

Mise en forme de composites carbone/PEEK dans le domaine caoutchoutique

Lilian Martineau, France Chabert, Gérard Bernhart, Benjamin Boniface

▶ To cite this version:

Lilian Martineau, France Chabert, Gérard Bernhart, Benjamin Boniface. Mise en forme de composites carbone/PEEK dans le domaine caoutchoutique. JNC 21: Journées Nationales sur les Composites 2019, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (ENSAM) - Bordeaux, Jul 2019, Bordeaux, Talence, France. 10 p. hal-02420774

HAL Id: hal-02420774 https://hal.science/hal-02420774v1

Submitted on 20 Dec 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Mise en forme de composites carbone/PEEK dans le domaine caoutchoutique

Forming of carbon/PEEK composites in rubbery state

Lilian Martineau^{1,3}, France Chabert², Gérard Bernhart¹ et Benjamin Boniface³

1 : Institut Clément Ader (ICA), Université de Toulouse, CNRS, Mines Albi, UPS, INSA, ISAE-SUPAERO, Campus Jarlard, F-81013 Albi CT Cedex 09 <u>lilian.martineau@mines-albi.fr; gerard.bernhart@mines-albi.fr</u>

> 2 : Université de Toulouse, LGP-ENIT-INPT 47 Avenue d'Azereix, F-65016 Tarbes Cedex <u>france.chabert@enit.fr</u>

3 : Lauak Innovative Solutions, Groupe LAUAK 1 avenue des Victimes du 11 Juin 1944, F- 65200 Bagnères de Bigorre Cedex lilian.martineau@nimitech.fr; benjamin.boniface@nimitech.fr

Résumé

Les matériaux composites à matrices thermoplastiques renforcées de fibres longues sont étudiés de manière intensive pour leur introduction dans les prochaines générations de pièces structurales aéronautiques. Par ses performances thermomécaniques, l'unidirectionnel carbone/PEEK apparait comme un candidat possible, toutefois les procédés actuels de formage ne semblent pas en mesure de réaliser des pièces épaisses avec ce matériau. Ce travail a pour objectif de proposer un procédé innovant capable de réaliser des pièces composites carbone/PEEK épaisses de types cornières structurales en L ou en U. Le cœur du concept est la réalisation de l'étape de mise en forme dans le domaine caoutchoutique pour favoriser le glissement inter-plis et éviter ainsi la formation de défaut de type plissement quelle que soit l'épaisseur. Dans un premier temps, la fenêtre de processabilité adaptée à l'obtention d'une préforme a été définie en se basant sur les propriétés physiques de la matrice PEEK. Puis, la santé matière et les performances des pièces réalisées par ce nouveau procédé ont été mesurées, la comparaison à des pièces obtenues par un procédé conventionnel de formage valide le procédé proposé.

Abstract

Thermoplastic composite materials based on long carbon fibers are extensively studied to prepare their introduction in the next generation of structural parts in aerospace industry. Because of its thermomechanical properties, unidirectional carbon/PEEK appears as a potential candidate, however the current forming processes are not suitable to manufacture thick parts with this material. The aim of this work is to propose an innovative process to produce thick carbon/PEEK parts of L-shape and U-shape profiles. The heart of the concept is to perform the deformation step at the rubbery state of the matrix to promote inter-ply sliding. Thus, the formation of wrinkling defect is prevented whatever the thickness of the part. In a first step, the processing window to obtain a preform was defined based on the physical properties of the PEEK matrix. Then, the material properties and the performance of the parts produced by this new process have been measured, the comparison with parts obtained by a conventional forming process validates the proposed route.

Mots Clés : *Préimprégné unidirectionnel*, PEEK, Forming, Rubbery state **Keywords :** *Unidirectional prepreg, PEEK, Mise en forme, Etat caoutchoutique*

1. Introduction

Les industries du transport et de l'énergie sont à la recherche d'alternatives aux résines thermodurcissables, principalement pour des raisons d'impact environnemental et de gain de productivité. Dans le domaine des composites thermostables, l'engouement pour la matrice PEEK (polyetherethercétone) en est l'illustration. Ses propriétés thermomécaniques et sa résistance aux attaques chimiques lui permettent de se substituer aux matrices thermodurcissables classiquement utilisées dans l'aéronautique telles que les résines époxydes. La mise en forme des composites à base PEEK est cependant complexe, et cette complexité est exacerbée si les semi-produits se présentent sous une forme unidirectionnelle renforcée de fibres de carbone continues, forme dédiée aux applications structurales. Les excellentes propriétés mécaniques de ce matériau vont de pair avec une mise en forme difficile, celle-ci est classiquement réalisée par thermoformage [1]. Ce procédé est opéré sur des plaques obtenues par drapage de couches unidirectionnelles puis consolidées sous presse ou en autoclave. Après échauffement au-dessus de la température de fusion de la matrice, la plaque consolidée est déformée mécaniquement.

Bien qu'initié au milieu des années 80, le thermoformage de stratifiés élaborés à partir d'unidirectionnels en PEEK, notamment par thermo-estampage, est encore mal maitrisé [2]. La forte interaction entre les plis du stratifié consolidé, notamment induite par la viscosité élevée du polymère fondu, entrave le glissement relatif des plis les uns par rapport aux autres et conduit à l'apparition de plissements dans les rayons, qui sont préjudiciables à la santé matière de la pièce et aux performances mécaniques.

L'apparition de ce défaut est d'autant plus difficile à contrôler que la pièce est épaisse. De ce fait, la mise en forme de composites carbone/PEEK épais (e > 5 mm) ne semble pas pouvoir être réalisée par les procédés de formage conventionnels [3]. Ainsi le cœur de ces travaux de recherche est de chercher à limiter l'interaction aux interfaces en réalisant la déformation des plis non-consolidés sous la température de fusion. Une telle stratégie a déjà été évoquée dans quelques travaux mais ne semble jamais avoir été mise en application dans le cas d'un composite à fibres continues [4,5].

L'objectif est de proposer et de valider un procédé innovant capable de réaliser des pièces composites épaisses de type cornières structurales en L ou en U. Le procédé est décomposé en deux étapes [6] : la première consiste en une mise en forme des plis UD dans l'état caoutchoutique suivie, après empilement des plis déformés, d'une consolidation en étuve au-dessus de la température de fusion de la matrice.

La première partie de l'étude a été consacrée à la définition d'une fenêtre de processabilité basée sur les propriétés physiques de la matrice PEEK. Les résultats ainsi collectés ont permis de mettre en application le procédé proposé. Enfin la santé matière et les performances mécaniques des pièces résultant de cette mise en œuvre ont été comparées à celles d'une mise en œuvre par thermoformage.

2. Fenêtre de processabilité du PEEK sous la température de fusion

Qu'elle soit réalisée au-dessus ou en dessous de la fusion, la mise en forme doit permettre de conformer le laminé à la géométrie souhaitée après déformation et réorganisation de ses constituants. Sachant que la capacité du laminé à se déformer dépend essentiellement des propriétés de la matrice, un ensemble de paramètres a été défini pour garantir un comportement mécanique du PEEK en adéquation avec la réalisation d'une préforme sous la température de fusion.

Dans ces conditions spécifiques de mise en forme, le comportement mécanique du PEEK, polymère semi-cristallin, ne dépend plus seulement de la longueur des chaines macromoléculaires mais doit aussi compter sur le niveau d'organisation structurale. Comme cela a été montré dans de nombreux travaux, plus la fraction de cristallites est élevée, plus le matériau se rigidifie [7-10]. Une structure amorphe apparait donc adaptée pour minimiser la rigidité de la matrice.

Sur la figure 1.a, le comportement thermomécanique d'un film de PEEK amorphe (APTIV 2000 de Victrex) obtenu par DMA (Dynamic Mechanical Analysis) est comparé au comportement de ce même film de PEEK mais cristallisé à hauteur de 34% [11]. A l'état vitreux, l'écart de module entre les deux échantillons, proche de 1 GPa, corrobore la littérature. Cette différence est très marquée dans un intervalle de température situé juste au-dessus de la transition vitreuse du PEEK (143°C). Dans l'état caoutchoutique, la différence entre le module de conservation du PEEK amorphe et cristallin atteint deux décades entre 160 et 170°C. L'ordre structural présent dans le matériau

cristallin entrave la relaxation des chaines macromoléculaires conduisant à une chute bien moins marquée du module au passage de la température de transition vitreuse vis-à-vis du matériau amorphe.



(a) Evolution du module de conservation E' en fonction de la température à 3°C.min⁻¹

(b) Evolution des modules de conservation E' et de perte E'' en fonction du temps pour deux isothermes

Fig. 1. Comportement thermomécanique du PEEK analysé par DMA [11]

L'analyse de ces courbes a permis de conforter le choix d'une microstructure amorphe pour procéder à la déformation de la matrice. De plus, elle a permis de cibler une zone de température digne d'intérêt, se trouvant entre Tg et Tg+20. Au-delà, la forte mobilité octroyée alors aux macromolécules est suffisante pour initier la cristallisation froide se traduisant par une augmentation du module de conservation.

Dans l'état caoutchoutique, l'initiation de la cristallisation dépend du couple temps / température [4,12]. L'état amorphe ne peut être garanti que pendant une durée précise, qui varie avec la température. Passé ce délai, une rigidification du matériau inhérent à la cristallisation apparait. Le temps d'initiation de la cristallisation correspond donc à une limite temporelle qui garantit un état de la matière optimal pour le préformage. Une étude menée par DMA en condition isotherme indique que la recristallisation-rigidification du PEEK amorphe apparait dans un laps de temps très court pour une température supérieure à 160°C : moins de 1 minute (Fig. 1.b).



t_p (min) T (°C) t_i (min) t_f (min) 155 165 41 51 156 18 36 76 157 11 24 41 158 6 16 28 159 3 10 20 160 1 7 14

Tab. 1. t_i le temps à l'initiation de la cristallisation, t_p le temps au pic exothermique et t_f le temps à la fin de la cristallisation.

Fig. 2. Thermogrammes isothermes pour le PEEK amorphe à différents températures

Afin de quantifier précisément cette durée, une analyse DSC (Differential Scanning Calorimetry) a été réalisée. Les thermogrammes obtenus présentent un pic exothermique attribué à la cristallisation froide (Fig. 2). A partir de ce pic, les temps caractéristiques de la cristallisation ont pu être déduits, ils sont reportés dans le tableau 1. Pour plusieurs isothermes, la cristallisation n'est initiée qu'audelà de 10 minutes mais le choix de l'isotherme pour le procédé de mise en forme doit également prendre en compte le saut de température (« overshoot ») susceptible d'être généré lors de la mise en température. Le choix se porte donc sur la température de 155°C. Pour cette température, le module est faible, le temps d'initiation est suffisamment long et un dépassement de 5°C peut se produire sans que la cristallisation n'apparaisse.

3. Une mise en forme dans l'état caoutchoutique de la matrice

Pour dégager les premières informations sur la faisabilité d'une mise en forme dans l'état caoutchoutique, un seul pli de pré-imprégné unidirectionnel carbone/PEEK (APC-2/AS4), dont la matrice est amorphe, a été estampé à 155°C dans un moule en "L" (angle de 90° et rayon de pliage extérieur de 10 mm) suivant deux orientations :

- estampage dans le sens 90° pour lequel les fibres sont parallèles au rayon de pliage,
- estampage dans le sens 0° pour lequel les fibres sont orthogonales au rayon de pliage.



Fig. 3. Pli d'APC-2/AS4 déformé à 155°C suivant les directions (a) 90° et (b) 0°

Après thermoformage, le pli orienté à 90° conserve la forme donnée par la géométrie du moule (Fig. 3.a), ce qui n'est pas le cas pour un pli orienté à 0° pour lequel un fort retour élastique est observé (Fig. 3.b). Ce fort retour élastique complexifie la réalisation de la préforme. La voie envisagée pour pallier ce phénomène est de contrôler l'angle de pliage initial afin d'obtenir l'angle final recherché après retour élastique.

L'un des atouts du procédé de pliage, vis à vis de l'emboutissage, est la possibilité de concevoir un outillage peu onéreux présentant une forte modularité. Par ce biais, de nombreux paramètres liés à la géométrie de la pièce à réaliser sont ajustables et notamment l'angle de pliage. Une plieuse dédiée à la mise en forme de plis composites thermoplastiques a été conçue ; elle offre la possibilité d'ajuster l'angle de pliage, d'adapter le rayon de pliage et de pouvoir plier une large gamme d'épaisseurs. L'outillage est conçu pour une utilisation en étuve afin de garantir une température contrôlée et homogène au laminé, le pliage étant piloté depuis l'extérieur par un actionneur.

Les plis thermo-pliés présentent le même comportement que les plis thermoformés avec notamment un fort retour élastique pour une orientation des fibres à 0° . Le dispositif a permis d'étudier l'influence du rayon de l'axe de pliage sur le pliage d'un monopli orienté à 0° dont la matrice est initialement amorphe. Le retour élastique est fortement impacté par le rayon de pliage comme le montre la figure 4.a : un petit rayon permettra une réduction significative du retour élastique. À la suite de cette étude, l'angle de pliage à appliquer pour permettre l'obtention d'un angle final de 90° après pliage a été recherché pour les différents rayons. L'angle de pliage nécessaire semble croître de façon importante avec le rayon (Fig. 4.b), de 130° pour un rayon de 5 mm il passe à 155° pour un rayon de 8 mm.



Fig. 4. Etude du retour élastique en fonction du rayon de l'axe de pliage pour un pli orienté à 0°

Le pliage d'un pli suivant la direction 90° sollicite seulement la matrice sous l'action d'un cisaillement intra-pli transverse : une plastification de celle-ci semble alors s'opérer comme en témoigne la préforme obtenue (Fig. 3.a). Dans le cas d'une orientation du pli à 0° , le mode de cisaillement transverse est remplacé par un mode de cisaillement axial et l'ensemble des constituants est alors sollicité. Pour la circonstance, du micro-flambement de fibres est observé sur toute la surface du rayon intérieur (Fig. 5).



(a) Micro-flambement vu dans le plan

(b) Micro-flambement vu de la tranche



(c) Vue d'ensemble de la tranche du rayon

Fig. 5. Micrographies d'un pli thermo-plié à 90° suivant la direction 0° et pour un rayon de 7 mm

Dans un cas idéal, le pli est conformé par le glissement des fibres les unes sur les autres. Cependant dans notre cas, le glissement des fibres est entravé par la forte viscosité de la matrice et induit l'application d'un effort de compression sur les fibres intérieures au rayon. Un effort trop important conduit au flambement des fibres ; la déformation résultante de ce mécanisme est observée à la fois dans le plan (Fig. 5.a) et, à un niveau moindre, dans l'épaisseur (Fig. 5.b). La matrice polymère présente des plissements superficiels à proximité des fibres flambées (Fig. 5.a) : ce comportement laisse supposer que la matrice se plastifie sous une déformation brutale induite par le flambement.

À la suite de ces observations, une tentative de schématisation du micro-flambement est présentée figure 6. La déformation générée par la mise en forme est répartie sur l'ensemble de la zone avant le flambement (Fig. 6.a). Après son apparition, la déformation est alors reprise, pour sa majorité, au niveau de la zone de localisation du micro-flambement (Fig. 6.b), qui entraine également une compaction locale. La courbure globale du pli montrée figure 5.c semble donc être exclusivement le résultat d'une succession de zones micro-flambées, les autres zones semblent avoir restitué l'essentiel de leur déformation à la suite du démoulage.



Fig. 6. Schématisation du micro-flambement

Pour le procédé de thermo-pliage, le micro-flambement joue un rôle ambivalent puisqu'il est par définition un défaut mais permet par ailleurs de conserver une grande partie de la déformation permanente ; son impact sur les propriétés d'une pièce finie sera évalué dans le paragraphe suivant.

4. Validation du procédé par réalisation d'éprouvettes technologiques

Pour valider le procédé proposé, des éprouvettes technologiques de types cornières ont été réalisées et caractérisées. Pour chaque configuration de géométrie réalisée, une éprouvette homologue a été thermo-estampée afin de disposer d'une référence pour la campagne de caractérisation. L'empilement a été choisi comme orthotrope et symétrique : $[(0/90)_3/0/90]_s$. L'épaisseur résultante de cet empilement de 15 plis conduit à une épaisseur théorique de 2,03 mm ; le composite mis en œuvre entre dans la catégorie des stratifiés minces compatibles à une gamme admissible pour le procédé de thermo-estampage réduisant ainsi le risque de générer des défauts lors de ce procédé de mise en forme.

Les éprouvettes de référence ont été obtenues en estampant une plaque pré-consolidée et préchauffée à 385°C. La mise en œuvre des éprouvettes par le procédé de thermo-pliage comprend elle aussi une étape de consolidation et de déformation mais elles sont exécutées dans l'ordre inverse : Le laminé non-consolidé est thermo-plié à 155°C puis la préforme obtenue est consolidée en étuve sous bâche à vide à 400°C. Pour les deux procédés, quatre cornières ont été réalisées, chacune présente un rayon intérieur différent.

L'ensemble des cornières réalisées ne présente pas de défauts à l'échelle du laminé tel que du délaminage ou du plissement (flambement de plis hors plan). Cependant les deux procédés entraînent l'apparition d'un défaut commun à l'échelle de la microstructure : un phénomène de désalignement de fibres dans le plan. Ce défaut est essentiellement observé au niveau du rayon au sein de plis orientés à 0° .

La méthode proposée par Yurgartis [13] est habituellement utilisée pour quantifier le désalignement. Elle consiste, à partir d'observations micrographiques de la tranche, à remonter à l'orientation d'une fibre en connaissant le diamètre de la fibre et l'axe principal de la section de la fibre dans le plan d'observation correspondant à une ellipse. En se basant sur cette méthode, une procédure automatisée a été développée pour cartographier le désalignement sur la totalité de la zone de courbure (Fig. 7). Le traitement des micrographies y est opéré par une méthode d'analyse d'image numérique développée sous Python et utilisant les fonctions proposées par la bibliothèque OpenCV (Open Computer Vision).



Fig. 7. Succession d'opérations appliquées pour obtenir une cartographie du désalignement sur l'ensemble du rayon

Le désalignement par micro-flambement introduit lors du pliage de chaque pli individuel est conservé sur le composite consolidé. De ce fait, quelle que soit la position du pli dans l'épaisseur de la cornière, une distribution du désalignement similaire est observée (Fig. 8.a). Lors de la mise en forme par thermo-pliage, chaque pli peut ainsi être considéré comme un élément mécanique indépendant de type poutre, un effort de compression s'applique sur les fibres intérieures du pli et de traction sur les fibres extérieures. Le micro-flambement est donc un phénomène initié dans les fibres intérieures ce qui explique les niveaux de désalignement plus élevés observés pour ces fibres sur les cartographies.

Pour le procédé de thermo-estampage, la forte interaction des plis entre eux, notamment par la présence de matrice aux interfaces, entraîne une répartition des efforts plus complexe. Les niveaux et les proportions de désalignement plus élevés pour les plis intérieurs au rayon semblent indiquer que dans le cas du thermo-estampage, un effort de compression a été appliqué sur ces derniers lors de la mise en forme (Fig. 8.b). La répartition du désalignement de certaines zones micro-flambées présentes dans ces plis appuie cette hypothèse : un niveau élevé est constaté sur toute l'épaisseur du pli et non plus uniquement sur les fibres intérieures du pli au niveau des rayons. Ce comportement semble témoigner d'un glissement inter-pli contrarié causé par une viscosité de matrice importante aux interfaces inter-plis.

Un désalignement entraîne une faiblesse mécanique locale. La tenue mécanique des cornières a donc été évaluée pour définir si la présence de ce défaut, en plus grande proportion dans le cas du thermo-pliage, a une influence sur les performances mécaniques en dépliage.



Fig. 8. Cartographie du désalignement pour les plis orientés à 0° d'une cornière : (a) thermo-pliée et (b) thermo-estampée

L'essai de flexion quatre points permet de caractériser mécaniquement une cornière par la détermination de la résistance de la poutre courbe (résistance au dépliage). Un montage de flexion quatre points dédié aux cornières en matériaux composites renforcés de fibres continues est donné dans la norme ASTM D6415 (Fig. 9).



Fig. 9. Montage de flexion quatre points extrait de la norme ASTM D6415



Fig. 10. Montage mis en place comprenant les éléments rigidificateurs

Pour notre étude, les rayons internes sont variables, la condition dimensionnelle sur le rayon ne peut donc pas être respectée. De plus, une forte flexion des bras a été observée lors d'essais préliminaires, ce qui a nécessité leur rigidification. Par ce fait, le cadre « strict » de la norme n'a pas pu être respecté mais a servi de base pour la définition du montage (Fig. 10).

Les cornières thermo-estampées présentent une matrice que l'on peut qualifier de quasi-amorphe. La vitesse de refroidissement élevée après le formage ne laisse pas le temps aux chaînes macromoléculaires pour s'organiser en un réseau cristallin. Pourtant la présence d'une structure cristalline impacte directement les propriétés mécaniques du composite puisqu'elle améliore la qualité de l'interface fibre/matrice [14,15]. Un recuit a donc été effectué sur les cornières thermoestampées afin d'obtenir un taux de cristallinité équivalent aux cornières thermo-pliées. À la suite de ce recuit, une amélioration nette des propriétés mécaniques est observée comme l'atteste la figure 11.



Fig. 11. Essai de dépliage sur cornières thermo-estampées brutes et recuites

Quel que soit le rayon intérieur, la résistance de la poutre courbe apparaît similaire pour les deux procédés, excepté pour un rayon intérieur de 9 mm (Fig. 12). Pour cette configuration, la présence de microporosités entre les plis, observée au microscope optique, pourrait expliquer cette chute de propriétés. La proportion plus élevée de désalignement relevée pour les cornières thermo-pliées n'entraîne aucun un impact significatif sur la résistance au dépliage. Cette remarque s'applique aussi pour la rigidité des cornières (Fig. 13).



Fig. 12. Résistance à la courbure des cornières obtenues par thermo-estampage et thermo-pliage

Fig. 13. Rigidité des cornières obtenues par thermo-estampage et thermo-pliage

5. Conclusion

Dans le domaine caoutchoutique, une microstructure amorphe confère au PEEK un caractère hautement déformable propice aux réarrangements au sein des plis lors de la mise en forme. Cependant la conservation de cet état dépend du couple durée/température en raison de la

cristallisation du PEEK. L'étude a permis de définir la température optimale de formage et les conditions pour garantir le retardement de la cristallisation de la matrice, afin d'éviter une modification de son comportement mécanique tout au long du processus de mise en forme.

Les résultats ainsi collectés ont permis de mettre en application le procédé proposé. La géométrie finale de la préforme apparait tributaire d'un retour élastique induit par les plis orientés à 0°. Pour répondre aux nouvelles problématiques dégagées par ces conditions spécifiques de formage, un outillage a été conçu : une thermo-plieuse. Il permet, par son caractère modulaire, d'anticiper et de s'affranchir du retour élastique.

Afin de valider le procédé proposé, la dernière partie des travaux a été consacrée à la réalisation et à la caractérisation d'éprouvettes technologiques de type cornière. Pour chaque configuration de géométrie réalisée, une éprouvette homologue a été thermo-estampée afin de disposer d'une référence pour la campagne de caractérisation. La proportion de désalignement de fibres apparaît plus élevée dans les cornières thermo-pliées. Toutefois, la variation du taux de cristallinité de la matrice lors du thermo-estampage entraîne une incidence bien plus marquée sur les propriétés mécaniques au dépliage des cornières que la variation de la proportion de désalignement. Après recuit des cornières thermo-estampées - ce recuit étant destiné à remonter leur taux de cristallinité au niveau des spécifications - les performances mécaniques des deux types de cornières thermo-estampées sont apparues équivalentes. Le procédé proposé offre ainsi une alternative pertinente aux procédés conventionnels. Quelle que soit l'épaisseur, les défauts générés lors du formage sont à l'échelle du pli et leurs répercussions sur les propriétés mécaniques de la pièce sont acceptables. A la différence du thermo-estampage, ce procédé par thermo-pliage est applicable quelle que soit l'épaisseur finale de la cornière, et constitue donc un procédé innovant pour produire des cornières en L ou U de fortes épaisseurs.

Références

- [1] F. Cogswell, « Thermoplastic Aromatic Polymer Composites », 1992
- U. Vaidya, K. Chawla, « Processing of fibre reinforced thermoplastic composites », International Materials Reviews Vol. 53 (4), pp. 185-218, 2008
- [3] S. Haanappel, R. Thije, U. Sachs, B. Rietman, R. Akkerman, « Formability Analyses of Uni-Directional and Textile Reinforced Thermoplastics », *Composites : Part A* Vol. 56, pp. 80–92, 2014
- [4] J. Kenny, A. D'amore, L. Nicolais, M. Iannone, « Processing of Amorphous PEEK and Amorphous PEEK Based Composites », SAMPE Journal Vol. 25 (4), pp. 27–34, 1989
- [5] D. Bigg, J. Preston, « Stamping of Thermoplastic Matrix Composites », *Polymer Composites* Vol. 10 (4), pp. 261–268, 1989
- [6] L. Martineau, « Mise en forme de composites carbone/PEEK dans le domaine caoutchoutique », Thesis, 2018
- [7] C. Bas, « Microstructure et propriétés thermomécaniques du poly(aryl éther éther cétone) (PEEK) amorphe et semi-cristallin », Thesis, 1994
- [8] P. Cebe, S. Chung et S. Hong, « Effect of thermal history on mechanical properties of polyetheretherketone below the glass transition temperature *»*, *Journal of Applied Polymer Science* Vol. 33, pp. 487–503, 1987
- [9] D. Kemmish, J. Hay, « The effect of physical ageing on the properties of amorphous PEEK », *Polymer* Vol. 26, pp. 905–912, 1985
- [10] A. Ogale, R. McCullough, « Influence of microstructure on elastic and viscoelastic properties of polyether ether ketone », *Composites Science and Technology* Vol. 30 (3), pp. 185–201, 1987
- [11] L. Martineau, F. Chabert, G. Bernhart, T. Djilali, « Mechanical behavior of amorphous PEEK in the rubbery state », *17th European Conference on Composite Materials* (Munich, Germany), 2016
- [12] P. Cebe, S. Hong, « Crystallization behaviour of poly(ether-ether-ketone) », Polymer Vol. 27, pp. 1183–1192, 1986
- [13] S. Yurgartis, «Measurement of small angle fiber misalignments in continuous fiber composites », *Composites Science and Technology* Vol. 30 (4), pp. 279–293, 1987
- [14] C. Barlow, J. Peacock, A. Windle, "Relationships between microstructures and fracture energies in carbon fibre/PEEK composites », Composites Vol. 21 (5), pp. 383–388, 1990
- [15] S. Saiello, J. Kenny, L. Nicolais, « Interface morphology of carbon fibre/PEEK composites », *Journal of materials science* Vol. 25, pp. 3493–3496, 1990