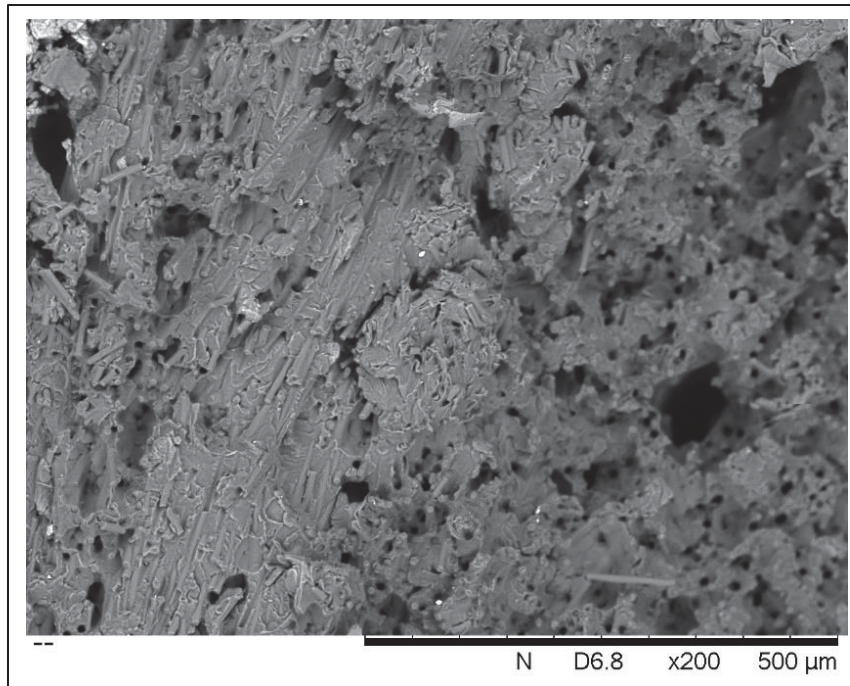


Figure 2.21 SEM imaging of a fractured 0° sample under tensile loading extracted from a box printed at 380 °C with recycled CF/PEKK-PEEK pellets

Figure 2.21 shows the fracture surface of a 0° sample. The fibres appear to have a consistent alignment in the same direction as the force applied during the tensile test, which corresponds to the extrusion direction.

2.5 Conclusions

This study demonstrates the feasibility of recycling thermoplastic composite TET waste into high-performance CF/PEKK-PEEK pellets suitable for use in the FGF process. By adding neat PEEK to the CF/PEKK TET waste, the resulting pellets exhibit good printability, making them viable feedstock for large-scale additive manufacturing.

Thermal analysis revealed that, while oxidative degradation of PEEK and PEKK occurs during long exposure to typical processing temperature conditions, no significant degradation is observed in specimens manufactured via FGF. The mechanical properties of parts printed from

recycled pellets showed anisotropy typical of extrusion-based processes, with stiffness and strength reduction for the samples tested perpendicular to the filament direction. A second recycling cycle led to a notable reduction in material performance, attributed to chain scission and reduction in fibre length after shredding and pelletization.

These findings suggest that the FGF process offers a sustainable and practical approach to repurposing manufacturing waste, with applications in tooling and prototyping. Future work should explore methods to mitigate degradation during multiple recycling cycles.

2.6 Acknowledgements

The authors would like to thank Joël Grignon, Anthony Remington and Serge Plamondon for their technical assistance. This study was made possible with the financial support provided by the Marcelle Gauvreau Research Chair on Environmentally-Friendly Composite Materials, MITACS (IT35457) and Syensqo (previously part of Solvay group).

CHAPITRE 3

DIFFICULTÉS RENCONTRÉES, LIMITATIONS DU PROCÉDÉ FGF ET FABRICATION D'UN DÉMONSTRATEUR DE MOULE

Ce chapitre décrit les difficultés rencontrées lors de l'impression des boîtes FGF et énonce les limitations du procédé. Il se conclue par la présentation de l'impression d'un moule pour la fabrication d'un démonstrateur.

3.1 Difficultés rencontrées en cours d'impression et limitations du procédé FGF

Une première difficulté rencontrée est la mauvaise adhésion entre la première couche de matière et la surface en bois du lit d'impression. Lors des premières tentatives, la préparation de la surface incluait la vaporisation d'adhésif sur le panneau de bois suivi du collage d'une feuille de papier absorbant. Cependant, ces étapes n'étaient pas suffisantes pour permettre une bonne adhésion de la première couche sur la surface. Le problème a été résolu grâce à l'application d'une feuille de préimprégné CF/PEKK, collée sur le panneau de bois grâce à la vaporisation de ce même adhésif.

Suite à une impression, il faut purger le circuit d'alimentation du robot afin de déloger le polymère qui est en place et nettoyer les conduits pour une prochaine impression. En raison de la viscosité élevée du polymère, cette purge doit se faire immédiatement après la fin de l'impression afin d'éviter toute accumulation à l'intérieur de la tête d'extrusion et de la buse. Le capuchon de la trémie est dévissé et le matériau de purge est directement ajouté. Le Dalphram 027 d'Airtech, spécialement conçu pour les hautes températures, ne brûle pas, ne se liquéfie pas et possède une viscosité adaptée au nettoyage des composants. Une fois la majeure partie du composite éliminée, un grade standard de HDPE peut être utilisé à plus basse température pour compléter la purge. Enfin, il est recommandé de procéder à une pyrolyse des buses lors du changement de matériau, afin d'éliminer tout résidu et éviter la contamination. Par ailleurs, la purge requiert une importante quantité de matériau, ce qui engendre un coût élevé lié à la perte de PEEK/PEKK entre les impressions. Une bonne planification des

impressions minimise le gaspillage de matériau, en particulier pour ce projet où la quantité de matériau disponible est limitée.

En rappelant la potentielle dégradation à des températures correspondant aux plages d'impression, une série de boîtes est imprimée en ayant l'objectif de produire trois boîtes dont la température de la buse correspond à 380°, 370° et 360°C respectivement. En imprimant à une température d'environ 370 °C ou plus basse, la méthodologie devient particulièrement critique. La baisse de température entraîne une augmentation excessive de la viscosité du matériau à l'état fondu, ce qui génère une pression accrue dans la tête d'extrusion. En effet, si l'impression est interrompue, le matériau se solidifie rapidement et s'accumule à l'intérieur de la buse, provoquant une hausse de pression et l'éclatement du fusible de sécurité. En résumé, imprimer avec du PEEK-PEKK (ou tout autre polymère de la même famille) à une température de 370 °C ou moins pousse l'équipement à sa limite, ce qui compromet la poursuite de l'impression sans risque d'endommager le robot.

3.2 Fabrication de la réplique d'un moule par le procédé FGF

Syensqo fabrique des raidisseurs en forme d'oméga en moulage en compression, utilisés à des fins de démonstration. Leur demande est de répliquer la partie mâle du moule de ce raidisseur avec les granules recyclés et à l'aide du procédé FGF dans l'éventualité où la fabrication des pièces serait faite en autoclave. Pour ce faire, des impressions sont réalisées pour deux géométries différentes – la première (Figure 3.1-a), un seul cordon suivant la forme du raidisseur et – la deuxième (Figure 3.1-b), un seul cordon aussi, mais intègre l'ajout de raidisseurs au centre afin de contrer la déformation. Seulement deux impressions sont exécutées en raison d'une quantité de granules recyclés CF/PEKK-PEEK limitée. Les paramètres d'impression utilisés sont les mêmes pour les deux géométries et sont fournis dans le Tableau 3.1.



Figure 3.1 Moule pour la fabrication d'un raidisseur en forme d'oméga (a) 1^{ère} configuration et (b) 2^e configuration

Tableau 3.1 Paramètres d'impression pour les démonstrateurs

Matériau	Granules recyclés CF/PEKK-PEEK
Température de séchage des granules / Durée	120 °C / 5 heures
Température d'extrusion (Zone 1 à 5)	360/365/370/375/380 °C
Diamètre de la buse	12 mm (plat)
Hauteur des couches	3,5 mm
Temps de dépose d'une couche	1 minute

La Figure 3.2 et le Tableau 3.1 résument les défauts d'impression relevés pour les deux concepts. Un décollement des couches est observé lors du refroidissement ce qui pointe vers de mauvais paramètres vitesse-refroidissement.

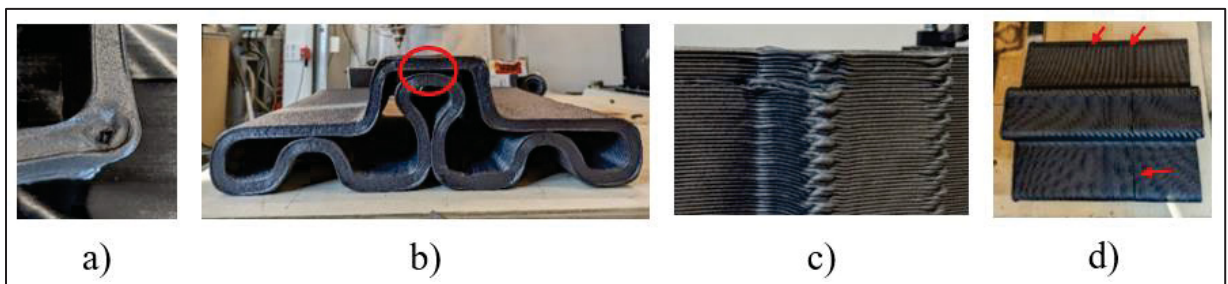


Figure 3.2 Défauts d'impression des raidisseurs

Tableau 3.2 Défauts d'impression des raidisseurs et pistes de solutions

	Description	Explication	Pistes de solution
a)	Manque de matière dû à une poche d'air	• Mauvais paramètres vitesse-refroidissement • Obstruction de la buse	• Impression cordon simple buse de 12mm et augmenter la vitesse • Aggrandir les rayons
b)	Déplacement de la pièce Décalage des couches	• Tension dans la pièce	• Chauffer le lit d'impression (60 °C – 100 °C) et imprimer avec une feuille de pré-imprégné ou flocons, fragments déchiquetés
c)	Extrusion non-uniforme Présence de boursoufflures alors que le matériau a tendance à « s'effondrer » pour les rayons	• Mauvaise circulation d'air : accumulation de chaleur au dépôt de matière • Viscosité du matériau trop basse • Obstruction de la buse • Débit de matière trop élevé	• Améliorer le flux d'air : impression à 45° • Contrôler accélération /décélération de la machine pour les rayons • Aggrandir les rayons • Diminuer le débit de matière
d)	Décollement des couches lors du refroidissement	• Mauvais paramètres vitesse-refroidissement	• Laisser la pièce sur le lit d'impression lors du refroidissement • Ajuster la vitesse

Plusieurs défis sont rencontrés, notamment le décollement de la surface d'impression, causé par la tension induite dans la pièce lors du parcours de la buse. En effet, la structure est imprimée verticalement engendrant un moment à la base de la structure. Le résultat est donc une erreur cumulative au niveau du patron d'impression puisqu'à chaque couche, il y avait un petit décalage de la position de la buse. D'autres approches doivent être envisagées pour les prochaines itérations. En effet, imprimer le moule à 45° permettrait une meilleure circulation d'air avec un impact sur le refroidissement des couches.

CONCLUSION

Ce mémoire répond à l'objectif principal de cette recherche qui consiste à démontrer le potentiel de valorisation des chutes de production TET de préimprégné fibres de carbone/PEKK. En effet, au lieu d'être expédiées vers des sites d'enfouissement, les chutes sont plutôt converties en granules permettant leur utilisation pour le procédé de fabrication additive par dépôt de granules fondus à grande échelle.

Une étude sur la stabilité thermique des polymères PEEK et PEKK est menée. La dégradation du PEEK et du PEKK en conditions oxydatives telle que rapportée dans la littérature et son impact sur la viscosité des polymères, motivent l'étude d'une éventuelle dégradation similaire durant le procédé FGF. Des granules sont vieillis pour des durées variables en air ou en azote (N_2) puis caractérisés pour déceler la dégradation, mise en évidence par une diminution de la température de cristallisation et de l'enthalpie de cristallisation. Cela suggère que le taux d'oxygène à l'intérieur de la tête d'extrusion est suffisamment faible et que le temps d'exposition à l'oxygène est suffisamment court pour éviter la dégradation durant le procédé FGF.

La fabrication additive par dépôt de granules fondus est proposée comme solution innovante pour recycler les chutes de production TET converties en granules. Des boîtes sont imprimées à l'aide du robot extrudeur six axes de la compagnie CEAD group. Les températures maximales atteintes durant l'impression sont de 380 °C et 400 °C. Les boîtes sont imprimées avec des granules CF/PEEK vierges et des granules CF/PEKK-PEEK recyclés.

Les performances mécaniques des pièces FGF sont évaluées. Des spécimens sont extraits des boîtes FGF pour être testés conformément aux normes ASTM D638 et D790 pour les essais de traction et de flexion en trois points. Le comportement anisotrope typique pour des pièces fabriquées par extrusion de matière, est observé pour les pièces produites par FGF. Il est constaté que la performance des spécimens fabriqués avec des granules recyclés est

comparable à celle obtenue avec les granules vierges. Les granules vierges sont constitués uniquement de PEEK, tandis que les granules recyclés sont un mélange de PEKK et de PEEK. De plus, le procédé de fabrication des granules CF/PEKK-PEEK recyclés demeure inconnu.

L'impact du déchiquetage des pièces FGF et d'un deuxième recyclage sur les propriétés mécaniques est évalué. Les étapes de déchiquetage et l'extrusion de granules à partir de ces fragments se traduisent par une détérioration des propriétés mécaniques des pièces FGF. L'alignement des fibres des spécimens FGF orientés dans la direction d'extrusion (0°) confère de meilleures propriétés mécaniques que celles des spécimens extraits de plaques moulées par compression, où les fibres présentent une distribution aléatoire.

Un moule destiné à la fabrication d'un raidisseur est imprimé par FGF. Deux géométries de moule sont imprimées par FGF avec les granules recyclés. Des pistes de solution sont ensuite proposées afin de remédier aux défauts d'impression observés sur les pièces produites.

En conclusion, cette méthode innovante de recyclage de chutes de production de composites thermoplastique grâce à la FGF semble viable notamment pour la fabrication d'outils et de moules. L'optimisation des paramètres d'impression pour des géométries plus complexes constitue une voie à explorer, tout comme l'évaluation de l'impact de cycles multiples de recyclage sur les propriétés mécaniques.

ANNEXE I

FICHES TECHNIQUES DES MATÉRIAUX

TECHNICAL DATA SHEET

APC (PEKK-FC)

PEKK-FC THERMOPLASTIC POLYMER PREPREG

APC (PEKK-FC)

Solvay's APC (PEKK-FC) composites consist of a thermoplastic matrix of poly (ether-ketone-ketone) commonly referred to as PEKK-FC polymer with aligned, continuous unidirectional fiber reinforcement. The tapes are fully impregnated with a tailored fiber-matrix interface for optimal performance. Solvay also supplies custom laminates made from the tapes.

The polymer is semi-crystalline with a glass transition temperature of 318°F (159°C). APC (PEKK-FC) composites possess outstanding flame, smoke, and toxicity performance. They also have high toughness and damage tolerance. Laminates and parts can be fabricated from APC (PEKK-FC) using a wide range of techniques including autoclave and press molding.

Typical applications for Solvay's APC (PEKK-FC) include aircraft structure, space components, and other transportation & structural engineering components.

Features and Benefits

- Semi-crystalline, thermoplastic matrix
- Fully impregnated, unidirectional tape
- High toughness and damage tolerance
- Structural properties
- Tg of 318°F (159°C)
- Low moisture uptake (<0.3 % by wt.¹)
- Manufacture parts using affordable non-autoclave processes
- Outstanding FST² and OSU³ heat release properties
- Good resistance to a wide range of fluid environments
- Indefinite shelf life at room temperature
- Recyclable

1 Equilibrium, 85% Relative Humidity, 160°F (71°C)

2 FST: Flame, Smoke, and Toxicity

3 OSU: Ohio State University

RESIN CHARACTERISTICS

Table 1 | Nominal Neat Resin Properties of APC (PEKK-FC)

Property	Result
DMA Tg dry, °F (°C)	318 (159)
Density, pcf (g/cc)	81.8 (1.31) (%crystalline = 30%) 79.9(1.28) (%crystalline = 0%)
Melting Temperature, Tm, °F (°C)	639 (337)
Tensile Strength at 75°F (24°C) ksi (MPa)	14.8 (102)
Tensile Modulus at 75°F (24°C) Msi (GPa)	0.65 (4.5)
Tensile Elongation at 75°F (24°C) %	4
Thermal Heat of Fusion With 100% Crystalline	

APC (PEKK-FC) THERMOPLASTIC POLYMER PREPREG



TECHNICAL DATA SHEET
APC (PEKK-FC)
 PEKK-FC THERMOPLASTIC POLYMER PREPREG

After cooling 35.5°F/min (20°C/min)	14.1 (130)
kcal/lb (J/g)	4.21 (38.8)

Flammability Properties

Heat Release Rate (OSU, Peak/Total) kW/m ² , kW-min/m ²	< 65, < 65
--	------------

Flammability Rating, UL-94	V-0
----------------------------	-----

Limiting Oxygen Index	40
-----------------------	----

PREPREG CHARACTERISTICS

Table 2 | Product Availability and Nominal Physical Properties of APC (PEKK-FC)

Property		
Form	12 inch (30.5 cm) Unidirectional Tape	
Fiber	AS4D 12K	S2 Glass
Resin Content, wt. %	34	30
Areal Weight, psf (gsm)	0.030 (145)	0.039 (190)
CPT, in (mm)	0.0055 (0.140)	0.0054 (0.137)

Table 3 | Composite Thermal Properties at RT, 75°F (24°C)

Property	Result
Melting Temperature, T _m ¹	639°F (337°C)
Glass Transition Temperature, T _g	318°F (159°C)
Crystallization Temperature, T _c ²	534°F (279°C)

¹ Determined by DSC.

² Cooling Rate: 18°F/min (10°C/min)

Table 4 | Composite Flammability Properties at RT, 75°F (24°C)

Property	Result
Vertical Burn Drip time sec	No Drip
Vertical Burn Extinguishing time sec	0
OSU heat release peak kW/m ²	< 10
OSU heat release total kW-min/m ²	< 10
NBS smoke density @ 4 minutes D _s	< 10

TECHNICAL DATA SHEET
APC (PEKK-FC)
 PEKK-FC THERMOPLASTIC POLYMER PREPREG

PROPERTIES

Table 5 | Mechanical Properties: High Strength (>650 ksi/ 4480 MPa) Standard Modulus (33 Msi/ 228 GPa) Carbon Fiber Reinforced Unidirectional Tape

Property	Test Condition	Result
0° Tensile Strength ksi (MPa)	-67°F (-55°C) 75°F (24°C)	372 (2560) 357 (2460)
0° Tensile Modulus Msi (GPa)	-67°F (-55°C) 75°F (24°C)	20.4 (141) 20.1 (139)
90° Tensile Strength ksi (MPa)	75°F (24°C) 250°F (121°C)/ wet	8.9 (61) 6.8 (47)
90° Tensile Modulus Msi (GPa)	75°F (24°C) 250°F (121°C)/ wet	1.5 (10.3) 1.2 (8.2)
0° Compression Strength ksi (MPa)	75°F (24°C) 250°F (121°C) 250°F (121°C)/ wet	217 (1490) 187 (1290) 163 (1130)
0° Compression Modulus Msi (GPa)	75°F (24°C) 250°F (121°C) 250°F (121°C)/ wet	18.4 (127) 18.5 (128) 18.9 (130)
0° Compression Strength ksi (MPa)	75°F (24°C) 250°F (121°C) 250°F (121°C)/ wet	36.8 (254) 27.6 (190) 26.1 (180)
0° Flexural Strength ksi (MPa)	75°F (24°C) 250°F (121°C)	248 (1710) 200 (1380)
0° Flexural Modulus Msi (GPa)	75°F (24°C) 250°F (121°C)	18.4 (127) 18.3 (126)
In-Plane Shear 0.2% Offset Shear Stress ksi (MPa)	75°F (24°C) 250°F (121°C) 250°F (121°C)/ wet	7.6 (52.4) 5.0 (34.5) 3.6 (24.8)
In-Plane Shear Modulus Msi (GPa)	75°F (24°C) 250°F (121°C) 250°F (121°C)/ wet	0.76 (5.2) 0.56 (3.9) 0.40 (2.8)
Open Hole Tensile Strength ksi (MPa)	-67°F (-55°C) 75°F (24°C)	68 (469) 66 (455)
Open Hole Tensile Modulus Msi (GPa)	-67°F (-55°C) 75°F (24°C)	8.1 (55.8) 7.8 (54.8)
Open Hole Compression Strength ksi (MPa)	75°F (24°C) 250°F (121°C)/ wet	48 (332) 40 (275)
Open Hole Compression Modulus Msi (GPa)	75°F (24°C) 250°F (121°C)/ wet	7.6 (52.4) 7.5 (51.7)
Compression After Impact Strength after 1500 in-lb/in (6.67 J/mm) ksi (MPa)	75°F (24°C)	47 (324)

*Property values listed are typical for laminates with 60% fiber volume.

**Wet = Water immersion for 14 days at 160°F (71°C).

TECHNICAL DATA SHEET
APC (PEKK-FC)
 PEKK-FC THERMOPLASTIC POLYMER PREPREG

PROCESSING

Typical Autoclave Consolidation Cycle

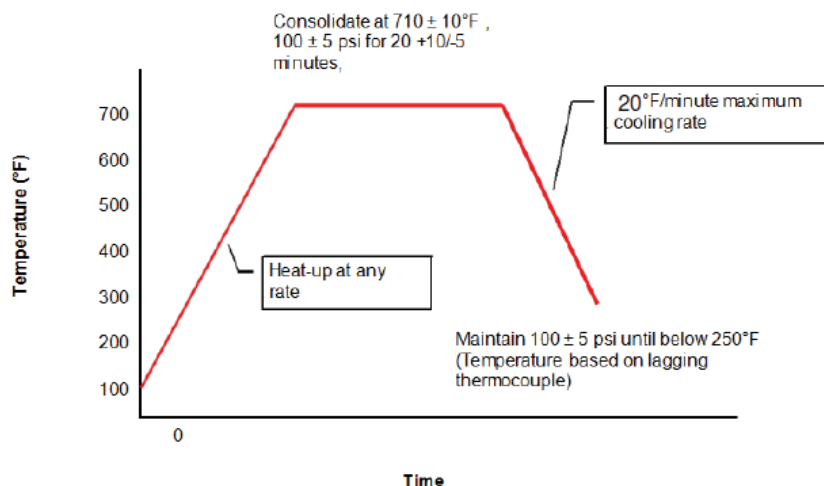


Figure 1 | APC (PEKK-FC) Consolidation Cycle

- Apply minimum 24 inches (610 mm) Hg vacuum to bagged assembly and maintain throughout the entire cycle.
- Heat from RT, 75°F (24°C), to $710^{\circ}\text{F} \pm 10^{\circ}\text{F}$ ($377^{\circ}\text{C} \pm 5.5^{\circ}\text{C}$) at any available rate based on part temperature.
- Ensure material/laminate is equilibrated at process temperature using lagging thermocouple.
- Apply $100 \text{ psi} \pm 5 \text{ psi}$ ($689 \text{ kPa} \pm 34 \text{ kPa}$) autoclave pressure when temperature reaches 710°F (377°C).
- Hold at to 710°F (377°C) for $20 +10/-5$ minutes.
- Cool down at a rate of $20^{\circ}\text{F}/\text{min}$ ($11^{\circ}\text{C}/\text{min}$).
- Maintain pressure until below 250°F (121°C).

* Time at temperature is based on lagging thermocouple

** Press consolidation cycle may vary depending on equipment parameters

TECHNICAL DATA SHEET

APC (PEKK-FC)

PEKK-FC THERMOPLASTIC POLYMER PREPREG

Lay-Up/ Bagging

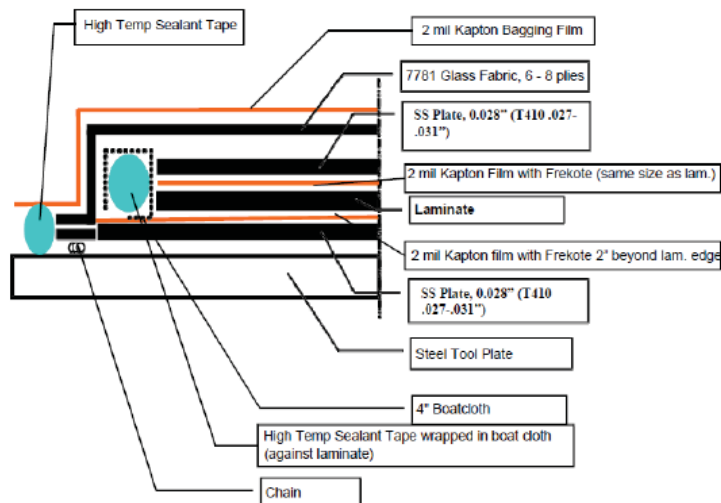


Figure 2 | Recommended Vacuum Bag Scheme

PRODUCT HANDLING

Solvay recommends the wearing of clean, impervious gloves when working with prepreg materials in order to reduce skin contact and to avoid contamination of the product. See the Safety Data Sheet for more information.

SHIPPING

APC(PEKK-FC) is typically shipped as rolls in containers at ambient temperature. Standard roll form is 12 inches wide (30.5 cm) and approximately 600 linear feet (182 meter). It is not necessary to seal the material in bags.

DISPOSAL OF SCRAP MATERIAL

Discarded APC(PEKK-FC) is not a hazardous waste under RCRA, 40 CFR261. Disposal of material should be in accordance with local, state, and federal regulations, which may vary by location. Questions concerning the disposal should be directed to the Solvay Safety, Health, and Environmental Affairs Department in Winona, Minnesota at (507) 454-3611 for evaluation on a case-by-case basis.

HEALTH & SAFETY

Please refer to the product SDS for safe handling, personal protective equipment recommendations and disposal considerations.

DISCLAIMER: The data and information provided in this document have been obtained from carefully controlled samples and are considered to be representative of the product described. Solvay does not express or imply any guarantee or warranty of any kind including, but not limited to, the accuracy, the completeness or the relevance of the data and information set out herein. Because the properties of this product can be significantly affected by the fabrication and testing techniques employed, and since Solvay does not control the conditions under which its products are tested and used, Solvay cannot guarantee the properties provided will be obtained with other processes and equipment. No guarantee or warranty is provided if the product is adapted for a specific use or purpose. Solvay declines any liability with respect to the use made by any third party of the data and information contained herein. Solvay has the right to change any data or information when deemed appropriate. All trademarks are the property of their respective owners. ©2017, Solvay. All rights reserved.

Solvay
Composite Materials HQ
4500 McGinnis Ferry Rd
Alpharetta, GA 30005-3914 USA

TDS APC(PEKK-FC)_2017_10_11





Technical Data Sheet

KetaSpire® KT-880 CF30

polyetheretherketone

KetaSpire® KT-880 CF30 is a high flow, 30% carbon fiber reinforced grade of polyetheretherketone (PEEK). Carbon-fiber reinforcement of KetaSpire® PEEK provides the maximum levels of mechanical properties at temperatures approaching 300°C and the lowest coefficient of linear thermal expansion within the KetaSpire® product family.

KetaSpire® PEEK is produced to the highest industry standards and is characterized by a distinct combination of

properties, which include very high strength and stiffness, best-in-class fatigue resistance, ease of melt processing, high purity and excellent chemical resistance to organics, acids and bases.

These properties make it well-suited for applications in healthcare, transportation, electronics, chemical processing and other industrial uses.

KetaSpire® KT-880 CF30

polyetheretherketone

General

Material Status	• Commercial: Active	
Availability	• Africa & Middle East • Asia Pacific • Europe	• Latin America • North America
Filler / Reinforcement	• Carbon Fiber, 30% Filler by Weight	
Features	• Autoclave Sterilizable • Chemical Resistant • E-beam Sterilizable • Ethylene Oxide Sterilizable • Fatigue Resistant • Flame Retardant • Good Dimensional Stability • Good Sterilizability • Heat Sterilizable	• High Flow • High Heat Resistance • High Stiffness • High Strength • Radiation (Gamma) Resistant • Radiation Sterilizable • Radiotranslucent • Steam Resistant • Steam Sterilizable
Uses	• Aircraft Applications • Connectors • Dental Applications • Electrical/Electronic Applications • Hospital Goods • Industrial Applications	• Medical Devices • Medical/Healthcare Applications • Oil/Gas Applications • Pump Parts • Seals • Surgical Instruments
Agency Ratings	• FAA FAR 25.853a¹ • ISO 10993	• MIL P-46183 Type III Class 2
RoHS Compliance	• Contact Manufacturer	
Appearance	• Black	
Forms	• Pellets	
Processing Method	• Injection Molding	• Machining

Physical	Typical Value	Unit	Test method
Density / Specific Gravity	1.41		ASTM D792
Melt Mass-Flow Rate (MFR) (400°C/2.16 kg)	11	g/10 min	ASTM D1238
Molding Shrinkage ²			ASTM D955
Flow : 3.18 mm	0.0 to 0.20	%	
Across Flow : 3.18 mm	1.4 to 1.6	%	
Water Absorption (24 hr)	0.10	%	ASTM D570
Mechanical	Typical Value	Unit	Test method
Tensile Modulus			
--	23900	MPa	ASTM D638
--	25400	MPa	ISO 527
Tensile Stress			
Break	241	MPa	ISO 527
--	236	MPa	ASTM D638
Tensile Elongation			
Break ³	1.7	%	ASTM D638
Break	1.7	%	ISO 527

KetaSpire® KT-880 CF30
polyetheretherketone

Mechanical	Typical Value	Unit	Test method
Flexural Modulus			
--	21400	MPa	ASTM D790
--	21800	MPa	ISO 178
Flexural Strength			
--	348	MPa	ASTM D790
Break	342	MPa	ISO 178
Compressive Strength	188	MPa	ASTM D695
Shear Strength	103	MPa	ASTM D732
Impact	Typical Value	Unit	Test method
Notched Izod Impact			
--	64	J/m	ASTM D256
--	8.5	kJ/m ²	ISO 180
Unnotched Izod Impact			
--	640	J/m	ASTM D4812
--	43	kJ/m ²	ISO 180
Hardness	Typical Value	Unit	Test method
Rockwell Hardness (M-Scale)	106		ASTM D785
Thermal	Typical Value	Unit	Test method
Deflection Temperature Under Load			ASTM D648
1.8 MPa, Annealed	315	°C	
Glass Transition Temperature	147	°C	ASTM D3418
Peak Melting Temperature	343	°C	ASTM D3418
CLTE - Flow (-50 to 50°C)	6.7E-6	cm/cm/°C	ASTM E831
Specific Heat			DSC
50°C	1310	J/kg/°C	
200°C	1810	J/kg/°C	
Thermal Conductivity	0.37	W/m/K	ASTM C177
Flammability	Typical Value	Unit	Test method
Flame Rating			UL 94
0.8 mm	V-0		
1.6 mm	V-0		

KetaSpire® KT-880 CF30

polyetheretherketone

Fill Analysis	Typical Value	Unit	Test method
Melt Viscosity (400°C, 1000 sec ⁻¹)	450	Pa·s	ASTM D3835

Injection	Typical Value	Unit
Drying Temperature	150	°C
Drying Time	4.0	hr
Rear Temperature	365	°C
Middle Temperature	370	°C
Front Temperature	375	°C
Nozzle Temperature	380	°C
Mold Temperature	175 to 205	°C
Injection Rate	Fast	
Screw Compression Ratio	2.5:1.0 to 3.5:1.0	

Notes

Typical properties: these are not to be construed as specifications.

¹ Passes 60s VB flame, smoke and toxicity requirements.

² 5" x 0.5" x 0.125" bars

³ 5.0 mm/min



Progress beyond

www.solvay.com

SpecialtyPolymers.EMEA@solvay.com | Europe, Middle East and Africa

SpecialtyPolymers.Americas@solvay.com | Americas

SpecialtyPolymers.Asia@solvay.com | Asia and Australia

Safety Data Sheets (SDS) are available by emailing us or contacting your sales representative. Always consult the appropriate SDS before using any of our products.

Neither Solvay Specialty Polymers nor any of its affiliates makes any warranty, express or implied, including merchantability or fitness for use, or accepts any liability in connection with this product, related information or its use. Some applications of which Solvay's products may be proposed to be used are regulated or restricted by applicable laws and regulations or by national or international standards and in some cases by Solvay's recommendation, including applications of food/feed, water treatment, medical, pharmaceuticals, and personal care. Only products designated as part of the Solvay® family of biomaterials may be considered as candidates for use in implantable medical devices. The user alone must finally determine suitability of any information or products for any contemplated use in compliance with applicable law, the manner of use and whether any patents are infringed. The information and the products are for use by technically skilled persons at their own discretion and risk and does not relate to the use of this product in combination with any other substance or any other process. This is not a license under any patent or other proprietary right.

All trademarks and registered trademarks are property of the companies that comprise the Solvay Group or their respective owners.

© 2023 Solvay Specialty Polymers. All rights reserved.



VICTREX® PEEK 90CA30

► Product Description:

High performance thermoplastic material, 30% carbon fibre reinforced PolyEtherEtherKetone (PEEK), semi crystalline, granules for injection moulding, very easy flow, FDA food contact compliant, colour black.

► Typical Application Areas:

Complex geometries with thinner cross sections or longer flow length where higher strength in a static or dynamic system is required. Excellent wear resistance, low coefficient of friction, low coefficient of thermal expansion. Chemically resistant to aggressive environments.

► Material Properties

	CONDITIONS	TEST METHOD	UNITS	TYPICAL VALUE
Mechanical Data				
Tensile Strength	Break, 23°C	ISO 527	MPa	275
	Break, 125°C			180
	Break, 175°C			110
	Break, 225°C			85
	Break, 275°C			65
Tensile Elongation	Break, 23°C	ISO 527	%	1.4
Tensile Modulus	23°C	ISO 527	GPa	28
Flexural Strength	23°C	ISO 178	MPa	380
	125°C			275 *
	175°C			130 *
	225°C			65 *
Flexural Modulus	23°C	ISO 178	GPa	24
Compressive Strength	23°C	ISO 604	MPa	300 *
	120°C			200 *
	200°C			70 *
Charpy Impact Strength	Notched, 23°C	ISO 179/1eA	kJ m ⁻²	6.0
	Unnotched, 23°C	ISO 179/1U		45
Izod Impact Strength	Notched, 23°C	ISO 180/A	kJ m ⁻²	7.0
	Unnotched, 23°C	ISO 180/U		40
Thermal Data				
Melting Point		ISO 11357	°C	343
Glass Transition (Tg)	Onset	ISO 11357	°C	143
Specific Heat Capacity	23°C	DSC	kJ kg ⁻¹ °C ⁻¹	1.8
Coefficient of Thermal Expansion	Along flow below Tg	ISO 11359	ppm K ⁻¹	5
	Average below Tg			40
	Along flow above Tg			5
	Average above Tg			90
Heat Deflection Temperature	1.8 MPa	ISO 75A-f	°C	342
Thermal Conductivity	Along flow, 23°C	ISO 22007-4	W m ⁻¹ K ⁻¹	2.0
	Average, 23°C			0.95
Flow				
Melt Viscosity	400°C	ISO 11443	Pa.s	250

www.victrex.com



Miscellaneous					
Density	Crystalline	ISO 1183	g cm ⁻³	1.40	
Shore D hardness	23°C	ISO 868	87.5	88	
Water Absorption by immersion	Saturation, 23°C	ISO 62-1	%	0.3	
	Saturation, 100°C			0.45	
Electrical Properties					
Volume Resistivity	23°C, 1V	ASTM D4496	Ω cm	10 ⁵	
Fire Smoke Toxicity					
Glow Wire Test	2mm thickness	IEC 60695-2-12	°C	960 *	
* Result based on similar products					
Typical Processing Conditions					
Drying Temperature / Time	150°C / 3h or 120°C / 5h (residual moisture <0.02%)				
Temperature settings	360 / 365 / 370 / 375 / 380°C (Nozzle)				
Hopper Temperature	Not greater than 100°C				
Mould Temperature	170°C - 200°C				
Runner	Die / nozzle >3mm, manifold >3.5mm				
Gate	>2mm or 0.5 x part thickness				
Mould Shrinkage and Spiral Flow					
Spiral Flow	380°C nozzle, 190°C tool	1mm thick section	Victrex	mm	130
Mould Shrinkage	380°C nozzle, 190°C tool	Along flow	ISO 294-4	%	0.1
		Across flow			0.5

Important notes:

- Processing conditions quoted in our datasheets are typical of those used in our processing laboratories.
Data for mould shrinkage should be used for material comparison. Actual mould shrinkage values are highly dependent on part geometry, mould configuration, and processing conditions.
Mould shrinkage differs for along flow and across flow directions. "Along flow" direction is taken as the direction the molten material is travelling when it exits the gate and enters the mould.
Mould shrinkage is expressed as a percent change in dimension of a specimen in relation to mould dimensions.
- Data are generated in accordance with prevailing national, international and internal standards, and should be used for material comparison.
 Actual property values are highly dependent on part geometry, mould configuration and processing conditions. Properties may also differ for along flow and across flow directions

Detailed data available on our website www.victrex.com or upon request

World Headquarters

Victrex plc, Hillhouse International, Thornton Cleveleys, Lancashire FY5 4QD United Kingdom
 Tel: + (44) 1253 897700 Fax: + (44) 1253 897701 Email: victrexplc@victrex.com

VICTREX PLC BELIEVES THAT THE INFORMATION CONTAINED IN THIS BROCHURE IS AN ACCURATE DESCRIPTION OF THE TYPICAL CHARACTERISTICS AND/OR USES OF THE PRODUCT OR PRODUCTS, BUT IT IS THE CUSTOMER'S RESPONSIBILITY TO THOROUGHLY TEST THE PRODUCT IN EACH SPECIFIC APPLICATION TO DETERMINE ITS PERFORMANCE, EFFICACY AND SAFETY FOR EACH END-USE PRODUCT, DEVICE OR OTHER APPLICATION. SUGGESTIONS OF USES SHOULD NOT BE TAKEN AS INDUCEMENTS TO INFRINGE ANY PARTICULAR PATENT. THE INFORMATION AND DATA CONTAINED HEREIN ARE BASED ON INFORMATION WE BELIEVE RELIABLE. MENTION OF A PRODUCT IN THIS DOCUMENTATION IS NOT A GUARANTEE OF AVAILABILITY. VICTREX PLC RESERVES THE RIGHT TO MODIFY PRODUCTS, SPECIFICATIONS AND/OR PACKAGING AS PART OF A CONTINUOUS PROGRAM OF PRODUCT DEVELOPMENT. VICTREX® IS A REGISTERED TRADEMARK OF VICTREX MANUFACTURING LIMITED. VICTREX PIPEST™ IS A TRADEMARK OF VICTREX MANUFACTURING LIMITED. PEEK-ESD™, HT™, ST™ AND WG™ ARE TRADEMARKS OF VICTREX PLC. VICOTE® AND APTIV® ARE REGISTERED TRADEMARKS OF VICTREX PLC.

VICTREX PLC MAKES NO WARRANTIES, EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING WITHOUT LIMITATION, A WARRANTY OF FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE OR OF INTELLECTUAL PROPERTY NON-INFRINGEMENT, INCLUDING, BUT NOT LIMITED TO PATENT NON-INFRINGEMENT, WHICH ARE EXPRESSLY DISCLAIMED, WHETHER EXPRESS OR IMPLIED, IN FACT OR BY LAW. FURTHER, VICTREX PLC MAKES NO WARRANTY TO YOUR CUSTOMERS OR AGENTS, AND HAS NOT AUTHORIZED ANYONE TO MAKE ANY REPRESENTATION OR WARRANTY OTHER THAN AS PROVIDED ABOVE. VICTREX PLC SHALL IN NO EVENT BE LIABLE FOR ANY GENERAL, INDIRECT, SPECIAL, CONSEQUENTIAL, PUNITIVE, INCIDENTAL OR SIMILAR DAMAGES, INCLUDING WITHOUT LIMITATION, DAMAGES FOR HARM TO BUSINESS, LOST PROFITS OR LOST SAVINGS, EVEN IF VICTREX HAS BEEN ADVISED OF THE POSSIBILITY OF SUCH DAMAGES, REGARDLESS OF THE FORM OF ACTION.

ANNEXE II

USINAGE DES SPÉCIMENS DE TRACTION ET DE FLEXION

Mastercam

Setup Sheet Report

Huron K2 X+ Siemens 840D

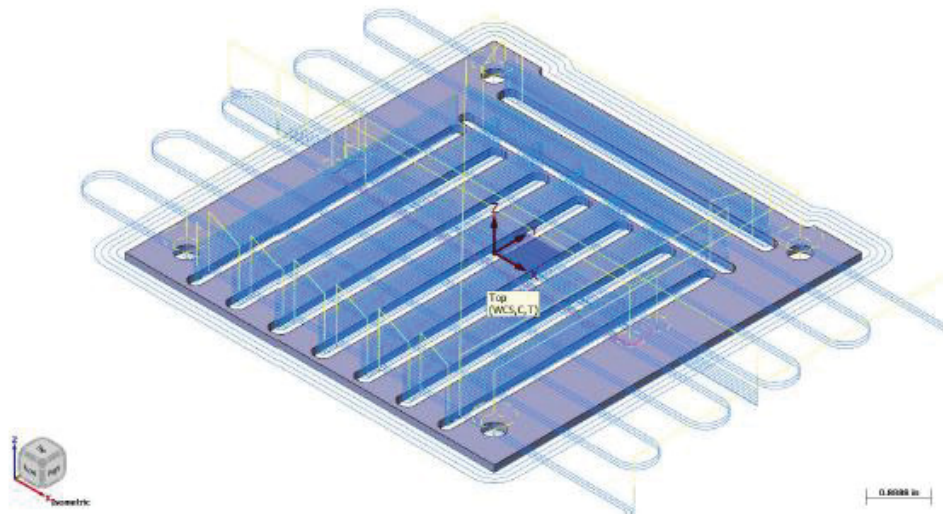
GENERAL INFORMATION

PROJECT NAME:
CUSTOMER NAME:
PROGRAMMER:

DRAWING:
DATE: 3 octobre 2024
TIME: 16:34

REVISION:

\\METAL.AD.ETSMTL.CA\GT_LIFE\PROJETS\SUPPORT A LA RECHERCHE\RMED\RMED0861V06
LIAISON INTERCOUCHE FILAMENT FONDU\FAO\RMED0861V05-1-01 PLATE1.EMCAM



COMMENTS

--

C:\USERS\XVAILLANCOURT\DOCUMENTS\MY MASTERCAM

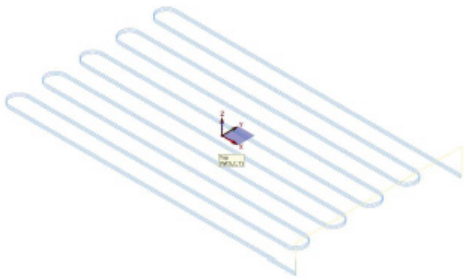
CYCLE TIME: 0 HOURS, 18 MINUTES, 15 SECONDS

OPERATION LIST

OPERATION INFO 1 - Facing

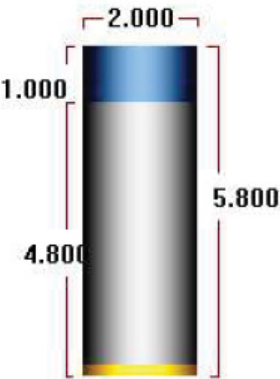
CYCLE TIME:	0 HOURS, 2 MINUTES, 16 SECONDS
COMMENT:	NA

PROGRAM NUMBER:	0
SPINDLE SPEED:	5730 RPM
FEEDRATE:	143.3 inch/min
CLEARANCE PLANE:	1.0
RETRACT PLANE:	0.5
FEED PLANE:	0.5
DEPTH:	0.0
STOCK TO LEAVE:	0.0
COMP TO TIP:	YES
WORK OFFSET:	1



TOOL INFO 2" Face Mill Pramet 6061-T6

TYPE:	Face mill
NUMBER:	2
DIAMETER:	2.0
CORNER RADIUS:	0.0
LENGTH OFFSET:	2
DIAMETER OFFSET:	2
MATERIAL:	Carbide
NUMBER OF FLUTES:	5
FPT: 0.005	SFM: 3000.0
MFG CODE:	200A05R-IS90TN10-C
ASSEMBLY:	NA NA
HOLDER:	Default Holder NA
TIME:	00:02:16

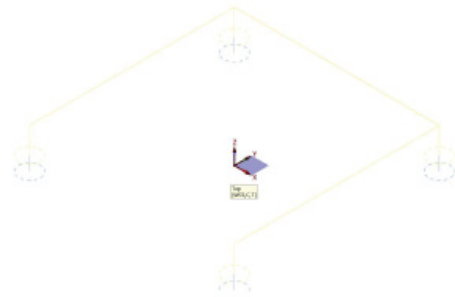


OPERATION INFO

2 - CYCLE81/82 - Drill/Counterbore

CYCLE TIME:	0 HOURS, 0 MINUTES, 3 SECONDS
COMMENT:	NA

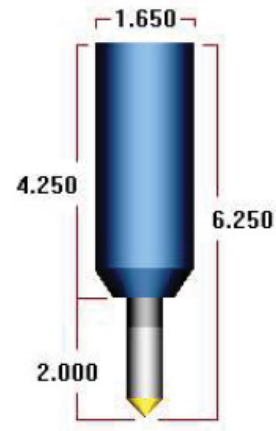
PROGRAM NUMBER:	0
SPINDLE SPEED:	6418 RPM
FEEDRATE:	38.508 inch/min
CLEARANCE PLANE:	1.0
RETRACT PLANE:	0.25
FEED PLANE:	0.25
DEPTH:	-0.15
STOCK TO LEAVE:	0.0
COMP TO TIP:	NO
WORK OFFSET:	1



TOOL INFO

Nine9 Chamfering Alu

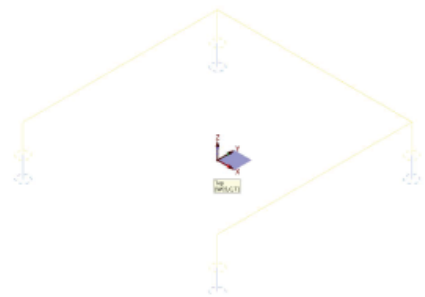
TYPE:	Chamfer mill	
NUMBER:	1	
DIAMETER:	0.625	
CORNER RADIUS:	0.0	
LENGTH OFFSET:	1	
DIAMETER OFFSET:	1	
MATERIAL:	Carbide	
NUMBER OF FLUTES:	1	
FPT: 0.006	SFM:	1050.0654
MFG CODE:	00-9916-14-5/8-02S	
ASSEMBLY:	NA	NA
HOLDER:	Weldon 5/8 Xlong NA	
TIME:	00:00:03	



OPERATION INFO 3 - CYCLE83 - Stock Removal

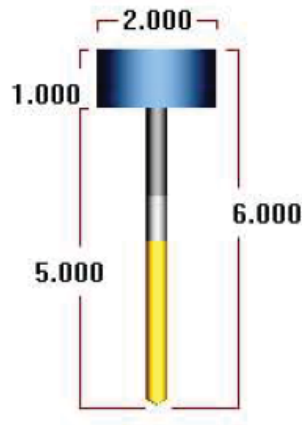
CYCLE TIME:	0 HOURS, 0 MINUTES, 7 SECONDS
COMMENT:	NA

PROGRAM NUMBER:	0
SPINDLE SPEED:	6418 RPM
FEEDRATE:	38.508 inch/min
CLEARANCE PLANE:	1.0
RETRACT PLANE:	0.125
FEED PLANE:	0.125
DEPTH:	-0.5
STOCK TO LEAVE:	0.0
COMP TO TIP:	NO
WORK OFFSET:	1



TOOL INFO 9 MM DRILL

TYPE:	Drill
NUMBER:	9
DIAMETER:	0.3543
CORNER RADIUS:	0.0
LENGTH OFFSET:	9
DIAMETER OFFSET:	9
MATERIAL:	Carbide
NUMBER OF FLUTES:	2
FPT: 0.0018	SFM: 134.0335
MFG CODE:	NA
ASSEMBLY:	NA NA
HOLDER:	Default Holder NA
TIME:	00:00:07

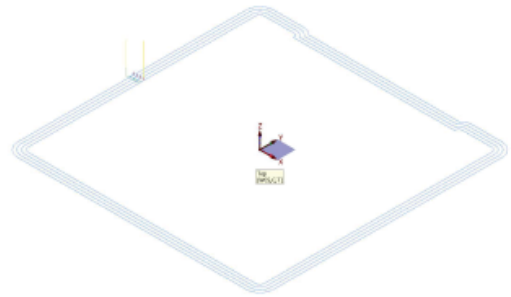


OPERATION INFO

4 - Contour (2D)

CYCLE TIME:	0 HOURS, 1 MINUTES, 13 SECONDS
COMMENT:	NA

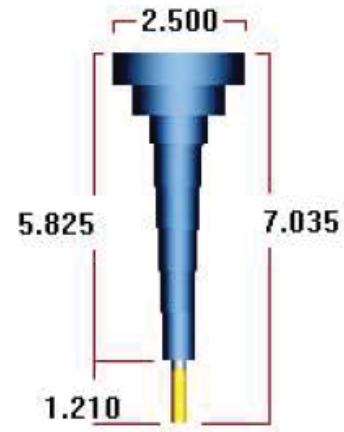
PROGRAM NUMBER:	0
SPINDLE SPEED:	12000 RPM
FEEDRATE:	100.0 inch/min
CLEARANCE PLANE:	1.0
RETRACT PLANE:	0.5
FEED PLANE:	0.25
DEPTH:	0.0
STOCK TO LEAVE:	0.0
COMP TO TIP:	YES
WORK OFFSET:	1



TOOL INFO

1/4 PG10 FLAT ENDMILL A345 ALU

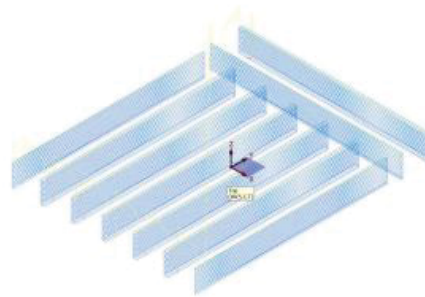
TYPE:	Flat endmill	
NUMBER:	6	
DIAMETER:	0.25	
CORNER RADIUS:	0.0	
LENGTH OFFSET:	6	
DIAMETER OFFSET:	6	
MATERIAL:	Carbide	
NUMBER OF FLUTES:	3	
FPT: 0.0028	SFM: 785.3403	
MFG CODE:	66071	
ASSEMBLY:	NA	NA
HOLDER:	CAT40/PG10	NA
TIME:	00:01:13	



OPERATION INFO 5 - Contour (Ramp)

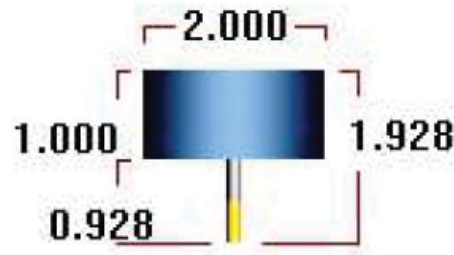
CYCLE TIME:	0 HOURS, 12 MINUTES, 2 SECONDS
COMMENT:	NA

PROGRAM NUMBER:	0
SPINDLE SPEED:	12000 RPM
FEEDRATE:	100.0 inch/min
CLEARANCE PLANE:	1.0
RETRACT PLANE:	0.5
FEED PLANE:	0.25
DEPTH:	0.0
STOCK TO LEAVE:	0.0 0.005
COMP TO TIP:	YES
WORK OFFSET:	1



TOOL INFO 3/16 FLAT ENDMILL A345 ALU

TYPE:	Flat endmill	
NUMBER:	7	
DIAMETER:	0.1875	
CORNER RADIUS:	0.0	
LENGTH OFFSET:	7	
DIAMETER OFFSET:	7	
MATERIAL:	Carbide	
NUMBER OF FLUTES:	3	
FPT: 0.0019	SFM: 589.0052	
MFG CODE:	NA	
ASSEMBLY:	NA	NA
HOLDER:	Default Holder	NA
TIME:	00:12:02	

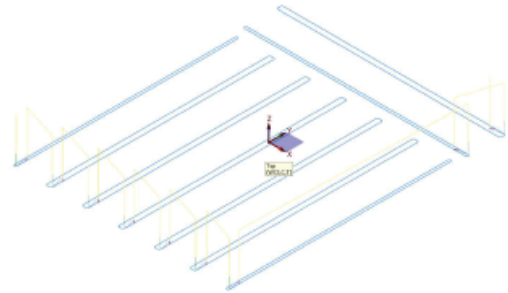


OPERATION INFO

6 - Contour (2D)

CYCLE TIME:	0 HOURS, 1 MINUTES, 58 SECONDS
COMMENT:	NA

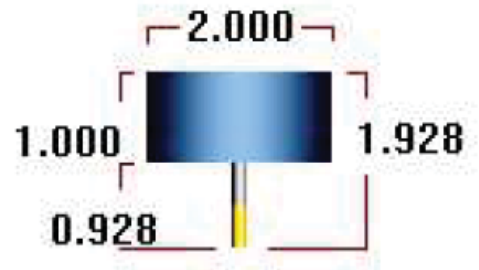
PROGRAM NUMBER:	0
SPINDLE SPEED:	12000 RPM
FEEDRATE:	100.0 inch/min
CLEARANCE PLANE:	1.0
RETRACT PLANE:	0.5
FEED PLANE:	0.25
DEPTH:	0.0
STOCK TO LEAVE:	0.0
COMP TO TIP:	YES
WORK OFFSET:	1



TOOL INFO

Copy of 3/16 FLAT ENDMILL A345 ALU

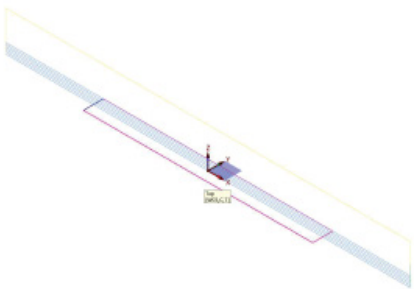
TYPE:	Flat endmill	
NUMBER:	10	
DIAMETER:	0.1875	
CORNER RADIUS:	0.0	
LENGTH OFFSET:	10	
DIAMETER OFFSET:	10	
MATERIAL:	Carbide	
NUMBER OF FLUTES:	3	
FPT: 0.0019	SFM:	589.0052
MFG CODE:	NA	
ASSEMBLY:	NA	NA
HOLDER:	Default Holder	NA
TIME:	00:01:58	



OPERATION INFO 7 - Facing

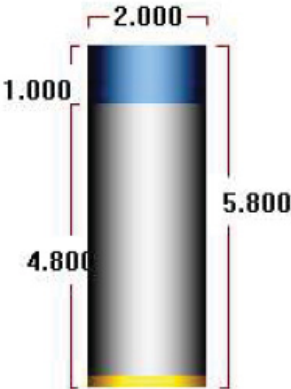
CYCLE TIME:	0 HOURS, 0 MINUTES, 33 SECONDS
COMMENT:	NA

PROGRAM NUMBER:	0
SPINDLE SPEED:	5730 RPM
FEEDRATE:	143.3 inch/min
CLEARANCE PLANE:	1.0
RETRACT PLANE:	0.5
FEED PLANE:	0.5
DEPTH:	0.0
STOCK TO LEAVE:	0.0
COMP TO TIP:	YES
WORK OFFSET:	1



TOOL INFO 2" Face Mill Pramet 6061-T6

TYPE:	Face mill
NUMBER:	2
DIAMETER:	2.0
CORNER RADIUS:	0.0
LENGTH OFFSET:	2
DIAMETER OFFSET:	2
MATERIAL:	Carbide
NUMBER OF FLUTES:	5
FPT: 0.005	SFM: 3000.0
MFG CODE:	200A05R-IS90TN10-C
ASSEMBLY:	NA NA
HOLDER:	Default Holder NA
TIME:	00:00:33

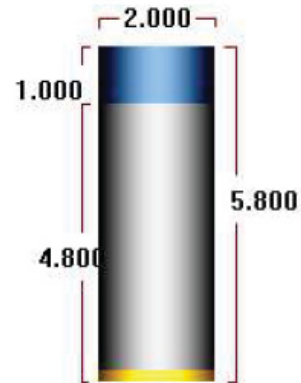


TOOL LIST

Sorted: NO

TOOL INFO **2" Face Mill Pramet 6061-T6**

TYPE:	Face mill
NUMBER:	2
DIAMETER:	2.0
CORNER RADIUS:	0.0
LENGTH OFFSET:	2
DIAMETER OFFSET:	2
MATERIAL:	Carbide
NUMBER OF FLUTES:	5
FPT: 0.005	SFM: 3000.0
MFG CODE:	200A05R-IS90TN10-C
ASSEMBLY:	NA NA
HOLDER:	Default Holder NA
TIME:	00:02:49

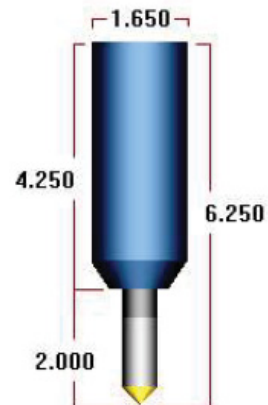


USED BY OPERATION: # 1 1 - Facing

USED BY OPERATION: # 7 7 - Facing

TOOL INFO **Nine9 Chamfering Alu**

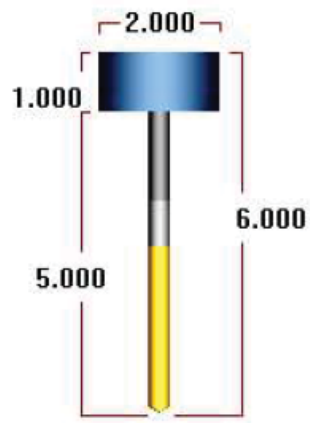
TYPE:	Chamfer mill
NUMBER:	1
DIAMETER:	0.625
CORNER RADIUS:	0.0
LENGTH OFFSET:	1
DIAMETER OFFSET:	1
MATERIAL:	Carbide
NUMBER OF FLUTES:	1
FPT: 0.006	SFM: 1050.0654
MFG CODE:	00-9916-14-5/8-02S
ASSEMBLY:	NA NA
HOLDER:	Weldon 5/8 Xlong NA
TIME:	00:00:03



USED BY OPERATION: # 2 2 - CYCLE81/82 - Drill/Counterbore

TOOL INFO 9 MM DRILL

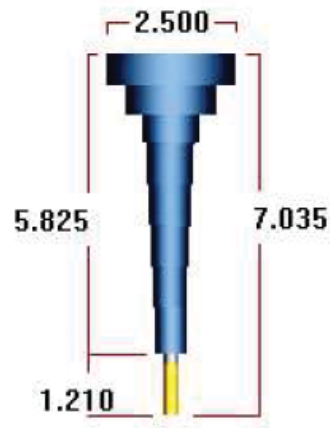
TYPE:	Drill	
NUMBER:	9	
DIAMETER:	0.3543	
CORNER RADIUS:	0.0	
LENGTH OFFSET:	9	
DIAMETER OFFSET:	9	
MATERIAL:	Carbide	
NUMBER OF FLUTES:	2	
FPT: 0.0018	SFM: 134.0335	
MFG CODE:	NA	
ASSEMBLY:	NA	NA
HOLDER:	Default Holder	NA
TIME:	00:00:07	



USED BY OPERATION: # 3 3 - CYCLE83 - Stock Removal

TOOL INFO 1/4 PG10 FLAT ENDMILL A345 ALU

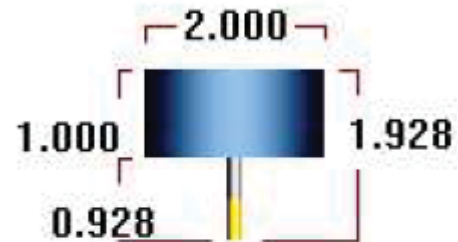
TYPE:	Flat endmill	
NUMBER:	6	
DIAMETER:	0.25	
CORNER RADIUS:	0.0	
LENGTH OFFSET:	6	
DIAMETER OFFSET:	6	
MATERIAL:	Carbide	
NUMBER OF FLUTES:	3	
FPT: 0.0028	SFM: 785.3403	
MFG CODE:	66071	
ASSEMBLY:	NA	NA
HOLDER:	CAT40/PG10	NA
TIME:	00:01:13	



USED BY OPERATION: # 4 4 - Contour (2D)

TOOL INFO**3/16 FLAT ENDMILL A345 ALU**

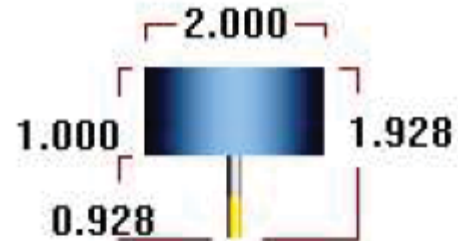
TYPE:	Flat endmill	
NUMBER:	7	
DIAMETER:	0.1875	
CORNER RADIUS:	0.0	
LENGTH OFFSET:	7	
DIAMETER OFFSET:	7	
MATERIAL:	Carbide	
NUMBER OF FLUTES:	3	
FPT: 0.0019	SFM:	589.0052
MFG CODE:	NA	
ASSEMBLY:	NA	NA
HOLDER:	Default Holder	NA
TIME:	00:12:02	



USED BY OPERATION: # 5 5 - Contour (Ramp)

TOOL INFO**Copy of 3/16 FLAT ENDMILL A345 ALU**

TYPE:	Flat endmill	
NUMBER:	10	
DIAMETER:	0.1875	
CORNER RADIUS:	0.0	
LENGTH OFFSET:	10	
DIAMETER OFFSET:	10	
MATERIAL:	Carbide	
NUMBER OF FLUTES:	3	
FPT: 0.0019	SFM:	589.0052
MFG CODE:	NA	
ASSEMBLY:	NA	NA
HOLDER:	Default Holder	NA
TIME:	00:01:58	



USED BY OPERATION: # 6 6 - Contour (2D)

WORK OFFSETS**OFFSET INFO**

NUMBER: 1	PLANE: Top	ORIGIN: 0.0, 0.0, 0.0
USED BY OPERATION:	# 1	1 - Facing
USED BY OPERATION:	# 2	2 - CYCLE81/82 - Drill/Counterbore
USED BY OPERATION:	# 3	3 - CYCLE83 - Stock Removal
USED BY OPERATION:	# 4	4 - Contour (2D)
USED BY OPERATION:	# 5	5 - Contour (Ramp)
USED BY OPERATION:	# 6	6 - Contour (2D)
USED BY OPERATION:	# 7	7 - Facing

ANNEXE III

TRAVAUX D'EXTRUSION

Préparation des granules (2^e recyclage)

Granulateur Cumberland 6508

- Grille 3/16 po

Extrudeuse Monovis Brabender (2503-5HP)

Ratio L/D	25 :1
Diamètre de la vis	$\frac{3}{4}$ po
Filière	Rod Die Ø 1/8
Température d'extrusion	380 °C
Vitesse de rotation	55 RPM
Torque	4%

LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Atkinson, J. R.; Hay, J. N.; Jenkins, M. J. Enthalpic Relaxation in Semi-Crystalline PEEK. *Polymer* 2002, 43 (3), 731–735. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00668-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00668-1).
- Avenet, J. (2021) Assemblage par fusion de composites à matrice thermoplastique : Caractérisation expérimentale et modélisation de la cinétique d'auto-adhésion hors équilibre. (Thèse de doctorat, Université de Nantes, France). Repéré à <https://theses.hal.science/tel-03405352>.
- Avenet, J.; Levy, A.; Bailleul, J.-L.; Le Corre, S.; Delmas, J. Adhesion of High Performance Thermoplastic Composites: Development of a Bench and Procedure for Kinetics Identification. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2020, 138, 106054. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.106054>.
- Bellehumeur, C.; Li, L.; Sun, Q.; Gu, P. Modeling of Bond Formation Between Polymer Filaments in the Fused Deposition Modeling Process. *Journal of Manufacturing Processes* 2004, 6 (2), 170–178. [https://doi.org/10.1016/S1526-6125\(04\)70071-7](https://doi.org/10.1016/S1526-6125(04)70071-7).
- Benarbia, A.; Sobotka, V.; Boyard, N.; Roua, C. Modelling the Melting Kinetics of Polyetheretherketone Depending on Thermal History: Application to Additive Manufacturing. 2024. <https://doi.org/10.3390/polym16101319>.
- Bessard, E.; de Almeida, O.; Bernhart, G. Experimental and Modeling of Isothermal Crystallization of Peek Matrix and c/Peek Composites with Application of Parallel Avrami Model. In *ECCM 15 -15th European Conference on Composite Materials*; ECCM: Venice, Italy, 2012; p 7 p.
- Bessard, E.; de Almeida, O.; Bernhart, G. Unified Isothermal and Non-Isothermal Modelling of Neat PEEK Crystallization. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2014, 115 (2), 1669–1678. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3308-8>.
- Brenken, B.; Barocio, E.; Favaloro, A.; Kunc, V.; Pipes, R. B. Fused Filament Fabrication of Fiber-Reinforced Polymers: A Review. *Additive Manufacturing* 2018, 21, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.01.002>.
- Buggy, M.; Carew, A. The Effect of Thermal Ageing on Carbon Fibre-Reinforced Polyetheretherketone (PEEK). *J Mater Sci* 1994, 29 (8), 2255–2259. <https://doi.org/10.1007/BF01154707>.
- Callister, W. D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7th ed.; John Wiley & Sons: New York, 2007.

- CEAD B.V (2025) Robot Extruder Brochure. Repéré à <https://ceadgroup.com/brochure-downloads/pellet-extruder-brochure/>
- Choupin, T. (2017) Mechanical Performances of PEKK Thermoplastic Composites Linked to Their Processing Parameters. (Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris, France).
- Choupin, T.; Fayolle, B.; Régnier, G.; Paris, C.; Cinquin, J.; Brulé, B. Macromolecular Modifications of Poly(Etherketoneketone) (PEKK) Copolymer at the Melting State. *Polymer Degradation and Stability* 2018, 155, 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2018.07.005>.
- Collins, C. (2018). Dimensional stability in compression-moulded discontinuous long fibre carbon/PEEK composites. (Mémoire de maîtrise, Université McGill, Montréal, QC). Repéré à <https://escholarship.mcgill.ca/concern/theses/vq27zq96g>.
- Coogan, T. J.; Kazmer, D. O. Modeling of Interlayer Contact and Contact Pressure during Fused Filament Fabrication. *Journal of Rheology* 2019, 63 (4), 655–672. <https://doi.org/10.1122/1.5093033>.
- Courvoisier, E.; Bicaba, Y.; Colin, X. Proposition d'un modèle cinétique pour la dégradation thermique de la matrice PEEK. *Matériaux & Techniques* 2016, 104 (2), 204. <https://doi.org/10.1051/mattech/2016011>.
- Courvoisier, E.; Bicaba, Y.; Colin, X. Analyse de la dégradation thermique du Poly(éther éther cétone). *Matériaux & Techniques* 2017, 105 (4), 403. <https://doi.org/10.1051/mattech/2018007>.
- Courvoisier, E.; Bicaba, Y.; Colin, X. Multi-Scale and Multi-Technique Analysis of the Thermal Degradation of Poly(Ether Ether Ketone). *Polymer Degradation and Stability* 2018, 151, 65–79. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2018.03.001>.
- Curmi, A.; Rochman, A.; Buhagiar, J. Influence of Polyether Ether Ketone (PEEK) Viscosity on Interlayer Shear Strength in Screw Extrusion Additive Manufacturing. *Additive Manufacturing* 2024, 84, 104086. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2024.104086>.
- Day, M.; Cooney, J. D.; Wiles, D. M. A Kinetic Study of the Thermal Decomposition of Poly(Aryl-Ether-Ether-Ketone) (PEEK) in Nitrogen. *Polymer Engineering & Science* 1989, 29 (1), 19–22. <https://doi.org/10.1002/pen.760290105>.

- Day, M.; Cooney, J. D.; Wiles, D. M. The Thermal Stability of Poly(Aryl-Ether-Ether-Ketone) as Assessed by Thermogravimetry. *Journal of Applied Polymer Science* 1989, 38 (2), 323–337. <https://doi.org/10.1002/app.1989.070380214>.
- Day, M.; Sally, D.; Wiles, D. M. Thermal Degradation of Poly(Aryl-Ether-Ether-Ketone): Experimental Evaluation of Crosslinking Reactions. *Journal of Applied Polymer Science* 1990, 40 (9–10), 1615–1625. <https://doi.org/10.1002/app.1990.070400917>.
- Day, M.; Suprunchuk, T.; Cooney, J. D.; Wiles, D. M. Thermal Degradation of Poly(Aryl-Ether-Ether-Ketone) (PEEK): A Differential Scanning Calorimetry Study. *Journal of Applied Polymer Science* 1988, 36 (5), 1097–1106. <https://doi.org/10.1002/app.1988.070360510>.
- De Almeida, O. Effect of Poly(Ether Ether Ketone) Degradation on Commingled Fabrics Consolidation. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2021, 149, 106482. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106482>.
- De Almeida, O.; Feuillerat, L.; Fontanier, J.-C.; Schmidt, F. Determination of a Degradation-Induced Limit for the Consolidation of CF/PEEK Composites Using a Thermo-Kinetic Viscosity Model. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2022, 158, 106943. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2022.106943>.
- Deslandes, Y.; Day, M.; Sabir, N.-F.; Suprunchuk, T. Crystallization of Poly(Aryl-Ether-Ether-Ketone): Effect of Thermal History of the Melt on Crystallization Kinetics. *Polymer Composites* 1989, 10 (5), 360–366. <https://doi.org/10.1002/pc.750100513>.
- Doumeng, M.; Makhlof, L.; Berthet, F.; Marsan, O.; Delbé, K.; Denape, J.; Chabert, F. A Comparative Study of the Crystallinity of Polyetheretherketone by Using Density, DSC, XRD, and Raman Spectroscopy Techniques. *Polymer Testing* 2021, 93, 106878. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106878>.
- Garcia-Leiner, M.; Streifel, B.; Başgöl, C.; MacDonald, D. W.; Kurtz, S. M. Characterization of Polyaryletherketone (PAEK) Filaments and Printed Parts Produced by Extrusion-Based Additive Manufacturing. *Polymer International* 2021, 70 (8), 1128–1136. <https://doi.org/10.1002/pi.6231>.
- Hu, Z.; He, J.; Chen, W.; Liu, W.; Ding, J.; He, C.; Wang, S.; Ning, F.; Li, X. High-Performance Carbon Fiber Reinforced Polyether-Ether-Ketone Composite Pellets 3D-Printed via Screw-Extrusion Additive Manufacturing. *Composites Science and Technology* 2024, 246, 110362. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2023.110362>.

- Korey, M.; Rencheck, M. L.; Tekinalp, H.; Wasti, S.; Wang, P.; Bhagia, S.; Walker, R.; Smith, T.; Zhao, X.; Lamm, M. E.; Copenhaver, K.; Vaidya, U.; Ozcan, S. Recycling Polymer Composite Granulate/Regrind Using Big Area Additive Manufacturing. *Composites Part B: Engineering* 2023, 256, 110652. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2023.110652>.
- Kumar Bandaru, A.; Anderson, T.; Weaver, P. M. Recycling CF/PEEK Offcut Waste from Laser Assisted Tape Placement: Influence of Overlaps and Gaps. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2024, 180, 108104. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2024.108104>.
- Kundurthi, S.; Tran, F.; Chen, S.; Mapkar, J.; Haq, M. Bead Geometry–Induced Stress Concentration Factors in Material Extrusion Polymer Additive Manufacturing. *Rapid Prototyping Journal* 2023, 29 (7), 1438–1452. <https://doi.org/10.1108/RPJ-11-2022-0404>.
- Layher, M.; Eckhardt, L.; Hopf, A.; Bliedtner, J. Development of a Process Model for Bead Deposition Rates and Cooling Behavior of Large Scale Additive Manufacturing Parts. In *Industrializing Additive Manufacturing*; Meboldt, M., Klahn, C., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2021; pp 223–240. https://doi.org/10.1007/978-3-030-54334-1_16.
- LeBlanc, D. (2015) Compression moulding of complex parts with randomly-oriented strand thermoplastic composites. (Mémoire de maîtrise, Université McGill, Montréal, QC). Repéré à <https://escholarship.mcgill.ca/concern/theses/6q182p09t>.
- Lepoivre, A.; Lévy, A.; Boyard, N.; Gaudefroy, V.; Sobotka, V. Coalescence in Fused Filament Fabrication Process: Thermo-Dependent Characterization of High-Performance Polymer Properties. *Polymer Testing* 2021, 98, 107096. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107096>.
- Levy, A.; Hubert, P. Interstrand Void Content Evolution in Compression Moulding of Randomly Oriented Strands (ROS) of Thermoplastic Composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2015, 70, 121–131. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.11.017>.
- Menczel, J. D.; Prime, R. B. (2008). *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*; Wiley. Repéré à <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9780470423837>

- Miclette, O.; Côté, R.; Demers, V.; Brailovski, V. Material Extrusion Additive Manufacturing of Low-Viscosity Metallic Feedstocks: Performances of the Plunger-Based Approach. *Additive Manufacturing* 2022, 60, 103252. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.103252>.
- Mortier, A. (2022) Étude des propriétés de moules recyclés réalisés par fabrication additive grand format (Rapport de projet, École de technologie supérieure, Montréal, QC)
- Nguyen, K. Q.; Vuillaume, P. Y.; Hu, L.; López-Beceiro, J.; Cousin, P.; Elkoun, S.; Robert, M. Recycled, Bio-Based, and Blended Composite Materials for 3D Printing Filament: Pros and Cons—A Review. *MSA* 2023, 14 (03), 148–185. <https://doi.org/10.4236/msa.2023.143010>.
- Nicodeau, C. (2005) Continuous Welding Modeling of Thermoplastic Matrix Composites. (Thèse de doctorat, École Arts et Métiers ParisTech, Paris, France). Repéré à <https://pastel.hal.science/pastel-00001506>.
- Patel, P.; Hull, T. R.; McCabe, R. W.; Flath, D.; Grasmeder, J.; Percy, M. Mechanism of Thermal Decomposition of Poly(Ether Ether Ketone) (PEEK) from a Review of Decomposition Studies. *Polymer Degradation and Stability* 2010, 95 (5), 709–718. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.01.024>.
- Pedoto, G. Characterization and Modelling of the Thermomechanical and Ageing Behavior of PEKK and C/PEKK Composites for Aircraft Applications at High Temperatures (above the Glass Transition Temperature).
- Pérez-Martín, H.; Mackenzie, P.; Baidak, A.; Ó Brádaigh, C. M.; Ray, D. Crystallinity studies of PEKK and carbon fibre/PEKK composites: A review | Elsevier Enhanced Reader. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109127>.
- Pérez-Martín, H.; Mackenzie, P.; Baidak, A.; Ó Brádaigh, C. M.; Ray, D. Crystallisation Behaviour and Morphological Studies of PEKK and Carbon Fibre/PEKK Composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2022, 159, 106992. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2022.106992>.
- Philip, A. A. Development of a Large-Scale Continuous Carbon Fiber Composite Additive Manufacturing System Based on Fused Granular Fabrication, 2024. <https://doi.org/10.7939/r3-92ev-r111>.
- Phillips, R.; Glauser, T.; Manson, J.-A. E. Thermal Stability of PEEK/Carbon Fiber in Air and Its Influence on Consolidation. *Polymer Composites* 1997, 18 (4), 500–508. <https://doi.org/10.1002/pc.10302>.

- Picher-Martel, G.-P.; Levy, A.; Hubert, P. Compression Moulding of Carbon/PEEK Randomly-Oriented Strands Composites: A 2D Finite Element Model to Predict the Squeeze Flow Behaviour. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2016, 81, 69–77. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.11.006>.
- Picher-Martel, G.-P.; Lévy, A.; Hubert, P. Compression Molding of Carbon/Polyether Ether Ketone Composites: Squeeze Flow Behavior of Unidirectional and Randomly Oriented Strands. *Polymer Composites* 2017, 38 (9), 1828–1837. <https://doi.org/10.1002/pc.23753>.
- Rabinowitz, A.; DeSantis, P. M.; Basgul, C.; Spece, H.; Kurtz, S. M. Taguchi Optimization of 3D Printed Short Carbon Fiber Polyetherketoneketone (CFR PEKK). *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 2023, 145, 105981. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2023.105981>.
- Selezneva, M. (2015) Experimental and theoretical investigations of mechanical properties of randomly-oriented strand (ROS) composites. (Thèse de doctorat, Université McGill, Montréal, QC). Repéré à <https://escholarship.mcgill.ca/concern/theses/3x816q408>.
- Shokrollahi M. (2024) Schematic of the main strength reduction mechanisms in FFF/FGF printed parts. Repéré à <https://doi.org/10.6084/m9.figshare.26980852.v1>
- Smith, A. et al. (2022) Geometric Characterization and Sieving of Unidirectional Carbon-Fibre/PEEK Prepreg Trim Waste. 12th Canadian-International Conference on Composites, CANCOM, Fredericton, New Brunswick, Canada, July 12-15th 2022.
- Sosa-Rey, F.; Abderrafai, Y.; Diouf Lewis, A.; Therriault, D.; Piccirelli, N.; Lévesque, M. OpenFiberSeg: Open-Source Segmentation of Individual Fibers and Porosity in Tomographic Scans of Additively Manufactured Short Fiber Reinforced Composites. *Composites Science and Technology* 2022, 226, 109497. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2022.109497>.
- Sun, Q.; Wen, X.; Yin, G.; Jia, Z.; Yang, X. Thermodynamic Coupling Forming Performance of Short Fiber-Reinforced PEEK by Additive Manufacturing. *Polymers* 2024, 16 (13), 1789. <https://doi.org/10.3390/polym16131789>.
- Tadini, P.; Grange, N.; Chetehouna, K.; Gascoin, N.; Senave, S.; Reynaud, I. Thermal Degradation Analysis of Innovative PEKK-Based Carbon Composites for High-Temperature Aeronautical Components. *Aerospace Science and Technology* 2017, 65, 106–116. <https://doi.org/10.1016/j.ast.2017.02.011>.

- Teltschik, J.; Matter, J.; Woebbecking, S.; Jahn, K.; Borja Adasme, Y.; Van Paepegem, W.; Drechsler, K.; Tallawi, M. Review on Recycling of Carbon Fibre Reinforced Thermoplastics with a Focus on Polyetheretherketone. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2024, 184, 108236. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2024.108236>.
- Tierney, J. J.; Gillespie Jr., J. W. Crystallization kinetics behavior of PEEK based composites exposed to high heating and cooling rates. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2003.12.004>.
- Tseng, J.-W.; Liu, C.-Y.; Yen, Y.-K.; Belkner, J.; Bremicker, T.; Liu, B. H.; Sun, T.-J.; Wang, A.-B. Screw Extrusion-Based Additive Manufacturing of PEEK. *Materials & Design* 2018, 140, 209–221. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.11.032>.
- Tsotra, P. et al. (2018), Thermo-oxidative Degradation of PEEK at High Temperatures. European Conference on Composite Materials, ECCM, Athens, Greece, June 24-28th, 2018.
- UNTHA shredding technology. (2025) Products: industrial shredders. Repéré à <https://www.untha-america.com/en/products>
- Vasconcelos, G. D. C.; Mazur, R. L.; Botelho, E. C.; Rezende, M. C.; Costa, M. L. Evaluation of Crystallization Kinetics of Polymer of Poly (Ether-Ketone-Ketone) and Poly (Ether-Ether-Ketone) by DSC. *JATM* 2010, 2 (2), 155–162. <https://doi.org/10.5028/jatm.2010.02026310>.
- Vasconcelos, G. D. C.; Mazur, R. L.; Ribeiro, B.; Botelho, E. C.; Costa, M. L. Evaluation of Decomposition Kinetics of Poly (Ether-Ether-Ketone) by Thermogravimetric Analysis. *Mat. Res.* 2013, 17 (1), 227–235. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392013005000202>.
- Vatandaş, B. B.; Gümrük, R. Additive Manufacturing and Mechanical Performance of Short Fiber Reinforced PEEK (Polyether Ether Ketone) Thermoplastic Composites in a Vacuum Environment. *Int J Adv Manuf Technol* 2024, 134 (3), 1677–1698. <https://doi.org/10.1007/s00170-024-14209-z>.
- Veazey, D. (2018). Microstructural Control of Polyaryletherketones and Their Fiber Reinforced Composites. (PhD. Thesis, The Pennsylvania State University, United States of America, PA)
- Vialva, T. AFRL, Boeing, Thermwood apply Large Scale Additive Manufacturing to autoclave tools. 3D Printing Industry. <https://3dprintingindustry.com/news/arfl-boeing-therwood-apply-large-scale-additive-manufacturing-to-autoclave-tools-160022/>.

- Wang, P.; Zou, B.; Ding, S.; Li, L.; Huang, C. Effects of FDM-3D Printing Parameters on Mechanical Properties and Microstructure of CF/PEEK and GF/PEEK. *Chinese Journal of Aeronautics* 2021, 34 (9), 236–246. <https://doi.org/10.1016/j.cja.2020.05.040>.
- Wang, W.; Schultz, J. M.; Hsiao, B. S. Dynamic Study of Crystallization- and Melting-Induced Phase Separation in PEEK/PEKK Blends. *Macromolecules* 1997, 30 (16), 4544–4550. <https://doi.org/10.1021/ma970092l>.
- Yan, J.; Demirci, E.; Ganesan, A.; Gleadall, A. Extrusion Width Critically Affects Fibre Orientation in Short Fibre Reinforced Material Extrusion Additive Manufacturing. *Additive Manufacturing* 2022, 49, 102496. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102496>.
- Yan, J.; Demirci, E.; Gleadall, A. 3D Short Fibre Orientation for Universal Structures and Geometries in Material Extrusion Additive Manufacturing. *Additive Manufacturing* 2023, 69, 103535. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2023.103535>.
- Yang, D.; Cao, Y.; Zhang, Z.; Yin, Y.; Li, D. Effects of Crystallinity Control on Mechanical Properties of 3D-Printed Short-Carbon-Fiber-Reinforced Polyether Ether Ketone Composites. *Polymer Testing* 2021, 97, 107149. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107149>.
- Zanjanijam, A. R.; Major, I.; Lyons, J. G.; Lafont, U.; Devine, D. M. Fused Filament Fabrication of PEEK: A Review of Process-Structure-Property Relationships. *Polymers (Basel)* 2020, 12 (8), 1665. <https://doi.org/10.3390/polym12081665>.
- Zhang, H. (2003). Fire-Safe Polymers and Polymer Composites. (PhD. Thesis, University of Massachusetts, Amherst, MA). <https://www.proquest.com/docview/305322385/abstract/A477495820A04E77PQ/1>.
- Zol, S. M.; Alauddin, M. S.; Said, Z.; Mohd Ghazali, M. I.; Hao-Ern, L.; Mohd Farid, D. A.; Zahari, N. A. H.; Al-Khadim, A. H. A.; Abdul Aziz, A. H. Description of Poly(Aryl-Ether-Ketone) Materials (PAEKs), Polyetheretherketone (PEEK) and Polyetherketoneketone (PEKK) for Application as a Dental Material: A Materials Science Review. *Polymers* 2023, 15 (9), 2170. <https://doi.org/10.3390/polym15092170>.

