



**HAL**  
open science

# Durabilité en milieu humide d'assemblages structuraux collés type aluminium/composite

Sylvain Popineau

► **To cite this version:**

Sylvain Popineau. Durabilité en milieu humide d'assemblages structuraux collés type aluminium/composite. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2005. Français. NNT: . tel-00159392

**HAL Id: tel-00159392**

**<https://pastel.hal.science/tel-00159392>**

Submitted on 3 Jul 2007

**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.



ECOLE DES MINES DE PARIS  
Collège doctoral

*N° attribué par la bibliothèque*

□□□□□□□□□□

## **T H E S E**

pour obtenir le grade de  
**Docteur de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris**  
Spécialité "Science et Génie des Matériaux"

*présentée et soutenue par*

**Sylvain POPINEAU**

le 16 mars 2005

**DURABILITE EN MILIEU HUMIDE D'ASSEMBLAGES  
STRUCTURAUX COLLES TYPE ALUMINIUM/COMPOSITE**

*Directeur de thèse: M.E.R. SHANAHAN*

### Jury

M.	E.PAPON	Président
M.	P. DAVIES	Rapporteur
M.	J.F. GERARD	Rapporteur
M.	Y. BAZIARD	Examineur
M.	S. COURMONT	Examineur
M.	M.E.R. SHANAHAN	Directeur de thèse

Centre des Matériaux P.M. Fourt de l'Ecole des Mines de Paris,  
B.P. 87, 91003 Evry Cedex

---



# Remerciements

Les remerciements... Exercice difficile, s'il en est. Je vais toutefois tenter de citer ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'avancée du travail-marathon qu'est une thèse (et pardon à ceux que j'aurais oublié).

Je tiens d'abord à remercier mon directeur de thèse Martin E.R. Shanahan pour m'avoir accordé très largement sa confiance pour ces travaux de recherche. En effet, entre les discussions et les orientations indispensables, j'ai eu la chance de pouvoir gérer mes travaux de façon très libre. Je pense d'ailleurs que, outre les compétences techniques, mon grand apprentissage pendant ces trois ans aura été l'autonomie. En parallèle, je remercie Sébastien Courmont de Snecma Propulsion Solide à qui l'on doit l'initiative de cette thèse. Il a constamment montré de l'intérêt pour mes résultats, que ce soit de la plus petite tendance au grand modèle mathématique... Sans lui, et sans le soutien de la DGA et particulièrement Mme Herbeaux, il n'y aurait sans doute pas eu de vieillissement d'assemblages collés Snecma au Centre des Matériaux de 2001 à 2004. Merci aussi au directeur de ce centre de recherche, Jean-Pierre Trottier, pour m'avoir permis de réaliser mes expériences dans les laboratoires bien équipés.

Je remercie vivement les rapporteurs du Jury de thèse, messieurs P. Davies et J.-F. Gérard, qui ont bien voulu m'accorder de leur temps précieux pour lire et critiquer mes travaux. Je remercie bien évidemment les autres membres du Jury, messieurs Y. Baziard, E. Papon et Sébastien Courmont dont l'expérience dans les domaines de l'adhésion, des polymères et du vieillissement a contribué à l'amélioration du discours de mon mémoire, tant sur le fond que sur la forme.

Au cours de mes trois ans de thèse, il m'a fallu un soutien technique, apporté de façon très efficace par Yann Auriac, que je remercie pour sa disponibilité et sa gentillesse. En outre, son expérience dans le laboratoire m'a été précieuse et il m'a sans doute permis d'éviter bien des écueils. De plus, nos discussions de la vie quotidienne ont ponctuées agréablement (et parfois utilement) les temps morts. Merci à Yves Favry et Jean-Christophe Tesseidre qui m'ont apportés toutes leurs compétences lorsque je leur demandais de l'aide. Je remercie aussi les spécialistes des équipements, comme Gérard Frot pour la microsonde, Anne Laurent pour les découpes de haute précision au microtome. Merci aussi aux "gars de l'atelier" pour avoir réalisé de façon

impeccable les pièces de mes montages mécaniques (et en particulier James G. pour le Morbihan Revival et Jojo pour l'embout à gonfler les pneus de vélo).

Je tiens à citer ici Odile Adam qui a réussi à retrouver certains articles parfois à partir d'éléments embryonnaires de référence bibliographique, et Sylvie Lemercier qui a dû jongler avec les numéros de contrat et les billets de train à commander au dernier moment...

J'associe à ces remerciements les personnes des laboratoires extérieurs, qui ont pris en compte mes demandes. Je pense à Benoît Gautier et Pierre Slangen de l'Ecole des Mines d'Alès, à Christine Sulpice-Gaillet et Françoise Lauprêtre du CNRS de Thiais, à Corinne Rondeau-Moureau de l'INRA de Nantes, et à Jacques Maucourt et Claire Franson de la SME-SNPE de Vert-le-Petit.

Merci aussi aux thésards (ou anciens thésards) du centre, avec qui j'ai partagé de très bons moments, notamment aux pauses-café (Christophe, Olivier, Bénédicte, Benjamin, Ludovic, Sébastien, Sophie, Amine, Mélanie, Céline, Alba, Frédérique, Haïtam) et aux permanents (Anne P., Michel B., François B., Anthony B., Franck N. ...).

De plus, je souhaite remercier les personnes qui ont contribuées à mon équilibre mental et physique et qui m'ont permis de traverser ces trois années de la meilleure façon. Merci donc à mes amis proches de Nantes et de Rhône-Alpes, à mes partenaires du club de judo, aux musiciens du groupe "les Tordus Ninjazz "avec qui les répétitions et les concerts ont été de grands moments de divertissement...

Finalement, je remercie de tout cœur celle qui est devenue ma femme, Caroline, pour avoir supporté mon caractère parfois (souvent)... déroutant et mes horaires de travail à rallonge.

Merci à mes parents qui m'ont toujours soutenu.

Sincèrement.

\*\*\*\*\*

L'étude présentée ici a été réalisée au Centre des Matériaux P.M. Fourt de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (ENSMP), en collaboration avec la DGA Paris (75015), et la SNECMA Propulsion Solide, Le Haillan (33).

Certaines expériences ont été réalisées en collaboration avec le Centre des Matériaux de Grande Diffusion (CGMD) de l'Ecole des Mines d'Alès (31), avec le Laboratoire de Recherche sur les Polymères (LRP) du CNRS de Thiais (94), avec le Centre du Bouchet de la SME-SNPE de Vert-le-Petit (91) et avec l'Unité de Physico-Chimie des Macromolécules (UPCM) de l'INRA de Nantes (44).

\*\*\*\*\*



# Résumé

La présente étude traite de la durabilité (vieillessement) en milieu humide d'assemblages structuraux constituants les tuyères de propulseurs à poudre. Les matériaux utilisés sont un alliage d'aluminium et un matériau composite, collés ensemble par un adhésif polymère.

L'adhésif se révèle être la partie la plus sensible à un environnement aqueux. La cinétique de diffusion de l'eau dans la colle semble être décrite convenablement par le modèle mathématique de Carter et Kibler.

La diminution des propriétés mécaniques du polymère massique et des assemblages structuraux semble liée à la pénétration de l'eau. Un modèle permettant d'évaluer indirectement l'énergie d'adhésion, et par extrapolation la résistance des assemblages en fonction du temps de vieillissement a été élaboré à partir du faciès de rupture des éprouvettes et de la cinétique de diffusion d'eau. L'influence d'un traitement organosilane de la surface d'aluminium sablée sur la cinétique de dégradation en milieu humide des assemblages a ensuite été étudiée.

*Mots-clés : adhésion, époxyde, diffusion de l'eau, test de clivage en coin, vieillissement humide*





# Abstract

This study deals with the durability in humid media of structural assemblies for boosters. The assemblies are made of composite materials bonded with a polymeric adhesive to aluminium alloy. The adhesive was found to be the weakest component of the three materials in a water environment.

The kinetics of water diffusion in the polymeric adhesive was investigated. Kinetic behaviour seems to be satisfactorily explained by the mathematical model of Carter and Kibler. The decrease of mechanical properties of the aged polymer and the aluminium/polymer interface seems to be linked with the penetration rate of water. A model to evaluate the energy of adhesion of the structural assemblies as a function of ageing is proposed, making use of analysis of fracture surfaces and the kinetics of water diffusion. Then, we studied the influence of a silane treatment of the grit-blasted aluminium surface on the degradation kinetic of bonded assemblies in humid environment.

*Key words : adhesion, Boeing wedge test, epoxy, humid ageing, water diffusion*



# Sommaire

<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
---------------------	----------

*\*\* Section A - Matériaux et structures à l'état initial. \*\**

<b>INTRODUCTION AU COLLAGE STRUCTURAL</b>	<b>3</b>
---	----------

<b>I-1. Définitions</b>	<b>3</b>
-------------------------	----------

<b>I-2. Mécanismes de l'adhésion</b>	<b>4</b>
--------------------------------------	----------

I-2.1. Théorie mécanique	4
--------------------------	---

I-2.2. Théorie de la diffusion	5
--------------------------------	---

I-2.3. Théorie électrostatique	5
--------------------------------	---

I-2.4. Théorie des interactions moléculaires de l'adhésion	6
--	---

I-2.5. Théorie de l'adsorption thermodynamique	6
--	---

I-2.6. Théorie de l'adhésion massique	8
---------------------------------------	---

<b>I-3. Préparation de surface des substrats</b>	<b>8</b>
--	----------

I-3.1. Traitements chimiques	9
------------------------------	---

I-3.2. Traitements mécaniques	12
-------------------------------	----

<b>I-4. Notions sur les adhésifs époxydiques</b>	<b>13</b>
--	-----------

I-4.1. Généralités	14
--------------------	----

I-4.2. Réaction entre le prépolymère et le durcisseur	15
---	----

I-4.3. Structure du réseau réticulé	16
-------------------------------------	----

I-4.4. Caractéristiques physico-chimiques	17
---	----

I-4.5. Loi de comportement en fonction du temps et de la température	18
--	----

I-4.6. Influence du substrat sur le joint de colle	19
--	----

<b>I-5. Mécanique de la rupture, application aux joints collés</b>	<b>20</b>
--	-----------

I-5.1. Différents aspects d'une fissure	21
---	----

I-5.2. Approche énergétique et taux de restitution d'énergie	22
I-5.3. Mécanique de la rupture par l'approche locale	23
I-5.4. Mécanique des tests d'adhésion	26
<b>I-6. Bilan</b>	<b>35</b>
<b>MATERIELS ET METHODES</b>	<b>37</b>
<b>II-1. Présentation des matériaux</b>	<b>37</b>
II-1.1. Propriétés de l'alliage d'aluminium 7010	37
II-1.2. Propriétés du matériau composite CR	38
II-1.3. Propriétés des composants de l'adhésif EC 2216	39
<b>II-2. Mise en œuvre et analyses complémentaires des matériaux</b>	<b>40</b>
II-2.1. Aluminium	40
II-2.2. Composite	42
II-2.3. Adhésif massique	42
<b>II-3. Caractérisation des assemblages collés</b>	<b>48</b>
II-3.1. Test de clivage	48
II-3.2. Analyse physico-chimique du joint de colle	51
II-3.3. Test de torsion (« Napkin-ring »)	52
II-3.4. Traction sur assemblage cylindre-plaque	54
<b>II-4. Stockage des matériaux et assemblages collés</b>	<b>54</b>
<b>PROPRIETES DES MATERIAUX A L'ETAT INITIAL</b>	<b>55</b>
<b>III-1. Analyses de surface de l'alliage d'aluminium 7010</b>	<b>55</b>
III-1.1. Composition chimique de la surface avant traitement	55
III-1.2. Propriétés surfaciques après différents traitement de surface	56
<b>III-2. Propriétés du matériau composite</b>	<b>59</b>
<b>III-3. Propriétés de l'adhésif massique à l'état initial</b>	<b>59</b>
III-3.1. Réticulation de l'adhésif	60
III-3.2. Propriétés thermomécaniques de l'adhésif	65

<b>III-4. Bilan</b>	<b>71</b>
<b>PROPRIETES DES ASSEMBLAGES COLLES A L'ETAT INITIAL</b>	<b>73</b>
<b>IV-1. Etude de l'interface aluminium sablé 300 µm/adhésif</b>	<b>73</b>
IV-1.1. Quantification RX	73
IV-1.2. Mapping Infrarouge	74
<b>IV-2. Test de torsion/cisaillement sur assemblages sans primaire</b>	<b>75</b>
IV-2.1. Faciès de rupture	75
IV-2.2. Propriétés mécaniques	76
<b>IV-3. Test de clivage</b>	<b>80</b>
IV-3.1. Dimensionnement	80
IV-3.2. Etude du délaminage du composite	85
IV-3.3. Mise en évidence des effets 3D du test de clivage	90
<b>IV-5. Influence du traitement de surface sur les propriétés des assemblages</b>	<b>99</b>
IV-5.1. Composition chimique	99
IV-5.2. Influence sur l'énergie d'adhésion	100
IV-5.3. Influence sur les contraintes et modules de cisaillement	102
<b>IV-6. Bilan</b>	<b>102</b>

**\*\* Section B – Vieillissement des matériaux et des structures  
en milieu humide.\*\***

<b>INTRODUCTION AU VIEILLISSEMENT EN MILIEU HUMIDE</b>	<b>105</b>
<b>V-1. Vieillissement d'un polymère</b>	<b>105</b>
V-1.1. Approche structurale	106
V-1.2. Approche « volumique » - approche « liaisons hydrogène »	107
V-1.3. Interaction chimique eau-polymère	107
V-1.4. Evolution des propriétés mécaniques	108
V-1.5. Gonflement	112
V-1.6. Phénomènes réversibles/irréversibles	112

V-1.7. Cinétiques de diffusion.	115
<b>V-2. Vieillissement des assemblages collés</b>	<b>120</b>
V-2.1. Pénétration de l'eau dans un assemblage sans traitement primaire	121
V-2.2. Rupture des liaisons polymère/substrat par l'eau	121
V-2.3. Mécanismes de dégradation chimique	124
V-2.4. Réversibilité/irréversibilité des dégradations	125
V-2.5. Augmentation de la durabilité	126
<b>V-3. Bilan</b>	<b>128</b>
<b>METHODES D'ETUDE DU VIEILLISSEMENT</b>	<b>131</b>
<b>VI-1. Vieillissement des matériaux massiques</b>	<b>131</b>
VI-1.1. Vieillissement de l'aluminium	131
VI-1.2. Vieillissement du matériau composite	132
VI-1.3. Caractérisation de l'adhésif massique	132
<b>VI-2. Vieillissement des assemblages collés</b>	<b>136</b>
VI-2.1. Remarques préliminaires	136
VI-2.2. Gravimétrie	137
VI-2.3. Volumétrie	137
VI-2.4. Evolution des propriétés mécaniques	138
<b>VIEILLISSEMENT DES MATERIAUX EN MILIEU HUMIDE</b>	<b>141</b>
<b>VII-1. Vieillissement de l'alliage aluminium</b>	<b>141</b>
VII-1.1. Composition chimique de la surface vieillie en immersion	141
VII-1.2. Adsorption/Absorption	141
<b>VII-2. Vieillissement du matériau composite</b>	<b>143</b>
VII-2.1. Module d'Young du composite vieilli	143
VII-2.2. Cinétique d'absorption d'eau du composite	144
<b>VII-3. Vieillissement de l'adhésif</b>	<b>146</b>
VII-3.1. Gravimétrie	146

VII-3.2. Influence de la température du milieu de vieillissement sur les interactions physico-chimiques eau/adhésif	162
VII-3.3. Influence du vieillissement sur les propriétés thermo-mécaniques	170
VII-3.4. Influence du degré d'humidité (RH) du milieu	180
VII-3.5. Dégradations physiques	183
<b>VII-4. Discussion</b>	<b>184</b>
<b>VIIEILLISSEMENT DES ASSEMBLAGES COLLES</b>	<b>191</b>
<b>VIII-1. Vieillissement des assemblages cylindre/plaque</b>	<b>191</b>
VIII-1.1. Sollicitation en cisaillement plan (torsion)	191
VIII-1.2. Sollicitation en traction	197
VIII-1.3. Points faibles et points forts des assemblages	199
<b>VIII-2. Vieillissement des assemblages (plaques collées)</b>	<b>199</b>
VIII-2.1. Absorption	199
VIII-2.2. Sollicitation en clivage	203
VIII-2.3. Modélisation de la dégradation	209
VIII-2.4. Relation entre les propriétés des matériaux massiques et les propriétés des assemblages collés	219
VIII-2.5. Paramétrage du modèle	220
<b>VIII-3. Influence du traitement de surface</b>	<b>221</b>
VIII-3.1. Mouillage	221
VIII-3.2. Absorption	223
VIII-3.3. Influence des traitements de surface sur les propriétés mécaniques des assemblages vieillis	227
<b>VIII-4. Bilan</b>	<b>233</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>235</b>
<b>ANNEXES</b>	<b>239</b>
<b>RÉFÉRENCES</b>	<b>249</b>





# Introduction

**D**ans le domaine aéronautique, la réduction du poids des structures est une exigence. L'assemblage des pièces par collage a plusieurs avantages sur d'autres systèmes tels que le rivetage ou le soudage. Le collage permet d'éviter toute opération d'usinage endommageante (perçage, échauffement), et l'apport de matière supplémentaire, donc de poids supplémentaire, est très limité, comparé aux poids des rivets ou des cordons de soudure.

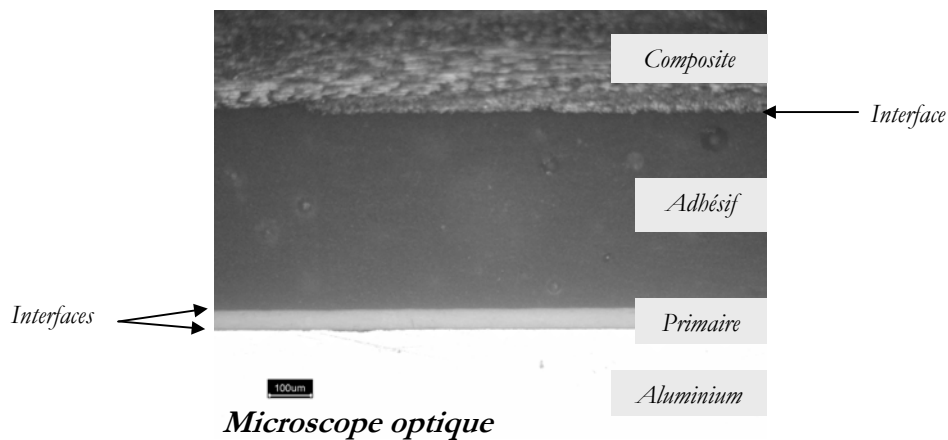
Notre étude concerne une structure particulière assemblée par Snecma Propulsion Solide. Il s'agit des tuyères de moteurs de propulseurs à poudre. La tuyère sert à guider les gaz d'échappement du moteur qui fournissent la poussée nécessaire au décollage et au vol de l'engin. L'orientation de la tuyère donne la direction de navigation. Sa structure externe est constituée d'aluminium à laquelle une structure interne en matériaux composite est solidarisée par un adhésif type époxydique.

Ces moteurs, avant d'être utilisés, peuvent être stockés dans des silos plusieurs mois, voire plusieurs années. L'industriel souhaite connaître précisément l'évolution des propriétés mécaniques de la structure collée au cours de la période de stockage. On parle alors de *vieillessement*. A l'heure actuelle, les surfaces de l'aluminium subissent un traitement de surface chimique complexe pour renforcer la tenue des assemblages. Ce traitement, constitué de plusieurs étapes, impose notamment des dispositions coûteuses pour respecter les normes anti-pollution. Afin de s'affranchir de certains inconvénients, un traitement de surface plus simple pourrait être envisagé : le sablage associé à un *primaire silane*.

L'étude que nous présentons cherche dans un premier temps à modéliser de façon simple les processus de vieillissement des assemblages, et plus particulièrement leur vieillissement en milieu humide. Afin de limiter le nombre de paramètres à prendre en compte pour cette modélisation, une partie des travaux ont été consacrés à l'étude de structures dont l'aluminium n'a subi qu'un pré-traitement sablage. Dans un second temps, l'étude met en évidence l'influence de traitements de surface plus complexes, notamment en montrant leurs effets positifs pour la durabilité en milieu agressif.

\*\*\*\*\*

Un assemblage collé est caractérisé autant par des couches de matériaux massiques que par des interfaces entre ces couches, comme le montre la photographie ci-dessous.



**Assemblage structural vu en coupe.**

Ainsi, pour étudier ces structures, on doit s'intéresser en premier lieu aux matériaux les constituant. En second lieu seulement pourra intervenir l'étude de la structure elle-même. Ce mémoire s'articule donc autour de deux sections divisées chacune en quatre chapitres.

La première section dresse le portrait des matériaux et structures non vieillis. Le premier chapitre fait un état des lieux de l'adhésion et des tests mécaniques. Le deuxième chapitre présente les techniques expérimentales de mise en œuvre et d'analyse des matériaux et des structures. Le troisième et le quatrième chapitre font état des observations et des résultats des mesures.

La seconde section traite des phénomènes de vieillissement en milieu humide. Le premier chapitre de cette section présente le vieillissement des matériaux massiques et des assemblages collés. Le deuxième chapitre décrit la méthodologie des vieillissements pratiqués au laboratoire. Une étude physico-chimique et mécanique détaillée des dégradations des matériaux, et notamment de l'adhésif, est développée dans le troisième chapitre. Une modélisation de la diffusion d'eau dans un assemblage collé s'appuyant sur l'ensemble des résultats exposés est décrite dans le dernier chapitre. La comparaison de durabilité entre différents traitements de surface de l'aluminium y est finalement présentée.

\*\*\*\*\*

## Chapitre I

# Introduction au collage structural

Les matériaux utilisés pour le collage structural sont essentiellement de nature métallique, céramique, composite ou verre pour les substrats et de nature polymère pour les adhésifs <sup>1</sup>. Les adhésifs commerciaux les plus employés sont des polymères phénoliques, acryliques, polyuréthanes, polyimides et époxydiques. Par exemple, notre étude concerne un alliage d'aluminium et un matériau composite constitué de résine phénolique renforcé par des fibres de carbone et l'adhésif est une résine époxydique thermodurcissable.

La qualité du collage dépend de nombreux paramètres, comme les conditions de mise en œuvre, de réticulation, des propriétés mécaniques et physico-chimiques de surface ou de volume de l'adhésif aussi bien que des substrats.

Appréhender le phénomène d'adhésion nécessite donc de faire appel à plusieurs domaines scientifiques <sup>2</sup>. Les paragraphes suivants se limiteront à une introduction sur les aspects chimiques, physico-chimique et mécaniques de ce problème complexe.

## I-1. Définitions

Le Grand Larousse donne les définitions suivantes <sup>3</sup> :

- Adhérence (n.f.): Etat d'une chose qui tient, qui est fortement attachée, collée à une autre. Physiq. – Voir *adhésion*.
- Adhésion (n.f.) : Action d'adhérer, de coller. Phénomène physique ou chimique créant l'adhérence.
- Adhésivité (n.f.) : Qualité des substances adhésives.

L'état d'adhérence, propriété d'un assemblage, s'explique donc par un phénomène complexe, l'adhésion, mettant en jeu des propriétés physico-chimiques, massiques et surfaciques d'éléments.

La qualité de cet état est influencée par l'aptitude de chaque élément à créer l'adhérence <sup>4</sup>.

Par abus de langage, nous utiliserons le terme d'adhésion au lieu d'adhérence (confusion souvent faite en raison du mot anglais « adhesion » signifiant plutôt « adhérence » en français).

## I-2. Mécanismes de l'adhésion

### I-2.1. Théorie mécanique

Cette théorie a été émise initialement en 1925. L'adhésion serait possible grâce à la pénétration de l'adhésif dans les irrégularités, les microcavités, les pores, de la surface avant sa solidification <sup>5,6</sup>. Cette théorie a été reprise dans les années 1970 pour expliquer en partie la bonne adhésion des substrats d'aluminium <sup>7</sup>. L'accent est mis sur la rugosité du substrat. Plus la rugosité augmente, plus la surface de contact réelle entre adhésif et substrat sera importante <sup>6</sup>. L'interaction adhésif/substrat s'en trouvera donc augmentée <sup>8</sup>. Il est alors possible de supposer que plus la rugosité sera élevée, meilleure sera l'adhésion <sup>9,10</sup>. La sollicitation de l'assemblage impliquera non seulement des contraintes interfaciales entre métal et adhésif, mais aussi des contraintes cohésives dans l'adhésif qui aura pénétré dans une rugosité du substrat. La rupture des liaisons covalentes de l'adhésif étant plus énergétique que les liaisons interfaciales, les propriétés globales d'adhésion de l'assemblage seront améliorées <sup>8,11</sup>. Il faut cependant modérer cette affirmation <sup>12</sup>. En effet, la rugosité n'est favorable que dans la mesure où la géométrie des aspérités et le mouillage de l'adhésif favorisent la pénétration <sup>13</sup>, et que les pics du relief de surface sont bien solidaires du substrat massif. Dans le cas d'une rugosité importante, il peut se créer des poches d'air au fond des cavités et l'adhésif ne peut plus s'écouler dans les zones les plus profondes <sup>10</sup>. Ces défauts ponctuels (Fig. I-1) provoquent des concentrations de contraintes <sup>10</sup>, qui conduisent à une adhésion inférieure à ce que l'on pourrait attendre <sup>14</sup>. La rugosité optimale est donc celle qui permet le remplissage total des vallées, donnant ainsi une adhésion maximale, traduite ici par la contrainte  $\sigma$  <sup>15</sup> :

$$\sigma = \frac{\text{Surface de contact réelle}}{\text{Surface de contact plan}} \cdot \sum_{i=0}^k F_i \cdot n_i \quad (\text{I-1})$$

avec  $F_i$  la force de la liaison du type  $i$ , et  $n_i$  le nombre de liaisons de ce type.

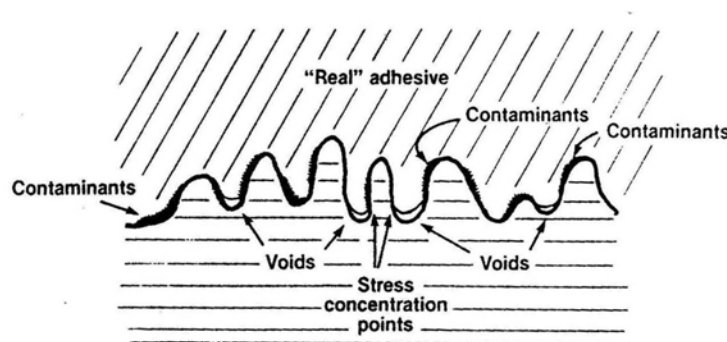


Figure I-1. Défauts de contact entre substrat et adhésif <sup>16</sup>.

Par analogie à la pénétration d'un liquide dans un capillaire définie par l'équation de Washburn,

en négligeant la pression de l'air emprisonnée dans la cavité, on peut considérer que la pénétration de l'adhésif dans la microcavité sera <sup>17</sup> :

$$L' = \left[ \frac{\gamma}{\eta^*} \cdot \frac{d^{\circ}}{2} \cos \theta^* \cdot t \right]^{0.5} \quad (\text{I-2})$$

avec  $L'$  la distance de pénétration dans un capillaire de diamètre  $d^{\circ}$  en un temps  $t$  en fonction de la tension superficielle  $\gamma$  du polymère, de l'angle de contact  $\theta^*$  et de la viscosité  $\eta^*$ . La signification de cette relation correspond au raisonnement intuitif : plus la viscosité est faible, plus la pénétration dans les capillaires est rapide. Or, la viscosité d'un adhésif augmente en général avec le temps en raison de la réticulation du réseau (dans le cas d'un polymère thermodurcissable) <sup>18</sup>. Il faut donc conserver une faible viscosité suffisamment longtemps pour garantir un bon mouillage de la surface du substrat <sup>14</sup>. Des études simulant l'influence de la rugosité sur l'adhésion d'une microparticule montrent que :

- La force nécessaire à la séparation de la particule de la surface diminue lorsque la rugosité augmente <sup>19,20</sup>.
- Lorsque la rugosité est importante, la réduction de la force de séparation est gouvernée par la différence d'altitude entre les pics et les vallées <sup>19</sup>.
- Même si cette différence d'altitude est faible, la réduction de la force de séparation entre surface rugueuse ou lisse est importante <sup>19</sup>.

### I-2.2. Théorie de la diffusion

Cette théorie est présentée en 1957. Elle explique l'adhésion de deux blocs d'un même polymère (auto-adhésion) par des mouvements moléculaires <sup>21</sup>. En effet, des segments de chaîne de chaque bloc vont traverser l'interface et diffuser dans le bloc opposé. Les chaînes macromoléculaires sont alors interpénétrées, assurant l'adhésion <sup>22</sup>. La zone interfaciale est appelée interphase. Il faut noter que cette théorie ne peut s'appliquer que pour des matériaux ayant des solubilités compatibles et une mobilité suffisante de leurs macromolécules ou de segments moléculaires, c'est-à-dire essentiellement les polymères. L'emploi d'agents de couplage permet dans certains cas d'obtenir ce type d'assemblage. Un exemple est l'ensimage des fibres de verre par des organosilanes pour favoriser l'adhésion de la matrice polymère <sup>23</sup>.

### I-2.3. Théorie électrostatique

Des phénomènes électrostatiques ont été observés lors de la séparation d'assemblages de polychlorure de vinyle <sup>24</sup>. Le processus est basé sur le transfert des charges et le réajustement des

niveaux de Fermi. Cette théorie suppose qu'un transfert d'électrons se crée entre une double couche de charges électriques à l'interface entre l'adhésif et le substrat. L'adhésion serait due à l'existence des forces attractives à travers la double couche électrique. Cependant, on sait depuis que la séparation mécanique d'assemblages dissipe de l'énergie à travers les réponses visqueuses et viscoélastiques des matériaux<sup>25</sup>. Le transfert de charges ferait partie de ces réponses, et serait plus une conséquence de l'essai qu'une cause d'adhésion<sup>12</sup>.

### **I-2.4. Théorie des interactions moléculaires de l'adhésion**

Cette théorie s'intéresse à la formation des liaisons chimiques faibles ou fortes entre la surface du substrat et le polymère. Ces liaisons peuvent être inter-moléculaires ou inter-atomiques<sup>6, 12, 26-30</sup>. Les paragraphes suivants sont inspirés de différentes revues sur le sujet.

#### **I-2.4.1. Forces de van der Waals**

Les forces de van der Waals sont de courte portée pour des molécules, et de longue portée pour deux corps macroscopiques. Ces interactions sont très nombreuses. Elles maintiennent la cohésion des polymères<sup>31</sup>. Leur action n'est sensible que dans un rayon de 10 Å environ. Les liaisons de type van der Waals assurent pour une large part les processus d'adhésion<sup>32</sup>.

#### **I-2.4.2. Liaisons chimiques**

On peut distinguer deux grandes classes de liaisons chimiques :

- Les liaisons hydrogène qui se développent entre un atome d'hydrogène et un atome électronégatif (O, F, Cl ...) qui doit posséder au moins un doublet libre d'électrons et les mettre en commun avec ceux de l'hydrogène. C'est une liaison qui met en jeu des forces électrostatiques.
- Les liaisons chimiques classiques, type covalentes, ioniques ou métalliques. Une chaîne macromoléculaire, un cristal ou un métal est constitué de ce type de liaisons. Elles mettent en jeu beaucoup plus d'énergie que les interactions type van der Waals ou hydrogène. Les liaisons covalentes, ioniques ou métalliques sont beaucoup moins nombreuses, mais en créer quelques unes supplémentaires entre l'adhésif et le substrat améliorera très sensiblement l'adhésion. Les agents de couplage ou promoteurs d'adhésion mettent à profit ce type de liaisons<sup>23</sup>.

### **I-2.5. Théorie de l'adsorption thermodynamique**

La qualité de l'adhésion dépend du contact entre l'adhésif et les solides devant être assemblés. Le

---

mouillage entre liquide (adhésif) et solide (substrat) est donc primordial<sup>33, 34</sup>. Les forces gouvernant le mouillage sont des forces secondaires (type van der Waals) d'énergie relativement faibles (10 à 20 kJ/mole). En plus, s'y ajoutent souvent des interactions spécifiques (type liaison hydrogène ou acide-base de Lewis). Les forces secondaires et les énergies libres de surface et d'interface,  $\gamma$ , des surfaces en contact sont liées. Ces énergies sont elles-même directement liées au travail thermodynamique réversible d'adhésion,  $W_a$ , entre le substrat et l'adhésif.

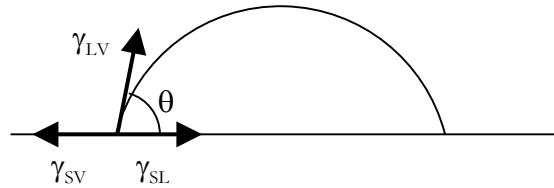


Figure I-2. Goutte de liquide en équilibre sur une surface solide.

Le dépôt d'une goutte d'un liquide sur une surface plane d'un solide permet d'apprécier la mouillabilité de ce solide pour le liquide donné. Les énergies libres interfaciales sont  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{LV}$ ,  $\gamma_{SL}$ , où  $S$ ,  $L$  et  $V$  représentent respectivement le solide, liquide, et la vapeur (Fig. I-2). Les équations de Young et de Laplace décrivent l'équilibre thermodynamique de la goutte dans son environnement :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (\text{I-3})$$

où  $\gamma_{SV}$  est l'énergie libre de surface du solide ayant adsorbé de la vapeur de la goutte de liquide. Le travail thermodynamique réversible d'adhésion  $W_a$  correspond au travail nécessaire pour séparer une unité de surface de deux phases constituant une interface. Il est défini par l'équation de Dupré :

$$W_{SL} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (\text{I-4})$$

où  $\gamma_1$  est l'énergie de surface du liquide  $\gamma_{LV}$ ,  $\gamma_2$  est l'énergie de surface du solide dans le vide  $\gamma_s$ , et  $\gamma_{12}$  est l'énergie libre interfaciale  $\gamma_{SV}$ . Le Tableau I-1 présente les données pour les matériaux de notre étude.

Tableau I-1. Composantes dispersive et polaire de l'énergie libre de surface de solides .

Surface	Energie libre de surface (mJ/m <sup>2</sup> )		
	$\gamma_s^D \pm \delta^D$	$\gamma_s^P \pm \delta^P$	$\gamma_s \pm \delta$
Epoxy <sup>35</sup>	41,2 ± 2,4	5,0 ± 0,8	46,2 ± 1,6
Alliage d'aluminium dégraissé au solvant <sup>36</sup>	29 ± 3	21 ± 3	50 ± 2



## I-2.6. Théorie de l'adhésion massique

Les théories de l'adhésion massique prennent en compte les propriétés intrinsèques des substrats et de l'adhésif, ainsi que des phénomènes interfaciaux lors de la séparation.

### I-2.6.1. Théorie de la couche de faible cohésion

Il est supposé l'existence d'une couche frontière faible (Weak Boundary Layer, WBL) à l'interface dans laquelle se propagerait préférentiellement une rupture cohésive, plutôt qu'une rupture parfaitement interfaciale<sup>37</sup>. Cette interphase faible peut être de l'air, des impuretés, des composés de faible masse moléculaire... Il s'agit plus d'une discussion sur le lieu d'une rupture qu'une description de mécanisme d'adhésion à proprement parler.

### I-2.6.2. Théorie rhéologique

Les phénomènes de dissipation d'énergie au cours des tests mécaniques comme le pelage sont pris en compte<sup>38, 39</sup>. Cette théorie, bien adaptée à l'adhésion des élastomères, essaie de les quantifier pour remonter à l'énergie d'adhésion. En effet, cette énergie  $W$  mesurée mécaniquement est largement supérieure à la valeur théorique de Dupré  $W_a$ <sup>6</sup>. Cette énergie est dissipée entre autre dans les processus viscoélastiques de déformation du substrat<sup>40</sup> :

$$W = W_a + W_{dissipée} \quad (\text{I-5})$$

Une autre expression de l'énergie de séparation a été proposée pour ce type d'adhésion<sup>41</sup> :

$$W = W_0 \cdot g(Mc) \cdot f(R) \quad (\text{I-6})$$

avec  $W_0$  l'énergie réversible d'adhésion ou de cohésion qui mesure l'énergie nécessaire pour casser toutes les liaisons physiques et chimiques par unité de surface,  $g(M_c)$  un facteur de dissipation lié à la déformation irréversible de l'élastomère entre deux nœuds du réseau et  $f(R)$  un facteur de dissipation macroscopique lié à la dissipation d'énergie dans l'élastomère.

### I-2.6.3. Théorie de la dissipation moléculaire

Cette théorie considère également la dissipation d'énergie. Il a été démontré que l'énergie mesurée augmente avec la masse moléculaire entre les nœuds de réticulation du réseau polymérique. Cet effet est attribué à une variation d'entropie liée à l'orientation de chaînes au cours de la séparation des substrats<sup>42, 43</sup>.

## I-3. Préparation de surface des substrats

Les préparations de surface des substrats ont pour but d'accroître les performances mécaniques,

la reproductibilité des assemblages collés à l'état initial (non-vieilli) et dans des environnements endommageants. Les traitements de surfaces agissent sur les points suivants :

- élimination des contaminants à la surface du substrat <sup>6, 10, 44</sup>,
- élimination des couches d'oxydes métalliques fragilisées et reformation d'autres plus actives et plus solides <sup>6, 10</sup>,
- augmentation de la surface de contact moléculaire entre substrat et adhésif,
- activation de la surface des substrats à faible mouillabilité <sup>6</sup>...

Le choix du traitement de surface est fonction des substrats, de l'adhésif et des performances recherchées. Les paragraphes suivants décrivent brièvement les principaux traitements de surfaces physiques ou chimiques existants.

### **I-3.1. Traitements chimiques**

#### **I-3.1.1. Nettoyage par solvant**

C'est certainement le traitement de surface le plus simple à mettre en œuvre. Il permet d'éliminer les contaminants macroscopiques comme les corps gras, les poussières <sup>6</sup>. Le dégraissage peut se faire en application, en phase vapeur ou encore en immersion. Les solvants organiques, comme la MéthylEthylCétone (MEC), notamment pour les substrats polymères composites <sup>45</sup>, l'acétone ou les alcools solubilisent les huiles <sup>46, 47</sup>. Ils peuvent être utilisés en application avec des tissus propres <sup>48</sup> ou en phase vapeur <sup>45</sup>.

Le dégraissage en immersion à chaud se fait avec une solution aqueuse basique. La solution pénètre les couches polluantes grâce aux molécules tensioactives puis déplacent ce film vers la solution détergente.

Le dégraissage électrolytique se fait en solution alcaline et/ou cyanurée <sup>6</sup>. Sous l'effet d'un courant continu, il y a dégagement d'hydrogène qui active la surface. Il est aussi possible de dégraisser par ultrasons <sup>49</sup>. Les vibrations vont décoller les poussières et autres particules faiblement liées au substrat.

#### **I-3.1.2. Décapage chimique**

Le décapage chimique permet l'élimination des couches d'oxyde fragilisées, polluées ou peu actives qui se trouvent à la surface d'un substrat métallique. Il permet d'en reformer une autre avec des propriétés spécifiques à la solution acide utilisée. L'épaisseur de la nouvelle couche d'oxyde, ainsi que sa rugosité (à l'échelle du nm), en dépendent <sup>6, 8</sup>. L'accrochage mécanique est ainsi amélioré. La mouillabilité est aussi modifiée. Cependant, certains oxydes restent fragiles <sup>50</sup>.

Il existe une grande variété de solutions acides utilisées pour le décapage. Citons par exemple les acides sulfuriques, chlorhydriques, sulfochromiques, phosphorique<sup>6</sup>... De nombreuses études ont montré qu'une attaque chimique du substrat métallique permet d'améliorer considérablement les propriétés mécaniques des assemblages, surtout lorsque ceux-ci subissent un vieillissement. Un des traitements les plus efficaces semble être l'attaque sulfochromique<sup>50</sup>. Un traitement similaire peut se faire dans une solution basique à chaud. Par exemple, dans une solution de soude puis rincé à l'acide nitrique<sup>48,49</sup> ou subir une autre étape de traitement chimique<sup>51</sup>. L'attaque chimique appliquée sur des polymères renforcés par des fibres n'a pas montré d'améliorations significatives par rapport au dégraissage seul<sup>44</sup>.

### **I-3.1.3. Traitement électro-chimique**

En plus d'une attaque chimique, on peut pratiquer une anodisation du substrat. Une couche d'oxyde est ainsi formée, dont l'épaisseur varie suivant la solution d'anodisation. Par exemple, pour l'aluminium, on peut citer l'acide chromique<sup>52</sup>, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique. Le métal joue le rôle d'anode, et l'oxygène réagit par échange ionique pour produire un film d'alumine. Une partie de ce film est dissoute par l'acide, ce qui crée des pores à la surface dans des structures géométriques particulières<sup>52</sup>. Les dimensions sont de l'ordre de quelques dizaines de nm maximum pour les cellules, et d'une dizaine de  $\mu\text{m}$  pour l'épaisseur d'oxyde. Comme pour l'attaque chimique, ces pores vont augmenter la surface de contact réelle entre l'adhésif et le substrat.

### **I-3.1.4. Traitement plasma**

Ce traitement peut se faire en appliquant une décharge de courant entre deux électrodes ou en radiofréquence<sup>53</sup> sous atmosphère d'argon<sup>47</sup>. Le champ électrique excite le gaz de la chambre de traitement et certaines molécules sont ionisées. Des atomes vont alors se greffer sur la surface et vont la rendre plus active<sup>6</sup>. Ceci facilite ensuite le mouillage du substrat par l'adhésif<sup>45</sup> et favorise la formation de liaisons chimiques entre l'adhésif et la surface. Ce traitement accroît la rugosité de la surface (de l'ordre du  $\mu\text{m}$ )<sup>53</sup>.

Certains auteurs ont estimé que le traitement plasma, en augmentant d'environ 1 % le nombre de liaisons chimiques permet d'augmenter considérablement les propriétés d'adhésion (d'un facteur 2 au moins sur l'énergie de pelage, selon les paramètres de mise en œuvre)<sup>54</sup>.

### **I-3.1.5. Promoteurs d'adhésion, traitement par un primaire**

C'est souvent la dernière étape du traitement de surface des substrats<sup>10</sup>. Les promoteurs d'adhésion permettent de :

- protéger le substrat après le cycle de traitement chimique<sup>6,10</sup>,

- renforcer les liaisons interfaciales créant des liaisons chimiques fortes (covalentes) entre la surface métallique et l'adhésif<sup>55</sup>.

De nombreuses études ont montré l'amélioration des propriétés mécaniques des assemblages dont les substrats ont été traités avec des primaires<sup>47, 56, 57</sup>. Les promoteurs les plus répandus sont les organo-silanes. Ils ont une formule semi-développée de la forme suivante :  $Y(CH_2)_nSi(OR)_3$  avec  $n = 0$  à  $3$ <sup>6</sup>.  $Y$  constitue le groupement organo-fonctionnel qui réagit avec l'adhésif et  $(OR)$  est le groupement ester hydrosoluble qui va s'ancrer sur la surface métallique<sup>58</sup>. Le silane est hydrolysé en solution légèrement acide (typiquement  $pH=5$ ) pendant un certain temps (de l'ordre de l'heure jusqu'à 48 heures environ selon les protocoles)<sup>48</sup>.

Le substrat est ensuite enduit de cette solution. Une réaction de polycondensation lente entre les groupements hydrolysés des groupements organosilane va avoir lieu et un film réticulé va se former sur la surface du substrat<sup>47, 48</sup>. Les molécules de ce film primaire directement en contact avec la surface métallique sont chimisorbées, forment des liaisons hydrogène<sup>51, 59</sup> ou bien des liaisons covalentes se créent<sup>58</sup> (Fig. I-3).

Du côté de l'adhésif, les groupements époxy du primaire se combinent par copolymérisation avec les éléments amines du durcisseur<sup>56</sup>. Il peut y avoir aussi interpénétration des chaînes polymères du primaire et de l'adhésif. Le traitement primaire permet d'avoir ainsi des liaisons fortes, les liaisons covalentes, à toutes les interfaces de l'assemblage, assurant un maximum de résistance à la rupture.

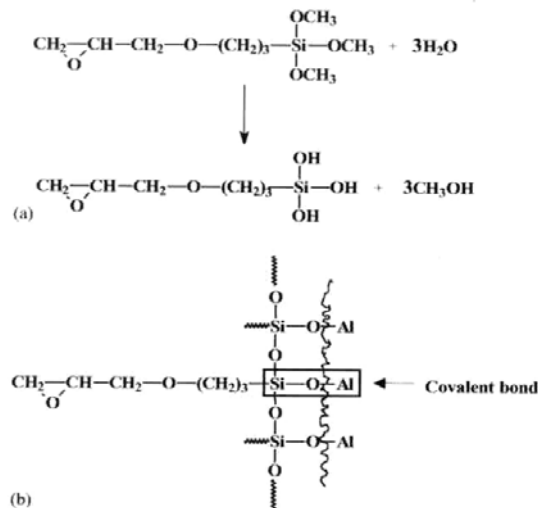


Figure I-3. Hydrolyse (a) et dépôt (b) de silane sur substrat métallique<sup>58</sup>.

L'épaisseur du film primaire est variable et irrégulière, de quelques nm à 50  $\mu\text{m}$  environ<sup>6</sup>. Elle est en fait constituée d'organosilane réticulé, d'oligomères physisorbés<sup>55, 60</sup>. Les domaines physisorbés altèrent probablement l'adhésion<sup>55</sup>. Le temps d'immersion des substrats dans la

solution de silane semble aussi avoir une influence sur les propriétés finales de l'assemblage<sup>47, 55</sup>. En outre, l'étape de rinçage réduit l'épaisseur du film primaire en éliminant les oligomères peu ou pas accrochés à la surface<sup>55</sup>. Par ailleurs, plusieurs études ont montré l'influence du taux de silane en solution sur les performances du primaire. Il semble que le taux donnant les meilleures performances se situe entre 1 et 5 % (en volume dans certains protocoles ou en masse pour d'autres) pour les silanes les plus utilisés et les solutions les plus couramment préparées<sup>55, 59</sup>.

### **I-3.2. Traitements mécaniques**

Le traitement mécanique consiste le plus souvent à faire subir une abrasion (traitement mécanique « léger ») ou une projection de particules (traitement mécanique « dur ») à la surface du substrat.

#### **I-3.2.1. L'abrasion**

Ce traitement consiste à frotter manuellement ou mécaniquement un papier sablé sur la surface de collage<sup>6, 48</sup>. L'abrasion, comme le sablage, nécessite une action comme le soufflage ou les ultrasons pour enlever les particules résiduelles inhérentes au traitement<sup>56</sup>.

#### **I-3.2.2. Le sablage**

Le sablage consiste à projeter de fines particules de taille et de composition contrôlée sur la surface du substrat à une certaine pression, un angle de projection donné, une certaine distance, un certain diamètre de buse et pendant un temps donné<sup>36</sup>. Les particules projetées peuvent être des billes de verre ou du corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )<sup>61, 62</sup>. Ce procédé permet d'éliminer les couches d'oxyde fragiles et peu actives et en former d'autres par oxydation dans l'atmosphère des couches d'alliage situées sous les couches d'oxydes décapées par sablage<sup>49, 58</sup>. Il permet aussi d'augmenter la rugosité par la déformation de la surface du substrat après impact des particules<sup>36</sup>.

L'abrasif le plus utilisé est le corindon. Les grains, de taille variable (env. 80 à >700  $\mu\text{m}$ ), ont les arrêtes vives et sont très durs. La granulométrie et le diamètre influencent les propriétés mécaniques des assemblages<sup>62</sup>. Certains auteurs minimisent cependant cette influence pour des assemblages non vieillis<sup>36, 46</sup>. S'il permet d'éliminer des couches d'oxydes polluées, fragiles ou peu actives, le sablage peut aussi amener des éléments contaminants à la surface du substrat traité<sup>61</sup>. Ce sont souvent des particules ou des fragments de particules du sablage qui sont restées incrustées à la surface, contenant du silicium (Si), du calcium (Ca), du sodium (Na)<sup>36, 58</sup>. La pollution par les particules peut aussi se faire au niveau atomique, au moment de l'impact à haute vitesse (donc avec une grande quantité d'énergie mise en jeu) propice à l'échange d'atomes<sup>49</sup>. La

composition des particules influence donc la composition de la surface. Ainsi, les forces dispersives et polaires à la surface vont être modifiées en fonction de la nature des atomes apportés de l'extérieur <sup>36</sup>.

Le sablage permet d'augmenter d'environ 50 % les propriétés d'adhésion initiales par rapport à un dégraissage seul. La plus forte amélioration s'obtient par sablage au corindon. Les billes de verre augmentent aussi l'adhésion, mais dans une moindre mesure <sup>61</sup>. Cette augmentation peut s'expliquer principalement par l'augmentation de la surface développée due à la rugosité <sup>36,61</sup>. En effet, un substrat aluminium, à la sortie de l'usine, a une rugosité  $R_a$  d'environ 0,4  $\mu\text{m}$ . Après sablage,  $R_a$  vaut quelques  $\mu\text{m}$  environ <sup>36</sup>.

En revanche, ce traitement ne semble pas augmenter sensiblement les performances des assemblages en milieu agressif. Cependant, on peut noter que le diamètre des particules de sablage semble avoir une influence sur la durabilité. Un sablage avec des particules de faible diamètre d'un substrat d'alliage aluminium donne une meilleure durabilité des assemblages en milieu humide <sup>36</sup>. Le résultat inverse est trouvé pour un substrat en acier. En outre, un assemblage dont les substrats ont été sablés avec des billes de verre absorbe moins d'eau qu'un assemblage dont les substrats ont été sablé au corindon.

Par ailleurs, il est déconseillé de sabler un substrat polymère renforcé par des fibres de carbone. En effet, les fibres à la surface sont dégradées, cassées et n'assurent plus leur rôle de répartition de contrainte <sup>46</sup>.

### **I-3.2.3. Ultrasons**

Cette technique utilise les vibrations haute fréquence pour séparer les particules faiblement liées au substrat. Les ultrasons sont souvent utilisés après un traitement sablage ou traitement chimique pour séparer les particules non solidaires de la surface créée après un décapage.

## **I-4. Notions sur les adhésifs époxydiques**

L'adhésif utilisé dans notre étude est un adhésif époxy. Ce type d'adhésif structural a été introduit dans les années 1950. Leur utilisation a connu un essor important, notamment grâce à leur faible retrait après réticulation et leur bonne adhésion à de nombreux types de substrats. En outre, ils montrent de très bonnes propriétés de résistance et d'endurance comparés aux autres adhésifs structuraux. Les constituants principaux de ces colles sont : un (des) prépolymère(s) époxyde, un durcisseur et des additifs <sup>63</sup>.

## I-4.1. Généralités

### I-4.1.1. Résines (ou prépolymères)

Le nombre de résines époxydes est pléthorique. Leur motif de base est le cycle époxy (ou oxirane) situé à l'extrémité de la molécule. Une des plus utilisées est basée sur un composé appelé 2, 2-di(4-hydroxy-phényle) propane ou biphenol A. Le biphenol A est alors condensé en milieu alcalin avec l'épichlorohydrine et forme le diglycidyl-éther de biphenol A (DGEBA, Fig. I-4),  $n$  est l'indice moyen de polymérisation et peut varier de 0 à 1,2 dans les formulations du commerce <sup>64</sup>.

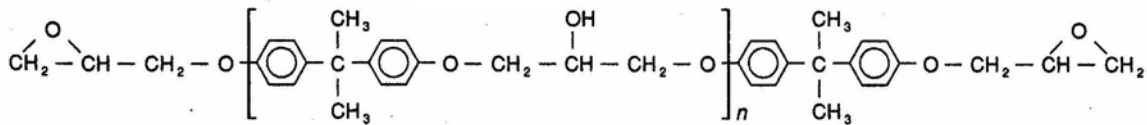


Figure I-4. DGEBA.

Les résines à base de DGEBA possèdent deux types de sites réactifs : les groupements hydroxyle et les groupements oxirane. Ces derniers sont les plus réactifs. L'ouverture de la liaison -C-O-C- est en outre facilitée par la tension existant dans le cycle à l'extrémité de la chaîne <sup>65</sup>. La DGEBA est donc bifonctionnelle, puisqu'elle comporte deux groupes oxirane. Lorsque la masse moléculaire du prépolymère augmente, seul le motif entre crochet est répété. La fonctionnalité reste inchangée. Pour  $n$  moyen compris entre 0 et 1, à température ambiante, le prépolymère est liquide, et pour  $n$  supérieur à 1,5, il est solide et doit être fondu ou dissout.

### I-4.1.2. Durcisseurs

Le choix de durcisseurs est aussi très vaste. Le durcisseur est un agent permettant la réticulation du polymère <sup>63</sup>. Il ouvre le cycle époxy et réagit avec le prépolymère pour en relier les chaînes en un réseau tridimensionnel. Il détermine le type de liaison chimique et le degré de réticulation du réseau. La vitesse de réaction, le degré d'exothermie, la température de transition vitreuse dépendent du durcisseur. Il existe plusieurs types de réactions (cf. § suivant). Pour les adhésifs, la réaction avec les durcisseurs à terminaison amine  $-NH_2$  est privilégiée. En général, les époxy-amines ont une adhésion plus élevée que les époxy-anhydrides, ceux-ci étant surtout utilisés pour leur propriété d'isolation électrique. On peut trouver des durcisseurs qui sont un mélange des deux. En effet, on catalyse la réaction anhydre par un peu d'amine <sup>66</sup>. Le choix de durcisseur se fait en fonction des conditions de mise en œuvre et des propriétés souhaitées.

### I-4.1.3. Flexibilisateurs

Les flexibilisateurs permettent de diminuer la rigidité du réseau final <sup>63</sup>. Ils augmentent la résistance aux chocs (résilience), tout en abaissant un peu la viscosité. Les plus fréquemment utilisés sont des dérivés de polyglycol sur lesquels on fait réagir de l'épichlorhydrine. Citons aussi les époxy dérivant d'acides aliphatiques, à terminaison hydroxyle. Par exemple, l'utilisation de caoutchouc comme flexibilisateur mélangé à la matrice a prouvé son efficacité <sup>67</sup>.

### I-4.1.4. Charges

Les charges permettent d'apporter une ou plusieurs propriétés particulières au polymère <sup>63</sup>. Elles sont ajoutées sous forme particulière (sphérique, lamellaires) au mélange de base prépolymère/durcisseur. Leur diamètre moyen est de l'ordre de 15  $\mu\text{m}$ . Le taux de charge peut aller jusqu'à 65 % en masse par rapport au mélange total. Il s'agit surtout de charges minérales.

## I-4.2. Réaction entre le prépolymère et le durcisseur

La synthèse d'un adhésif époxydique est une réaction de réticulation. Il y a formation d'un réseau en 3 dimensions par réactions chimiques entre le prépolymère époxydique et le durcisseur amine à chaque extrémité de chaîne. Le schéma réactionnel entre une amine primaire et un groupement époxyde peut s'écrire comme suit <sup>66</sup> :

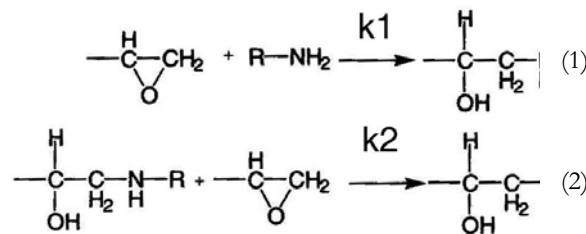


Figure I-5. Réaction de polyaddition.

Il existe d'autres réactions chimiques plus marginales, telles que l'homopolymérisation, la réaction avec les groupements hydroxyle <sup>63</sup>...

La quantité exacte de durcisseur pour une réticulation complète peut être calculée à l'aide de la masse équivalente d'époxyde, définie comme la moitié de la masse moléculaire, et de l'indice d'époxyde, défini comme le nombre de cycle oxirane par kilogramme de prépolymère.



### I-4.3. Structure du réseau réticulé

Une description succincte de l'adhésif montre déjà la complexité du phénomène de réticulation, notamment à cause du grand nombre de réactions chimiques, qui sont elles-mêmes influencées par de nombreux paramètres <sup>63</sup>. En outre, à cause de la multifonctionnalité des composants, les attaques nucléophiles peuvent être intra ou intermoléculaires, ce qui conduit soit à la formation de nœuds de réticulation (réaction « modèle »), soit à la cyclisation des macromolécules <sup>68</sup>. Le réseau tridimensionnel d'un polymère thermodurcissable peut avoir des aspects bien différents et est donc très difficile à décrire (Fig. I-6).

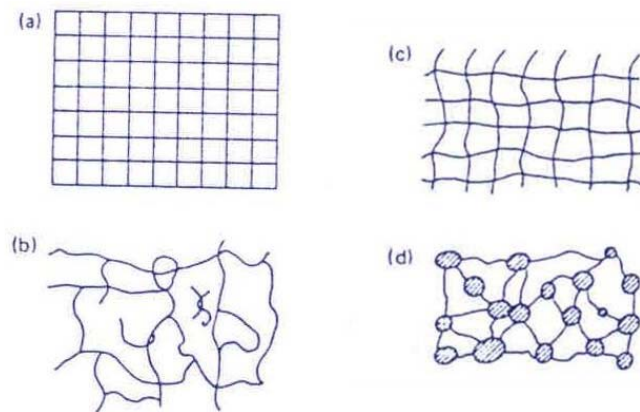


Figure I-6. Réseau a) réticulé modèle, b) réseau réel, c) sous-réticulé, d) inhomogène <sup>69</sup>.

Les polymères époxydes rentrent dans la catégorie des polymères thermodurcissables. Leur réseau est tridimensionnel et infusible <sup>63</sup>. La régularité du réseau peut être contrôlée sous certaines conditions (co-solubilité résine/durcisseur optimale, processus de réticulation maîtrisé). En pratique, ces conditions sont difficiles à atteindre <sup>65</sup>. Des conditions non optimales dans des résines phénoliques et époxydiques peuvent induire la formation de globules de quelques centaines d'angström. Ces micelles seraient dus à une réaction de réticulation plus rapide en certains points localisés de la résine. Le réseau perd alors de son homogénéité structurale. Certains auteurs relient ces inhomogénéités structurales à la température de réticulation <sup>70</sup>. A basse température, l'activité chimique n'est pas suffisante pour faire réagir la totalité du durcisseur, dont les molécules non réagies s'agrègent. La formation d'agrégats empêcherait alors la création de chaînes pendantes, d'où une plus forte densité de réticulation locale des réseaux à basse température. En revanche, à haute température, la totalité du durcisseur peut réagir, grâce à l'apport d'énergie sous forme calorifique.

La qualité du réseau formé va fortement influencer les propriétés mécaniques de l'adhésif <sup>71</sup>. La formation de clusters de durcisseur implique une fragilisation du réseau. Par exemple, le module d'Young augmente, la contrainte et la déformation à la rupture en traction diminuent.

## I-4.4. Caractéristiques physico-chimiques

Comme l'ont montrés les paragraphes précédents, les caractéristiques physiques et chimiques des réseaux époxydes sont en effet fortement influencées par un grand nombre de paramètres, tels que la température de cuisson, la présence de catalyseur, la quantité prépolymère/durcisseur <sup>63</sup>.

### I-4.4.1. Les transitions moléculaires

Lorsqu'un polymère subit une variation de température, on peut mettre en évidence plusieurs transitions caractéristiques de ce matériau. Ces transitions correspondent à des changements de mouvements moléculaires. Suivant le domaine de températures, certains mouvements spécifiques à certains ensembles d'atomes vont être prédominants. On peut classer ces transitions par température croissante :

- la transition  $\delta$ , qui a lieu à très basse température ( $-270^{\circ}\text{C}$ ). Elle est associée aux mouvements des unités structurales <sup>64</sup>,
- la transition  $\gamma$ , entre  $-120^{\circ}\text{C}$  et  $-100^{\circ}\text{C}$ , qui est associée aux mouvements de rotation des groupements méthylène  $-\text{CH}_2-$  <sup>72-74</sup>,
- la transition  $\beta$ , qui se produit entre  $-70^{\circ}\text{C}$  et  $-40^{\circ}\text{C}$ . Elle correspond aux mouvements des chaînes flexibles comportant de petites ramifications. Cette transition augmente avec le degré de réticulation moyen <sup>74-76</sup>,
- la transition  $\omega$ , appelée aussi  $\beta'$ , qui apparaît entre  $50^{\circ}\text{C}$  et  $150^{\circ}\text{C}$ . Elle correspondrait soit aux mouvements des segments libres qui n'ont pas réagi lors de la réticulation ou à la structure inhomogène du réseau réticulé <sup>77</sup>, soit à la présence d'eau qui plastifierait une partie du réseau <sup>78</sup>. D'autres auteurs émettent l'hypothèse d'une influence des mouvements des noyaux aromatiques <sup>79</sup>.
- la transition  $\alpha$ , ou transition vitreuse ( $T_g$ , « g » pour « glass »), qui correspond au passage de l'état caoutchoutique à l'état vitreux (en température décroissante). L'état vitreux est un état figé hors équilibre thermodynamique. Plus la mobilité des chaînes est importante, plus la température de cette transition est basse. Elle correspond aux mouvements des longues chaînes entre les nœuds de réticulation du réseau. Le passage de l'état figé à l'état caoutchoutique, donnant rapidement une plus grande liberté de mouvements aux macromolécules, entraîne une forte chute du module élastique. Il a été montré que la  $T_g$  augmente avec le degré de réticulation <sup>80</sup>.

Pour synthétiser cette brève description des transitions, on peut dire qu'un réseau fortement réticulé, contenant des chaînes de faible masse moléculaire entre nœuds de réticulation et

comportant des groupements chimiques rigides et capables de créer des liaisons secondaires aura une  $T_g$  élevée.

#### I-4.4.2. Facteurs influençant la température de transition vitreuse

La transition vitreuse est caractéristique de la structure du réseau. Cette structure dépend de nombreux paramètres, comme la nature des constituants de l'adhésif, leurs proportions, la mise en œuvre du mélange<sup>73, 81-92</sup>... Concernant les proportions du mélange, il a été montré que, pour un système époxy(e)-amine(a) modèle non catalysé, le rapport stœchiométrique qui permet d'atteindre la plus haute  $T_g$  vaut  $a/e < 1$ <sup>84, 91</sup>. En effet, les réactions d'homopolymérisation tendent à réduire le nombre de groupements oxirane disponible à la réticulation avec le durcisseur amine. L'augmentation du rapport  $a/e$  entraîne une augmentation de la  $T_g$  du polymère réticulé jusqu'à un certain seuil, correspondant à un rapport  $a/e$  propre à chaque système<sup>81</sup>.

Concernant les paramètres de mise en œuvre du mélange, la température de cuisson permet par exemple de favoriser certaines réactions chimiques<sup>88</sup>. Parfois, augmenter cette température permet d'augmenter la  $T_g$  jusqu'à un certain seuil<sup>82</sup>. De nombreuses études ont montré l'importance du temps de cuisson et de la post-cuisson<sup>92</sup>. Ainsi, la post-cuisson à une température supérieure à la température de cuisson permet d'augmenter la  $T_g$  pour de nombreux réseaux époxydiques.

### I-4.5. Loi de comportement en fonction du temps et de la température

Le comportement d'un polymère soumis à une sollicitation mécanique dépend à la fois du temps et de la température. On observe qu'à température élevée, la mobilité moléculaire augmentant, une sollicitation rapide provoque un effet comparable à celui observé à température plus basse et sollicitation plus lente. Ce phénomène évoque une certaine relation entre la température et la fréquence de sollicitation.

#### I-4.5.1. Loi d'Arrhenius

Cette méthode fréquemment utilisée est basée sur l'évolution d'une grandeur  $\eta$  (viscosité) avec la température  $T$  suivant la relation suivante<sup>82, 93</sup> :

$$\eta = \eta_o \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{I-7})$$

avec  $E_a$  l'énergie d'activation du processus,  $R$  la constante des gaz parfaits.

#### I-4.5.2. Equivalence temps/température WLF

Des études ont montré que les caractéristiques d'un polymère viscoélastique linéaire, à un temps

de sollicitation et une température donnés, doivent être égales aux caractéristiques pour un autre temps si la température  $T$  change de façon déterminée. La relation empirique définie est alors la suivante <sup>94</sup> :

$$\log(a_t) = \frac{C_1 \cdot (T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \quad (\text{I-8})$$

avec  $a_t$  défini comme le rapport entre deux temps de relaxation à différentes températures,  $C_1$  et  $C_2$  des constantes supposées universelles et indépendantes du matériau, valant respectivement – 17,44 et 51,60. La concordance entre les résultats expérimentaux et les prévisions est satisfaisante tant que la température reste dans la plage de  $[T_g ; T_g + 50^\circ\text{C}]$ . En deçà, la théorie WLF ne prévoit pas les discontinuités observées. Au delà, des processus propres à la structure moléculaire du polymère sont mis en jeu et provoquent une divergence entre la théorie et l'expérience. Cette méthode est valable pour de nombreux systèmes époxydes/amines <sup>73</sup>, mais une variation sensible des coefficients  $C_1$  et  $C_2$  selon la nature du système a été observée.

#### I-4.6. Influence du substrat sur le joint de colle

Certaines études ont mis en évidence la formation de chélates (groupements chimiques organométalliques) proche de l'interface métal/adhésif <sup>52, 95-97</sup>. L'adsorption préférentielle de certains composants de l'adhésif avant la fin de sa réticulation entraîne un gradient de propriété de l'interface vers le cœur du joint de colle. On parle alors d'interphase plutôt que d'interface, qui est un « mélange » des deux matériaux massiques l'entourant <sup>10, 98, 99</sup>. On peut mettre en évidence un troisième matériau ayant des propriétés différentes de celles des deux matériaux massiques le constituant <sup>52, 62, 100, 101</sup>. Les épaisseurs des interphases sont très variables suivant les substrats et les traitements de surface appliqués aux substrats. Pour un substrat aluminium, dont la surface est en réalité un oxyde d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , les quelques valeurs mentionnées dans la littérature vont d'une dizaine de micromètres à environ 200  $\mu\text{m}$ .

On peut par exemple noter une augmentation de l'oxydation de l'époxy lorsqu'elle est réticulée sur un substrat aluminium plutôt que sur un substrat inerte <sup>102</sup>. Des études montrent que l'agent de réticulation amine de l'adhésif est adsorbé par l'oxyde d'aluminium à la surface <sup>103, 104</sup>. Il y a alors ségrégation du durcisseur proche de la surface métallique <sup>105</sup>, sa concentration augmente, et induit un défaut d'agent réticulant vers le centre du joint de colle <sup>106</sup>. En considérant l'aluminium comme un acide de Lewis <sup>107</sup>, on peut supposer des interactions des orbitales électroniques entre le polymère et l'aluminium. Cependant, l'oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  peut être considéré comme une base de Lewis <sup>108</sup>. Cette réaction acide-base de Lewis se fait entre l'azote et les sites cationiques de la surface (il y a protonation de l'azote en réaction secondaire) <sup>104, 106, 109</sup> (Fig. I-7). Cette présence en

excès de groupements aminés va provoquer la formation d'une « interphase », à la surface de l'oxyde. L'adsorption préférentielle de groupements aminés par la surface peut aussi influencer l'ensemble de la structure de l'adhésif. Elle provoquera une diminution de groupements disponibles pour la réticulation complète du réseau polymère <sup>49</sup> en catalysant la réaction, notamment par les groupements hydroxyle de la surface de l'oxyde <sup>104</sup>.

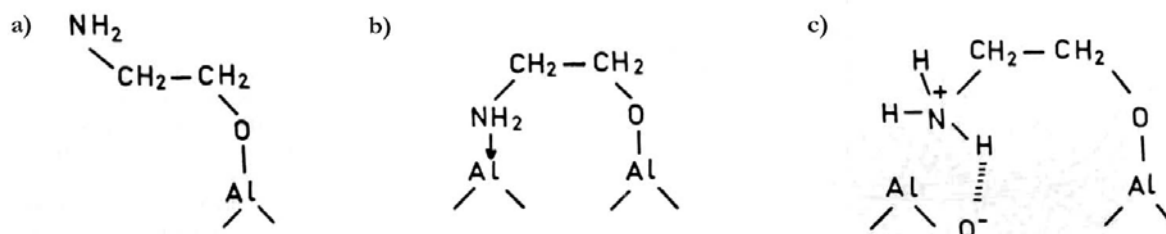


Figure I-7. Interactions possibles entre groupements aminés et oxyde d'aluminium <sup>107</sup>.

La  $T_g$  de l'interphase sera donc différente de celle du cœur du joint de colle et la migration du durcisseur vers l'interface entraîne au final une sous-réticulation de l'adhésif <sup>58, 104</sup>. Ce phénomène de formation d'interphase peut s'appliquer aussi aux charges présentes dans l'adhésif <sup>110</sup>. Il y a autour des charges des phénomènes d'adsorption, de chimisorption préférentielle de certains groupements chimiques qui vont modifier les propriétés de l'adhésif proche de la charge. Certains auteurs ont ainsi mesuré une augmentation du module d'Young vers l'interface <sup>111</sup>. La formation de cette interphase va ainsi avoir des répercussions sur les propriétés des assemblages <sup>108</sup>. Ainsi, une fissure « butera » sur l'adhésif sur-réticulé à l'interface et empêchera une rupture interfaciale et provoquera plutôt une rupture cohésive proche de l'interface, dans l'adhésif moins résistant <sup>104</sup>.

## I-5. Mécanique de la rupture, application aux joints collés

On peut définir la rupture par la séparation de deux corps initialement solidaires, ou la séparation de parties d'un corps formant initialement une seule entité <sup>112</sup>. Elle est généralement amorcée à partir d'une entaille ou d'un défaut <sup>113</sup>. Sa vitesse de propagation dans le système et son aspect dépendent du (des) matériau(x), des contraintes internes au système et de celles exercées sur celui-ci par le milieu (température, forces appliquées...), de la géométrie du (des) solide(s) <sup>114-116</sup>. Les liaisons existant entre les deux parties qui se séparent se brisent les unes après les autres, on parle de fissuration <sup>37</sup>. L'énergie dépensée pour créer une fissuration dans un corps est appelée « énergie de cohésion ». Dans le cas de la séparation de deux corps distincts, on parle d'« énergie de décohésion interfaciale » <sup>117</sup> ou d'énergie d'adhésion. Il existe trois modes de fissurations (Fig. I-8).

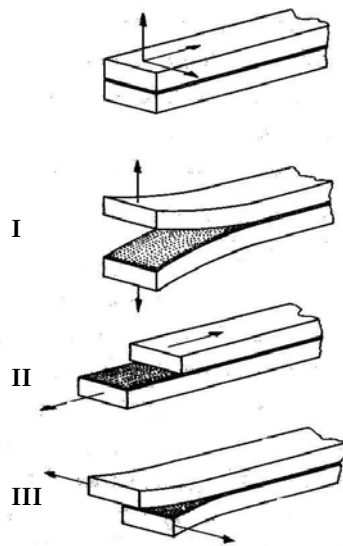


Figure I-8. Schématisation des modes de fissuration <sup>118</sup>.

Dans le cadre de nos travaux, nous étudions l'adhésion d'un assemblage collé asymétrique type matériau composite/adhésif polymère/alliage d'aluminium. Ainsi, dans les paragraphes suivants, nous allons nous intéresser plus particulièrement à la rupture d'assemblages collés. Après avoir traité de façon générale quelques éléments de la mécanique de la rupture, nous justifierons l'utilisation de certains tests mécaniques dans la partie expérimentale par une revue bibliographique non exhaustive du grand nombre d'études menées sur ce sujet.

### I-5.1. Différents aspects d'une fissure

On peut classer les types de rupture suivant le lieu où elle se produit (Fig. I-9) <sup>119-122</sup>.

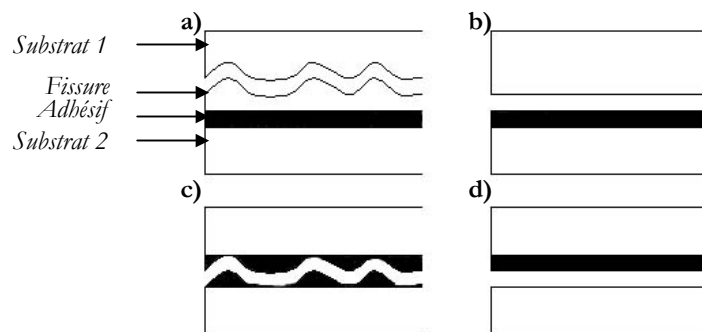


Figure I-9. Types de fissures possibles dans le cas des assemblages collés : a) et c) cohésives ; b) et d) adhésives.

Une rupture confinée au sein d'un matériau est dite « cohésive ». Une rupture sur la surface d'un matériau constituant un assemblage est dite « adhésive » ou « interfaciale ». Il faut cependant

noter que la notion de rupture interfaciale est discutée (cf. § WBL) <sup>119</sup>. Un troisième aspect doit être mentionné. En effet, la rupture se fait parfois non pas à l'interface *stricto sensu*, mais très proche de celle-ci <sup>123</sup>. On parle de rupture dans l'« interphase » car la proximité d'une interface peut être synonyme de gradient de propriétés <sup>62, 119, 124</sup>. La fissure peut alterner entre ces 3 types de faciès au cours d'une même sollicitation de l'assemblage <sup>35, 120</sup>. La localisation précise de la fissure (microanalyse X, par exemple <sup>123</sup>) est très utile pour la description des mécanismes de rupture.

## I-5.2. Approche énergétique et taux de restitution d'énergie

Cette approche consiste à faire un bilan énergétique global dans le système afin de définir des critères de rupture. La première tentative définit l'équilibre d'un défaut de longueur  $a$  en contraintes planes de la façon suivante <sup>113</sup> :

$$\sigma^2 \cdot \pi \cdot a = 2 \cdot E \cdot \gamma \quad (\text{I-9})$$

avec  $\sigma$  la contrainte à la rupture,  $E$  le module d'Young et  $\gamma$  l'énergie libre de surface du matériau. Cette relation ne s'applique qu'aux matériaux fragiles où l'énergie nécessaire pour créer une nouvelle surface d'une unité d'aire peut approcher  $2\gamma$  (deux faces) et où la zone de dissipation plastique est très petite. Le matériau est alors considéré en tout point élastique.

### I-5.2.1. Bilan d'énergie thermodynamique

Cette analyse est simplement le développement de l'hypothèse précédente, qui décrit la propagation quasi-statique d'une fissure grâce à la conservation du travail des forces extérieures appliquées au système et de l'énergie superficielle  $2\gamma$  <sup>125</sup>. On a alors le travail thermodynamique réversible de cohésion qui s'écrit <sup>126</sup> :

$$w = 2 \cdot \gamma \cdot dA \quad (\text{I-10})$$

avec  $dA$  une unité d'aire. Si on considère deux corps élastiques en contact sur une aire  $A$  et soumis à une traction, on peut alors faire le développement suivant <sup>127</sup> : la rupture peut être considérée comme l'extension d'un défaut en mode I et l'équilibre du système soumis à une force  $P$  peut être perturbé en créant une variation  $dA$  de l'aire de contact à température constante et en considérant constant l'énergie libre  $\mathcal{F}$  du système (système isolé). Pour une transformation réversible et isothermique, la variation d'énergie libre est égale à la variation de l'énergie totale :

$$d\mathcal{F} = dU_T = dU_E + dU_P + dU_S \quad (\text{I-11})$$

avec  $U_E$  l'énergie élastique stockée dans le système,  $U_P$  l'énergie potentielle de la charge  $P$  et  $U_S$  l'énergie associée à l'interface, avec  $\gamma_i$  définis au I-2.5, telle que :

$$dU_S = -(\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}) \cdot dA = -w \cdot dA \quad (\text{I-12})$$

A charge imposée ou déplacement constant,  $dP = 0$  donc on peut définir le taux de restitution d'énergie élastique  $G$  par <sup>112</sup> :

$$G = \frac{\partial U_E}{\partial A} \quad (\text{I-13})$$

Ainsi, à l'équilibre, c'est-à-dire quand la fissure ne grandit pas, on a  $\mathbf{G} = \mathbf{w}$ . Le critère de stabilité qui traduit l'arrêt de la fissure est :

$$\frac{dG}{dA} > \frac{d^2 U_E}{dA^2} \quad (\text{I-14})$$

### I-5.2.2. Critère de conservation d'énergie

Le développement suivant est très similaire au développement thermodynamique. On fait le bilan d'énergie dans un système isotherme qui reçoit  $dU_1$  de l'extérieur. La conservation de l'énergie s'écrit alors <sup>128</sup> :

$$dU_1 - dU_2 = dU_3 + dU_4 \quad (\text{I-15})$$

avec  $dU_2$  la variation d'énergie dissipée (plastique ou visqueux),  $dU_3$  la variation d'énergie élastique emmagasinée et  $dU_4$  la variation d'énergie cinétique du système.

Ainsi, en posant  $R$  la résistance à la rupture, on peut alors définir le taux de restitution d'énergie globale  $G$  par :

$$G = R + dU_4/dA \quad (\text{I-16})$$

Lorsque la fissure se propage à des vitesses faibles, le terme lié à l'énergie cinétique peut être négligé. La condition d'équilibre de la fissure est alors donné par  $\mathbf{G} = \mathbf{R}$ . Le critère de stabilité qui traduit l'arrêt de la fissure est :

$$\frac{dG}{dA} > \frac{dR}{dA} \quad (\text{I-17})$$

## I-5.3. Mécanique de la rupture par l'approche locale

### I-5.3.1. Facteurs d'intensité de contraintes

On suppose, dans un cas général, un comportement linéaire élastique du matériau. Une approche par analyse des champs de contraintes en tête de fissure donne alors <sup>129</sup> :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_\theta = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cdot \frac{1}{2} \cos \frac{\theta}{2} (1 + \cos \theta) - \frac{K_{II}}{\sqrt{2\pi r}} \cdot \frac{3}{2} \sin \frac{\theta}{2} (1 + \cos \theta) \\ \sigma_r = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cdot \frac{1}{2} \cos \frac{\theta}{2} (3 - \cos \theta) - \frac{K_{II}}{\sqrt{2\pi r}} \cdot \frac{1}{2} \sin \frac{\theta}{2} (1 - 3 \cos \theta) \\ \sigma_{r\theta} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cdot \frac{1}{2} \sin \frac{\theta}{2} (1 + \cos \theta) - \frac{K_{II}}{\sqrt{2\pi r}} \cdot \frac{1}{2} \sin \frac{\theta}{2} (1 - 3 \cos \theta) \end{array} \right. \quad (\text{I-18})$$



avec  $K_I$  et  $K_{II}$  les facteurs d'intensité de contraintes définis par :

$$\begin{cases} K_I = \lim_{r \rightarrow 0} (\sigma_\theta \sqrt{2\pi r}) \\ K_{II} = \lim_{r \rightarrow 0} (\sigma_{r\theta} \sqrt{2\pi r}) \end{cases} \quad (\text{I-19})$$

On a donc <sup>130</sup> :

$$G = \frac{K_I^2}{E} \text{ en contraintes planes,} \quad (\text{I-20})$$

$$G = \frac{K_I^2}{E/(1-\nu^2)} \text{ en déformations planes.} \quad (\text{I-21})$$

### I-5.3.2. Dissipations viscoélastiques, viscoplastiques, plastiques

Idéalement, l'énergie nécessaire pour séparer deux solides est égale au travail thermodynamique d'adhésion  $W_a$ . Dans le cas des assemblages collés, les tests sollicitent l'adhésif par l'intermédiaire des substrats <sup>131, 132</sup>. Il a été montré qu'une grande partie de l'énergie nécessaire pour propager une fissure dans un assemblage collé est dissipée de façon irréversible dans le système.

Dans les analyses classiques de la rupture, la déformation des substrats est considérée comme purement élastique linéaire, or, de nombreuses études ont montré la déformation permanente (plastique) des substrats utilisés, ce qui augmente la quantité d'énergie apparente nécessaire à la propagation de la fissure <sup>133-137</sup>. Les pertes viscoélastiques ou viscoplastiques au sein de l'adhésif contribuent aussi à augmenter cette valeur d'énergie apparente <sup>38, 137-139</sup>. Ainsi, certains auteurs ont montré que l'énergie d'adhésion critique  $G_c$  associée au taux de restitution d'énergie (pour une vitesse donnée de propagation de la fissure) comportait deux composantes : une pour l'énergie réversible de séparation et une pour l'énergie irréversible de déformation de l'adhésif et des substrats <sup>140</sup>. Dans le cas de la séparation d'un élastomère, l'énergie  $G_c$  peut s'écrire de la façon suivante, dans certaines conditions <sup>127</sup> :

$$G_c = G_0 \cdot [1 + \Phi(a_T, \nu)] \quad (\text{I-22})$$

avec  $G_0$  l'énergie de rupture à vitesse de propagation de fissure nulle,  $a_T$  le coefficient de Williams, Landel et Ferry (WLF) et  $\nu$  la vitesse de propagation de la fissure. Il existe plusieurs domaines de rupture selon la vitesse de sollicitation <sup>141</sup>. Nous nous contenterons d'étudier les domaines correspondant à notre cas, à savoir les domaines de rupture dont la vitesse est inférieure à environ  $10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$ .

La considération des déformations de l'adhésif et des substrats a amené certains auteurs à redéfinir la zone de contact entre l'adhésif et le substrat (Fig. I-10) <sup>142-144</sup>. La tangente au substrat déformé au point de séparation n'est plus confondue avec le substrat plan (« root rotation » ou rotation de la racine).

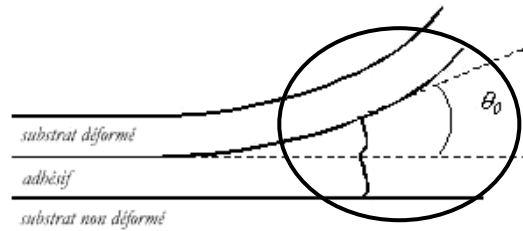
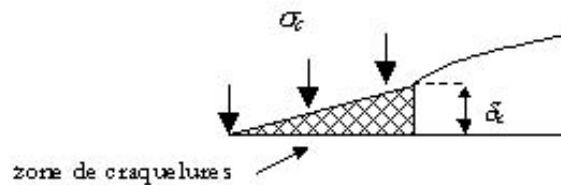


Figure I-10. Schéma du phénomène de « root rotation ».

Des études ont donc introduit le concept de « zone cohésive » (Fig. I-11) <sup>145, 146</sup>.

Figure I-11. Schéma de la zone de craquelures <sup>145</sup>.

L'expression mathématique simplifiée du profil  $v(x)$  de la fissure peut s'écrire <sup>147</sup> :

$$v(x) = \frac{4 \cdot \sigma_d \cdot s}{\pi \cdot E^*} \cdot \left[ \xi - \frac{x}{2 \cdot s} \ln \left( \frac{1 + \xi}{1 - \xi} \right) \right] \quad (\text{I-23})$$

avec  $0 < x < s$  ( $x = 0$  en tête de fissure) et  $\xi = \sqrt{1 - x/s}$ ,  $s$  la longueur de la zone déformée en avant du front de fissure,  $a$  la longueur de fissure,  $\sigma$  la contrainte extérieure et  $\sigma_d$  la contrainte-seuil (limite d'écoulement plastique) du matériau. Ainsi, pour  $x = 0$ , on a la relation  $2 \cdot \delta = 2 \cdot v(0)$ , donc, dans le cas de déformations planes :

$$\frac{2 \cdot \delta}{s} = \frac{8}{\pi} \cdot \frac{\sigma_d}{E^*} \quad (\text{I-24})$$

Ces calculs ont été vérifiés expérimentalement pour les polymères amorphes <sup>148</sup> et pour les métaux <sup>149</sup>. Concernant la rupture des polymères, on peut mentionner les résultats d'autres études qui intègrent la composante visqueuse due à l'extraction des chaînes macromoléculaires du polymère ou à la création de fibrilles <sup>22, 150</sup>.

### I-5.3.3. Interfaces et mixité du mode de chargement

Dans un assemblage collé soumis à une sollicitation mécanique, la différence entre les propriétés des matériaux ( $\nu$ ,  $E$ ) modifie le champ de contraintes à l'interface <sup>151</sup>. La discontinuité à l'interface, en modifiant les contraintes, modifie la trajectoire de la fissure <sup>120</sup>. Ainsi, lors d'un chargement de l'assemblage en mode I, il peut y avoir localement, en tête de fissure, un chargement complexe en mode mixte. En plus de la contrainte de traction normale à la direction de propagation de fissure  $K_I'$  (mode I), il y a une contrainte de cisaillement colinéaire à cette

propagation  $K_{II}$  (mode II) <sup>151</sup> (Fig. I-9). En général, les deux modes sont décorrélés et l'énergie d'adhésion  $G$  peut s'écrire <sup>152, 153</sup> :

$$G = G_I + G_{II} \quad (\text{I-25})$$

Les facteurs d'intensité de contraintes sont :

$$EG = K_I^2 + K_{II}^2 \quad (\text{I-26})$$

L'angle de phase  $\psi$  décrivant la mixité du mode de chargement est alors défini par :

$$\tan \psi = K_{II}' / K_I' \quad (\text{I-27})$$

On peut signaler que des analyses numériques des contraintes locales très poussées (hors contexte pour notre étude) ont été menées par certains auteurs <sup>152</sup>.

### I-5.4. Mécanique des tests d'adhésion

Pour caractériser des assemblages structuraux collés, de nombreux types d'essais existent <sup>154</sup>. Ils ne mettent pas tous en jeu les mêmes sollicitations. Ces tests permettent de connaître les lois de comportement du système, ainsi que le type de rupture du joint de colle. L'analyse mécanique de ces tests permet d'avoir accès soit au module de cisaillement et des contraintes associées, comme pour le test de cisaillement-plan <sup>134, 136</sup> ou le test de torsion/cisaillement <sup>155-157</sup>, soit accès à l'énergie d'adhésion apparente du système, comme pour le test de pelage <sup>133, 137</sup>, le test de clivage (insertion d'une lame entre deux substrats collés) ou le test DCB (sollicitation des substrats normalement à leur surface principale) <sup>132, 158, 159</sup>. Le test de cisaillement plan, quoique simple et rapide, provoque une déformation importante des substrats, rendant l'analyse mécanique complexe <sup>131, 135, 136</sup> (Fig. I-12).

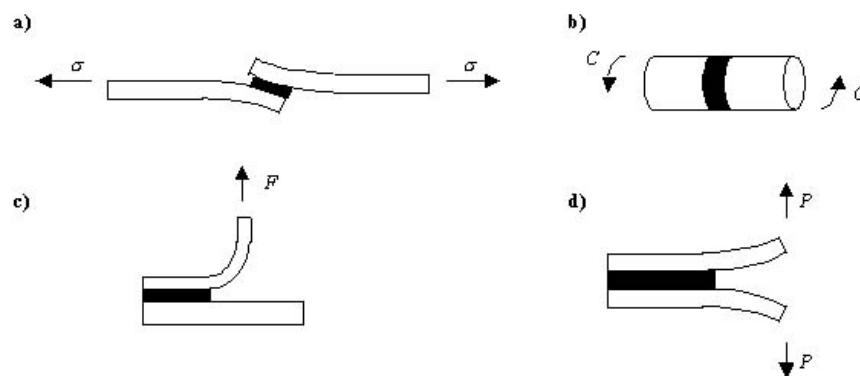


Figure I-12. Schémas simplifiés des tests de a) cisaillement/plan, b) torsion/cisaillement, c) pelage, d) DCB.

Ce test est satisfaisant pour faire des mesures comparatives ou des vérifications de procédés, mais ne permet pas une analyse fine des propriétés de l'assemblage collé <sup>160</sup>. On préférera le test de torsion qui n'engendre pas (ou très peu) de déformation plastique des substrats <sup>156</sup>. Pour le test de

pelage, il faut au moins un substrat flexible, ce qui n'est pas le cas dans notre étude. C'est pourquoi nous allons traiter l'analyse de la mécanique du test de clivage en coin (« wedge test »). A ce stade de l'étude, on ne présume pas de la localisation de la fissure. Elle peut se propager à l'interface ou dans les matériaux massiques (substrat ou adhésif). Dans les paragraphes précédents, nous avons vu qu'un « bon » test mécanique pour comprendre les propriétés intrinsèques d'une surface devra éviter au maximum les dissipations volumiques d'énergie, comme la déformation plastique des substrats, par exemple. Par ailleurs, nous ne discuterons pas ici de l'influence de l'épaisseur et des nombreux autres paramètres géométriques sur les propriétés mécaniques, ces propriétés étant étroitement liées aux matériaux utilisés et à la géométrie du montage.

#### I-5.4.1. Sollicitation en mode I

Le test de clivage et le test DCB sont largement utilisés pour l'étude de l'adhésion de substrats solides, aussi bien expérimentalement que numériquement<sup>52, 116, 132, 158, 161-166</sup>. En dimensionnant judicieusement les éprouvettes, ce test permet de rester dans le domaine des petites déformations en arrière du front de fissure<sup>165, 166</sup>. Les déformations plastiques, donc les dissipations « parasites » d'énergie, sont limitées. Le système peut être sollicité par un déplacement imposé ou par une force imposée<sup>167</sup>. La situation de déplacement imposé en mode I peut se faire soit en usinant des éprouvettes de façon à pouvoir les relier aux crochets d'une machine de traction classique (DCB)<sup>158, 168</sup>, ou bien en introduisant une lame (aussi appelée « coin ») dans une pré-fissure entre les deux substrats collés<sup>166, 169</sup>. Dans les deux cas, la contrainte sur la structure est bien normale à la propagation de la fissure.

Le test du clivage en coin (ou « Boeing wedge test »<sup>170</sup>) est souvent utilisé lors d'essais de durabilité ou de traitements de surface car sa mise en œuvre est simple et ne requiert pas d'installation de mesures sophistiquée ni de mise en forme fastidieuse des éprouvettes<sup>171, 172</sup> (Fig. I-13).

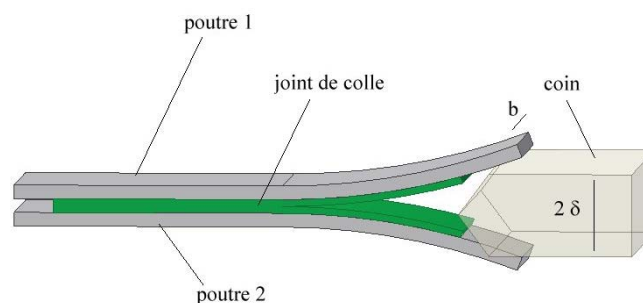


Figure I-13. Schéma de principe du test de clivage.

Deux plaques minces sont collées par un joint d'adhésif d'épaisseur contrôlée  $e$ . Une lame, ou

coin, est alors introduite entre les deux substrats, provoquant la séparation des deux plaques et la propagation d'une fissure dans le système. Lorsque le coin est maintenu fixe, dans le domaine linéaire élastique <sup>159</sup>, la séparation se poursuit à une vitesse gouvernée par le taux de restitution d'énergie élastique  $G_{lc}$  emmagasinée dans la déformation *élastique* des substrats. Ce taux peut s'identifier à l'énergie d'adhésion (ou de cohésion, pour une rupture non-interfaciale) à une vitesse de fissuration donnée.

D'après la géométrie du test, calculer  $G_{lc}$  revient à calculer le taux de restitution de l'énergie élastique emmagasinée dans les bras des éprouvettes lors de la déformation. Nous présentons donc les calculs dans le cas général pour des substrats identiques, élastiques et isotropes.

Le cas d'assemblages symétriques permet de traiter les calculs pour un demi système seulement (Fig. I-14). Considérons une poutre de largeur  $b$ , de hauteur  $h$ , de plan neutre à  $h/2$ , de module d'Young  $E$ , de coefficient de Poisson  $\nu$ , et soumise à une sollicitation en flexion, donc de déflexion selon l'axe  $z$ . Elle prend alors un rayon de courbure local  $R(x)$ . On néglige les variations de dimensions dues au coefficient de Poisson. Dans le cas du clivage statique, le coin étant arrêté, il n'y pas de frottements. La seule dissipation d'énergie se fait par la propagation de la fissure.

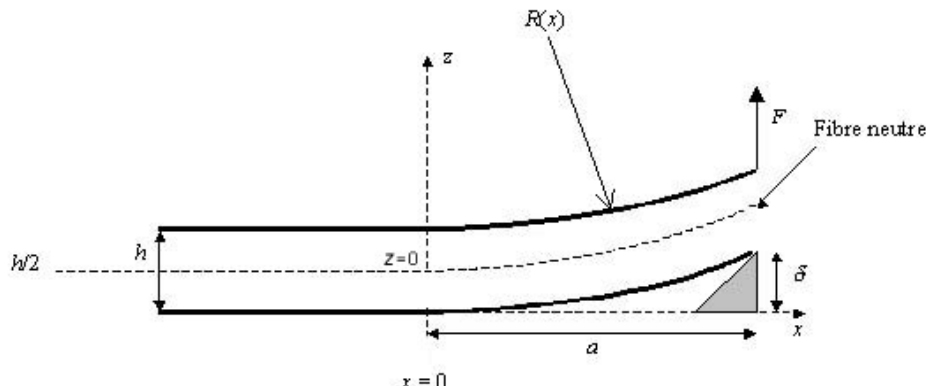


Figure I-14. Notations pour le test de clivage.

On peut relier l'énergie d'adhésion  $G_{lc}^{stat}$  par unité de surface au taux de restitution d'énergie élastique  $dU_E$  (cf. Annexe I) par unité de longueur  $da$  de la façon suivante :

$$\frac{\partial U_E}{\partial a} + b \cdot G_{lc}^{stat} = 0 \quad (I-28)$$

Il vient alors :

$$G_{lc}^{stat} = \frac{3 \cdot E \cdot \delta^2 \cdot h^3}{8 \cdot a^4} \quad (I-29)$$

La fissure s'arrête lorsque :

$$\frac{\partial G_{Ic}^{stat}}{\partial a} \geq \frac{\partial^2 U_E}{\partial a^2} \quad (I-30)$$

Cette équivalence décrit l'arrêt de la propagation de la fissure lorsque le taux d'énergie élastique stockée dans la déformation résiduelle des poutres est inférieur au taux d'énergie nécessaire pour faire avancer la fissure d'une unité de longueur. En pratique, la fissure s'arrête lorsque l'équilibre est atteint entre la déformation des poutres et la résistance de l'adhésif, que l'on note  $G_0$ . La fissure a alors une longueur  $a_\infty$  telle que :

$$a_\infty = \left( \frac{3 \cdot E \cdot \delta^2 \cdot h^3}{8 \cdot G_0} \right)^{1/4} \quad (I-31)$$

Dans le cas d'un assemblage symétrique, avec un coin d'épaisseur  $\Delta = 2 \cdot \delta$ , on a alors :

$$G_{Ic}^{stat} = \frac{3 \cdot E \cdot \Delta^2 \cdot h^3}{16 \cdot a^4} \quad (I-32)$$

La déformation élastique maximale en traction/compression de la poutre en 0 sur l'axe  $x$  est  $\varepsilon_p$  :

$$\varepsilon_p = \frac{3 \cdot h \cdot \Delta}{2 \cdot a^2} \quad (I-33)$$

On a donc :

$$G_p = \frac{1}{12} E \cdot h \cdot \varepsilon_p^2 \quad (I-34)$$

avec  $G_p$  l'énergie maximale mesurable dans les conditions élastiques linéaires et  $\varepsilon_p$  l'allongement au seuil de plasticité. On pourra vérifier la condition suivante pour l'élasticité linéaire des substrats<sup>165</sup>, avec  $\sigma_p$  la contrainte à la limite de plasticité :

$$h_{lim} > \frac{3 \cdot G_{Ic}^{stat} \cdot E}{\sigma_p^2} \quad (I-35)$$

Jusqu'à présent, les calculs présentés ont été menés en considérant les poutres encastées (complètement rigides et indéformables) en amont de la fissure<sup>159</sup>. Or, il a été montré que les matériaux peuvent se déformer en amont de la fissure, sans séparation. On modélise alors un demi système par une poutre en partie libre (zone décollée) et en partie reposant sur une fondation élastique (Fig. I-15) de raideur  $k$  (équivalent à un ressort). On peut alors montrer que  $G_{Ic}$  s'écrit de la façon suivante :

$$G_{Ic} = \frac{G_{Ic}^{stat}}{a^2} \quad (I-36)$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha = \frac{1 + 3/\lambda \cdot a + 3/\lambda^2 \cdot a^2 + 3/\lambda^3 \cdot a^3}{1 + 1/\lambda \cdot a} \\ k = \frac{2 \cdot E \cdot b}{h} \\ \lambda = \frac{6^{1/4}}{h} \end{array} \right. \quad (\text{I-37})$$

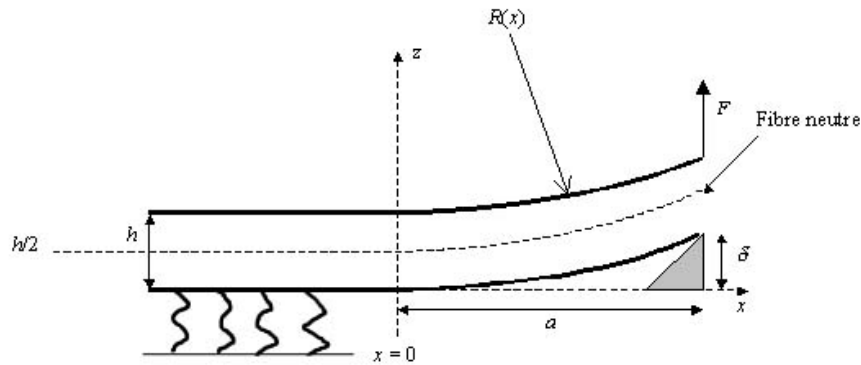


Figure I-15. Schéma de la modélisation d'une poutre sur fondation.

On considère maintenant l'assemblage asymétrique suivant : soit une poutre composite constituée d'un substrat et de l'adhésif, de module  $E_c$ , d'épaisseur  $h_c = h_1 + h_a$ , de module de fondation élastique  $\lambda_c$ , et une poutre homogène de module  $E_2$ , d'épaisseur  $h_2$  et de module de fondation élastique  $\lambda_2$  (Fig. I-16).

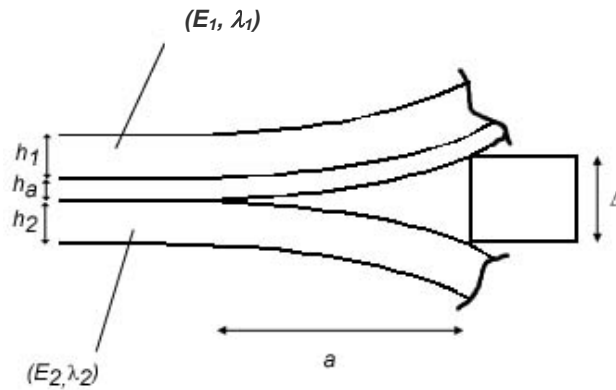


Figure I-16. Clivage d'une éprouvette asymétrique.

En tenant compte des corrections pour les fondations élastiques, on peut écrire<sup>173-177</sup> :

$$G_{lc} = \frac{3}{8} \cdot \frac{\Delta^2}{a^4} \cdot \frac{E_1 \cdot h_1^3 \cdot E_2 \cdot h_2^3}{E_1 \cdot h_1^3 \cdot \alpha_1 + E_2 \cdot h_2^3 \cdot \alpha_2} \quad (\text{I-38})$$

avec  $\alpha_i = \alpha(\lambda_i, a)$ . Notre étude peut potentiellement amener à étudier ce type d'éprouvette. Cependant, nous avons plutôt développé les expérimentations induisant la déformation d'un seul substrat.

### I-5.4.2. Courbure anticlastique

Nous avons jusqu'à présent analysé notre système d'assemblage collé en déformations planes lors de la flexion  $R(x)$  des poutres (front de fissure rectiligne colinéaire à l'axe  $y$ ). Cette analyse semble convenir dans le cas d'un substrat dont l'épaisseur est très inférieure à la longueur de fissure <sup>178</sup>. Cependant, plusieurs photographies tirées de la littérature montrent clairement que cette approche n'est pas valable pour un certain nombre de cas <sup>179-187</sup>. En effet, on peut nettement observer la courbure du front de fissure concave par rapport à la direction de propagation de la fissure (Fig. I-17). La plupart du temps, cette courbure est peu discutée et la cause évoquée est un « effet de bord ». Or, d'autres auteurs font remarquer que ces effets doivent rester confinés aux bords, par définition, ce qui n'est pas le cas dans les illustrations présentées, ni dans les essais DCB menés sur des poutres composites <sup>178</sup>. En effet, la courbure régulière sur toute la largeur de l'éprouvette est bien visible, et des mesures précises montrent un comportement en flexion assez éloigné de la théorie de flexion « idéale » près du front de fissure <sup>166</sup>. Cependant, ce phénomène de front de fissure courbé dépend non seulement des propriétés des matériaux, comme le module, le coefficient de Poisson ou l'orientation des fibres pour les composites <sup>166, 178</sup>, mais aussi des paramètres géométriques des éprouvettes testées, comme le rapport longueur de fissure sur largeur de l'éprouvette (rapport  $a/b$ ) <sup>178, 188-190</sup>. Ainsi, plus les poutres sont larges, moins la courbure est perceptible. Les simulations numériques montrent le passage d'un état de déformation plane au centre de l'éprouvette à un état de contrainte plane aux bords, lorsque  $a/b$  dépasse une certaine valeur <sup>189, 190</sup>.

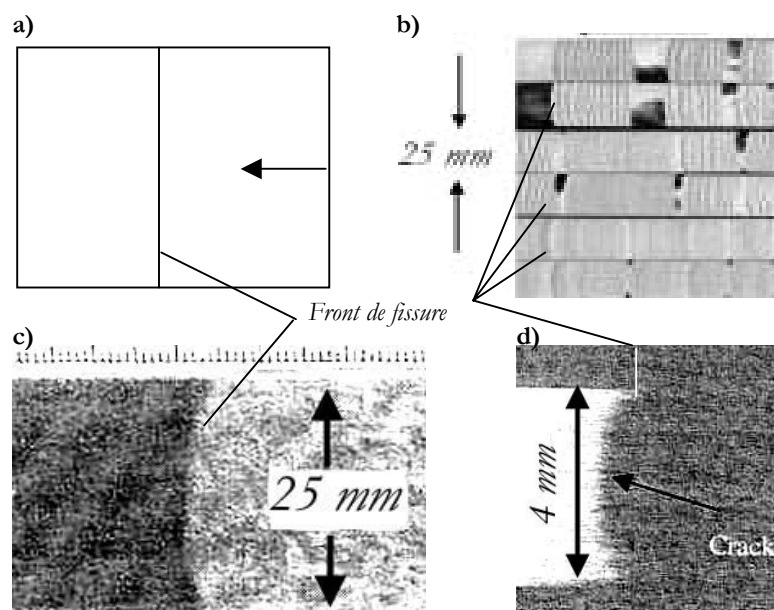


Figure I-17. a) Fissure supposée rectiligne en analyse 2D du test de clivage ; fronts de fissures courbés observés b) <sup>184</sup>, c) <sup>185</sup>, d) <sup>186</sup>.



Pour expliquer cette variation de champ de contraintes et déformations, la plupart des auteurs cite le phénomène de courbure transverse, ou courbure anticlastique, qui apparaît lorsqu'une poutre totalement libre est en flexion<sup>188, 190, 191</sup>. Il est théoriquement signalé pour la mécanique de la rupture dès les années 1950<sup>192</sup> et repris dans les manuels<sup>193</sup>.

Le matériau accomode les compressions et tensions locales des volumes élémentaires de matière provoquées par la déformation macroscopique. On peut étudier en détail les contraintes et déformations locales qui vont avoir lieu dans la poutre (Fig. I-18) :

- au dessus du plan neutre (pointillés), il se produit une compression dans le sens de la flexion principale qui repousse les bords libres selon l'axe  $y$ ,
- au dessous du plan neutre, il y a une traction dans le sens de la flexion principale et donc une traction sur les bords libres.

On peut montrer que le ratio des courbures est lié au coefficient de Poisson  $\nu$  :

$$\rho = R/\nu \tag{I-39}$$

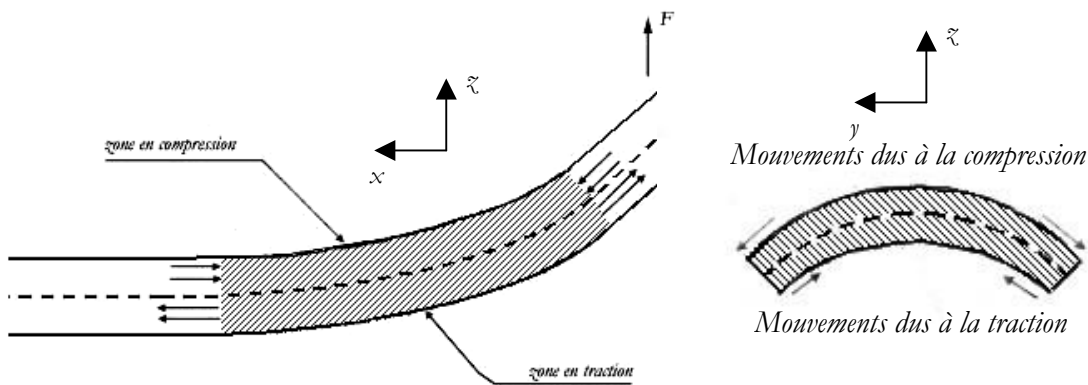


Figure I-18. Contraintes exercées dans les zones déformées d'une poutre en flexion.

Les commentaires précédents montrent donc que le centre de l'éprouvette ( $y = 0$ ) a un mouvement hors plan (selon l'axe des  $z$ ) en premier et les bords en derniers, de façon graduelle. Considérons maintenant une poutre dont une partie de sa surface est collée à un deuxième substrat totalement rigide équivalent à un plan (Fig. I-19).

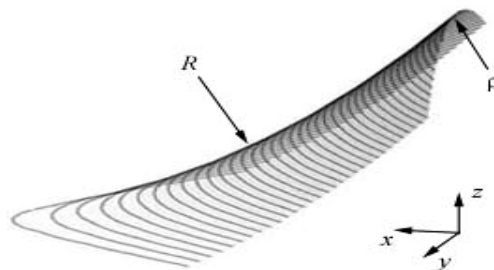


Figure I-19. Aspect d'une surface déformée en flexion avec courbure anticlastique.

Logiquement, la fissure apparaît au centre en premier. Ainsi, on peut schématiser simplement l'avancée d'une fissure dans un assemblage collé (sans pour l'instant tenir compte d'une possible variation de courbure en fonction de la longueur de fissure) comme représenté à la Figure I-20. Cet effet de courbure transverse entraîne donc une variation de longueur de fissure sur la largeur de l'éprouvette. Cette variation entraîne à son tour une variation sur l'estimation de l'énergie d'adhésion autour d'une énergie d'adhésion moyenne <sup>188, 189, 191</sup>.

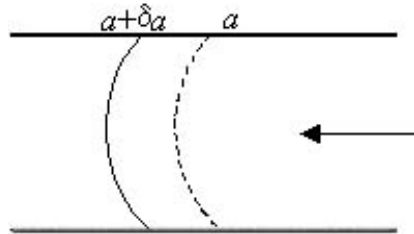


Figure I-20. Propagation d'une fissure en déformations 3D.

Quelques auteurs ont tenté de modéliser ce phénomène de déformations et contraintes en trois dimensions <sup>188, 189</sup> et ces modélisations ont été confrontées à des essais expérimentaux <sup>166</sup>. Au prix d'approximations, faute de solution exacte, la résolution analytique la plus aboutie est donnée par l'équation (I-39) qui donne l'altitude  $z(x, y)$  d'un point quelconque de la poutre déformée :

$$z(x, y) = c_1 \cdot (3 \cdot a \cdot x^2 - x^3) + c_2 \cdot y^2 \cdot (a - x^2) \cdot (1 - e^{-c_3 \cdot x})^2 \quad (\text{I-40})$$

avec  $c_1$ ,  $c_2$  et  $c_3$  des constantes déterminées expérimentalement pour des géométries d'assemblages et des matériaux différents. Une étude a confronté l'équation (I-40) aux mesures expérimentales du profil 3D <sup>166</sup>. La différence d'altitude entre les bords et le centre (courbure transverse), est définie par :

$$\delta z = z(x, 0) - z(x, b/2) \quad (\text{I-41})$$

Dans un premier cas, en traçant (I-40) avec la longueur de fissure déterminée sur les bords de l'éprouvette (seule possibilité à cause de l'opacité des matériaux), la courbe théorique surestime la différence bord/centre. Les auteurs introduisent alors une longueur de fissure virtuelle (différente de celle observée sur les bords de l'éprouvette) choisie telle que l'équation (I-40) suive au plus près les valeurs expérimentales, au moins pour la partie de la poutre éloignée du front de fissure et des grandes perturbations du système. Cette longueur virtuelle surestime de façon importante la longueur de fissure, qu'il est certes possible de supposer plus grande au cœur de l'éprouvette (front de fissure courbé). Le désaccord entre la solution analytique et les mesures expérimentales peut s'expliquer en partie par la complexité du montage de mesure et des nombreuses sources d'erreurs possibles en découlant.

D'autres auteurs sont partis du principe que l'énergie d'adhésion ne varie pas le long du front de fissure. Il s'agit donc de définir un critère, lié à l'énergie, qui soit constant. Ainsi, pour chaque  $\delta y$ , la fissure a une longueur qui correspond à l'énergie d'adhésion liée à la vitesse de fissuration si le

système n'est pas à l'équilibre, ou à  $G_0$  s'il est à l'équilibre. Ainsi, les déformations hors plan apparaissent en premier au cœur de l'éprouvette, ce qui implique des contraintes maximales, et par conséquent, les déformations apparaissent en dernier aux bords. Cela amène donc à définir un front de fissure concave<sup>188, 189</sup>. Les solutions trouvées par des calculs par éléments finis semblent proches des observations expérimentales. Définir un  $G_{lc}$  ou  $K_{lc}$  constant pour l'ensemble du matériau semble logique et aboutit à des résultats satisfaisants. Cependant, quid de la dispersion des résultats expérimentaux, des variations locales de  $G$  à cause des défauts, des microvides<sup>188</sup> ?

### I-5.4.3. Test de cisaillement

Comme nous l'avons mentionné précédemment, ce test permet une sollicitation en cisaillement axisymétrique, tout en évitant au maximum la déformation parasite des substrats. Cependant, la valeur de l'énergie d'adhésion n'est pas accessible, seule les contraintes de cisaillement et les déformations associées sont mesurables. Ce test, autrement appelé « napkin ring test » (test du rond de serviette), a été suggéré dans les années 1950<sup>194</sup> et modifié par la suite<sup>195, 196</sup>. Il s'agit de coller deux tubes, de rayon interne  $r_{int}$  et de rayon externe  $r_{ext}$ , ou un tube et une plaque<sup>156, 197</sup> par un adhésif d'épaisseur  $e$  et d'appliquer un couple  $M$  sur l'assemblage suivant l'axe du montage (Fig. I-21).

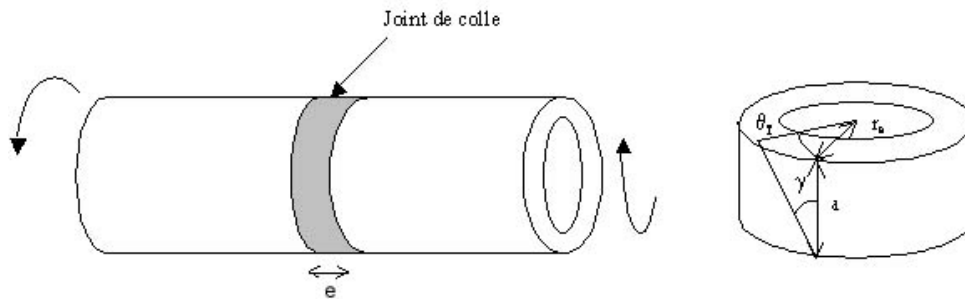


Figure I-21. Principe de test de torsion/cisaillement.

Dans le cas où la largeur de l'anneau est grande comparée au rayon extérieur du cylindre, la contrainte de cisaillement au rayon extérieur, dans le domaine élastique, s'exprime alors par :

$$\tau_{ext} = \frac{2 \cdot r_{ext} \cdot M}{\pi \cdot (r_{ext}^4 - r_{int}^4)} \quad (\text{I-42})$$

Dans le domaine plastique, elle devient :

$$\tau_{ext} = \frac{3 \cdot M}{2 \cdot \pi \cdot (r_{ext}^3 - r_{int}^3)} \quad (\text{I-43})$$

Le module de cisaillement apparent  $\Sigma_{app}$  s'exprime par :

$$\Sigma_{app} = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{2 \cdot M \cdot d}{\pi \cdot (r_{ext}^4 - r_{int}^4) \cdot \theta_T} \quad (\text{I-44})$$

L'équation (I-44) donne le module de cisaillement « apparent » car souvent, la géométrie des montages expérimentaux impose d'enregistrer les déformations des substrats, même si celles-ci sont minimales. On peut cependant en toute rigueur en tenir compte dans les calculs, et apporter une correction sur le module de cisaillement <sup>156</sup> (cf. Annexe II).

## I-6. Bilan

Nous avons vu dans cette introduction aux théories de l'adhésion que la qualité d'un assemblage collé prend en compte une multitude de paramètres étroitement liés les uns aux autres.

La nature chimique et la topologie des surfaces des substrats, la composition de l'adhésif influencent la qualité du collage et la façon de tester l'assemblage influence la mesure de l'énergie d'adhésion. En outre, pour un même substrat, il peut y avoir différentes façons de préparer la surface à encoller. Ces préparations ont pour but de modifier la surface. Ainsi, les paramètres des traitements jouent directement sur les mécanismes d'adhésion qui sont mis en jeu.

La mesure d'énergie d'adhésion la plus accessible est l'énergie d'adhésion « apparente »  $G_{Ic}$ , que l'on peut obtenir par divers essais mécaniques. Cette valeur expérimentale, qui dépend d'un nombre important de paramètres, comme la géométrie du test, la vitesse et la force de sollicitation, la géométrie de la structure testée, est bien souvent largement supérieure à l'énergie thermodynamique d'adhésion  $W_a$  que l'on peut estimer par calcul.

Nous avons présenté le test de clivage qui permet de mesurer une énergie d'adhésion apparente en fonction de la vitesse de propagation de la fissure. La plupart du temps, on se réfère à la valeur  $G_0$  qui correspond à l'énergie d'adhésion lorsque la fissure est stoppée. Par ailleurs, le test mécanique de torsion/cisaillement, nettement plus adapté que le test de cisaillement par simple recouvrement, a été présenté. Ce test de torsion permet aussi de mesurer des contraintes de cisaillement, qui sont sans doute plus fiables que pour le test habituel de simple recouvrement car la torsion provoque un minimum de déformation des substrats. Ce test pourra être utilisé pour une première approche du collage, et borner des domaines d'investigation pour l'approche plus fondamentale des mécanismes d'adhésion et de vieillissement qui seront étudiés grâce au test de clivage en coin.

Connaître les propriétés de l'adhésif est important puisqu'elles influencent directement les

propriétés des assemblages structuraux dans lesquels l'adhésif joue un rôle primordial. Nous avons évoqué les aspects chimiques de la réticulation. Il existe aussi des caractéristiques thermo-mécaniques qui mettent en jeu des propriétés plus globales du matériau. Nous avons vu que ces propriétés peuvent être influencées par de nombreux paramètres intrinsèques ou de mise en œuvre. De plus, l'adhésif solidarise deux substrats par l'intermédiaire de liaisons interfaciales. C'est pourquoi nous nous sommes particulièrement intéressé à l'influence d'un substrat métallique, et plus précisément un substrat aluminium, sur les propriétés de l'adhésif. La Figure I-22 résume schématiquement les différentes couches que l'on peut trouver dans un adhésif sur un substrat.

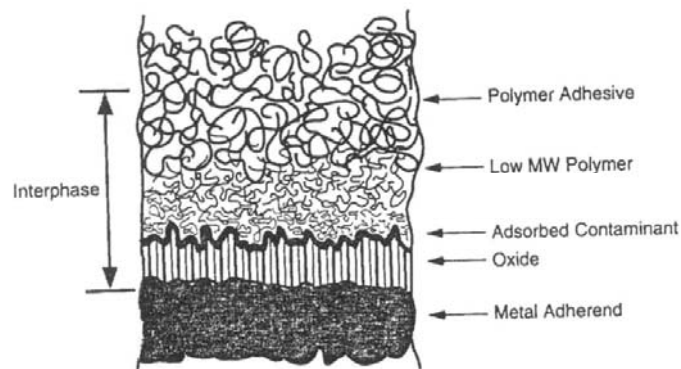


Figure I-22. Différentes couches sur un substrat <sup>107</sup>.

Finalement, la présence d'oxyde ou de primaire, la nature chimique de l'adhésif associés aux propriétés mécaniques, topologiques des substrats et de l'adhésif vont nécessiter la combinaison de plusieurs théories présentées dans ce chapitre pour une description des phénomènes d'adhésion la plus complète possible.

## Chapitre II

# Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, nous rappellerons les propriétés des matériaux connues grâce aux fiches techniques. Nous présenterons ensuite les techniques de préparation des éprouvettes des matériaux massifs et des assemblages collés. Enfin, nous décrirons les techniques d'analyse des propriétés à étudier pour compléter la caractérisation des constituants élémentaires des structures ainsi que des structures proprement dites.

## II-1. Présentation des matériaux

### II-1.1. Propriétés de l'alliage d'aluminium 7010

#### II-1.1.1. Composition chimique

L'alliage d'aluminium 7010 a une densité égale à 2,8<sup>197</sup>. Cet alliage Al-Zn-Mg-Cu a été développé en Europe pour des applications aéronautiques<sup>198</sup>. Le domaine de température de forgeage est compris entre 360 et 440°C<sup>199</sup>. La fiche technique fournit les informations suivantes :

Tableau II-1. Composition chimique de l'alliage d'aluminium<sup>200</sup>.

	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ni	Zr
% mini	Base			1,5		2,1		5,7		0,08
% maxi		0,12	0,15	2,00	0,1	2,6	0,05	6,7	0,05	0,17

#### II-1.1.2. Propriétés mécaniques

L'alliage 7010 présente un bon compromis entre la résistance mécanique et la ténacité<sup>198</sup>. La fiche technique donne les indications suivantes :

Tableau II-2. Principales propriétés mécaniques en traction de l'alliage d'aluminium<sup>200</sup>.

$\sigma_R$ (MPa)	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	$E$ (MPa)
> 470	> 400	≈ 72 000

## II-1.2. Propriétés du matériau composite CR

Aux cours de nos expérimentations, nous avons dû travailler successivement avec deux générations de matériaux composites en raison d'un approvisionnement en matériaux limité. Les propriétés mécaniques sont supposées être similaires. En revanche, l'aspect de surface entre les deux générations est différent.

### II-1.2.1. Nature du matériau composite

Le matériau composite est obtenu à partir d'un pré-imprégné carbone/résine phénolique stratifié (0-90°), comme schématisé à la Figure II-1<sup>201</sup>. Sa densité est comprise entre 1,45 et 1,55<sup>201</sup>.

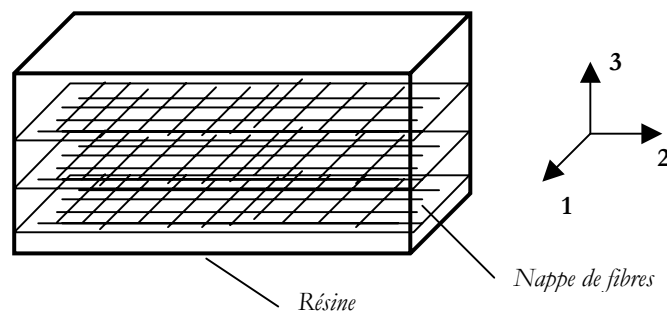


Figure II-1. Structure schématique du matériau composite.

### II-1.2.2. Propriétés mécaniques

Les données sur les propriétés du composite en traction sont regroupées dans le Tableau II-3.

Tableau II-3. Propriétés du composite en traction<sup>201</sup>.

Sens 1			Sens 2		Sens 3	
$\sigma_R$ (MPa)	$\varepsilon_{max}$	$E$ (GPa)	$\sigma_R$ (MPa)	$E$ (GPa)	$\sigma_R$ (MPa)	$E$ (GPa)
$\geq 180$	0.002	$13 \leq E_1 \leq 25$	$\geq 74$	$13 \leq E_2 \leq 25$	$\geq 20$	$11 \leq E_3 \leq 17$

Des informations complémentaires sur les déformations (coefficient de Poisson  $\nu$ ) ou la résistance en cisaillement  $\tau_R$  du composite sont présentées dans le Tableau II-4.

Tableau II-4. Propriétés en cisaillement et de déformation du composite<sup>201</sup>.

	Plan 1-2	Plans 1-3 et 2-3
$\tau_R$ (MPa)	-	$\geq 21$
$\nu$	0,27	0,08

### II-1.3. Propriétés des composants de l'adhésif EC 2216

Cet adhésif bi-composant est fabriqué par la société 3M.

#### II-1.3.1. Résine époxydique

Le composant B est une résine à base de diglycidyl-éther de biphénol A (DGEBA, cf. formule chimique § I-4.1.1), à hauteur de 70-80 %, et de charges de kaolin ( $Al_2O_3-SiO_2$ ) à hauteur de 20-30 %<sup>202</sup>.

#### II-1.3.2. Durcisseur amine

Le composant A, le durcisseur, associé à la résine est un polyamidoamine. C'est un produit de la condensation de l'acide linoléique dimère de squelette ( $C_{10}$ ) et du diéthylène glycol-aminopropyl-3-éther<sup>203</sup> (Fig. II-2).

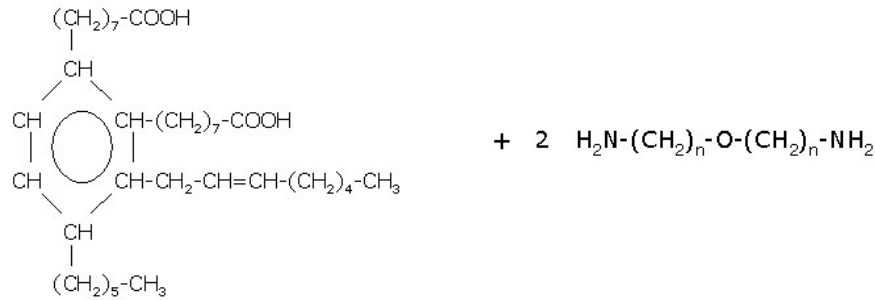


Figure II-2. Condensation du durcisseur.

Le composant A est constitué de durcisseur à hauteur de 60-65 %, de kaolin à 35-40 % et de 0,01 à 0,1 % de noir de carbone<sup>202</sup>. Ce durcisseur confère une souplesse importante au polymère réticulé, permet une longue durée de stockage (plus d'un an à 4°C) et offre la possibilité de couler de grandes quantités d'adhésif<sup>204</sup>. Cette catégorie de durcisseur permet une réticulation en 24 heures à température ambiante (de 20 à 25°C)<sup>204</sup>. La durée d'emploi après mélange est d'une demi-heure à une heure. Un récapitulatif de l'aspect des deux composants est donné dans le Tableau II-5.

Tableau II-5. Données fournisseur sur l'adhésif<sup>204</sup>.

Composant	Nom	Aspect	Mélange (en masse)	Densité	Viscosité à 24°C (Pa.s)	Autres constituants
Résine	DGEBA	Beige	5 parts	1,3	90	Kaolin
Durcisseur	Polyamidoamine	Gris	7 parts	1,2	50	Kaolin, noir de carbone



---

## II-2. Mise en œuvre et analyses complémentaires des matériaux

### II-2.1. Aluminium

#### II-2.1.1. Traitements de surface

##### *Dégraissage*

Le dégraissage simple de la surface aluminium a été fait avec de l'acétone.

##### *Sablage*

Les surfaces des cylindres d'aluminium ont été sablées suivant le protocole décrit ci-dessous. Les paramètres suivants ont été maintenus constants :

- diamètres de corindon blanc ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) = 300  $\mu\text{m}$  ou 700  $\mu\text{m}$  (deux conditions étudiées),
- diamètre de buse de sortie des particules = 8 mm,
- distance surface/buse = 10 cm,
- pression de projection = 4 bars,
- angle de projection normal à la surface,
- durée de sablage  $\approx$  20 secondes.

Les pièces d'aluminium ont été nettoyées aux ultrasons dans un bain d'acétone pendant environ 1 minute pour dégraisser les surfaces et décrocher les particules arrachées lors du sablage. Les surfaces ont ensuite été rincées à l'éthanol (EtOH) et les pièces ont été séchées dans une étuve à 40°C - 20 % d'Humidité Relative (HR) pendant deux heures.

##### *Traitement primaire silane*

Le primaire est préparé sous forme de solution. Les proportions (en masse) sont les suivantes :

- 40 % de cyclohexane,
- 40 % d'éthanol,
- 5 % de  $\gamma$ -GPS (Gamma GlycidylPropylSiloxane),
- 5 % n-butanol,
- 5 % 2-butoxyéthanol
- 5 % eau distillée

Les pesées ont été faites sur une balance METTLER AT250 dont la précision est de  $\Delta m = \pm 0,05$  mg. L'acidification de la solution à pH = 5 a été faite par ajout d'acide acétique glacial.

La solution est agitée pendant 24 heures environ avant enduction du substrat aluminium. La

solution de primaire est ensuite étendue au pinceau sur la surface d'aluminium sablée ( $\varnothing$  300  $\mu\text{m}$  ou 700  $\mu\text{m}$ ). Les substrats traités sont séchés pendant deux heures à température ambiante sous une hotte aspirante pour permettre la formation d'un film organosilane au moins partiellement réticulé à la surface de l'aluminium. Une fois la surface séchée, on peut procéder au collage proprement dit (cf. § II-3).

#### *Traitement primaire Snecma*

Ce traitement comprend une première étape d'anodisation par acide chromique et une seconde étape d'enduction d'une peinture primaire. Nous n'entrerons pas plus dans les détails car les échantillons ont été reçus traités, prêts pour le collage.

#### **II-2.1.2. Analyse RX de surface**<sup>205, 206</sup>

Cette technique d'analyse enregistre le rayonnement X de la surface d'un matériau résultant d'un bombardement de sa surface par un faisceau d'électrons. Lorsqu'un électron incident entre en collision avec un électron de la matière, il se produit un choc inélastique. Il y a transfert partiel ou total d'énergie cinétique vers l'électron de la matière. Ce gain d'énergie permet à ce dernier de passer soit à un niveau d'énergie vacant supérieur, soit vers l'extérieur (ionisation). Une place est alors libérée pour un autre électron de l'atome, situé à un niveau énergétique supérieur à celui de l'électron excité. Le passage de ce deuxième électron de ce niveau moins profond vers le niveau d'énergie libéré (désexcitation) se caractérise par la libération d'énergie par émission d'un photon X. Cette émission est caractéristique du niveau et donc de l'atome qui lui a donné naissance. Les interactions électrons/matière ne sont pas limitées à la surface. Les électrons incidents peuvent pénétrer plus profondément dans la matière. Ils sont alors déviés, subissent des collisions. Ils peuvent sortir de la matière ou être absorbés. De nombreux facteurs peuvent faire varier la profondeur de pénétration, comme la tension accélératrice du faisceau incident, le numéro atomique de l'atome dont le nuage électronique a été heurté. Une augmentation de la tension accélératrice augmente la profondeur de pénétration, et une augmentation du numéro atomique du matériau analysé diminue cette profondeur, en raison de l'augmentation des possibilités d'interactions électrons/matière.

Nous avons dosé sous vide primaire l'aluminium (Al), l'oxygène (O), le carbone (C), le chlore (Cl), le silicium (Si), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le magnésium (Mg). Les analyses ont été réalisées au moyen d'un spectromètre CAMECA SX50 (Cameca France, 103 B<sup>d</sup> Saint Denis, BP 6, 92403 Courbevoie Cedex, France). Les échantillons ont été métallisés par un dépôt de carbone d'environ 20 nm afin d'évacuer les charges électroniques en surface.

Des échantillons de 10 x 5 x 5 mm<sup>3</sup> ont été prélevés dans des plaques de 150 x 25 x 5 mm<sup>3</sup> pré-

usinées ayant subies différents traitements de surface, ou dans les substrats aluminium des éprouvettes de clivage, après séparation totale des deux parties. Les surfaces des cylindres aluminium des assemblages collés cylindre/plaque ont été cartographiées de même. La tension accélératrice utilisée est de 20 kV. Des grossissements variables ont été utilisés selon la précision souhaitée : de x200 à x2000.

### **II-2.1.3. Mesure de la rugosité**

La rugosité a été mesurée avec un rugosimètre T500 (Hommelwerke GmbH, Alte Tuttlinger Strasse 20, D-78056 VS-Schwenningen, Deutschland). La pointe de mesure est en diamant, son diamètre est de 5  $\mu\text{m}$ .

## **II-2.2. Composite**

### **II-2.2.1. Mise en forme des éprouvettes de composite**

Les éprouvettes de matériau composite de dimensions 150 x 25 x 4 mm<sup>3</sup> ont été découpées dans un bloc massif à l'aide d'une scie circulaire (meule diamant) refroidie par eau.

### **II-2.2.2. Traitement de surface du composite**

Les surfaces des pièces de composite ont été soigneusement dégraissées à la MéthylEthylCétone (MEC) passée au chiffon doux. Ces pièces ont ensuite été séchées pendant 2 heures environ avec les pièces d'aluminium dans une étuve Memmert type UE200 (Memmert GmbH, D-91126 Schwabach, Deutschland), réglée à 40°C ( $\pm 1^\circ\text{C}$ , fluctuations constatées) dont l'atmosphère est maintenue par du gel de silice à environ 20 % d'Humidité Relative (RH) ( $\pm 5\%$ , fluctuations constatées).

## **II-2.3. Adhésif massique**

Sauf mention spécifique, toutes les analyses ont été faites avec de l'adhésif préparé en suivant le protocole décrit ci-dessous.

### **II-2.3.1. Mise en forme des éprouvettes**

L'adhésif est en deux parties liquides (forte viscosité) : le durcisseur amine et la résine époxydique. Les pots ont été conservés à 2°C au réfrigérateur. Avant la préparation d'un mélange, les pots ont été stockés quelques heures à température ambiante avant ouverture afin d'éviter la condensation d'eau et minimiser l'absorption d'humidité par les prépolymères. La

procédure de préparation suivante a été utilisée : les deux composants sont mélangés selon les proportions données par le fabricant <sup>204</sup> : 5 parts en masse pour la résine et 7 parts en masse pour le durcisseur. La préparation est considérée comme suffisamment homogène lorsque plus aucune strie de couleur n'apparaît lors de l'étalement à la spatule <sup>204</sup>.

Le mélange est coulé entre deux plaques métalliques planes recouvertes d'un film anti-adhésif de PTFE. L'épaisseur et la forme sont contrôlées par des cales métalliques (ou moules évidés, cf. § II-2.3.3). La réticulation de l'adhésif sans cale entre les plaques permet d'obtenir des films d'une centaine de microns d'épaisseur, destinés aux analyses FTIR.

Afin d'identifier clairement le rôle joué par la température de réticulation et afin d'évaluer la reproductibilité des propriétés de l'adhésif EC2216, 3 mélanges ont été préparés, et des échantillons de chaque mélange ont été réticulés à plusieurs températures : 19°C, 65°C, 120°C et 170°C. Pour cela, nous avons dû établir la relation entre temps de réticulation et température de réticulation pour le mélange à l'aide de la table de données fournisseurs <sup>204</sup> (cf. Chapitre III). Ainsi, la durée conseillée de durcissement de l'adhésif pour une température de réticulation de 23°C est de 48 heures environ. Afin de conserver une marge de sécurité pour s'assurer de la réticulation totale de l'adhésif, la « cuisson » dans un four à température régulée à 23°C ± 1°C, à pression atmosphérique et en atmosphère ventilée, a été maintenue pendant 7 jours pour l'ensemble des expériences. Ce protocole n'est pas celui qui permet la réticulation de l'adhésif la plus rapide, mais c'est le plus proche de celui mis en oeuvre en usine par l'industriel.

### II-2.3.2. Caractérisation physico-chimique

Les expériences ont en général été faites en triplicata pour vérifier la reproductibilité. Pour des contraintes de temps en particulier, d'autres ont été faites uniquement en duplicata, à moins d'un écart important entre les résultats, auquel cas un troisième test a été effectué.

#### *Analyse thermique différentielle (ATD)*

L'analyse thermique différentielle (ATD) permet d'étudier les phénomènes thermiques accompagnant un changement d'état physique du matériau. Il est possible de déterminer l'évolution de la structure du matériau en mettant en évidence, grâce à cette analyse, des transitions du premier ordre, comme la cristallisation, la fusion ou l'évaporation, ou des transitions du second ordre comme la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) associée à la capacité calorifique du matériau  $C_p$  <sup>207</sup> (mesure de l'énergie thermique qu'il faut ajouter ou retrancher au système pour modifier sa température). Le principe de l'ATD est fondé sur la mesure de la chaleur spécifique de l'échantillon au cours d'un chauffage (ou refroidissement) d'une enceinte thermique régulée. En pratique, les flux thermiques sont calculés par mesure de

différence de température (DSC) entre le creuset de l'échantillon à analyser et le creuset où se trouve la référence<sup>208</sup>. La référence peut être l'air (creuset vide) ou un échantillon-étalon. La DSC modulée (mDSC) est une technique qui procure des informations supplémentaires à celles obtenues en DSC conventionnelle<sup>208</sup>. Alors que la DSC conventionnelle mesure la somme de tous les événements thermiques, la mDSC dissocie le flux de chaleur total en deux composantes : le flux de chaleur « réversible » lié à la capacité calorifique  $C_p$  et le flux de chaleur cinétique, fonction du temps et de la température. La composante calorifique contient les événements liés aux changements de  $C_p$  et à la température, tels que la  $T_g$ . La composante cinétique contient les événements qui dépendent du temps, tels que la cristallisation, la réticulation, la décomposition et certains pics endothermiques de fusion.

Deux appareils ont été utilisés : une DSC 92 (Setaram, 7 rue de l'Oratoire, BP 34, 69641 Caluire Cedex, France) et une DSC modulée (mDSC) 2920 CE (TA Instruments, 109 Lukens Drive, New Castle, DE 19720, UK). Pour la DSC 92, des échantillons d'environ 30 mg sont prélevés dans des plaques d'adhésif pré-formées et sont placés dans un creuset d'aluminium serti de 120  $\mu\text{L}$ . Une rampe linéaire de chauffage à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  est imposée entre  $-90^\circ\text{C}$  et  $+120^\circ\text{C}$ . On estime la précision de détermination de  $T_g$  à  $\pm 2^\circ\text{C}$  d'après la dispersion des résultats. Pour la mDSC, les échantillons d'environ 5 mg prélevés dans des plaques préformées sont placés dans un creuset d'aluminium serti de 35  $\mu\text{L}$ . Ils ont été soumis à une rampe  $\text{température} = f(\text{temps})$  linéaire de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  entre  $-90^\circ\text{C}$  et  $+120^\circ\text{C}$  à laquelle est superposée une oscillation sinusoïdale de la température de  $\pm 2^\circ\text{C}/\text{min}$ . Le résultat est une vitesse de chauffage moyenne sous-jacente relativement lente qui augmente la résolution, ainsi qu'une vitesse instantanée élevée qui accroît la sensibilité. Une haute résolution associée à une haute sensibilité dans la même expérience est un des avantages de la mDSC. La  $T_g$  est calculée par le logiciel fourni avec l'appareil. Selon la définition des paramètres, la précision de la mesure de  $T_g$  est estimée  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

#### *Spectrométrie InfraRouge (IR)*<sup>209</sup>

Pour un groupe d'atomes donnés, plusieurs modes de vibration inter-atomiques sont possibles. Chacun a une fréquence caractéristique, mais seuls les mouvements qui entraînent une variation du moment dipolaire électrique donnent lieu à des bandes d'absorption IR. Cette variation du moment dipolaire électrique provoque la formation d'un champ électro-magnétique périodique qui va absorber une partie de la radiation électro-magnétique du faisceau infrarouge traversant le film. Ces bandes d'absorption sont la « signature » du matériau. Cette analyse permet d'obtenir des informations qualitatives sur la composition chimique du matériau.

Les deux composants de l'adhésif, ainsi que les films d'adhésif ont été analysés sur un

spectromètre Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR), modèle AVATAR 360 ESP (Nicolet Instruments Corp., 5225 Verona Road, Madison, WI, 537 11, USA).

Les composants de l'adhésif avant réticulation étant sous forme d'une pâte visqueuse, les analyses ont été faites en HATR (Horizontal Attenuated Total Reflectance, Fig. II-3). Le support est constitué d'un cristal ZnSe.

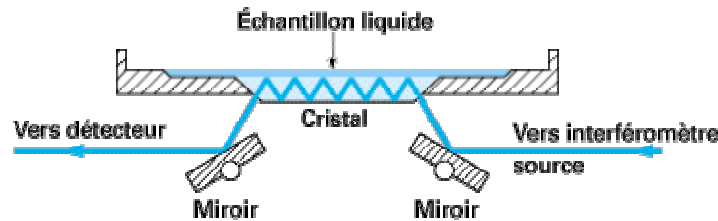


Figure II-3. Schéma de principe de l'HATR <sup>209</sup>.

Des films d'environ 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ont été testés en transmission. Plusieurs zones de chaque échantillon ont été analysées afin d'obtenir des spectres dont l'intensité des bandes d'absorbance était comprise entre 0 et 1,2. Tous les essais ont été menés à température et atmosphère ambiantes ( $\approx 25^\circ\text{C}$ ).

### II-2.3.3. Caractérisation mécanique et thermo-mécanique

#### *Test de traction simple*

Un échantillon est soumis à une sollicitation en traction à vitesse imposée. La force appliquée en fonction du temps est enregistrée. L'enregistrement de la force en fonction du temps est converti en contrainte en fonction de la déformation  $\varepsilon$  prise dans son expression la plus simple :

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (\text{II-1})$$

avec  $\Delta l$  l'allongement de l'éprouvette, et  $l_0$  sa longueur utile. Les tests en traction ont été faits sur une machine TT-DM (Instron, High Wycombe, UK).

Les éprouvettes-haltères sont moulées aux dimensions standard (norme NF EN ISO 527 type 1 BA, Fig. II-4a et II-4b). La section initiale de ces éprouvettes est de  $2 \times 5 \text{ mm}^2$  et la longueur utile est de 30 mm. Les têtes des éprouvettes sont prises dans des mors comportant un alésage adapté afin d'éviter une concentration de contraintes dans cette zone lors du serrage (Fig. II-4c).

Les contraintes réelles sur la colle, bien qu'indéterminées, sont assez faibles et se font à vitesse lente. Ainsi, pour un meilleur compromis vitesse/durée du test, nous avons choisi une vitesse de sollicitation de  $1 \text{ mm.min}^{-1}$ . Une cellule de force de 2000 N de type 41E 2KN (RDP Electronics Ltd, Wolverhampton, UK) montée sur la poutre fixe de la machine est couplée à un ordinateur,

ce qui permet d'enregistrer la force appliquée sur l'éprouvette en fonction du temps. Les essais ont été menés à température, pression et atmosphère ambiantes. On estime la précision de la mesure des contraintes à  $\pm 10\%$  par la dispersion des mesures.

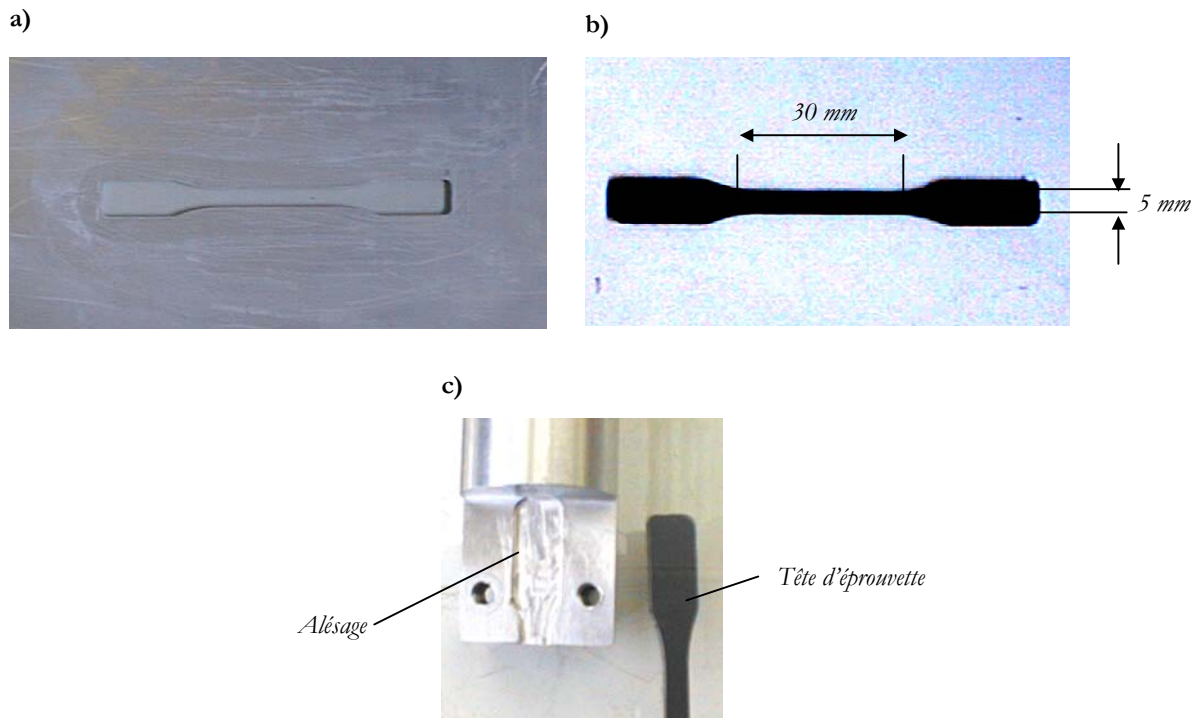


Figure II-4. Epreuves-haltères de traction : a) moule, b) éprouvette et c) mors de fixation.

#### Test de torsion sur pendule TBF

Lorsqu'un matériau viscoélastique est soumis à une excitation périodique, la proportionnalité entre contrainte et déformation ne s'applique plus. On a alors <sup>210</sup> :

$$\Sigma^* = \Sigma(w) \cdot e^{j\delta(w)} \quad \text{et} \quad \tan \delta = \frac{\Sigma''}{\Sigma'} \quad (\text{II-2})$$

où  $\delta$  représente la phase entre la contrainte  $\tau$  et le déformation  $\gamma$ .  $\tan \delta$  est appelée « coefficient de frottement interne », « facteur de perte » ou encore « coefficient d'amortissement ». Le terme  $\Sigma'(w)$ , partie réelle du module de cisaillement, représente la composante purement élastique du matériau et le terme  $\Sigma''(w)$ , partie imaginaire du module de cisaillement, représente la composante purement dissipative. Le maximum de  $\tan \delta$  en fonction de la température correspond à une transition  $\alpha$ . Il s'agit de la température à laquelle le polymère a la capacité de stocker un maximum d'énergie. Ce phénomène est relié aux mouvements de grands segments moléculaires. La mesure du module dynamique permet l'analyse des mouvements atomiques ou moléculaires résultant de l'application d'une contrainte sur le matériau. Un balayage en température de ces

propriétés permet la mise en évidence de changement d'état du matériau. Avec cette technique expérimentale, on associe souvent  $T_g$  au maximum de la courbe de  $\tan\delta$ . Cependant, la valeur de  $T_g$  obtenue ainsi est supérieure de quelques degrés à celle obtenue par la méthode DSC <sup>211</sup>. En effet, en DSC, la  $T_g$  mesurée est effectivement une température où les segments moléculaires deviennent plus libres. En revanche, lors d'essais dynamiques,  $\tan\delta(T)$ , avec  $T$  la température, devient très sensible à la fréquence de la sollicitation dynamique, et lorsque cette fréquence est élevée, l'équilibre dynamique caoutchoutique du polymère peut se faire à une température largement supérieure à la  $T_g$  statique.

L'appareil utilisé est un pendule oscillant très basse fréquence (TBF) Micromécanalyseur (Metravib, 200 chemin des Ormeaux, 69760 Limonest, France). Les dimensions approximatives des éprouvettes découpées au cutter dans des plaques préformées sont de 50 x 8 x 1 mm<sup>3</sup> (Fig. II-5).

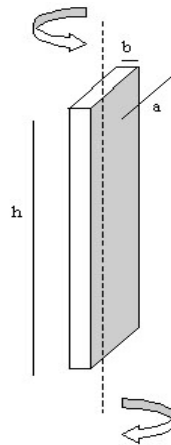


Figure II-5. Sollicitation en torsion/cisaillement d'une éprouvette parallélépipédique.

La souplesse de l'adhésif massique impose une fréquence d'oscillation de 1 Hz pour obtenir une bonne résolution. La rampe de température est de 65°C/heure, de -120°C à +90°C. On estime la précision de mesure de  $T_g$  à  $\pm 1^\circ\text{C}$  et à  $\pm 10\%$  pour  $G$  d'après la dispersion des mesures.

#### *Sollicitation dynamique en traction/compression (DMTA)*

Le principe de cette technique est similaire à celle du pendule. La seule différence est le mode de sollicitation dynamique qui n'est pas en cisaillement mais en traction/compression. L'appareil utilisé est une DMTA Viscoanalyser VA 4000 de Metravib. Les dimensions approximatives des éprouvettes découpées au cutter dans des plaques préformées sont de 30 x 10 x 1 mm<sup>3</sup>. La fréquence de sollicitation est de 5 Hz avec une rampe de température de 5°C/min. On estime la précision de mesure à  $\pm 10\%$  pour  $E$  d'après la dispersion des mesures.

### II-3. Caractérisation des assemblages collés



## II-3.1. Test de clivage

### II-3.1.1. Collage des substrats

Les deux substrats, aluminium sablé (traité ou non) de dimensions  $150 \times 25 \times 5 \text{ mm}^3$  et composite, de dimensions  $150 \times 25 \times 4 \text{ mm}^3$ , ont été enduits d'adhésif. Des cales métalliques d'épaisseur contrôlée, enduites de produit anti-adhésif, ont été positionnées aux extrémités des éprouvettes (Fig. II-6). Le joint de colle a ensuite été réticulé dans les mêmes conditions que l'adhésif massif. Pendant la réticulation, des masses d'environ 1 kg ont été appliquées à chaque extrémité de l'assemblage au niveau des cales d'épaisseur, sans dépasser sur la zone collée. En effet, lors d'essais préliminaires, des pressions exercées au centre de l'assemblage ont provoqué un flambage de la poutre composite, rendant les éprouvettes inutilisables. Cette méthode de mise en oeuvre permet de contrôler l'épaisseur à  $\pm 20 \text{ }\mu\text{m}$  ce qui représente 10 % d'erreur pour une épaisseur de joint de  $200 \text{ }\mu\text{m}$  et moins de 5 % pour une épaisseur de joint de  $600 \text{ }\mu\text{m}$ .

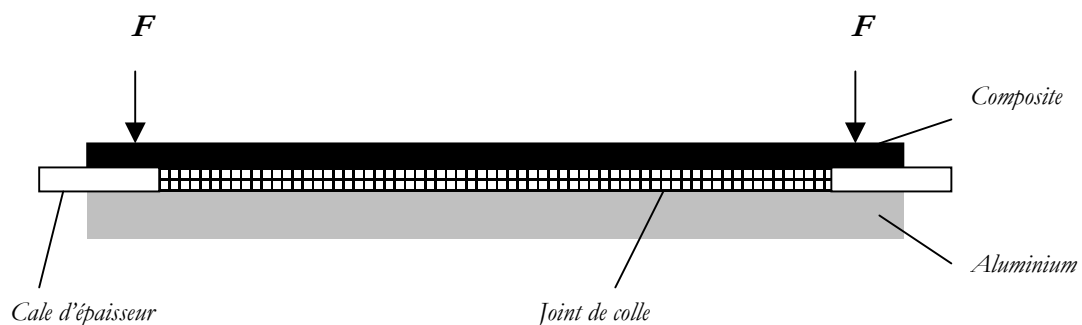


Figure II-6. Schéma d'une éprouvette de clivage.

Après réticulation, les cales d'épaisseur ont été retirées, laissant un espace entre le composite et l'aluminium. Avec cette configuration, lors de l'insertion du coin, il n'y a pas d'arrachement de matière (adhésif) qui pourrait se trouver repoussée en avant du coin et former ainsi un agglomérat plus épais que la lame, perturbant ainsi l'ouverture de la fissure. Les extrémités vierges d'adhésif permettent donc une connaissance toujours précise de l'écartement des substrats à l'extrémité du coin au point de contact entre le coin et les poutres. La position de cette extrémité de la fissure est déterminée avec une précision de  $\pm 0,5 \text{ mm}$ .

### II-3.1.2. Mesure de longueur de fissure par acquisition vidéo

Afin de favoriser la propagation de la fissure en mode I, un montage spécial a été usiné (Fig. II-7). Le mors permet de maintenir l'éprouvette verticalement pendant l'insertion du coin. Ce montage limite ainsi l'inclinaison de l'éprouvette par rapport à la direction d'insertion du coin (cf. Chapitre III). La sollicitation en mode I est donc préservée dans la mesure de l'asymétrie de

l'éprouvette.

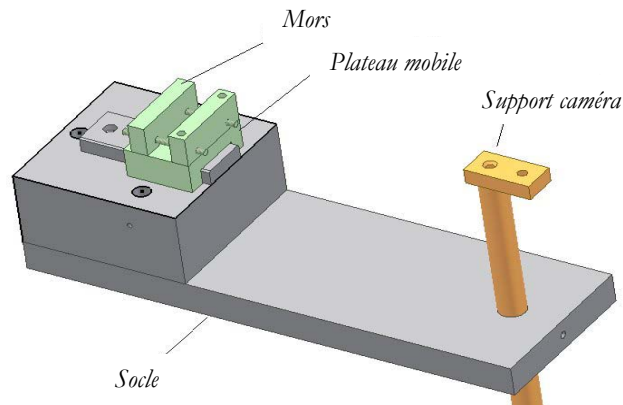


Figure II-7. Montage expérimental permettant le maintien vertical des éprouvettes de clivage.

Une fois l'éprouvette fixée verticalement dans les mors, un régllet millimétré imprimé sur du papier photographique a été collé sur la surface polie du composite. Les graduations ont été observées avec une caméra CCD (Fig. II-8) positionnée face aux déformations hors-plan de l'éprouvette. L'horizontalité des graduations a été contrôlée une première fois par un niveau à bulle puis sur l'écran de l'ordinateur d'acquisition. On a vérifié de même l'horizontalité de la caméra.

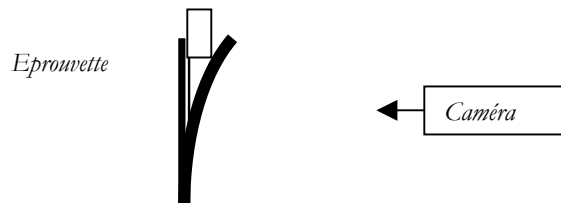


Figure II-8. Direction d'observation des déformations.

Le coin, d'épaisseur comprise entre 0,6 et 2 mm selon les expériences, a alors été inséré à une vitesse de  $0,5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à la limite du joint de colle. Cette vitesse a été choisie pour un meilleur compromis entre reproduction des sollicitations réelles et durée de l'expérience. Des photos de l'éprouvette ont alors été prises à intervalles réguliers.

Avec cette technique d'observation, les graduations semblent se rapprocher avec la déformation (Fig. II-9a), que celle-ci soit vers la cellule CCD ou au contraire, qu'elle s'en éloigne. D'après la représentation géométrique du montage à la Figure II-9b, on a :

$$\varepsilon'_i = k \cdot \sqrt{\varepsilon^2 - \delta_i^2} \quad (\text{II-3})$$

avec  $k$  le grossissement du montage. Comme  $\delta_0 = 0$ , on a alors :

$$(\text{II-4})$$

$$\varepsilon'_0 = k \cdot \varepsilon$$

Comme  $\varepsilon'_0$  est connu (en pixel),  $\varepsilon$  est connu (distance interligne = 1 mm),  $k$  est donc connu. On peut alors calculer  $\delta_i$ . La première valeur nulle de  $\delta$  indique l'emplacement du front de fissure à  $\pm 1$  graduation, soit  $\pm 1$  mm. Ce montage a été validé sur une came dont les variations de profil hors-plan sont connues (cf. Annexe III).

Lors du test de clivage, une propagation de la fissure dans l'assemblage entraînera un changement de profil de la poutre détectable par une variation de dimension des  $\varepsilon'_i$ . On pourra alors calculer les nouveaux  $\delta_i$  et le nouveau profil discrétisé de la poutre.

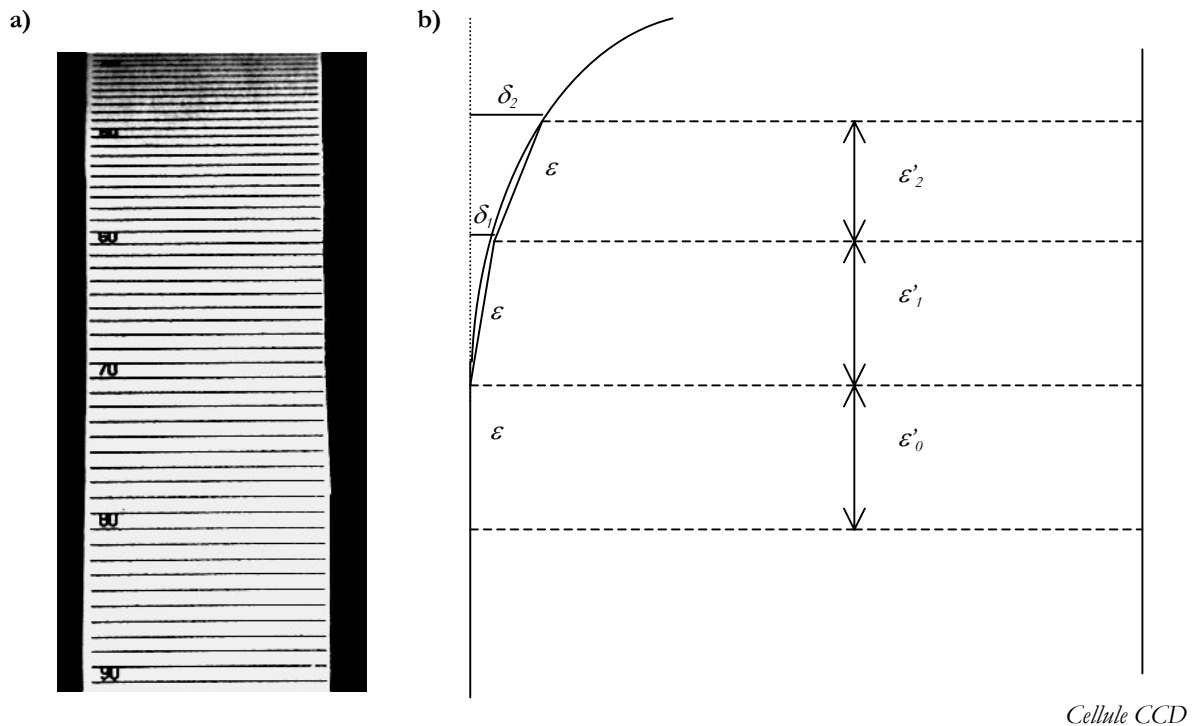


Figure II-9. Schéma de principe de mesure de déformation.

Pour toutes les éprouvettes clivées, lorsque l'arrêt de la propagation de la rupture a été constaté (pas de changement sur 3 jours minimum), une goutte d'eau teintée a été déposée au niveau de l'ouverture de la fissure. L'eau teintée s'infiltré par capillarité et mouille le front de fissure sur toute sa largeur. En séchant sur la surface des substrats, le permanganate laisse une « photographie » de ce front. La longueur de fissure mesurée grâce à cette empreinte colorée peut alors être comparée à la mesure donnée par le montage vidéo.

### II-3.1.3. Mesure des déformations par Interférométrie Speckle

Cette technique est liée à l'holographie. Elle est très sensible aux déplacements de surfaces et donc des allongements et déformations de matériaux. Un faisceau laser est projeté sur une surface

plane (non polie) et génère une zone lumineuse qui apparaît composée de microscopiques grains de lumière. L'analyse de la lumière laser permet d'associer le phénomène de « speckle » à la diffusion de lumière cohérente par une surface optiquement rugueuse <sup>212-216</sup>. Différentes formes de « speckle » existent, mais pour l'application présente, nous considérons le « speckle » subjectif, dont l'exploitation est décrit ci-après <sup>217</sup>.

Le montage expérimental est réalisé sur un plateau optique qui filtre les vibrations par ses pieds suspendus pneumatiquement. Un laser (Continuous Wave) 2W, YaG (Verdi Coherent Inc., Santa Clara, California, USA) produit une lumière de longueur d'onde  $\lambda = 532$  nm. Ce faisceau est projeté sur la poutre de composite en mouvement après l'insertion du coin en clivage. On fait ensuite interférer deux acquisitions consécutives des images de diffraction du laser sur la surface. Comme la surface optiquement rugueuse s'est déplacée, il y a formation de franges d'interférences. On peut alors relier le motif des interfranges aux déplacements hors-plan de la surface pendant un intervalle de temps.

## II-3.2. Analyse physico-chimique du joint de colle

### II-3.2.1. Mapping IR

Des assemblages tri-couches composite/adhésif( $e = 600 \mu\text{m}$ )/aluminium sablé (traité ou non) utilisés pour le test de clivage ont été débités en sections très fines de  $17 \mu\text{m}$  environ avec un microtome modèle Jung RM 2065 Leica. Cette épaisseur très fine permet d'analyser par IR en transmission la composition de l'adhésif dans son épaisseur en situation dans l'assemblage collé. Le mapping infrarouge a été effectué avec un microscope Nicplan à plateau à déplacements programmables, couplé à un spectromètre IRTF 710 Nicolet (équipements SME-SNPE, Centre du Bouchet, 91710 Vert-le-Petit, France). Pour l'ensemble des spectres, le nombre de scans est de 64 et la résolution est de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . La résolution spatiale du faisceau est d'environ  $10 \mu\text{m}$ .

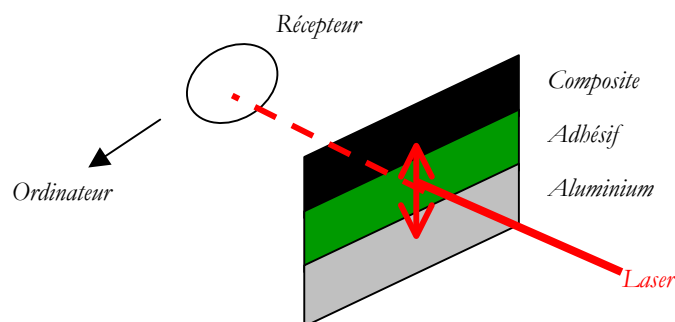


Figure II-10. Mapping infrarouge d'un assemblage tri-couches.

Une acquisition du spectre IR a été faite tous les  $\mu\text{m}$  sur 100  $\mu\text{m}$ , en déplaçant le faisceau infrarouge ( $\varnothing \approx 10 \mu\text{m}$ ) de la surface de l'aluminium jusqu'au cœur du joint de colle (Fig. II-10). Les acquisitions de spectres représentent donc une moyenne sur un intervalle d'environ 10  $\mu\text{m}$  décalé d'un  $\mu\text{m}$  à chaque mesure. On obtient alors une moyenne continue de spectres infrarouge.

### II-3.2.2. Mapping RX

Des sections d'environ 5 mm d'épaisseur ont été prélevées sur des éprouvettes de clivage pour les analyses de quantigraphie linéaire (« mapping ») similaires à l'analyse précédente. Nous avons quantifié l'aluminium (Al), l'azote (N) et l'oxygène (O). La quantigraphie a été réalisée tous les  $\mu\text{m}$  avec un appareil Cameca SX 50.

### II-3.3. Test de torsion (« Napkin-ring »)

Ce test, introduit dans les années 1950<sup>193</sup>, a été notamment développé au Centre des Matériaux au cours d'études précédentes<sup>155, 196</sup>. Sa mise en œuvre est maintenant bien connue. Les éprouvettes utilisées ici sont du type cylindre-plaque : un cylindre d'aluminium est collé sur une plaque de composite. La machine de torsion impose les dimensions suivantes :

- La plaque de composite doit avoir une surface de 200 x 50 mm<sup>2</sup> et une épaisseur suffisamment importante pour pouvoir subir un couple élevé en 4 points de fixation.
- Le cylindre doit avoir un diamètre externe de 20 mm et une longueur d'environ 50 mm, afin de limiter ses déformations.

Le diamètre interne, non imposé par la machine, a été choisi égal à 10 mm. Ce choix est un compromis qui permet d'une part, de limiter l'erreur relative faite sur la mesure de la largeur de l'anneau du joint de colle à cause des bourrelets (d'où nécessité d'augmenter la largeur de l'anneau), et d'autre part, il permet de ne pas avoir une trop grande différence de vitesse de déformation entre le bord interne et le bord externe de l'anneau d'adhésif (d'où nécessité de diminuer la largeur de l'anneau).

La Figure II-11 représente le montage pour le collage d'un assemblage. Les cales permettent de contrôler l'épaisseur du joint de colle à  $\pm 10 \%$  (dispersion des mesures expérimentales). Un petit cylindre de PTFE est maintenu bloqué contre la plaque de composite par un ressort à l'intérieur du cylindre d'aluminium pour contenir la colle sur la surface annulaire. Les bourrelets de colle extérieurs ont été en majeure partie ôtés avant réticulation de l'adhésif à l'aide d'une spatule.

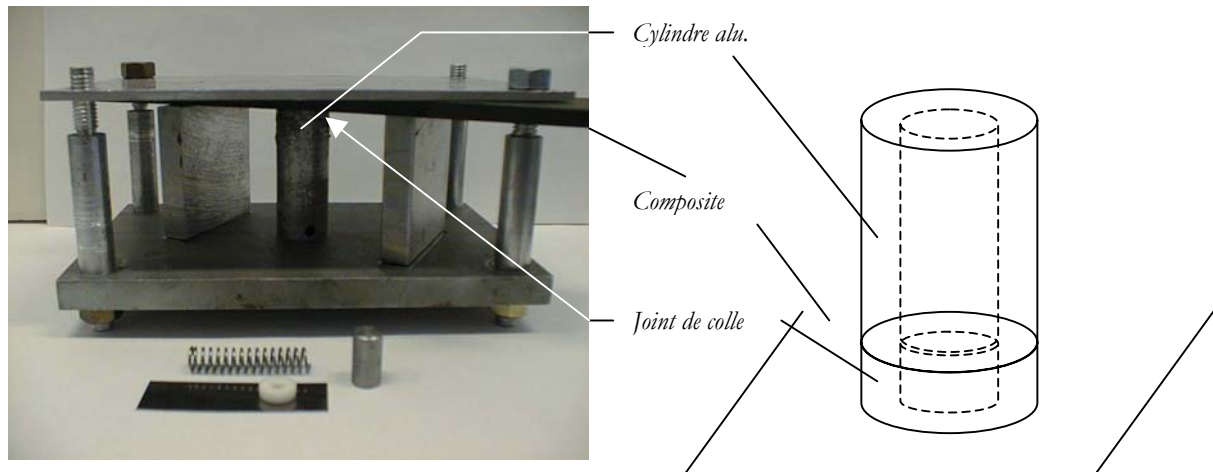
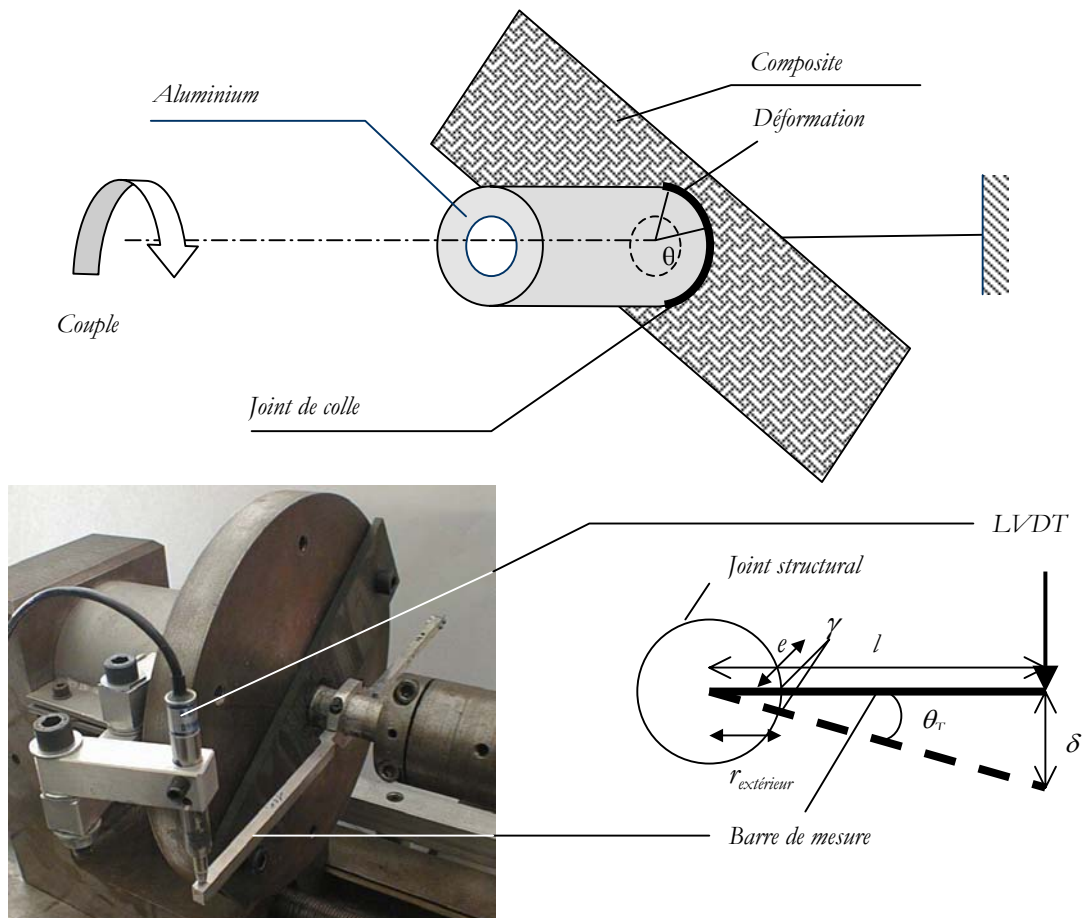


Figure II-11. Photo du montage de collage d'éprouvettes de torsion (à gauche) avec le portique principal, le ressort, le disque de PTFE et les cales de 200  $\mu\text{m}$  ; et schéma d'une éprouvette de torsion (à droite).

Pour le test mécanique, le cylindre aluminium est fixé sur un arbre entraîné par un moteur pas-à-pas. La plaque de composite est solidarisée à un socle fixe, sur lequel sont fixées des jauges de contraintes pour mesurer le couple résultant de la sollicitation en fonction du temps (Fig. II-12).



**Figure II-12. Montage du test de torsion/cisaillement.**

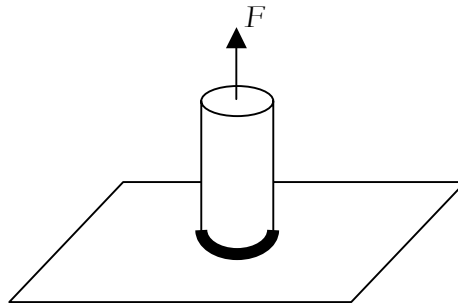
Un capteur LVDT (Linear Voltage Differential Transducer) situé à l'extrémité d'un bras fixé à une faible distance du joint de colle permet de mesurer l'angle de rotation  $\theta_T$  du cylindre (avec  $\theta_T = \delta/l$  si  $\theta_T$  est petit) en fonction du temps. Ces capteurs sont reliés à une interface informatique permettant l'exploitation des données. La vitesse de déformation angulaire en torsion des assemblages collés  $d\gamma/dt$  est donnée par :

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{r_{\text{extérieur}} \cdot d\delta}{e \cdot l \cdot dt} \quad (\text{II-5})$$

avec  $r_{\text{extérieur}} = 10$  mm,  $d\delta/dt \approx 0.0011$  mm.s<sup>-1</sup>,  $e \approx 0.2$  mm,  $l = 120$  mm, ce qui donne  $d\gamma/dt \approx 5.10^4$  rad.s<sup>-1</sup> dans le domaine élastique. L'incertitude expérimentale sur la mesure du couple est estimée à  $\Delta M = \pm 0,2$  N.m et celle sur la position du LVDT est estimée à  $\Delta \delta = \pm 5$  μm (incertitude de la chaîne de mesure).

### II-3.4. Traction sur assemblage cylindre-plaque

Les éprouvettes fabriquées à l'origine pour le test de torsion-cisaillement ont été sollicitées en traction (Fig. II-13). La cellule de force utilisée pour le test de traction simple de l'adhésif a été utilisée pour enregistrer la force appliquée sur l'assemblage lorsque la vitesse de traction est imposée à vitesse constante de 0,5 mm.min<sup>-1</sup>.

**Figure II-13. Schéma de principe du test de traction sur assemblage collé.**

## II-4. Stockage des matériaux et assemblages collés

Le stockage des matériaux massiques et des assemblages s'est fait dans des étuves réglées à 40°C– 20 %. Ainsi, l'ensemble des matériaux (notamment l'adhésif) et des assemblages a été testé dans un état initial similaire. Des pesées et des mesures thermomécaniques (mesure de  $T_g$  et  $\Sigma$ ) ont été pratiquées pour contrôler la stabilité des propriétés de l'adhésif au cours du stockage.

## Chapitre III

# Propriétés des matériaux à l'état initial

Ce chapitre présente les propriétés des matériaux avant la mise en œuvre du collage proprement dit, et avant un quelconque vieillissement. Les valeurs de référence qui permettront de discuter dans les chapitres suivants l'importance de l'influence du milieu extérieur sur les matériaux massiques ont été déterminées.

### III-1. Analyses de surface de l'alliage d'aluminium 7010

#### III-1.1. Composition chimique de la surface avant traitement

Une cartographie RX de la surface de l'alliage dégraissée à l'acétone a été pratiquée. Les dosages de quelques éléments sont présentés à la Figure III-1.

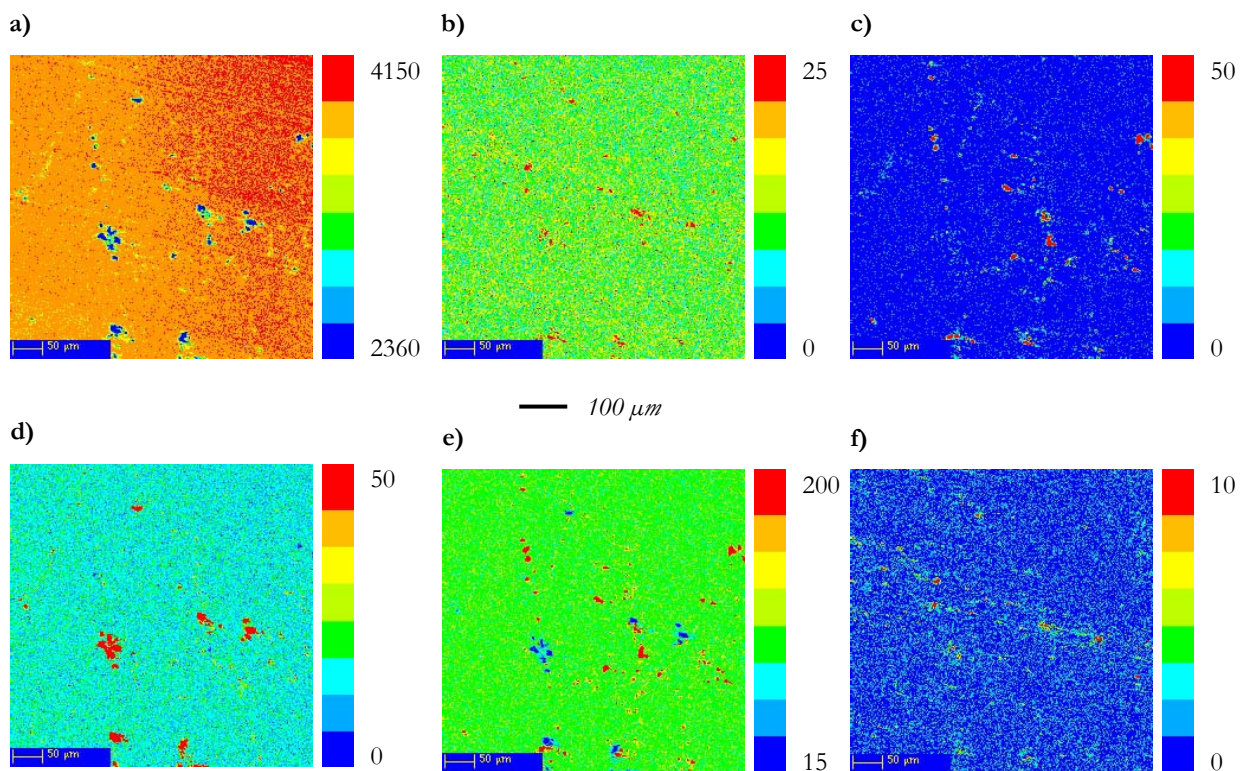


Figure III-1. Cartographie RX (x200) de l'élément : a) Al ; b) O ; c) Si ; d) Cu ; e) Mg ; f) Cl.



Comme attendu, les éléments principaux constituant la surface sont l'oxygène (O) et l'aluminium (Al). Ils se trouvent dans l'oxyde d'aluminium  $Al_2O_3$  qui se forme naturellement en surface en atmosphère ambiante. On remarque aussi la présence d'inclusions constituées de silicium (Si) et d'oxygène d'une part et de cuivre (Cu) et d'oxygène d'autre part, localisées dans les mêmes zones. On note aussi la présence d'inclusion de magnésium (Mg) et d'oxygène. Des traces de chlore ont été détectées. La provenance précise n'a pas pu être identifiée.

### III-1.2. Propriétés surfaciques après différents traitement de surface

#### III-1.2.1. Rugosité après pré-traitement sablage

L'ensemble des paramètres du sablage est rappelé dans le chapitre II. La rugosité de la surface du substrat aluminium a été mesurée pour deux diamètres de particules de corindon blanc ( $Al_2O_3$ ) : diamètre 300  $\mu m$  et diamètre 700  $\mu m$ . Ces particules sont très dures et ont des arrêtes vives. Le profil brut des surfaces pour ces deux diamètres de sablage est présenté à la Figure III-2.

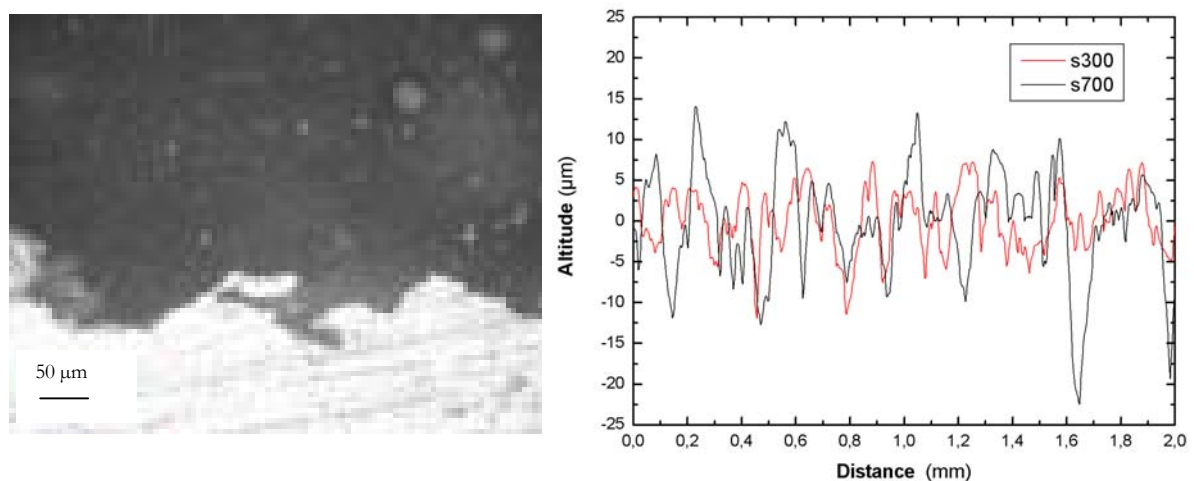


Figure III-2. a) Photographie du profil de la rugosité de la surface aluminium après sablage 700  $\mu m$ ,  
b) Profil brut mesuré de la surface du substrat aluminium après sablage 300 et 700  $\mu m$ .

Les valeurs caractéristiques de rugosimétrie sont données dans le Tableau III-1.

Tableau III-1. Valeurs caractéristiques de la rugosité des surfaces d'aluminium sablées.

	$Ra$ ( $\mu m$ )	$Rz$ ( $\mu m$ )
Sablage 300 $\mu m$	4	25
Sablage 700 $\mu m$	6	40

De façon générale, le sablage permet d'augmenter sensiblement la rugosité de la surface

aluminium, en comparaison de la rugosité de la surface après usinage quasi-indétectable par des techniques simples <sup>35</sup> ( $< 1 \mu\text{m}$ ). On constate qu'un sablage  $300 \mu\text{m}$  donne une surface d'une rugosité relativement homogène, avec des vallées et pics réguliers (Fig. III-2). En revanche, un sablage  $700 \mu\text{m}$  donne une surface beaucoup plus accidentée, avec des pics beaucoup moins réguliers et des vallées localement nettement plus profondes.

Le  $R_a$  (moyenne des pics et des vallées sur toute la longueur de mesure) et le  $R_x$  (mesure sur 5 cycles vallée/pic) du sablage  $700 \mu\text{m}$  valent environ une fois et demi à deux fois le  $R_a$  et le  $R_x$  du sablage  $300 \mu\text{m}$ . Cependant, les conséquences d'une différence de  $2 \mu\text{m}$  sur la rugosité moyenne ne seront certainement pas les mêmes qu'une différence de  $15 \mu\text{m}$  entre les rugosités locales. Cette dernière augmentation, importante en valeur absolue, pourrait par exemple modifier de façon importante les répartitions de contraintes dans le joint de colle au niveau de l'interface aluminium/adhésif <sup>9,10</sup>.

### III-1.2.2. Composition chimique de la surface du substrat aluminium après sablage

La Figure III-3 présente l'état de la surface aluminium après sablage. On vérifie que ce traitement permet d'éliminer la couche superficielle de l'aluminium qui a été longtemps exposée au milieu extérieur, et qui est donc faiblement active à cause de la pollution due aux impuretés, aux corps gras <sup>48,57</sup>... La nouvelle couche d'oxyde d'aluminium formée après le sablage est donc faiblement polluée. En outre, les fragments d'oxyde friable et peu solidaire du substrat ont été décapés <sup>48,57</sup>, mais certains sont encore à la surface et sont piégés par la couche d'adhésif lors du collage. Par ailleurs, des fragments des particules de sablage non décrochées par le nettoyage aux ultrasons ont pu venir polluer la surface du substrat <sup>35,48,57,60</sup>.

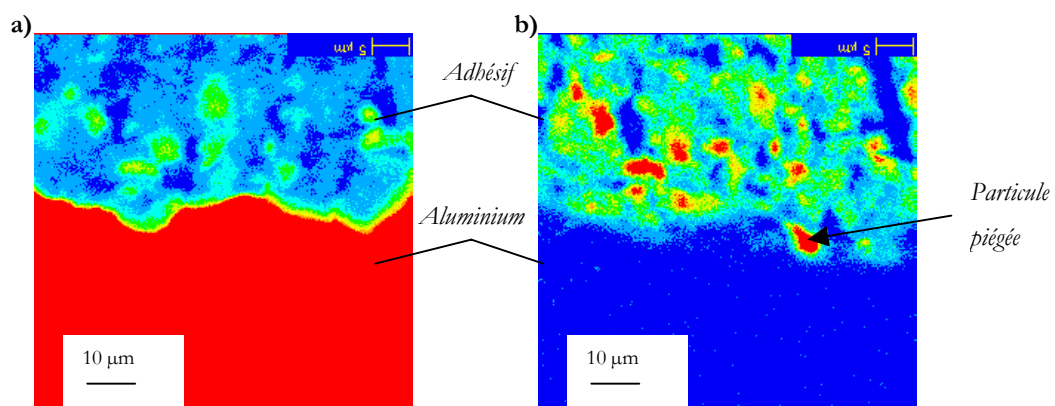
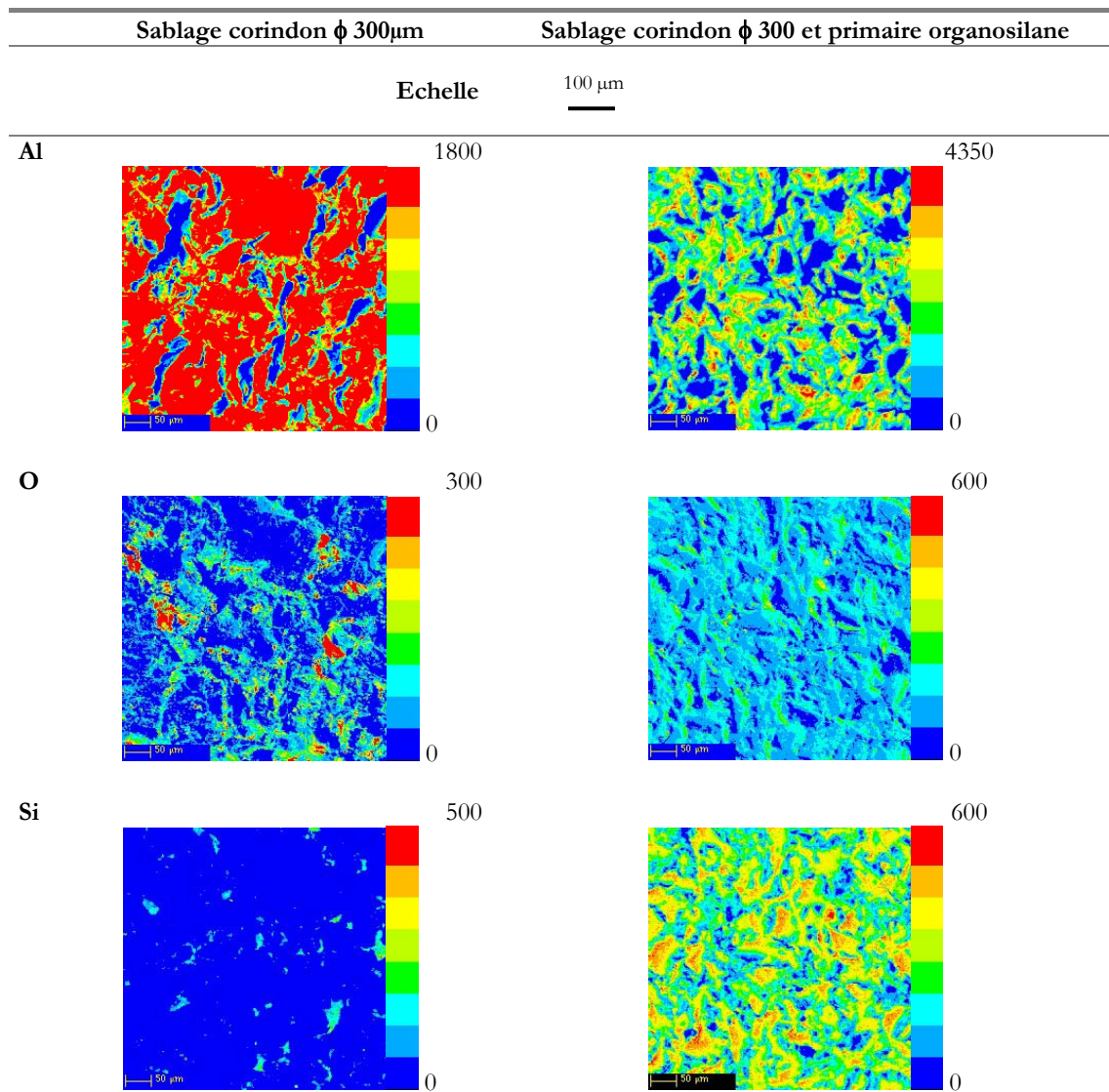


Figure III-3. Cartographie (x2000) de l'interface alu./adhésif polluée par des particules d'oxyde dissociées piégées par l'adhésif a) Al ; b) O.

### III-1.2.3. Composition chimique de la surface du substrat aluminium après traitement silane

La cartographie met bien en évidence le changement de la composition chimique de la surface par le traitement silane. Ainsi, elle est beaucoup plus riche en oxygène et silicium. Le dosage des éléments indiquant les changements les plus significatifs sont illustrés dans le Tableau III-4. Par ailleurs, on constate que le film d'organo-silane n'est pas homogène sur l'ensemble de la surface mais semble être réticulé en tâches <sup>171</sup> (Tab. III-2).

Tableau III-2. Cartographie RX (x200) de la surface de l'alliage d'aluminium.



La bibliographie et notre expérience en laboratoire sur des dépôts d'organo-silanes sur surface de verre confirment cette tendance. Cette inhomogénéité du film silane pourrait s'expliquer par la présence de contaminants à la surface de l'oxyde d'aluminium, empêchant ainsi l'interaction entre le silane hydrolysé et les sites Al. En outre, la réticulation se fait par germination autour des sites

Si-O-Al. Ce genre réaction ne se traduit pas forcément pas un film régulier. Il peut aussi se produire un phénomène d'homopolymérisation du silane. Il se forme alors des d'agrégats. Cette « sur-réaction » à certains endroits entraîne donc une certaine porosité du film, qui peut laisser apparaître des failles dans le film protecteur <sup>218</sup> (Fig. III-4).

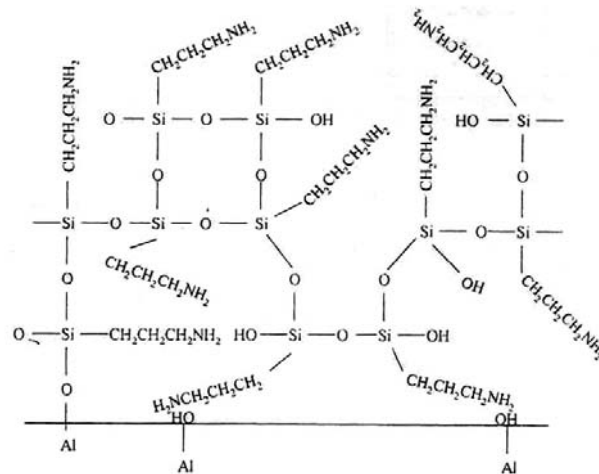


Figure III-4. Schéma de principe de défaut de réticulation du film silane sur la surface aluminium (APS au lieu de  $\gamma$ -GPS) <sup>218</sup>.

### III-2. Propriétés du matériau composite

Aux cours de nos expérimentations, nous avons du travailler successivement avec deux générations de matériaux composites en raison d'un approvisionnement matériaux limité. Les propriétés mécaniques sont similaires. En revanche, la rugosité de surface entre les deux générations est différente. Elle n'a cependant pas influencé le comportement global des assemblages. Les propriétés nécessaires à notre étude sont connues grâce à la fiche technique <sup>201</sup>. Le but de notre travail n'étant pas une étude mécanique des matériaux mais l'étude du vieillissement de structures collées, nous nous sommes référés à cette base de données.

### III-3. Propriétés de l'adhésif massique à l'état initial

Contrairement au matériau composite, nous n'avons aucune donnée concernant les propriétés de l'adhésif massique. Nous avons donc procédé à une étude détaillée de ses principales caractéristiques physico-chimiques (réticulation,  $T_g$ ...) et thermomécaniques ( $\Sigma$ ,  $E = f(T)$ ...). Sauf précision, l'adhésif étudié a été élaboré dans les conditions standard définies dans le Chapitre II.

### III-3.1. Réticulation de l'adhésif

#### III-3.1.1. Réaction chimique

Avant le mélange, chaque composant de l'adhésif a été analysé en Infrarouge (ATR). Les spectres **a** et **b** obtenus sont présentés à la Figure III-5. Le spectre **c** est celui du film d'adhésif réticulé.

Après mélange des composants, il y a formation d'un réseau en 3 dimensions par réactions chimiques entre les groupements oxirane ( $-\text{C}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-$ ) du prépolymère et les groupements amine ( $-\text{NH}-$ ) du durcisseur (cf. chapitre I). La polyaddition entraîne donc une disparition au moins partielle de la bande d'absorption due aux groupements oxirane (repère **1** à  $915\text{ cm}^{-1}$ ), ainsi que celle des groupements amine primaire (repère **2**, de  $1640$  à  $1560\text{ cm}^{-1}$ ).

La bande **3** correspond à la large bande d'absorbance des groupements hydroxyle ( $-\text{OH}$ ) de l'eau ou qui résultent de la réticulation du polymère. Le séchage en étuve à 20 % HR  $40^\circ\text{C}$  du film permet de supposer que la contribution des  $-\text{OH}$  de l'eau est minime. La bande **3** serait donc principalement due aux  $-\text{OH}$  de réticulation (réactions (1) et (2) du Chapitre I). C'est une mise en évidence très nette de la réaction entre résine et durcisseur.

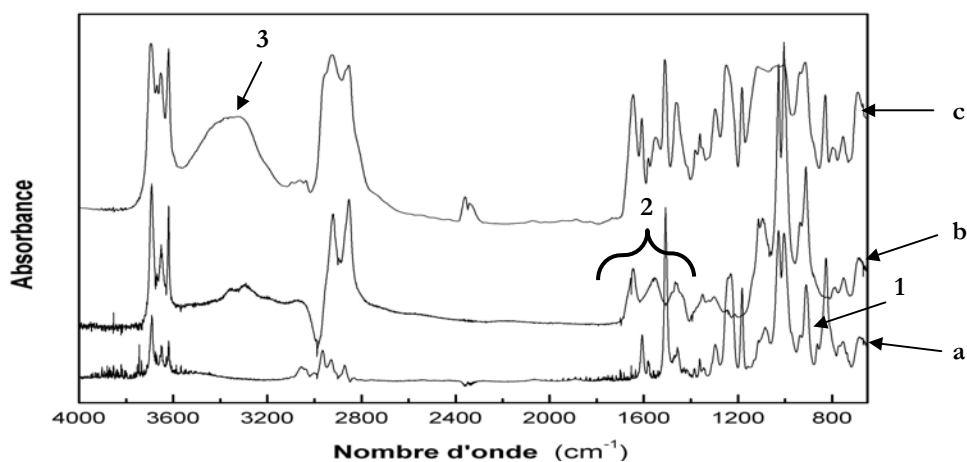


Figure III-5. Spectre infrarouge de l'adhésif en absorption : (a) résine époxy (ATR), (b) durcisseur amine (ATR), (c) film réticulé (transmission).

Certains auteurs ont suivi la cinétique de réticulation de réseaux époxydiques modèles grâce à la diminution d'intensité de la bande à  $915\text{ cm}^{-1}$  <sup>219, 220</sup>. Cette méthode ne semble pas applicable dans notre étude en raison du chevauchement trop important entre les différentes bandes d'absorption. En effet, des liaisons chimiques différentes présentes dans le polymère peuvent avoir quasiment le même nombre d'onde, comme par exemple le  $-\text{C}=\text{C}-$  aromatique ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ) et les groupements amines ( $1640$  et  $1560\text{ cm}^{-1}$ ). L'interprétation des spectres devient alors extrêmement complexe (hors propos pour notre étude).

### III-3.1.2. Relation temps/température de réticulation

Des auteurs ont représenté la durée nécessaire à la vitrification d'un polymère thermodurcissable en fonction de la température de réticulation par une loi d'Arrhenius<sup>221</sup>. Par analogie, nous avons représenté les couples temps/température de cuisson donnés par le fournisseur<sup>204</sup> (Fig. III-6) :

$$t = t_0 \cdot e^{\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (\text{III-1})$$

avec  $t$  en minutes le temps de durcissement nécessaire à une température  $T$  (en K),  $E_a$  assimilable à une énergie totale de durcissement apparente (en J/mol), et  $R$  la constante thermodynamique (en J/mol/K). Il vient alors :

$$\ln(t) = \ln(t_0) + \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{III-2})$$

Le coefficient directeur de la droite représentant la loi ci-dessus est proportionnel à  $E_a/R$ , et pour toute température  $T$ , un temps de durcissement conseillé  $t$  peut être déterminé, ou inversement.

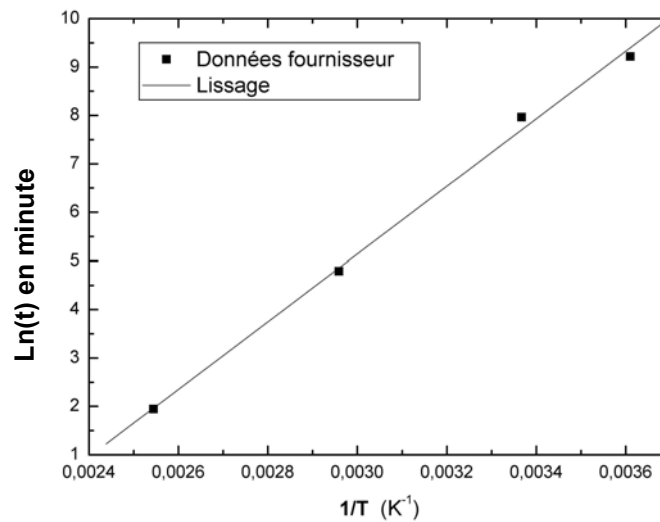


Figure III-6. Relation temps/température de réticulation de l'adhésif.

La régression linéaire donne :

$$\ln(t) = -15,778 + 6973 \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{III-3})$$

On trouve alors une énergie d'activation d'environ 58 kJ/mol.

### III-3.1.3. Influence du séchage en étuve sur la masse de l'adhésif

Des échantillons ont été séchés à plusieurs températures dans des étuves réglées à 35°C, 45°C et 60°C. Ils ont été pesés régulièrement et leur variation de masse relative a été représentée en fonction la racine du temps  $t^{0,5}$  normalisée sur l'épaisseur  $e$  de l'échantillon (Fig. III-7).

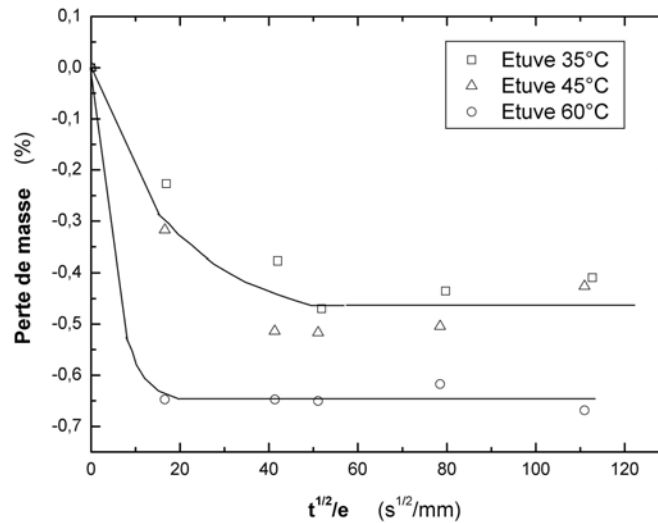


Figure III-7. Cinétique de désorption avant vieillissement à 35°C, 45°C, 60°C.

Un séchage à 35°C ou 45°C provoque une perte de masse de l'échantillon d'environ 0,45 %. Un séchage à 60°C entraîne une perte de masse de 0,65 %. Cette perte de masse est vraisemblablement due à la désorption de la fraction d'eau piégée dans le réseau. En effet, au cours de sa réticulation, le polymère n'est pas chauffé et les molécules d'eau de l'humidité résiduelle ne peuvent pas s'évaporer.

Par ailleurs, il semble qu'il y ait une transition entre la gamme de température de séchage 35°C-45°C et 60°C. On peut supposer, à l'instar de certains auteurs<sup>222</sup>, que certaines molécules d'eau ont des interactions plus ou moins fortes avec le polymère. La température nécessaire pour désorber ces molécules est croissante en fonction de la force d'interaction eau-polymère. Ainsi, à 60°C, il est possible de désorber des molécules d'eau qui ne désorbent pas à 40°C, faute d'activation thermique suffisante. La quantité d'eau totale évacuée à 60°C est alors plus importante que celle désorbée à 40°C, ce que nous avons vérifié expérimentalement.

#### III-3.1.4. $T_g$ statique

Nous avons mesuré la  $T_g$  du polymère par mDSC (cf. Chapitre II pour le paramétrage). On observe une transition très nette du flux de chaleur en fonction de la température autour de 32°C  $\pm$  1°C (Fig. III-8). Ce résultat nous indique que les expériences sur l'adhésif massique (ou les assemblages collés) menées à température ambiante ( $\approx$  25°C) sollicitent le polymère amorphe qui n'est quasiment plus dans son domaine vitreux ( $T < 0^\circ\text{C}$ ).

La  $T_g$  semble très basse pour un polymère époxydique. Elle est due à la grande masse moléculaire des chaînes aliphatiques du durcisseur. Même pour une réticulation optimale, le réseau 3D est peu dense. Entre les nœuds de réticulation, il a donc une souplesse qui va permettre le mouvement de

grands groupes d'atomes<sup>72,79</sup>. La  $T_g$  de l'adhésif EC 2216 est donc nettement plus faible que celle d'un réseau époxy dense classique (type DGEBA-DDA par exemple).

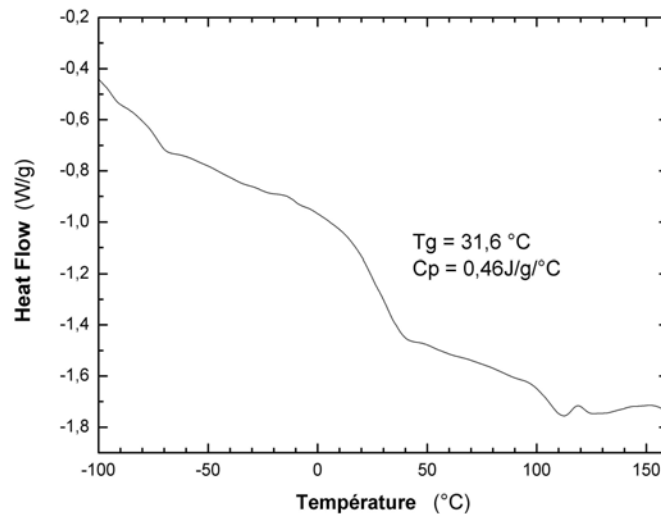


Figure III-8.  $T_g$  statique de l'adhésif (mDSC).

### III-3.1.5. $T_g$ dynamique

La  $T_g$  a aussi été mesurée par pendule de torsion (cf. Chapitre II pour le paramétrage). Le sommet de la courbe  $\tan \delta = f(T)$  est assimilé à  $T_g$  qui est ainsi mesurée à 42°C (Fig. III-9). Une mesure similaire par DMTA conduit au même résultat.

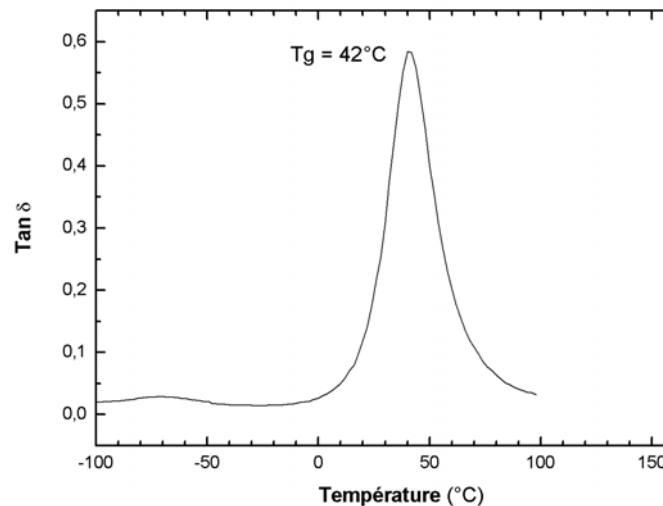


Figure III-9. Comparaison de la a)  $T_g$  statique et b)  $T_g$  dynamique (pendule de torsion).

Comme mentionné dans le Chapitre II, on constate que la  $T_g$  dynamique est supérieure à la  $T_g$  statique, la différence étant de l'ordre de 10°C dans les conditions opératoires choisies.



### III-3.1.6. Influence de la température de réticulation

Trois mélanges de colle ont été préparés afin de vérifier la reproductibilité des propriétés de l'adhésif. Quatre échantillons des trois préparations ont été prélevés et réticulés à des températures différentes : 20°C, 65°C, 120°C et 170°C. Leur  $T_g$  a ensuite été mesurée par DSC. Les résultats sont regroupés sur la Figure III-10.

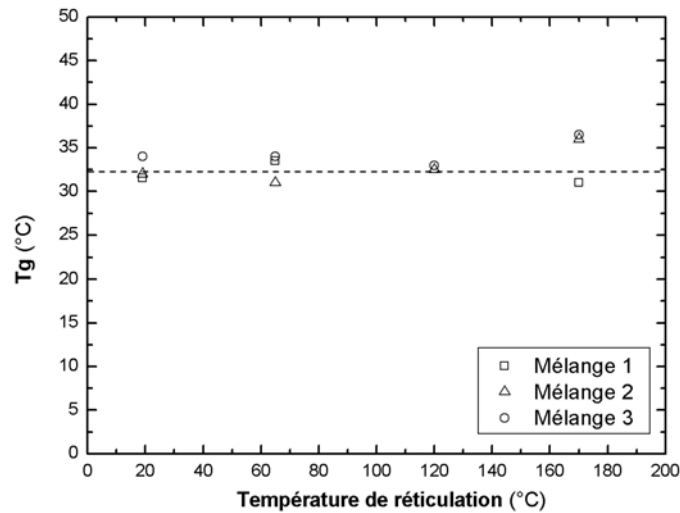


Figure III-10. Influence de la température de réticulation sur la  $T_g$  de l'adhésif (DSC).

Il semble que la  $T_g$  soit globalement constante autour d'une valeur moyenne de 33°C pour des températures de réticulation comprises entre l'ambiante et 120°C. Pour ces températures, la reproductibilité des propriétés de réticulation des mélanges expérimentaux semble être satisfaisante puisque les variations de la  $T_g$  sont comprises dans la marge d'erreur de mesure ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ). La dispersion sur la  $T_g$  semble supérieure pour une réticulation à 170°C, sans doute grâce à l'activation thermique. L'adhésif peut alors atteindre un degré de réticulation légèrement plus élevé que pour les autres températures de cuisson<sup>81, 87</sup>. Cette augmentation reste toutefois très minime ( $+ 2^\circ\text{C}$ ).

### III-3.1.7. Homogénéité du matériau

L'adhésif étant réticulé à pression atmosphérique, le taux de porosité est relativement élevé. Cette porosité se divise en une multitude de micropores et microvides d'une part et quelques macroporosités venant de bulles d'air non évacuées d'autre part (Fig. III-11). Une étude photographique sur de nombreuses sections d'éprouvettes montre que ce taux semble globalement constant pour l'ensemble des échantillons.

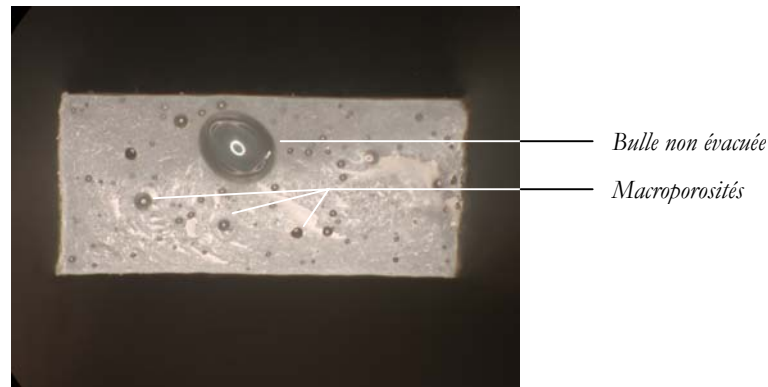


Figure III-11. Section d'une éprouvette-haltère d'adhésif réticulé.

Aucune variation significative de  $T_g$  n'a été détectée suivant la position sur la plaque de prélèvement. En effet, les variations entre les mesures effectuées au centre et aux bords restent comprises dans le domaine de dispersion des mesures (Tab. III-3). Lors de la mise en œuvre de l'adhésif dans un assemblage, on pourra considérer que ses propriétés sont homogènes sur toute l'étendue de la surface encollée.

Tableau III-3. Homogénéité de  $T_g$  statique (DSC) dans une plaque d'adhésif.

Disque $e = 1,16 \text{ mm}$ , $\phi = 6 \text{ mm}$	Centre		Bord		
	N° plaque	# 1	# 2	# 1	# 2
$T_g$ (°C)		33	32	33	33

### III-3.2. Propriétés thermomécaniques de l'adhésif

#### III-3.2.1. Tests de traction simple

Les tests préliminaires de traction simple ont permis de mettre sommairement en évidence l'effet de la vitesse de traction. Des essais ont été pratiqués sur éprouvettes-haltères normalisées, à des vitesses de 1 et 5  $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$  et à température ambiante.

La rupture s'initie toujours à partir de gros défauts du matériau (invisibles avant traction), comme une bulle d'air non évacuée lors de la réticulation. Par ailleurs, les mors spécialement usinés pour minimiser les contraintes dans la zone de serrage des éprouvettes-haltères semblent remplir leur rôle puisque aucune éprouvette ne s'est rompue ni dans les têtes, ni dans les congés.

La Figure III-12 présente la courbe de contrainte/déformation en traction simple de l'adhésif. Deux vitesses de traction ont été testées.

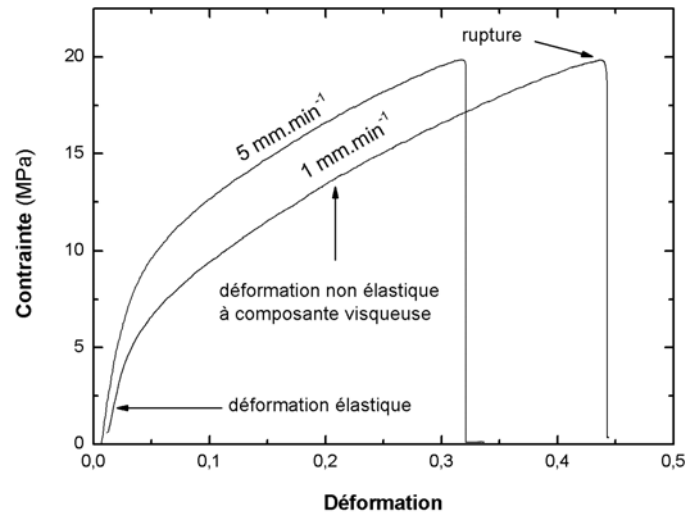


Figure III-12. Graphique contraintes/déformations de l'adhésif (traction simple).

Le domaine de déformation élastique est très court ( $\approx 2\%$ ). Il est suivi par une zone de déformation non-élastique à composante visqueuse très longue ( $\approx 30$  à  $40\%$ ) qui s'achève par la rupture de l'éprouvette.

Il semble que ce paramètre ait peu d'influence sur le module d'élasticité du polymère dans la plage de vitesse étudiée. La différence intervient au niveau des déformations maximales. La vitesse de sollicitation plus grande entraîne une déformation plus faible, en raison du caractère visco-élastique du polymère.

Tableau III-4. Valeurs moyennes de  $E$  de l'adhésif.

	1 mm.min <sup>-1</sup>	5 mm.min <sup>-1</sup>
$E$	400 MPa	500 MPa

Par la suite, en première approximation, nous prendrons la valeur de  $E$  mesurée à 1 mm.min<sup>-1</sup> car les sollicitations des tests sont plus proches de 1 mm.min<sup>-1</sup> que de 5 mm.min<sup>-1</sup> au module d'Young.

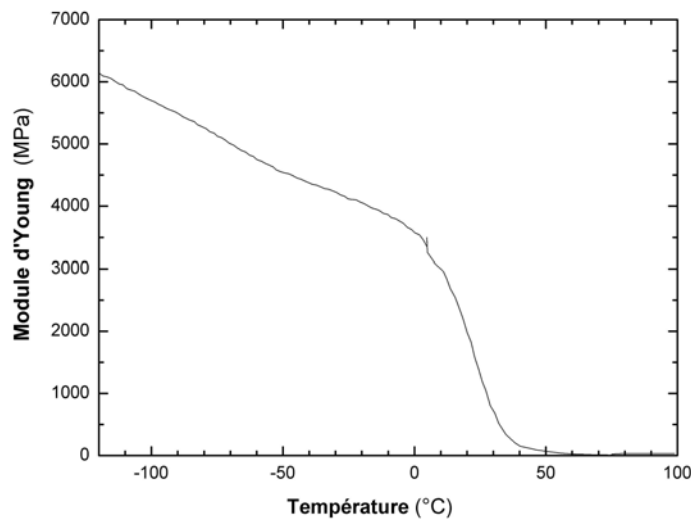
Le comportement de l'adhésif en traction à température ambiante ( $\approx +25^\circ\text{C}$ ) semble intermédiaire entre le comportement d'un polymère vitreux (contrainte à la limite élastique beaucoup plus élevée) et le comportement caoutchoutique (une zone élastique très faible et une zone viscoélastique ou viscoplastique très importante). Cette observation semble cohérente avec la valeur de  $T_g$  qui montre que la transition entre l'état vitreux et l'état caoutchoutique de l'adhésif est comprise entre  $+10^\circ\text{C}$  et  $+40^\circ\text{C}$  environ. Les résultats moyens obtenus sont résumés dans le Tableau III-5.

Tableau III-5. Résumé des propriétés moyennes de l'adhésif en traction à 25°C,  $v = 1 \text{ mm/min}$ .

$E$	$\sigma$ élastique maxi	$\varepsilon$ élastique maxi	$\sigma$ maxi à la rupture	$\varepsilon$ maxi à la rupture	$\nu$
400 MPa	5 MPa	0,5 %	21 MPa	> 30 %	0,35 <sup>148</sup>

### III-3.2.2. Module d'élasticité en fonction de la température

Une rampe de température a été appliquée pendant la sollicitation dynamique en traction-compression sur une machine DMTA (cf. Chapitre II pour le paramétrage). La mesure du module d'élasticité  $E$  en fonction de la température est présentée Figure III-13.

Figure III-13.  $E$  en fonction de la température (DMTA).

Des couples particuliers module-température sont résumés dans le Tableau III-6. Ils seront comparés aux couples propriétés-températures mesurés par pendule de torsion. Les températures de  $-73^\circ\text{C}$  et  $+77^\circ\text{C}$  ont été choisies pour leur éloignement de  $T_g$ , ce qui permet de mesurer les propriétés de l'adhésif dans son état vitreux et dans son état caoutchoutique. La température  $+7^\circ\text{C}$  a été choisie car on peut supposer que c'est la température à partir de laquelle l'eau éventuellement présente dans le polymère est totalement fondue et cette température est encore éloignée de la transition  $T_g$  initiale du polymère ( $42^\circ\text{C}$  par mesures dynamiques). La température  $+25^\circ\text{C}$  a été choisie car c'est la température de l'atmosphère ambiante dans laquelle les autres tests sont pratiqués.

Tableau III-6. Couples  $(E, T)$  particuliers.

	$E$ à $-73^\circ\text{C}$	$E$ à $+7^\circ\text{C}$	$E$ à $+25^\circ\text{C}$	$E$ à $+77^\circ\text{C}$
Adhésif séché non vieilli	5100 MPa	3000 MPa	1200 MPa	24 MPa

### III-3.2.3. Module de cisaillement en fonction de la température

Une rampe de température a été appliquée pendant la sollicitation dynamique en torsion-cisaillement sur un pendule de torsion (cf. Chapitre II pour le paramétrage). La mesure du module de cisaillement  $\Sigma$  en fonction de la température est représentée Figure III-14.

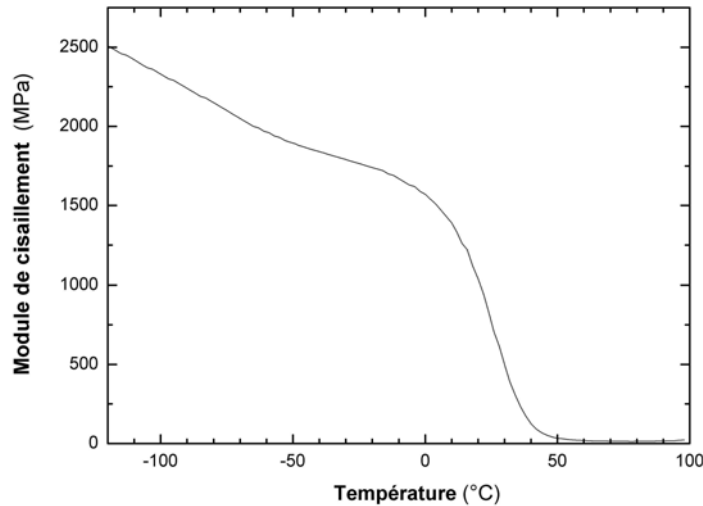


Figure III-14. Module de cisaillement  $\Sigma$  en fonction de la température (pendule de torsion).

Des couples particuliers module-température sont relevés dans le Tableau III-7.

Tableau III-7. Couples  $(G, T)$  particuliers.

	$\Sigma$ à $-73^{\circ}\text{C}$	$\Sigma$ à $+7^{\circ}\text{C}$	$\Sigma$ à $+25^{\circ}\text{C}$	$\Sigma$ à $+77^{\circ}\text{C}$
Adhésif séché non vieilli	2095 MPa	1450 MPa	990 MPa	15 MPa

### III-3.2.4. Homogénéité des mesures

Dans le cas de faibles déformations, on peut estimer le module d'Young  $E$  à partir du module de cisaillement  $\Sigma$  grâce à la relation suivante :

$$\Sigma = \frac{E}{2 \cdot (1 + \nu)} \quad (\text{III-4})$$

Nous disposons de deux tests mécaniques différents qui permettent d'estimer directement  $E$  à température ambiante (DMTA et traction simple) et d'un test (pendule) qui permet de calculer  $E$  grâce à la mesure de  $\Sigma$  injectée dans l'équation (III-4). Le Tableau III-8 regroupe les mesures et calculs pour les différents tests. On constate une très grande dispersion de la mesure de  $E$  suivant la technique utilisée (Fig. III-15).

Tableau III-8. Comparaison du module  $E$  non corrigé et corrigé en fonction de la température.

Température (°C)	$E$ (DMTA) non corrigé (MPa)	$E$ (DMTA) corrigé (MPa)	$E$ traction (MPa)
-73	5350 ± 200	5100 ± 300	-
+ 7	3450 ± 500	2750 ± 400	-
+ 25	1900 ± 800	550 ± 200	400
+ 77	15	15	-

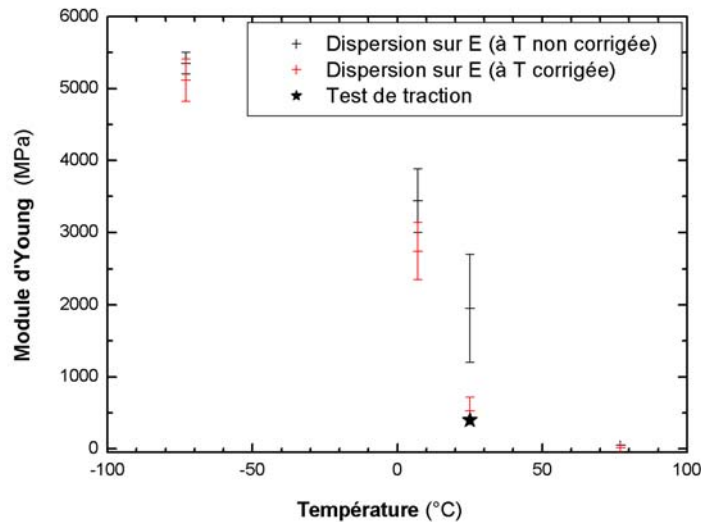


Figure III-15.  $E$  mesuré en traction (★) et  $E$  moyen calculé (DMTA et pendule TBF) en fonction de la température ; en noir : non corrigé, en rouge : corrigé.

Cependant, nous avons vu que les tests dynamiques (pendule et DMTA) donnent une  $T_g$  supérieure de 10°C à la  $T_g$  mesurée par DSC. On peut faire l'analogie simpliste suivante : on considère qu'il y a un « décalage » de +10°C sur la température réelle mesurée lors des tests dynamiques. Par exemple, lorsque la DMTA donne  $E = 1200$  MPa à 25°C, c'est la valeur de  $E$  à la température réelle de 15°C (25°C moins l'offset) qui est mesurée.

Sans entrer dans les détails, ce décalage entre les méthodes de mesures pourrait être dû au mode de réorganisation des chaînes macromoléculaires avec la température qui diffère selon les techniques de mesures <sup>211</sup> (méthodes dynamiques : sollicitations mécaniques plus rampe de température, DSC : rampe de température uniquement).

En pratique, ce décalage pourrait aussi venir du positionnement des thermocouples. En effet, ceux-ci mesurent la température dans la chambre régulée et non pas au cœur du matériau. Ainsi, le décalage de température pourrait être dû en partie à l'inertie qu'a le volume du matériau pour atteindre la température de l'enceinte. En outre, plus la rampe de température est rapide, plus l'inertie risque d'être importante. En pratique, cette inertie dépend aussi du système de chauffage et de la position des thermocouples. Autrement dit, à chaque instant de la mesure, il existe un

gradient de température entre l'atmosphère de l'enceinte de mesure et le cœur du matériau.

On veut maintenant comparer les modules à température ambiante, soit 25°C réel, car nous ne disposons du module qu'à cette température pour le test de traction simple. Il faut donc relever les valeurs des modules obtenus par les différentes techniques à 35°C sur les graphes de mesures dynamiques. On effectue aussi les corrections pour les autres températures (Tab. III-8). On constate alors que la différence entre les mesures des deux techniques dynamiques diminue très nettement (Fig. III-15). En outre, à 25°C, la valeur de  $E$  mesurée par traction simple est située dans cet intervalle de dispersion.

### III-3.2.5. Influence du séchage en étuve sur les propriétés initiales

L'influence du séchage sur les propriétés de l'adhésif a été mesurée par pendule de torsion sur des échantillons séchés 7 jours et séchés plusieurs mois à 40°C. Aucune variation du pic  $\tan\delta$  (donc de  $T_g$ ) n'est détectée. Les courbes obtenues se superposent quasiment parfaitement (cf. Annexe IV). Pour les températures inférieures à  $T_g$  dynamique, le module de cisaillement de l'échantillon séché, semble légèrement inférieur d'environ 3,4 % à celui de l'échantillon non séché. En revanche, la transition de l'état vitreux à l'état caoutchoutique, ainsi que le plateau du module caoutchoutique semblent très similaires, avec ou sans stockage. Le stockage en étuve n'affecte donc globalement pas les propriétés du polymère massique.

## III-4. Bilan

Nous avons présenté succinctement les principales caractéristiques de la surface de l'alliage d'aluminium. En pratique, si les mesures de certaines propriétés n'ont pas été faites au laboratoire, nous nous sommes référés aux fiches techniques des fournisseurs des matériaux.

Pour l'adhésif, nous avons montré qu'il existe un indice important d'une réticulation au moins partielle. En effet, la bande d'absorption des groupements hydroxyle augmente fortement après avoir mélangé les deux composants. Cependant, on ne peut conclure à la réaction totale des groupements aminés et des groupements oxirane. Dans ce cas, si la température du milieu est suffisamment élevée, il pourrait alors se produire une réticulation secondaire du réseau<sup>91</sup>, qui amènerait une amélioration sensible des propriétés du polymère.

Par ailleurs, nous avons établi une courbe de référence ( $t, T$ ) pour les conditions de réticulation de l'adhésif. L'utilisation de la loi d'Arrhenius semble satisfaisante. En effet, même si les durées de cuisson données par le fournisseur ne correspondent pas à la durée nécessaire pour réticuler le polymère, elles y sont directement liées. Pour une température donnée, les valeurs du fournisseur

correspondent sans doute à une durée de cuisson minimale (équivalente à la durée de réticulation) augmentée d'un coefficient de sécurité. L'énergie d'activation calculée correspond bien à une énergie d'activation propre aux polymères époxydes comportant des groupements phénol, hydroxyle et des groupements amine aliphatique<sup>223</sup>. Les températures de réticulation testées ne semblent d'ailleurs pas influencer de façon significative la valeur de la  $T_g$  de l'adhésif, excepté pour la température maximale (170°C). Dans le domaine de températures [20°C-120°C], la réactivité des groupements semble être proche du maximum. La variation de la proportion de composants A et B dans le mélange, en restant dans une marge d'erreur raisonnable, ne semble pas affecter la reproductibilité des propriétés mécaniques de l'adhésif et l'homogénéité géographique de la  $T_g$  du matériau semble être satisfaisante.

Le séchage à 60°C semble plus efficace qu'à 35°C ou 45°C. Cependant, à 60°C, le matériau est bien au-dessus de sa  $T_g$  (32°C). Il pourrait y avoir une relaxation lente du réseau permettant la diffusion des derniers groupements réactifs les uns vers les autres, augmentant ainsi le degré de réticulation, ayant pour conséquence l'augmentation de la  $T_g$ <sup>91</sup>. En revanche, pour un séchage à 40°C, nous avons montré que la  $T_g$  est parfaitement stable au cours du séchage, même pour une durée de plusieurs mois. Il n'y a donc pas de réticulation secondaire. Le choix d'un séchage de tous les échantillons avant test (quel qu'il soit) à 40°C est donc sans influence sur la structure du réseau. La légère différence de module à l'état vitreux avant et après séchage semble à ce titre peu significative compte tenu de la probabilité de présence de défauts dans les échantillons de la taille de ceux utilisés pour le test de pendule de torsion.

Ce test permet d'accéder à plusieurs propriétés du matériau ( $\Sigma$  et  $T_g$ ) en une seule expérience, c'est pourquoi nous l'utiliserons intensivement pour la suite de l'étude, malgré la surestimation (apparente, et que l'on peut corriger) du module de cisaillement.

L'équation (III-4) n'est pas vérifiée lorsqu'on utilise la valeur expérimentale du module d'Young mesurée par essai de traction dans le domaine de transition vitreux/caoutchoutique. Elle n'est pas vérifiée non plus lorsqu'on utilise la valeur expérimentale du module d'Young mesurée par DMTA. Les techniques de mesures dynamiques mesurent un phénomène mécanique (module) résultant de la réorganisation des macromolécules, alors que la DSC mesure un phénomène chimique qui engendre un flux de chaleur. Nous avons supposé que la rampe de température peut engendrer une inertie de chauffage du matériau par rapport au chauffage de l'enceinte régulée. Nous avons ensuite montré que l'introduction d'un décalage de 10°C sur la température réelle pour les conditions opératoires utilisées ici permet de retrouver une cohérence entre les trois techniques de mesure de  $E$ .





## Chapitre IV

# Propriétés des assemblages collés à l'état initial

Ce chapitre s'attachera à décrire les propriétés des assemblages collés à l'état initial, avant vieillissement. L'ensemble des expériences présenté dans les premières sections a été réalisé en atmosphère ambiante sur des assemblages collés dont le substrat aluminium a seulement été sablé. La section IV-5 sera, elle, exclusivement réservée à l'étude du traitement de surface.

## IV-1. Etude de l'interface aluminium sablé 300 $\mu\text{m}$ /adhésif

### IV-1.1. Quantification RX

Des sections d'éprouvettes de clivage ont été analysées par microsonde RX. La Figure IV-1 montre l'évolution de la proportion de quelques éléments dans la composition chimique d'un assemblage, de l'aluminium jusqu'au cœur du joint de colle. Les mesures ont été faites tous les  $\mu\text{m}$ .

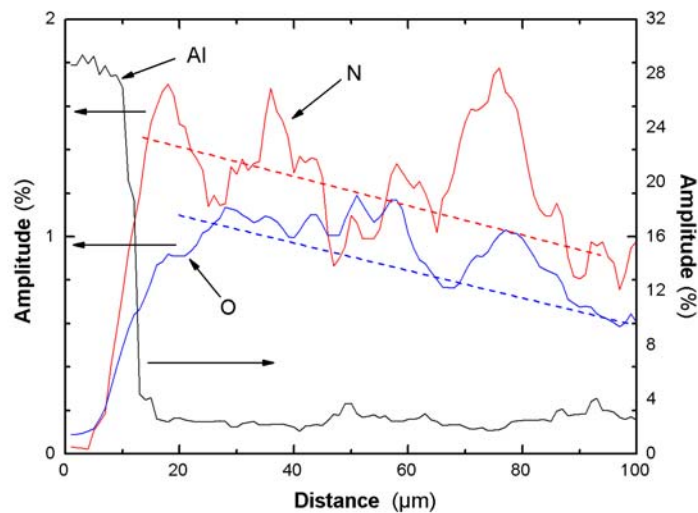


Figure IV-1. Quantification RX d'un assemblage tri-couches.

On distingue très nettement l'interface stricte aluminium/adhésif à  $x = 10 \mu\text{m}$  environ. Les courbes représentant les quantifications expérimentales de l'azote (N) (rouge) et de l'oxygène (O) (bleu) sont très perturbées. Il est difficile de conclure quant à une augmentation ou une diminution, voire une stabilité de la concentration de ces éléments lorsque l'on considère

l'interface ou le cœur du joint. On peut toutefois observer une sorte de périodicité dont la ligne de base (ligne pointillée) semble décroître de l'interface vers le cœur, indiquant une diminution de la concentration des groupements aminés et des groupements oxygénés. Cette analyse n'est cependant pas suffisante pour conclure. Il semble que la poire d'interaction électrons-matière perturbe trop ce type de quantification.

### IV-1.2. Mapping Infrarouge

Des coupes très fines (17  $\mu\text{m}$  environ) ont été pratiquées dans les sections d'éprouvettes de clivage. L'épaisseur très fine a permis d'analyser le joint de colle en Infrarouge par transmission. Le rapport entre la quantité de groupements amine (-NH-) et la quantité de groupements phénolique, ainsi que le rapport entre groupements hydroxyle (-OH) et groupements phénolique ont été déterminés en tout point d'une ligne allant de l'interface aluminium sablé/adhésif jusqu'au cœur du joint de colle. En pratique, on trace le graphe suivant :

$$\frac{\text{Intensité} - XH}{\text{Intensité} - C = C -} = f(x) \quad (\text{IV-1})$$

avec  $X = \text{N}$  ou  $\text{O}$ , et les intensités de chaque bande étant celles mesurées en chaque point d'analyse. En réalité, les acquisitions représentent la réponse infrarouge d'une surface et non pas d'un point (cf. Chapitre II). Les résultats sont illustrés à la Figure IV-2.

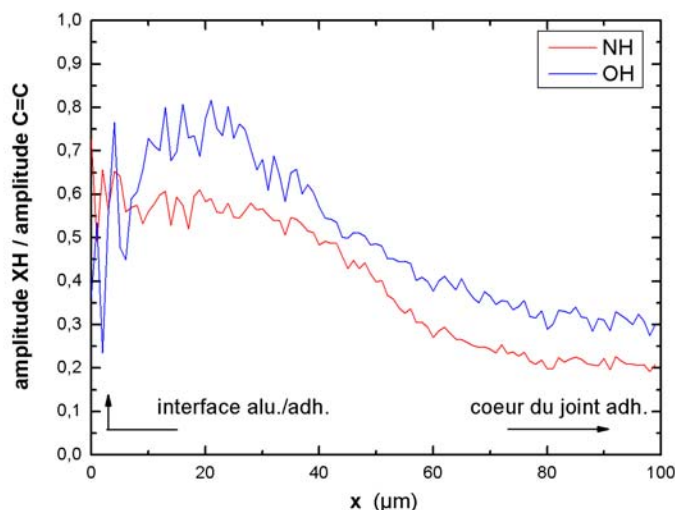


Figure IV-2. Mapping IR d'un assemblage tri-couche.

Les premiers points ( $x = 0$  à  $5 \mu\text{m}$  environ) sont perturbés car dans cette zone, la surface de mesure du faisceau infrarouge est en partie sur l'aluminium et en partie sur l'adhésif. Pour les mesures stabilisées, on constate une concentration relative de groupements amine et hydroxyle

(par rapport aux groupements aromatiques) beaucoup plus importante proche de l'interface, sur une zone d'une trentaine de  $\mu\text{m}$ , à comparer avec l'épaisseur du joint de colle d'environ  $600\ \mu\text{m}$ . Il y a donc clairement plus de groupements amine donc plus de durcisseur que de prépolymère DGEBA à l'interface aluminium/adhésif. Avec ce premier résultat, on peut supposer qu'il y a ségrégation du durcisseur vers l'interface <sup>104</sup>, qui serait peut-être attiré par le substrat métallique polaire.

Ceci peut entraîner une modification de la réticulation, donc de la structure du polymère dans la zone de sur-concentration de  $-\text{N}-\text{H}-$ , appelée « interphase » <sup>102, 103</sup>. Le degré de réticulation de l'adhésif peut être plus élevé puisqu'un maximum de groupements amine sera présent pour réagir avec les fonctions époxy de la DGEBA <sup>55</sup>. L'observation de cette sur-concentration de ces groupements dans l'interphase, à elle n'est pas une indication de sur-réticulation. En effet, il pourrait y avoir seulement un excès de durcisseur amine. Cependant, l'observation d'une surconcentration de groupements hydroxyle résultant de l'ouverture du cycle oxirane lors de la réticulation irait dans le sens de l'hypothèse d'une sur-réticulation. A l'inverse, la concentration plus importante de durcisseur dans une zone provoque de fait un manque de durcisseur dans le reste de l'épaisseur du joint de colle.

## IV-2. Test de torsion/cisaillement sur assemblages sans primaire

### IV-2.1. Faciès de rupture

Le faciès de rupture est semblable pour tous les assemblages non vieillis, quel que soit le diamètre de sablage de la surface aluminium. La rupture s'est produite au sein des premières couches de fibres du composite sur 30 à 40 % de la surface de l'anneau (en général en une seule zone allant du rayon extérieur au rayon intérieur (Fig. IV-3a), et visuellement à l'interface aluminium/adhésif pour le reste de la surface de rupture. La cartographie RX permet de vérifier que cette surface ne comporte que très peu de fragments de polymère (Fig. IV-3b).

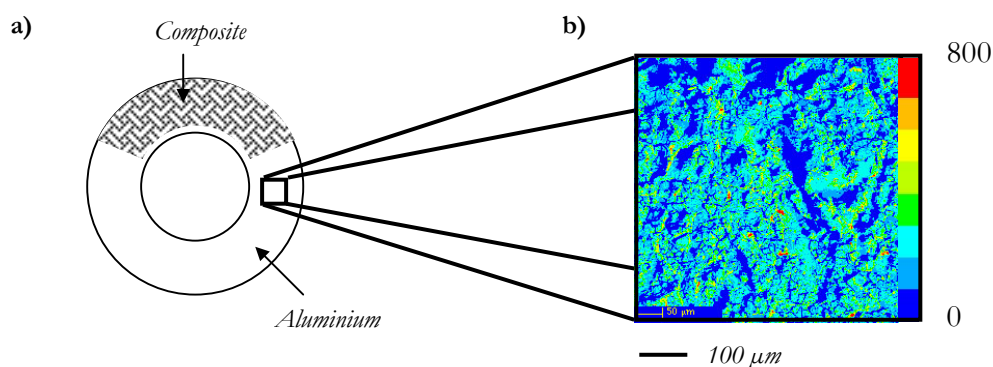


Figure IV-3. a) Schéma du faciès de rupture en torsion/cisaillement, b) Cartographie de la rupture interfaciale (x200).

Ceux-ci sont très localisés. Sur une zone de  $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ , on peut compter une demi-douzaine de fragments d'environ  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ . Il s'agit donc bien d'une rupture mixte : cohésive dans le composite et interfaciale à l'interface aluminium/adhésif. D'après la localisation de la rupture (cohésive et interfaciale en proportions quasiment égales), on peut dire que la contrainte à la rupture en cisaillement de l'interface adhésif/aluminium sablé est de l'ordre de grandeur de celle de la liaison inter-couches de fibres du composite.

Avec ce test, on mesure en même temps les propriétés cohésives du composite en cisaillement de surface, les propriétés de l'adhésif, les propriétés des interfaces et dans une moindre mesure, les propriétés des substrats massiques. La correction sur l'angle de déformation présentée en annexe (Annexe II) permet de s'affranchir de cette dernière contribution.

#### IV-2.2. Propriétés mécaniques

Ce test, bien développé dans des études précédentes (cf. Chapitre I), permet d'obtenir des informations sur la contrainte et le module de cisaillement de l'assemblage. La Figure IV-4 présente un exemple de courbe couple/déformation angulaire.

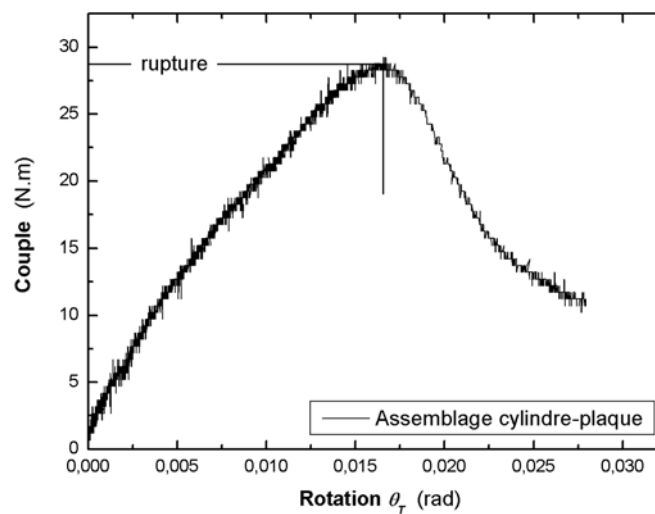


Figure IV-4. Exemple de courbe couple/déformation en torsion (alu. sablé  $700 \mu\text{m}$ ).

Les déformations allant de 0 à 0,005 radian semblent être des déformations linéaires élastiques. Au-delà de cette déformation, jusqu'à la rupture de l'assemblage, il semble y avoir une composante non-élastique qui entre en jeu. Cette composante n'est pas explicitement définie mais semble rester assez faible. Ainsi, pour calculer les contraintes pour les assemblages non vieillis, nous utiliserons uniquement l'équation suivante<sup>224</sup> :

$$\tau_{ext} = \frac{2 \cdot r_{ext} \cdot M}{\pi \cdot (r_{ext}^4 - r_{int}^4)} \quad (IV-2)$$

Les valeurs des contraintes, modules et déformations obtenues pour les assemblages dont la surface de l'aluminium a été sablée par du corindon  $\varnothing$  300  $\mu\text{m}$  et du corindon  $\varnothing$  700  $\mu\text{m}$  sont regroupées dans le Tableau IV-1.

**Tableau IV-1. Propriétés moyennes en torsion/cisaillement des assemblages non vieillis .**

	$\tau_{rupture}$ (MPa)	$\Sigma_{corrigé}$ (MPa)	$\gamma_{rupture}$ (rad)
$\varnothing$ 300 $\mu\text{m}$	12,5 $\pm$ 2	43,5 $\pm$ 4	0,40 $\pm$ 0,05
$\varnothing$ 700 $\mu\text{m}$	19 $\pm$ 3	41,5 $\pm$ 4	0,78 $\pm$ 0,05

Le diamètre des particules de sablage semble avoir une influence importante sur la résistance à la rupture. Un sablage 300  $\mu\text{m}$  de l'aluminium ne permet d'atteindre qu'une contrainte nettement inférieure (12,5 MPa) à celle d'un sablage 700  $\mu\text{m}$  (19 MPa). Pourtant, le faciès de rupture ne laisse pas prévoir une telle différence de propriétés entre les deux diamètres de sablage. En effet, aucune différence n'a été observée entre un faciès pour un sablage 300  $\mu\text{m}$  et celui pour un sablage 700  $\mu\text{m}$ .

On peut alors émettre l'hypothèse suivante : comme l'anneau de collage a une largeur non négligeable, on peut supposer que le faciès de rupture est un résultat global (macroscopique) du comportement de l'assemblage alors que la contrainte de cisaillement est influencée par les comportements locaux. Ainsi, comme du point de vue global, des substrats aluminium sablés 300 ou 700  $\mu\text{m}$  ont une rugosité moyenne  $R_a$  similaire, les assemblages auront un faciès de rupture similaire. En revanche, pour un sablage à plus grosses particules, la surface de contact développée entre adhésif et l'aluminium est localement nettement augmentée ( $R_z$  supérieure), ce qui peut contribuer à l'augmentation des propriétés.

Supposons maintenant que  $\tau^*$  est la contrainte de cisaillement locale à l'interface à laquelle se produit la rupture. Supposons aussi que le rayon local  $r$  de la rugosité est proportionnel au diamètre des particules de sablage  $\varnothing$  tel que  $\varnothing = k \cdot r$  (Figure IV-5a). Par ailleurs, on sait que :

$$\sigma = k' \cdot \frac{\sigma_0}{\sqrt{r}} \quad (IV-3)$$

avec  $\sigma$  et  $\sigma_0$  les contraintes locales et globales en traction (Figure IV-5b). Par extension, on a :

$$\tau^* = k'' \cdot \frac{\tau_{Rupture}}{\sqrt{r}} \quad (IV-4)$$

On obtient ainsi en principe :

$$\frac{\tau_{Rupture}(\phi 700\mu m)}{\tau_{Rupture}(\phi 300\mu m)} = \sqrt{\frac{\phi 700\mu m}{\phi 300\mu m}} \quad (IV-5)$$

On vérifie expérimentalement que le terme de droite vaut 1,52 et le terme de droite vaut 1,53. Cette considération, quoique simplifiée, des concentrations de contraintes à l'interface aluminium adhésif semble cohérente.

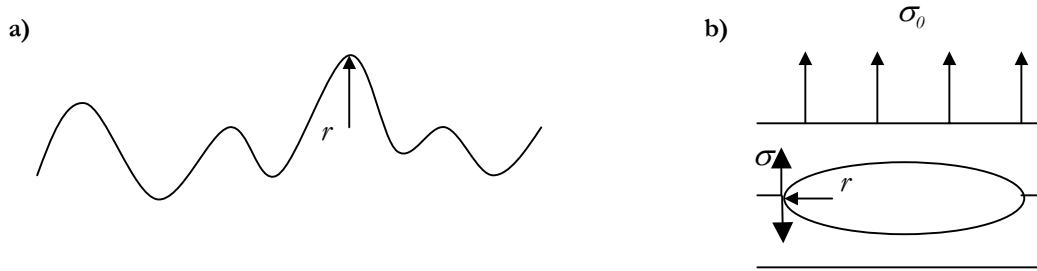


Figure IV-5. Relation entre rugosité, diamètre des particules de sablage et contraintes mesurées.

En général, dans le cas du collage, si on néglige le problème d'évacuation des bulles d'air, on peut supposer que la réticulation rapide à chaud du polymère peut empêcher la pénétration de l'adhésif dans la totalité de la rugosité. Le contact entre le joint de colle et le substrat n'est pas total. Ces défauts de contact vont donc provoquer une rupture précoce des assemblages, ce qui peut expliquer qu'un certain nombre d'études montrent que lorsque la rugosité augmente, la résistance d'un contact ou d'un assemblage tend à diminuer<sup>19, 20</sup>. Pourtant, nos mesures semblent indiquer le contraire. Dans notre étude, l'adhésif réticule lentement à température ambiante. Le polymère a donc le temps de bien remplir les vallées avant qu'il ne soit totalement figé. On peut vérifier cette hypothèse grâce à l'équation (IV-6)<sup>17</sup> :

$$L' = \left[ \frac{\gamma}{\eta^*} \cdot \frac{d^{\circ}}{2} \cos \theta^* \cdot t \right]^{0.5} \quad (IV-6)$$

En première approximation, on prend  $\gamma = 0,05 \text{ J/m}^2$  (cf. Chapitre I),  $\eta^* = 200 \text{ Pa.s}$  (estimé au double de la viscosité du mélange de durcisseur et de résine non réticulé, pour tenir compte d'une réticulation partielle),  $\theta^*$  estimé à  $85^{\circ}$ <sup>17</sup> et  $d^{\circ} = 10 \mu\text{m}$  estimé sur la Figure III-2 pour un sablage  $\phi 700 \mu\text{m}$ . On peut tracer la cinétique de pénétration dans les vallées de la rugosité de l'adhésif non réticulé en faisant l'hypothèse que la viscosité ne change pas à l'échelle de la seconde. La Figure IV-6 représente la profondeur de pénétration de l'adhésif dans les creux de la rugosité en fonction du temps.

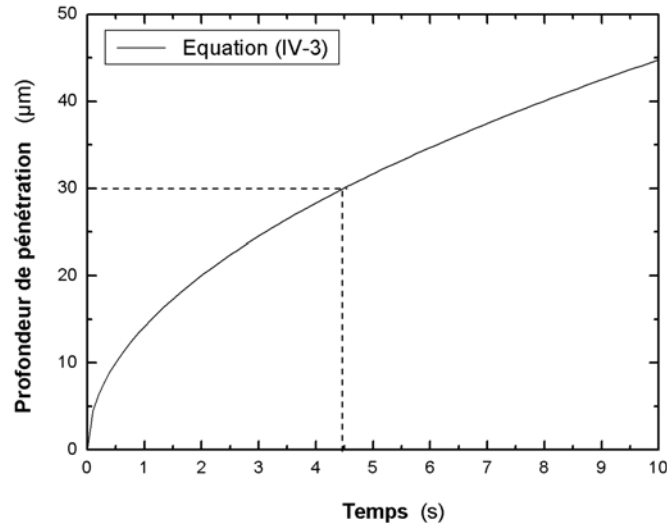


Figure IV-6. Cinétique de pénétration de l'adhésif dans la rugosité de l'aluminium sablé.

Les traits de construction en pointillés indiquent le temps mis pour remplir les creux les plus profonds, soit  $30\ \mu\text{m}$  pour la rugosité la plus importante d'un sablage  $700\ \mu\text{m}$ . On constate alors que ce temps est inférieur à 5 secondes. A l'échelle de la réticulation à température ambiante (48 heures environ), cette pénétration est donc quasiment instantanée. En supposant d'après la rapide étude précédente que la réticulation de l'adhésif n'empêche pas sa pénétration dans les creux de rugosité, l'interpénétration de l'adhésif et du substrat est donc plus importante pour le sablage à  $700\ \mu\text{m}$ . La surface de contact entre polymère et substrat est donc plus élevée, augmentant ainsi la probabilité de liaisons chimiques, augmentant certainement le nombre de liaisons secondaires et augmentant l'accrochage mécanique des « doigts » de polymère dans les anfractuosités de la surface d'aluminium<sup>9, 10</sup>. La résistance de l'assemblage serait donc meilleure pour une rugosité plus importante, ce qui est vérifié expérimentalement (Tab. IV-1).

Grâce au faciès de rupture, on sait que les propriétés en cisaillement de l'interface aluminium/adhésif et les propriétés cohésives du composite sont du même ordre de grandeur. On vérifie expérimentalement que la rupture de l'assemblage se produit lorsque que la sollicitation a atteint une valeur d'environ  $20\ \text{MPa}$  (Tab. IV-1), ce qui est bien de l'ordre de grandeur de la rupture en cisaillement du composite massif<sup>201</sup>. Quant aux valeurs de  $\Sigma$ , elles sont globalement constantes quel que soit le diamètre des particules de sablage car le calcul tient compte des substrats en supprimant leur contribution dans les déformations. Il semble donc que l'on puisse avoir accès au module de cisaillement réel de l'adhésif qui est indépendant des interfaces (et *a fortiori* des diamètres de sablage) si l'épaisseur de cette zone critique est faible comparée à celle du joint de colle.

Si l'on applique l'équation (III-4) reliant  $\Sigma$  à  $E$  (peu dépendante de  $\nu$ ) aux valeurs expérimentales



du module de cisaillement, on obtient  $E \approx 100$  MPa, à comparer avec  $E$  mesuré par le test de traction simple qui vaut environ 400 MPa. Il y a donc une différence très importante entre la valeur de  $E$  calculée et  $E$  expérimental. Cependant, il faut noter que la vitesse de cisaillement  $d\gamma/dt$  est de  $5 \cdot 10^{-4}$  rad/s dans le domaine linéaire élastique, soit 0,005 mm/s au rayon extérieur du joint de colle circulaire, alors que la vitesse de traction simple est d'environ 1 mm/s, soit 200 fois plus grande que la vitesse de cisaillement. L'adhésif n'étant pas sollicité dans le même régime de déformation, le comportement peut s'avérer sensiblement différent entre ces deux tests.

### IV-3. Test de clivage

Dans le test de clivage, un grand nombre de paramètres, notamment géométriques, peuvent être étudiés. Chaque paramètre peut avoir une influence significative sur les grandeurs mesurées. Ce paragraphe ne consistera pas à étudier précisément l'influence de chaque facteur sur le test, mais s'attachera plutôt à justifier le choix de certains dimensionnements. Par ailleurs, nous vérifierons l'influence de certaines simplifications dans l'analyse mécanique. En outre, nous n'avons pas pu observer ni mesurer de différences entre les assemblages dont l'aluminium a été sablé 300  $\mu\text{m}$  ou 700  $\mu\text{m}$ . Les résultats suivants sont donc valables dans les 2 cas.

#### IV-3.1. Dimensionnement

##### IV-3.1.1. Choix de l'épaisseur des substrats

Afin de faciliter l'exploitation du test, nous avons vu (Chapitre I) qu'il est préférable de solliciter l'assemblage en mode I. Dans le cas d'un assemblage asymétrique, il y a deux possibilités pour obtenir ce mode. La première est un dimensionnement des substrats qui permet d'avoir une déformation symétrique malgré des matériaux aux propriétés intrinsèques différentes (Fig. IV-7).

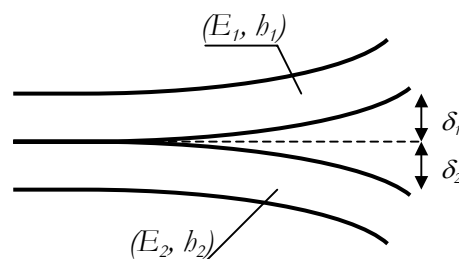


Figure IV-7. Schéma d'un montage asymétrique déformé symétriquement.

On doit avoir  $\delta_1 = \delta_2$ . Les épaisseurs des substrats  $b_1$  et  $b_2$  doivent donc être dimensionnées de façon à satisfaire la relation suivante :

$$\frac{E_2 \cdot h_2^3}{E_1 \cdot h_1^3} = 1 \quad (\text{IV-7})$$

avec  $E_i$  le module d'Young de chaque poutre. Ainsi, pour notre assemblage asymétrique matériau composite/aluminium, le rapport  $h_{\text{composite}}/h_{\text{aluminium}}$  doit être environ égal à 1,6. Cependant, en pratique, il est difficile de contrôler la symétrie de déformation, notamment avec la configuration simple de notre montage expérimental.

Nous avons donc privilégié le dimensionnement d'épaisseur qui permet de s'affranchir du problème de symétrie. Compte tenu de la différence importante de module  $E$  entre les deux matériaux (17 GPa environ pour le composite contre 72 GPa environ pour l'aluminium), il nous a semblé plus fiable de dimensionner les substrats afin que seul le côté composite se déforme significativement. La configuration du système permet alors de traiter la mécanique du test pour une seule poutre déformée (Fig. IV-8).

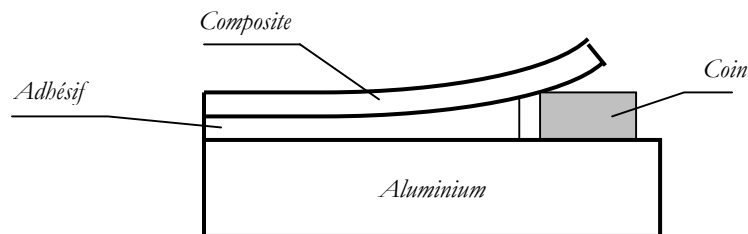
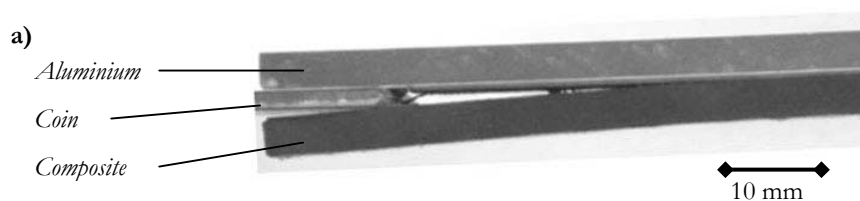


Figure IV-8. Schéma du test de clivage en coin avec déformation d'une seule poutre.

Nous avons vérifié sur quelques éprouvettes que la poutre d'aluminium ne se déforme pas de façon décelable à l'échelle de sa longueur. Une photographie du profil de l'assemblage clivé (Fig. IV-9a) a été prise puis un traitement d'image a été appliqué à l'image numérique. Il est ainsi possible de remonter au profil de déformation des surfaces externes des poutres, en supposant que celles-ci se déforment uniformément suivant leur largeur. La Figure IV-9b présente les profils expérimentaux de la poutre de composite et de la poutre aluminium, ainsi que la régression linéaire calculée sur le profil de la poutre aluminium. On constate qu'à l'échelle de la dizaine de centimètres, la poutre aluminium peut être considérée comme non déformée pendant le clivage. Par ailleurs, on vérifie que la déformation du composite est bien visible.



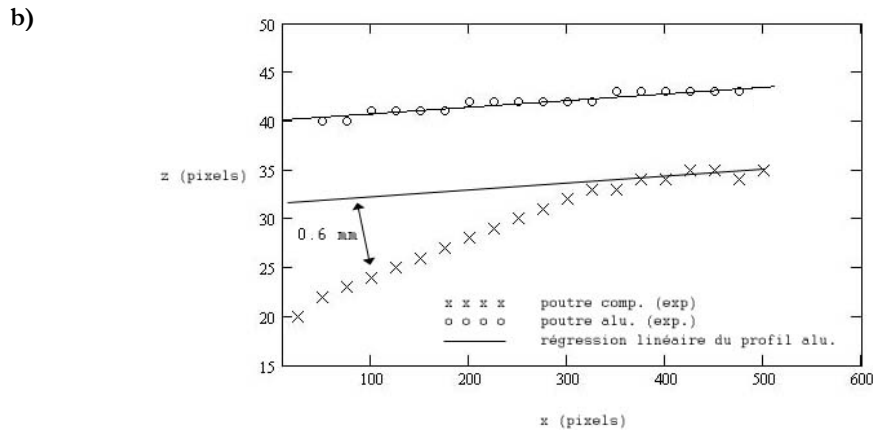


Figure IV-9. a) Photographie de l'assemblage clivé ; b) profils des déformations externes.

Un deuxième problème directement lié à l'épaisseur des substrats est la longueur de la fissure. En effet, il faut choisir une épaisseur de substrat qui doit permettre de provoquer des fissures dont la longueur est mesurable grâce à notre système d'acquisition vidéo (Chapitre II). Celui-ci autorise des fissures mesurant jusqu'à 50 mm. Enfin, on évitera les substrats trop minces afin de limiter les déformations plastiques.

Après quelques essais, une épaisseur d'aluminium de 5 mm et une épaisseur de composite de 4 mm ont été choisies. Ces épaisseurs permettent de rester dans la gamme de longueur de fissure imposée pour une gamme d'épaisseur de coin allant de 0,6 à 2 mm (nous reviendrons ultérieurement sur ce paramètre en particulier). Sauf mention spécifique, l'ensemble des tests de clivage en coin ont été réalisés avec des substrats de ces épaisseurs.

#### IV-3.1.2. Inclinaison du coin

Le jeu entre les éléments du montage expérimental utilisé peut induire, comme l'ont signalé certains auteurs <sup>165</sup>, une direction de clivage non colinéaire à la surface de la poutre aluminium (Fig. IV-10).

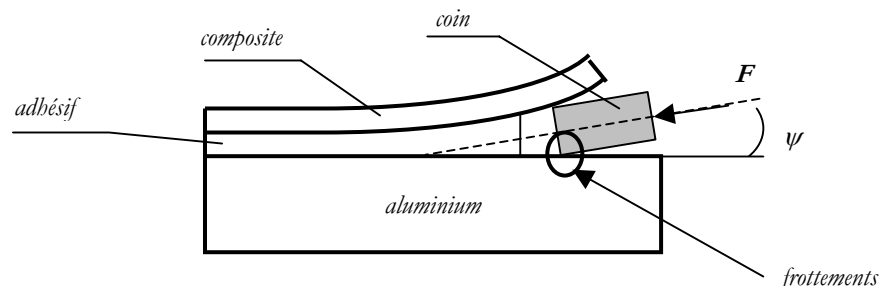


Figure IV-10. Schéma du tilt d'insertion.

Cet angle  $\psi$  formé entre la direction d'insertion théorique et la direction d'insertion réelle provoque une dissipation irréversible importante d'énergie par frottements et induit une

sollicitation de l'assemblage avec une composante en cisaillement (mode II), ce qui va impliquer une mixité de mode de chargement et de propagation de la fissure. L'analyse mécanique est alors sensiblement plus complexe que pour un mode I pur. On vérifie dans notre cas, sur la Figure IV-9a par exemple, que le coin est bien inséré parallèle à la surface aluminium. Grâce à cette vérification expérimentale, on peut raisonnablement supposer que l'hypothèse de sollicitation en mode I pur est plausible.

#### IV-3.1.3. Choix de l'épaisseur de l'adhésif

L'épaisseur d'adhésif dans l'assemblage collé est fixée par l'industriel Snecma SPS. Cette épaisseur est imposée à 200  $\mu\text{m}$ . En général et sauf mention spécifique, les assemblages ont été préparés avec une épaisseur  $e_j$  de 200  $\mu\text{m}$ . Cependant, d'après la littérature, l'épaisseur de l'adhésif joue un rôle important dans un certain intervalle d'épaisseur<sup>225</sup>. Il semble que la mesure de l'énergie d'adhésion  $G_0$  par test DCB augmente lorsque l'épaisseur passe de quelques dizaines de micromètres à environ 700 micromètres. La valeur de  $G_0$  diminue ensuite légèrement et se stabilise pour des épaisseurs supérieures. Afin d'apporter une information sur ce paramètre « épaisseur d'adhésif », nous avons étudié quelques assemblages collés dont l'épaisseur du joint de colle est 600  $\mu\text{m}$ , que nous avons comparé à des assemblages dont l'épaisseur d'adhésif est de 200  $\mu\text{m}$ . Cependant, comme nous le montrons dans le paragraphe suivant, la mesure de l'énergie d'adhésion  $G_0$  est surtout très dépendante du couple épaisseur de coin/épaisseur de joint de colle  $(\delta, e_j)$ .

#### IV-3.1.4. Influence du couple $(\delta, e_j)$ sur $G_0$

Dans la configuration des éprouvettes à extrémités libres (cf. Chapitre II), il est évident que l'épaisseur du coin doit être supérieure à celle de l'adhésif pour provoquer des déformations et la propagation d'une fissure. Afin de rester dans la gamme de longueur de fissure exploitable par le système vidéo, nous avons testé quatre couples  $(\delta, e_j)$  standard : (0,6 mm/200  $\mu\text{m}$ ), (1 mm/600  $\mu\text{m}$ ), (1,5 mm/200  $\mu\text{m}$ ), (2 mm/600  $\mu\text{m}$ ).

Les résultats des mesures de  $G_0$  (rappel : l'indice « 0 » indique que  $G$  est mesurée pour une vitesse de fissure nulle et à coin statique) en fonction de  $\delta$  (Fig. IV-11) montrent une dispersion considérable des valeurs qui sont réparties sur presque une décade. Pourtant, pour toutes les éprouvettes, la rupture s'est produite dans les premières couches de fibres de composite, proche du joint de colle. Le phénomène observé et mesuré semble donc commun à toutes les éprouvettes, quelle que soit l'épaisseur de l'adhésif. L'énergie devrait donc être environ égale pour tous les couples  $(\delta, e_j)$ . Précisons que la valeur  $G_0$  est à prendre comme réellement le taux de restitution d'énergie élastique de la poutre de composite et non pas comme une énergie

d'adhésion, puisqu'on observe ici un phénomène de rupture cohésive.

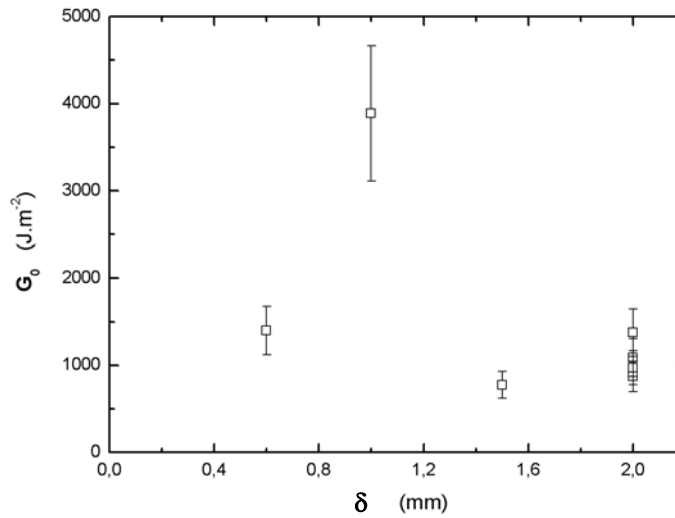


Figure IV-11.  $G_0$  en fonction de l'épaisseur du coin

Pour comprendre cette apparente contradiction entre processus de rupture constant et énergie d'adhésion apparente différente, il faut revenir à la géométrie du test de clivage. L'analyse classique du test ne tient pas compte de l'épaisseur du joint de colle. En effet,  $G_0$  est calculée à partir de l'énergie élastique restituée par la poutre déformée en flexion de flèche  $\delta$  :

$$G_0 = \frac{3 \cdot E \cdot \delta^2 \cdot h^3}{8 \cdot a^4} \quad (\text{IV-8})$$

avec  $E$  le module d'Young de la poutre déformée,  $h$  son épaisseur et  $a$  la longueur de fissure mesurée au bord de l'assemblage. Or, lorsque l'épaisseur de l'adhésif est non négligeable devant celle du coin, la déformation hors-plan d'une poutre n'est pas de  $\delta$  mais  $(\delta - e_j)$  car le coin repose sur le substrat opposé à celui déformé (Fig. IV-12).

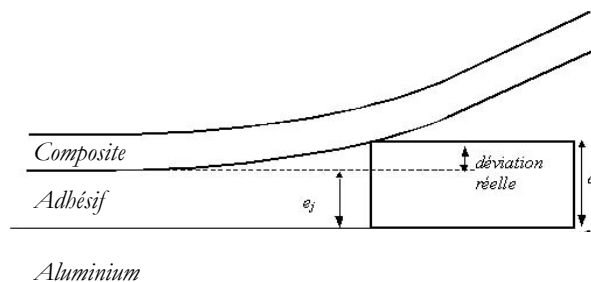


Figure IV-12. Correction sur l'épaisseur du coin.

Certains auteurs proposent alors d'intégrer cette correction dans le calcul de  $G_0$ <sup>165</sup> :

$$G_0 = \frac{3 \cdot E \cdot (\delta - e_j)^2 \cdot h^3}{8 \cdot a^4} \quad (\text{IV-9})$$

Les valeurs de  $G_0$  sont recalculées en tenant compte de cette correction. La Figure IV-13 montre que cette correction permet bien de ramener toutes les valeurs de  $G_0$  autour d'une valeur moyenne indépendante du couple  $(\delta, e_j)$ .

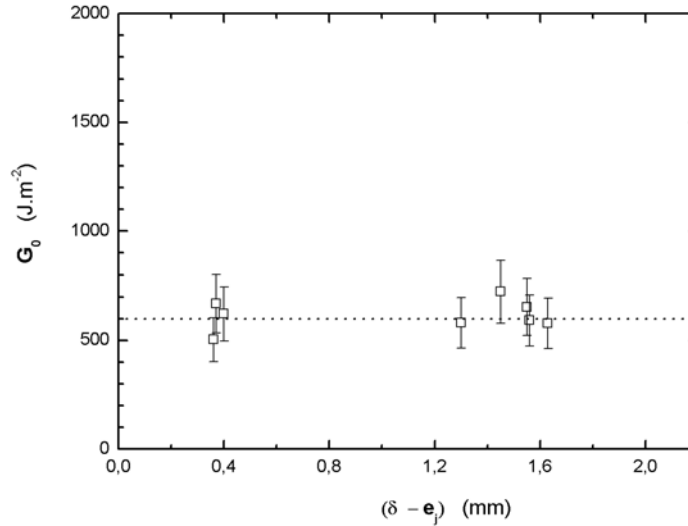


Figure IV-13.  $G_0$  en fonction de l'épaisseur du coin corrigée.

Le test de clivage en coin permet donc de mesurer une propriété intrinsèque d'un matériau. Dans notre cas, nous avons mesuré l'énergie de cohésion entre les couches de fibres du matériau composite.

### IV-3.2. Etude du délaminage du composite

Dans ce paragraphe, afin d'intégrer un maximum de résultats dans les discussions, nous avons considéré les éprouvettes de clivage non vieilles et celles vieilles en milieu humide (étudiées dans la section B). Nous avons alors mis en évidence un phénomène indépendant de l'état de l'assemblage (vieilli ou non), à savoir le délaminage du substrat composite sur une certaine distance lors du clivage.

#### IV-3.2.1. Observations

L'observation des ruptures indique que la fissure semble être toujours cohésive dans le composite pour les assemblages non vieillis. La rupture correspond à du délaminage dans les premières couches de fibres proche de l'adhésif. Elle commence et s'arrête dans le composite (pour durées de tests de 10 jours maximum). Sa longueur est appelée  $a_\infty$  (Fig. IV-14a).

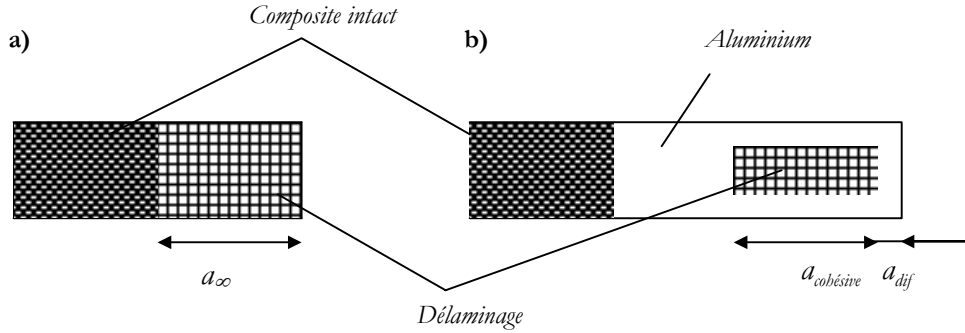


Figure IV-14. Schémas des faciès de rupture avec zone de délaminage de longueur constante. a) éprouvette non-vieillie ; b) éprouvette vieillie en milieu humide.

Pour les assemblages vieillis en milieu humide avant le test de clivage (étudiés en détail dans le Chapitre VIII), le faciès de rupture semble différent. Les premiers millimètres de la rupture se situent à l'interface aluminium/adhésif. Cette distance est appelée  $a_{dif}$ . La fissure continue en passant ensuite dans le composite pour repasser à la surface de l'aluminium après une certaine distance notée  $a_{cohésive}$  (Fig. IV-14b). Expérimentalement, nous mesurons  $a_\infty = a_{cohésive} + a_{dif}$  pour la plupart des assemblages, mais ceci sera traité plus loin.

### IV-3.2.2. Interprétation

Pour un couple  $(\delta, e_j)$  donné, la longueur de cette fissure cohésive ou de transition ne semble de toute évidence pas dépendante du temps de vieillissement. Aussi avons nous relié son existence à une caractéristique intrinsèque de l'assemblage ou d'un matériau de l'assemblage.

On peut montrer que, en introduisant la correction sur l'épaisseur de coin, le profil d'une poutre déformée s'écrit (cf. Annexe I) :

$$z(x) = \frac{3 \cdot (\delta - e_j)}{a^3} \cdot \left( \frac{a \cdot x^2}{2} - \frac{x^3}{6} \right) \quad (\text{IV-10})$$

En supposant que la poutre se déforme suivant l'équation classique d'une poutre en flexion, les profils  $z(x)$  ont été calculés en introduisant la longueur de fissure mesurée expérimentalement dans l'équation (IV-10). On constate alors que les courbures correspondant aux trois couples  $(\delta, e_j)$  sont très similaires (Fig. IV-15). On peut expliquer ce résultat par le raisonnement suivant. Sous l'effet des contraintes imposées par l'insertion du coin, la fissure s'est propagée entre deux couches de fibres. Après un certain temps, le rayon de courbure atteint n'impose plus de contraintes suffisantes pour séparer les deux couches. Le taux de restitution d'énergie de la poutre  $dU_E/da$  (énergie de séparation par unité de longueur) est donc égal à l'énergie de cohésion par unité de longueur  $G_0$  du composite.

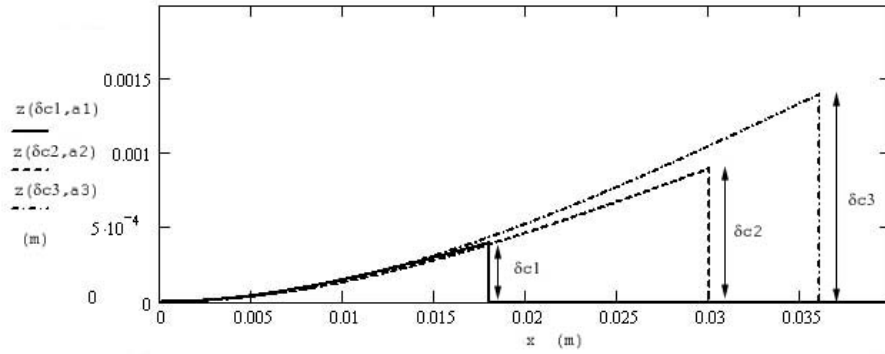


Figure IV-15. Comparaison des profils pour différents couples ( $\delta$ ,  $\epsilon$ ).

La déformation initiale de la poutre étant indépendante du vieillissement, tant qu'il subsistera une zone où l'énergie de cohésion du composite est la plus faible de l'ensemble des énergies d'adhésion et de cohésion des interfaces et des matériaux, le délaminage pourra se produire. C'est ce qui a été observé au cours des expériences de vieillissement (étudié en détail ultérieurement), avec les îlots de composite (Fig. IV-14b). La distance constante (sur la direction colinéaire à l'insertion du coin) de l'arrêt de la fissure dans le composite ou les îlots de délaminage correspond donc à la transition entre la courbure qui impose des contraintes supérieures à la résistance cohésive du composite et celle qui impose des contraintes inférieures à cette résistance.

Cette transition est intrinsèque au matériau et à la géométrie de l'éprouvette. A géométrie constante, le rayon de courbure est constant. Ceci n'implique pas forcément une distance d'arrêt constante. Par exemple, si le coin est plus épais, la longueur de fissure augmente car il y a plus d'énergie à restituer.

Nous avons ensuite tenté de comprendre pourquoi la fissure intervient toujours dans les couches de fibres proche de l'interface adhésif/composite par les quelques considérations géométriques et les calculs simplifiés suivants. On suppose que le composite est déformé comme illustré sur le schéma de la Figure IV-16. On peut estimer l'allongement de composite au niveau des fibres extérieures par l'approximation suivante :

$$\epsilon_{\text{ext}} = \frac{l_{\text{ext}} - l_{\text{neutre}}}{l_{\text{neutre}}} \quad (\text{IV-11})$$

On sait que pour une section de longueur  $l_{\text{neutre}}$  de périmètre de cercle de rayon  $R_{\text{neutre}}$ , on a un angle  $\omega$ . Pour le même angle, on a une section de longueur  $l_{\text{ext}}$  d'un cercle de rayon  $R_{\text{ext}}$ . On a donc :

$$\epsilon_{\text{ext}} = \frac{R_{\text{ext}} - R_{\text{neutre}}}{R_{\text{neutre}}} \quad (\text{IV-12})$$



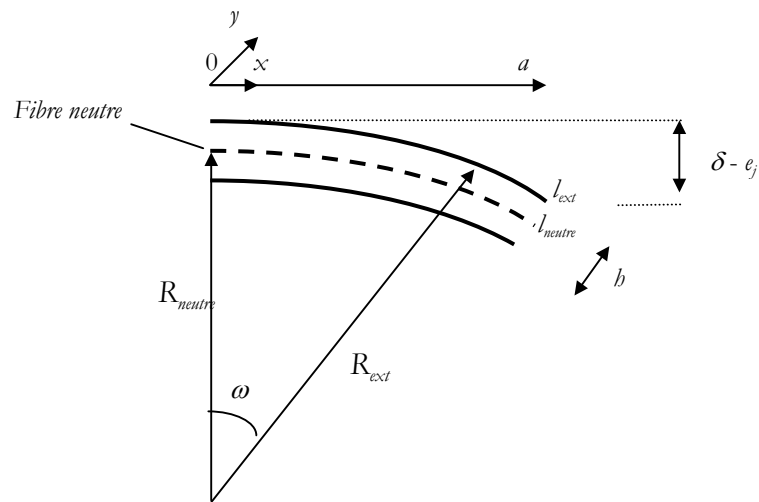


Figure IV-16. Schéma de la déformation du composite lors du test de clivage.

On sait que les fibres extérieures sont situées à une distance  $d = b/2$  de la fibre neutre de la poutre, avec  $b = 4$  mm. Grâce à un logiciel informatique d'imagerie, nous avons estimé  $R_{neutre}$  à 400 mm en moyenne, pour les courbures finales de l'ensemble des couples  $(\delta, \epsilon_j)$ . On obtient une valeur de  $\epsilon_{ext}$  d'environ 0,5 %, ce qui est de l'ordre de grandeur de la valeur de  $\epsilon_{max}$  obtenue par un test de traction simple, qui est de 0,2 %<sup>201</sup>.

Ces observations nous ont amené à proposer la description suivante pour la formation de la fissure. De façon générale, une poutre en flexion a sa demi-épaisseur comprise entre la surface externe et la fibre neutre qui est sollicitée en traction. Ainsi, dans la poutre composite, lors du clivage, les fibres externes dans sa demi-épaisseur comprise entre l'interface et la fibre neutre vont être sollicitées en traction. Or, la zone qui dépasse en premier la limite de déformation du composite ( $\epsilon_{max}$ ) est la zone des premières couches de fibres situées du côté le plus externe de la déflexion, soit la zone proche de l'interface adhésif/composite dans le cas du test de clivage en coin.

Nous rappelons qu'il y existe un espace sans adhésif entre le composite et l'aluminium à l'extrémité des assemblages (cf. Chapitre II). Entre la zone réelle de collage et les extrémités des éprouvettes, le composite peut donc se déformer librement et le point d'ancrage de ses fibres se trouve à la limite de la zone collée (Fig. IV-17a). A cet endroit, il va se produire une concentration de contraintes qui va provoquer la rupture des fibres dans la peau externe du composite. Avec la progression du coin, la fissure va se propager dans cette couche externe de fibres (Fig. IV-17a).

Finalement, la propagation de la fissure s'arrêtera lorsque d'une part, le coin sera stoppé, et

d'autre part, elle aura atteint la longueur permettant l'équilibre entre les contraintes imposées par la courbure et la résistance du composite (Fig. IV-17b). Pour la plupart des éprouvettes non vieilles, la fissure est définitivement stoppée à ce moment là. Pour quelques autres, il peut alors y avoir un lent processus (1 mois environ) du désenchevêtrement du polymère et de la rugosité du substrat aluminium qui prolonge la séparation des substrats, mais cette fois avec une rupture interfaciale sur l'aluminium.

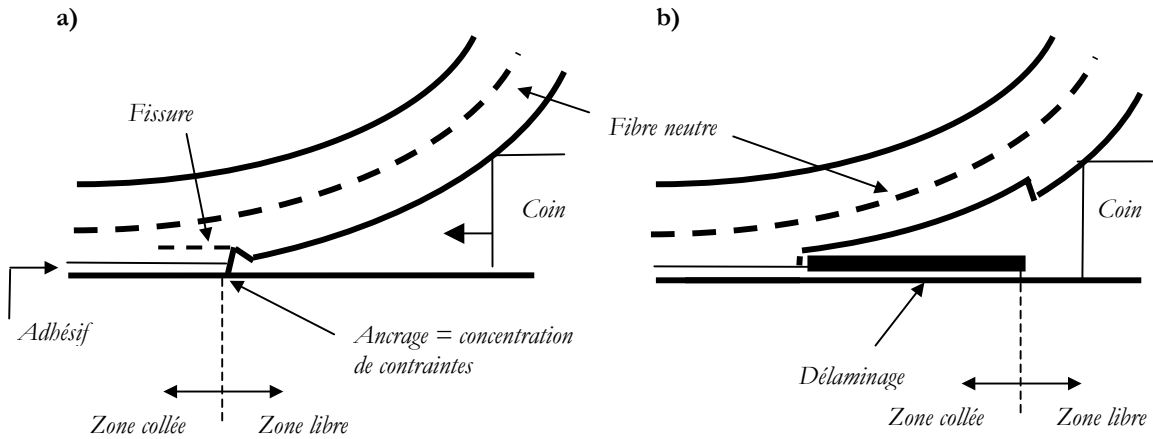


Figure IV-17. Schémas de rupture cohésive.

Le Tableau IV-2 résume les différentes étapes de la rupture en clivage décrites dans ce paragraphe.

Tableau IV-2. Résumé des étapes du clivage en coin.

$\epsilon$	$\sigma$	Longueur de fissure	Faciès de rupture
$\epsilon_{imposée} > \epsilon_{max}$	$\sigma_{imposée} > \sigma_{rupture}$	$a < a_{cohésive}$	Cohésif dans composite, proche adhésif
$\epsilon_{imposée} = \epsilon_{max}$	$\sigma_{imposée} = \sigma_{rupture}$	$a = a_{cohésive}$ (= $a_{\infty}$ si non vieilli)	Cohésif dans composite, proche adhésif OU Transition cohésif dans composite proche adhésif vers interfacial sur alu*.
$\epsilon_{imposée} < \epsilon_{max}^*$	$\sigma_{imposée} < \sigma_{rupture}^*$	$a > a_{cohésive}^*$	Interfaciale sur alu*.

\*Observations faites sur assemblages vieillis en immersion.

### IV-3.3. Mise en évidence des effets 3D du test de clivage

#### IV-3.3.1. Forme du front de fissure

Le matériau composite est un matériau opaque. Il est donc impossible de se rendre compte directement de la forme du front de fissure au cœur de l'assemblage. La technique du liquide marqueur est un moyen simple et efficace de visualiser la propagation de la fissure (cf. Chapitre I) à condition que celle-ci soit interfaciale sur l'aluminium. Cette dernière condition est vraie pour les tests préliminaires de clivage car le collage des éprouvettes n'est pas optimisé. En effet, l'épaisseur de composite pour ces éprouvettes est de 3 mm (au lieu de 4 mm) et le sablage de la surface aluminium est un sablage de finition (faible rugosité) donnant une adhérence faible entre adhésif et aluminium. Lors du test de clivage, la fissure est donc interfaciale sur l'aluminium. Ainsi, l'obtention de marques colorées à différents moments de propagation est donc possible (Fig. IV-18).

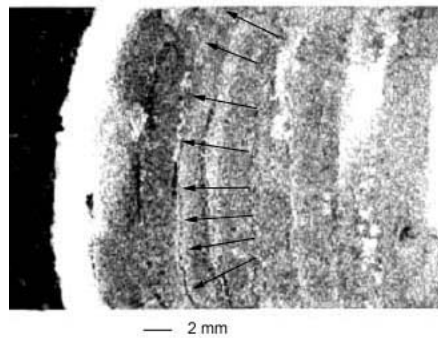


Figure IV-18. Empreintes colorées de fronts de fissure.

La forme des fronts de fissure observés rappelle les illustrations du Chapitre I concernant les fronts de fissure courbés<sup>183-185</sup>. En outre, la courbure n'est pas confinée sur une faible largeur aux bords de l'éprouvette mais semble graduelle sur toute la largeur.

#### IV-3.3.2. Vérifications expérimentales des déformations 3D

L'aspect général des déformations anticlastiques est présenté à la Figure IV-19.

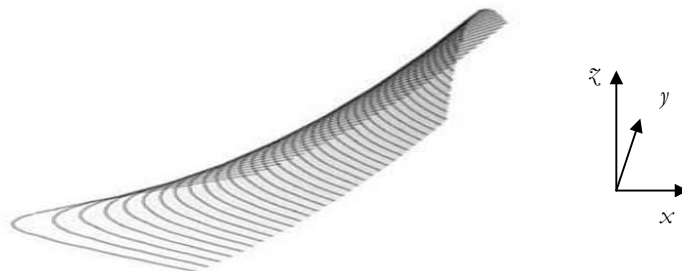


Figure IV-19. Intersection d'une surface déformée par anticlastie et d'un plan horizontal.

La relation entre le coefficient de Poisson  $\nu$  et les deux rayons de courbure  $\rho$  et  $R$  (cf. Chapitre I) est la suivante :

$$\rho = R / \nu \quad (\text{IV-13})$$

Nous avons observé les déplacements hors-plan de la surface externe du matériau composite lors du test de clivage à l'aide d'un système permettant de mesurer des déplacements relatifs (interférométrie speckle (IS), cf. Chapitre II). La Figure IV-20 présente les franges d'interférence pour une éprouvette optimisée (composite d'épaisseur 4 mm, épaisseur de colle de 200  $\mu\text{m}$ , forte adhérence) en clivage.

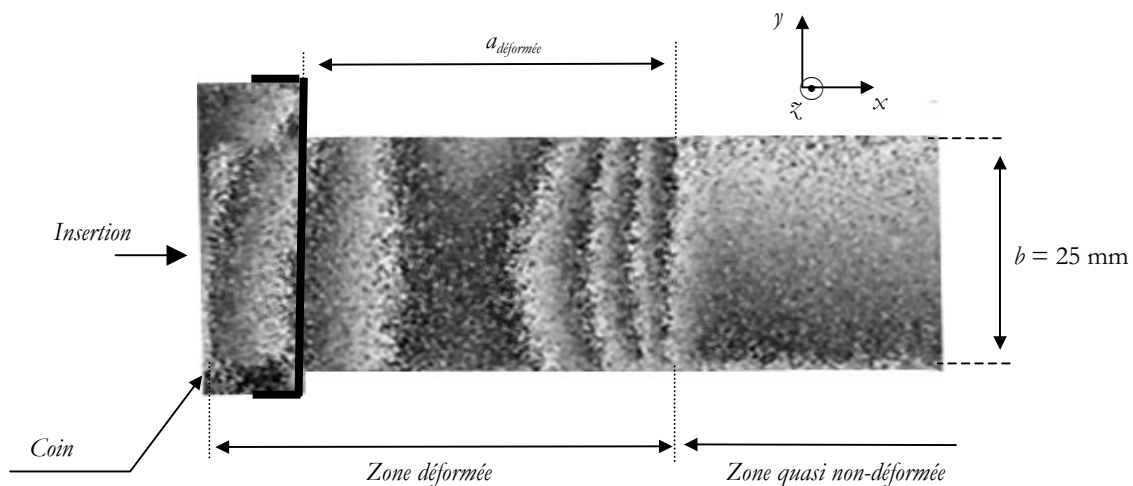


Figure IV-20. Motif d'interfranges avec un intervalle de 20 minutes, photographié 24 heures après l'arrêt du coin.

Le motif des franges d'interférences permet de visualiser les déplacements relatifs mesurés entre deux états de la surface pris à 20 minutes d'intervalle, 24 heures après avoir stoppé l'insertion du coin de 1,5 mm d'épaisseur. La rupture de l'assemblage non vieilli semble être stabilisée environ 48 heures après l'insertion du coin. Elle apparaît cohésive dans le composite. La longueur de fissure mesurée au bord de l'éprouvette est d'environ 30 mm.

Cependant, environ 30 jours après l'insertion du coin, à partir de la fissure cohésive de 30 mm, on constate que la rupture est passée sur l'interface de l'aluminium. Nous associons ce phénomène à une relaxation très lente des contraintes. L'adhésif, plastifié sous l'effet de la contrainte locale en traction, est extrait lentement des rugosités du substrat aluminium. On peut donc schématiser cette fissure sur le modèle du phénomène de « root rotation » (Fig. IV-21). La pseudo-stabilisation de la fissure indique bien une quasi-égalité de la résistance de l'interface aluminium/adhésif et de la résistance cohésive du composite, comme nous l'avons mentionné dans les paragraphes précédents.

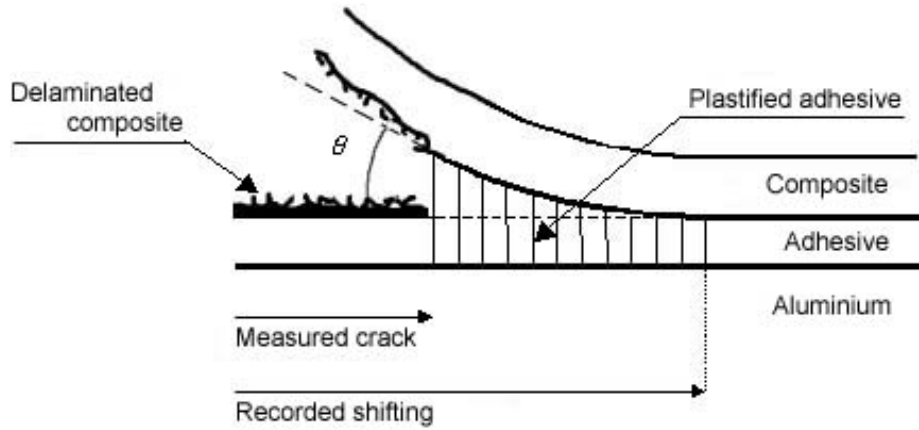


Figure IV-21. Schéma de la zone intermédiaire entre assemblage intact et substrats totalement séparés à  $t = t + 48h$ .

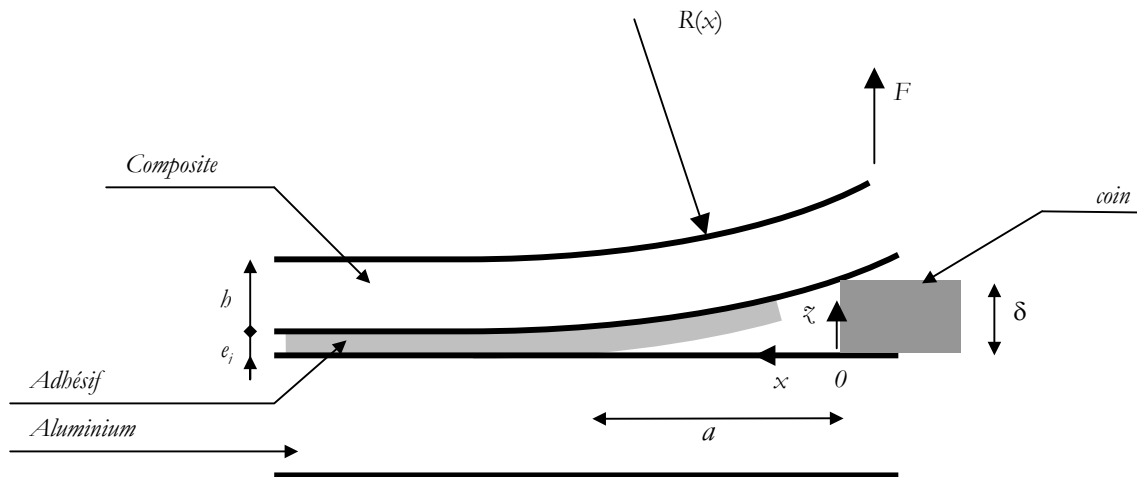


Figure IV-22. Changement de repère pour la déformation d'une poutre en clivage.

D'après la Figure IV-22, le profil de déformation est supposé suivre les équations suivantes au centre (Eq. (IV-14a)) et aux bords (Eq. (IV-14b)). Notons que l'origine du repère a été placée à l'extrémité du coin et non pas au front de fissure pour avoir une origine fixe dans le temps (la position du front de fissure est variable dans le temps).

$$z(x, 0) = \frac{3 \cdot (\delta - e_j)}{a^3} \cdot \left( \frac{x^3}{6} - \frac{a^2 x}{2} + \frac{a^3}{3} \right) \quad (\text{IV-14a})$$

$$z(x, \pm b/2) = \frac{3 \cdot (\delta - e_j)}{a^3} \cdot \left( \frac{x^3}{6} - \frac{a^2 x}{2} + \frac{a^3}{3} \right) - \frac{3 \cdot b^2 \cdot x \cdot (\delta - e_j) \cdot \nu}{8 \cdot a^3} \quad (\text{IV-14b})$$

Nous avons toutefois laissé de côté l'étude de la zone du front de fissure en raison de la non-

validité de certaines hypothèses dans la zone du front de fissure. En effet, les hypothèses sur le profil de déformation impliquent une zone de compression aux bords de l'éprouvette au niveau du front de fissure (Fig. IV-23) alors qu'il nous semble plus probable que la poutre se déforme en « poussant » sur le substrat aluminium incompressible.

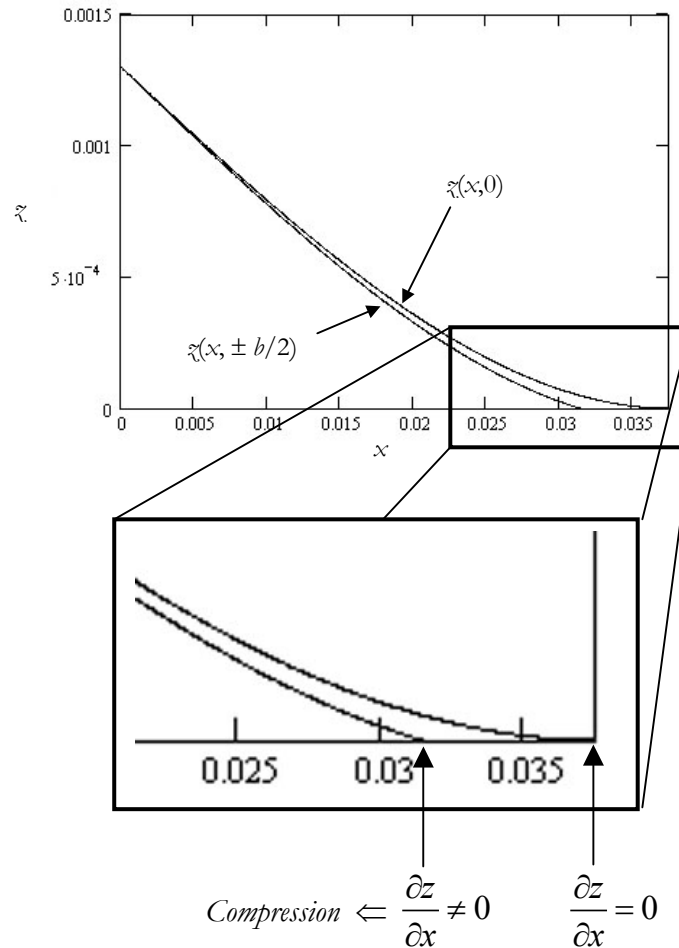


Figure IV-23. Problème aux limites de l'équation (IV-14).

Nous proposons maintenant une autre approche des déformations de la poutre de composite. Celle-ci consiste à supposer que l'assemblage au repos a la même énergie d'adhésion sur toute la surface de collage. On sait aussi que le clivage impose une déformation transverse régie par l'équation (IV-13) en absence d'adhésion. On impose donc un profil de déformation transverse (Fig. IV-19) et un  $G_c$  constant le long du front de fissure. Géométriquement, la courbure transverse impose une longueur de fissure variable de  $y = \pm b/2$  à 0 à cause de la différence de déplacement hors-plan selon  $y$  (Fig. IV-19).

Pour conserver le  $G_c$  constant, il faut supposer que les contraintes internes varient entre les bords et le centre de l'éprouvette (contraintes planes aux bords vers déformations planes au centre). Si on se réfère à l'équation classique (IV-8), cela se traduit par un module d'Young du composite

variable noté  $E(y)$ . Une fois  $E(y)$  connu, on peut remonter à la longueur de fissure quel que soit  $y$ . Cependant, raisonner en énergie constante le long du front de fissure revient à supposer que le profil de la poutre déformée suit l'équation (IV-15) pour tout  $y$ , avec les notations de la Figure IV-21 :

$$z(x) = \frac{3 \cdot (\delta - e_j)}{a^3} \cdot \left( \frac{x^3}{6} - \frac{a^2 x}{2} + \frac{a^3}{3} \right) \quad (\text{IV-15})$$

Ces hypothèses conduisent aux contours de surface illustrés à la Figure IV-24a pour le plan  $(y, z)$  et Figure IV-24b pour le plan  $(x, z)$ . En imposant la contrainte géométrique de la déformation transverse, on peut connaître dans un premier temps l'équation de la ligne de rencontre entre le substrat plan et la poutre déformée qui vaut  $x = a(y)$  pour  $z = 0$ . On sait que pour tout  $y$ , le profil suit l'équation (IV-15). On sait aussi que  $z(0, y) = (\delta - e_j)$ . D'après les schémas de la Figure IV-24, on a  $z(a_{bord}, y) = \varepsilon(a_{bord}, y)$  avec :

$$\varepsilon(a_{bord}, y) \cong \frac{2 \cdot \varepsilon(0, a_{bord}) \cdot \rho(a_{bord}) - y^2}{2 \cdot (\rho(a_{bord}) - \varepsilon(0, a_{bord}))} \quad (\text{IV-16})$$

où  $a_{bord}$  est la longueur de fissure apparente mesurée aux bords dans le cas d'une poutre totalement libre (sans déformation plastique de l'adhésif) ou calculée à partir de l'équation (IV-15) avec  $x = a_{mesurée}$  et  $a = a_{bord}$  dans le cas de la déformation plastique  $\varepsilon_{plast}$  de l'adhésif.

Par exemple, dans le second cas, l'équation  $x = a(y)$  qui définit la limite des sollicitations réelles de la poutre est :

$$\varepsilon(a_{bord}, y) = \frac{3 \cdot (\delta - e_j)}{a(y)^3} \cdot \left( \frac{a(y)^3}{3} - \frac{a(y)^2 \cdot a_{bord}}{2} + \frac{a_{bord}^3}{6} \right) \quad (\text{IV-17})$$

Par ailleurs, l'équation globale de la surface déformée qui respecte la déformation transverse s'écrit alors, pour tout  $x < a(y)$  tel que  $z(a(y), y) = 0$  :

$$z(x, y) = \frac{3 \cdot (\delta - e_j)}{a(y, 0)^3} \cdot \left( \frac{a(y, 0)^3}{3} - \frac{a(y, 0)^2 \cdot x}{2} + \frac{x^3}{6} \right) \quad (\text{IV-18})$$

On remarque que l'on peut s'affranchir des considérations sur la variation des contraintes internes et la variation du module d'élasticité  $E(y)$  par une analyse géométrique du système. Une simulation de la surface est présentée Figure IV-25.

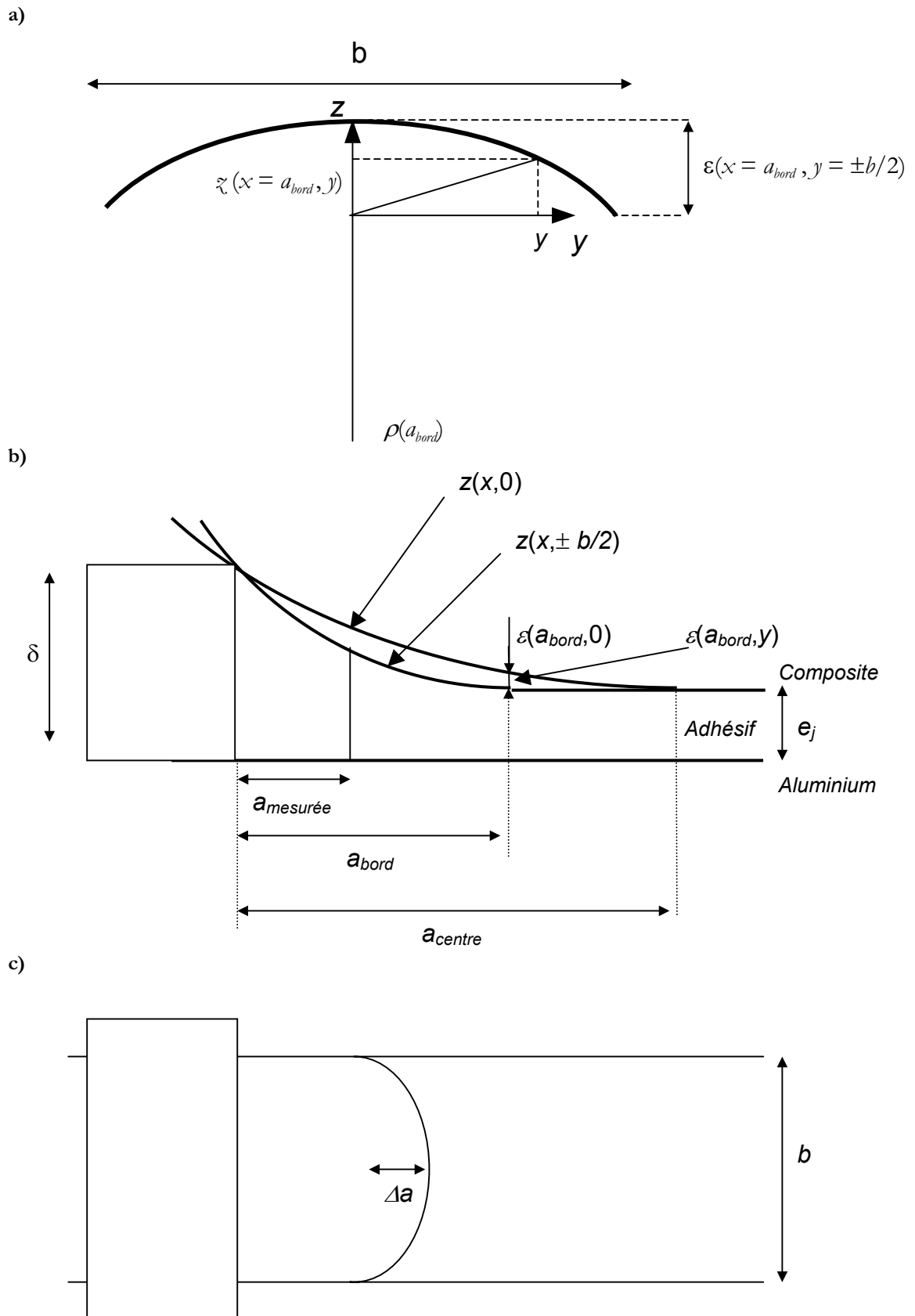


Figure IV-24. Cas de la poutre de composite déformée librement et plastification de l'adhésif . schéma : a) de la déformation transverse imposée, b) de la déformation principale ; b) du front de fissure apparent.



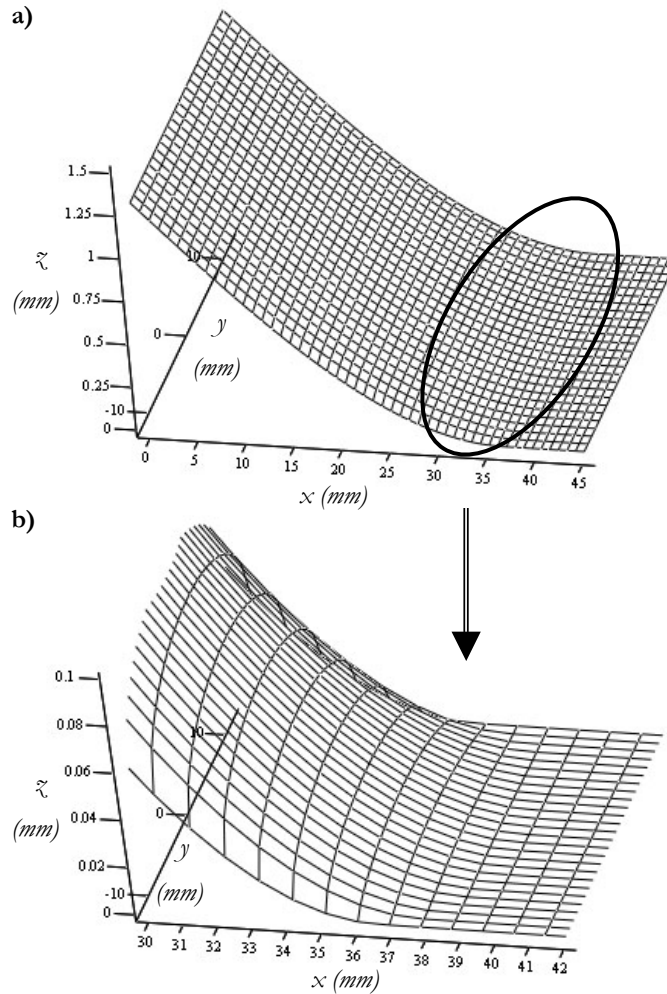
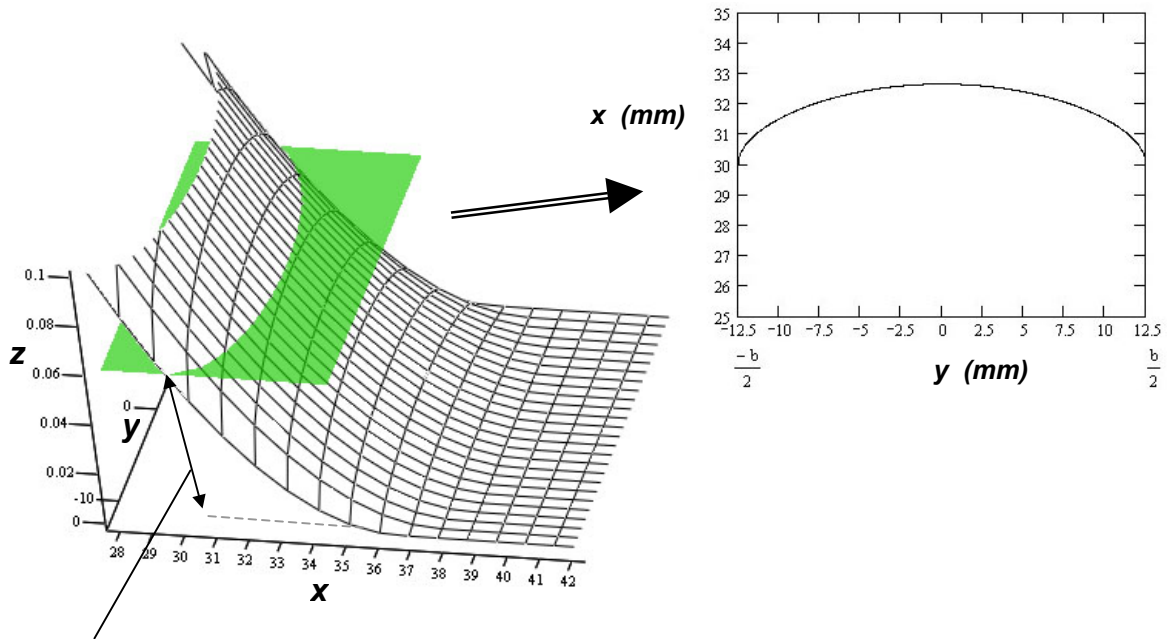


Figure IV-25. Modélisation de la surface extérieure de la poutre composite déformée : a) profil sur la longueur totale de la fissure, b) zoom sur le profil 3D du front de fissure.

En supposant que l'adhésif se déforme de 30 % de son épaisseur ( $\varepsilon_{plast} \approx 0,3$ , cf. Chapitre III), en mesurant une longueur de fissure apparente aux bords  $a_{mesurée} = 30$  mm, on peut dans un premier temps estimer la longueur de la poutre de composite réellement sollicitée aux bords grâce à l'équation (IV-15). On obtient alors  $a_{bord} = 36,6$  mm. Grâce à l'équation (IV-17), on calcule  $a(0) = 40,0$  mm au centre. Ces valeurs encadrent bien la valeur expérimentale de la longueur de la poutre réellement sollicitée mesurée grâce à l'IS (longueur du motif d'interfranges), qui vaut environ 37,5 mm (Fig. IV-20).

Dans un second temps, on peut tracer la courbe qui représente le front de fissure apparent (séparation des deux parties de l'assemblage = intersection entre surface composite déformée et plan virtuel de la hauteur de déformation maximale de l'adhésif) grâce à l'équation (IV-18) où  $z(x, y) = \varepsilon_{max} \cdot \ell_j (= 0,3 \times 0,2 \text{ mm})$ . Le front de fissure est donc concave et a une amplitude  $\Delta a = 2,6$  mm (Fig. IV-26).



Plastification maximale de l'adhésif

Figure IV-26. Modélisation de l'intersection de la surface du composite déformée par anticlasticité (surface maillée) et le plan virtuel d'allongement maximal de l'adhésif (surface verte).

On rappelle qu'à  $\Delta z$  constant, en  $x = 30$  mm, le  $\Delta x (= \Delta a)$  mesuré expérimentalement vaut environ 1,5 mm (mesures par interférométrie). La simulation semble donc surestimer l'amplitude du front de fissure mais reste de l'ordre de grandeur des amplitudes mesurées expérimentalement. La surestimation pourrait venir du fait que l'on néglige l'action de la colle sur les déformations hors-plan de la poutre. En effet, on suppose que celle-ci se déforme librement alors que l'adhésif « retient » la poutre et limite ainsi les déplacements sur l'axe des  $z$ . La courbure du front de fissure en sera d'autant réduit.

#### IV-4.3.3. Conséquence de la courbure anticlastique

On a vu que la longueur de fissure varie suivant l'endroit où elle est mesurée (au bord ou au centre de l'éprouvette, selon  $y$ ). Ceci entraîne une variation sur l'estimation de l'énergie d'adhésion puisque celle-ci est dépendante de la longueur de fissure à la puissance 4. On a donc, dans les conditions expérimentales les plus fréquentes (épaisseur du coin = 0,6 mm, épaisseur de colle = 200  $\mu\text{m}$ ), une incertitude sur  $G$ , en prenant  $a = 20$  mm et  $\delta a = 2$  mm :

$$\frac{|\delta G|}{G} = \frac{4|\delta a|}{a} = 40\% \quad (\text{IV-19})$$

Lorsque la longueur de fissure augmente, la courbure principale diminue, réduisant ainsi la courbure transverse. La concavité du front de fissure en est ainsi diminuée. La différence entre  $a$  mesurée au bord ou au centre diminue donc. On atteint des incertitudes sur  $G$  de l'ordre de 10 %,

mais avec des longueurs de fissure supérieures à 50 mm qui ne sont plus exploitables (cf. § Dimensionnement).

## IV-5. Influence du traitement de surface sur les propriétés des assemblages

### IV-5.1. Composition chimique

Par définition, le traitement de surface modifie les interactions entre l'adhésif et le substrat. Nous avons observé ces modifications par cartographie RX. La série de cartographies présentée à la Figure IV-27 est prise sur des sections d'assemblages pour test de clivage, au niveau de l'interface aluminium/adhésif.

Trois types de traitements ont été comparés : un aluminium anodisé puis enduit d'une peinture primaire (protocole Snecma), un aluminium seulement sablé, et enfin un aluminium sablé puis enduit de la solution de  $\gamma$ -GPS. La série de cartographies pour l'anodisation et peinture primaire a été faite à une plus grande échelle (grossissement x200) que les deux autres séries (grossissement x2000) mais cette différence n'influe pas sur les observations et les discussions.

Pour la première série, on note que la peinture primaire est très chargée en oxyde de titane. En outre, on observe une dispersion homogène des charges de  $Al_2O_3$  /  $SiO_2$  (kaolin) dans l'adhésif. L'oxyde d'aluminium surfacique du substrat est fin et semble très peu rugueux.

Pour un substrat aluminium uniquement sablé, il semble qu'il y ait une concentration importante de charges d'oxydes métalliques à l'interface. Ces charges peuvent venir du traitement mécanique et/ou de l'adhésif lui-même. Cependant, on sait que les substrats aluminium dans les deux séries sablées ont tous deux subi un sablage, donc si les charges provenaient de ce traitement, on devrait les retrouver dans les deux séries de cartographie. Or, elles ne sont visibles que dans le cas où l'adhésif est directement sur le substrat. Dans le cas où le primaire silane « sépare » l'aluminium de l'adhésif, ces charges ne sont pas visibles. On peut donc supposer que ces charges proviennent d'une migration du Kaolin de l'adhésif vers la surface aluminium.

Dans la troisième série de cartographie, l'élément Si n'apparaît plus sous forme de tache, aspect caractéristique de la présence de charges. Or, on sait que le traitement par solution de GPS forme (en théorie) un film contenant l'élément Si relativement homogène sur la surface du substrat aluminium. On peut donc supposer que le traitement produit un film recouvrant. Par ailleurs, grâce à la fluidité de la solution avant séchage, le traitement silane pourrait « combler » les rugosités les moins accessibles pour l'adhésif et éviter un certain nombre de défauts de contact

entre adhésif et substrat <sup>218</sup>. Ces observations sont cependant modérées par les observations surfaciques (Tab. III-2). En effet, nous avons alors remarqué une répartition non homogène des éléments Si.

#### **IV-5.2. Influence sur l'énergie d'adhésion**

Le traitement de surface du substrat aluminium n'influence pas la valeur de l'énergie d'adhésion de l'assemblage non vieilli. En effet, la rupture a toujours lieu dans le composite, proche de l'adhésif. On mesure en fait l'énergie de cohésion du composite. La valeur approximative de l'énergie de cohésion de ce matériau, calculée avec l'équation (IV-8) semble comprise entre 550 et 650 J/m<sup>2</sup>. Définir un intervalle plus précis pour cette valeur ne semble pas réaliste compte tenu de la dispersion des résultats expérimentaux.

Pour un assemblage non vieilli, il ne semble pas réellement possible de faire la différence entre les différents traitements de surface. Le pré-traitement sablage de l'aluminium 300 ou 700 µm semble suffisant pour atteindre une résistance de l'interface aluminium/adhésif supérieure à la résistance cohésive du composite. Un cycle complet de traitement (comme sablage 300 µm + organosilane ou traitement physico-chimique + peinture) n'améliore pas les performances mécaniques.

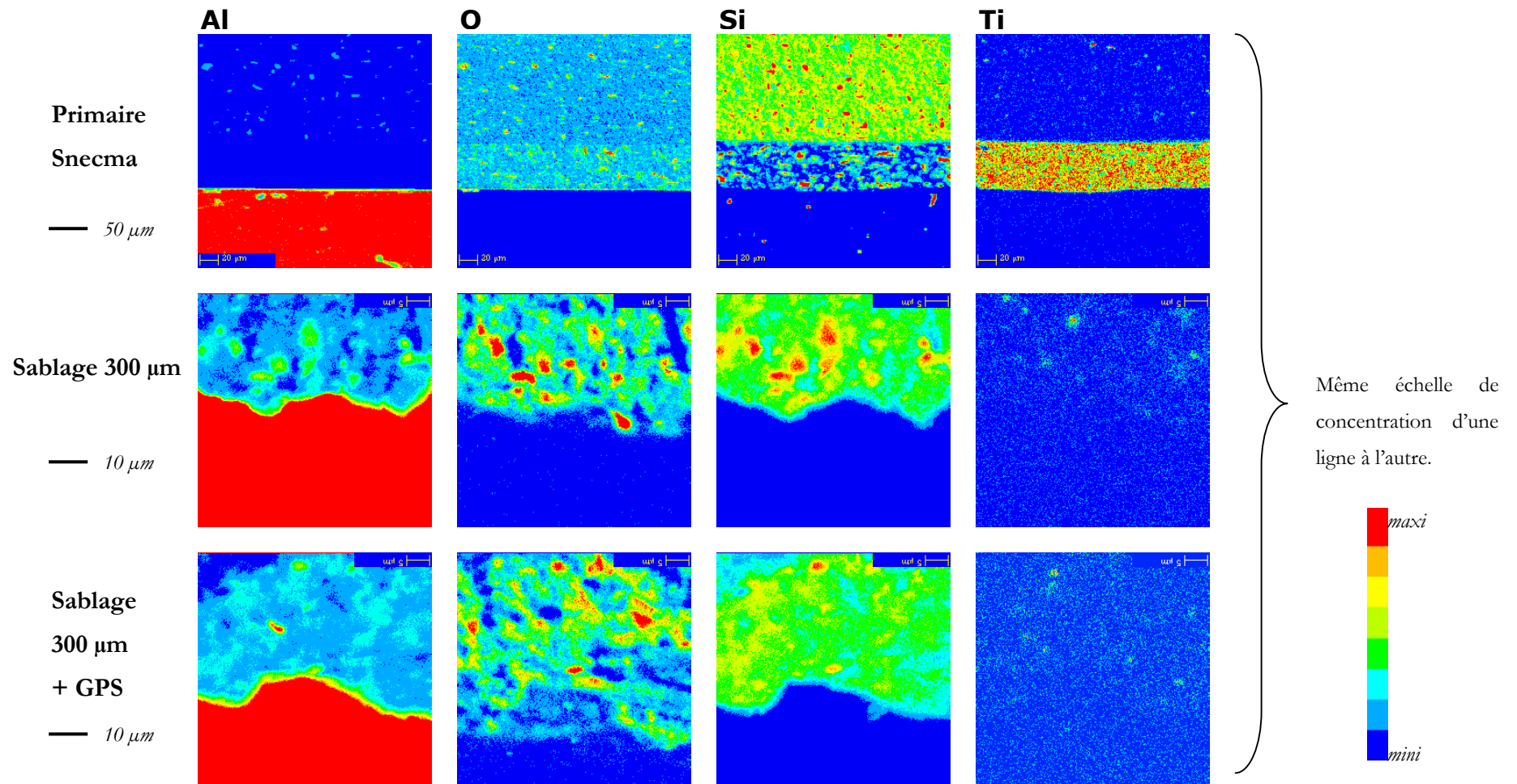


Figure IV-27. Cartographie des interface aluminium anodisé+primaire Snecma (x800), adhésif/aluminium sablé (x2000) et adhésif /aluminium sablé+silane (x2000).

### IV-5.3. Influence sur les contraintes et modules de cisaillement

Le faciès de rupture pour les assemblages dont l'aluminium a été sablé 300 ou 700  $\mu\text{m}$  sont identiques : la rupture se fait dans les couches de fibres du composite proches de l'interface composite/adhésif et à l'interface aluminium/adhésif. Le faciès de rupture des assemblages dont la surface d'aluminium a été traitée par sablage 300  $\mu\text{m}$  et primaire est globalement cohésif dans le composite mais des zones de ruptures cohésives dans la colle sont visibles (environ 20 à 30 % de la surface de rupture).

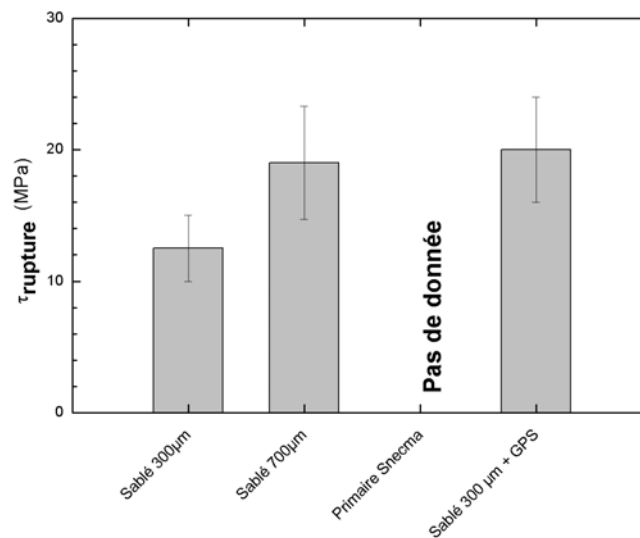


Figure IV-28. Contrainte de cisaillement à la rupture des assemblages non vieillis.

D'après la Figure IV-28, la contrainte de cisaillement à la rupture d'un assemblage dont l'aluminium a été pré-traité par un sablage 700  $\mu\text{m}$  est très proche de celle d'un assemblage dont l'aluminium a subi un traitement de surface complet sablage 300  $\mu\text{m}$  + silane (environ 20 MPa). On note là aussi que cette valeur est proche de la valeur trouvée dans d'autres études pour la contrainte de cisaillement à la rupture du composite. L'explication semble être toujours la même : l'assemblage rompt dans le composite. Le traitement primaire augmente donc sensiblement les propriétés de l'assemblage en cisaillement, pour atteindre quasiment le maximum de résistance puisque l'interface n'est plus le maillon faible de la structure.

## IV-6. Bilan

Ce chapitre a établi un « portrait » des structures collées dans leur état non vieilli. L'analyse du faciès de rupture des assemblages sollicités en torsion permet d'avoir des informations fondamentales sur le comportement du joint de colle, ainsi que sur les propriétés des interfaces.

Ce test indique qu'un pré-traitement sablage 700  $\mu\text{m}$  de l'aluminium permet d'obtenir des contraintes à la rupture sensiblement plus élevée qu'un sablage 300  $\mu\text{m}$ , probablement parce qu'une plus grande rugosité augmente la surface de contact entre l'adhésif et le substrat.

Cependant, le test de clivage, comme le test de torsion, ne permettent pas réellement d'estimer une énergie d'adhésion pour un assemblage non vieilli. En effet, nous avons observé principalement des ruptures cohésives au sein du matériau composite. Les propriétés mécaniques mesurées correspondent donc pour la plupart aux propriétés mécaniques cohésives de ce substrat. Les propriétés de l'adhésif et des interfaces semblent donc supérieures ou égales aux propriétés cohésives du composite puisque celui-ci rompt le premier. Cette observation est confirmée par les tests de traction simple sur assemblages cylindre/plaque. Ce test n'a pas été utilisé pour mesurer des propriétés mécaniques. En effet, le système de fixation rudimentaire et la sollicitation de 3 matériaux simultanément ne permettent pas d'obtenir de valeurs précises de contraintes et de module. Cependant, les faciès de rupture entièrement cohésive nous indiquent que la résistance inter-couches de fibre du composite est effectivement plus faible que l'adhésion entre polymère et aluminium, entre polymère et composite, et plus faible que la résistance cohésive de la colle (ou même de l'oxyde superficiel du substrat métallique).

En anticipant les résultats de vieillissement, on peut signaler qu'une courte période de vieillissement diminue la valeur des propriétés mesurées des assemblages collés et modifie sensiblement les faciès de rupture. Des études présentées dans la section B indiquent que les parties de loin les plus sensibles au vieillissement sont les interfaces et l'adhésif. Si une diminution des propriétés de ces zones de l'assemblage après une courte durée de vieillissement est détectable, c'est que leurs propriétés initiales sont sensiblement égales à celles de l'assemblage non vieilli. Ainsi, l'énergie d'adhésion apparente  $G_0$  des assemblages serait voisine de 600 J/m<sup>2</sup>.

Par ailleurs, en clivage, pour les assemblages non vieillis, on ne mesure pas de différence majeure entre les propriétés des assemblages dont la surface aluminium a seulement été sablée et ceux dont la surface a subi un cycle complet de traitement de surface (sablage 300  $\mu\text{m}$  + primaire silane). En revanche, en cisaillement, ce traitement de surface permet d'obtenir les propriétés optimales de collage puisque la rupture intervient dans le substrat. Il semble donc que pour le sablage 700  $\mu\text{m}$  et le sablage 300  $\mu\text{m}$  puis traitement silane, on atteigne la résistance maximale des interfaces puisque la rupture intervient principalement dans le substrat (sablage + primaire) ou, quand est elle n'est pas principalement dans le primaire (sablage 700  $\mu\text{m}$ ), la résistance est quand même égale à la résistance du substrat. On pourra donc supposer que les assemblages dont l'aluminium a subi ce traitement donnent des propriétés équivalentes à celles des assemblages sablés 300  $\mu\text{m}$  puis traités silane.

Notons que ces traitements sablage 700  $\mu\text{m}$  et sablage 300  $\mu\text{m}$  plus silane permettent d'atteindre

la valeur minimale de la contrainte à la rupture en cisaillement tolérée par le cahier des charges pour des assemblages à l'état initial, soit  $\tau_{rupture} > 15$  MPa.

Sur l'ensemble des essais mécaniques, la relation (III-4) entre le module de cisaillement  $\Sigma$  et le module d'Young  $E$  n'est pas toujours respectée. On pourrait expliquer cette dispersion par des sollicitations des matériaux à des régimes propres à chaque test.





## Chapitre V

### Introduction au vieillissement en milieu humide

La définition de vieillissement en milieu humide ou vieillissement hygrothermique doit être précisée à ce stade. Un milieu humide est un milieu dont l'atmosphère a une teneur en eau sous forme vapeur de 0 à 100 % d'Humidité Relative (RH). A l'extrême, l'eau liquide est un milieu humide. Nous verrons que la teneur en eau du milieu, couplée à d'autres paramètres explicités dans ce chapitre, détermine le comportement de l'adhésif époxydique massif dans ce milieu. La réaction du polymère est mise en évidence par l'évolution de certaines propriétés chimiques, physico-chimiques ou mécaniques. Nous présenterons quelques analyses données par la littérature en relation avec notre sujet. L'eau agit à l'interface milieu extérieur/polymère, mais aussi au cœur du polymère, ce qui est possible grâce au déplacement des molécules d'eau dans la matière, appelé phénomène de diffusion, présenté dans la première partie de ce chapitre, et dont nous détaillerons quelques analyses mathématiques.

La littérature concernant le vieillissement d'assemblages collés en milieu humide est pléthorique. Les manifestations du vieillissement et leur caractérisation sont dépendantes de nombreux paramètres intrinsèques aux matériaux utilisés, de la mise en oeuvre, des traitements de surface des substrats<sup>97, 226</sup>. La cinétique de dégradation dépend aussi du milieu (acide/neutre/basique, pourcentage d'humidité, température...) <sup>227-229</sup>. Nous allons donc limiter notre étude autant que possible aux assemblages collés qui ne font intervenir que les matériaux de notre étude, à savoir l'aluminium et/ou les matériaux composites en tant que substrat et les adhésifs époxy. Toutefois, certains mécanismes s'avèrent communs à plusieurs alliages métalliques.

Dans cette partie, nous tenterons de mettre en évidence les principaux mécanismes de vieillissement d'un assemblage structural aluminium/adhésif/composite, et de voir quels moyens sont mis en oeuvre pour améliorer leur durabilité en milieu humide.

#### V-1. Vieillissement d'un polymère

La nature plus ou moins polaire d'un adhésif (selon les groupes chimiques le constituant) lui confère naturellement une sensibilité particulière pour des solvants polaires, comme l'eau<sup>230</sup>. Cette sensibilité se traduit par la pénétration de molécules du solvant dans le polymère, on parle d'absorption. L'hydrophilie se caractérise en pratique par la teneur massique en eau que le

matériau peut atteindre à l'équilibre dans un milieu isotherme et à taux hygrométrique constant. Dans la littérature, on trouve en général deux approches du mécanisme d'hydrophilie, qui peuvent être combinées : l'approche « volumique » et l'approche mettant en jeu des interactions entre polymère et molécules d'eau grâce aux liaisons hydrogène<sup>231</sup>. Au moins dans le domaine où le polymère reste solide, on considère que la température n'a que peu d'incidence sur le taux maximum  $w_{max}$  d'absorption d'eau<sup>231, 232</sup>. En revanche, celui-ci augmente quand l'humidité relative du milieu (en anglais : Relative Humidity = RH) augmente (Fig. V-1), suivant une loi en puissance<sup>231, 233, 234</sup> :

$$w_{max} = k \cdot (HR)^n \quad (V-1)$$

avec  $k$  une constante dépendante de la nature du polymère. Par exemple, pour les polyépoxydes :  $0,049 < k < 0,066$  et  $1 < n < 1,8$ <sup>230</sup>.

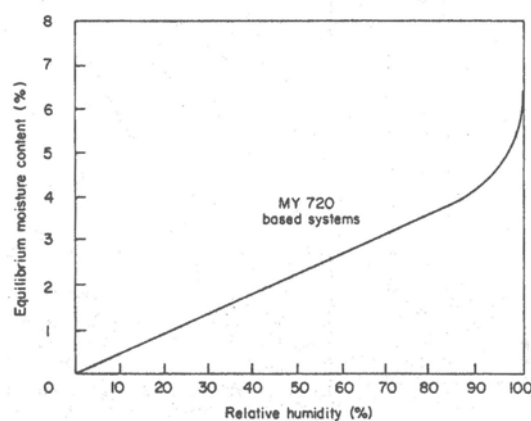


Figure V-1. Taux d'absorption maximal d'un adhésifs (MY 720) en fonction de l'humidité relative<sup>235</sup>.

### V-1.1. Approche structurale

Un calcul simple basé sur la polarité des groupements chimiques permet déjà d'estimer la quantité d'eau maximale qu'un polymère est susceptible d'absorber<sup>231, 236</sup>. On peut alors estimer le pourcentage d'eau maximal en masse  $w_m$  que peut absorber le polymère :

$$w_m = \frac{H \cdot 1800}{M} \quad (V-2)$$

avec  $H$  une fonction sensiblement additive des contributions des groupements élémentaires des motifs du monomère de masse moléculaire  $M$ . Cependant, cette estimation est possible seulement si  $H$  est indépendante des autres groupements, si on connaît exactement l'influence des charges, etc. En pratique, il est parfois difficile de calculer  $H$ <sup>236</sup>. On peut classer les groupements suivant leur polarité<sup>230</sup> :

- les groupements très peu polaires ( $H \sim 0$ ) sont les groupements hydrocarbonés comme -CH-, -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>3</sub>, les cycles aromatiques.
- les groupements modérément polaires ( $H \sim 0,1$  à  $0,3$ ) sont -O-, O=C-, O=C-O-, -C≡N.
- les groupes polaires ( $H = 1$  à  $2$ ) susceptibles de créer une liaison hydrogène avec l'eau sont : O=C-NH-, O=C-OH, -OH, -NH-. Il peut y avoir une coopération de deux groupements hydrophiles pour fixer une molécule d'eau (Fig. V-2). La relation n'est alors plus additive.

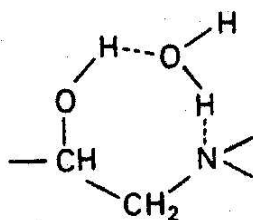


Figure V-2. Immobilisation d'une molécule d'eau par deux groupements polaires <sup>230</sup>.

### V-1.2. Approche « volumique » - approche « liaisons hydrogène »

Le « volume libre » est assimilé à la place laissée entre les molécules et qui n'est pas occupée par les vibrations des atomes les constituants <sup>237</sup>. En simplifiant le concept de volume libre, cette approche évoque la présence possible de molécules d'eau dans les volumes disponibles entre les chaînes macromoléculaires du réseau 3D <sup>233, 238</sup>.

Lorsque plusieurs molécules d'eau sont agglomérées les unes aux autres, on parle d'agrégat ou de « cluster » <sup>239, 240</sup>. Un argument étayant cette approche est l'arrêt de l'évolution de la transition  $\beta$  (du module dynamique), correspondant aux mouvements de chaînes latérales des macromolécules, bien avant que le taux maximal d'eau dans le polymère ne soit atteint. L'évolution de cette transition étant conditionnée par les interactions avec l'eau (liaisons hydrogène), ces dernières seraient donc peu nombreuses <sup>241</sup>. En outre, certains auteurs ont noté que la présence de charges peut faciliter la formation de « clusters » <sup>242</sup>.

D'autres tendent à réfuter l'hypothèse de « clusters » en arguant que les mesures de DSC d'un polymère vieilli en immersion, refroidi puis réchauffé ne présentent pas de pic de fusion de l'eau à 0°C <sup>243</sup>. La simulation de pénétration d'eau dans certains systèmes époxydiques montre que du point de vue énergétique, aucun dimère ou trimère H<sub>2</sub>O ne peut se former <sup>244</sup>.

### V-1.3. Interaction chimique eau-polymère

De nombreuses études ont montré l'interaction entre polymère et molécules d'eau dispersées

dans la matrice<sup>81, 245, 246</sup>. La modification des bandes d'absorption de spectres infrarouge<sup>247-249</sup> ou du pic des spectres RMN<sup>250, 251</sup> permet de conclure à une interaction chimique forte entre atomes d'hydrogène et sites polaires du réseau dans certains systèmes et certaines conditions.

On peut distinguer ces deux approches suivant l'humidité relative ou la température du milieu. Ainsi, à faible taux d'humidité, l'eau est dispersée dans la résine de façon homogène, alors qu'à fort taux d'humidité, il se forme des agrégats<sup>241, 252, 253</sup>. Il peut y avoir compétition entre ces deux processus de diffusion<sup>240</sup> ou complémentarité<sup>236, 254, 255</sup>.

Plusieurs études distinguent alors une phase d'eau « libre » et une phase d'eau « liée »<sup>256, 257</sup> (Fig. V-3). En spectrométrie RMN, la première présente un pic fin. Cette phase est dite libre car son pic est similaire à celui de l'eau pure. Il y a donc peu de signaux décalés par rapport au pic des interactions de référence du liquide seul, ce qui signifie que peu d'interactions se produisent entre le polymère et le liquide. En spectrométrie RMN, ces interactions polymère-liquide se traduisent par un pic plat et large. Cette phase d'eau est dite « liée ».

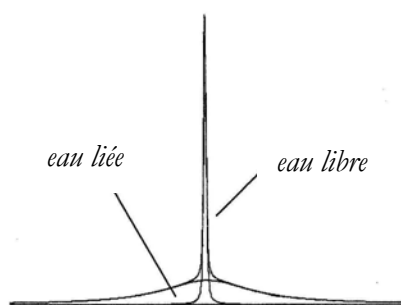


Figure V-3. Mise en évidence des interactions polymère/eau par RMN<sup>257</sup>.

Les discussions des phénomènes d'interaction eau-polymère ou de formation de clusters peuvent être perturbées par le fait que les expérimentations se font rarement sur un réseau modèle. En effet, l'existence de zones plus réticulées peut ralentir l'absorption ou privilégier certains processus. Par exemple, un excès de durcisseur ou du durcisseur non réagi s'accompagne d'une présence anormale de sites polaires hydrophiles<sup>258, 259</sup>.

## V-1.4. Evolution des propriétés mécaniques

### V-1.4.1. Plastification

Les molécules d'eau pénètrent dans le réseau tridimensionnel et brisent les liaisons secondaires, type van der Waals ou liaisons hydrogène entre groupes polaires des chaînes macromoléculaires voisines<sup>81, 260, 261</sup>. Les groupes polaires du polymère vont se lier préférentiellement à une molécule d'eau (Fig. V-4).

La rupture des liaisons entre les chaînes, qui assureraient en bonne partie la rigidité du matériau, va permettre une augmentation de mobilité des chaînes ou des segments de chaînes macromoléculaires. Cette mobilité accrue va affecter les propriétés mécaniques ainsi que physico-chimique du polymère<sup>237, 262-264</sup>. Les propriétés en traction ou cisaillement sont les plus étudiées (module d'Young  $E$  et de cisaillement  $\Sigma$ ) pour l'aspect mécanique, et l'évolution de la  $T_g$  ainsi que des transitions secondaires pour l'aspect physico-chimique.

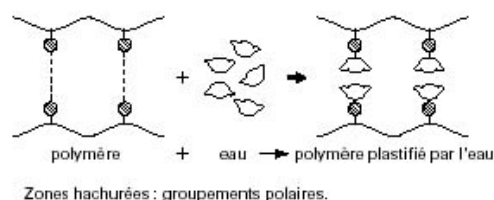


Figure V-4. Rupture par l'eau des liaisons secondaires dans le polymère<sup>230</sup>.

Dans la majorité des cas, une diminution du module d'Young et du module de cisaillement ont été constatés<sup>262, 263, 265</sup>. Aux très faibles déformations, une corrélation relativement satisfaisante entre  $\Sigma$  et  $E$  de l'adhésif à l'état initial ou après vieillissement long est vérifiée par l'équation suivante :

$$\Sigma = \frac{E}{2 \cdot (1 + \nu)} \quad (\text{V-3})$$

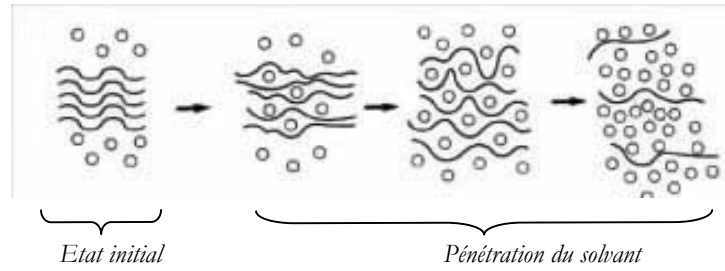
avec  $\nu$  le coefficient de Poisson, qui tend vers 0,5 avec le vieillissement. Une différence apparaît cependant dans la cinétique de perte de propriétés en cisaillement et en traction aux temps de vieillissement intermédiaires. En effet, le module de cisaillement est estimé à partir de tests de joints collés dans lesquels les interfaces peuvent modifier la cinétique de diffusion.

La contrainte à la limite d'élasticité et la contrainte à la rupture diminuent aussi dans la plupart des cas. La déformation à la rupture, quant à elle, augmente, stagne ou diminue selon les systèmes étudiés<sup>266-268</sup>.

#### V-1.4.2. Evolution de la $T_g$

Un grand nombre d'auteurs ont mis en évidence une chute de la  $T_g$  lors du vieillissement hygrométrique, allant d'une dizaine de degrés jusqu'à 80°C environ<sup>235, 237, 251</sup>. L'intensité et la température des transitions secondaires telles que la transition  $\beta$  sont aussi affectées<sup>244, 269</sup>.

Cette chute de  $T_g$  est expliquée par l'effet plastifiant de l'eau dans la matrice qui augmente la mobilité moléculaire (Fig. V-5) et permet donc un changement de conformation des chaînes macromoléculaires à des températures inférieures à celles du matériau sec.

Figure V-5. Plastification par un solvant <sup>270</sup>.

Un excès de durcisseur amine a un effet aggravant mais un excès de prépolymère époxydique n'a que peu d'influence <sup>271</sup>. D'après certains auteurs, l'équation décrivant la chute de  $T_g$  est semblable à une loi des mélanges (clusters d'eau dispersés dans la matrice) <sup>272</sup> :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g_1}} + \frac{w_2}{T_{g_2}} \quad (\text{V-4})$$

avec  $T_{g_i}$  la  $T_g$  des composants et  $w_i$  le pourcentage massique des composants. Pour certains systèmes, la corrélation entre l'équation et les mesures n'est pas possible, ce qui tend à montrer que l'hypothèse du « mélange » n'est pas vérifiée. L'eau serait donc plutôt dispersée dans la matrice à une échelle moléculaire <sup>237, 273</sup>.

Pour calculer la  $T_g$ , d'autres auteurs partent du principe d'additivité des volumes libres <sup>274</sup>. La rupture des liaisons secondaires entraîne une augmentation du volume libre total. La  $T_g$  est donnée par l'équation suivante :

$$T_g = \frac{\alpha_p \cdot V_p \cdot T_{g_p} + \alpha_d \cdot (1 - V_p) \cdot T_{g_d}}{\alpha_p \cdot V_p + \alpha_d \cdot (1 - V_p)} \quad (\text{V-5})$$

avec  $V_p$  la fraction volumique du polymère,  $T_{g_p}$  la  $T_g$  du polymère,  $T_{g_d}$  la  $T_g$  de l'eau et  $\alpha_p$  et  $\alpha_d$  les différences entre les coefficients de dilatation à l'état liquide et à l'état vitreux du polymère et de l'eau :  $\alpha = \alpha_{\text{liquide}} - \alpha_{\text{vitreux}}$ . Cette équation a été simplifiée en supposant que  $\alpha_{\text{eau}} = \alpha_{\text{polymère}}$  car  $\alpha_{\text{eau}}$  est indéterminé <sup>68</sup> :

$$T_g = V_p \cdot T_{g_p} + (1 - V_p) \cdot T_{g_d} \quad (\text{V-6})$$

Une autre simplification proposée est de supposer que  $\alpha_p = (\alpha_{\text{vitreux}})_{\text{polymère}}$  et que  $\alpha_d = (\alpha_{\text{liquide}})_{\text{eau}}$  <sup>233</sup>. Différentes valeurs ont été utilisées avec cette simplification. Le Tableau V-1 les résume. Cette équation ne permet pas non plus de modéliser tous les systèmes. L'hypothèse de la distribution homogène des molécules d'eau dans la matrice sans interaction avec cette dernière ne serait donc pas complètement vérifiée. En outre, les valeurs des paramètres  $\alpha$  sont parfois établis de façon empirique <sup>275</sup>.

Tableau V-1. Paramètres pour l'équation (V-6) de Kelly-Bueche.

Référence	$Tg_d$ (eau) (°C)	$\alpha_p$ (°C <sup>-1</sup> )	$\alpha_d$ (°C <sup>-1</sup> )
233	4	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,66 \cdot 10^{-3}$
68	-145 à -91	$1,78 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$
276	4	$1,78 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$
277	-139	$64 \cdot 10^{-6}$	$0,7 \cdot 10^{-3}$

Une étude est fondée sur le concept d'entropie configurationnelle<sup>275</sup>. Le coefficient de diffusion de l'eau, qui augmente suivant une loi d'Arrhenius pour des températures inférieures à  $Tg$ , augmente brusquement lorsque celle-ci est dépassée. En outre, le calcul prend en compte les interactions eau/matrice. La  $Tg$  est modélisée de la façon suivante :

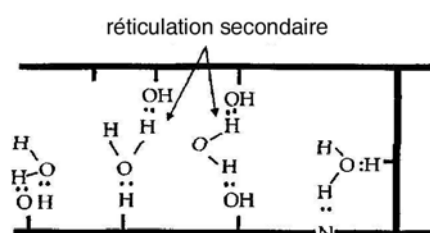
$$Tg = Tg_0 \cdot \left[ 1 - \frac{R}{M_s \cdot \Delta Cp} \cdot y(r) \right] \quad (V-7)$$

avec  $Tg_0$  la  $Tg$  de la résine sèche,  $R$  la constante thermodynamique ( $=8,31 \text{ J/mol/°K}$ ),  $M_s$  la masse effective d'un site de liaison hydrogène,  $\Delta Cp$  l'écart de chaleur spécifique entre état vitreux et état caoutchoutique pour la résine sèche,  $y(r)$  une fonction de  $r = (M_s/M_{eau}) \cdot m_{eau}$ , avec  $M_{eau}$  la masse molaire de l'eau et  $m_{eau}$  la masse d'eau par gramme de résine. Ce modèle semble bien décrire certaines expériences<sup>275</sup>. La détermination de  $\Delta Cp$  reste toutefois délicate<sup>260, 275</sup>.

### V-1.4.3. Réticulation secondaire

Dans certains cas, la plastification du réseau par l'eau à faible température ( $< 80^\circ\text{C}$  environ) permet au système de finir de réticuler. Le mouvement des petites molécules est alors plus facile et les dernières molécules de prépolymère non réagies vont pouvoir se combiner. La  $Tg$  augmente alors légèrement<sup>278</sup>.

D'autres auteurs ont observé une légère augmentation de  $Tg$ , après une baisse importante dans les premiers temps de vieillissement, lorsque la résine est arrivée à saturation en eau. Plus l'immersion se prolonge, plus l'augmentation est marquée. Une augmentation de la température du milieu exacerbe ce phénomène. Les molécules d'eau formeraient des ponts entre les chaînes macromoléculaires voisines par l'intermédiaire des liaisons hydrogène des sites hydrophiles<sup>279</sup> (Fig. V-6).

Figure V-6. principe de la réticulation secondaire<sup>280</sup>.



### V-1.5. Gonflement

Plusieurs auteurs ont noté une variation de volume <sup>281-283</sup>. De prime abord, on pourrait supposer que l'augmentation de volume des échantillons est égale au volume d'eau absorbé <sup>284</sup>. Or, ce n'est pas le cas, ce dernier étant globalement supérieur au gonflement mesuré <sup>222, 233, 237</sup> (Fig. V-7).

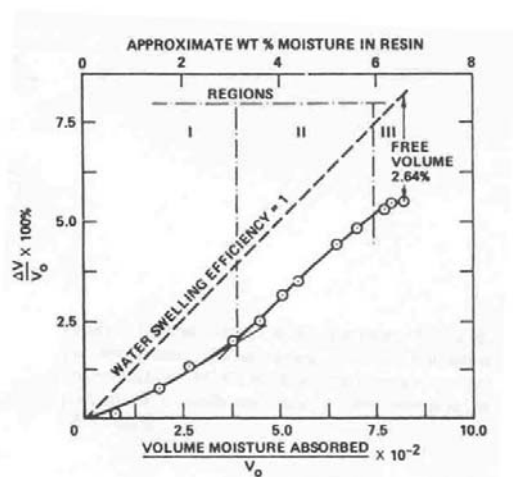


Figure V-7. Comparaison entre volume d'eau absorbée et volume de gonflement <sup>237</sup>.

Précisément, aux temps de vieillissement courts, le volume du gonflement est très inférieur au volume d'eau absorbé (Fig. V-7 phase I). Les molécules d'eau se placent dans les volumes libres, n'exerçant quasiment pas de contraintes sur le réseau. Une fraction de l'eau absorbée va cependant se lier par liaison hydrogène au polymère, engendrant le gonflement par désenchevêtrement des chaînes macromoléculaires (plastification). Cette première phase d'absorption est gouvernée par le processus de diffusion.

Une fois les volumes libres remplis, le processus de liaison hydrogène va dominer. Chaque molécule d'eau qui va se lier au polymère va libérer un emplacement dans un volume libre, qui va être aussitôt comblé de proche en proche par une molécule d'eau venant de l'extérieur. L'absorption d'eau est donc due entièrement au gonflement et le volume de gonflement est globalement égal au volume d'eau absorbé (Fig. V-7 phase II). Aux temps très longs, le système se rapproche d'un état d'équilibre (Fig. V-7 phase III).

Après séchage de l'échantillon, l'augmentation de volume résiduel peut être supérieure au volume rapporté à la masse d'eau résiduelle, ce qui suggère un endommagement physique irréversible par addition d'eau au réseau (hydrolyse) <sup>285</sup>.

### V-1.6. Phénomènes réversibles/irréversibles

Afin de déterminer le caractère réversible ou irréversible des modifications des propriétés, les

échantillons de polymère sont séchés en étuve à faible taux d'humidité (RH = 20 % environ) et à la même température que celle du milieu de vieillissement précédent.

### V-1.6.1. Hydrolyse, lessivage

Certaines études ont montrées que la masse d'un échantillon pouvait augmenter continuellement lorsque celui-ci est placé dans un environnement très humide. La modification de certaines bandes d'absorption en infrarouge du polymère ont menées certains auteurs à supposer un mécanisme de dégradation physique du polymère : l'hydrolyse<sup>263, 285, 286</sup> (Fig. V-8).

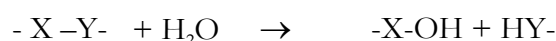


Figure V-8. Equation générale de l'hydrolyse.

Le greffage d'eau sur les chaînes macromoléculaires se caractérise par une masse de l'échantillon après séchage supérieure à sa masse initiale<sup>222, 238</sup>. Dans le domaine caoutchoutique, pour de faibles déformations, on a la relation suivante<sup>287</sup> :

$$E = \frac{3 \cdot \rho \cdot R \cdot T}{M_e} \quad (V-8)$$

avec  $M_e$  la masse entre enchevêtrements,  $\rho$  la masse volumique du polymère sec,  $R$  la constante thermodynamique,  $T$  la température (°K), et  $E$  le module d'Young. Puisque l'hydrolyse fait augmenter  $M_e$ , on peut alors expliquer la diminution du module lors du vieillissement<sup>233, 288, 289</sup>.

A partir d'un certain moment, il existe une probabilité non négligeable pour qu'il y ait deux coupures entre deux nœuds de réticulation (Fig. V-9).

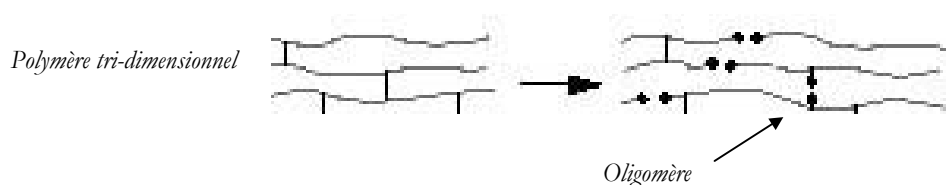


Figure V-9. Schéma de coupe du réseau<sup>270</sup>.

Il y a donc un fragment de chaîne macromoléculaire qui se retrouve libre dans le réseau<sup>245, 283</sup>. Suivant la structure du réseau global, il peut y avoir diffusion de cet oligomère de la matière vers le milieu extérieur suivant le même processus que l'exsudation d'un adjuvant (Fig. V-10).

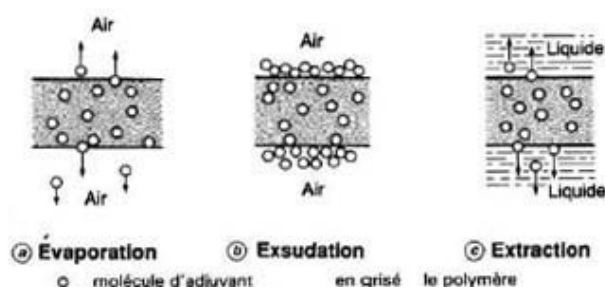


Figure V-10. Exemples de mécanismes de lessivage ou d'exsudation <sup>270</sup>.

Il se crée alors un volume libre qui peut accueillir des molécules d'eau supplémentaires. Ce lessivage peut être mis en évidence directement par gravimétrie en absorption de solvant (augmentation puis diminution de la masse globale de l'échantillon) <sup>290</sup> ou après vieillissement et séchage de l'échantillon, dont la masse finale sera inférieure à sa masse initiale <sup>289</sup>.

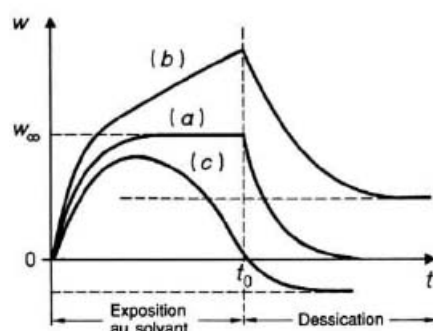


Figure V-11. Résumé des allures des courbes de gravimétrie suivant le type d'interaction <sup>270</sup>.

a) Pas d'interactions, b) absorption résiduelle, c) Hydrolyse et lessivage.

La Figure V-11, représentant des courbes d'absorption/désorption, résume les différentes interactions possibles entre le polymère et l'eau. La courbe a) représente une interaction physique pure, réversible (du moins du point de vue gravimétrique). La courbe b) représente une interaction chimique avec augmentation de la masse sèche par addition chimique (hydrolyse, par exemple). La courbe c) représente une interaction chimique avec dégradation du réseau (hydrolyse et lessivage d'oligomères).

### V-1.6.2. Chute des propriétés physico-chimiques et mécaniques

Dans la littérature, la chute de la  $T_g$  est souvent donnée comme totalement réversible <sup>262, 291</sup>. Cette hypothèse est contredite par certaines études qui montrent clairement que la chute de  $T_g$  n'est que partiellement réversible, et qu'il y a donc eu une dégradation du réseau réticulé <sup>292, 293</sup>. La chute du module d'Young  $E$  de l'adhésif époxy, dans son état vitreux ou dans son état caoutchoutique montre soit un recouvrement total pour certains systèmes, soit un recouvrement

très partiel de sa valeur initiale <sup>289, 294</sup>, parfois en raison de l'état (caoutchoutique ou vitreux) d'un système <sup>277</sup> (Fig. V-12). L'aspect réversible des dégradations serait dû à la plastification du polymère par l'eau. Lorsque celle-ci est éliminée par séchage, la mobilité moléculaire diminue, la cohésion interne augmente et les propriétés mécaniques sont en grande partie recouvrées. L'aspect irréversible des dégradations à l'état caoutchoutique est relié à la dégradation chimique (hydrolyse). Cette dégradation chimique serait masquée par la rigidité due à la faible mobilité moléculaire aux températures inférieures à la  $T_g$ . Pour d'autres systèmes, on observe une baisse irréversible de  $E$  à l'état vitreux <sup>295</sup>.

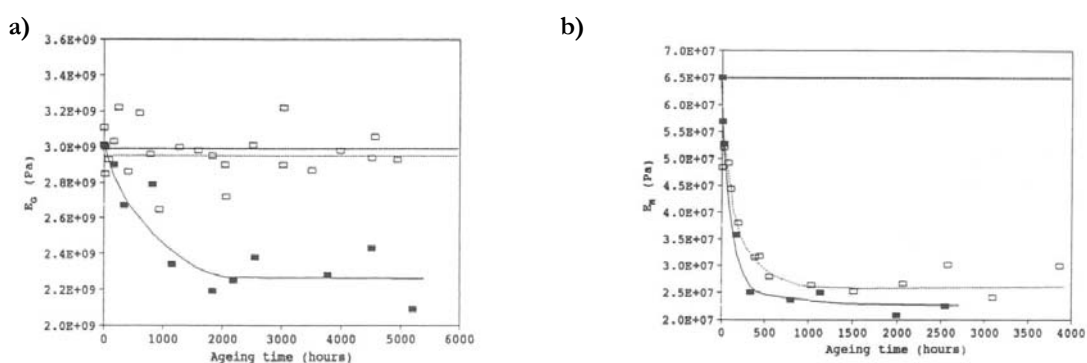


Figure V-12. a) Réversibilité de la chute du module d'élasticité à l'état vitreux, b) Irréversibilité de la chute du module d'élasticité à l'état caoutchoutique <sup>289</sup>.

L'observation au microscope des échantillons vieillis mettent en évidence des détériorations physiques, comme des microporosités, des craquelures (Fig. V-13). Ces défauts entraînent une diffusion anormale de l'eau dans le polymère <sup>262, 265, 296</sup>.

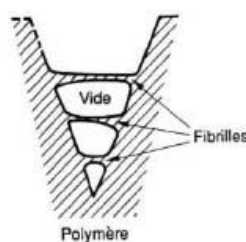


Figure V-13. Exemple d'endommagement physique <sup>297</sup>.

### V-1.7. Cinétiques de diffusion.

Dans le paragraphe précédent, nous avons explicité les différentes conséquences de la diffusion d'eau dans la résine époxy. Nous avons montré que le temps d'exposition au milieu humide influence la manifestation de ces phénomènes. C'est pourquoi nous allons maintenant décrire deux modélisations mathématiques de la cinétique de diffusion de l'eau. Ces modélisations nous

informent de la progression des molécules d'eau dans la matière en fonction du temps. Les étapes intermédiaires du calcul sont présentées dans l'Annexe V. Nous donnons ici les principes et les approximations utiles des modèles.

### V-1.7.1. Modélisation de Crank et Park

Par analogie au transfert de chaleur par conduction dans un milieu isotrope, on peut supposer que le déplacement d'une molécule d'eau se fait au hasard <sup>298</sup>. La première loi de Fick décrit la diffusion dans un milieu isotrope en supposant que le flux de matière  $\mathfrak{J}$  diffusant à travers un secteur dans la direction  $x$  est proportionnel au gradient de concentration  $C$  normal au secteur. Dans le cas d'une diffusion sur une dimension, le flux s'écrit :

$$\mathfrak{J} = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{V-9})$$

avec  $D$  le coefficient de diffusion. La quantité de matière sortante dépend de la quantité de matière entrante. Le bilan de conservation de matière est donné par la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial x} \cdot \left( D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (\text{V-10})$$

En définissant les conditions aux limites, les solutions de cette dernière équation différentielle ont été calculées pour plusieurs géométries, notamment pour une plaque mince et côtés infinis <sup>298</sup> (Fig. V-14).

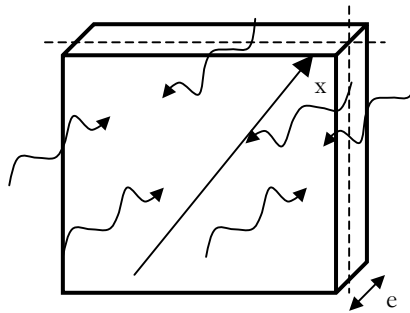


Figure V-14. Principe de diffusion à travers un secteur.

Soit une plaque dont les dimensions surfaciques sont grandes comparées à l'épaisseur  $e$ , contenant une masse d'eau  $m_{eau}(0) = 0$  à l'état initial, de coefficient de diffusion  $D$  constant, plongée dans un milieu de concentration  $C_0$ . On peut montrer que, pour  $-e/2 < x < e/2$ , on a :

$$m(\lambda) = \frac{m_{eau}(\lambda)}{m_{eau}(\infty)} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2 \cdot n + 1)^2} \cdot \exp[-(2n+1)^2 \pi^2 \lambda] \quad (\text{V-11})$$

avec  $\lambda = t / \tau$  et  $\tau = \frac{e^2}{D}$  le temps caractéristique de diffusion.

Pour  $\frac{m_{eau}(\lambda)}{m_{eau}(\infty)} \leq 0.5$ , soit  $t < \tau/20$ , on a, à  $10^{-3}$  près :

$$m_0(\lambda) = \frac{m_{eau}(\lambda)}{m_{eau}(\infty)} \cong \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot (\lambda)^{\frac{1}{2}} \quad (V-12)$$

Pour  $\frac{m_{eau}(\lambda)}{m_{eau}(\infty)} \geq 0.6$ , soit  $t > \tau/15$ , on a, à  $10^{-3}$  près :

$$m_\infty(\lambda) = \frac{m_{eau}(\lambda)}{m_{eau}(\infty)} \cong 1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \exp(-\pi^2 \lambda) \quad (V-13)$$

L'allure de ces courbes est présentée Figure V-15.

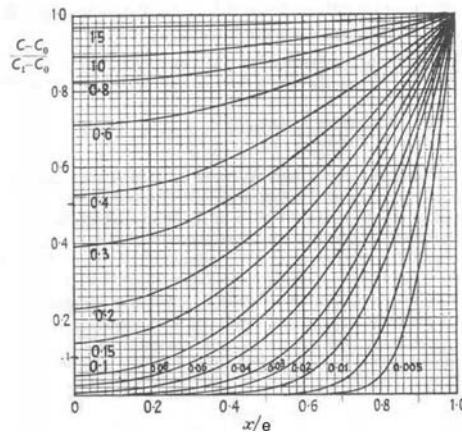


Figure V-15. Concentration en eau dans une plaque mince en fonction du temps et de l'épaisseur <sup>298</sup>.

Des auteurs ont constaté que le coefficient de diffusion observé était supérieur au coefficient de diffusion réel. Cette différence s'explique par la diffusion d'eau par l'épaisseur de la plaque, et non pas uniquement par les grandes surfaces. Un paramètre de correction géométrique est alors introduit dans l'expression du coefficient de diffusion, valable pour de faibles taux d'absorption

$$^{299} : D_{réel} = D_{obs} \cdot \beta^2 \quad \text{avec} \quad \beta = 1 + e/l + e/L \quad (V-14)$$

En pratique, le coefficient de diffusion dépend peu du taux d'humidité du milieu, mais varie avec la température, le phénomène de diffusion est donc thermiquement activé.  $D$  suit une loi d'Arrhenius en fonction de la température d'immersion :

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (V-15)$$

avec  $E_a$  l'énergie d'activation du processus de diffusion de l'eau dans le polymère (en J/mol),  $T$  la température (en °K),  $R$  la constante thermodynamique.

### V-1.7.2. Déviations des lois de Fick

De nombreuses études ont montré une bonne corrélation entre l'expérience et le modèle de Fick, mais d'autres études ont montré une déviation par rapport à ces équations<sup>245, 254, 268, 300-304</sup>. Les absorptions « non fickiennes » sont observées pour des températures inférieures à la  $T_g$  du système, voire légèrement supérieures. Les « anomalies » de diffusion seraient dues au système qui est figé hors équilibre pour  $T < T_g$ <sup>254</sup>. Les principales raisons d'une diffusion anormale peuvent être un coefficient d'absorption dépendant du temps ou de la concentration d'eau<sup>254, 301</sup>, une chute de  $T_g$ ... Nous nous contenterons de présenter le modèle le plus pertinent pour notre étude, qui a été élaboré par Carter et Kibler en 1978<sup>303</sup>.

Ces auteurs supposent que l'eau absorbée dans le polymère est constituée de deux phases<sup>303</sup> : une phase liée composée de  $N$  molécules et une phase mobile composée de  $n$  molécules. Les molécules d'eau mobiles diffusent avec un coefficient  $D$  indépendant de la concentration et des contraintes. Elles sont absorbées avec une probabilité par unité de temps  $\gamma$ , devenant liées à certains sites particuliers non définis. Parmi ces molécules liées, certaines ont la probabilité par unité de temps  $\beta$  de se libérer et de devenir mobiles. La diffusion est alors décrite comme le flux de neutrons sur un film. La quantité d'eau absorbée atteint l'équilibre  $m_\infty$  lorsque le nombre de molécules mobiles par unité de volume  $n_\infty$  et le nombre de molécules liées par unité de volume  $N_\infty$  tendent vers des valeurs, par similitude avec la théorie de Langmuir<sup>305</sup>, telles que :

$$\gamma \cdot n = \beta \cdot N \quad (\text{V-16})$$

Supposons que la solubilité de l'eau à un temps  $t$  infini, exprimé en pourcentage de la masse de polymère sec, est :

$$m_{eau}(\infty) = \left(100 \cdot \frac{M_{eau}}{N_A \cdot \rho_{polymère}}\right) \cdot [n_\infty + N_\infty] \quad (\text{V-17})$$

avec  $M_{eau}$  la masse molaire de l'eau,  $N_A$  le nombre d'Avogadro et  $\rho_{polymère}$  la masse volumique du polymère sec. Supposons aussi que la diffusion des molécules d'eau libre respecte la théorie de la diffusion simple augmentée par des sources et des puits, comme dans la théorie de la réaction en chaîne des neutrons. Pour un cas en une dimension, l'échange de molécules d'eau à la position  $z$  et au temps  $t$  est :

$$D \cdot \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} = \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial N}{\partial t} \quad (\text{V-18})$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \gamma \cdot n - \beta \cdot N \quad (\text{V-19})$$

Ces équations différentielles représentent un cas particulier des équations de transport de Boltzmann. Pour un échantillon sec d'épaisseur  $2 \cdot \delta$  exposé à l'eau sur ses deux faces au temps  $t = 0$ , les équations aux limites sont  $n(z,0) = 0$  et  $N(z,0) = 0$  pour  $|z| < \delta$  et  $n(\delta,t) = n_\infty$  et  $n(-\delta,t) = n_\infty$  pour tout  $t$ . On suppose que  $2 \cdot \gamma$  et  $2 \cdot \beta$  sont petits devant  $\kappa$ .

Lorsque  $\kappa t$  est inférieur à 0,7, on a :

$$\frac{m_{\text{eau}}(t)}{m_{\text{eau}}^\infty} \cong \frac{4}{\pi^{3/2}} \cdot \left( \frac{\beta}{\beta + \gamma} \right) \cdot \sqrt{\kappa \cdot t} \quad (\text{V-20})$$

Lorsque  $\kappa t$  est largement supérieur à 1, on a :

$$\frac{m_{\text{eau}}(t)}{m_{\text{eau}}^\infty} \cong \left( 1 - \frac{\gamma}{\beta + \gamma} \cdot e^{-\beta t} \right) \quad (\text{V-21})$$

Lorsque  $t$  est de l'ordre de  $5/\kappa$ , à un quasi-équilibre, on a :

$$\frac{m_{\text{eau}}(t_{\text{palier}})}{m_{\text{eau}}(\infty)} = \frac{\beta}{\beta + \gamma} \quad (\text{V-22})$$

Ce modèle de cinétique appliqué à certaines études semble bien décrire l'évolution des résultats expérimentaux<sup>303,306</sup> (Fig. V-16).

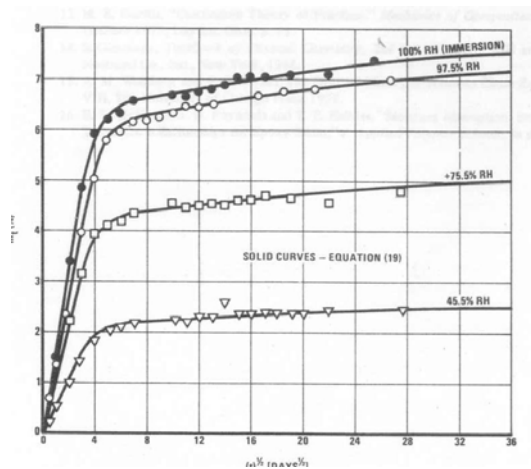


Figure V-16. Modèle de Carter et Kibler appliqué à des mesures expérimentales de gravimétries<sup>303</sup>.



## V-2. Vieillissement des assemblages collés

Dans la revue bibliographique, nous distinguerons deux types d'assemblages. Le premier type est un assemblage métal/adhésif/métal ou métal/adhésif/composite. Il regroupe les substrats qui ont été traités, soit de façon mécanique (abrasion, sablage), soit de façon chimique ou électrochimique (dégraissage, anodisation, attaque acide). Le second type est un assemblage métal/primaire/adhésif/primaire/métal ou métal/primaire/adhésif/composite.

Pour déterminer l'évolution des propriétés mécaniques des assemblages dans un milieu humide, des tests mécaniques (pelage, clivage, torsion) sont pratiqués sur des éprouvettes de collage vieilles pendant des durées variables. Dans le cas du clivage, il semble que la vitesse de pénétration du coin n'ait que peu d'influence sur les propriétés mesurées<sup>307</sup>. Un changement dans le faciès de rupture par rapport à la rupture d'un assemblage non vieilli, ou un changement de comportement des matériaux, peut être mis en relation avec un ou plusieurs mécanismes de vieillissement. Par ailleurs, en milieu humide, une contrainte appliquée en permanence à un assemblage accélère le vieillissement<sup>308</sup>.

En général, les assemblages non vieillis présentent une rupture cohésive soit dans l'adhésif<sup>34, 98, 227, 228, 309</sup>, soit dans l'un des substrats tels que certains matériaux composites<sup>310-312</sup>. Les propriétés mécaniques des assemblages dépendent alors uniquement des propriétés intrinsèques des matériaux et de leur comportement s'ils sont face à un milieu endommageant donné.

La pénétration de l'eau va changer non seulement les propriétés des matériaux mais aussi les liaisons inter-matériaux, c'est-à-dire les interfaces (plan d'épaisseur nulle entre deux matériaux) et les interphases (couche de matière d'épaisseur non nulle constituant la transition entre un matériau et un autre)<sup>184</sup>. Par exemple, comme nous le décrivons dans les paragraphes suivants, les interactions chimiques eau/adhésif et eau oxyde métallique vont fortement perturber les interactions adhésif/oxyde métallique. Dans les assemblages asymétriques métal/adhésif/composite, on ne s'intéressera qu'à l'interface métal/adhésif car l'interface adhésif/composite est très peu influencée par le vieillissement. En effet, si l'oxyde métallique est assez résistant à l'état non vieilli, la rupture se fait par délaminage des premières couches de fibres du composite, proche de l'adhésif. Après vieillissement, la zone de rupture se situe à l'interface substrat métallique/adhésif<sup>310</sup>. L'interface composite/adhésif n'est pas dégradée. Certains auteurs avancent une explication thermodynamique à ce phénomène<sup>313</sup>.

## V-2.1. Pénétration de l'eau dans un assemblage sans traitement primaire

Plusieurs mécanismes de pénétration de l'eau dans l'assemblage ont été décrits. Le premier est identique à celui décrit pour le vieillissement des adhésifs massifs. L'eau pénètre dans le joint de colle par son épaisseur<sup>226, 313, 314</sup> (Fig. V-17). L'adhésif polymère se plastifie, ses propriétés mécaniques vont diminuer, entraînant la diminution des propriétés globales de l'assemblage<sup>98, 312</sup>. Dans ce cas, la rupture est essentiellement cohésive dans l'adhésif, les chaînes de polymère se désenchevêtrent<sup>312</sup> à la suite de la rupture par l'eau des liaisons secondaires intermacromolécules. A haute température, certains auteurs ont noté la prédominance de ce mécanisme sur le mécanisme de dégradation interfaciale<sup>312</sup>.

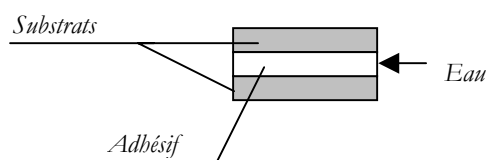


Figure V-17. Schéma de diffusion.

## V-2.2. Rupture des liaisons polymère/substrat par l'eau

### V-2.2.1. Faciès de rupture

Certains auteurs ont montré que la pénétration de l'eau dans l'épaisseur du polymère ne permet pas d'expliquer la chute rapide de l'adhésion<sup>34, 315</sup>. L'environnement humide provoque notamment une chute drastique de l'énergie d'adhésion quand la vitesse de propagation d'un défaut en mode I diminue, alors que l'énergie est quasiment constante sans vieillissement<sup>228</sup>.

Il a été calculé que la cinétique d'absorption d'eau des polymères massifs ne permet pas d'atteindre la quantité d'eau nécessaire pour provoquer des diminutions des propriétés mécaniques aussi importantes que celles enregistrées<sup>316, 317</sup>. En outre, il a été montré que l'épaisseur du film d'adhésif n'influence pas sensiblement la dégradation du collage<sup>226</sup>.

Ces observations tendent à montrer que la dégradation ne serait pas due qu'au seul vieillissement des matériaux massifs. En effet, les analyses de surfaces montrent que la rupture a tendance à devenir interfaciale entre le métal et l'adhésif<sup>160, 228, 309, 315, 317</sup> ou interphasiale, c'est-à-dire dans l'adhésif très proche de la surface métallique (de l'ordre de la centaine de nanomètres voire moins)<sup>229, 295, 318</sup>, soit directement dans les premières couches de l'oxyde métallique qui constitue la surface du substrat<sup>229, 307, 309, 318</sup> (Fig. V-18).

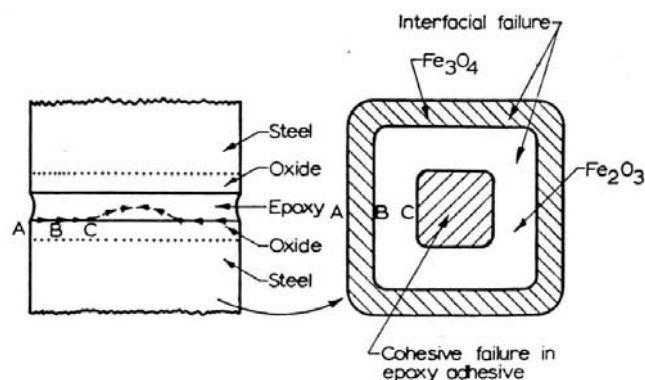


Figure V-18. Schéma d'un faciès de rupture mixte cohésif/adhésif<sup>34</sup>.

Ce type de rupture traduit une énergie d'adhésion très faible, de l'ordre de quelques dizaines de  $J/m^2$  au maximum<sup>312</sup> (de  $20 J/m^2$ <sup>307</sup> à  $70 J/m^2$ <sup>228</sup>). La dégradation de l'interface par la pénétration de d'eau peut entraîner une rupture adhésive de l'assemblage lors de tests mécaniques. Cependant, suivant certains paramètres dont la durée du vieillissement, si le front de diffusion de l'eau n'a pas atteint toute la largeur du joint de colle, la localisation de la fissure sur une même éprouvette peut varier<sup>34, 98, 223</sup> (Fig. V-18). En effet, la zone du joint de colle qui n'est pas encore endommagée par l'eau aura un faciès de rupture similaire à celui d'un assemblage non vieilli<sup>315</sup> et le joint de colle peut être considéré comme un matériau composite (partie humide et partie sèche)<sup>295</sup>. Des études ont par exemple montré que la surface de rupture interfaciale est une fonction linéaire de la durée de vieillissement<sup>227</sup>.

#### V-2.2.2. Cinétique de dégradation interfaciale

Les molécules d'eau à l'interface provoquent la rupture des liaisons secondaires existant entre les groupements chimiques de l'adhésif et le substrat (telles que les liaisons hydrogène, les liaisons van der Waals...) <sup>295, 308, 312, 314</sup> ou bien l'hydrolyse des liaisons covalentes <sup>319, 320</sup> peu nombreuses dans les assemblages dont les surfaces n'ont pas subi de traitement primaire. L'énergie d'activation de la vitesse de dégradation de l'interface a été estimée du même ordre de grandeur que celle de la pénétration d'eau dans le polymère massique. L'augmentation de la surface de rupture interfaciale, due aux liaisons rompues entre métal et adhésif (Fig. V-19), serait donc contrôlée par la vitesse de pénétration de l'eau dans le polymère <sup>34, 98</sup>, définie le plus souvent par un modèle fickien.

On suppose que la rupture devient interfaciale si une unité de volume de l'adhésif directement en contact avec une unité d'aire du substrat contient un volume d'eau supérieur à un certain pourcentage, appelé concentration critique  $C_c$ , du pourcentage maximal que peut contenir cette unité de volume de polymère <sup>98, 313, 319</sup>. Cette quantité d'eau absorbée  $C_c$  est la quantité minimale

qui rompt assez de liaisons polymère/substrat pour provoquer une rupture interfaciale en cas de sollicitation.

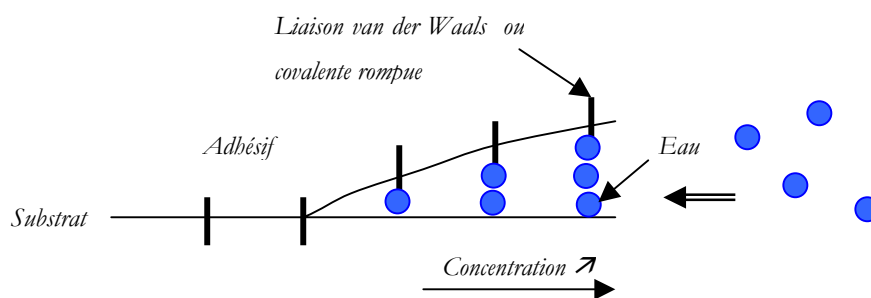


Figure V-19. Schéma de l'endommagement interfacial par les molécules d'eau.

Une unité de volume quelconque du joint de colle se remplit d'eau à la vitesse de l'adhésif massique, comme le suggère la discussion sur les énergies d'activation dans les paragraphes précédents. Pour connaître la vitesse d'accroissement de la zone de rupture interfaciale lorsque le temps de vieillissement augmente, il suffit de suivre la cinétique d'avancée du front de diffusion de la concentration critique  $C_c$  dans le joint de colle, vers le cœur de l'assemblage<sup>98, 319, 321</sup>. Les propriétés sont donc dépendantes d'abord de la concentration en eau dans l'assemblage et non pas du temps. En effet, théoriquement, comme le phénomène de dégradation serait alors un phénomène thermiquement activé, pour une valeur donnée d'une propriété correspond une concentration d'eau. Le temps pour atteindre cette concentration dépend en fait de la température et de l'humidité relative du milieu<sup>322</sup>. La vitesse de pénétration de l'eau à l'interface peut être différente de l'adhésif massique. En outre, elle dépend du pourcentage d'humidité du milieu, et de la température. Plus le milieu est humide et/ou la température élevée, plus la dégradation des propriétés est rapide<sup>227, 228, 322</sup>.

D'autres mécanismes de pénétration et d'endommagement sont proposés. L'eau peut diffuser le long d'une interface, dans les microdéfauts, les porosités<sup>98, 295, 313, 319, 323, 324</sup>. Ces défauts peuvent être dus aux procédés de mise en œuvre ou à une sollicitation. La réticulation du polymère peut avoir lieu avant que celui-ci n'ait pu combler toutes les porosités de la surface du substrat. La contamination du substrat par le pré-traitement peut empêcher l'interaction de la surface avec l'adhésif<sup>171</sup>. Dans les microporosités, il n'y a pas de matière (notamment d'adhésif) qui ralentit ou empêche la diffusion<sup>121, 99, 325</sup>. La concentration d'eau (donc la dégradation) est alors très supérieure, à un temps donné de vieillissement, à celle prévue par le calcul en supposant que la diffusion de l'eau se fait comme dans les matériaux massiques. Par exemple, on trouve une corrélation satisfaisante entre  $E$  et  $\Sigma$  (module de cisaillement) initiaux et à vieillissement long de l'adhésif. Cependant, la cinétique de la chute de ces propriétés est différente. En effet,  $\Sigma$  est estimé par l'intermédiaire d'un assemblage, donc d'une interface. Celle-ci semble impliquer une

cinétique de perte de résistance en cisaillement plus rapide que ce qui peut être prévu avec  $E$  mesuré sur des éprouvettes d'adhésif massique<sup>323</sup>.

En outre, la présence de chlorure de sodium dans l'eau semble accélérer la dégradation, les ions provoquant la corrosion du substrat métallique<sup>326</sup>. Dans tous les cas, une petite dégradation de l'interface ou de l'adhésif entraîne une dégradation importantes des propriétés mécaniques de l'assemblage<sup>98,319</sup>.

## V-2.3. Mécanismes de dégradation chimique

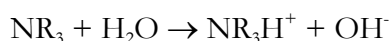
### V-2.3.1. Energies de surface

Certains auteurs donnent une explication thermodynamique à la progression de l'eau à l'interface métal/adhésif. Le travail thermodynamique d'adhésion sans présence de liquide, calculé grâce à la relation de Dupré, serait positif, alors qu'en présence d'eau, les tensions superficielles des matériaux impliquent un travail thermodynamique négatif ( $W_{ad} = -137 \text{ mJ/m}^2$  pour  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{époxy}$  en présence d'eau), c'est-à-dire une séparation spontanée des deux surfaces en contact<sup>34,184,313,325</sup>.

Le travail thermodynamique d'adhésion  $W_{ad}$  entre un matériau composite et un joint de colle époxy, en présence d'eau serait positif ( $20 < W_{ad} < 50$ )<sup>98,313</sup>, expliquant la quasi non-dégradation de l'interface adhésif/composite.

### V-2.3.2. Mécanisme de rupture de l'oxyde par réaction alcaline

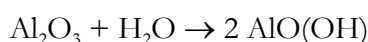
La présence d'eau fragilise la couche surfacique d'oxyde métallique du substrat, notamment celle obtenue par traitement chimique, qui n'est pas stable en milieu humide. Ce phénomène est causé par la présence de groupements aminés proches de l'interface. Ces groupements proviennent soit d'une ségrégation due à l'affinité des amines pour la surface métallique, soit par la réticulation incomplète de l'adhésif (cf. Chapitre I). Il y a une réaction d'hydrolyse formant un milieu alcalin au niveau de l'interface substrat/adhésif<sup>324,327</sup> :



L'oxyde d'aluminium est globalement insoluble pour un pH compris entre 4 et 8. Cependant, l'hydrolyse entraîne un pH du milieu supérieur à 8, déstabilisant l'oxyde<sup>312,313,319,327</sup> et favorisant la réaction suivante :



L'oxyde produit par les pré-traitements de surface n'est pas forcément le plus stable du point de vue thermodynamique. Il peut alors se produire une réaction d'hydratation de l'oxyde. Pour un substrat aluminium, les réactions chimiques sont les suivantes :



puis



Cet oxyde peut aussi diffuser dans l'interphase proche du substrat métallique<sup>122</sup> et jouer un rôle de « pompe à eau » locale. Les réactions d'hydrolyse ou d'hydratation de l'oxyde provoquent donc une perte de cohésion de l'interface ou de l'interphase, dégradant très fortement les propriétés d'adhésion (Fig. V-20).

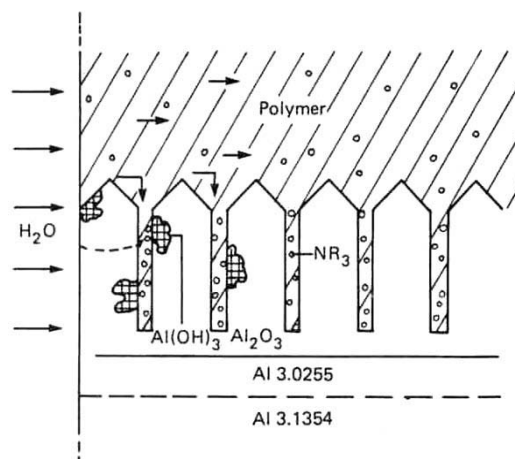


Figure V-20. Dégradation de l'interface par hydratation de l'oxyde métallique<sup>327</sup>.

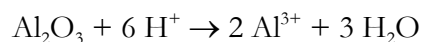
Un milieu acide peut neutraliser les ions basiques et ainsi ralentir le processus de dégradation de l'interface alors qu'un milieu basique l'accélèrera.

### V-2.3.3. Mécanisme de rupture de l'oxyde par réaction cathodique

C'est typiquement ce qui se passe dans les assemblages dont les surfaces métalliques comportent un oxyde sacrificiel<sup>121, 99, 327</sup>. Les réactions chimiques, pour un substrat aluminium sont les suivantes :



puis



La corrosion provoquerait alors la séparation de l'adhésif (ou du primaire)<sup>47</sup> et de l'oxyde métallique. Les substrats de notre étude ne sont pas concernés par ce phénomène.

## V-2.4. Réversibilité/irréversibilité des dégradations

Dans certains cas, les propriétés mécaniques des assemblages augmentent après vieillissement<sup>328</sup>. C'est le cas pour certains assemblages dont la surface du substrat métallique a été traité par acide cRHomique (CAA)<sup>316</sup>. Pour expliquer ce phénomène, il faut revenir à l'analyse fine de l'action de l'eau sur un polymère réticulé (plastification, réticulation secondaire<sup>227</sup>, relaxation des contraintes<sup>312</sup>...). Ces phénomènes optimisent les propriétés de l'assemblage. Cependant, aux temps de

vieillissement plus longs, cette amélioration s'arrête et la dégradation du polymère devient prédominante <sup>328</sup>.

Le séchage des assemblages vieillis permet parfois de retrouver les propriétés des assemblages non vieillis <sup>121</sup>. Des auteurs ont estimé la concentration d'eau en tout point du joint de colle et ont évalué que la concentration critique en deçà de laquelle aucune dégradation irréversible n'est constatée avoisine les 1,35 % <sup>313</sup>. Cette valeur critique a aussi été estimée à 1,25 % en se basant sur la cinétique de gonflement du joint de colle <sup>296</sup> ou à 48 % de la concentration maximale possible après vieillissement long <sup>314</sup>. Sur le même principe, on peut noter une forte dégradation des propriétés d'adhésion lorsque la concentration en eau croît de 0 à 3 %, puis une dégradation beaucoup plus lente pour des concentrations supérieures à 3 % <sup>322</sup>.

En revanche, pour d'autres auteurs, la perte des propriétés est totalement irréversible : il y a formation d'une interphase faible à cause de l'hydratation et de la corrosion du substrat métallique <sup>121, 227, 321</sup>. Une situation intermédiaire apparaît aussi dans certaines études : la perte de propriétés mécaniques d'adhésion est partiellement réversible <sup>312</sup>.

## V-2.5. Augmentation de la durabilité

En comparant les propriétés d'adhésion d'un adhésif époxy en utilisant différentes natures de substrats, toutes choses égales par ailleurs, on constate que l'adsorption d'éléments chimiques (durcisseur) à la surface du substrat métallique peut, dans certains cas, entraîner une diminution de l'adhésion et de la durabilité <sup>55, 317</sup>, et pour d'autres cas, une augmentation de la durabilité en milieu agressif <sup>96</sup>.

Presque tous les polymères organiques sont perméables à l'eau et ont un coefficient de diffusion  $D$ . Les adhésifs époxy se situent dans la gamme inférieure des  $D$ . En pratique, ce paramètre est peu modifiable <sup>98</sup>. On peut éventuellement modifier l'énergie de surface de l'adhésif utilisé pour le rendre moins hydrophile, en le diminuant par des groupements fluorés <sup>313</sup>. En revanche, on peut empêcher l'eau de pénétrer dans les interfaces en recouvrant les bords des assemblages exposés à l'humidité par des vernis <sup>313</sup>. Cependant, ces vernis sont eux-mêmes à base de polymère, donc eux aussi sensibles à la diffusion d'eau. De plus, leur épaisseur est insuffisante pour bloquer la diffusion pour la durée de vie requise pour la plupart des assemblages <sup>98</sup>.

### V-2.5.1. Modification de la chimie surfacique du substrat métallique

De nombreuses études ont mis en évidence la fragilité de l'oxyde. La résistance de l'interface oxyde métallique/primaire déplace la rupture dans l'oxyde métallique si celui-ci est fragilisé <sup>320, 324</sup>. Cependant, l'oxyde peut être stabilisé par l'ajout de cRHome ou de phosphore à sa composition

<sup>229, 327</sup>. Notons que le traitement d'anodisation par acide phosphorique (PAA) est celui qui donne un des meilleurs renforcements des assemblages, notamment lorsque ceux-ci sont dans un environnement humide <sup>98</sup>. Le couplage acide nitrique/acide phosphorique permet une meilleure durabilité <sup>232</sup>.

### V-2.5.2. Traitement primaire

Une autre approche, très utilisée, est le renforcement des interfaces adhésif/substrat par traitement de surface des substrats et recouvrement par une couche de primaire organique ou organo-métallique. Les primaires fréquemment utilisés sont les primaires à base de silane, comme le  $\gamma$ -GPS. Il semble que la conservation des propriétés mécaniques des assemblages dont la surface a été traitée par un primaire soit possible grâce à la création de liaisons covalentes entre l'oxyde métallique et les couches organiques, alors que les assemblages non traités ne mettent en jeu quasiment que des liaisons de type secondaire beaucoup plus faibles <sup>98</sup>. Ainsi, pour les assemblages traités, une rapide estimation de l'énergie d'adhésion entre le silane et le substrat donne 1650 mJ/m<sup>2</sup> en prenant pour hypothèse que chaque liaison fait 250 kJ pour une surface de 25 Å<sup>2</sup>. Du point de vue énergétique, l'eau ne semble donc pas à même de rompre une telle liaison <sup>98</sup>. L'interface métal/primaire est renforcée. L'interface primaire/adhésif est elle aussi renforcée grâce aux liaisons covalentes formées entre les groupements chimiques de l'adhésif et du primaire, et grâce à l'interdiffusion de leurs chaînes organiques <sup>329</sup>.

Le primaire, en plus de créer des liaisons fortes, permet de combler les crevasses profondes des substrats, empêchant, lors de la réticulation de l'adhésif, la formation de microvides néfastes à la durabilité des assemblages structuraux en milieu humide <sup>171</sup>. La partie la plus faible devient alors le primaire dans son épaisseur (ou l'adhésif dans son épaisseur), ou encore l'oxyde métallique dans ses couches supérieures.

Certaines études ont montré que la rupture se fait de façon cohésive dans le primaire <sup>98</sup>. Il peut y avoir hydrolyse du réseau siloxane dans son épaisseur <sup>47</sup>. Cet effet est accentué par le pH acide du liquide. Cependant, il faut atteindre un pH très acide pour constater l'effet dégradant à long terme, comparé à la dégradation provoquée par un liquide à pH = 7 <sup>47</sup>. A pH > 7, le film de silane est stable.

La concentration de silane dans la solution de traitement joue un rôle important. Si la concentration permet une bonne réticulation, les films siloxane sont hydrophobes, car la présence de groupements protoniques (résidus de la non-réticulation) est minimale <sup>218</sup>. La plupart des études montrent que la concentration optimale pour augmenter la durabilité se situe autour de 1 % en masse en solution aqueuse, à pH = 5 <sup>330</sup>.

Le couplage de deux primaires augmente encore la durabilité des assemblages <sup>331</sup>. Sur le même



principe, un dépôt plasma mince aura une meilleure durabilité qu'un dépôt plus épais car les problèmes de cohésion de cette nouvelle couche seront évités<sup>332</sup>.

### V-2.5.3. Couplage pré-traitement + traitement de surface

Il est possible de coupler traitement (électro-)chimique et traitement primaire des substrats métalliques. Il faut alors optimiser les paramètres permettant d'arriver au meilleur mouillage de la surface par le primaire, avec la meilleure porosité de l'oxyde. L'optimisation de la microstructure de l'oxyde/composition de la solution primaire est alors très complexe<sup>98</sup>.

Un pré-traitement alternatif au traitement chimique est le sablage. En effet, sabler permet d'augmenter la surface de substrat en contact avec l'adhésif et permet de créer une couche d'oxyde plus réactive. L'impact sur la durabilité est évident : l'eau devra alors rompre plus de liaisons chimiques (quelques liaisons covalentes supplémentaires, et surtout beaucoup plus de liaisons secondaires) donc la dégradation de l'interface sera ralentie<sup>47</sup>. Ce procédé ne permet pas d'augmenter la force des liaisons, mais leur nombre. Certaines études tendent à montrer que ce type de traitement mécanique puis primaire donne la meilleure durabilité en milieu humide<sup>171</sup>. En effet, le sablage permet d'augmenter la surface de contact entre l'adhésif et le substrat. Le nombre de liaisons interfaciales augmente donc. Le traitement primaire permet en plus de « convertir » une partie de ces liaisons secondaires en liaisons covalentes beaucoup plus énergétiques.

## V-3. Bilan

La conséquence principale de la pénétration d'un solvant dans le polymère est une chute importante des propriétés mécaniques : la résistance (contrainte de cisaillement et contrainte en traction à la rupture) et les modules (d'élasticité et de cisaillement) diminuent. La plastification devient très importante. Cette perte de cohésion de la matière est d'abord due à la rupture des nombreuses liaisons secondaires intermacromoléculaires qui provoque la désolidarisation des chaînes entre elles. La contrainte nécessaire pour désenchevêtrer une chaîne macromoléculaire du réseau est alors considérablement réduite, il peut y avoir du gonflement. Certaines dégradations peuvent être réversibles, au moins partiellement, si le solvant est éliminé de la matrice, par séchage, par exemple.

En revanche, en cas de vieillissement prolongé, l'intégrité même des chaînes peut être atteinte. La coupure de chaînes macromoléculaires par le solvant implique une augmentation de la *masse effective* entre nœuds de réticulation. Là encore, la cohésion de la matière est réduite. Cette

dégradation physique est irréversible. En outre, des parties entières de chaînes peuvent être coupées et lessivées par le solvant. Il peut alors se créer des microporosités, des fissures, des cloques, ce qui diminue dramatiquement les propriétés mécaniques de la matrice.

La fonction principale de ces polymères époxydiques dans un assemblage structural est une fonction d'adhésion. La dégradation subie par le polymère au cours du vieillissement dans son milieu d'utilisation va participer à la diminution de la qualité d'adhésion de l'assemblage structural dans lequel il est la pièce maîtresse. Des modèles mathématiques ont été élaborés afin de permettre de prévoir la cinétique de diffusion du solvant au sein de la matrice. Ces modèles prédictifs pourront servir à des modèles plus généraux interprétant par exemple le vieillissement d'une structure collée.

Dans cette revue bibliographique, nous nous sommes aussi intéressés au vieillissement en milieu humide d'assemblages structuraux. En général, la partie d'un assemblage structural la plus sensible à l'eau est l'adhésif polymère. L'absorption d'eau dans un polymère époxydique a deux causes principales liées l'une à l'autre, et dont le rôle de chacune est plus ou moins important suivant le système étudié. Il y a une cause « thermodynamique » : les molécules d'eau s'infiltrent dans les espaces laissés libres par la matière, il s'agit des volumes libres. Parallèlement, il y a une interaction chimique entre le solvant et la matrice. En effet, l'affinité des groupements chimiques du polymère pour les solvants polaires provoque la diffusion des molécules d'eau au sein de la matrice. Cette diffusion est contrôlée par un ensemble de paramètres. A l'extérieur de la matrice, une augmentation du taux d'humidité (RH) et de la température entraîne une augmentation de la vitesse de diffusion. Une augmentation des groupements polaires, un excès de durcisseur, un degré de réticulation faible contribuent à augmenter la quantité d'eau potentiellement absorbable. Ainsi, nous avons vu que l'analyse de la dégradation d'un assemblage en milieu humide la plus simple, vérifiée dans bon nombre d'études, passe par l'étude de la dégradation de l'adhésif massique. Cette approche s'applique donc aux assemblages dont le faciès de rupture est cohésif dans l'adhésif. Ce n'est vrai que lorsque les interfaces sont fortes. En pratique, la plupart du temps, ceci est valable pour un assemblage dont les surfaces ont subi un traitement, comme par exemple, une enduction d'un primaire. La prédiction de la diminution des propriétés de l'assemblage lors du vieillissement se fera par la connaissance de la diminution des propriétés de l'adhésif massique. Cependant, de nombreuses études montrent un aspect de la rupture différent. En effet, la diminution des propriétés mécaniques d'un assemblage vieilli en milieu humide est plus importante sans traitement de surface adapté : la chute est de l'ordre de 34 % avec traitement et 46 % sans traitement<sup>312</sup>. La dégradation agit donc aussi sur la limite entre matériaux, à l'endroit de leur liaison. De nombreux auteurs rapportent en effet une action de l'eau sur l'oxyde métallique, affaiblissant la zone d'accroche du polymère sur le substrat.

Globalement, la description du vieillissement et de la dégradation d'un assemblage collé en milieu humide fait autant intervenir la connaissance du comportement des matériaux massiques constitutifs de l'assemblage que des phénomènes chimiques, électrochimiques, thermomécaniques, qui peuvent se dérouler aux interfaces, en interaction avec le milieu endommageant.

## Chapitre VI

# Méthodes d'étude du vieillissement

Dans ce chapitre, nous présenterons les techniques expérimentales et les méthodes mises en œuvre afin de déterminer les propriétés (thermo)mécaniques et physico-chimiques des matériaux massiques et des assemblages collés au cours de vieillissement accéléré en immersion ou en milieu humide. Les résultats sont présentés dans les chapitres suivants.

## VI-1. Vieillissement des matériaux massiques

### VI-1.1. Vieillissement de l'aluminium

#### VI-1.1. Evolution de la chimie de surface

Un coupon d'aluminium a été sablé et vieilli 3 mois dans l'eau distillée, maintenue à 35°C ( $\pm 1^\circ\text{C}$  : fluctuations constatées) par un bain-marie Memmert type WB 45 (Memmert GmbH, D-91126 Schwabach, Deutschland). Comme dans le Chapitre II pour les surfaces intactes, la surface vieillie a été analysée aux RX. Les cartographies des éléments en surface permettent de détecter l'évolution de la quantité relative des éléments chimiques qui composent cette surface. Des mécanismes de dégradation peuvent ainsi être mis en évidence.

#### VI-1.2. Gravimétrie

Un changement important de la nature chimique de la surface de l'aluminium peut éventuellement entraîner une variation de la masse de l'échantillon. Des échantillons d'alliage 7010, de dimensions 20 x 10 x 1 mm<sup>3</sup> environ, ont été vieillis dans l'eau distillée maintenue à température par bain-marie et régulièrement pesés sur une balance METTLER AT250 après un séchage en surface avec un chiffon doux. La cinétique d'absorption d'eau est représentée selon l'approche classique<sup>298</sup> :

$$\frac{m_{\text{eau}}(t) - m_{\text{eau}}(0)}{m_{\text{eau}}(\infty) - m_{\text{eau}}(0)} = f\left(\frac{\sqrt{t}}{e}\right) \quad (\text{VI-1})$$

avec  $e$  l'épaisseur de l'échantillon,  $t$  le temps de vieillissement.

## VI-1.2. Vieillissement du matériau composite

### VI-1.2.1. Gravimétrie

Afin de connaître la cinétique d'absorption d'eau du matériau composite, des échantillons de dimensions 30 x 15 x 4 mm<sup>3</sup> environ ont été immergés dans l'eau maintenue à 35°C ou 60°C par bain-marie ou placés dans une étuve régulée à 45°C ( $\pm 1^\circ\text{C}$  : fluctuations constatées) – 75 % d'Humidité Relative (RH) ( $\pm 3\%$  : fluctuations constatées). L'atmosphère humide saturée à 75 % à 45°C est contrôlée par une solution saline de chlorure de sodium (NaCl) (1 kg pour 1,75 L d'eau distillée).

Ces échantillons ont été régulièrement pesés après un rapide séchage en surface avec un chiffon doux. La cinétique d'absorption d'eau est représentée par :

$$\frac{\Delta M_t}{\Delta M_{\text{inf}}} = \frac{m_{\text{eau}}(t) - m_{\text{eau}}(0)}{m_{\text{eau}}(\infty) - m_{\text{eau}}(0)} = f\left(\frac{\sqrt{t}}{\beta \cdot e}\right) \quad (\text{VI-2})$$

avec  $e$  l'épaisseur de l'échantillon,  $t$  le temps de vieillissement, où  $\beta = 1 + e/L + e/l$  est le facteur de correction (valable pour les premiers temps de diffusion) tenant compte des effets de bords et de l'épaisseur,  $l$  la largeur de l'échantillon et  $L$  la longueur<sup>299</sup>. En appliquant cette correction aux temps de diffusion relativement courts (partie linéaire de la courbe de l'absorption relative en fonction de la racine du temps), l'absorption d'eau des échantillons de dimensions voisines mais différentes pourront être comparés.

### VI-1.2.2. Evolution des propriétés mécaniques

Afin de contrôler l'évolution de la principale caractéristique mécanique qui nous intéresse dans cette étude, à savoir le module d'Young  $E$ , des éprouvettes de la dimension des substrats utilisés pour les assemblages de clivage ont été immergées dans l'eau pendant 6 semaines à 35°C. Des tests de traction simple à vitesse de déformation imposée à  $v = 1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  (vitesse lente, comme l'est la sollicitation en clivage) ont été pratiqués sur une machine Instron. L'arrimage des éprouvettes sur les traverses s'est fait par mors auto-bloquants. Le système d'acquisition est identique à celui pour les tests de tractions sur l'adhésif (cf. Chapitre II). L'incertitude estimée par la dispersion des résultats est de  $\pm 200 \text{ MPa}$ .

## VI-1.3. Caractérisation de l'adhésif massique

### VI-1.3.1. Gravimétrie, volumétrie

Les mesures gravimétriques permettent de suivre la cinétique d'absorption d'eau par la prise de

masse de l'échantillon. Le vieillissement sous atmosphère humide contrôlée est la situation qui se rapproche le plus des conditions réelles de stockage des assemblages structuraux. En pratique, le contrôle du taux d'humidité est très difficile, notamment à cause de la condensation locale qui peut avoir lieu sur l'échantillon. Nous avons donc choisi de faire principalement du vieillissement accéléré en immersion dans l'eau distillée, ce qui permet d'avoir des conditions connues et reproductibles. L'ensemble des tests présentés ci-dessous ont été faits sur des échantillons de dimension environ égales à  $20 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$  préparés suivant les conditions énoncées dans le Chapitre II.

Les échantillons ont été immergés dans de l'eau distillée maintenue à  $2^\circ\text{C}$  ( $\pm 1^\circ\text{C}$  : fluctuations constatées) dans un réfrigérateur,  $19^\circ\text{C}$  dans une salle climatisée ( $\pm 2^\circ\text{C}$  : fluctuations constatées),  $35^\circ\text{C}$ ,  $45^\circ\text{C}$  et  $60^\circ\text{C}$  par des bains-marie régulés à  $\pm 1^\circ\text{C}$ , et  $90^\circ\text{C}$  ( $\pm 2^\circ\text{C}$  : fluctuations constatées) par un chauffe-ballon. Pour estimer l'importance de l'amplification des dégradations dues à l'immersion (comparée à une atmosphère humide), quelques échantillons ont été vieillis à  $45^\circ\text{C}$  en atmosphère contrôlée à 75 % RH. Des échantillons immergés à  $45^\circ\text{C}$  et  $60^\circ\text{C}$  ont été séchés. Le séchage a été fait dans une étuve à 20 % RH à la même température que le vieillissement en immersion <sup>222</sup>. Des mesures gravimétriques similaires ont été faites sur de l'adhésif réticulé 70 heures à  $65^\circ\text{C}$  et vieilli à  $19^\circ\text{C}$ ,  $35^\circ\text{C}$ ,  $45^\circ\text{C}$  et  $60^\circ\text{C}$  afin de déterminer l'influence de la température de cuisson de l'adhésif sur son absorption d'eau.

Les mesures dimensionnelles ont été faites avec un micromètre MITUTOYO (Mitutoyo Corp., 20-1 Sakado 1-chome, Takatsu-ku, Kawasaki, Kanagawa, 213 Japan) de type Digimatic Micrometer (précision constructeur  $\Delta l = \pm 2 \mu\text{m}$ , pression maximale de serrage  $\approx 0,1 \text{ MPa}$ ) afin de suivre la cinétique de gonflement parallèlement à la prise de masse <sup>222</sup> pour des températures d'immersion de  $35^\circ\text{C}$ ,  $45^\circ\text{C}$  et  $60^\circ\text{C}$ . La variation de volume a été représentée en fonction de la même abscisse que la prise de masse relative. Aux temps longs d'immersion, la mesure du volume a été vérifiée par une mesure de la masse volumique grâce à un pycnomètre adapté sur la balance METTLER (montage ME-210250). L'ensemble de ces mesures a été représentée en fonction de la racine du temps de vieillissement et normalisée pour la géométrie (Eq. (VI-2)).

Par ailleurs, en vue d'expériences de RMN du deutérium ( $\text{D}_2\text{O}$ ), des échantillons ont été immergés dans de l'eau deutérée ( $\text{D}_2\text{O}$ ) maintenu à température en étuve à  $35^\circ\text{C}$  et  $60^\circ\text{C}$  ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ) pendant des durées variables <sup>257</sup>. La cinétique d'absorption de  $\text{D}_2\text{O}$  dans le polymère a été comparée par gravimétrie à celle de l'absorption d'eau. Le tube d'analyse de l'appareil RMN a environ 3 mm de diamètre pour 20 mm de long. Nous avons donc préparé des échantillons de polymère de dimension  $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$  qui ont été coupés en deux juste avant insertion dans le tube.

### VI-1.3.2. Vieillissement physico-chimique

#### *Evolution de la $T_g$*

La  $T_g$  du polymère saturée en eau a été mesurée par mDSC avec les mêmes paramètres que pour le test du polymère non vieilli. L'évolution de la  $T_g$  en vieillissement dans l'eau à 19°C, 35°C et 60°C a été mesurée par pendule de torsion. Une première série d'échantillons a été testée immédiatement après avoir été sortie de l'eau. Une deuxième série a été testée après une longue période de séchage, dont les conditions ont été précisées précédemment (40°C - 20 % RH, cf. Chapitre II). Les dimensions des échantillons et les paramètres de réglage du pendule sont identiques à ceux du test d'échantillons non vieillis. Tous les échantillons ont été pesés avant et après immersion, et une troisième fois après séchage pour la deuxième série, afin de connaître leur position exacte dans la cinétique d'absorption et de désorption d'eau. La  $T_g$  est représentée en fonction de la racine du temps de vieillissement et normalisée pour la géométrie (Eq. (VI-2)).

#### *Evolution de la réponse Infrarouge*

Des films d'adhésif d'épaisseur comprise entre 50 et 100  $\mu\text{m}$  ont été immergés à 35 et 60°C dans l'eau distillée pendant des durées variables. Un spectre IR a été fait avant immersion, un autre immédiatement après la sortie de l'eau et un troisième après un long séchage (40°C - 20 % RH).

#### *Evolution de la réponse en RMN <sup>257</sup>*

Afin d'étudier les interactions chimiques eau/polymère, des échantillons de polymère ont été immergés dans de l'eau lourde ( $\text{D}_2\text{O}$ , 20  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) pendant des durées variables et à deux températures.  $^2\text{H}$  est un noyau dont le spin est 1 et a un moment quadripolaire  $eQ = 2,77 \times 10^{-3}$  barns. Dans le cas du  $\text{D}_2\text{O}$  dans une matrice, avec des réorientations rapides, on a l'équation suivante :

$$\frac{1}{t_1} = \frac{1}{t_2} = K \cdot \left[ \frac{eQ \cdot eq}{2 \cdot \pi \cdot h} \right]^2 \cdot \tau_c \quad (\text{VI-3})$$

avec  $t_1$  le temps de relaxation de « spin-lattice »,  $t_2$  le temps de relaxation spin-spin,  $\tau_c$  le temps de corrélation de réorientation,  $eQ$  le moment électrique quadripolaire,  $eq$  le gradient de champs électrique du noyau,  $K$  une constante et  $h$  la constante de Planck. Le temps  $T_2$  est déterminé par la décroissance de l'induction libre. Ainsi, un  $T_2$  long correspond à un temps de corrélation de réorientation court et une réorientation rapide des molécules. C'est ce qui est observé par exemple pour de l'eau lourde pure dans laquelle il n'y a pas de restriction de mobilité des

molécules. Le pic de résonance est donc étroit (env. 200 Hz pour l'eau lourde libre, à comparer à 7 kHz pour l'eau lourde liée <sup>257</sup>). Si les mouvements de rotation libre des molécules sont gênés, par exemple par un espace limité, le pic de résonance est élargi <sup>257</sup>.

Les spectres des échantillons vieillis en immersion dans le D<sub>2</sub>O ont été réalisés à l'aide d'un appareil Bruker 300 MHz (équipements du laboratoire LRP CNRS, 94320 Thiais, France) à 25°C dans des tubes RMN conventionnels. Les acquisitions ont été faites pendant 400 scans, avec un délai de 12 μs pour éliminer les problèmes de perturbation des lignes de base. Des expériences complémentaires ont été réalisées sur un Bruker 400 MHz (équipements du laboratoire UPCM INRA, 44000 Nantes, France).

Les spectres obtenus sont décomposés en deux pics : un pic large correspondant au D<sub>2</sub>O à forte interaction avec la matrice, et un pic étroit correspondant au D<sub>2</sub>O interagissant faiblement avec la matrice (Fig. VI-1). Le nombre (intensité, en unités arbitraires) de chaque réponse des noyaux déphasée de  $(\omega - \omega_0)$  par rapport à une fréquence de référence,  $\omega_0$ , propre à l'eau lourde est représenté en fonction du déphasage relatif  $(\omega - \omega_0) / \omega_0$  (relié au ppm). Il s'agit en pratique d'un comptage statistique du nombre de chaque réponse différente des interactions D<sub>2</sub>O-polymère à une sollicitation électromagnétique.

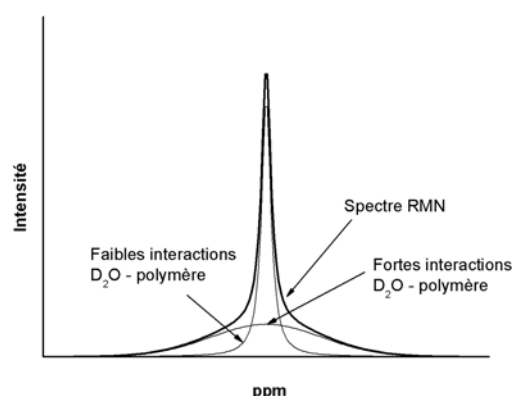


Figure VI-1. Principe de la décomposition des spectres RMN.

### VI-1.3.3. Evolution des propriétés mécaniques et thermo-mécaniques

#### *Test de traction*

Afin de connaître l'évolution au cours du vieillissement du module d'Young de l'adhésif  $E$ , de sa contrainte élastique limite  $\sigma_{élastique}$ , de sa contrainte maximale à la rupture  $\sigma_{rupture}$  ainsi que les allongements élastique limite et à la rupture  $\epsilon_{élastique}$  et  $\epsilon_{rupture}$ , des tests de traction ont été pratiqués sur des éprouvettes-haltères (décrites dans le Chapitre II) immergées dans l'eau distillée à 35°C et 60°C dont certaines ont été séchées (40°C - 20 % RH) après des durées variables de



vieillissement. Quelques autres ont été vieilles dans le milieu à 45°C – 75 % RH. Toutes les éprouvettes ont été pesées avant et après immersion, et après séchage pour celles concernées, afin de connaître leur position exacte dans la cinétique d'absorption d'eau. Les conditions du test ont été identiques à celles du test des éprouvettes non vieilles. Les propriétés mentionnées ci-dessus ont été représentées en fonction de la racine du temps de vieillissement et normalisée pour la géométrie (Eq. (VI-2)). L'incertitude sur les résultats moyens est de l'ordre de 10 % de la valeur (estimée par dispersion des mesures).

#### *Test de torsion dynamique*

Le module de cisaillement  $\Sigma$  de l'adhésif pour différentes températures a été mesuré simultanément à la  $T_g$  sur le pendule de torsion. Nous avons déterminé l'évolution de  $\Sigma$  pour une première série d'échantillons immergés et immédiatement testés et pour une seconde série qui a été séchée avant test<sup>289</sup>. Cette évolution a été représentée en fonction de la racine du temps de vieillissement et normalisée pour la géométrie (Eq. (VI-2)).

## **VI-2. Vieillissement des assemblages collés**

### **VI-2.1. Remarques préliminaires**

Compte tenu de la cinétique d'absorption d'eau, le meilleur compromis entre l'accélération du phénomène de vieillissement et les conditions réelles de vieillissement pour les collages destinés aux tests mécaniques a été trouvé pour un milieu de vieillissement en immersion à 35°C dans l'eau distillée. Comme nous le verrons dans les Chapitres VII et VIII, certaines équivalences ponctuelles entre vieillissement en milieu humide et vieillissement en immersion ont pu être faites.

Nous souhaitons mettre en œuvre le traitement de surface de l'aluminium le plus simple possible afin de déterminer des mécanismes élémentaires de dégradation et de poser les bases du modèle de cinétique de vieillissement. En pratique, il s'agit du sablage. Or, nous avons vu que seul le diamètre de sablage 700  $\mu\text{m}$  permet d'obtenir des propriétés en cisaillement cohérentes avec le cahier des charges de l'industriel ( $\tau_{rupture} \geq 15 \text{ MPa}$ ). La modélisation élémentaire des dégradations en vieillissement humide se fera donc sur des assemblages dont l'aluminium a été sablé par du corindon blanc  $\varnothing 700 \mu\text{m}$ . Ainsi, nous nous intéresserons surtout aux assemblages ayant subi ce traitement. Les essais sur les assemblages dont l'aluminium a uniquement été sablé 300  $\mu\text{m}$  ont été fait à titre de comparaison.

Nous avons aussi dû choisir le diamètre de sablage du pré-traitement mécanique avant le traitement silane. La première section nous a montré qu'à l'état initial, un sablage 300  $\mu\text{m}$  (couplé au primaire silane) suffit à obtenir la résistance maximale de l'interface. Par ailleurs, comme les résultats le montreront, la durabilité en milieu humide des assemblages sablés 300  $\mu\text{m}$  semble légèrement meilleure que celle des assemblages sablés 700  $\mu\text{m}$ . Nous avons donc décidé d'étudier la durabilité du couple sablage 300  $\mu\text{m}$ /traitement silane puisqu'il doit, en théorie, combiner les performances maximales à l'état initial grâce au traitement primaire et la meilleure durabilité du pré-traitement mécanique. Les performances en vieillissement des assemblages ayant subi ce traitement ont été comparées à celles des assemblages n'ayant subi qu'un traitement mécanique.

### VI-2.2. Gravimétrie

Des assemblages tri-couches ont été fabriqués pour déterminer leur cinétique globale d'absorption d'eau afin de la confronter avec les modèles établis pour les matériaux massiques. Pour alléger le système et éviter le masquage de la cinétique d'absorption du polymère (dont la quantité dans l'assemblage est, en proportion, relativement faible) par celle du composite (dont la quantité dans l'assemblage est, en proportion, relativement importante), l'épaisseur de ce dernier a été réduite à 1 mm, celle de l'aluminium à 1 mm également et celle de l'adhésif a été augmentée à 600  $\mu\text{m}$  (au lieu de 200  $\mu\text{m}$ ). La surface des assemblages est d'environ 10 x 8 mm<sup>2</sup>. Afin d'étudier précisément l'action du silane sur la diffusion d'eau, l'aluminium de certains de ces assemblages a seulement été sablé 300  $\mu\text{m}$  et celui de certains autres a été sablé et traité par la solution silane. Les assemblages dont l'aluminium a été uniquement sablé ont été vieillis en immersion dans l'eau à 35°C. Les assemblages dont l'aluminium a été sablé et traité silane ont été vieillis en immersion à 35°C et à 45°C - 75 % RH.

### VI-2.3. Volumétrie

Toujours pour identifier précisément l'action du primaire sur l'interface, des coupons d'aluminium sablé 300  $\mu\text{m}$ , et traité silane pour certains, de dimensions 20 x 10 x 1 mm<sup>3</sup> ont été enduits d'un film de colle de 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Après réticulation, les bi-couches ont été immergés dans l'eau à 35°C. Le gonflement de la colle a été estimé par différence entre l'épaisseur du bi-couche vieilli et celle du bi-couche sec.

## VI-2.4. Evolution des propriétés mécaniques

### VI-2.4.1. Test de torsion/cisaillement

L'évolution de la contrainte de cisaillement à la rupture d'assemblages cylindre/plaque dont l'aluminium a été sablé par du corindon  $\varnothing 300 \mu\text{m}$  ou  $\varnothing 700 \mu\text{m}$  a été estimée pour une immersion à  $35^\circ\text{C}$  dans l'eau distillée. Les mêmes tests ont été pratiqués sur des assemblages avec un sablage  $300 \mu\text{m}$  et un traitement primaire de l'aluminium (cf. § VI-2.1.). Certains de ces assemblages ont été vieillis à  $45^\circ\text{C} - 75\% \text{ RH}$ . L'influence du séchage sur la réversibilité des propriétés des assemblages dont l'aluminium a été sablé  $700 \mu\text{m}$  a été évaluée pour des durées variables de vieillissement dans l'eau à  $35^\circ\text{C}$ . L'évolution des propriétés a été représentée en fonction du temps de vieillissement exprimé en jours.

### VI-2.4.2. Test de traction

L'évolution au cours du vieillissement du faciès de rupture des assemblages cylindre/plaque (aluminium sablé  $700 \mu\text{m}$ ) soumis à une sollicitation en traction permet de visualiser facilement un phénomène de rupture dû à la diffusion d'eau dans l'assemblage. Les assemblages ont été vieillis en immersion à  $35^\circ\text{C}$

### VI-2.4.3. Test de clivage

L'énergie d'adhésion  $G_0$  a été estimée par le test de clivage pour les éprouvettes et les conditions de vieillissement suivantes :

- assemblages simples aluminium sablé  $300 \mu\text{m}$ /adhésif/composite.
- assemblages simples aluminium sablé  $700 \mu\text{m}$ /adhésif/composite.. Les dimensions des assemblages et la mise en oeuvre sont identiques à celles données dans le Chapitre II ( $150 \times 25 \text{ mm}^2$ , épaisseur d'aluminium =  $5 \text{ mm}$ , épaisseur de composite =  $4 \text{ mm}$  et épaisseur de colle =  $200 \mu\text{m}$ ). L'épaisseur de coin  $\delta$  est de  $600 \mu\text{m}$ . Ce type d'assemblage a été vieilli dans l'eau à  $19^\circ\text{C}$  et  $35^\circ\text{C}$ . Quelques éprouvettes vieilles à des durées variables ont été séchées avant le test de clivage afin d'évaluer le degré de réversibilité des dégradations.
- assemblages de mêmes dimensions mais avec pré-traitement sablage  $300 \mu\text{m}$  et traitement silane. L'épaisseur de coin  $\delta$  est de  $600 \mu\text{m}$ . Ces assemblages ont été vieillis dans l'eau à  $35^\circ\text{C}$  et à  $45^\circ\text{C} - 75\% \text{ RH}$ .
- assemblages avec des substrats de dimensions identiques mais une épaisseur de joint colle de  $600 \mu\text{m}$  (au lieu de  $200 \mu\text{m}$ ). L'aluminium a été sablé  $700 \mu\text{m}$  ou bien a subi le pré-traitement chimique d'anodisation et d'enduction de peinture primaire utilisé actuellement

par la Snecma (les substrats ont été fournis avec le traitement complet réalisé). L'épaisseur du coin  $\delta$  est de 2 mm. Ces assemblages ont été vieillis dans l'eau 35°C.



## Chapitre VII

# Vieillissement des matériaux en milieu humide

Dans cette section, nous avons regroupé les résultats des expériences qui ont permis de cerner le phénomène de vieillissement des matériaux massiques en milieu humide. Les valeurs obtenues sont le résultat d'un vieillissement accéléré. Le milieu de vieillissement à température contrôlée est soit de l'eau distillée, soit une atmosphère saturée à un certain pourcentage de vapeur d'eau. Dans un premier temps, nous exposerons les résultats indépendamment les uns des autres, puis ils seront discutés dans un paragraphe spécifique en raison de la complexité de leur imbrication.

## VII-1. Vieillissement de l'alliage aluminium

Pour les durées de vieillissement étudiées, l'immersion n'influence pas le substrat métallique dans son volume. Les seuls changements constatés sont des changements en surface.

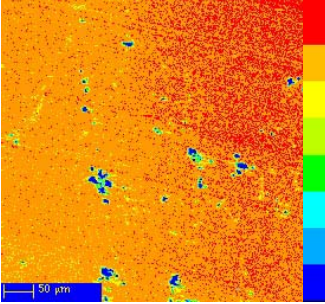
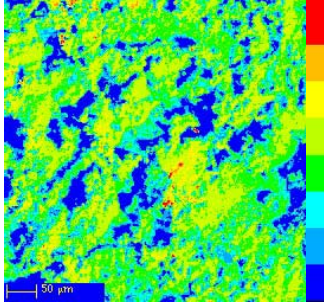
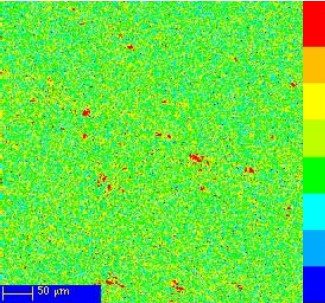
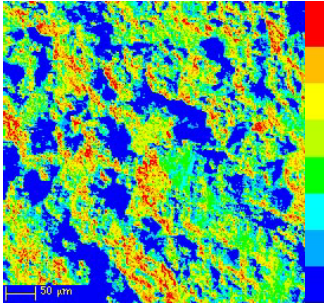
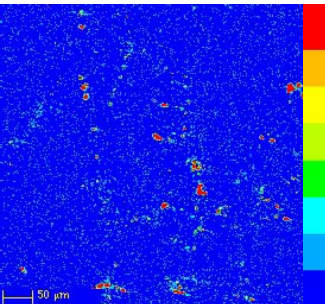
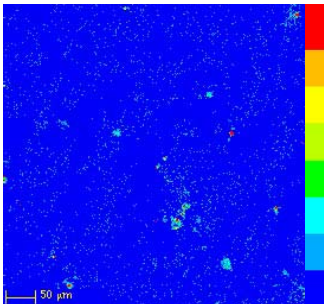
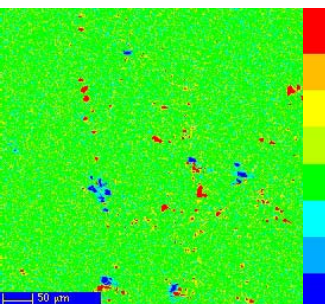
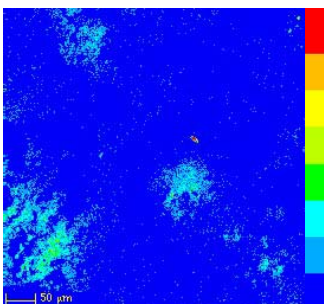
### VII-1.1. Composition chimique de la surface vieillie en immersion

Les résultats de la cartographie d'une surface d'aluminium immergée à 35°C plusieurs mois dans l'eau distillée sont présentés au Tableau VII-1. On remarque que la répartition à la surface en élément aluminium (Al) et en élément oxygène (O) est beaucoup moins homogène après le vieillissement. On peut supposer qu'il se produit une réaction d'oxydation importante de la surface<sup>331</sup>. En outre, les inclusions de l'élément Si sont moins visibles. Ces inclusions ont pu s'oxyder comme se sont oxydés les éléments Al de surface. Les inclusions de l'élément magnésium (Mg) en surface semblent quant à elles avoir complètement disparu. Il est possible que ces inclusions aient été dissoutes dans l'eau.

### VII-1.2. Adsorption/Absorption

Un tel changement de composition chimique de la surface, pour un échantillon avec un grand rapport surface / volume pourrait éventuellement se manifester par une variation de sa masse en raison d'adsorption d'éléments chimiques.

Tableau VII-1. Comparaison d'une surface d'aluminium non vieilli et vieilli dans l'eau.

Élément dosé	Avant vieillissement dans l'eau	Après vieillissement dans l'eau
	4156	2200
<i>Echelle</i> 100 $\mu\text{m}$		
Al		
	0	0
O		
	25	1100
	0	0
Si		
	50	50
	0	0
Mg		
	200	50
	0	0

La Figure VII-1 présente la prise de masse relative d'un échantillon d'aluminium (de dimension similaires aux dimensions du substrat utilisé pour la gravimétrie des tri-couches), placé en immersion à 35°C en fonction de la racine du temps de vieillissement. Après un certain temps d'immersion ( $\approx 750 \text{ s}^{0,5}$ ), la masse de l'échantillon commence à augmenter de façon significative. Ce délai correspond au délai qu'il y a entre le début de l'immersion et le moment où l'on constate un début de changement de couleur de la surface de l'aluminium. Les réactions chimiques entre l'oxyde d'aluminium de surface et l'eau, telles la corrosion ou l'hydratation (cf. Chapitre V), provoquent la liaison d'une quantité de molécules ou d'atomes provenant du milieu de vieillissement assez importante pour être détectée.

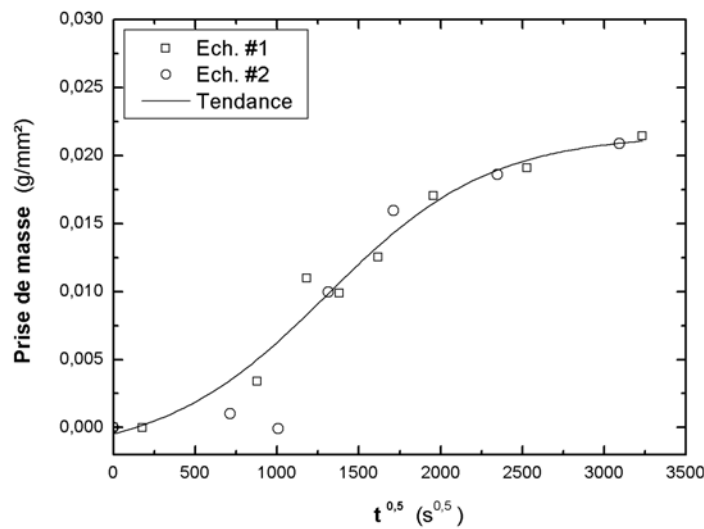


Figure VII-1. Prise de masse relative en immersion de l'aluminium.

## VII-2. Vieillessement du matériau composite

Des tests de vérification ont été menés sur le vieillissement du matériau composite en milieu humide. Le comportement en traction après un temps relativement long de vieillissement en immersion du composite a été mesuré.

### VII-2.1. Module d'Young du composite vieilli

Des éprouvettes rectangulaires de composite ont été vieilli pendant 6 semaines à 35°C dans l'eau. En première approximation, le module d'Young  $E$  après ce vieillissement est obtenu en calculant la pente à l'origine de la courbe contrainte-déformation d'un test de traction simple. Ce calcul donne un  $E$  « apparent » égal à 3,5 GPa. Comparée au module donné <sup>204</sup> pour le matériau sec (17 GPa), cette valeur semble faible mais ne représente qu'une diminution de 35 % par rapport au module du matériau sec calculé dans les mêmes conditions expérimentales (5,5 GPa).



On considèrera en première approximation que les propriétés mécaniques du composite en immersion chutent relativement peu en comparaison de la chute des propriétés mécaniques de l'adhésif en immersion (divisées par 20, cf. paragraphes suivants). Pour les calculs nécessitant une valeur de  $E$ , nous prendrons la valeur standard Snecma (17GPa).

Tableau VII-2. Modules d'Young moyens avant et après vieillissement du composite.

Etat	$E$ (MPa)	$v$ traction (mm.min <sup>-1</sup> )
Initial <sup>201</sup>	17 000	10
Initial (Exp.)	5 500	1
Vieilli 6 semaines 35°C eau dist.	3 500	1

### VII-2.2. Cinétique d'absorption d'eau du composite

Des échantillons parallélépipédiques ont été placés en immersion dans l'eau à 35°C et à 45°C - 75 % RH. On constate que la cinétique d'absorption aux temps courts ( $t < 400$  s<sup>0,5</sup>/mm environ) est très similaire pour les deux milieux (Fig. VII-2).

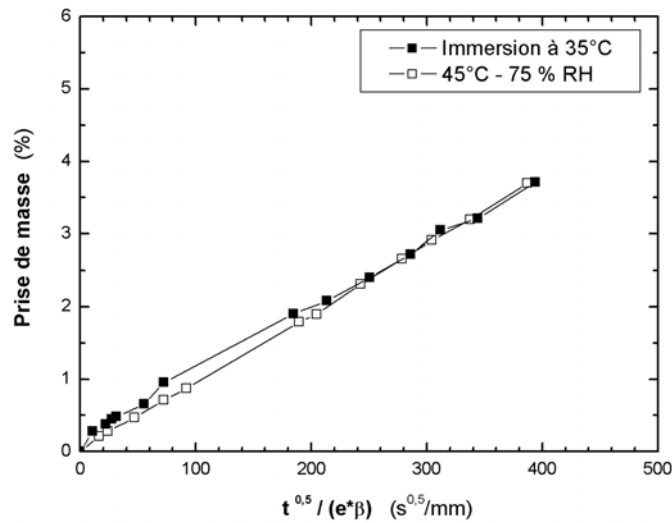


Figure VII-2. Influence du milieu de vieillissement sur l'absorption d'eau du composite.

La cinétique d'absorption d'eau dans le composite semble suivre une loi de type fickien <sup>298</sup> (Fig. VII-3). Le coefficient de diffusion  $D_{composite}(35^{\circ}C - immersion)$  est estimé à environ  $7,5 \cdot 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s. En raison de l'équivalence apparente de la cinétique de diffusion d'eau dans le composite pour les deux milieux étudiés, on pourra prendre dans les calculs ultérieurs  $D_{composite}(immersion 35^{\circ}C) = D_{composite}(45^{\circ}C - 75 \% RH)$ .

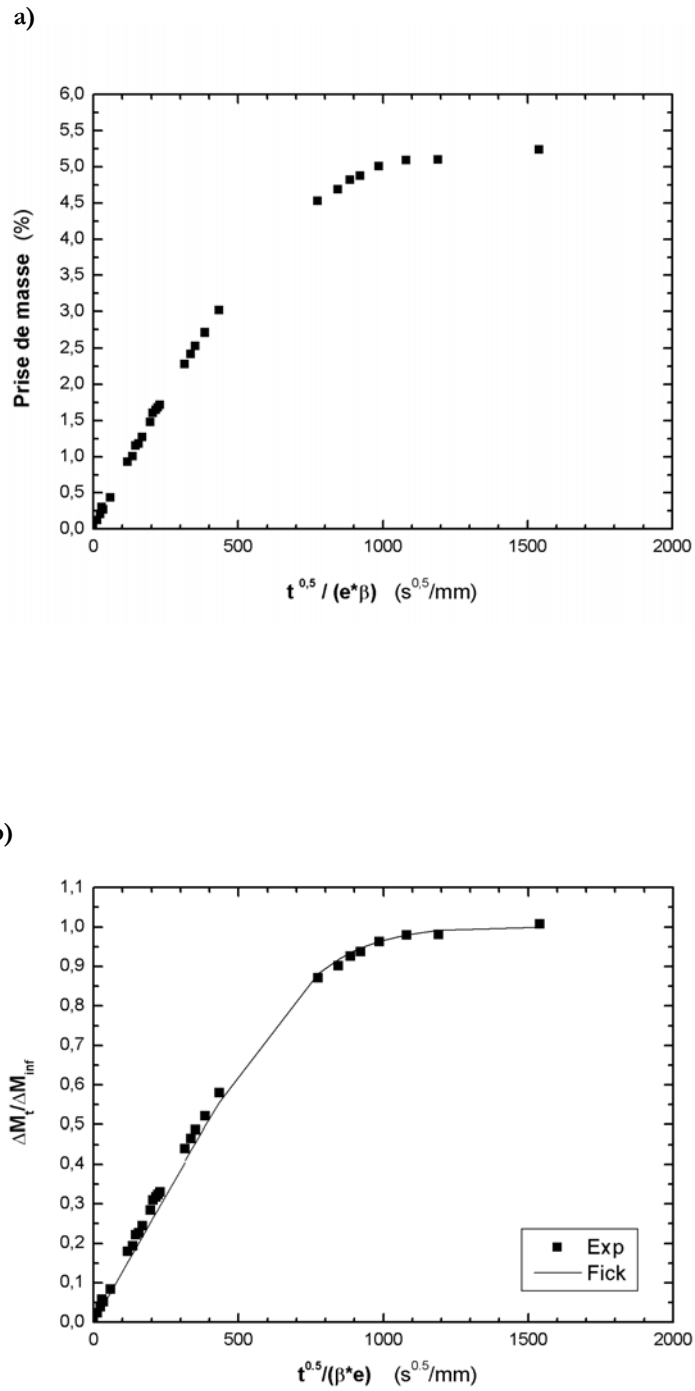


Figure VII-3. Cinétique d'absorption d'eau du composite à 35°C en immersion

a) Prise de masse en % , b) modélisation par la loi de Fick.

## VII-3. Vieillessement de l'adhésif

### VII-3.1. Gravimétrie

#### VII-3.1.1. Influence de la température sur la cinétique d'absorption d'eau

La Figure VII-4 regroupe les mesures de gravimétrie effectuées sur l'adhésif en immersion à différentes températures. Notons que, pour simplifier, nous parlerons, dans les paragraphes sur le vieillissement du polymère, du « temps de vieillissement » au lieu de la « racine carrée du temps corrigé par l'épaisseur et le facteur de forme de l'éprouvette ».

Les échantillons en immersion à 35°C, 45°C, 60°C et 90°C semblent atteindre le même plateau de saturation d'environ 9 à 10 % (en masse) d'eau dans le polymère. Les échantillons en immersion à 2°C et 19°C ne semblent pas arrivés à saturation mais tendent vraisemblablement vers un plateau similaire à celui des échantillons immergés à 35, 45, 60 et 90°C.

Par ailleurs, les cinétiques d'absorption aux temps courts ( $t < 500 \text{ s}^{0,5}/\text{mm}$ ) à 35°C et 45°C sont très proches. Pour les échantillons à 60°C, la quantité d'eau absorbée semble augmenter légèrement après un plateau de saturation très long à 10 %. La cinétique d'absorption à 90°C montre quant à elle une reprise en eau très rapide après ce plateau de saturation ( $t < 1000 \text{ s}^{0,5}/\text{mm}$ ).

Il semble donc que, quelle que soit la température d'immersion de l'adhésif, la quantité d'eau absorbée atteint un plateau d'équilibre compris entre 9 et 10 %. Seule la vitesse à laquelle ce plateau est atteint dépend de la température d'immersion. Plus la température est élevée, plus le plateau d'absorption est atteint rapidement. L'absorption d'eau semble donc bien être un processus thermiquement activé<sup>298, 299, 303</sup>. En outre, il semble que la durée du plateau avant la reprise d'absorption aux temps longs ( $t \geq 1000 \text{ s}^{0,5}/\text{mm}$ ) dépende aussi de la température : plus la température est élevée, plus le plateau est court (cf. cinétique à 60 et 90°C ; plages de temps des mesures trop courtes pour les températures inférieures à 60°C). La reprise d'absorption aux températures les plus élevées sera discutée dans le §VII-3.5 .

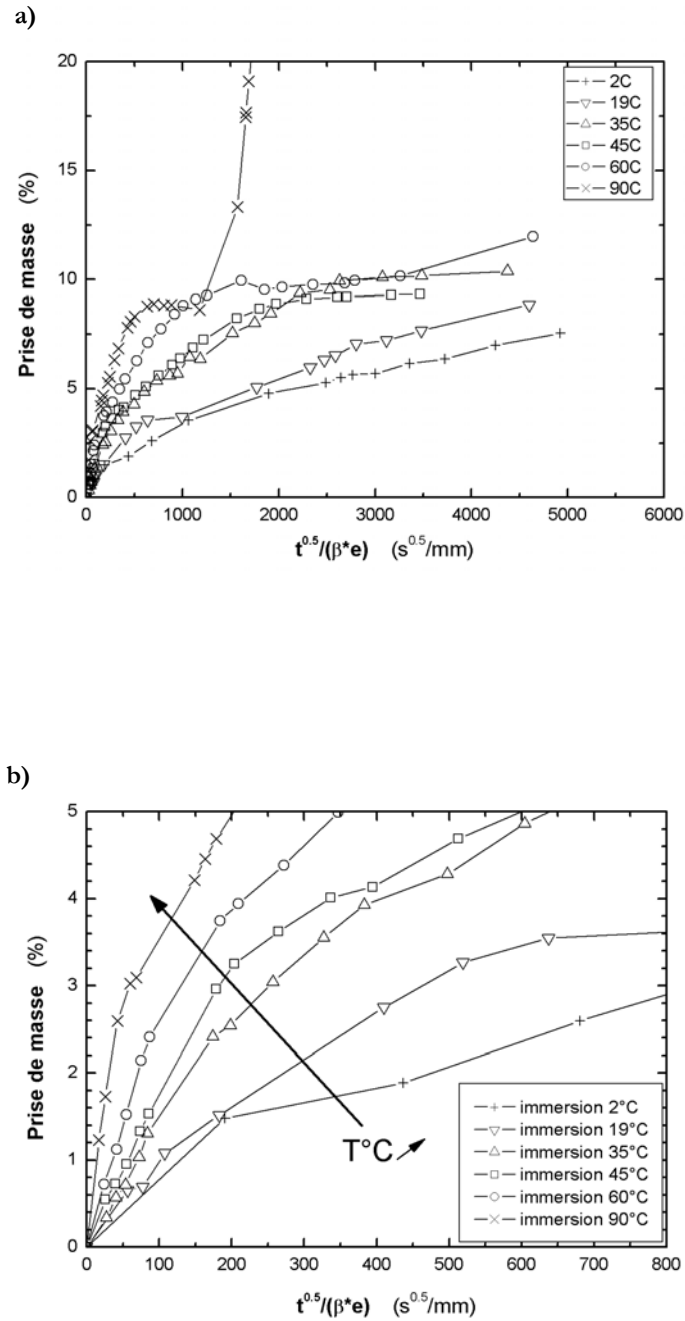


Figure VII-4. Influence de la température d'immersion sur la cinétique d'absorption d'eau dans l'adhésif réticulé à 23°C. a) cinétique globale, b) zoom sur la cinétique aux temps courts.

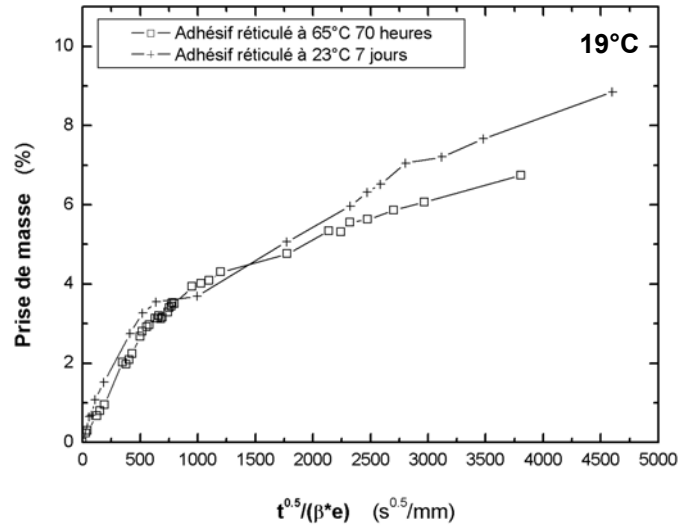
### VII-3.1.2. Influence de la température de réticulation sur la cinétique d'absorption d'eau

La Figure VII-5 présente la comparaison de la cinétique d'absorption d'une plaque d'adhésif réticulée à 23°C et d'une plaque réticulée à 65°C immergés à 19°C, 35°C, 45°C et 60°C.

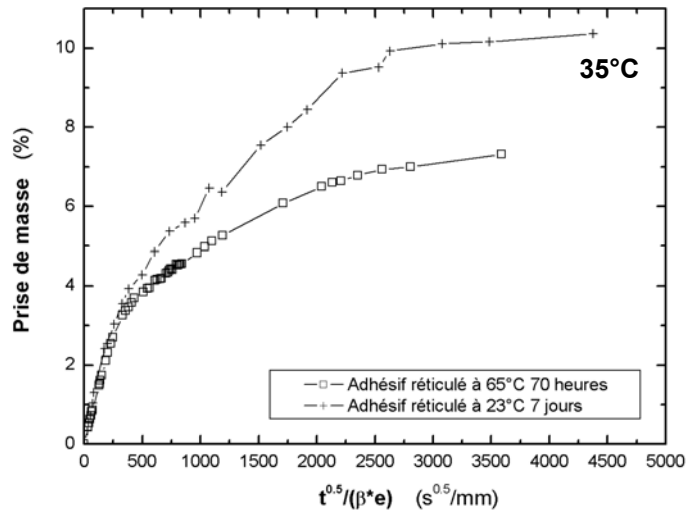
Pour les deux températures de réticulation, la cinétique d'absorption semble être similaire aux temps très courts ( $t \leq 500 \text{ s}^{0,5}/\text{mm}$ ). Au-delà de  $t \approx 500 \text{ s}^{0,5}/\text{mm}$ , l'absorption ralentit et les courbes décrivent un coude. C'est à partir de ce moment que les cinétiques divergent selon la température de réticulation du polymère.

Pour une immersion à 19°C, aucun palier n'est atteint dans la plage de temps des mesures, aucune conclusion sur les absorptions aux temps longs ne peut être faite. On constate seulement que l'absorption semble plus importante pour l'échantillon réticulé à 23°C. D'après l'allure des courbes, on peut cependant supposer que les deux cinétiques tendent vers un plateau différent, que l'on peut identifier pour des températures d'immersion plus élevées (cf. 35°C et 45°C, par exemple). En effet, à 35°C et 45°C, les plateaux d'absorption aux temps longs ( $t \geq 2000 \text{ s}^{0,5}/\text{mm}$ ) sont très nettement différents : 7 % environ pour l'adhésif réticulé à 65°C et 10 % environ pour l'adhésif réticulé à 23°C. Pour une immersion à 60°C, les plateaux sont moins nets à cause de la reprise d'absorption, mais la différence semble similaire à celle observée pour une immersion à 35°C et 45°C.

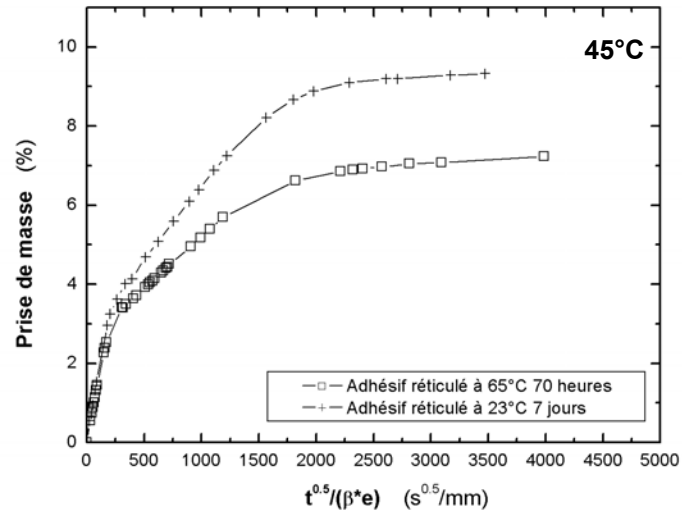
a)



b)



c)



d)

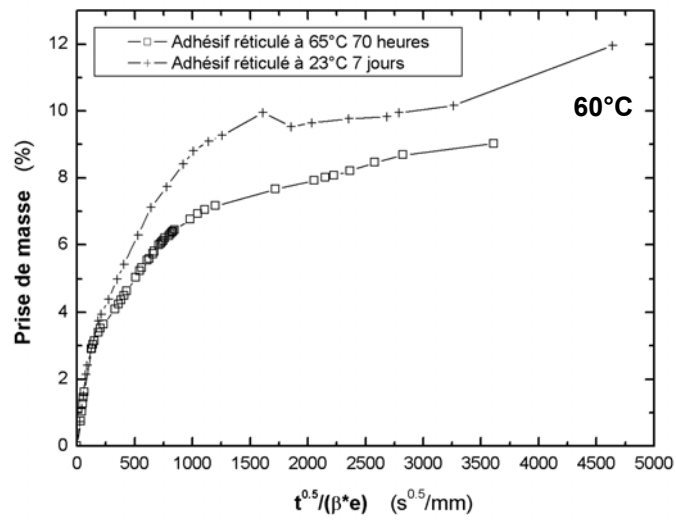


Figure VII-5. Comparaison de la cinétique d'absorption entre l'adhésif réticulé à 23°C 7 jours et à 65°C 70 heures, en immersion dans l'eau à a) 19°C, b) 35°C, c) 45°C et d) 60°C.

### VII-3.1.3. Modélisation de la diffusion

La modélisation mathématique d'absorption par le modèle de Carter et Kibler<sup>303</sup> a été retenue dans le cadre de cette étude pour sa bonne description des phénomènes de palier d'absorption et de cinétique de diffusion aux temps longs. Pour nos essais, le modèle a été appliqué pour des températures d'eau et une plage de temps de mesures où aucune dégradation physique macroscopique n'est observée (pas de changement de couleur, pas de gonflement visible, pas de cloques, pas d'oligomère en solution, cf. § VII-3.1.4.).

A partir du modèle de Carter et Kibler (cf. chapitre I), on peut montrer que :

$$N(z, t) = \gamma \cdot e^{-\beta t} \int n(t) \cdot e^{\beta t} dt \quad (\text{VII-1})$$

et

$$\begin{aligned} n(z, t) = n_{\infty} \cdot \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1) \cdot (r_{2n+1}^+ - r_{2n+1}^-)} \cdot \left[ r_{2n+1}^+ \cdot e^{-r_{2n+1}^- t} - r_{2n+1}^- \cdot e^{-r_{2n+1}^+ t} \right] \cdot \cos\left(\frac{\pi(2n+1)z}{2\delta}\right) \right\} \\ + n_{\infty} \cdot \frac{4}{\pi\beta} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1) \cdot (r_{2n+1}^+ - r_{2n+1}^-)} \cdot (r_{2n+1}^+ r_{2n+1}^-) \cdot \left[ e^{-r_{2n+1}^- t} - e^{-r_{2n+1}^+ t} \right] \cdot \cos\left(\frac{\pi(2n+1)z}{2\delta}\right) \end{aligned} \quad (\text{VII-2})$$

pour  $0 < z < \delta$  et  $r^{\pm} = f(D, \beta, \gamma, n)$ , avec  $\delta$  la demi-épaisseur de la plaque d'adhésif (en m),  $D$  le coefficient de diffusion (en m<sup>2</sup>/s) dépendant de la température d'immersion (en K),  $\beta$  (resp.  $\gamma$ ) la probabilités des molécules libres de se lier (resp. liées de se libérer) (en s<sup>-1</sup>),  $n(z, t)$  le nombre de molécules d'eau libres par unité de volume et  $N(z, t)$  le nombre de molécules d'eau liées par unité de volume. En supposant  $m_{\text{eau}}(0) = 0$ , on a alors, pour un échantillon d'épaisseur égale à 1 (au rang  $n = 0$  et en simplifiant judicieusement) :

$$\frac{m_{\text{liée}}(t)}{m_{\text{eau}}(\infty)} = \frac{\gamma \cdot \beta}{\gamma + \beta} \cdot e^{-\beta t} \cdot \left\{ \frac{1}{\beta} (e^{\beta t} - 1) - \frac{8}{\pi^2 \kappa} (e^{-\kappa t} - 1) \right\} \quad (\text{VII-3})$$

et

$$\frac{m_{\text{libre}}(t)}{m_{\text{eau}}(\infty)} = \frac{\beta}{\gamma + \beta} \cdot \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} e^{-\kappa t} \right\} \quad (\text{VII-4})$$

avec  $\kappa = (\pi^2 \cdot D) / [(2\delta)^2 \cdot f]$  où  $f$  est le facteur forme appelé «  $\beta$  » dans les abscisses des graphes de ce chapitre.



L'absorption relative totale au temps  $t$  de vieillissement est donnée par :

$$\frac{m_{eau}(t)}{m_{eau}(\infty)} = \frac{m_{liée}(t)}{m_{eau}(\infty)} + \frac{m_{libre}(t)}{m_{eau}(\infty)} \quad (\text{VII-5})$$

On a alors les approximations suivantes :

- 1- A la pseudo-saturation (ou pseudo- palier) :

$$\frac{m_{eau}(t_{palier})}{m_{eau}(\infty)} \cong \frac{\beta}{\beta + \gamma} \quad (\text{VII-6})$$

- 2- Aux temps courts (domaine linéaire de la courbe) :

$$\frac{m_{eau}(t)}{m_{eau}(\infty)} \cong \frac{4}{\pi^{3/2}} \cdot \left( \frac{\beta}{\beta + \gamma} \right) \cdot \sqrt{\kappa t} \quad (\text{VII-7})$$

- 3- Aux temps longs (après la pseudo-saturation) :

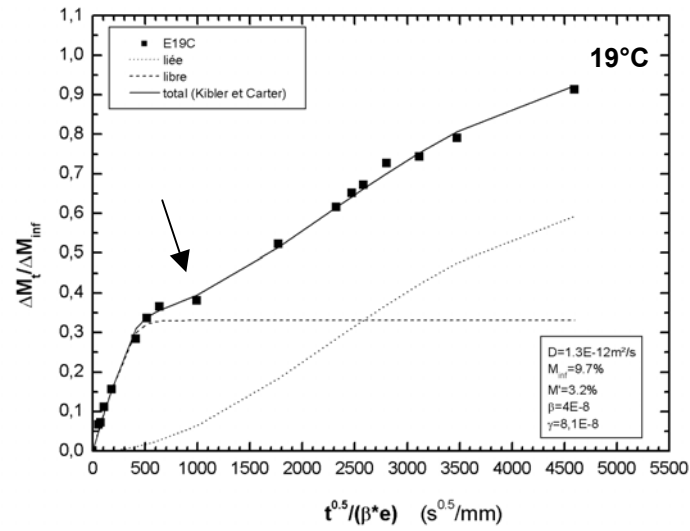
$$\frac{m_{eau}(t)}{m_{eau}(\infty)} \cong \left( 1 - \frac{\gamma}{\beta + \gamma} \cdot e^{-\beta t} \right) \quad (\text{VII-8})$$

La méthode adoptée pour estimer les différents paramètres du modèle est la suivante :

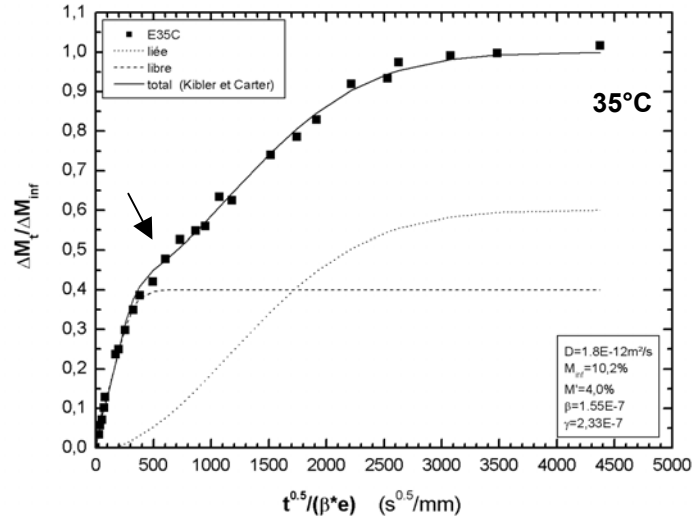
- 1- Aux temps courts : détermination de  $m_{\infty}$  , et estimation de  $m_{int}$  , la masse absorbée au pseudo-palier. Le rapport  $\beta/(\gamma+\beta)$  et  $\gamma/(\gamma+\beta)$  est donc connu (équation (VII-6)). On peut alors calculer  $D$  (équation (VII-7)).
- 2- Aux temps longs : détermination de  $\beta$  (équation (VII-8)).
- 3- La valeur de  $\gamma$  est alors déduite de l'équation (VII-6).

Les comparaisons des mesures expérimentales et des résultats des modélisations appliquées à des échantillons d'adhésif réticulé à 23°C, immergés à 19°C, 35°C, 45°C, 60°C et 90°C sont représentées Figure VII-6.

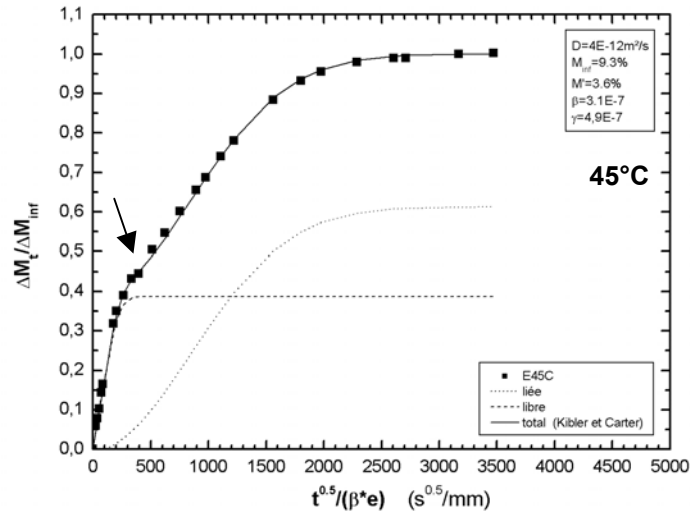
a)



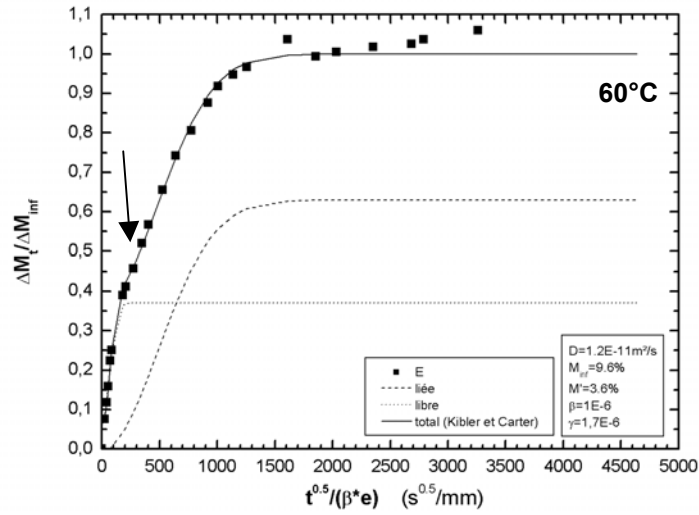
b)



c)



d)



e)

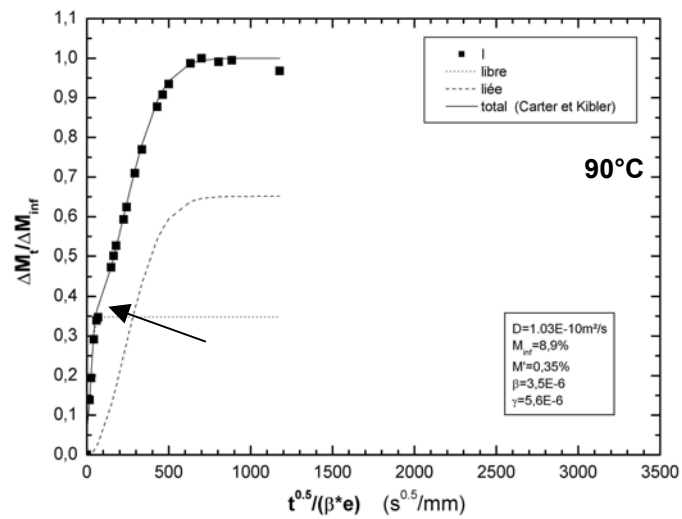


Figure VII-6. Application du modèle de Carter et Kibler aux valeurs expérimentales de gravimétrie de l'adhésif réticulé à 23°C a) à 19°C, b) à 35°C, c) à 45°C, d) à 60°C, e) à 90°C.

Rappel : «  $\beta$  » de l'abscisse correspond au facteur de forme.

Les mesures expérimentales, représentées par les carrés noirs sur les graphiques, mettent en évidence une rupture dans la cinétique d'absorption. En effet, quelle que soit la température de l'eau, pour les temps courts d'immersion ( $t \leq 200$  à  $1000 \text{ s}^{0.5}/\text{mm}$  selon la température), après une croissance linéaire, il y a un ralentissement ( $t \approx 200$  à  $1000 \text{ s}^{0.5}/\text{mm}$  selon la température) bien visible à  $19^\circ\text{C}$ , appelé « pseudo-plateau » ou « palier » (signalés par les flèches sur les graphes), nettement visible pour les températures inférieures à  $45^\circ\text{C}$ . Il y a ensuite une forte reprise d'absorption ( $t \geq 200$  à  $1000 \text{ s}^{0.5}/\text{mm}$  selon la température) pour arriver à un plateau, appelé « plateau de saturation » ( $t > 1000$  à  $2500 \text{ s}^{0.5}/\text{mm}$  selon la température).

Le développement du modèle de Carter et Kibler (équations (VII-7) et (VII-8)) permet d'estimer les masses relatives des deux phases d'eau (eau libre et eau liée) en fonction du temps. Elles sont représentées respectivement par les courbes en pointillés courts et longs. La somme de ces deux courbes représente logiquement la masse totale d'eau dans l'échantillon. En suivant la démarche permettant de déterminer les différents paramètres du modèle, on peut tracer l'évolution de la prise de masse relative en fonction du temps (courbe pleine, Fig. VII-6). On constate un très bon accord entre le calcul et les données expérimentales.

Les coefficients de diffusion  $D$  ont ainsi été évalués pour les échantillons réticulés à  $23^\circ\text{C}$  et  $65^\circ\text{C}$ . Ces résultats, ainsi que l'absorption d'eau maximale estimée  $Abs_{maxi} = \Delta M_t / \Delta M_{inf}$ , sont regroupés dans le Tableau VII-3.

Tableau VII-3 Coefficients de diffusion et d'absorption maximum pour l'adhésif réticulé à  $23^\circ\text{C}$  et à  $65^\circ\text{C}$ .

	19°C		35°C		45°C		60°C		90°C	
$T'$ de rét. (°C)	$D$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$Abs_{maxi}$ (%)	$D$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$Abs_{max}$ $i$ (%)	$D$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$Abs_{maxi}$ (%)	$D$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$Abs_{maxi}$ (%)	$D$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$Abs_{maxi}$ (%)
Erreur	$\pm 1.10^{-13}$	$\pm 0,1\%$	$\pm 1.10^{-13}$	$\pm 0,1\%$	$\pm 1.10^{-13}$	$\pm 0,1\%$	$\pm 1.10^{-12}$	$\pm 0,1\%$	$\pm 1.10^{-11}$	$\pm 0,1\%$
23°C	$1,3 \cdot 10^{-12}$	9,7*	$1,8 \cdot 10^{-12}$	10,0	$4,0 \cdot 10^{-12}$	9,8	$1,2 \cdot 10^{-11}$	10	$1,0 \cdot 10^{-10}$	8,9
65°C	$4,2 \cdot 10^{-13}$	7,0 *	$1,8 \cdot 10^{-12}$	7,2	$4,0 \cdot 10^{-12}$	7,2	$9,9 \cdot 10^{-12}$	8	-	-

\*Valeurs estimées

En appliquant la loi d'Arrhenius au coefficient de diffusion  $D$  en fonction de  $1/T$  (en  $\text{K}^{-1}$ ) (Fig. VII-7), on calcule l'énergie d'activation de diffusion  $E_a$  pour le polymère, qui vaut environ  $55 \pm 2$  kJ/mol pour les deux températures de réticulation étudiées. La rupture de la droite représentant la tendance linéaire à 0,00328 correspond à une température de  $32^\circ\text{C}$ , qui est de l'ordre de grandeur de la  $T_g$  du matériau non vieilli (cf. § suivants).

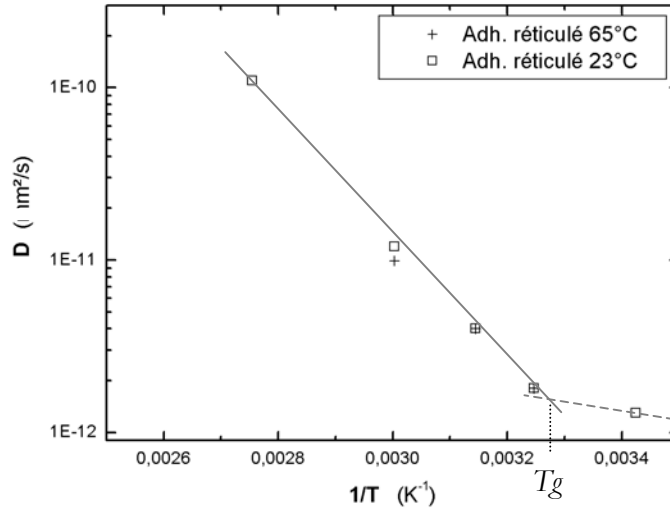


Figure VII-7. Lois d'Arrhénius des coefficients de diffusion de l'adhésif réticulé à 23°C et 65°C.

Par ailleurs, compte tenu de l'élaboration simple des plaques d'adhésif (pas de mise sous pression ni de vide dans l'enceinte de réticulation pour évacuer les bulles d'air emprisonnées), il est possible de considérer que la dispersion autour des valeurs d'absorption moyennes est faible (Fig. VII-8). Les données expérimentales d'absorption au palier (ou pseudo-palier) et d'absorption maximale semblent en effet très peu affectées par la température d'immersion. On vérifie bien que les valeurs expérimentales que l'on doit injecter dans le modèle (cf. « Méthode d'estimation des paramètres »), qui sont théoriquement constantes, sont peu sensibles aux variations expérimentales (stœchiométrie du mélange, défaut ou bulle dans l'échantillon...).

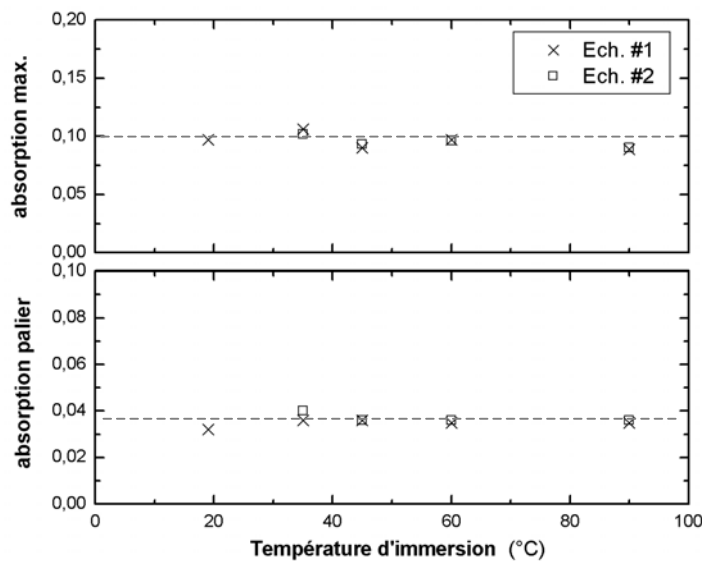


Figure VII-8. Influence de la température d'immersion sur les paramètres théoriquement constants du modèle de Carter et Kibler.

Les évolutions des paramètres  $\beta$  et  $\gamma$  concernant les probabilités de liaison et de séparation d'une molécule d'eau à un site préférentiel du polymère suivent une loi d'Arrhenius (Fig. VII-9) :

$$\beta = \beta_0 \cdot e^{-\frac{E_{a\beta}}{R \cdot T}} \quad \text{et} \quad \gamma = \gamma_0 \cdot e^{-\frac{E_{a\gamma}}{R \cdot T}} \quad (\text{VII-9a et b})$$

avec  $E_{a\beta}$  l'énergie d'activation du processus de liaison et  $E_{a\gamma}$  l'énergie d'activation du processus de séparation. Cette observation diffère du modèle de Carter et Kibler qui n'aborde pas l'évolution des paramètres  $\beta$  et  $\gamma$  en fonction de la température.

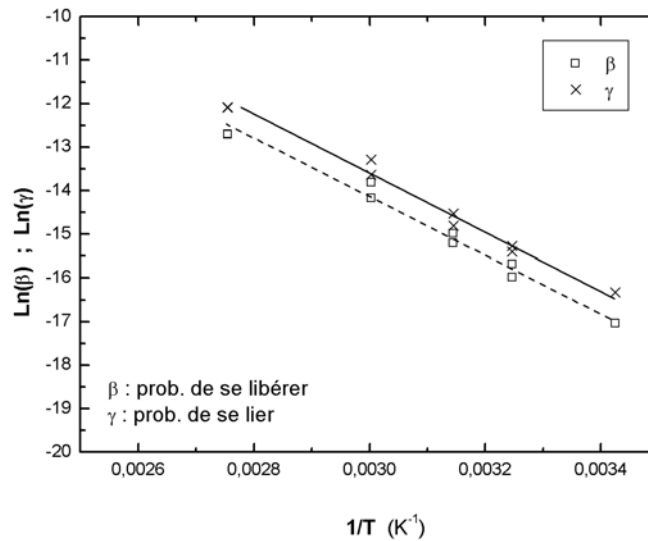


Figure VII-9. Régression linéaire des paramètres de liaison et de libération d'eau dans l'adhésif réticulé à 23°C.

L'ensemble des énergies d'activation pour un adhésif réticulé à 23°C est regroupé dans le Tableau VII-4. Il semble qu'il y ait une très forte cohérence des différentes énergies d'activation autour d'une valeur de 55-57 kJ/mol. On peut rapprocher  $E_a$  diffusion de  $E_{a\beta}$  et  $E_{a\gamma}$  car ces énergies sont toutes trois liées au processus de diffusion d'eau dans le polymère.

Tableau VII-4. Energie d'activation des différents processus pour un adhésif réticulé à 23°C.

$E_a$ durcissement (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$E_a$ diffusion (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$E_{a\beta}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$E_{a\gamma}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
57 ± 1	56 ± 1	55 ± 1	55 ± 1

On constate que  $E_a$  durcissement est voisine de  $E_a$  diffusion. Par ailleurs, on sait que, outre les liaisons covalentes aux nœuds de réticulation, un polymère doit sa cohésion inter-macromolécules à de très nombreuses liaisons secondaires. Les liaisons mises en jeu par  $E_a$  diffusion sont aussi de ce type, ce qui suggérerait que les interactions à l'origine de la diffusion de l'eau dans le polymère seraient les mêmes que celles assurant la cohésion des macromolécules entre elles (cf . §

Discussion).

#### VII-3.1.4. Adhésif immergé puis séché

Certains échantillons immergés arrivés à saturation réelle ont été séchés dans une étuve réglée à la même température que leur température d'immersion. La cinétique de séchage est présentée Figure VII-10 pour les échantillons vieillis à 45°C et 60°C.

On constate que le pseudo-palier n'apparaît pas dans la cinétique de perte de masse. On remarque aussi que l'échantillon complètement séché revient à sa masse initiale (pour le séchage à 45°C) ou à une masse légèrement inférieure (pour un séchage à 60°C), soit - 0,5 % environ. Cette légère perte de masse peut être due à l'exsudation de monomères de résine ou de durcisseur résiduels, voire d'oligomères de résine et de durcisseur, résultants d'une réticulation incomplète du réseau <sup>271</sup>. L'activation thermique est sans doute suffisante pour que l'on puisse observer ce phénomène à 60°C, alors qu'elle ne l'est pas à 35°C.

On ne constate cependant pas de perte de masse significative qui aurait été due à une hydrolyse du réseau suivie d'un lessivage <sup>289</sup>.

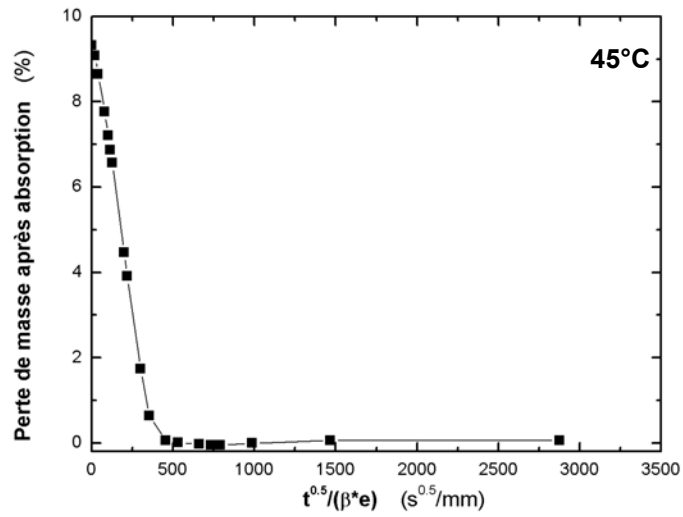
#### VII-3.1.5. Volumétrie

Les mesures expérimentales de l'augmentation relative de volume des échantillons d'adhésif placés en immersion sont présentés Figure VII-11. Pendant les temps courts de vieillissement ( $t \leq 500 \text{ s}^{0,5}/\text{mm}$ ), le volume augmente rapidement pour atteindre un plateau qui semble très proche de 0,017 (soit 1,7 %) à 35°C, de 0,014 (soit 1,4 %) à 45°C et de 0,011 (soit 1,1 %) à 60°C.

Nous n'avons pas d'explication satisfaisante qui permette de donner un sens à la diminution du maximum de gonflement lorsque la température d'immersion augmente.

Nous avons comparé le gonflement théorique du polymère calculé à partir du volume correspondant à la masse d'eau absorbée ( $dV_m/V_0$ ) et le gonflement réel mesuré ( $dV/V_0$ ) (Fig. VII-12). Nous observons que le gonflement réel (carrés noirs et courbe de tendance) est toujours inférieur au gonflement théorique (droite), quelles que soient les températures d'immersion. Ainsi, dans les premiers temps d'immersion, une certaine quantité d'eau peut pénétrer dans le réseau sans provoquer de changement notable de dimensions de celui-ci ( $dV_m/V_0 < 0,02$ ). Ensuite, le volume réel de l'échantillon augmente quasiment à la même vitesse que le volume correspondant à la masse d'eau absorbée ( $0,02 < dV_m/V_0 < 0,04$ ). Finalement, pour  $dV_m/V_0 > 0,04$ , le gonflement du polymère semble maximal et malgré l'augmentation de la masse d'eau présente dans le réseau, celui-ci ne se dilate plus.

a)



b)

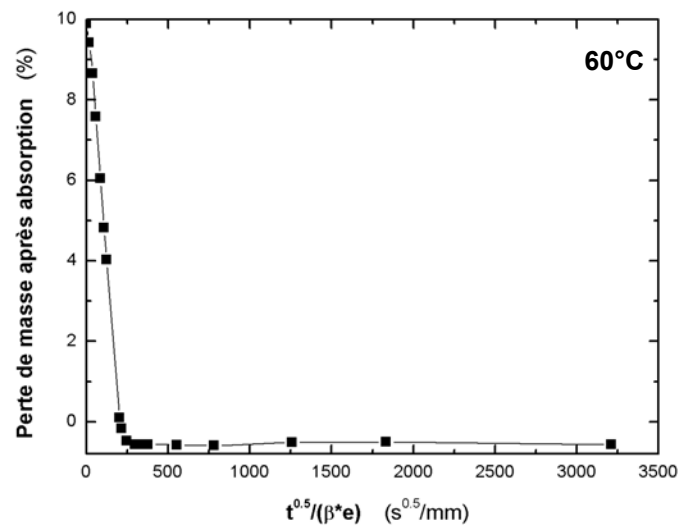


Figure VII-10. Séchage de l'adhésif après immersion jusqu'à saturation a) à 45°C, b) à 60°C.



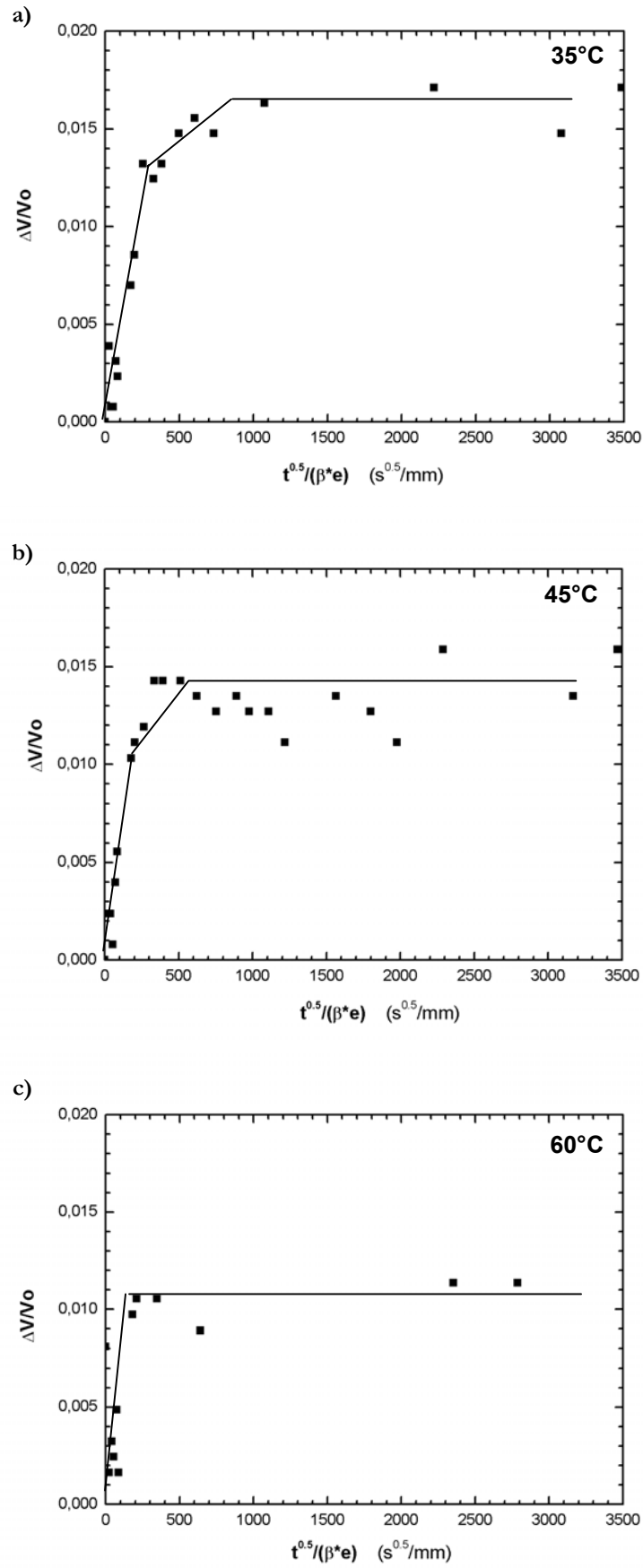


Figure VII-11. Volumétrie de l'adhésif a) à 35°C, b) à 45°C, c) à 60°C.

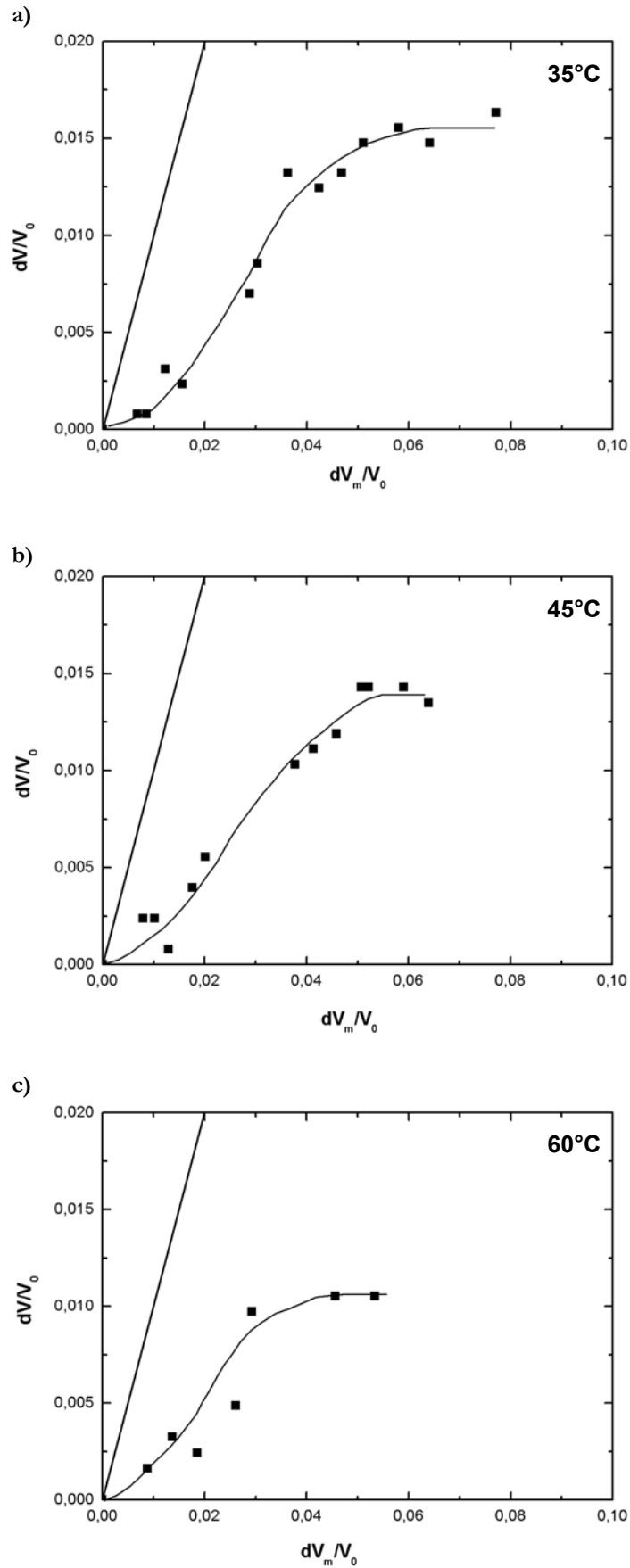


Figure VII-12. Comparaison entre gonflement théorique ( $dV_m/V_0$ ) et gonflement expérimental ( $dV/V_0$ ) a) à 35°C, b) à 45°C, c) à 60°C.

## VII-3.2. Influence de la température du milieu de vieillissement sur les interactions physico-chimiques eau/adhésif

### VII-3.2.1. Etude du vieillissement par RMN

On vérifie que la cinétique d'absorption de  $D_2O$  par l'adhésif massique en immersion est semblable à celle de l'absorption de l'eau distillée (Fig. VII-13). Les différences de prise de masse peuvent être dues à des facteurs expérimentaux. En effet, les volumes des échantillons immergés dans le  $D_2O$  étant nettement plus petits que ceux immergés dans l'eau, un défaut de réticulation ou une microbulle aura plus d'influence sur l'absorption d'eau de ces derniers.

L'ensemble des spectres RMN d'adhésif en immersion dans le  $D_2O$  est regroupé sur la Figure VII-14. Les spectres correspondant à une immersion 3 semaines et 2 mois à  $35^\circ C$  semblent avoir une base de pic commune, égale au pic enregistré à 2 jours d'immersion à  $35^\circ C$ . Seule l'intensité maximale augmente nettement. Cette base de pic semble être aussi commune aux 3 spectres RMN d'immersion à  $60^\circ C$ .

En se référant à la décomposition décrite dans le chapitre VI, on peut décrire le phénomène de vieillissement en interprétant le changement de forme des spectres RMN : dans les premiers temps de vieillissement, le polymère absorbe du  $D_2O$  qui va venir interagir assez fortement avec le réseau (pic large, 2 jours  $35^\circ C$ ). Après cette période d'immersion, tous les sites potentiels d'interaction sont occupés et seul du  $D_2O$  ayant une faible interaction avec le polymère va pénétrer (pic fin qui augmente 3 semaines et 2 mois à  $35^\circ C$  et 2 jours, 3 semaines et 2 mois à  $60^\circ C$ ).

On peut évaluer l'aire des deux pics (large et fin) correspondant à la décomposition des spectres. En supposant la présence de deux phases d'eau ou de  $D_2O$  (modèle de Carter & Kibler), on remarque que l'analyse RMN de l'échantillon immergé 2 jours à  $35^\circ C$  correspondrait au moment ( $t^{0.5} = 400 \text{ s}^{0.5}/\text{mm}$ ) où la première phase d'eau (ou de  $D_2O$ ) arrive à saturation (palier  $\approx 0,4$ ) et où la quantité de la seconde phase d'eau (ou de  $D_2O$ ) est encore négligeable (cf. § Gravimétrie). Il suffit donc de soustraire l'aire de ce pic à l'aire totale des spectres pour connaître l'aire du pic fin.

On a alors les proportions  $x$  et  $(1-x)$  des deux phases de  $D_2O$  puisque l'aire totale du spectre correspond à 100 % du  $D_2O$  contenu dans le polymère après un temps donné d'immersion. Par ailleurs, on connaît précisément l'absorption globale relative de  $D_2O$  dans le polymère  $m_{D_2O}(t)/m_{D_2O}(\infty)$  pour tout temps. A un temps donné, on sait donc que pour une absorption relative globale donnée, le ratio  $[x \cdot m_{D_2O}(t)/m_{D_2O}(\infty)]$  correspond à la première phase et le ratio  $[(1-x) \cdot m_{D_2O}(t)/m_{D_2O}(\infty)]$  correspond à la seconde phase. On peut alors comparer la cinétique modèle de Carter et Kibler avec les mesures expérimentales par RMN (Fig. VII-15).

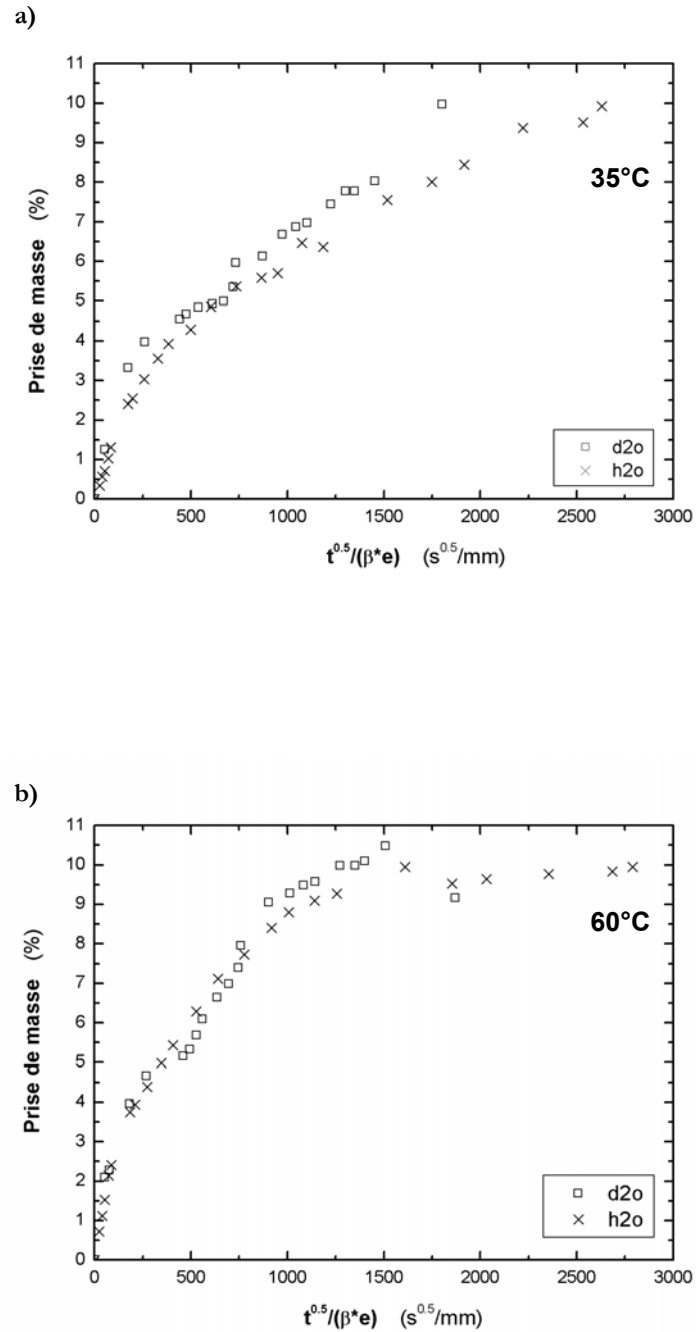


Figure VII-13. Comparaison des cinétiques d'absorption d'eau et de D<sub>2</sub>O dans l'adhésif en immersion a) à 35°C et b) à 60°C.

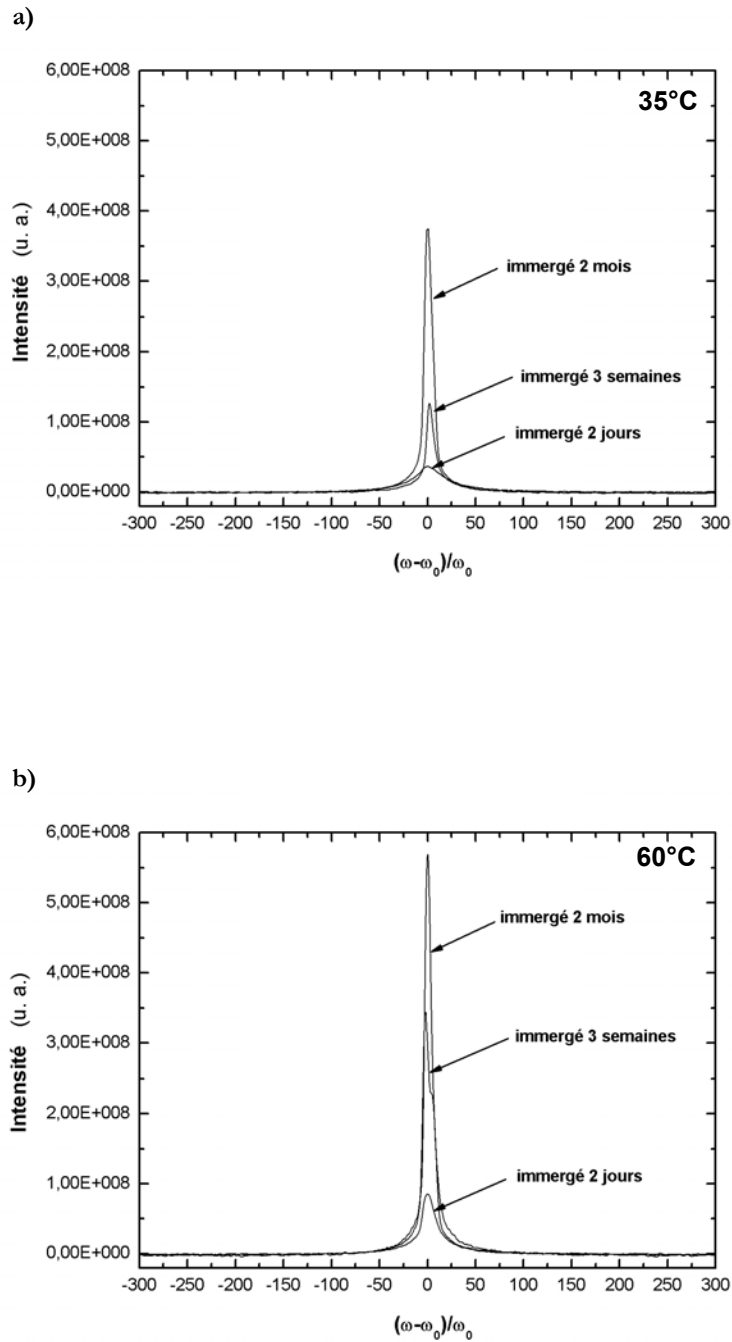


Figure VII-14. Influence du temps de vieillissement sur les spectres RMN d'interaction adhésif - D<sub>2</sub>O en immersion dans le D<sub>2</sub>O a) à 35°C, b) à 60°C.

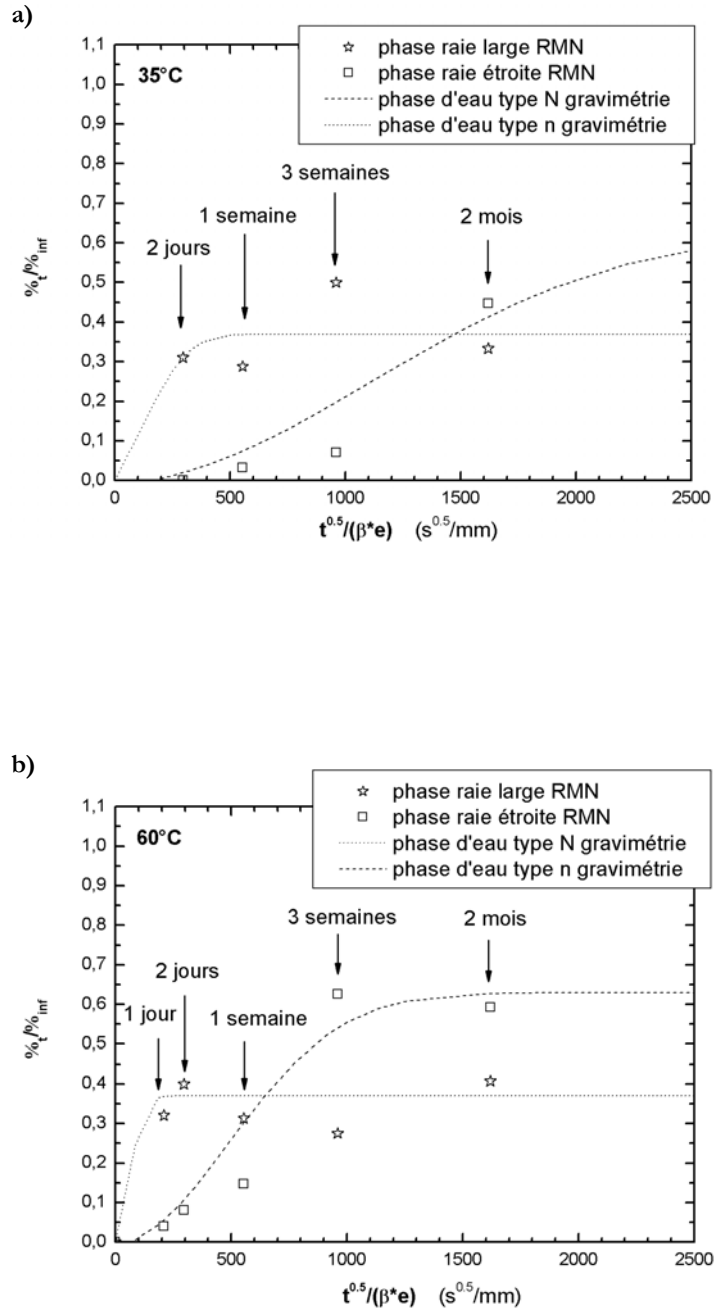


Figure VII-15. Comparaison entre modèle de Carter & Kibler et résultats RMN à a) 35°C et b) 60°C.

On remarque alors que l'évolution de la phase de D<sub>2</sub>O à forte interaction avec le polymère suit l'évolution de la diffusion de la phase d'eau du modèle de Carter et Kibler qui a un aspect fickien. Inversement, la phase de D<sub>2</sub>O à faible interaction avec le polymère suit très bien l'évolution de la phase d'eau dont la diffusion a un aspect sigmoïdal. Ce résultat est discuté ultérieurement.

### VII-3.2.2. Etude du vieillissement par spectroscopie IR

Une série de films d'adhésif a été vieillie en immersion à 19°C et une autre à 35°C pendant des durées variables. Ces films ont ensuite été analysés en Infrarouge par transmission. Les spectres d'absorption sont présentés à la Figure VII-16.

Les groupements aromatiques de la DGEBA sont constitués de liaisons -C=C- aromatiques. La bande d'absorption de ce groupe chimique se situe à 1515 cm<sup>-1</sup>. Ils sont peu sensibles à l'action de l'eau puisque ces groupements sont peu polaires. Leur bande d'absorption ne varie pas d'intensité relative pendant le vieillissement en théorie et varie très peu en pratique. En ramenant la bande d'absorption à 1515 cm<sup>-1</sup> égale à l'unité, on peut normaliser le spectre d'absorption et notamment observer l'évolution des bandes des groupements chimiques sensibles au vieillissement humide :

$$\text{Absorbance normalisée} = \frac{\text{Absorbance à } x \text{ cm}^{-1}}{\text{Absorbance à } 1515 \text{ cm}^{-1}} \quad (\text{VII-10})$$

L'interprétation des changements intervenus dans l'ensemble du spectre au cours du vieillissement est complexe. Les sites contenant un atome d'oxygène et/ou un atome d'azote comme les groupements hydroxyle, éther, amide, amine, sont susceptibles d'interagir avec l'eau par des liaisons polaires ou van der Waals par exemple, et peuvent provoquer des variations dans les fréquences d'absorption.

La bande large entre 3200 et 3600 cm<sup>-1</sup> du film non vieilli est principalement due aux -OH résultant de la réticulation du polymère (cf. chapitre I). Au cours du vieillissement en immersion, on peut noter une augmentation très nette de cette bande et un changement dans sa forme. En effet, l'épaule visible à environ 3400 cm<sup>-1</sup> (précisément à 3380 cm<sup>-1</sup>, noté par la flèche sur la Fig. VII-16) qui est inférieur à la hauteur maximale de la bande quand le polymère est sec, tend à la dépasser lorsque la durée d'immersion augmente. Ce changement serait donc dû à l'augmentation de la quantité d'eau dans le polymère.

L'absorbance à un temps  $t$  (de 0 à 7 jours) de la bande à 3380 cm<sup>-1</sup> a d'abord été normalisée par rapport à l'absorbance de la bande d'absorption supposée constante à 1515 cm<sup>-1</sup>. Elle a ensuite été comparée à l'absorbance initiale (aussi normalisée). Nous avons ensuite supposé que la phase d'eau détectée en IR correspond à la phase d'eau ayant une interaction forte avec le polymère

(modification du spectre IR) afin de comparer sa cinétique d'augmentation (et non pas sa proportion) à la cinétique d'absorption de type fickien définie par le modèle de Carter & Kibler (Fig. VII-17). Ainsi, aux temps de vieillissement longs, on suppose que cette phase d'eau représente 40 % de la masse maximale qu'a absorbé le polymère (cf. § Gravimétrie et § RMN).

Cette comparaison, très sommaire à 19°C (3 points dispersés), semble indiquer une stagnation rapide des rapports d'intensité des bandes autour du plateau fickien. Cette tendance est nettement confirmée à 35°C, où la dispersion expérimentale est beaucoup plus faible. La stagnation rapide du rapport d'intensité des bandes correspond à l'arrivée théorique rapide de la phase d'eau à cinétique de diffusion fickienne au plateau autour de 40 % ( $\Delta M_t / \Delta M_{inf} = 0,4$ ). La cinétique de variation d'intensité relative des bandes semble confirmer la cinétique fickienne d'une phase d'eau à forte interaction avec le polymère.

Pour les films de polymère vieilli puis séché, le rapport des absorbances à 3380 cm<sup>-1</sup> et 1515 cm<sup>-1</sup> revient à sa valeur initiale. L'eau n'engendre donc pas de dégradation physico-chimique du réseau telle qu'une hydrolyse.

### VII-3.2.3. Définition d'eau « libre » et d'eau « liée »

D'après les deux paragraphes précédents, il semble donc y avoir une contradiction flagrante entre les expériences (RMN et IR) et le modèle de Carter et Kibler si on associe la phase de faible interaction à la phase « libre » et la phase de forte interaction avec la phase « liée ». En effet, dans le modèle, la diffusion de la phase « libre » a une diffusion d'aspect fickien (Eq. (VII-4)) et celle de la phase « liée » a un aspect sigmoïdal (Eq. (VII-3)) alors qu'on observe l'inverse dans les expériences. Cette contradiction existe pour les deux températures d'essais.

Cette remarque nous a amené à discuter et compléter la définition d'eau « libre » et d'eau « liée » du modèle. Nous proposons une description du phénomène de vieillissement de l'adhésif massique qui, d'une part, permet de résoudre cette contradiction, et d'autre part, semble cohérente avec l'ensemble des résultats de ce chapitre (cf. § Discussion).



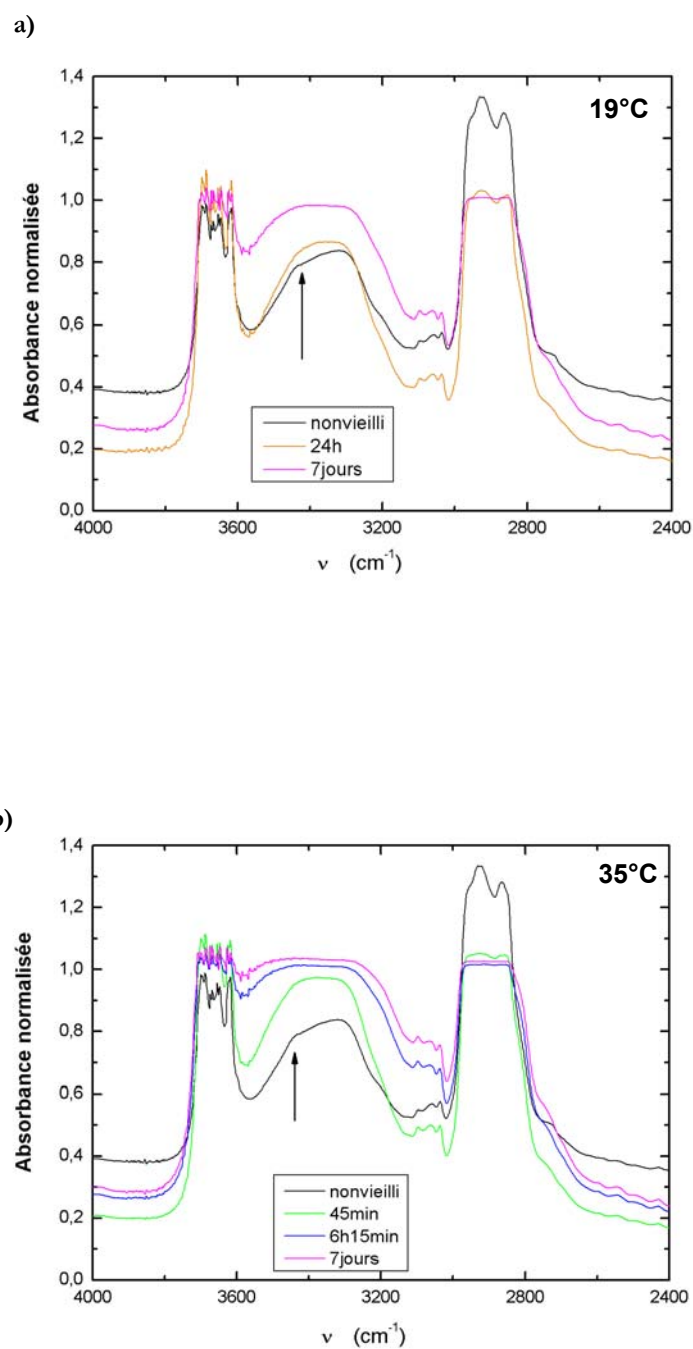


Figure VII-16. Spectre d'absorbance IR de l'adhésif en fonction du temps de vieillissement en immersion a) à 19°C, b) à 35°C.

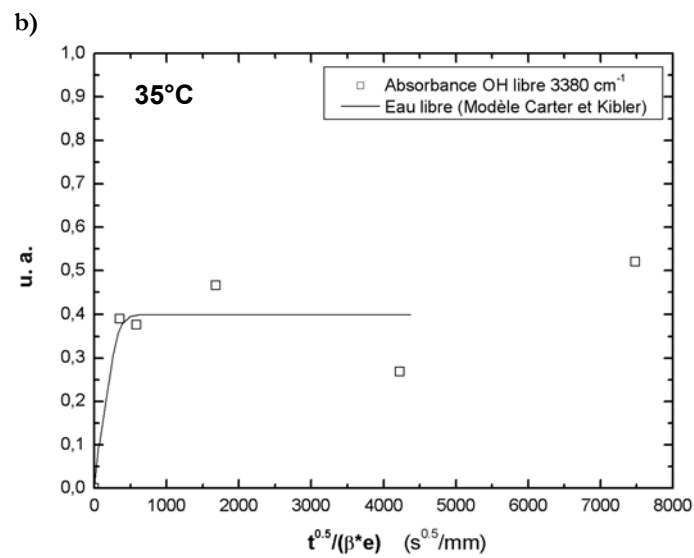
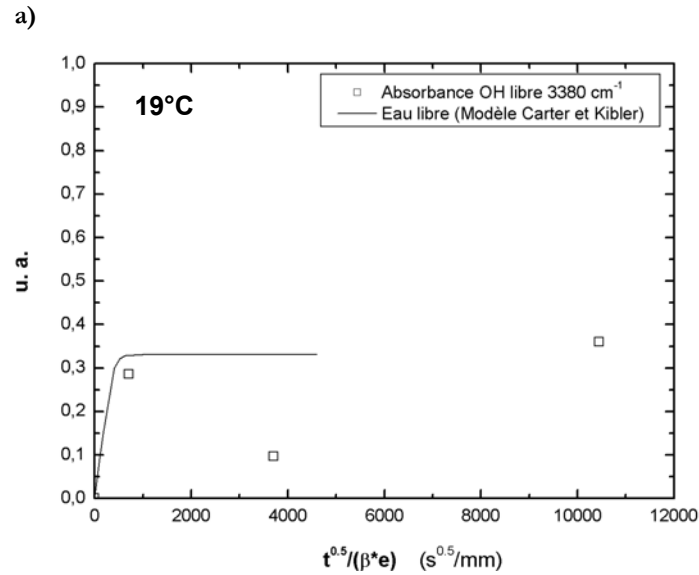


Figure VII-17. Evolution des intensités relatives des groupes -OH en fonction du temps de vieillissement en immersion a) à 19°C, b) à 35°C.

### VII-3.3. Influence du vieillissement sur les propriétés thermo-mécaniques

#### VII-3.3.1. Evolution de la $T_g$

Comme pour l'adhésif non vieilli, nous avons comparé les deux méthodes de mesure de  $T_g$  de l'adhésif vieilli, à savoir la méthode du pendule de torsion basse fréquence et la DSC. Les valeurs expérimentales de  $T_g$  sont consignées dans le Tableau VII-6. La différence de 10°C entre la  $T_g$  dynamique (pendule de torsion) et la  $T_g$  physico-chimique (DSC), discutée pour les échantillons non vieillis, semble se retrouver pour les échantillons vieillis.

Tableau VII-5. Comparaison de  $T_g$  dynamique et  $T_g$  « physico-chimique ».

	$T_g$ dynamique (°C)	$T_g$ physico-chimique (°C)
Adhésif sec	42	32
Adhésif saturé en eau	25	14

Nous avons ensuite étudié l'évolution de la  $T_g$  dynamique du polymère entre l'état initial et l'état saturé en eau. Pendant un certain temps propre à chaque température d'immersion, la  $T_g$  dynamique de l'adhésif massique diminue au cours du vieillissement en immersion. Elle passe ainsi d'environ 42°C à environ 25°C. Ce phénomène semble d'autant plus rapide que la température d'immersion est élevée. Après cette première étape de diminution, la  $T_g$  reste stable à 25°C malgré l'augmentation de la teneur en eau (Fig. VII-18).

En considérant les pertes de propriétés en raison de la pénétration d'eau dans le réseau pour d'autres type d'adhésifs époxydiques, on peut estimer que cette chute de  $T_g$  dynamique d'environ 17°C est relativement faible. En effet, pour certains adhésifs, des chutes de 80°C ont pu être observées<sup>232, 247, 251</sup>. Il faut cependant préciser que ces derniers ont une  $T_g$  initiale largement supérieure à la centaine de degrés Celsius. Notre adhésif présente la particularité (et l'avantage) d'avoir sa  $T_g$  initiale qui chute relativement peu, contrairement à d'autres qui perdent parfois plus de 50 % de la valeur des propriétés initiales. Un éventuel frein à l'utilisation de l'adhésif EC 2216 est une  $T_g$  initiale très peu élevée. Cet inconvénient est toutefois relatif puisque celle-ci permet une réticulation à température ambiante, ce qui évite la mise en œuvre de cycles de cuisson à température élevée.

Comme le montre la Figure VII-18, la  $T_g$  dynamique de l'adhésif vieilli à 19°C et 35°C puis séché à 40°C pendant plusieurs mois est égale à celle du polymère non vieilli, et ce malgré la forte augmentation de teneur en eau lors de l'immersion. Il semble y avoir réversibilité totale des

diminutions des propriétés du réseau lors de la pénétration de l'eau. Nous avons vérifié qu'il n'y avait pas ou très peu de perte de masse après immersion et séchage par rapport à la masse initiale de l'échantillon. Il n'y a donc pas de phénomène d'hydrolyse qui, en coupant et lessivant des oligomères dans le réseau, ferait augmenter la masse moléculaire effective entre nœuds de réticulation et donc diminuer la  $T_g$ <sup>289</sup>. Pour une immersion à 60°C, on constate cependant une diminution faible mais progressive de la  $T_g$ , qui n'atteint toutefois pas celle enregistrée lorsque les échantillons ne sont pas séchés. On peut supposer que la température du milieu étant nettement supérieure à la  $T_g$  du polymère (partiellement) vieilli, des phénomènes de dégradations irréversibles tel que l'hydrolyse et lessivage peuvent se dérouler.

On montre que les échantillons qui présentent une chute significative de la  $T_g$  malgré un séchage, ce qui semble être un comportement « anormal », contiennent en fait encore une fraction d'eau ou bien ont perdu un peu de matière (pourcentage négatif) (Tab. VII-6). La faible quantité d'eau encore présente dans le polymère serait suffisante pour plastifier le réseau (cf. § Discussion).

**Tableau VII-6. Influence de l'eau résiduelle après séchage sur la  $T_g$  de l'adhésif.**

19°C		35°C		60°C	
% résiduel	$T_g$ (°C)	% résiduel	$T_g$	% résiduel	$T_g$
0	42	0	42	0	42
0,2	35	0,13	35	0,15	37
0,1	37	-0,11	42		
-0,25	37				

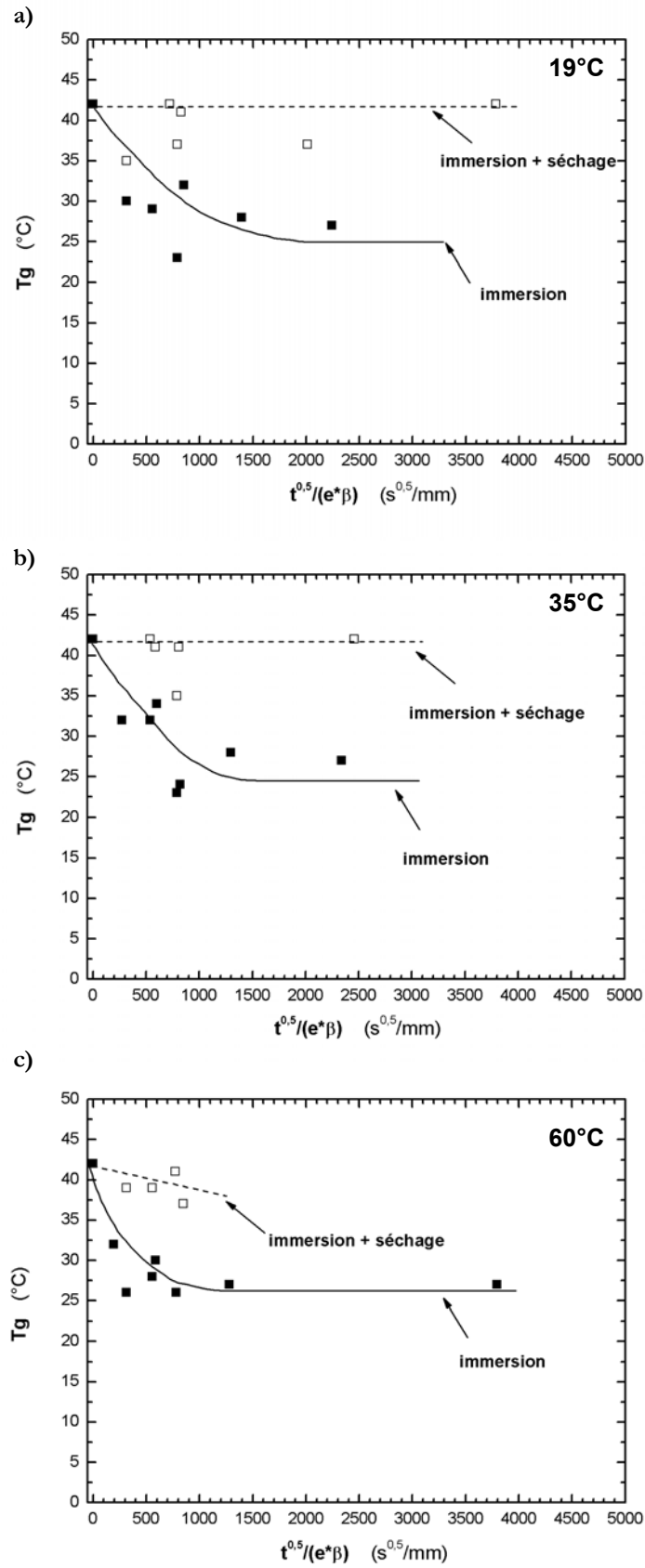


Figure VII-18. Evolution de la  $T_g$  dynamique de l'adhésif avant séchage (■) et après séchage (□) en fonction du temps d'immersion à a) 19°C, b) 35°C et c) 60°C.

Sur la Figure VII-19, la chute de la  $T_g$  expérimentale est comparée à la modélisation de la chute de  $T_g$  en fonction du pourcentage d'eau absorbée décrite par Fox d'une part et Kelly et Bueche d'autre part. Pour le modèle de Fox,  $T_{g_d}$  de l'eau est prise égale à  $-137^\circ\text{C}$ . Les paramètres utilisés pour la modélisation de Kelly et Bueche sont :  $\alpha_p = 3,78 \cdot 10^{-4} \text{C}^{-1}$ ,  $\alpha_d = 4 \cdot 10^{-3} \text{C}^{-1}$  et  $T_{g_d} = 4^\circ\text{C}$ .

Malgré la forte dispersion des résultats pour des quantités d'eau absorbées inférieures à 5 %, il semble que le modèle de Kelly et Bueche décrive mieux la tendance globale de l'évolution de  $T_g$  en fonction du pourcentage d'eau absorbée. Une simple loi des mélanges ne semble pas suffisante pour décrire l'organisation du polymère et des molécules d'eau y ayant pénétré. L'hypothèse d'une phase d'interaction complexe (eau + adhésif) en plus d'une phase d'eau ayant une faible interaction avec la matrice semble donc confirmée.

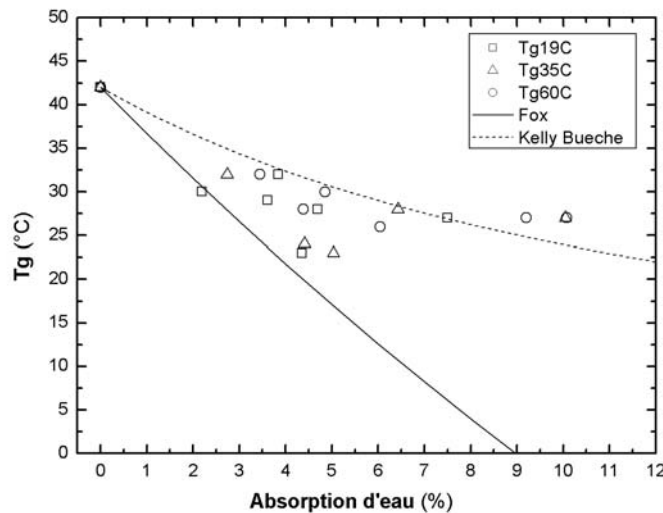


Figure VII-19. Application des modèles de Fox (—) et Kelly Bueche (---) aux valeurs expérimentales de  $T_g$  en fonction du pourcentage d'eau absorbée pour l'adhésif EC2216.

### VII-3.3.2. Evolution du module de cisaillement $\Sigma$ de l'adhésif

Des échantillons ont été immergés à des durées variables dans de l'eau à  $19^\circ\text{C}$ ,  $35^\circ\text{C}$  et  $60^\circ\text{C}$ . Des tests en torsion dynamique (pendule) ont été effectués dès leur sortie de l'eau.

La cinétique des évolutions en fonction du temps des modules mesurés à plusieurs températures données, pour différentes températures de vieillissement accéléré semblent très similaires. La Figure VII-20 présente l'évolution de  $\Sigma$  mesuré à  $25^\circ\text{C}$ . Les évolutions des modules mesurés à  $-73^\circ\text{C}$  et  $+77^\circ\text{C}$  sont présentées dans l'Annexe VI. Cependant, en détaillant les résultats, on peut différencier ces comportements. On peut notamment identifier, à une température donnée, la durée de vieillissement dans l'eau nécessaire pour atteindre la valeur minimale du plateau du module  $\Sigma$ . On observe alors que plus la température d'immersion est élevée, plus le plateau de

module est atteint rapidement. On observe une chute très importante au cours du vieillissement en immersion. En effet, quelle que soit la température du milieu, le module tombe très rapidement d'environ 1 GPa environ (état non vieilli) à quelques dizaines de MPa, soit une baisse de l'ordre de 90 %. Ensuite, il semble se stabiliser autour cette valeur basse. Le module des échantillons séchés décroît lui aussi, mais beaucoup plus lentement en fonction du temps de vieillissement.

### VII-3.3.3. Evolution des propriétés de l'adhésif en traction

La Figure VII-21 montre que le vieillissement de l'adhésif en immersion à 35°C tend à réduire sa contrainte limite élastique de façon assez lente mais régulière. En revanche, cette limite élastique augmente à 60°C pour les premiers temps d'absorption ( $t < 100 \text{ s}^{0.5}/\text{mm}$ ) puis revient autour de sa valeur initiale pour un vieillissement plus long ( $t \approx 300 \text{ s}^{0.5}/\text{mm}$ ). Ce comportement à 60°C pourrait s'expliquer par la température d'immersion qui peut être suffisamment supérieure à  $T_g$  pour permettre une réticulation secondaire thermiquement activée. La température élevée associée à la plastification et la relaxation du réseau par l'eau permet aux derniers groupements de prépolymère et de durcisseur de migrer dans le réseau déjà formé. Ils peuvent ainsi réagir entre eux<sup>333</sup>. Le réseau devient ainsi plus réticulé et peut donc se déformer de façon élastique sous de plus fortes contraintes, pour des temps de vieillissement courts. Pour des temps de vieillissement plus longs, la pénétration d'eau dans le réseau rompt un nombre de liaisons secondaires inter-macromolécules tel que l'effet plastifiant est plus important que l'effet de réticulation secondaire. Le seuil de plasticité intervient donc pour des sollicitations plus faibles. Ce phénomène n'est pas visible à 35°C sans doute car le phénomène de réticulation secondaire est trop faible ou trop lent à cette température pour concurrencer la plastification due à la pénétration de l'eau qui se produit probablement dès la pénétration des premières molécules d'eau dans l'éprouvette.

Après cyclage, pour 35°C et 60°C, il semble que la limite élastique atteigne rapidement ( $t \approx 100 \text{ s}^{0.5}/\text{mm}$ ) un maximum valant environ deux fois la valeur initiale puis se stabilise pour des durées de vieillissement plus grandes. On peut supposer que l'eau qui plastifiait le réseau ayant été désorbée, on observe seulement l'effet d'une légère post-réticulation (= réticulation secondaire) qui a renforcé le réseau. Sa limite d'élasticité est donc plus élevée que celle du réseau initial.

La contrainte à la rupture décroît rapidement lorsque la durée de vieillissement augmente ( $t < 100$  ou  $t < 300 \text{ s}^{0.5}/\text{mm}$  selon la température d'immersion), puis atteint un plateau à 5 MPa (Fig. VII-22). Cette chute semble d'autant plus rapide que la température est élevée.

Après cyclage, pour 35°C et 60°C, on retrouve la contrainte à la rupture de l'adhésif non vieilli, voire une contrainte légèrement supérieure. La réversibilité de l'endommagement semble donc totale. L'adhésif n'est visiblement pas dégradé physiquement.

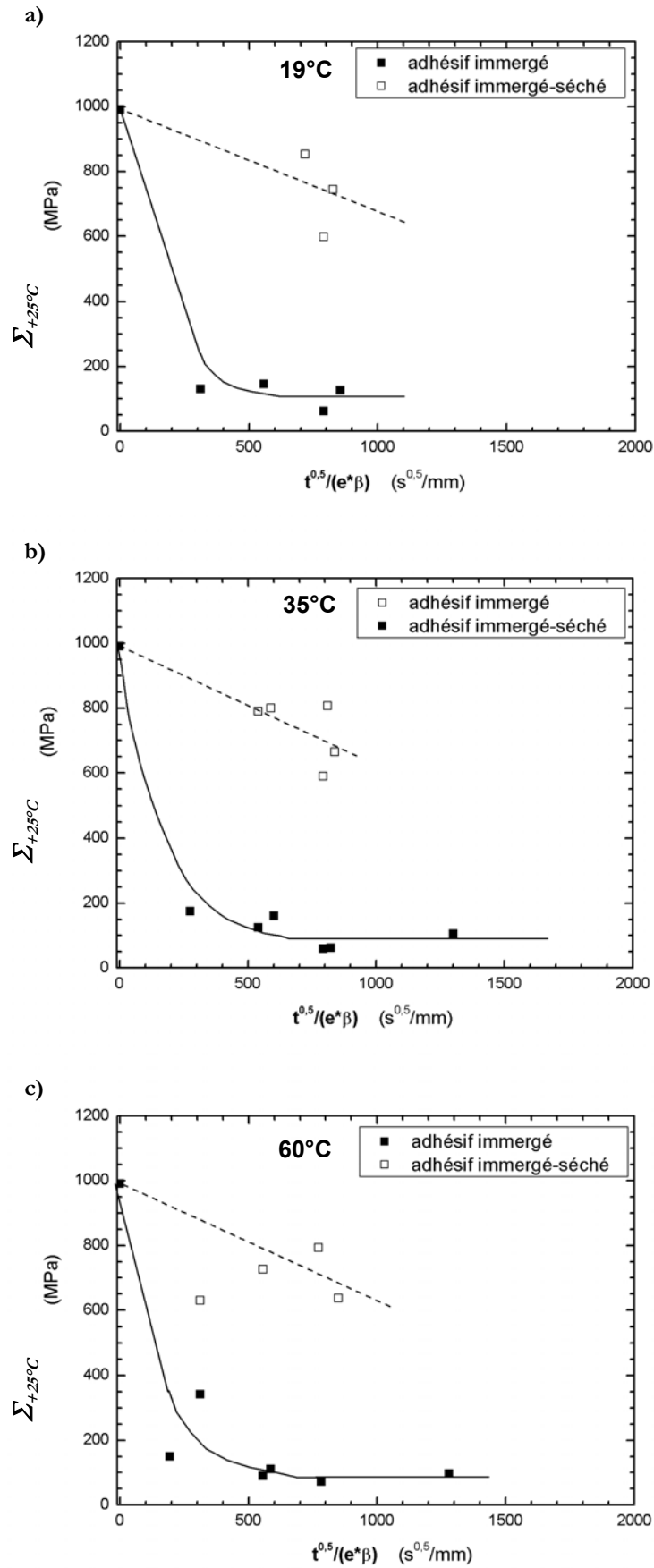


Figure VII-20. Influence du temps d'immersion sur le module de cisaillement dynamique mesuré à 25°C de l'adhésif en immersion à a) 19°C, b) 35°C et c) 60°C.



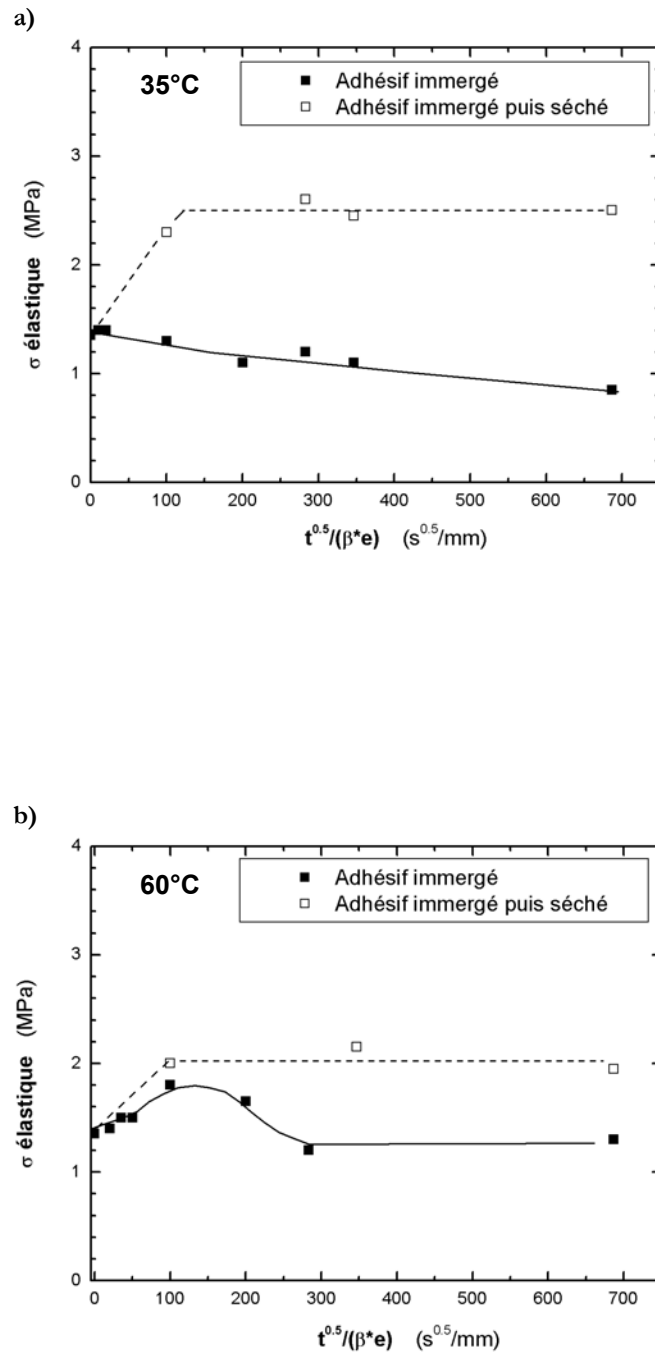


Figure VII-21. Evolution de la contrainte à la limite élastique de l'adhésif en fonction du temps d'immersion à a) 35°C et b) 60°C.

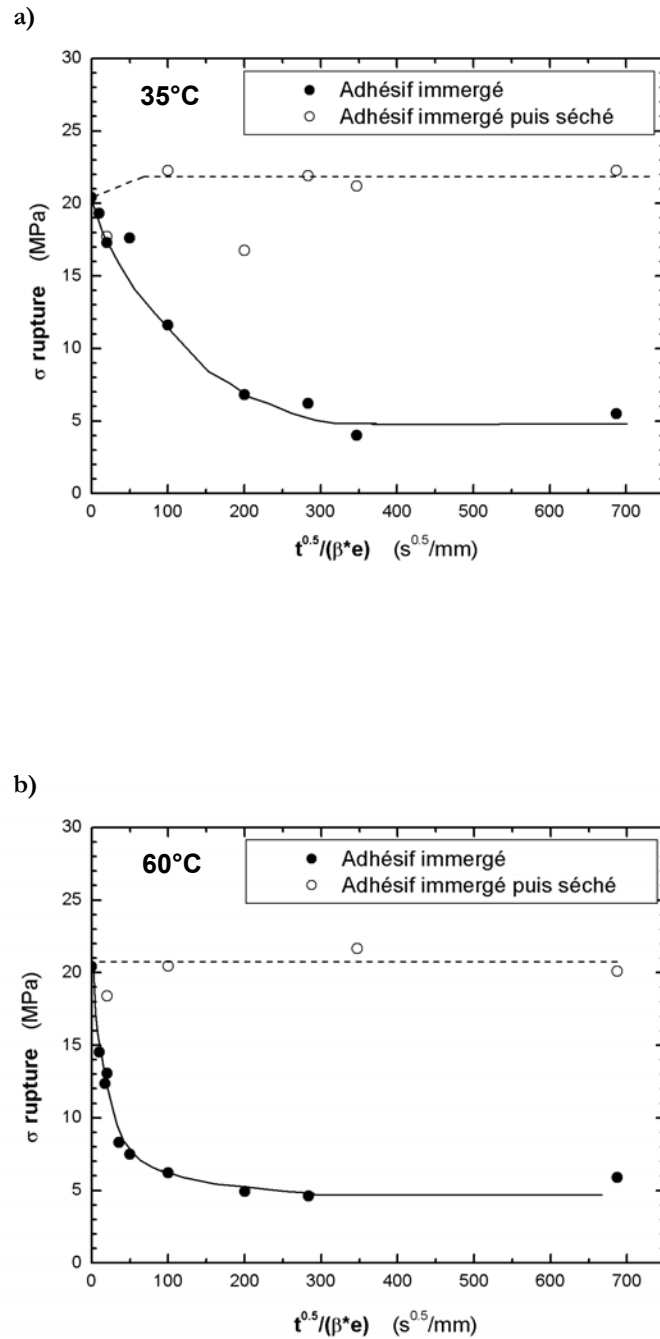


Figure VII-22. Evolution de la contrainte à la rupture de l'adhésif avant séchage (●) et après séchage (○) en fonction du temps d'immersion à a) 35°C et b) 60°C.

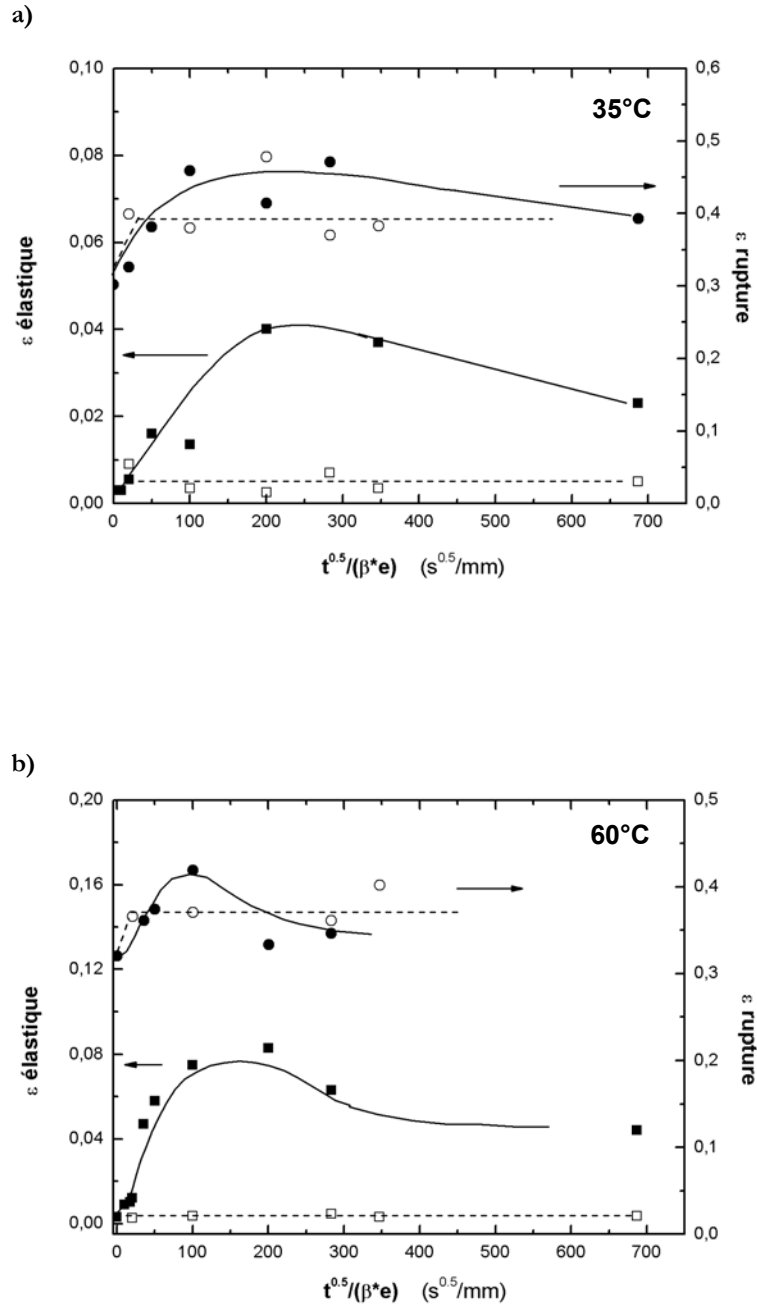
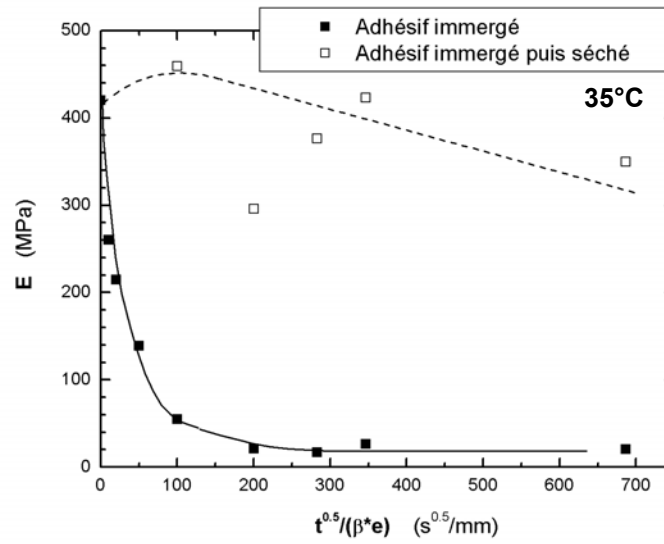


Figure VII-23. Evolution de l'allongement à la limite élastique avant séchage (■) et après séchage (□) et de l'allongement à la rupture avant séchage (●) et après séchage (o) en fonction du temps d'immersion à a) 35°C et b) 60°C.

a)



b)

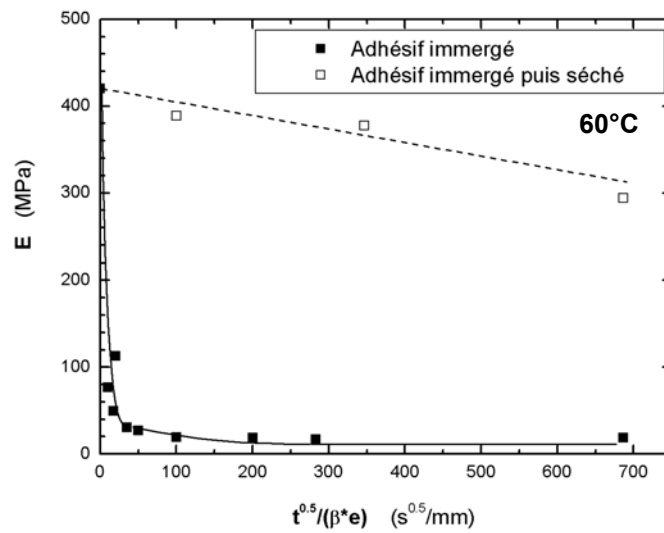


Figure VII-24. Evolution du module d'Young de l'adhésif en fonction du temps d'immersion à a) 35°C et b) 60°C.

Pour l'adhésif en immersion (à 35°C ou 60°C) non séché, l'effet de la réticulation secondaire sur la limite de l'allongement élastique et sur l'allongement à la rupture est bien visible (Fig. VII-23). On observe d'abord une augmentation ( $t < 200 \text{ s}^{0,5}/\text{mm}$ ). En considérant un réseau de réticulation imparfait, sa réorganisation sous contrainte sera plus aisée en présence d'eau qui plastifie le polymère. Il pourra donc y avoir une répercussion de la sollicitation sur des longueurs de chaînes macromoléculaires plus importantes que pour un réseau sec. L'allongement élastique augmente en conséquence. Cependant, la plastification du réseau devient rapidement telle que l'effet dégradant (perte de cohésion inter-macromolécules) domine ( $t > 200 \text{ s}^{0,5}/\text{mm}$ ). L'allongement élastique diminue alors.

Pour l'adhésif vieilli puis séché, l'effet plastifiant de l'eau n'est logiquement plus observé sur les allongements. Le réseau garde ses propriétés initiales, avec un léger effet positif d'une éventuelle post-réticulation visible pour l'allongement à la rupture (connections inter-macromolécules plus nombreuses).

En se référant à l'évolution des modules, l'adhésif en immersion semble se comporter de la même façon en traction qu'en cisaillement. La chute de  $E$  est très rapide et très importante dans les premiers temps de vieillissement ( $t < 100 \text{ s}^{0,5}/\text{mm}$ ), d'autant plus rapide que la température est élevée (Fig. VII-24). Après cette brusque diminution, le module se stabilise autour de 25 MPa.

Après cyclage, de même que pour  $\Sigma$ , il semble que la récupération du module initial ne soit pas totale. On suppose que cette réversibilité partielle est due à la rupture irréversible de liaisons secondaires inter-macromolécules (cf. § Discussion).

### VII-3.4. Influence du degré d'humidité (RH) du milieu

#### VII-3.4.1. Cinétique d'absorption en immersion et 75 % RH

Les cinétiques d'absorption à 45°C - 75% RH et en immersion dans l'eau à 45°C sont présentées Figure VII-25.

On remarque que les cinétiques d'absorption d'eau aux temps courts de vieillissement ( $t < 250 \text{ s}^{0,5}/\text{mm}$ ) pour les deux milieux semblent très similaires, malgré la différence importante de concentration d'eau aux bords de l'éprouvette. Cependant, le pseudo-palier apparaît beaucoup plus tôt et dure plus longtemps pour le milieu RH 75 % que pour l'immersion.

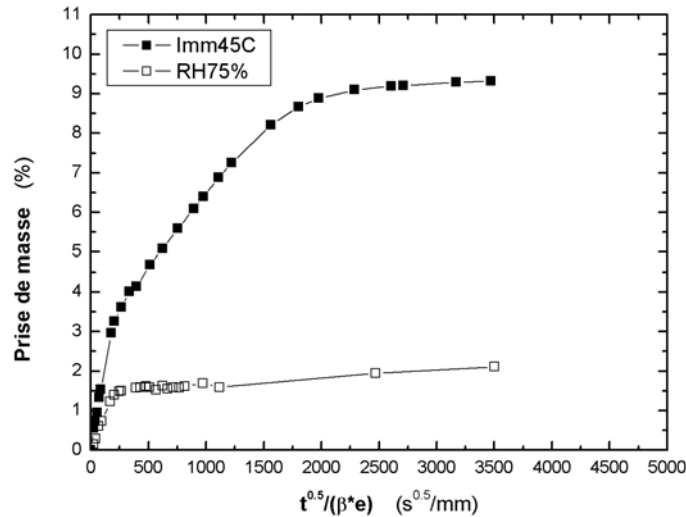


Figure VII-25. Comparaison des paramètres du modèle Carter et Kilber à 45°C en immersion ou à 75 % RH.

A des très longs temps de vieillissement ( $t > 1500 \text{ s}^{0.5}/\text{mm}$ ), on constate une reprise d'absorption sensible. Cette reprise ne correspond pas à des dégradations physiques (cf. § Dégradations physiques) mais semble plutôt correspondre à la seconde phase du modèle de Carter et Kibler. La Figure VII-26 présente donc la modélisation de la diffusion de l'eau d'après ce modèle pour le milieu RH 75 % suivant la méthodologie décrite précédemment. Les carrés noirs correspondent aux mesures expérimentales et la courbe pleine représente la cinétique d'absorption théorique du modèle.

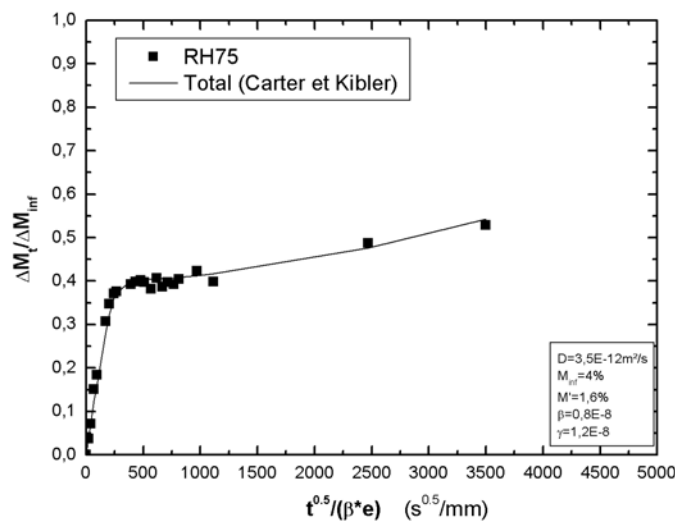


Figure VII-26. Cinétique d'absorption d'eau à 45°C - 75%RH.

Le Tableau VII-7 résume les différents paramètres du modèle pour une température de 45°C en immersion ou à 75 % d'Humidité Relative.

Tableau VII-7. Comparaison des paramètres du modèle Carter et Kilber à 45°C en immersion ou à 75 % RH.

45°C	Immersion	75% RH
$D$ (m <sup>2</sup> /s)	$4,0 \cdot 10^{-12} \pm 1,10 \cdot 10^{-13}$	$3,5 \cdot 10^{-12} \pm 1,10 \cdot 10^{-13}$
$Abs_{maxi}$ (%)	$9,3 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,1$ *
$Abs_{palier}$ (%)	$3,6 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$
$\beta$ (s <sup>-1</sup> )	$3,1 \cdot 10^{-7} \pm 1,10 \cdot 10^{-8}$	$0,8 \cdot 10^{-8} \pm 1,10 \cdot 10^{-9}$
$\gamma$ (s <sup>-1</sup> )	$4,9 \cdot 10^{-7} \pm 1,10 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-8} \pm 1,10 \cdot 10^{-9}$

\*Estimée

La seconde phase très lente pour RH 75 % se traduit par des paramètres  $\beta$  et  $\gamma$  beaucoup plus faible qu'en immersion. Par ailleurs, il semble que les maxima d'absorption relevés pour ces deux conditions correspondent à l'évolution du maximum d'absorption en fonction du degré d'humidité constatée dans de nombreuses études <sup>230, 231, 233, 234</sup> (Fig. VII-27). En effet, schématiquement, de 0 à 80 % d'humidité relative (RH), le maximum d'absorption croît lentement avec l'augmentation de RH jusqu'à 20 % du maximum d'absorption d'eau le plus élevé constaté pour le matériau  $Abs_{maxi}$  (immersion). Ensuite, entre 80 et 100 % RH, ce maximum augmente très rapidement jusqu'à 100 % de  $Abs_{maxi}$  (immersion).

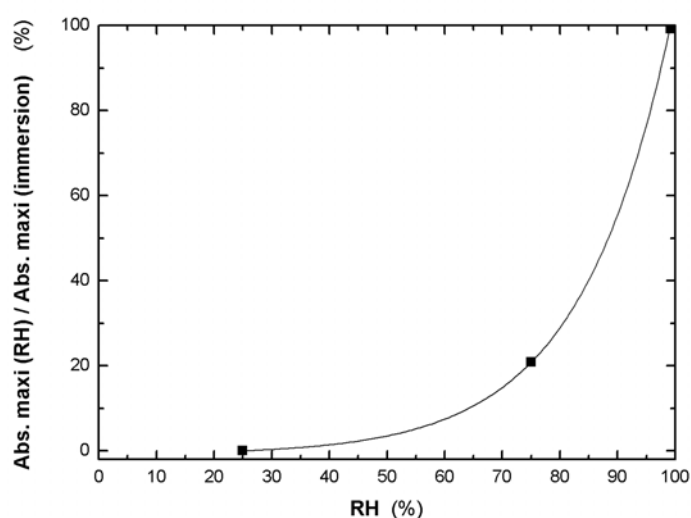


Figure VII-27. Fraction du maximum d'absorption en fonction du degré d'humidité (■) expérimental, (—) tendance.

### VII-3.4.2. Propriétés en traction en immersion et 75 % RH

Nous avons vu que pour l'adhésif, d'après les cinétiques de diffusion aux temps courts de vieillissement (Fig. VII-4), en première approximation, une immersion à 35°C est peu différente d'une immersion à 45°C. Nous avons donc comparé les propriétés en traction de l'adhésif (éprouvettes-haltères) en immersion dans l'eau à 35°C et dans une atmosphère humide à 75 % et 45°C, à une durée de vieillissement suffisante pour que les échantillons soient au plateau de saturation pour les deux milieux (Tab. VII-8).

Tableau VII-8. Comparaison entre propriétés en traction à 35°C immersion et 45°C -75 % RH.

	Immersion 35°C	75 % RH 45°C
$E$ (MPa)	25	26
$\epsilon$ élastique	0,04	0,05
$\sigma$ élastique (MPa)	1,2	1,9
$\epsilon$ rupture	0,45	0,4
$\sigma$ rupture (MPa)	6	6

On constate alors que les dégradations des propriétés de l'adhésif dans une atmosphère humide ou en immersion sont de la même intensité malgré la différence de quantité d'eau dans le matériau pour ces deux conditions de vieillissement. Une concentration d'eau dans le polymère de 1,6 % environ semble donc suffisante pour provoquer la chute maximale de ses propriétés mécaniques.

Ainsi, dans ce paragraphe, nous avons montré que dans le domaine d'humidité relative [75 % - 100 %], la vitesse et l'ampleur des dégradations des propriétés mécaniques de l'adhésif sont assez peu dépendantes du degré d'humidité du milieu, puisque la cinétique de diffusion de l'eau en est elle-même peu dépendante (Fig. VII-25). La concentration de molécules d'eau à la surface du matériau est suffisante à 75 % RH pour que le flux de molécules d'eau traversant la première couche externe de polymère cause les dégradations maximales. En revanche, il est possible que pour des taux d'humidité inférieurs à 75 %, le plateau de saturation diminue et que la concentration d'eau minimale dans le polymère nécessaire pour avoir 100 % des dégradations (estimée à environ 1,5 % en masse de l'échantillon (Fig. VII-25) ne soit pas atteinte.

### VII-3.5. Dégradations physiques

Dans les plages de temps des expériences décrites dans les paragraphes précédents, aucune dégradation du polymère n'a été observée. Cependant, en laissant les échantillons très longtemps



en immersion (plus de deux ans pour les températures inférieures ou égales à 60°C et un an pour 90°C), des changements de couleur et d'aspect sont nettement visibles. En effet, l'échantillon immergé à 60°C commence à prendre une teinte brune après deux ans d'immersion. Un an à 90°C provoque un gonflement visible à l'œil nu, la formation de cloques. L'échantillon devient friable en surface, durcit dans son volume et prend une couleur noirâtre alors qu'il est vert-gris, bien lisse et souple à l'état initial. La Figure VII-28 illustre cet aspect visuel de la dégradation de l'adhésif. Ces changements d'aspect s'accompagnent d'une reprise de l'absorption d'eau après une longue stabilité sur le plateau autour de 10 % (Fig. VII-4).

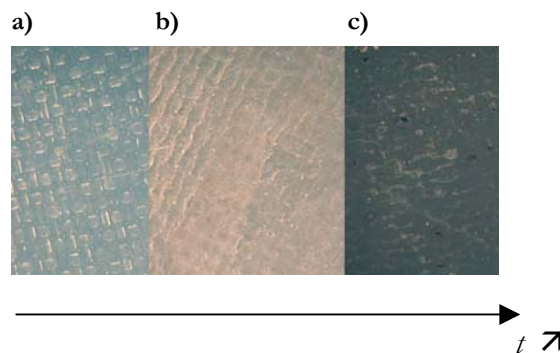


Figure VII-28. Changement de couleur de l'adhésif EC2216 au cours du vieillissement en immersion : a) 2 ans à 35°C, b) 2 ans à 60°C, c) 1 an à 90°C.

## VII-4. Discussion

Nous avons vu que le vieillissement de l'aluminium intervenait surtout à la surface. L'eau entraîne une oxydation ou une hydratation de l'oxyde d'aluminium. On verra quelles sont les conséquences de ce changement chimique d'état de surface dans le chapitre traitant du vieillissement des assemblages. On note aussi que la corrosion entraîne une légère prise de masse du substrat aluminium en immersion.

Concernant l'adhésif massif, nous avons jusqu'à maintenant rendu compte et discuté d'expériences indépendamment les unes des autres. Nous rappelons que cette discussion s'applique pour un polymère dont la  $T_g$  est inférieure ou égale à la température de vieillissement. En effet, dans notre cas, la  $T_g$  du polymère en immersion chute rapidement à 25°C et les températures d'études sont supérieures ou égales à 19°C.

Une juxtaposition intéressante (Fig. VII-29) consiste à représenter sur un même graphe la cinétique d'absorption d'eau (gravimétrie), la cinétique de gonflement et la cinétique de diminution de la  $T_g$  (la cinétique de diminution de  $\Sigma$  est très similaire) en fonction du temps

d'immersion. On remarque alors que, pour une température donnée, le phénomène de pseudo-palier pour la gravimétrie, 80 % ou plus du gonflement maximal et plus de 50 % de la chute de  $T_g$  se produisent au même moment critique  $\tau_c$ .

Aux temps courts de vieillissement, les expériences de RMN et d'IR indiquent des interactions fortes entre l'eau et le polymère (base large pour les spectres RMN et modification des bandes d'absorption pour l'IR). On peut alors supposer que les premières molécules d'eau qui pénètrent dans le polymère, pour  $t < \tau_c$ , vont agir fortement sur la matrice. Elles vont par exemple casser des liaisons secondaires inter-macromolécules comme des liaisons entre sites polaires<sup>201, 230, 280</sup>, car l'eau est elle-même très polaire<sup>230</sup>. Ces ruptures vont donc diminuer la cohérence du matériau, permettant ainsi de plus grands mouvements de molécules. Ce phénomène se traduit macroscopiquement par un gonflement du réseau qui est alors plus lâche. Le réseau plus relaxé (plus désenchevêtré) se manifeste par la diminution de  $T_g$  car de plus grands segments moléculaires peuvent bouger. Pour  $t < \tau_c$ , on vérifie qu'il y a bien simultanément plastification (diminution de  $T_g$  et  $\Sigma$ ) et gonflement dus à l'absorption d'eau. Les expériences de RMN et en Infrarouge montrent que cette phase de dégradation est associée à la pénétration de la phase d'eau qui a une cinétique de diffusion type fickien (Fig. VII-15 et VII-17). La nature de cette phase d'eau, fréquemment rencontrée lors d'étude de vieillissement en milieu humide, est très peu discutée. L'utilisation de techniques croisées (RMN et gravimétrie, par exemple) permet de préciser la terminologie utilisée dans le modèle de Carter et Kibler. Cette phase d'eau est la phase d'eau appelée « libre » car les molécules d'eau la constituant peuvent diffuser très vite dans le polymère grâce aux interactions fortes avec les sites polaires du polymère qui les « attirent ». Notons que l'inertie approximativement constante du gonflement réel par rapport au gonflement théorique (Fig. VII-12) pourrait être due à la pénétration initiale des molécules d'eau dans le réseau. Celles-ci ne peuvent initialement diffuser que dans l'espace disponible (volumes libres et porosités) avant d'atteindre les sites polaires et engendrer le gonflement proprement dit. Or, par définition, la diffusion dans l'espace disponible n'engendre pas de variation dimensionnelles.

Lorsque  $t \cong \tau_c$ , la majeure partie des sites polaires, à potentiel d'interaction fort, est occupée. La majeure partie des liaisons secondaires est donc rompue. La cinétique de diffusion des molécules d'eau, gouvernée par l'attraction des sites polaires sur celles-ci, sature. La cinétique d'absorption décrit donc un palier (qui s'avère très court, d'où « pseudo-palier »). Le polymère est alors plastifié au maximum, le réseau est dans sa configuration la plus relaxée possible. De plus amples mouvements inter- ou intra-macromoléculaires ne sont plus possibles. La  $T_g$  ne peut donc plus diminuer et arrive à un plateau. De même, le gonflement est maximal (plateau).

Le gonflement peut créer localement des microvides dans lesquels des molécules d'eau vont

pouvoir se loger<sup>239, 240, 242</sup>. Pour  $t > \tau_c$ , l'absorption d'eau reprend donc. Cependant, cette eau, localisée dans les microvolumes (volumes libres, microdéfauts, microbulles) a peu d'interactions avec le polymère. Seules les molécules d'eau à la périphérie du microvolume auront des interactions fortes. D'ailleurs, ces molécules sont sans doute arrivées sur ces sites lors de la première phase d'absorption. Les expériences de RMN et IR aux temps longs confirment cette faible interaction de l'eau (ou D<sub>2</sub>O) avec la matrice puisqu'en RMN, seul un pic fin caractéristique de liquide pur (ou quasiment pur) continue d'augmenter et on ne détecte plus de changement dans les spectres IR. Cette faible interaction liquide/polymère n'engendre donc pas de changement dans les propriétés thermo-mécaniques ( $T_g$ ,  $\Sigma$ ,  $E$ ) ce qui explique les stabilisations enregistrées malgré une augmentation de la quantité d'eau présente dans le polymère. L'ensemble des microvolumes remplis, on arrive alors à un réel plateau de saturation, observable en gravimétrie, en général très long (de l'ordre de l'année pour les températures étudiées).

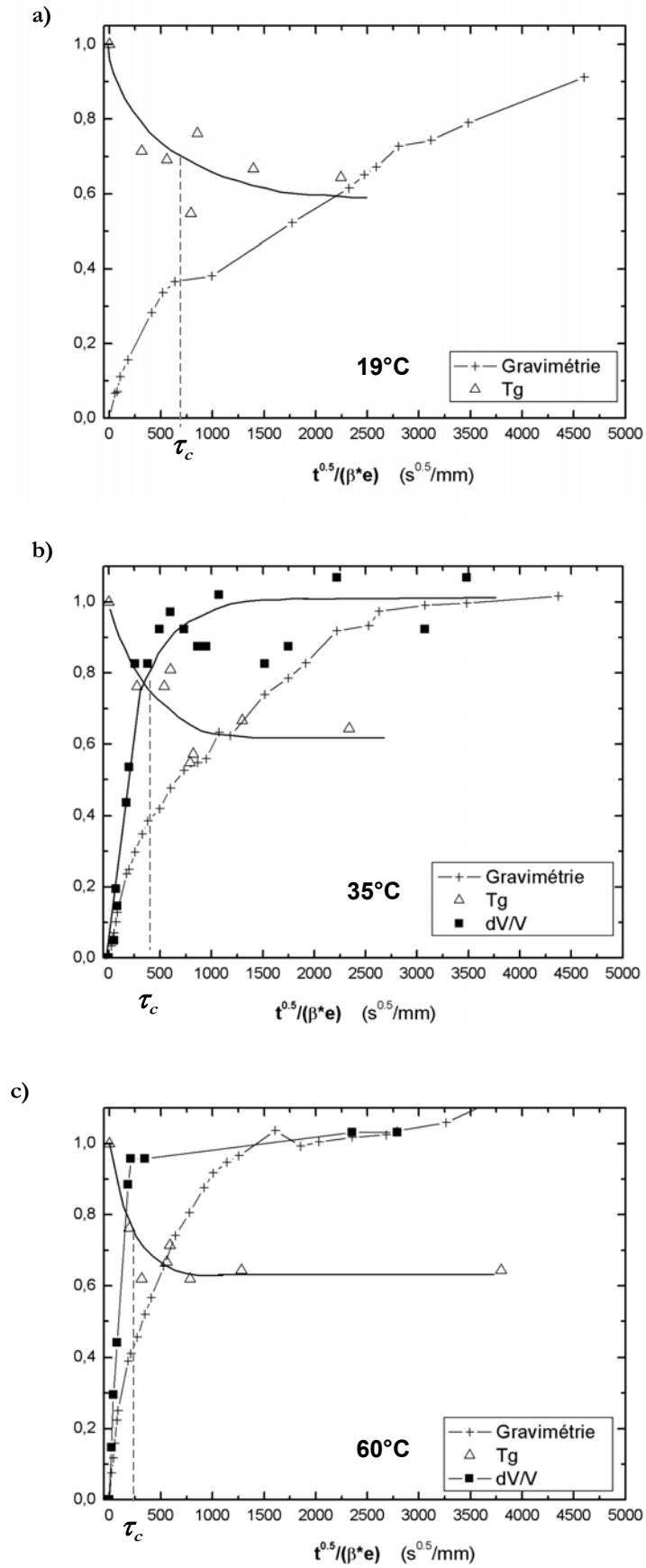


Figure VII-29. Comparaison des cinétiques d'absorption, de gonflement et de plastification à a) 19°C (gonflement non disponible), b) 35°C et c) 60°C.

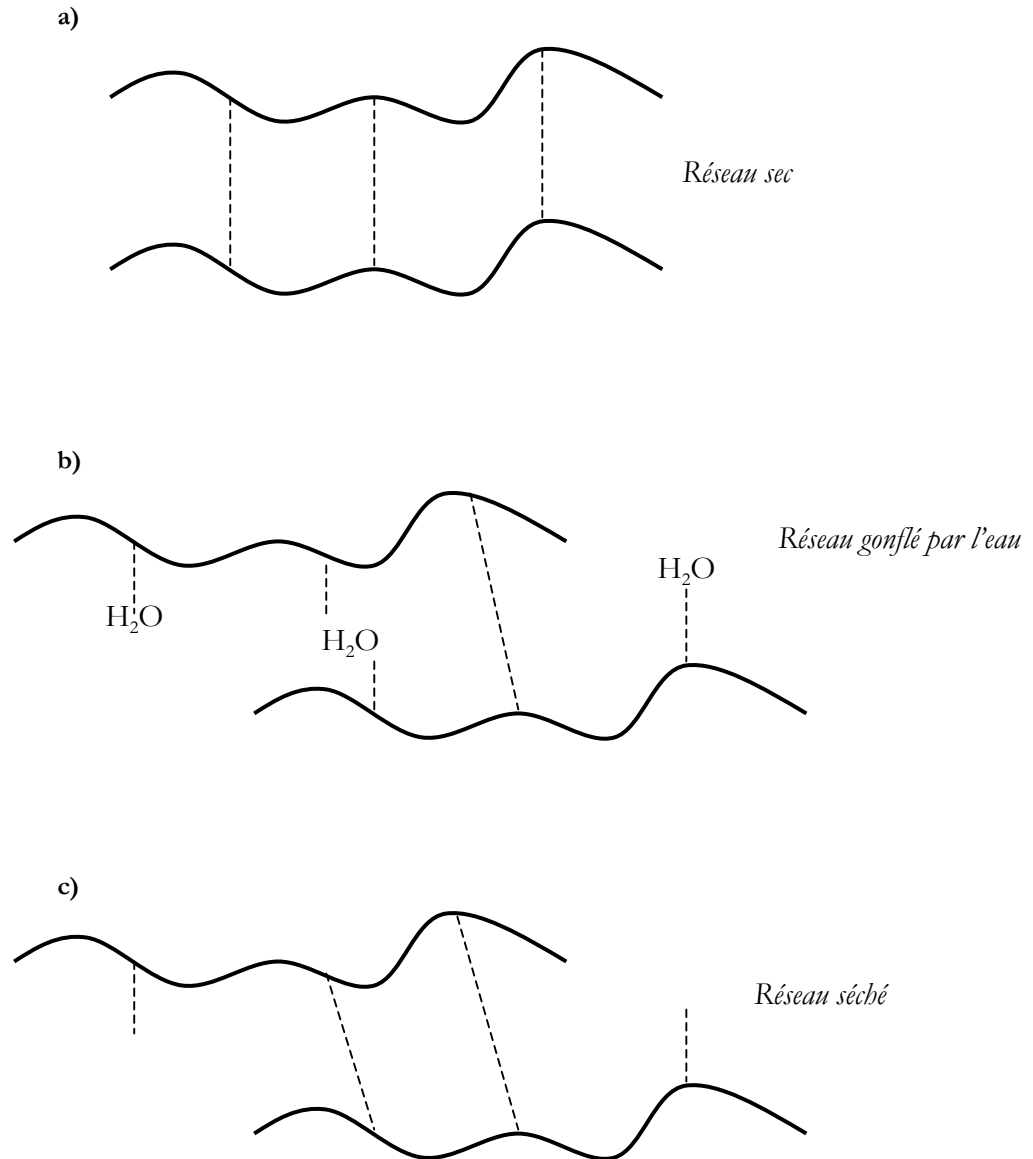


Figure VII-30. Schéma de la dégradation du module de cisaillement  $\Sigma'$  avant et après cyclage.

La différence de pourcentage d'absorption d'eau maximal entre deux réseaux de degré de réticulation différent confirme bien que la seconde phase d'absorption concerne les microvolumes (volumes libres, porosités, microbulles...) (Fig. VII-5). En effet, un réseau plus réticulé aura moins de microvolumes disponibles et donc un plateau de saturation plus faible. Cette seconde phase d'eau qui constitue les agglomérats dans les microvides est appelée « liée » car le processus de « remplissage » par les agglomérats est beaucoup plus lent, notamment car il n'y a pas de « moteur » pour sa diffusion, contrairement à la première phase où les interactions polaires jouent ce rôle moteur.

D'après le Tableau VII-3, la vitesse d'absorption dans les premiers temps de vieillissement ne semble pas affectée par la température de réticulation. L'hypothèse d'une diffusion des molécules d'abord contrôlée par les sites hydrophiles du polymère permet d'expliquer cette indépendance de  $D$  par rapport à température de réticulation. En effet, pour un adhésif plus réticulé, la disparition des groupements polaires oxirane et amine résiduels (présent dans un adhésif peu réticulé) est compensé par la formation de groupements hydroxyle résultant de la réticulation. Par ailleurs, les groupements amide de la chaîne du durcisseur ne sont pas impliqués dans la réticulation. Le nombre de sites hydrophiles contrôlant la diffusion est ainsi globalement le même pour le polymère réticulé à 23°C ou 65°C (un nombre supérieur de sites hydrophiles augmenterait la vitesse de diffusion). Leur disponibilité pour des interactions avec des molécules d'eau est donc la même que ce soit pour un adhésif peu ou fortement réticulé.

En résumé, la cinétique de vieillissement hygrothermique se décompose en trois phases, plus ou moins rapides selon la température :

- 1- Pénétration des premières molécules d'eau dans le polymère, qui se lient aux sites polaires en cassant les liaisons secondaires, ce qui provoque le phénomène de plastification du réseau. La cinétique de diffusion a un aspect fickien.
- 2- Tous (ou presque) les sites polaires sont liés à une molécule d'eau. On arrive au plateau de la cinétique de type fickien. Le réseau est plastifié au maximum.
- 3- L'eau qui pénètre ensuite dans le polymère ne peut le faire que dans des microvolumes créés par le gonflement et la relaxation du réseau. Cette eau n'a que peu d'interaction sur le polymère puisqu'elle est sous forme d'agrégats. Les propriétés mécaniques n'évoluent donc plus par rapport à la phase 2.

Il ne faut donc pas entendre les termes « eau libre » et « eau liée » du modèle de Carter et Kibler directement au sens d'interactions respectivement faibles et fortes avec le polymère, mais il faut les comprendre plutôt comme une diffusion rapide et individuelle de molécules (qui ont des interactions avec le polymère, interactions étant le « moteur » de la cinétique) d'une part et une

diffusion lente d'agglomérats de molécules d'autre part (qui ont peu d'interactions avec le polymère du fait de leur éloignements des parois polymères du « cluster »).

On n'observe pas de cinétique biphasée de désorption d'eau pour les échantillons placés en séchage. Cela semble indiquer que les deux types d'eau (avec interaction avec le polymère, et en agrégats) diffusent hors du polymère à la même vitesse. On pourrait expliquer cette observation par le fait que le polymère ne change pas de volume au cours du séchage. Ce changement de volume, qui induisait l'inertie de la seconde phase lors de l'absorption, ne se produisant pas, la diffusion d'eau n'est pas ralentie et se fait selon une cinétique homogène du début à la fin du séchage.

La réversibilité partielle des modules ( $\Sigma$  et  $E$ ) pourrait être expliquée à la lumière du modèle de diffusion en deux phases. Le désenchevêtrement des chaînes macromoléculaires qui s'est produit lors des premiers moments d'absorption a causé un gonflement du polymère. Le réseau est dans une configuration où il y a moins de liaisons secondaires inter-macromolécules d'une part à cause d'une moindre proximité des chaînes macromoléculaires (variation dimensionnelle due au gonflement) et d'autre part à cause de la formation de liaisons préférentielles eau-macromolécules (Fig. VII-30b : une seule liaison). Le séchage élimine l'eau dans le matériau, permettant de recréer des liaisons secondaires entre deux macromolécules au lieu des liaisons eau-macromolécules. Le polymère restant moins enchevêtré, le nombre de liaisons secondaires reformé sera moins important (Fig. VII-30c : deux liaisons) que pour le réseau initial (Fig. VII-30a : trois liaisons). La cohésion du polymère sera donc moins bonne après le cyclage. Ce mécanisme a déjà été suggéré pour la fissuration du polyéthylène<sup>332</sup>.

## Chapitre VIII

# Vieillessement des assemblages collés

**E**n se basant sur les chapitres concernant les propriétés des matériaux et des assemblages collés non vieillis, nous illustrerons l'influence d'un milieu humide sur leur réponse à une sollicitation mécanique. Nous développerons ensuite une méthode relativement basique qui a permis de modéliser les propriétés en fonction du temps de vieillissement pour un assemblage simple. Dans la première partie de notre étude (§VIII-1, VIII-2 et VIII-3), nous limiterons donc le traitement de surface de l'aluminium à un sablage au corindon ( $\varnothing$  300 ou 700  $\mu\text{m}$ ). La modélisation a fait appel à l'ensemble des résultats présentés dans les chapitres précédents.

Enfin, nous nous intéresserons à l'influence de différents traitements de surface sur le vieillissement des structures en ciblant quelques temps-clés déterminés grâce à la campagne d'essais complète faite sur les assemblages modèles (§ VIII-3). La description du vieillissement des structures dont l'aluminium a subi un traitement de surface complexe s'appuiera sur les observations faites pour le vieillissement de ces mêmes structures, mais sans traitement de l'aluminium.

## VIII-1. Vieillessement des assemblages cylindre/plaque

### VIII-1.1. Sollicitation en cisaillement plan (torsion)

#### VIII-1.1.1. Faciès de rupture

La Figure VIII-1 illustre l'évolution du faciès de rupture des assemblages cylindre/plaque (décrits dans le Chapitre VI) lorsque le temps de vieillissement en immersion à 35°C augmente. Cette évolution est similaire pour les deux diamètres de sablage (300 ou 700  $\mu\text{m}$ ), quoique la vitesse d'évolution soit légèrement plus lente pour les assemblages avec l'aluminium sablé 300  $\mu\text{m}$ .

Dans les paragraphes suivants, nous étudierons surtout l'évolution des assemblages qui ont des propriétés initiales compatibles avec le cahier des charges de l'industriel, soit les assemblages sablés 700  $\mu\text{m}$ . Ainsi, ils présentent une zone de rupture cohésive dans le composite très importante sans vieillissement (Fig. VIII-1a), qui est considérablement réduite après 15 jours d'immersion (Fig. VIII-1b) et qui a complètement disparu après 4 semaines d'immersion (Fig. VIII-1c). Après vieillissement, la rupture semble se faire préférentiellement à l'interface



aluminium/adhésif (appréciation macroscopique) plutôt que dans les premières couches de fibre de composite. En parallèle, des zones sombres semblent se développer sur la surface de l'aluminium, à partir de l'extérieur de l'anneau (Fig. VIII-1b et c).

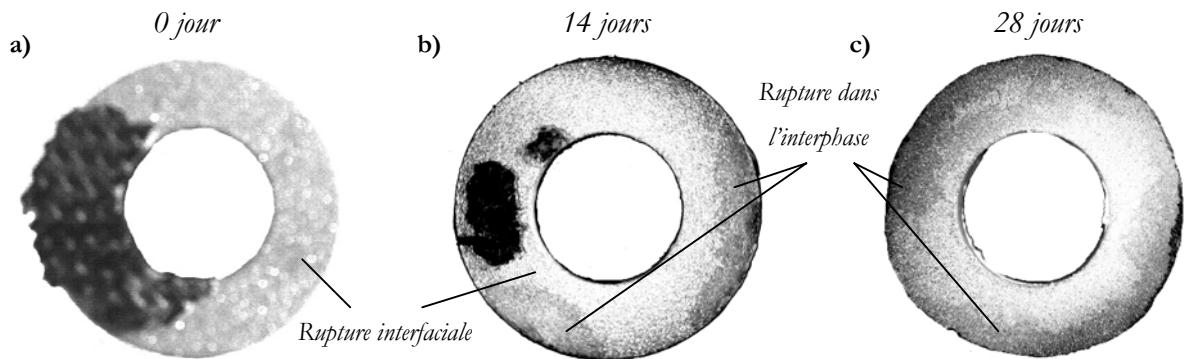
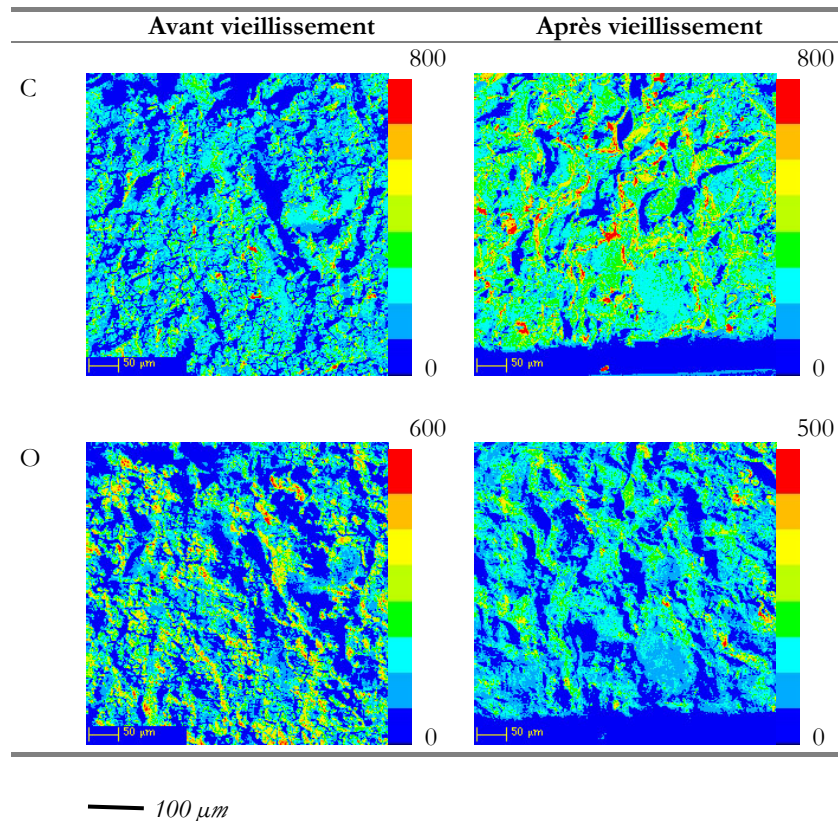


Figure VIII-1. Evolution du faciès de rupture d'un assemblage (alu. sablé 700 µm) soumis à un cisaillement en torsion : a) sans vieillissement, b) vieilli 14 jours dans l'eau à 35°C, c) vieilli 28 jours dans l'eau à 35°C.

Dans ces zones sombres, les cartographies RX (Tab. VIII-1) indiquent une sur-concentration de carbone et une sous-concentration de l'élément O.

Tableau VIII-1. Cartographie X de la surface aluminium sablée 700 µm avant et après vieillissement (x200).



Il pourrait donc s'agir d'une fine couche de polymère sur le substrat aluminium, ce qui expliquerait la présence plus importante de l'élément C (constituant principal de l'adhésif) et un masquage des éléments de l'alumine superficielle ( $Al_2O_3$ ) du substrat aluminium. La rupture qui est en partie interfaciale (sur l'aluminium) sans vieillissement se ferait alors dans l'interphase d'adhésif située proche du substrat aluminium après vieillissement humide<sup>73</sup>. De plus, cette zone de rupture interphasiale apparaît à partir des bords, ce qui signifie qu'elle est provoquée par la diffusion d'eau dans l'épaisseur du polymère (chemin **1**, Fig. VIII-2) ou à l'interface polymère/métal (chemin **2**, Fig. VIII-2).

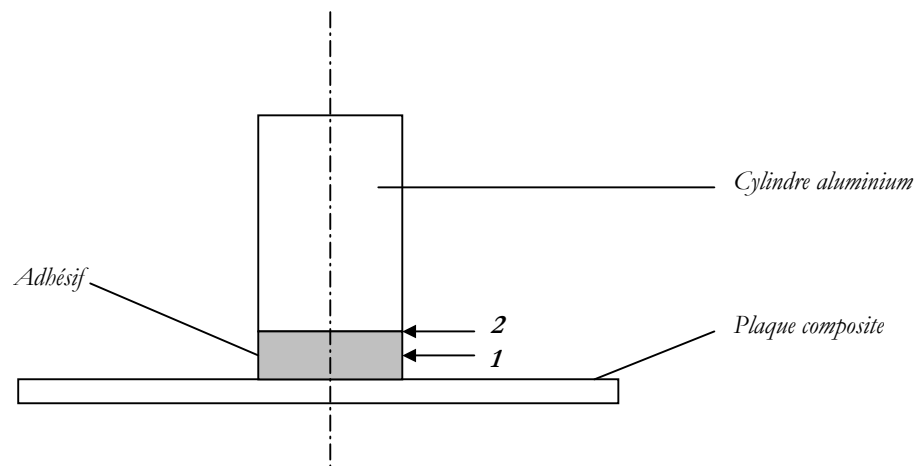


Figure VIII-2. Schéma des directions de diffusion identifiées par le faciès de rupture.

Concernant l'évolution des faciès entre ces temps de vieillissement caractéristiques, on peut signaler que pour un vieillissement de 2 jours en immersion à 35°C, la dégradation ne semble pas encore assez avancée pour provoquer la rupture de l'assemblage dans l'interphase. Le faciès est donc proche du faciès de rupture d'un assemblage non vieilli. Par ailleurs, des temps de vieillissement supérieurs à 28 jours donnent des faciès de rupture de même aspect que les faciès de rupture à un temps de vieillissement de 28 jours.

Dans les conditions de notre étude, dans le cas d'assemblages vieillis dans l'eau soumis à une sollicitation en torsion/cisaillement, l'adhésif localisé dans les creux de la rugosité subit moins de contraintes que le joint de colle dans son épaisseur, donc il se déforme peu (Fig. VIII-3). Il vient « buter » contre les pics de la rugosité qui le « retiennent ». Les premières épaisseurs d'adhésif en contact avec l'aluminium sont en quelque sorte « protégées » par la rugosité. En revanche, l'adhésif légèrement au-dessus des pics de rugosité, lui, n'a pas d'obstacle à sa déformation. Le brusque changement de champ de déformation dans l'interphase va provoquer des concentrations de contraintes, entraînant la rupture dans cette zone, ce que confirment les faciès de rupture pour la partie dégradée de l'adhésif. Les zones peu ou pas affectées par la diffusion d'eau vont conserver un faciès de rupture similaire à celui d'un assemblage non vieilli (rupture

interfaciale et/ou cohésive dans le composite, selon le temps de vieillissement (Fig. VIII-1a et VIII-1b).

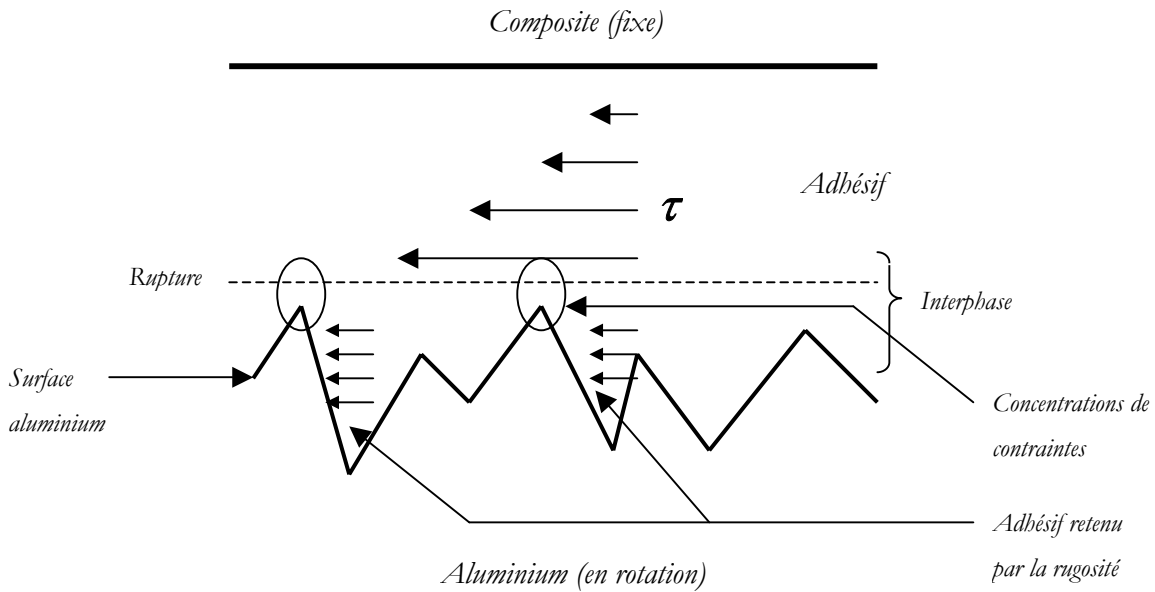


Figure VIII-3. Schéma du joint de colle vieilli soumis à une contrainte de cisaillement.

### VIII-1.1.2. Evolution des propriétés mécaniques

A partir des courbes couple/rotation, on peut suivre l'évolution de la contrainte de cisaillement  $\tau_R$  à la rupture et du module de cisaillement  $\Sigma$ . Nous avons choisi de présenter dans ce paragraphe uniquement l'évolution de  $\tau_R$  en fonction du temps de vieillissement. L'évolution du module de cisaillement  $\Sigma$  n'est pas représentée car elle n'amène pas d'éléments utiles à la discussion en raison de la dispersion sur les résultats. Notons que nous utilisons ici le terme global de résistance et non pas d'énergie d'adhésion ou de cohésion en raison des sollicitations réelles qui sont complexes (cisaillement, compression, traction...).

L'évolution du moment  $M$  en fonction de la déformation angulaire  $\theta$  de l'assemblage (aluminium sablé 700  $\mu\text{m}$ ) pour différents temps de vieillissement est présentée Figure VIII-4. La rupture de l'assemblage intervient après une déformation d'abord élastique, puis non-élastique. La longueur de la zone élastique semble quasiment égale entre un assemblage vieilli 2 jours et un assemblage non vieilli. Ce comportement reflète le comportement de l'adhésif massique. En effet, nous avons vu que sa contrainte élastique limite, en immersion à 35°C, ne diminue que très lentement (Fig. VII-21a). Etant donné que la surface d'adhésif exposée à l'eau est faible, deux jours de vieillissement en immersion ne représente qu'une faible pénétration d'eau dans l'assemblage.

Aux temps de vieillissement courts, la proportion d'anneau de colle pas ou peu affectée par l'eau

est largement majoritaire. L'assemblage aura donc des propriétés proches de celles d'un assemblage non vieilli, au moins pour de faibles sollicitations.

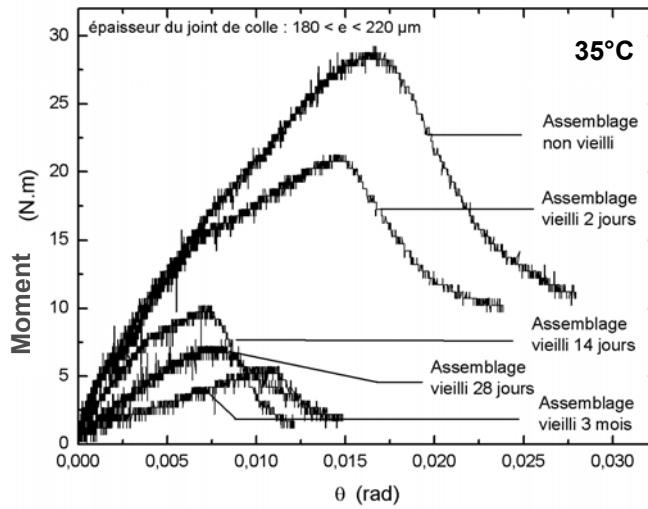


Figure VIII-4. Evolution du comportement des assemblages cylindre aluminium (sablé 700 µm)/plaque de composite en cisaillement en fonction du temps de vieillissement.

Cependant, l'importante diminution de la zone non-élastique montre qu'il y a un changement très net dans le comportement de l'assemblage aux grandes déformations. Cette différence pourrait être due entre autre à la plastification de l'adhésif sous l'effet de la diffusion d'eau qui dégrade ses propriétés non-élastiques. En effet, nous avons vu que la contrainte à la rupture de l'adhésif massif diminue très rapidement lorsque le temps de vieillissement augmente (Fig. A-22a). A la rupture, c'est-à-dire pour des sollicitations mécaniques importantes, l'ensemble des liaisons intra- et inter-macromolécules du polymère est mis à contribution. Nous avons montré que, même à des temps courts de vieillissement, donc pour des quantités d'eau très limitées, la diffusion d'eau se fait aux dépens des liaisons secondaires qui se rompent pour avoir des interactions préférentielles avec les molécules d'eau. Ainsi, même si l'intégrité du réseau n'est pas atteinte, sa cohésion est déjà largement affectée. Les macromolécules vont pouvoir se désenchevêtrer plus facilement, ce qui se traduit globalement par une diminution de la résistance du matériau en cas de sollicitations importantes.

Après plus d'une dizaine de jours de vieillissement en immersion, la longueur de la zone élastique diminue encore de façon importante. Comme le comportement de l'assemblage enregistré est une moyenne sur la largeur de l'anneau d'adhésion, on peut supposer que la quantité d'eau qui a diffusé est suffisante pour avoir plastifié la majorité du joint de colle (rupture des liaisons secondaire). De plus, la concentration d'eau aux bords est telle que l'adhésif n'a quasiment plus de cohérence dans cette zone (contrainte à la rupture très basse, allongement très important). Par

conséquent, la résistance en cisaillement  $\gamma$  est inférieure à la résistance du composite et la résistance de l'interface aluminium/adhésif. Il y a alors rupture dans l'interphase aux bords de l'assemblage, observable sur la surface aluminium (Fig. VIII-1c).

Après environ 4 semaines de vieillissement et plus, il n'y a quasiment plus de déformations élastiques. La totalité de l'adhésif est fortement plastifié, d'où la présence d'une large zone de rupture dans l'interphase.

La Figure VIII-5 présente l'évolution de la contrainte de cisaillement à la rupture  $\tau_r$  en fonction de la durée de vieillissement en immersion dans l'eau à 35°C, pour deux diamètres de sablage de l'aluminium, et pour des assemblages qui ont été séchés après vieillissement (cyclés).

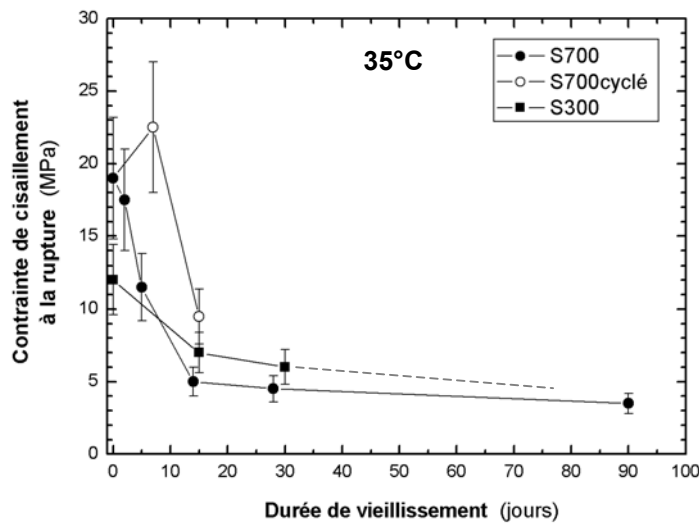


Figure VIII-5. Evolution de la contrainte de cisaillement à la rupture en fonction de la durée d'immersion et du diamètre de sablage de l'aluminium.

On constate que quel que soit le diamètre de sablage de la surface aluminium, la contrainte diminue fortement dans les 15 premiers jours de vieillissement. La chute est ensuite beaucoup plus lente et semble tendre vers un plateau, identifié à 4 MPa environ pour le sablage 700  $\mu\text{m}$ . On remarque aussi que les propriétés mécaniques en cisaillement des assemblages dont l'aluminium a été sablé 300  $\mu\text{m}$  diminuent moins que ceux sablés 700  $\mu\text{m}$  lors du vieillissement. En effet, après une dizaine de jours en immersion, la contrainte de cisaillement de ces derniers devient même légèrement inférieure aux assemblages sablés 300  $\mu\text{m}$  alors que dans l'état initial, elle était supérieure de 50 % (19 MPa contre 12,5 MPa). Toutefois, d'après l'allure des courbes expérimentales, on pourrait penser qu'elles se rejoignent aux temps de vieillissement très longs (>100 jours).

Notons que les propriétés des assemblages obtenues avec le sablage 700  $\mu\text{m}$  restent à la hauteur de celles demandées par le cahier des charges de l'industriel, soit  $\tau_{Rupture} \geq 15$  MPa, pendant les

premiers jours de vieillissement en immersion ( $\approx 5$  jours).

Une étude sommaire de l'effet du séchage sur le recouvrement des propriétés mécaniques a été menée pour quelques assemblages cylindre aluminium sablé  $700 \mu\text{m}$ /plaque. Pour des temps courts de vieillissement ( $t < 7$  jours), un long séchage ( $> 3$  mois) à  $40^\circ\text{C} - 20\%$  RH permet de retrouver la valeur de la contrainte à la rupture d'un assemblage non vieilli. Le faciès de rupture est identique au faciès de rupture d'un assemblage non vieilli : la rupture est cohésive dans le composite et interfaciale sur l'aluminium. La contrainte de cisaillement augmente légèrement. Cette augmentation peut être due à la relaxation des contraintes internes, et/ou à la réticulation secondaire de l'adhésif lors du vieillissement grâce à la plastification du réseau par les molécules d'eau<sup>333</sup>, comme nous l'avons supposé pour l'adhésif massique (Fig. VII-22a). Le séchage permet ensuite d'évacuer ces molécules, de reformer les liaisons secondaires inter-macromolécules. On revient donc à l'état initial avec moins de contraintes internes (notamment aux interfaces) et un degré de réticulation de l'adhésif légèrement plus élevé. Le réseau polymère est donc dans une meilleure configuration pour supporter des contraintes, d'où la légère augmentation de la contrainte. En parallèle, la surface de contact colle/aluminium, dégradée par la pénétration de l'eau est encore très minoritaire et ne provoque donc pas de chute de la résistance.

Cependant, pour des temps d'immersion plus longs ( $t > 7$  jours) et malgré un long séchage ( $t > 3$  mois)  $40^\circ\text{C} - 20\%$  HR, l'effet dégradant de l'eau devient prédominant. Par exemple, la plastification est devenue suffisamment importante pour qu'il y ait des phénomènes de gonflement sensibles. Les liaisons secondaires, de courte portée, ne peuvent alors plus se reformer en raison de l'espacement trop important des chaînes polymères (cf. Chapitre VII). Concernant cette réversibilité partielle, on peut se référer à l'évolution du module de cisaillement ou à la contrainte à la rupture en traction de l'adhésif massique (Fig. VII-30). Par ailleurs, la surface de contact colle/aluminium dégradée par la pénétration de l'eau devient importante et contribue à la chute de résistance de l'assemblage.

### VIII-1.2. Sollicitation en traction

Les assemblages cylindre aluminium sablé  $700 \mu\text{m}$ /plaque ont été testés en traction simple après différents temps de vieillissement en immersion à  $35^\circ\text{C}$ . Le faciès de rupture observé (Fig. VIII-6) est à mettre en relation avec ceux observés après les tests en cisaillement et ceux observés après les tests de clivage.

Pour les assemblages non vieillis, on observe une rupture totalement cohésive dans le composite. Après une courte période de vieillissement, on peut alors observer une zone de rupture visuellement interfaciale sur l'aluminium qui forme nettement une couronne externe. Cette

couronne externe croît lorsque la durée de vieillissement augmente. Le phénomène de diffusion d'eau, que nous avons identifié d'après les tests de torsion grâce à la croissance d'une zone de rupture dans l'interphase à partir du bord externe de l'assemblage, semble être confirmé. Il n'y a pas de diffusion à partir du bord interne car il est protégé de l'eau par le cylindre PTFE ajusté au diamètre intérieur du cylindre d'aluminium (cf. Chapitre II).

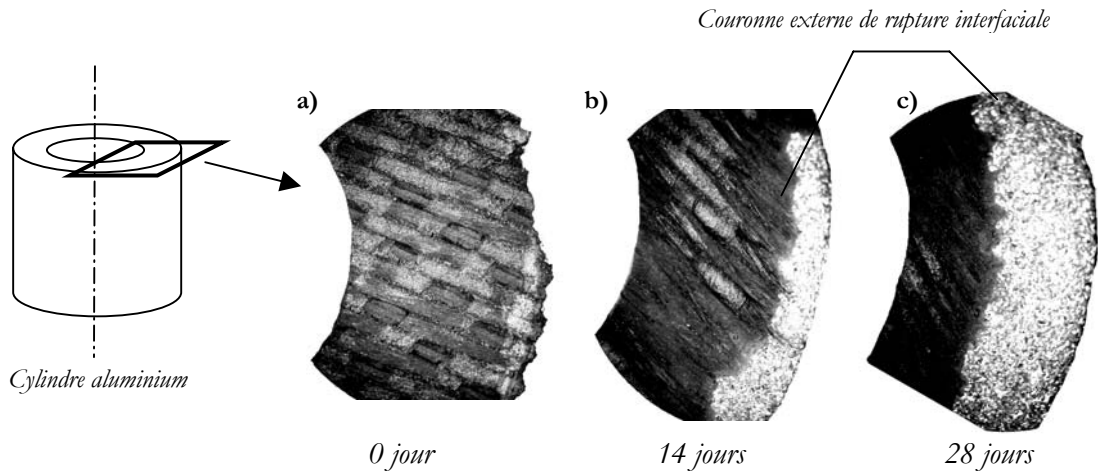


Figure VIII-6. Evolution du faciès de rupture d'un assemblage (sablé 300 µm) soumis à un cisaillement plan : a) sans vieillissement, b) vieilli 14 jours dans l'eau à 35°C, c) vieilli 28 jours dans l'eau à 35°C.

A la différence du test de torsion/cisaillement, nous n'avons pas observé de zone sombre (rupture dans l'interphase) sur la surface de l'aluminium. En effet, le test de traction simple sollicite beaucoup plus directement l'interface aluminium/adhésif que le test de torsion/cisaillement (Fig. VIII-7). Les champs de contraintes et de déformations sont donc plus homogènes.

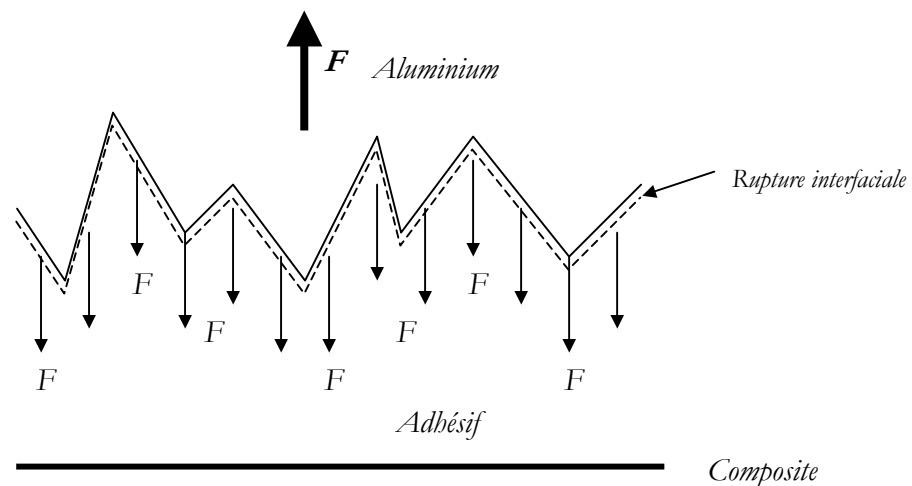


Figure VIII-7. Schéma du joint de colle vieilli soumis à une contrainte de traction (zone externe).

Pour un assemblage vieilli, une couronne externe du joint de colle a été suffisamment

endommagée par la pénétration d'eau pour que la résistance de l'interface adhésif/aluminium devienne inférieure à la cohésion des couches inter-fibres du composite. L'assemblage rompt à son point faible ce qui signifie que dans cette zone, l'adhésif dégradé a une énergie cohésive plus élevée que l'énergie d'adhésion de l'interface dégradée. La zone interne peu ou pas dégradée présente logiquement le faciès de rupture d'un assemblage non vieilli, à savoir la rupture cohésive dans le composite.

### **VIII-1.3. Points faibles et points forts des assemblages**

Grâce à l'observation des faciès de rupture avant vieillissement et après vieillissement, on peut connaître la proportion de chaque type de rupture : rupture cohésive dans l'adhésif (interphase) ou dans le composite (interfibres), rupture adhésive entre l'aluminium et l'adhésif.

Cette première approche du vieillissement de la structure telle que nous l'avons mise en œuvre semble indiquer que les dégradations des propriétés sont principalement dues à des dégradations de l'interface aluminium/adhésif dans le cas d'une sollicitation de l'assemblage pouvant être assimilée localement à de la traction, avec une composante de dégradation non négligeable de l'interphase. La diffusion de l'eau dans l'adhésif, et notamment dans l'interphase semble être un point critique à préciser si l'on veut mieux appréhender les phénomènes de dégradation en milieu humide.

## **VIII-2. Vieillissement des assemblages (plaques collées)**

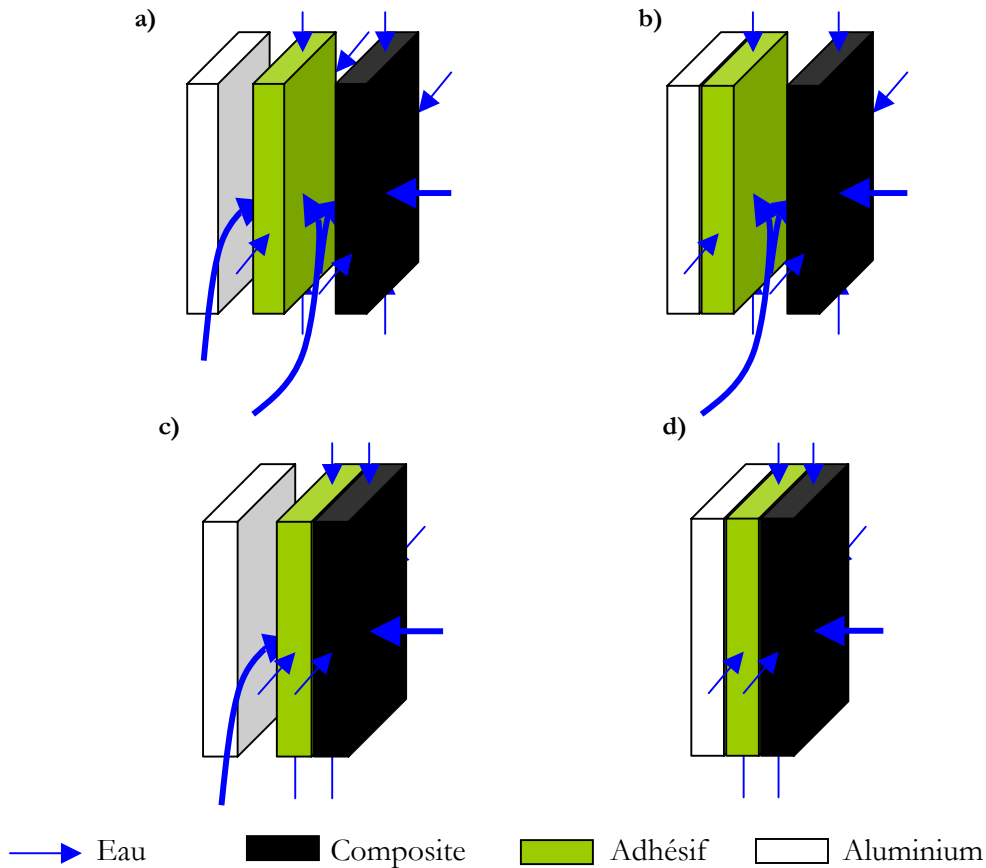
### **VIII-2.1. Absorption**

La complexité des calculs pour comparer les mesures expérimentales et les modèles de diffusion nous ont amenés à appliquer ces modèles pour une dimension d'échantillon particulière plutôt que de normaliser les mesures expérimentales. Ainsi, certains graphes représentent la masse d'eau absorbée en fonction de la racine du temps *non* corrigée par les paramètres géométriques.

#### **VIII-2.1.1. Gravimétrie**

Des assemblages aluminium sablé 300  $\mu\text{m}$ /adhésif/composite 10 x 15  $\text{mm}^2$  de surface et d'épaisseurs respectives 1 mm/ 0,6 mm / 1 mm ont été immergés dans l'eau à 35°C. La partie adhésif et la partie composite n'ont pas toutes leurs surfaces exposées au milieu dégradant. Les paramètres géométriques doivent être changés pour en tenir compte dans les modèles de diffusion. Il existe ainsi 4 cas possibles (Fig. VIII-8).





**Figure VIII-8. Différents cas de chemin de diffusion dans les assemblages. a) mauvaise interface aluminium/adhésif et composite/adhésif, b) bonne interface aluminium/adhésif et mauvaise interface composite/adhésif, c) mauvaise interface aluminium/adhésif et bonne interface composite/adhésif, d) bonne interface aluminium/adhésif et composite/adhésif.**

Le cas VIII-8a considère qu'il y a une très mauvaise interface entre l'aluminium et l'adhésif d'une part, et entre l'adhésif et le composite d'autre part. Virtuellement, la « plaque » d'adhésif baigne alors complètement dans le milieu ; il en est de même pour le composite et l'aluminium. L'absorption d'eau totale correspond alors à la somme des absorptions des deux plaques isolées. Les calculs montrent rapidement que ce cas donne des masses d'eau absorbées très supérieures aux mesures expérimentales.

Le cas VIII-8b suppose qu'il y a une très mauvaise interface entre l'adhésif et le composite et une très bonne interface entre l'aluminium et l'adhésif. Virtuellement, la « plaque » de composite « baigne » dans le milieu et il n'y a qu'une seule grande surface de l'adhésif exposée ; de même pour l'aluminium. L'absorption d'eau totale correspond alors à la somme de l'absorption de la plaque de composite isolée et d'environ la moitié de l'absorption d'une plaque d'adhésif qui aurait la même surface mais qui serait virtuellement deux fois plus épaisse. Les calculs montrent là aussi que ces hypothèses ne correspondent pas à la réalité.

Le cas VIII-8c correspond à une très bonne interface adhésif/composite et une mauvaise interface aluminium/composite. Par le même raisonnement que précédemment, on peut calculer l'absorption théorique totale, qui est la somme d'environ la moitié de l'absorption dans la « plaque » d'adhésif et la « plaque » de composite isolées, toutes deux d'épaisseur virtuelle double de l'épaisseur réelle. Ce cas, qui se rapproche le plus des mesures expérimentales, est représenté par la courbe pleine sur la Figure VIII-9.

Le cas VIII-8d correspond au cas où les deux interfaces sont bonnes. Ce cas, détaillé dans le § VIII-3, est assez éloigné de la cinétique de diffusion expérimentale dans un assemblage dont l'aluminium a seulement été sablé. Il s'agit du cas idéal recherché pour un assemblage structural.

Dans l'ensemble des modèles, nous avons pris en compte une augmentation de masse de l'aluminium en raison de son oxydation, de type sigmoïdal (cf. Chapitre VII).

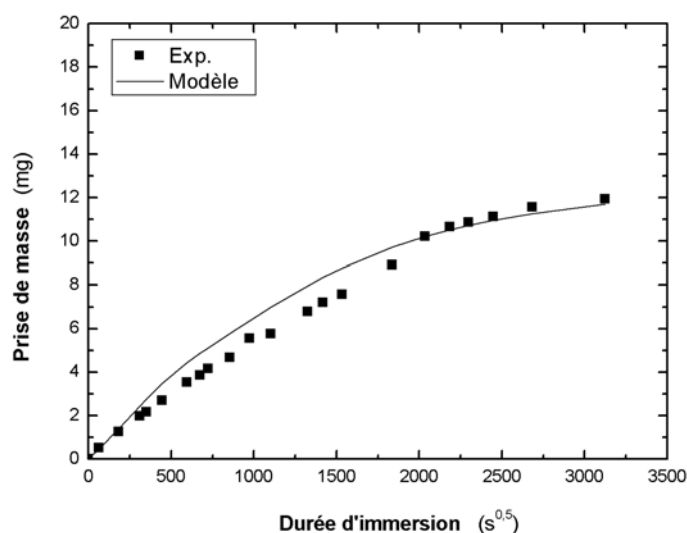


Figure VIII-9. Absorption d'eau dans un assemblage aluminium sablé 300  $\mu\text{m}$ /adhésif/composite immergé dans l'eau à 35°C, cas VIII-8c.

La plupart des essais en vieillissement ont été fait en immersion dans l'eau à 35°C. Cependant, dans la réalité, cette condition n'est pas rencontrée par les assemblages. Nous avons donc comparé l'absorption d'eau entre des échantillons identiques placés en immersion à 35°C et dans des conditions très proches des conditions réelles, à savoir 45°C - 75 % HR (Fig. VIII-10).

Les températures des deux milieux ne sont pas égales, ce qui rend la comparaison délicate. On constate cependant que des assemblages collés placés à 75 % HR et en immersion à 35°C ont une cinétique d'absorption d'eau équivalente. Si on se réfère aux observations faites avec l'adhésif massique pour ces comparaisons (cf. Chapitre VII), seul le plateau de saturation serait influencé par le degré d'humidité du milieu. La cinétique d'absorption initiale est quant à elle globalement égale pour les deux milieux de vieillissement.

Sans généraliser ce comportement, on considérera que dans nos conditions expérimentales, les cinétiques d'absorption d'eau par un assemblage placé dans un milieu à 45°C - 75 % HR ou en immersion 35°C sont très proches. Nous utiliserons cette approximation par la suite.

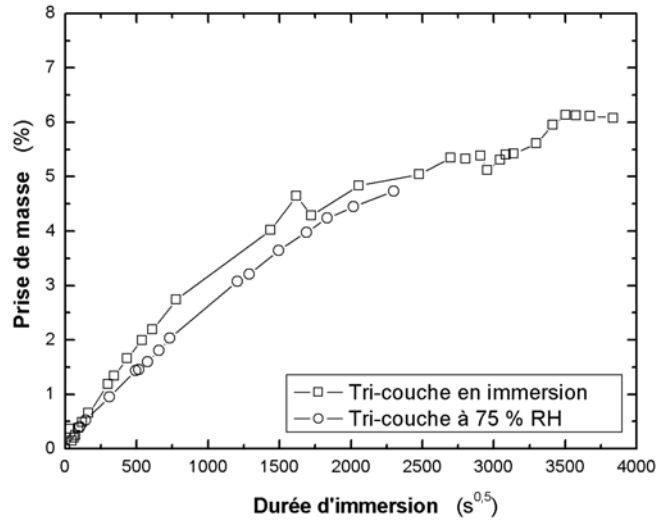


Figure VIII-10. Comparaison de la cinétique d'absorption d'eau dans un assemblage aluminium sablé 300 µm/adhésif/composite en fonction du degré d'humidité du milieu.

### VIII-2.1.2. Volumétrie

Des coupons d'aluminium sablé 300 µm recouverts d'un film d'adhésif de 0,5 mm ont été immergés dans l'eau à 35°C. La Figure VIII-11 présente la variation relative de volume en trois points en fonction du temps de vieillissement.

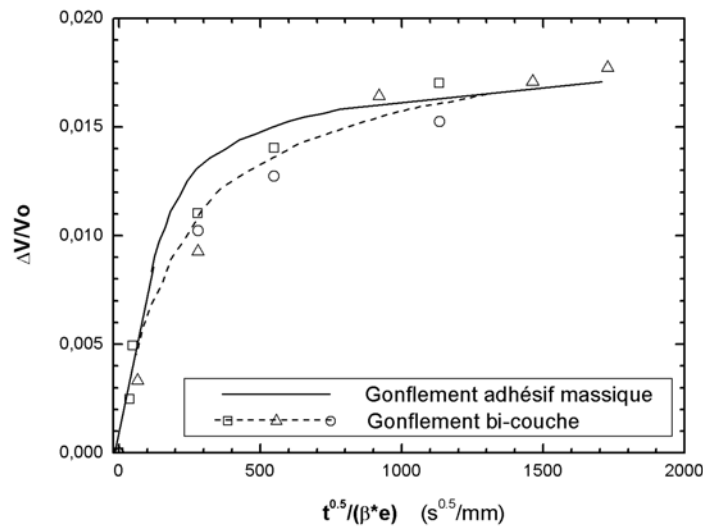


Figure VIII-11. Variation de volume relatif en fonction du temps d'immersion à 35°C pour un bi-couche aluminium sablé/adhésif.

Les échantillons ont une seule face du film adhésif exposée à l'eau. Dans les premiers temps de vieillissement, l'augmentation de volume est importante et approximativement linéaire en fonction du paramètre « racine du temps ». Ensuite, cette augmentation ralentit, décrit un coude et se stabilise à un plateau d'environ 1,5 %. On remarque que ce plateau semble égal au plateau de gonflement du polymère massif. Le seuil de gonflement identique peut s'expliquer par la déformation libre du polymère dans les deux cas.

Par ailleurs, on note une différence dans la cinétique : pour le polymère massif, à  $t^{0,5} = 500 \text{ s}^{0,5}$ , 90% du gonflement a déjà eu lieu, alors que pour le film d'adhésif sur l'aluminium, ce gonflement n'est encore que d'environ 70 %. Le temps plus long pour atteindre le plateau dans le cas du film d'adhésif sur substrat peut s'expliquer par le fait qu'une seule grande surface du film est réellement exposée à l'eau. Il n'y a que la moitié de la surface exposée à l'eau, comparé à un échantillon de polymère massif de même dimension, ce qui réduit le flux de molécules d'eau pénétrant dans l'adhésif. Les dégradations, dont le gonflement, sont ainsi ralenties.

## VIII-2.2. Sollicitation en clivage

### VIII-2.2.1. Faciès de rupture

Des éprouvettes de clivage aluminium sablé 700  $\mu\text{m}$  ou 300  $\mu\text{m}$  avec certains paramètres géométriques différents ont été vieilles dans différents milieux. Les paramètres géométriques variés sont l'épaisseur du joint de colle et l'épaisseur du coin de clivage. Les différents milieux sont de l'eau à 19°C et 35°C, ainsi qu'une atmosphère à 45°C - 75 % HR. Dans tous les cas, les modifications du faciès observées suivent le schéma décrit ci-après (Figure VIII-12). Le faciès de rupture en clivage, après séparation totale des deux substrats peut se décomposer en trois zones en longueur et deux zones en largeur, matérialisées sur la Figure VIII-12d.

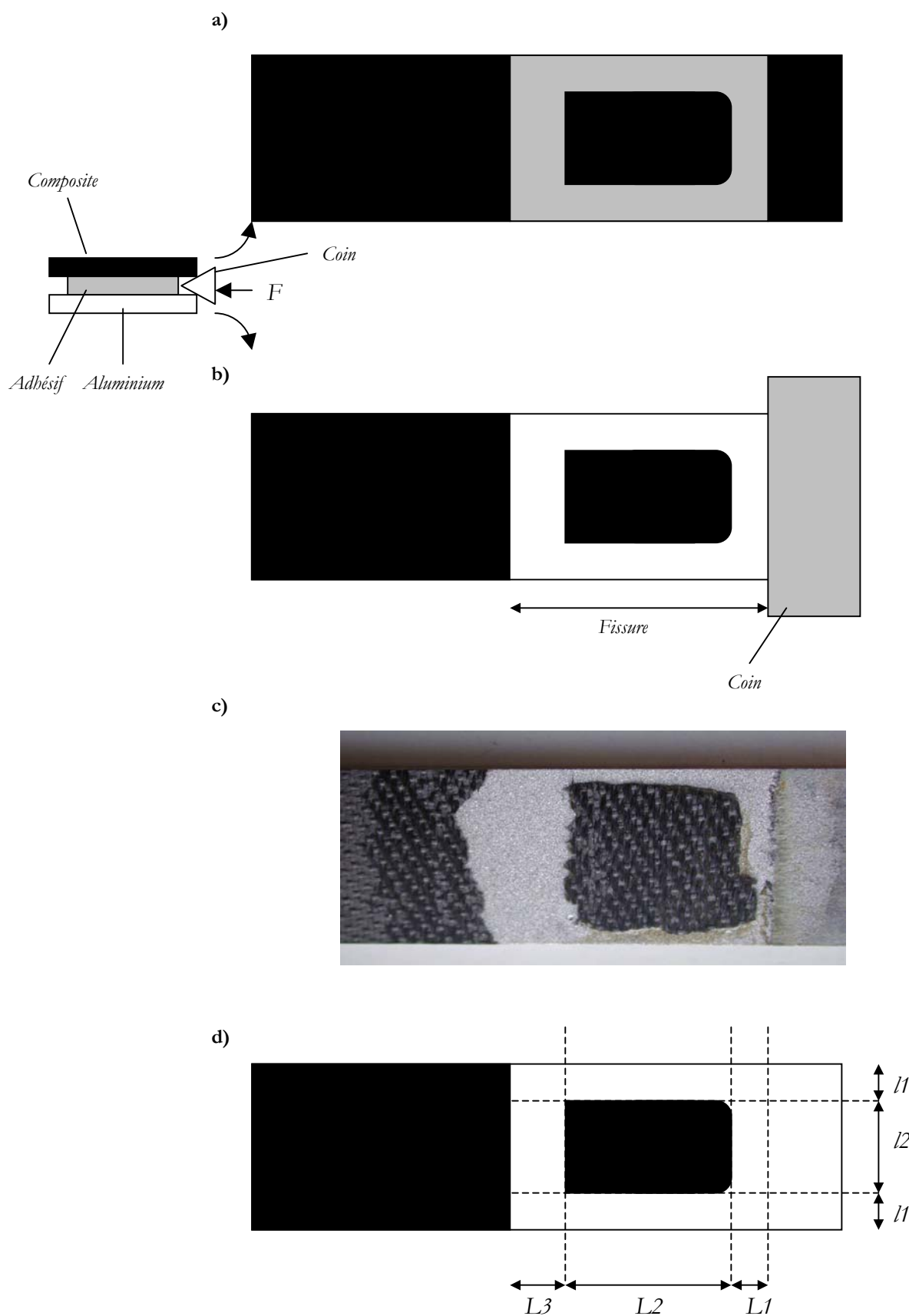


Figure VIII-12. Schéma du faciès de rupture typique après clivage. a) côté composite, b) côté alu, c) expérimental côté alu. et d) limites virtuelles des zones de rupture.

D'après les observations, les zones  $L1/1$ ,  $L1/2$  et  $L2/1$  (Fig. VIII-12d) semblent être des zones de ruptures strictement adhésives sur la surface aluminium. En effet, la cartographie RX ne montre pas de dépôt organique sur la surface métallique et la surface de l'adhésif ne comporte pas de fragment d'oxyde d'aluminium. La rupture a donc eu lieu ni dans l'oxyde fragile superficiel de l'aluminium, ni dans l'interphase de l'adhésif. En se référant au test de traction sur les assemblages cylindre/plaque vieillis, on peut dire que dans ces trois zones, exposées directement au milieu de vieillissement, la diffusion d'eau a été assez importante pour que l'énergie d'adhésion de l'interface dégradée adhésif/aluminium devienne inférieure à toutes les autres énergies d'adhésion ou de cohésion.

La zone  $L2/2$  est une zone de rupture cohésive dans les premières couches de fibres du composite. En effet, l'eau n'a pas encore assez diffusé pour dégrader suffisamment l'interface adhésif/aluminium et provoquer sa rupture. En outre, l'énergie de cohésion de l'adhésif qui commence à être plastifié est encore supérieure à l'énergie de cohésion du composite. Cette zone va présenter le même faciès de rupture qu'un assemblage non vieilli, à l'exception près que le phénomène de « root rotation » (cf. Chapitre I et IV) pourra être plus important en raison de la plastification de l'adhésif par l'eau. Pendant un certain temps, il reste sans doute une zone totalement intacte au cœur de  $L2/2$  mais le faciès de rupture ne permet pas de l'identifier.

A paramètres géométriques égaux, la longueur  $L1 + L2$  est approximativement constante quelles que soient les durées et conditions de vieillissement. Ce phénomène a été expliqué dans le chapitre IV. Il s'agit d'une rupture précoce des fibres externes du composite à cause de la courbure très importante lors de la phase dynamique du test de clivage (insertion du coin) et les premiers temps de la phase statique (coin arrêté) (cf. Chapitre IV).

Les zones  $L3/1$ ,  $L1/1$  et  $L3/2$  sont des zones de rupture adhésive (Fig. VIII-12c). Nous supposons que le faciès de rupture près du front de fissure est un artéfact du test de clivage lui-même et donc que cette zone est peu représentative du vieillissement : on peut émettre l'hypothèse que la rupture interfaciale des bords se propagera de façon plus ou moins forcée vers la zone du centre encore intacte (zone  $L3/2$ ) qui devrait être théoriquement cohésive dans le composite. Ce phénomène sera d'autant moins forcé que nous pensons que l'énergie de cohésion du composite est très proche de l'énergie d'adhésion de l'interface adhésif/aluminium puisqu'une très courte durée de vieillissement (2 jours) entraîne un changement de faciès de rupture sur les bords : la rupture passe de cohésive dans la composite à interfaciale sur l'aluminium.

Le test de clivage permet d'estimer l'énergie d'adhésion de l'assemblage  $G^{stat}$  (l'indice « stat » signifie que l'on fait les mesures après arrêt du coin) grâce à la relation donnée dans le chapitre I et précisée dans le chapitre IV :

$$G^{stat} = \frac{3 \cdot E \cdot (\delta - e_j)^2 \cdot h^3}{8 \cdot a^4} \quad (\text{VIII-1})$$

Sur la Figure VIII-13, nous présentons une comparaison entre l'évolution de l'énergie d'adhésion  $G^{stat}$  en fonction de la vitesse de propagation de fissure pour une mesure aux bords ou au centre de la longueur de fissure.

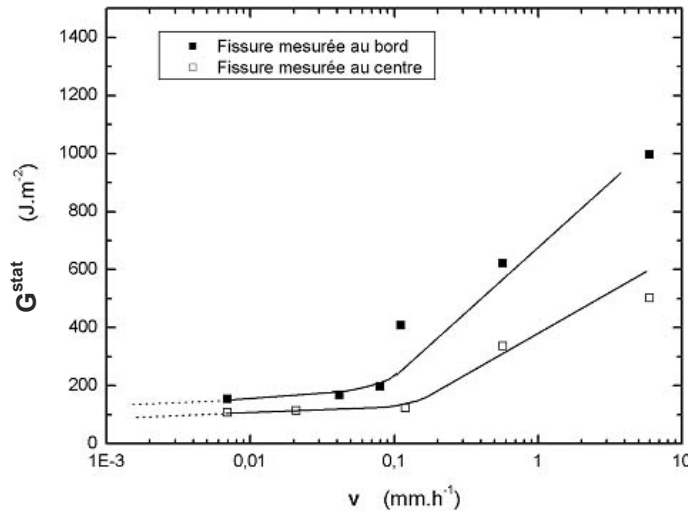


Figure VIII-13. Comparaison entre  $G$  calculé avec la longueur de fissure mesurée au bord ou au centre.

Il semble que la différence relative entre les deux types de mesure se maintienne autour de 40 %. On pourrait supposer que le vieillissement, en dégradant les bords des joints de colle, permette une réduction de la courbure du front de fissure. En pratique, les phénomènes qui ont lieu au front de fissure sont beaucoup plus complexes. Il peut y avoir concurrence entre l'effet de l'eau qui facilite la séparation des bords de l'éprouvette (ce qui tend à réduire la courbure du front de fissure), et la compression dans la zone en avant du front de fissure, résultant de la réaction de la poutre composite à la courbure principale qui tend à maintenir la forme de l'intersection telle qu'elle est sans vieillissement (cf. Chapitre IV).

Les mesures de la longueur de fissure au centre par vidéo ont toujours corroboré les empreintes colorées du  $\text{KMnO}_4$  faites pour une fissure arrêtée. La mesure au bord a donc été ignorée car trop imprécise.

### VIII-2.2.2. Energie d'adhésion en fonction du temps de vieillissement

En estimant la position du front de fissure au cœur de l'éprouvette (et non pas aux bords de

l'assemblage), on peut donc évaluer l'énergie d'adhésion après vieillissement. La Figure VIII-14 regroupe les résultats pour des assemblages d'épaisseur de colle 200  $\mu\text{m}$  (avec aluminium sablé 300 ou 700  $\mu\text{m}$ ) et d'épaisseur de colle 600  $\mu\text{m}$ , vieillis à 35°C en immersion, séchés ou non, et d'assemblages d'épaisseur de colle 200  $\mu\text{m}$  vieillis en immersion à 19°C.

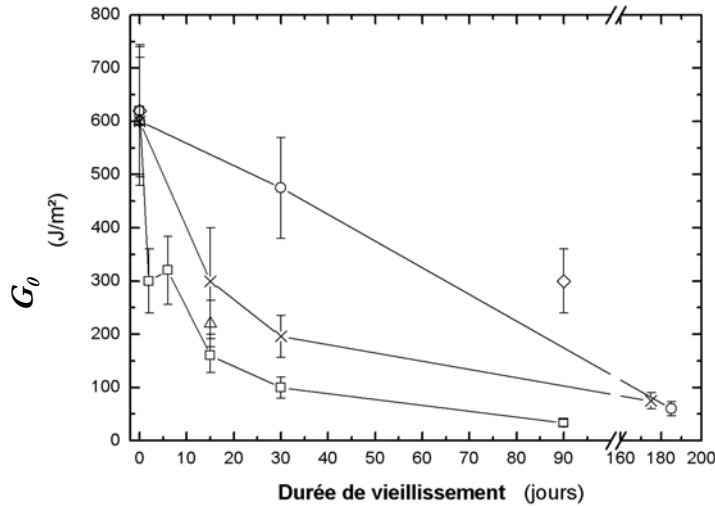


Figure VIII-14. Energie d'adhésion des assemblages en fonction de la durée de vieillissement.

( $\square$ ) sablé 700  $\mu\text{m}$ ,  $e_j = 200 \mu\text{m}$ , immersion 35°C ; ( $\triangle$ ) sablé 700  $\mu\text{m}$ ,  $e_j = 600 \mu\text{m}$ , immersion 35°C ; ( $\diamond$ ) sablé 700  $\mu\text{m}$ ,  $e_j = 200 \mu\text{m}$ , immersion 35°C et séché ; (O) sablé 700  $\mu\text{m}$ ,  $e_j = 200 \mu\text{m}$ , immersion 19°C ; (x) sablé 300  $\mu\text{m}$ ,  $e_j = 200 \mu\text{m}$ , immersion 35°C.

Pour les échantillons immergés à 35°C, la première constatation est la diminution très rapide de  $G_0$  dans les premiers temps de vieillissement ( $t < 30$  jours). Ce comportement est à rapprocher des autres comportements mécaniques de l'adhésif ou de l'assemblage lorsque celui-ci est placé en immersion. L'énergie d'adhésion diminue ensuite plus lentement au cours du vieillissement. Ces deux cinétiques de diminution sont détaillées dans les paragraphes suivants.

Les assemblages dont l'aluminium a été sablé 300  $\mu\text{m}$  semblent avoir une durabilité supérieure à ceux dont l'aluminium a été sablé 700  $\mu\text{m}$  bien que l'évolution des dégradations ait une allure très similaire. Cette observation est à rapprocher de ce qui a été observé pour le test de torsion, et des résultats d'études précédentes<sup>35</sup>. Toutefois, les énergies d'adhésion pour les deux diamètres de sablage semblent tendre vers une valeur minimale, de l'ordre d'une cinquantaine de  $\text{J}/\text{m}^2$ .

Par ailleurs, les résultats des mesures sur les éprouvettes vieilles dans l'eau à 19°C semblent confirmer que le processus de dégradation est un phénomène thermiquement activé. En effet, à cette température, la chute de l'énergie d'adhésion est beaucoup plus lente que pour un vieillissement dans l'eau à 35°C.



Dans le paragraphe concernant le vieillissement des assemblages cylindre/plaque, nous avons mis en évidence un processus de vieillissement de la structure qui semble être en grande partie interfacial. Pour une géométrie d'assemblage de l'ordre de celle utilisée dans cette étude, l'épaisseur du joint de colle n'intervient que peu ou pas dans la mesure des propriétés en vieillissement des éprouvettes. Il semble que ce soit le cas puisque, à durée d'immersion égale et traitement de surface identique (sablage 700  $\mu\text{m}$ ), on vérifie que les éprouvettes dont le joint de colle est de 600  $\mu\text{m}$  ont une énergie d'adhésion quasiment égale à celle d'éprouvettes dont le joint de colle est de 200  $\mu\text{m}$ . L'influence de l'interface est aussi confirmée par le fait que le diamètre de sablage de la surface aluminium induit plus de différence sur la durabilité des assemblages que l'épaisseur du joint de colle.

De façon générale, pour les assemblages vieillis non cyclés, on peut considérer que le faciès de rupture présente deux zones externes, à partir de chaque bord, qui sont des zones de rupture interfaciale sur l'aluminium. À l'extrême, un assemblage dont le faciès de rupture est uniquement interfacial a un  $G_0$  très faible ( $\approx 40 \text{ J/m}^2$ ). On peut donc conclure que les zones de rupture interfaciales ne participent quasiment plus à l'adhésion. Dans la zone interne, l'adhésif plastifié par l'eau, donc à faible résistance aux sollicitations, subit le couple de rappel de la poutre déformée. La propagation de la fissure de longueur  $a$  est donc facilitée. Or, nous savons que l'énergie d'adhésion apparente est fonction de  $1/a^4$ . Cette énergie apparente est donc réduite.

Comme pour le test de torsion/cisaillement, une étude sommaire de l'effet du séchage sur le recouvrement des propriétés mécaniques a été menée sur quelques assemblages. Il semble que le séchage ne permette pas de reformer totalement les liaisons interfaciales. En effet, les assemblages vieillis puis séchés avant le test en clivage présentent aussi des zones de rupture interfaciale et des zones de rupture cohésive, mais avec une longueur de fissure plus courte. Il y a donc recouvrement partiel de leur énergie d'adhésion apparente initiale (environ 50 %). On peut supposer que la zone centrale (rupture cohésive dans le composite), qui, on le rappelle, est la seule à produire une résistance à la séparation, a été séchée. Elle a donc été libérée de l'effet plastifiant de l'eau dans l'adhésif. En principe, le taux de restitution élastique auquel on assimile l'énergie d'adhésion n'est alors plus dépendant *que* de l'énergie de cohésion du composite. En pratique, on mesure une longueur de fissure de 22,5 mm, ce qui est plus proche de la longueur de fissure cohésive d'un assemblage non vieilli (18 mm) que d'un assemblage totalement dégradé ( $\approx 35 \text{ mm}$ ). Comme mentionné pour le test de torsion/cisaillement et dans le Chapitre VII, des dégradations irréversibles ont pu avoir lieu pendant la phase d'immersion. Ces dégradations irréversibles pourraient expliquer en partie ce recouvrement seulement partiel des propriétés mécaniques des assemblages cyclés, sollicités en mode I.

## VIII-2.3. Modélisation de la dégradation

### VIII-2.3.1. Modélisation de la propagation de la rupture interfaciale

Nous rappelons que cette modélisation s'est faite sur des assemblages dont l'aluminium a subi le traitement de surface le plus simple possible, mais qui garantit le respect du cahier des charges concernant la contrainte de cisaillement à la rupture à l'état initial. D'après la section A, il s'agit du traitement sablage corindon diamètre 700  $\mu\text{m}$ .

L'analyse du faciès de rupture en clivage après vieillissement apporte un élément très important concernant le processus de vieillissement de la structure. En effet, même aux temps de vieillissement très longs, ni le composite, ni l'interface adhésif/composite ne semblent contribuer à la dégradation des propriétés de l'éprouvette. Les deux éléments pouvant clairement contribuer à la chute des propriétés mécaniques des assemblages collés sont donc :

- la dégradation rapide et importante de l'adhésif dans son épaisseur, caractérisée sur l'adhésif massif et par les tests de torsion/cisaillement,
- la dégradation de l'interface aluminium sablé/adhésif, caractérisée par une zone de rupture interfaciale qui apparaît en traction et en clivage.

En première approximation, on pourra ainsi négliger les effets de la diffusion de l'eau par la grande surface du composite et le vieillissement de l'interface composite/adhésif qui reste indétectable. Il faut donc corrélérer la cinétique de vieillissement qui se produit à partir des bords de l'éprouvette, au niveau de l'interface aluminium/adhésif et dans l'épaisseur de l'adhésif, avec les effets de ces dégradations observables et quantifiables expérimentalement.

Parmi ces dégradations quantifiables et observables, il y a le changement de faciès de rupture. Si on arrive à prévoir l'évolution du faciès de rupture en fonction de la durée de vieillissement, on pourra prévoir l'évolution du comportement mécanique de l'assemblage.

L'enjeu des paragraphes suivants est donc d'établir un modèle qui permette de prédire dans un premier temps le faciès de rupture en clivage, et dans un second temps l'énergie d'adhésion apparente de l'assemblage, en fonction du milieu et de la durée de vieillissement.

Nous postulons que le faciès de rupture près du front de fissure est une conséquence de plusieurs facteurs dus au test de clivage lui-même et donc que cette zone est peu représentative des interactions eau-collage. Le schéma de la Figure VIII-15 est donc représentatif du faciès de rupture suite à un vieillissement de l'assemblage.

Nous posons  $e_{dif}$  la largeur de rupture interfaciale sur chaque bord. On observe que  $e_{dif}$  augmente avec le temps de vieillissement. On peut alors relier cette avancée de la zone de rupture interfaciale à l'avancée des molécules d'eau dans l'assemblage.

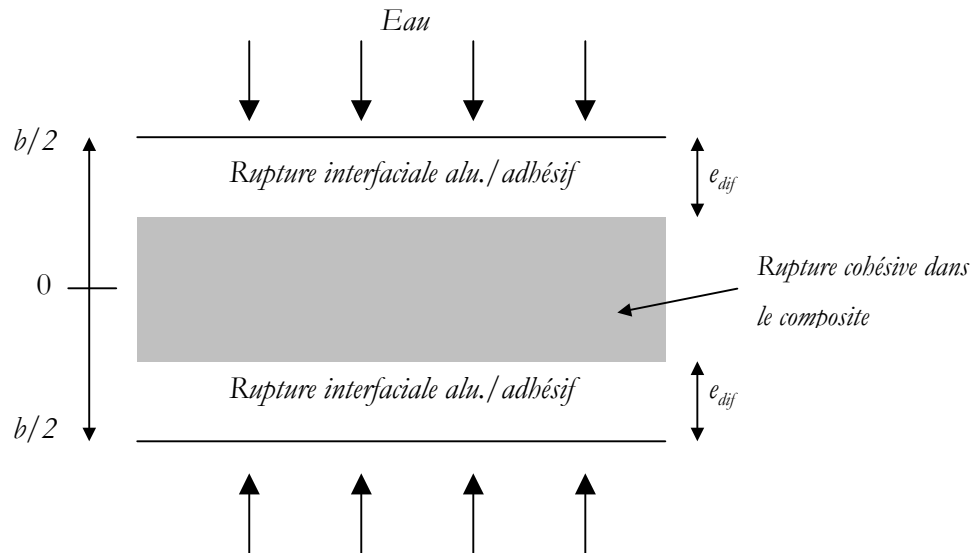


Figure VIII-15. Schéma simplifié d'un faciès de rupture après vieillissement, en clivage, côté substrat aluminium vu de dessus.

Supposons maintenant que la rupture interfaciale est caractéristique de la dégradation des premières couches atomiques d'adhésif en contact avec l'aluminium par les molécules d'eau. Les molécules d'eau diffusant dans cette interphase (composée d'adhésif en large majorité) vont être directement responsables du « décrochage » de l'adhésif du substrat aluminium en cassant les liaisons secondaires (-OH, polaires...). Par ailleurs, on connaît le modèle de cinétique de diffusion de l'eau dans le polymère (modèle de Carter et Kibler, cf. Chapitre VII). Les paramètres, tel que le coefficient de diffusion  $D$ , sont tirés de l'étude gravimétrique présentée dans le Chapitre VII. Pour modéliser l'avancée de la dégradation interfaciale, l'idée la plus simple est donc de supposer que la limite de la zone correspond à la position des molécules les plus avancées dans le joint de colle (Fig. VIII-16).

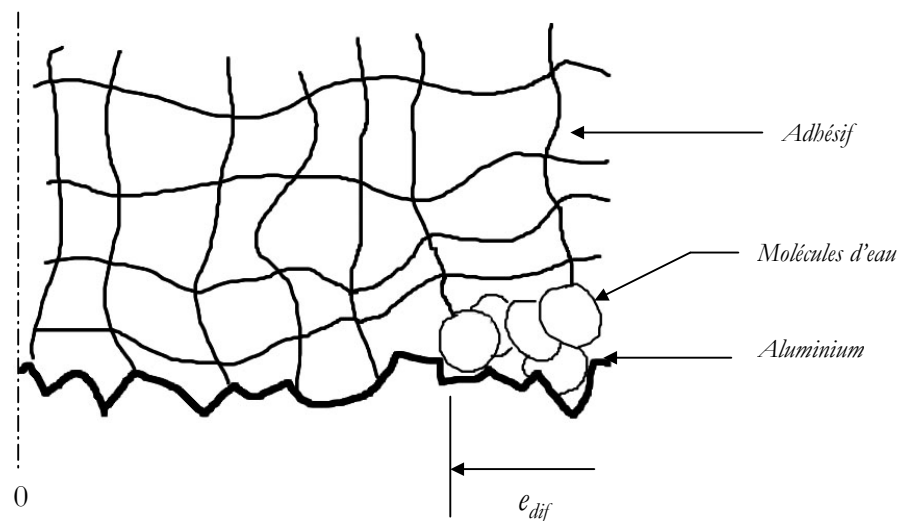


Figure VIII-16. Principe de rupture interfaciale aux molécules d'eau les plus avancées.

On peut alors comparer, à un temps donné, la localisation théorique du front de concentration de  $0 + \varepsilon$  % d'eau dans l'adhésif,  $\varepsilon$  étant très petit, et les mesures expérimentales de la limite de zone de rupture interfaciale  $e_{dif}$ . On peut écrire de façon générale le modèle de Carter et Kibler de la façon suivante :

$$C/C_{max} = C\&K(x, t) \quad (\text{VIII-2})$$

avec  $C$  la concentration d'eau au temps  $t$  dans un volume élémentaire situé en  $x$ , et  $C_{max}$  la concentration en eau de l'adhésif à saturation (soit en pratique environ 10 %) et C&K l'ensemble des équations du modèle décrit dans les Chapitres VI et VII. Avec les hypothèses précédentes, la position théorique des premières molécules d'eau en fonction du temps est donnée par :

$$x = C\&K^{-1}(\varepsilon/C_{max}, t) \quad (\text{VIII-3})$$

L'exposant " $-1$ " symbolise l'équation inversée du modèle de Carter et Kibler dans un système dont la quantité d'eau  $C/C_{max}$  à un temps  $t$  donné d'un volume élémentaire est connue et dont la position  $x$  de ce volume est inconnue.

La comparaison entre la position théorique (Eq. VIII-3) et  $e_{dif}$  expérimentale est présentée Figure VIII-17, en prenant comme concentration quasi-nulle  $C = 1.10^{-6}$  molécule par volume élémentaire, soit  $\varepsilon = 1.10^{-4}$  %. La progression théorique des premières molécules d'eau est très surestimée si l'on considère que leur vitesse réelle est celle de l'avancée de la limite de la zone de rupture interfaciale  $e_{dif}$ <sup>323</sup>. Cette première conceptualisation de la cinétique de dégradation semble donc assez éloignée de la réalité.

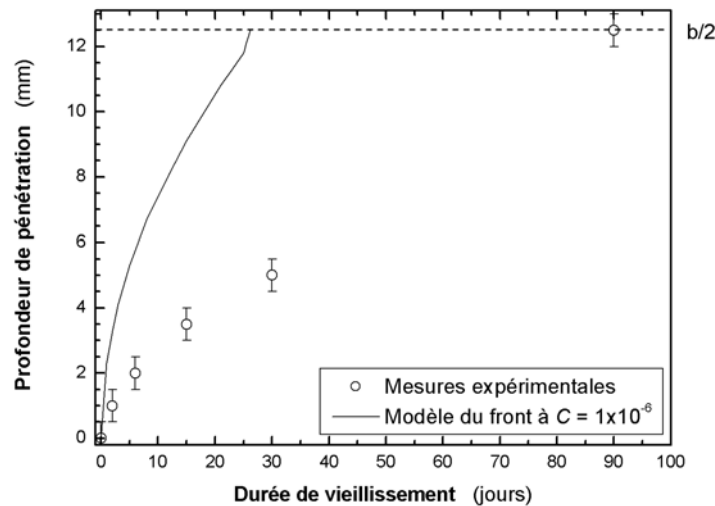


Figure VIII-17. Comparaison de la cinétique d'avancée de la limite de rupture interfaciale (o) et du front de concentration quasi nulle (—).

On peut affiner les hypothèses en reprenant les résultats du mapping IR (cf. Chapitre IV). Nous

avons mis en évidence un gradient de composition chimique allant de l'interface aluminium/adhésif vers le cœur du joint de colle. Nous avons notamment constaté une surconcentration de groupements polaires proche de l'interface. De plus, on sait que la surface du substrat aluminium est composée d'oxyde hydrophile. En outre, l'interphase de l'adhésif proche de l'aluminium comporte des fragments de cet oxyde hydrophile qui sont restés accrochés à la surface après le sablage et se sont trouvés piégés lors de la réticulation du polymère. Ces trois remarques nous amènent à supposer que la cinétique de diffusion des molécules d'eau dans l'interphase, tout en respectant le modèle de Carter et Kibler, est plus rapide que celle dans l'adhésif massif. Les éléments hydrophiles joueraient le rôle d'accélérateur de diffusion d'eau. Cela se traduirait notamment par un coefficient de diffusion  $D$  plus élevé.

Nous supposons maintenant que ce ne sont plus les premières molécules d'eau qui sont responsables de la rupture interfaciale, mais plutôt une certaine quantité non négligeable de molécules d'eau. En effet, statistiquement, on peut considérer que la présence d'une molécule d'eau dans un volume élémentaire de polymère aura peu de conséquences sur les liaisons existant entre ce volume et la surface aluminium (Fig. VIII-18a). L'adhésion polymère/aluminium sera encore bonne. En cas de sollicitation, la rupture a une forte probabilité de se produire ailleurs qu'à cette interface (dans le composite dans notre cas, ou dans le cœur du joint de colle dans d'autres cas). Cependant, au cours du vieillissement, il y aura un nombre croissant de molécules d'eau dans ce volume, qui pourront alors rompre un nombre de liaisons assez important entre le volume élémentaire de polymère et l'aluminium pour que les liaisons restantes ne suffisent plus à assurer une bonne adhésion (Fig. VIII-18b). En cas de sollicitation, la rupture a une forte probabilité de se produire à cette interface. La transition entre ces deux comportements se fait lorsque la concentration en eau atteint une concentration critique appelée  $C_c$ .

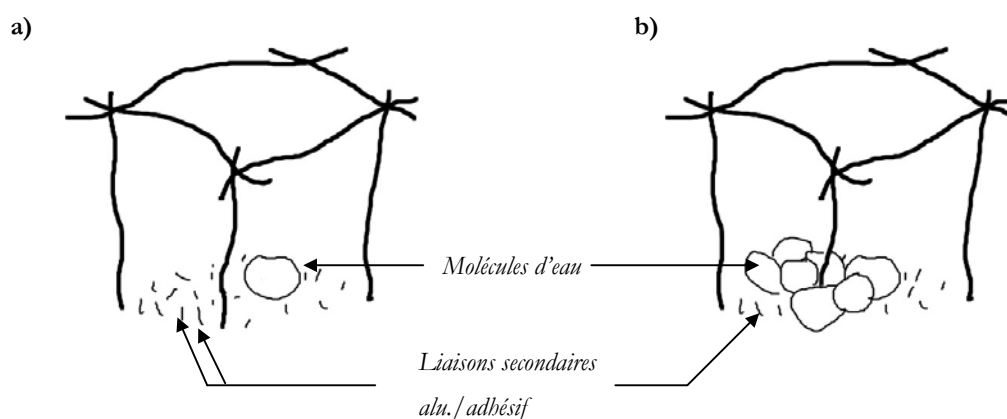


Figure VIII-18. Concentration d'eau dans le volume élémentaire d'adhésif à la surface de l'aluminium : a) faible, b) importante.

Le schéma de la Figure VIII-16 peut être modifié de la façon suivante (Fig. VIII-19) :

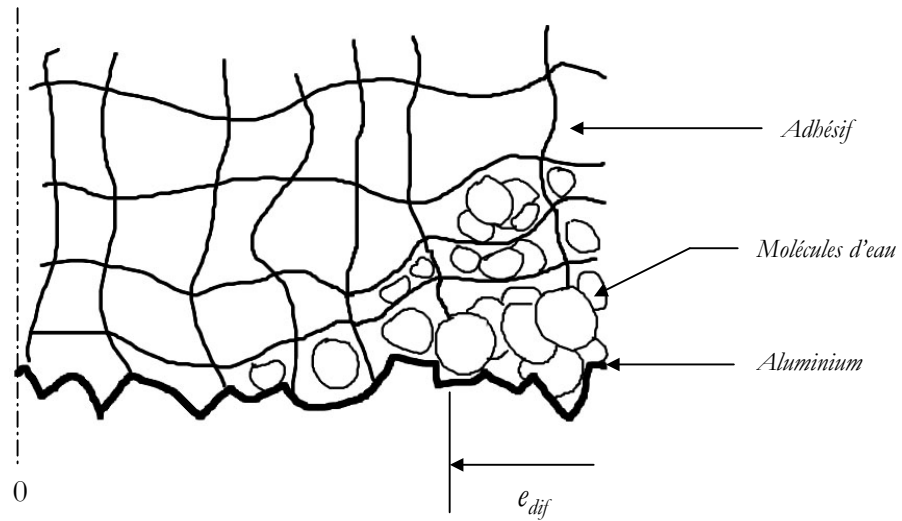


Figure VIII-19. Principe de rupture interfaciale avec concentration critique.

D'après les considérations précédentes, l'avancée de  $C_c$  en fonction du temps de vieillissement est matérialisée par l'avancée de  $e_{dif}$  (lignes de construction (Fig. VIII-20)). On cherchera  $C_c/C_{max}$  et  $D$  tel que la cinétique modèle soit ajustée au mieux aux mesures expérimentales de  $e_{dif}$ . Il faut donc optimiser les paramètres de la relation suivante :

$$x = C \&K^{-1}(C_c/C_{max}, D, t) \quad (\text{VIII-4})$$

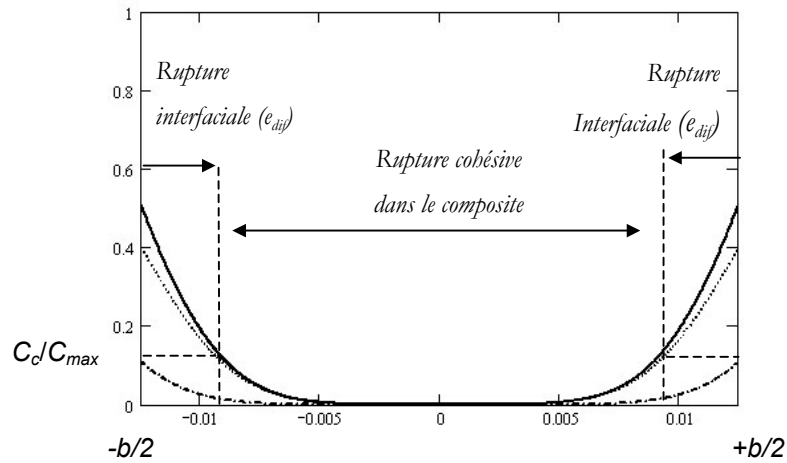


Figure VIII-20. Exemple de répartition de l'eau dans la largeur du joint de colle en fonction du faciès de rupture, pour un vieillissement 15 jours en immersion dans l'eau à 35°C.

Finalement, l'optimisation donne les paramètres (Tab. VIII-2) qui permettent un ajustement du modèle aux mesures expérimentales pour des durées de vieillissement aussi bien courtes que très longues (Fig. VIII-21).

Tableau VIII-2. Paramètres ajustés pour la propagation de la rupture interfaciale.

	$C_c$ (%)	$D$ (m <sup>2</sup> /s)
Modèle C&K à 35°C	1,1 ± 0,1	3,6.10 <sup>-12</sup> ± 0,1.10 <sup>-12</sup>

On constate qu'il est possible d'obtenir un très bon accord entre le modèle de Carter & Kibler et les mesures expérimentales en supposant un coefficient de diffusion dans l'interphase double de celui dans l'adhésif massique et une concentration critique  $C_c$  de 1,1 %. Cette dernière valeur est d'ailleurs très proche des valeurs expérimentales trouvées dans d'autres études<sup>184, 313, 319, 321</sup>.

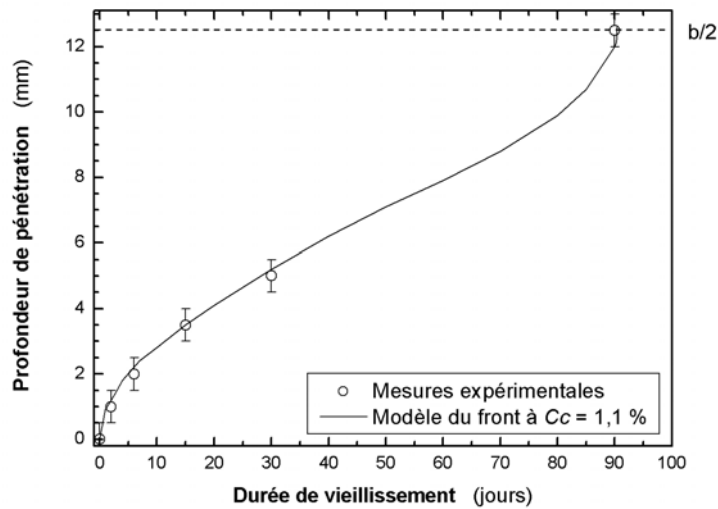


Figure VIII-21. Comparaison de la cinétique d'avancée de la limite de rupture interfaciale (o) et du front de concentration critique  $C_c = 1,1\%$  (—).

### VIII-2.3.2. Modélisation de la dégradation de l'énergie d'adhésion

Pour poser nos hypothèses, nous considérons un assemblage collé de forme parallélépipédique, (tels qu'ils sont utilisés pour les tests de clivage, immergé dans l'eau). Nous rappelons que le traitement de surface est uniquement un sablage à 700  $\mu\text{m}$  suivi d'un nettoyage aux ultra-sons, afin de déterminer les mécanismes élémentaires de dégradation. On pourra alors analyser l'action de traitements complexes sur ces mécanismes. La structure de l'assemblage est donc la suivante : aluminium sablé/adhésif/composite.

D'après les considérations précédentes, la diffusion d'eau qui nous intéresse se fait par les bords. Une vue de dessus virtuelle et par transparence à travers le composite d'un assemblage en immersion à un instant  $t$  dans l'eau est schématisée Figure VIII-22. La zone bleue est la zone du joint de colle dans laquelle des molécules d'eau ont diffusé et la zone verte est la zone encore intacte, où il n'y a eu encore aucune molécule d'eau. La limite des zones bleue et verte correspond

donc au front de diffusion des premières molécules d'eau, soit  $C = 0 + \varepsilon \%$ . La limite de concentration critique  $C_c$  se trouve entre les deux limites de la zone bleue.

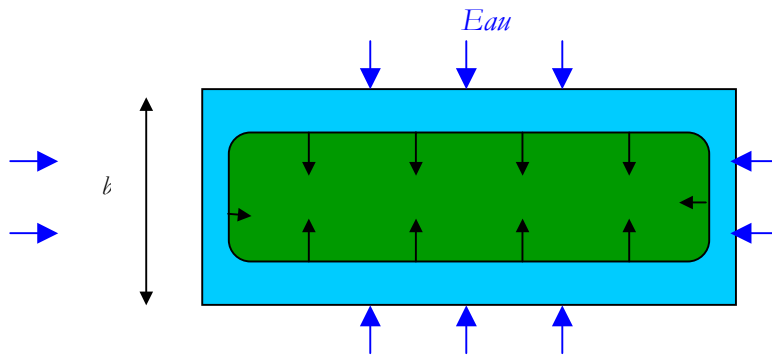


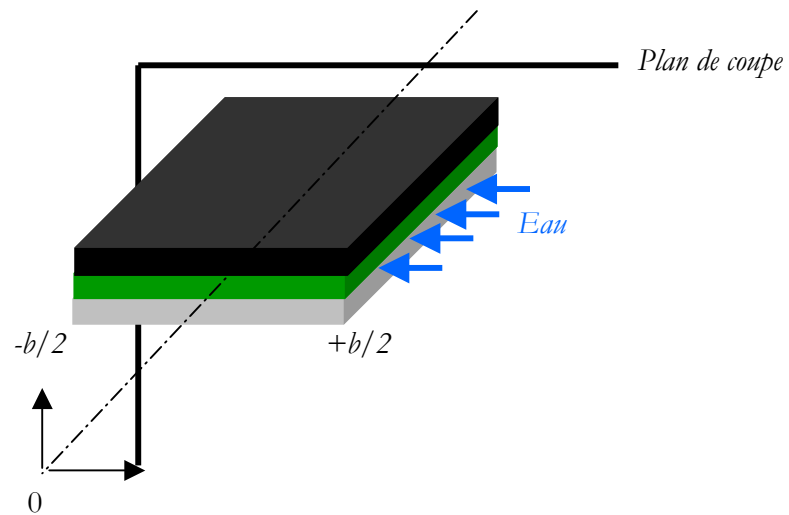
Figure VIII-22. Schéma de la vue de dessus virtuelle d'un assemblage en immersion.

On considère maintenant une demi-section de l'assemblage, dont le plan de coupe est normal aux grandes surfaces et parallèle à la largeur (Fig. VIII-23a). On peut diviser cette demi-largeur en trois zones dont chacune aura des propriétés d'interfaces et d'adhésion différentes (Fig. VIII-23b).

La première zone va du bord de l'éprouvette ( $b/2$ ) jusqu'à la limite  $l_i$ . Cette limite (variable dans le temps) est définie par la position du front de concentration critique  $C_c = 1,1 \%$ . On connaît la position théorique de cette limite en tout temps grâce à la modélisation précédente. Cette zone  $[l_i(t) ; b/2]$  a une concentration d'eau à l'interface ou dans l'interphase supérieure ou égale à  $1,1 \%$  donc la densité de liaisons polymère/substrat aluminium est faible voire nulle. Les propriétés d'adhésion seront donc très faibles. En pratique, l'énergie d'adhésion  $G_\infty$  de cette zone est non nulle puisqu'il reste l'ancrage mécanique de l'adhésif dans la rugosité du substrat. L'aspect de la rupture va donc être interfaciale. La distance  $b/2 - l_i$  correspond donc à la mesure expérimentale  $l_{dif}$ .



a)



b)

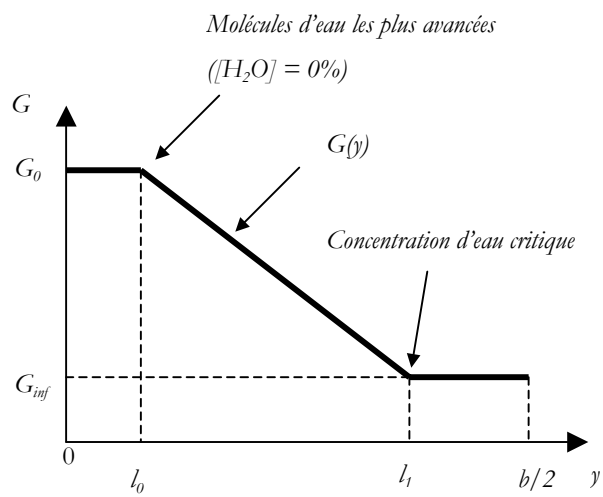


Figure VIII-23. Modélisation de la répartition de l'énergie d'adhésion d'un assemblage vue en coupe.

La deuxième zone va de  $l_1$  à  $l_0$ . La limite  $l_0$  est définie par la position des molécules d'eau les plus avancées dans l'assemblage. On connaît la position théorique de cette limite en tout temps grâce au modèle de Carter & Kibler résolu pour une concentration de 0 % ( $0 + \varepsilon$  % en pratique). La concentration en eau de cette zone  $[l_0(t) ; l_1(t)]$  est comprise entre 0 et 1,1 % (cf. § précédent). La densité de liaisons polymère/substrat est encore assez élevée pour que la rupture se fasse ailleurs qu'à l'interface. Cependant, le joint de colle, qui contient malgré tout une certaine quantité d'eau ( $< C_c$ ), se plastifie. Ses propriétés mécaniques étant réduites, l'énergie d'adhésion apparente (estimée grâce à la courbure de la poutre de composite) va être inférieure à l'énergie d'adhésion initiale. En effet, puisque l'adhésif est plus « mou » pour un assemblage vieilli, la poutre pourra restituer plus d'énergie et la courbure résiduelle finale en sera d'autant plus faible. Dans cette zone, on suppose que le gradient d'énergie d'adhésion  $G(y)$  est une fonction inconnue du gradient de concentration d'eau. En première approximation, nous supposons que cette fonction est une variation linéaire de l'énergie d'adhésion (Fig. VIII-23b).

La troisième zone va de  $l_0$  à 0. Cette zone est encore intacte puisque qu'il n'y a pas encore de molécules d'eau. L'énergie d'adhésion est égale à l'énergie d'adhésion initiale  $G_0$  et la rupture se fait logiquement dans le composite.

On peut assimiler le taux de restitution d'énergie élastique  $dU_E/da$  de la poutre déformée à la somme des énergies d'adhésion par unité de longueur  $G^*$  qui contribuent à empêcher la fissure de se propager. De façon générale, on a :

$$\frac{\partial U_E}{\partial a} + b \cdot G^* = 0 \quad \text{(VIII-5)}$$

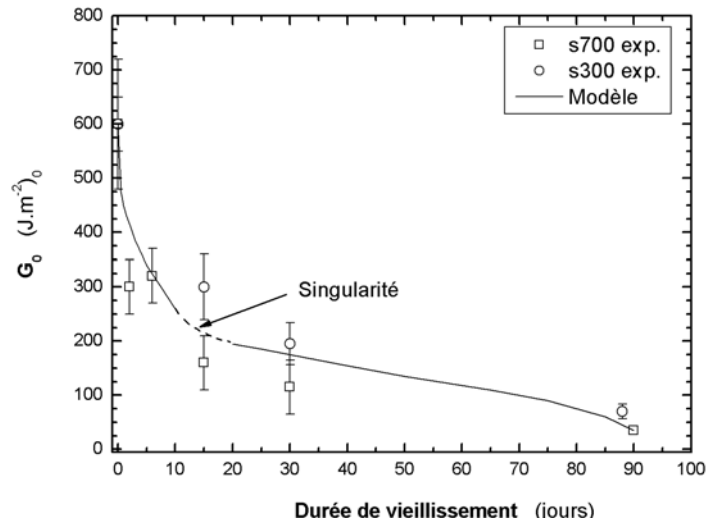
Cette somme  $G^*$  dépend du faciès de rupture, donc de la durée de vieillissement. On la note alors  $G^*(t)$ . On a alors :

$$b \cdot G^*(t) = \underbrace{2 \cdot l_0(t) \cdot G_0}_{\substack{\text{Zone intacte} = \text{rupture} \\ \text{cohésive dans le composite}}} + 2 \cdot \underbrace{\int_{l_0(t)}^{l_1(t)} \left[ \frac{G_0 - G_\infty}{l_0(t) - l_1(t)} \cdot (y - l_0(t)) + G_0 \right] \cdot dy}_{\substack{\text{Zone partiellement dégradée} \\ = \text{rupture cohésive dans le composite}}} + 2 \cdot \underbrace{\left( \frac{b}{2} - l_1(t) \right) \cdot G_\infty}_{\substack{\text{Zone totalement dégradée} = \text{rupture} \\ \text{interfaciale aluminium/ adhésif}}} \quad \text{(VIII-6)}$$

On rappelle que  $l_0(t) = C \&K^{-1}(\varepsilon / C_{max}, D, t)$  avec  $\varepsilon$  très petit, et que  $l_1(t) = C \&K^{-1}(C_c / C_{max}, D, t)$  avec  $C_c = 1,1$  % et  $D = 2 \times D_{polymère}$ . Après une durée de vieillissement  $t$ , le taux de restitution d'énergie de la poutre (qui est toujours déformée sur sa toute sa largeur  $b$ ) vaut :

$$\frac{\partial U_E}{\partial a}(t) = - \frac{3 \cdot E \cdot b \cdot \delta^2 \cdot h^3}{8 \cdot a^4(t)} \quad \text{(VIII-7)}$$

On pourra donc comparer l'évolution théorique de la somme  $G^*(t)$  aux valeurs expérimentales du taux de restitution d'énergie réduit  $G_0$  ( $= dU_E/(b.da)$ ) calculées à partir des mesures des longueurs de fissures stabilisées dans les assemblages vieillis et clivés. La Figure VIII-24 présente cette comparaison.



**Figure VIII-24. Comparaison de l'énergie d'adhésion expérimentale et du modèle théorique en fonction de la durée de vieillissement.**

On constate que le modèle décrit bien la tendance à la diminution rapide de l'énergie d'adhésion dans les premiers temps de vieillissement. Ensuite, après la singularité (signalée par une flèche) que nous discuterons ultérieurement, le modèle décrit bien la chute beaucoup plus lente de  $G_0$ . Cependant, il semble que notre équation générale (VIII-6) surestime l'énergie d'adhésion pour les assemblages dont l'aluminium a été sablé 700  $\mu\text{m}$  et la sous-estime pour les assemblages dont l'aluminium a été sablé 300  $\mu\text{m}$ . Nous pensons qu'il s'agit d'une conséquence de l'approximation importante faite sur la valeur de l'énergie d'adhésion dans la zone  $[l_0, l_r]$ . On pourra notamment considérer que la fonction reliant la concentration en eau et  $G(y)$  est de la forme exponentielle plutôt que linéaire. En outre, le rôle de la topographie (rugosité) de la surface d'aluminium n'a pas été intégrée dans notre modèle.

Globalement, le modèle décrit bien les cinétiques générales des phénomènes de dégradations qui ont lieu dans le joint de colle. En effet, on sait qu'un assemblage non vieilli a des propriétés mécaniques très supérieures aux propriétés d'un assemblage vieilli, ne serait-ce que pour une durée de vieillissement très courte ( $t \approx 2$  jours). La seule dégradation importante qui a alors lieu est la dégradation de l'adhésif et de l'interface aluminium/adhésif. Les propriétés de l'assemblage sont donc extrêmement dépendantes de la zone d'adhésif intact, vierge de toute molécule d'eau. Or, on sait que les premières molécules d'eau pénètrent très vite (cf. § Modélisation des

dégradations). La zone totalement intacte va donc rétrécir très rapidement, entraînant une diminution rapide de la résistance globale de l'assemblage lors d'une sollicitation en mode I. Lorsque la zone intacte a complètement disparu, les propriétés de l'assemblage sont dépendantes de la proportion des zones de ruptures interfaciales aux bords et de la zone d'adhésif partiellement plastifiée (ex-zone intacte). Comme il faut un certain temps pour « remplir » le joint par les bords afin d'atteindre la concentration critique  $C_c$  et provoquer ainsi une rupture interfaciale à très faible résistance, la chute de l'énergie d'adhésion va donc être beaucoup plus lente. La singularité théorique de la courbe correspond au moment où la zone intacte disparaît. En effet, la disparition de la zone intacte fait passer brusquement la cinétique de dégradation de l'assemblage d'une cinétique rapide (front de diffusion rapide des premières molécules d'eau responsables de la plastification de l'adhésif) à une cinétique de dégradation beaucoup plus lente (diffusion du front de concentration critique, équivalent à un « remplissage »). En pratique, après un certain temps de vieillissement, la zone intacte perd sa prépondérance sur les propriétés de l'assemblage au profit de la zone partiellement dégradée qui devient majoritaire. Cette transition est symbolisée par les pointillés sur la Figure VIII-24.

#### **VIII-2.4. Relation entre les propriétés des matériaux massiques et les propriétés des assemblages collés**

Nous avons comparé l'évolution des différentes propriétés (modules, contraintes) de l'adhésif massique et des propriétés des assemblages collés (contrainte de cisaillement à la rupture, énergie d'adhésion) en fonction de la racine carrée du temps de vieillissement normalisée par l'épaisseur de l'éprouvette (longueur dont la direction est colinéaire à la direction de diffusion principale de l'eau) et si nécessaire corrigée par le facteur de forme  $\beta$ . Les propriétés ont été converties en pourcentage de la propriété initiale, soit 100 % de la propriété pour la propriété sans vieillissement. Les résultats sont présentés Figure VIII-25.

On constate que la cinétique de diminution des propriétés des assemblages est très proche de celle de l'adhésif massique. En effet, l'ensemble des points est regroupé autour de la courbe de tendance matérialisée par les droites sur le graphique. Cela signifie que l'assemblage collé vieillit à la vitesse de l'adhésif massique. En fait, la vitesse de dégradation des assemblages serait contrôlée par la vitesse de dégradation du joint de colle polymère. Cette remarque est cohérente avec les discussions précédentes.

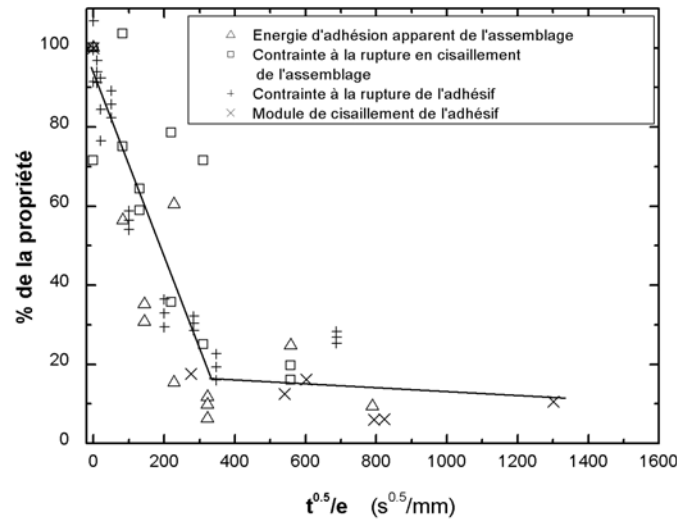


Figure VIII-25. Comparaison de l'évolution des propriétés de l'adhésif massif et des assemblages collés (alu. sablé 700 µm) en fonction du temps de vieillissement à 35°C en immersion.

Dans l'absolu, les propriétés peuvent dépendre de trois zones : celle où les dégradations interfaciales sont très importantes, celle partiellement dégradée en avant du front de concentration critique et celle, interne, totalement intacte. Or, nous savons que cette dernière zone disparaît rapidement en raison de la diffusion rapide des premières molécules d'eau. Sur les trois états de zone possibles, il ne va donc en rester rapidement que deux : la zone des dégradations interfaciales importantes avec adhésion quasi-nulle et la zone de joint de colle partiellement dégradé. Seule celle-ci est capable de produire de la résistance à la séparation des substrats. La résistance de l'assemblage collé est donc rapidement contrôlée par les propriétés de la zone d'adhésif partiellement plastifié.

*Enfinement, pour la présente étude, si l'on connaît l'évolution des propriétés de l'adhésif dans un milieu dégradant, on connaît l'évolution des propriétés de l'assemblage collé associé.*

### VIII-2.5. Paramétrage du modèle

Dans la modélisation de dégradation précédente, nous avons considéré que la dégradation qui influence les propriétés de l'assemblage est la dégradation interfaciale. Grâce aux faciès de rupture, nous avons estimé que la propagation de cette rupture se fait suivant la direction principale de diffusion, qui est la diffusion par les bords et à l'interface aluminium/adhésif.

On peut maintenant imaginer une éprouvette dont la surface  $b \times L$  est très supérieure à la somme des épaisseurs  $b_1 + e_j + b_2$  (Fig. VIII-26).

On peut alors supposer que le coefficient de diffusion  $D$  dans le polymère soit tel que les dégradations interfaciales par les bords aient des dimensions négligeables comparées à la zone encore partiellement intacte. Leur influence sur les propriétés de l'assemblage sera donc négligeable. Pour ce même temps de diffusion, il est possible que le front de diffusion ait largement pénétré à travers le composite et le joint de colle, plastifiant l'adhésif de façon homogène la totalité de la surface  $b \times L$  sur chaque  $dz$  de son épaisseur. Les propriétés de l'adhésif sont donc homogènes sur la surface  $b \times L$  et à gradient selon  $z$ . Les dégradations aux bords ayant une influence négligeable, les propriétés de l'assemblage sont gouvernées par les propriétés de l'adhésif. L'assemblage se dégradant de façon homogène sur  $z$ , le front de concentration critique va atteindre la totalité de l'interface aluminium/adhésif à peu près au même moment.

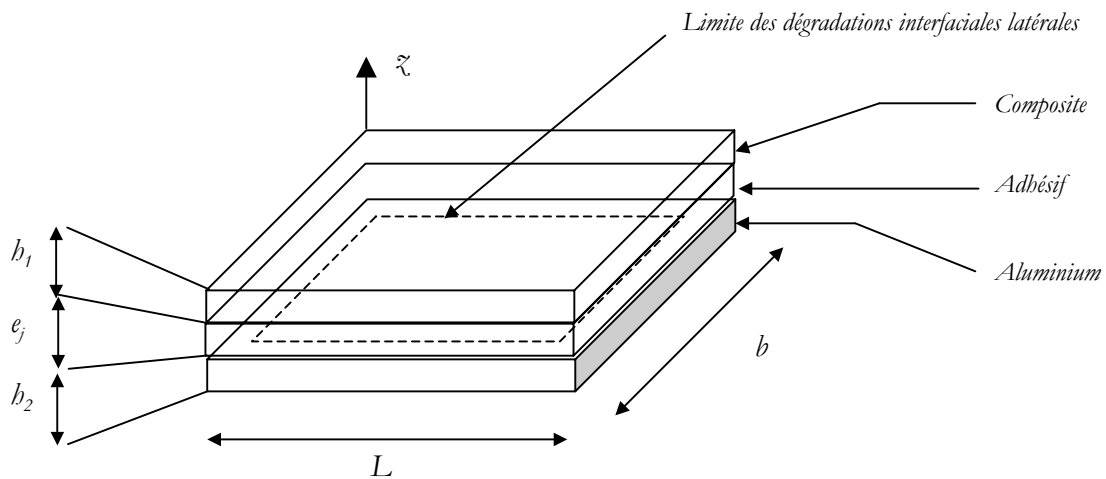


Figure VIII-26. Schéma d'un assemblage à dégradation homogène par plan parallèle à la grande surface.

*En pratique, le dimensionnement d'un assemblage peut être tel que le front de concentration critique  $C_c$  atteigne brusquement la totalité de l'interface adhésif/aluminium pendant la vie de la structure, entraînant alors la perte soudaine et quasi-totale de l'adhésion entre les deux substrat.*

## VIII-3. Influence du traitement de surface

### VIII-3.1. Mouillage

Afin de visualiser l'effet de la modification chimique de la surface du substrat sur l'hydrophilie de la surface aluminium, nous avons pratiqué une expérience de mouillage très simple. Une goutte d'eau distillée a été déposée sur les 3 types de surfaces traitées différemment. Les angles de contact à l'avancée ont été mesurés (Fig.VIII-27) et une acquisition vidéo permet de contrôler qu'il n'y a pas d'étalement visible de la goutte après son dépôt.

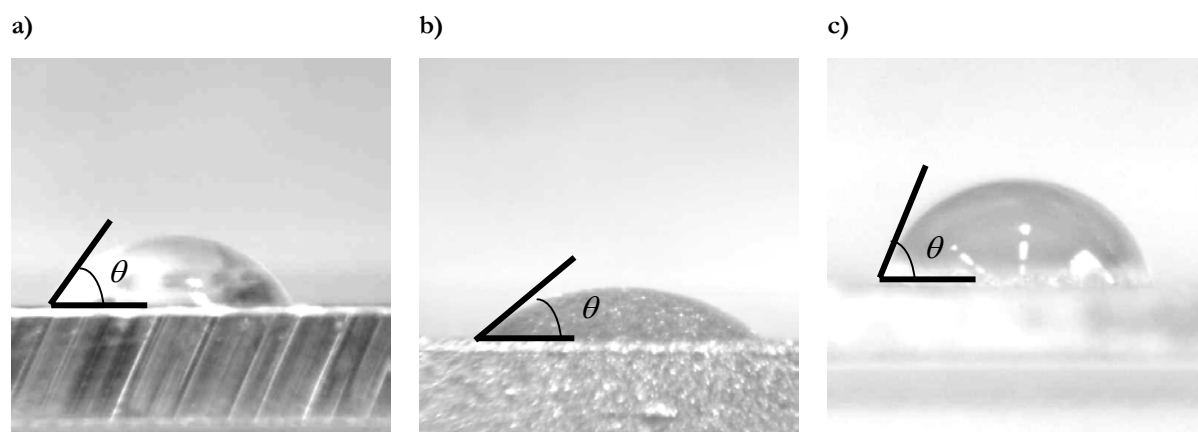


Figure VIII-27. Comparaison des angles de contact pour une goutte d'eau déposée sur de l'aluminium ayant subi différents traitements de surface : a) dégraissé acétone, b) sablé corindon 300  $\mu\text{m}$ , c) sablé corindon 300  $\mu\text{m}$  et film  $\gamma$ -GPS.

Les angles de contact à l'avancée pour chaque traitement de surface sont donnés dans le Tableau VIII-3.

Tableau VIII-3. Angle de contact moyen entre l'eau et l'oxyde d'aluminium avec différents traitements de surface.

	Alu. dégraissé acétone	Alu. sablé	Alu. sablé + $\gamma$ -GPS
$\theta$ (°)	$56,5 \pm 0,5$	$43,5 \pm 0,5$	$76,0 \pm 0,5$

La photographie VIII-27b et les mesures de  $\theta$  semblent indiquer qu'un pré-traitement mécanique seul de la surface aluminium (sablage), comparé à dégraissage seul, a tendance à augmenter son hydrophilie. Cela semble cohérent avec les cartographies RX présentées précédemment. En effet, après sablage, on constate qu'il y a une augmentation de la quantité d'atomes d'oxygène à la surface, en rapport avec l'augmentation de l'épaisseur d'alumine superficielle. Or, on sait que l'alumine est nettement hydrophile<sup>49, 57</sup>. Une goutte d'eau s'étale donc plus facilement sur l'alumine formée après sablage que sur un oxyde peu actif de la surface de l'aluminium seulement dégraissé. Inversement, le côté organique (cycle oxiranne) du film silane déposé sur la surface d'aluminium sablé est beaucoup moins hydrophile que l'oxyde d'aluminium. En outre, celle-ci est physiquement séparée de la goutte d'eau par l'épaisseur du film organosilane. La goutte d'eau aura beaucoup moins tendance à s'étaler. Ces observations sont en accord avec l'équation de Wenzel<sup>334</sup> qui indique qu'une surface rugueuse donne un angle de mouillage par une goutte de liquide plus faible qu'une surface lisse.

## VIII-3.2. Absorption

### VIII-3.2.1. Gravimétrie

En extrapolant le comportement des surfaces traitées aux interfaces des éprouvettes collées, on peut supposer que la diffusion interfaciale sera favorisée pour de l'aluminium seulement sablé, avec une vitesse de diffusion interfaciale supérieure à celle dans l'épaisseur du joint de colle. Il s'agit alors du cas c) de la Figure VIII-8. La comparaison entre la cinétique modèle et la gravimétrie expérimentale a déjà été présentée Figure VIII-9 et le modèle semble être relativement en accord avec les résultats expérimentaux.

Inversement, la surface aluminium étant peu accessible en raison du film silane (en raison de son côté hydrophobe), l'eau ne va pas pouvoir diffuser à l'interface, et la diffusion ne sera donc pas accélérée. Le chemin principal de diffusion sera l'épaisseur du joint de colle, avec une vitesse de diffusion proche de celle de l'adhésif massique. Il s'agit du cas d) de la Figure VIII-8.

Nous avons d'abord comparé le pourcentage de prise de masse de deux assemblages de géométrie identique, dont seulement l'un des deux substrats aluminium a été traité silane en plus du sablage (Fig. VIII-28).

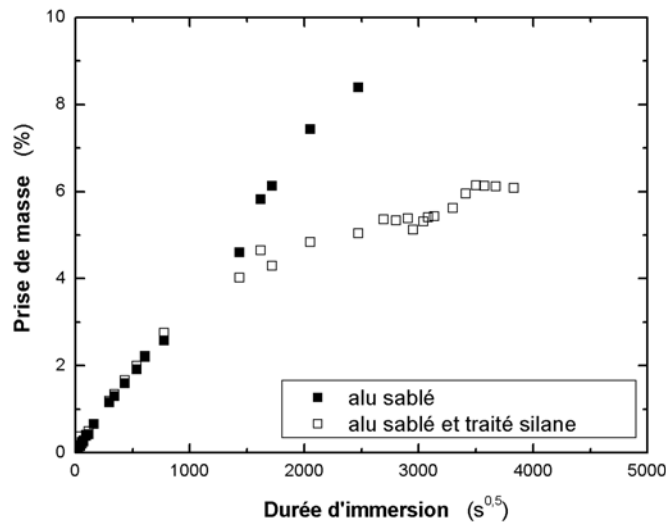


Figure VIII-28. Comparaison de la prise de masse d'un assemblage en immersion en fonction du traitement de surface de l'aluminium.

Dans les premiers temps de vieillissement ( $t^{0,5} < 1000 \text{ s}^{0,5}$ ), il semble que la prise de masse soit semblable pour les deux types d'assemblages. Ensuite, il y a un net ralentissement à environ 5 % ( $t^{0,5} \approx 1200 \text{ s}^{0,5}$ ) pour l'échantillon dont l'aluminium a été traité silane. Parallèlement, la prise de masse de l'assemblage dont l'aluminium n'a pas été traité continue d'augmenter à la même vitesse que dans les premiers temps de vieillissement.



Pour la géométrie de ces assemblages, le volume de la partie qui absorbe principalement de l'eau est le composite (le volume d'adhésif est moitié moindre, et sa surface exposée à l'eau est très faible donc sa contribution à l'absorption d'eau est limitée). Par ailleurs, nous avons montré que le composite a un taux de saturation en eau proche de 5 %. On peut donc supposer que l'absorption détectée dans les deux cas dans les premiers temps de vieillissement est l'absorption d'eau du composite. Ensuite, une fois le composite saturé, l'absorption dans le polymère est :

- soit encore relativement importante pour l'assemblage dont l'aluminium est seulement sablé, puisque l'interface aluminium/adhésif joue pleinement son rôle de « pompe à eau »,
- soit très faible dans le cas de l'assemblage dont l'aluminium est sablé et traité silane, puisque l'eau diffuse seulement par l'épaisseur du joint de colle (0,6 mm), le silane bloquant l'effet « pompe à eau » de l'interface adhésif/aluminium.
- Soit très faible car il est arrivé à saturation. La surface exposée à l'eau étant très faible, ce cas n'est pas envisagé.

On pourrait objecter que l'adhésif peut absorber de l'eau non seulement par les directions latérales, mais aussi par l'eau qui traverse le composite. Cependant, dans les conditions expérimentales, ce dernier a un coefficient de diffusion environ 5 fois plus petit que celui de l'adhésif massif et donc 10 fois plus petit que celui de l'interphase adhésif/aluminium (puisque  $D_{\text{polymère}} = 2 \cdot D_{\text{interphase}}$ ). En première approximation, on peut estimer que la direction de diffusion transversale au composite pour « remplir » l'adhésif peut être négligée. On peut donc considérer que l'augmentation au-delà des 5 % est due :

- seulement à la diffusion latérale dans l'épaisseur du joint de colle pour l'assemblage dont l'aluminium est sablé et traité silane,
- à la diffusion latérale dans l'épaisseur du joint de colle et à la diffusion à l'interface pour l'assemblage dont l'aluminium est seulement sablé.

Pour le cas de l'aluminium non traité silane, on peut remarquer que la prise de masse au-delà des 5 % semble plus importante que ne pouvait laisser prévoir les volumes d'adhésif et de composite mis en jeu. Cependant, on explique cette « sur »-prise de masse par la séparation spontanée d'une partie de l'échantillon, observée après un certain temps ( $t^{0,5} > 2000 \text{ s}^{0,5}$ ). L'eau dispose ainsi d'un volume très important pour s'infiltrer mais ce volume n'est pas représentatif du volume disponible dans chacune des couches de l'assemblage. Les mesures gravimétriques sont donc des mesures de la prise de masse des matériaux augmentée de la masse d'eau dans les macroporosités entre l'adhésif et l'aluminium. Cette séparation spontanée n'a pas été constatée pour les éprouvettes dont l'aluminium a été traité par le silane.

On peut maintenant comparer les modèles de diffusion appliqués aux matériaux et l'évolution expérimentale pour un assemblage dont l'aluminium a subi un traitement de surface. On va donc

corriger le modèle utilisé au §VIII-2.1.1 en supprimant la diffusion par l'interface. Le résultat est présenté à la Figure VIII-29.

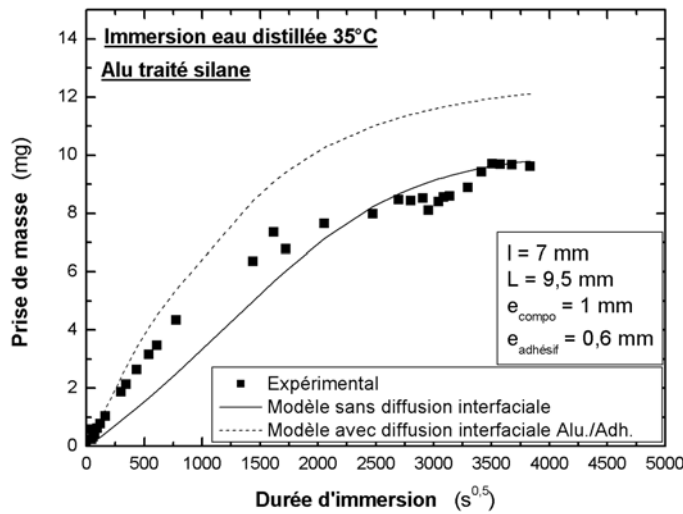


Figure VIII-29. Comparaison entre l'absorption expérimentale d'un assemblage traité silane, du modèle avec diffusion interfaciale et du modèle sans diffusion interfaciale.

On constate que, pour  $t^{0,5} \leq 2000 \text{ s}^{0,5}$ , les mesures expérimentales sont comprises entre les courbes théoriques correspondant à une diffusion avec diffusion interfaciale et une diffusion sans diffusion interfaciale. C'est comme si le film de silane ne jouait qu'imparfaitement son rôle de protection de surface. Si on revient à la cartographie de la surface aluminium traitée primaire (Chapitre III), on constate que la densité de silane n'est pas homogène sur l'ensemble de la surface du substrat mais semble plutôt répartie en taches. Il y aurait ainsi des zones bien protégées, voire sur-protégées, et donc d'autres zones où le film de silane pourrait être absent, laissant des zones d'oxyde d'aluminium directement en contact avec l'adhésif<sup>217</sup>. Le rôle moteur de l'interface hydrophile pour la diffusion d'eau ne sera alors pas totalement stoppé et ces zones non protégées pourront contribuer à accélérer sensiblement la diffusion par rapport à une diffusion simple d'eau uniquement par l'épaisseur du polymère.

Pour  $t^{0,5} \leq 2000 \text{ s}^{0,5}$ , le début du plateau de saturation théorique et expérimental semblent concorder de façon satisfaisante. On remarque aussi que la saturation en eau de l'assemblage tri-couche avec traitement de surface de l'aluminium est inférieur au plateau des tri-couches non traités, ce qui semble indiquer que le traitement de surface a un effet limitant sur la diffusion d'eau dans la structure.

*Nous avons donc mis en évidence un renforcement de la résistance physico-chimique de l'interface lors de la diffusion d'eau.*

## VIII-3.2.2. Volumétrie

Des éprouvettes constituées d'un substrat aluminium sablé et traité silane ou non, recouvert d'un film de colle de 500  $\mu\text{m}$ , ont été placés en immersion à 35°C. Nous avons relevé la variation de volume relative de chaque échantillon au cours du vieillissement. Les moyennes de ces relevés sont présentées Figure VIII-30.

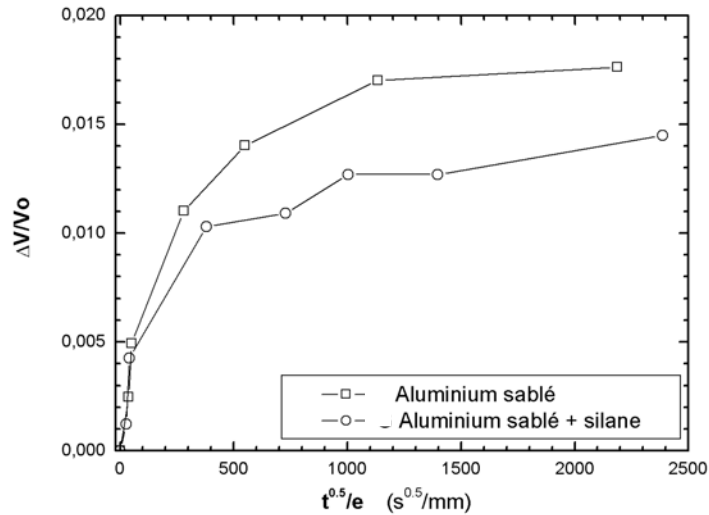


Figure VIII-30. Comparaison du gonflement du joint de colle dans l'eau à 35°C suivant le traitement de surface de l'aluminium.

Après une cinétique de gonflement quasi-identique pour les temps très courts ( $t^{0.5} \leq 100 \text{ s}^{0.5}$ ), le gonflement du bi-couche dont l'aluminium a été traité silane ralentit. Il semble tendre vers un plateau de gonflement maximal ( $dV/V_0 \approx 0,015$ ) inférieur à celui du bi-couche non traité silane ( $dV/V_0 \approx 0,018$ ) qui est proche du gonflement maximal de l'adhésif massif.

Le traitement silane semble empêcher l'interphase d'adhésif de se dilater. Les liaisons seraient plus nombreuses et plus fortes entre l'adhésif et le silane d'une part et le silane et l'oxyde d'aluminium d'autre part. Il y aurait donc un gradient de gonflement relatif des volumes élémentaires d'adhésif entre la surface libre ( $dV/V_0 = dV/V_0 \text{ maxi} = 0,018$ ) et l'interface ( $dV/V_0 = 0$ ). Le gonflement total est donc plus faible que le gonflement possible avec une interface quasi-libre adhésif/aluminium non traité (liaisons faibles et peu nombreuses, notamment en raison de la diffusion interfaciale de molécules d'eau). Pour simplifier, sans traitement silane, le joint de colle peut gonfler dans toutes les directions (Fig. VIII-31a). Avec traitement, la seule direction de gonflement totalement libre est la normale à la grande surface. Les autres directions sont contraintes par l'interface adhésif/silane plus « rigide » (Fig. VIII-31b) et le gonflement sera très limité dans ces zones.

Il faut noter que dans le cas d'une vraie structure collée, la surface supérieure de l'adhésif est aussi contrainte par le deuxième substrat. En effet, le polymère aux interfaces ne pourra se déformer que très faiblement en raison de la rugosité de l'aluminium et des liaisons fortes entre l'adhésif et le composite (interpénétration, liaisons covalentes...). La discussion sur le changement de volume sera plus complexe. En plus du gonflement, il faudra alors considérer des contraintes internes.

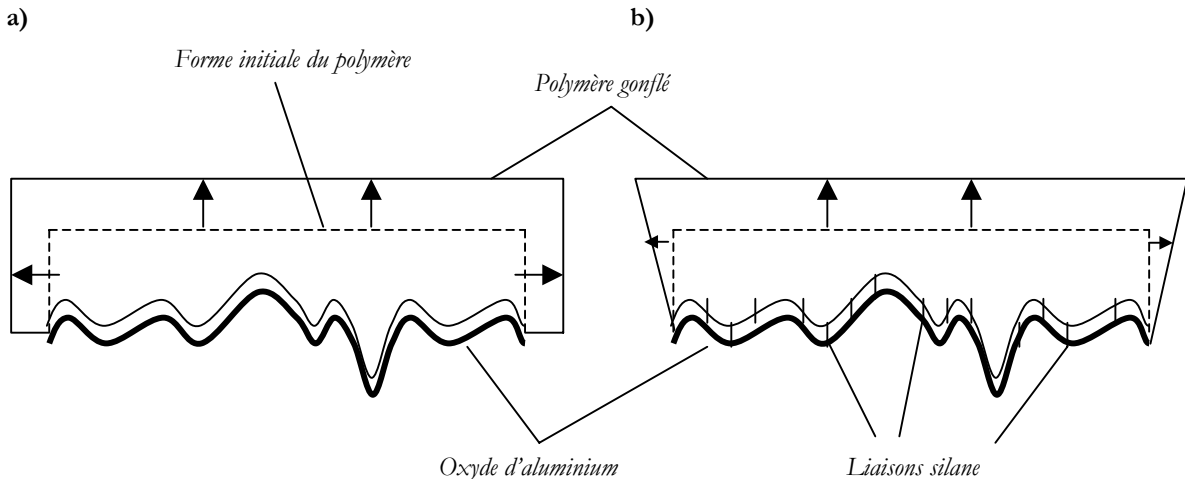


Figure VIII-31. Direction de gonflement en fonction du traitement de surface.

### VIII-3.3. Influence des traitements de surface sur les propriétés mécaniques des assemblages vieillis

Comme décrit dans le Chapitre VI, nous avons comparé les propriétés mécaniques en fonction du temps de vieillissement en milieu équivalent (immersion 35°C ou 45°C – 75 % HR) pour des assemblages avec un sablage donnant les meilleures propriétés à l'état initial (700  $\mu\text{m}$ ) et celles des assemblages avec un sablage donnant une meilleure durabilité (300  $\mu\text{m}$ ), avec un traitement organo-silane supplémentaire.

#### VIII-3.3.1. Sollicitation en torsion/cisaillement

Le faciès de rupture des assemblages cylindre/plaque dont l'aluminium sablé a subi un traitement silane, sollicités en cisaillement après 15 jours de vieillissement en immersion dans l'eau à 35°C est similaire au faciès de rupture des mêmes assemblages non vieillis. La rupture intervient en partie dans les fibres du composite et en partie dans la colle. L'eau ne semble donc pas avoir dégradé de façon significative les propriétés en cisaillement. En particulier, malgré les 15 jours dans l'eau, la résistance de l'interface aluminium/adhésif est toujours plus élevée que la résistance cohésive de la colle et que la résistance cohésive du composite. Le silane joue bien le rôle de promoteur d'adhésion. On peut notamment penser que la diminution d'hydrophilie de

l'interphase due au traitement silane a permis de garder une interface saine. Une éventuelle plastification de l'adhésif dans son épaisseur pourrait avoir lieu, mais entre l'état initial et le vieillissement 15 jours, nous ne constatons pas d'augmentation de la proportion de la rupture cohésive dans la colle. Le processus de plastification par diffusion d'eau semble donc ralenti grâce au traitement puisque sans silane, une rupture dans l'interphase due à une pénétration d'eau importante apparaît (cf. § VIII-2).

Les échantillons vieillis 21 jours à 45°C 75 % HR (équivalent à une immersion à 35°C, cf. § VIII-2.1.1) présentent une rupture qui semble de prime abord totalement interfaciale sur l'aluminium (observation à l'œil). Cependant, on peut mettre en évidence de nombreuses petites zones de rupture cohésive dans la colle proche de l'aluminium, visibles à l'œil nu, correspondant à une rupture dans l'interphase aluminium/silane/adhésif. La proportion de la zone de rupture dans l'interphase semble nettement plus importante que pour les assemblages sans traitement silane. Le primaire permettrait donc de préserver au moins localement des zones d'interface aluminium/silane/adhésif avec une résistance plus élevée que la résistance cohésive de la colle partiellement plastifiée, même après 3 semaines de vieillissement.

Après 100 jours de vieillissement à 45°C 75 % HR (équivalent à une immersion à 35°C), le faciès de rupture se divise en deux zones distinctes : un anneau externe qui présente une zone homogène de rupture cohésive dans la colle, proche de l'aluminium et une zone interne qui présente visuellement une rupture interfaciale sur l'aluminium, mais qui s'avère être constellée de petites zones de rupture dans l'interphase, comme pour la rupture à 21 jours de vieillissement.

Il semble que la largeur de l'anneau extérieur (zone de rupture cohésive dans la colle) soit à mettre en rapport avec la contrainte de cisaillement à la rupture de l'adhésif plastifié. En effet, à un temps  $t$ , à une profondeur  $x$ , la concentration d'eau dans le joint de colle est telle que la plastification de l'adhésif est suffisante pour que la contrainte de cisaillement locale dépasse la contrainte de cisaillement à la rupture du polymère (Fig. VIII-32).

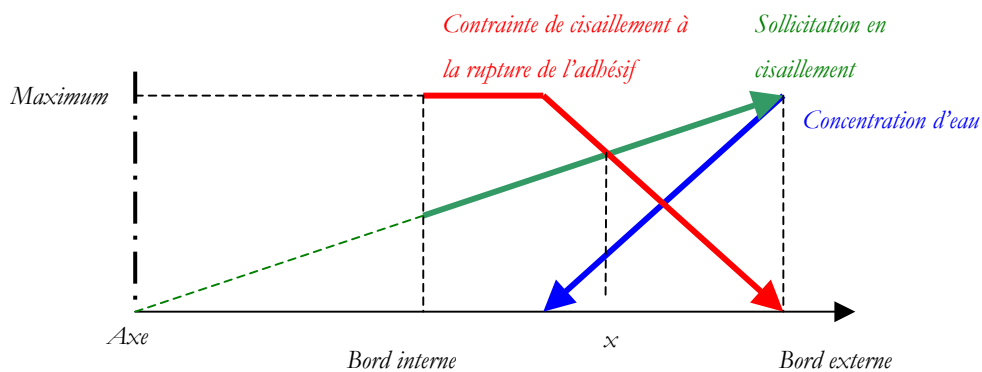


Figure VIII-32. Schéma des gradients de concentration d'eau et de contrainte entraînant une rupture cohésive homogène dans la colle après vieillissement.

La concentration d'eau, donc la plastification, étant croissante de  $x$  vers les bords externes, la contrainte de cisaillement à la rupture de l'adhésif diminue. De même, les contraintes de cisaillement locales augmentent lorsqu'on s'éloigne de l'axe de l'assemblage. Il va donc y avoir une rupture cohésive dans la colle de  $x$  jusqu'à l'extérieur de l'anneau. On notera qu'il s'agit du même faciès de rupture que pour un assemblage dont l'aluminium n'a pas été traité par un primaire silane.

Les contraintes moyennes de cisaillement à la rupture en fonction du temps de vieillissement des assemblages traités silane ou non sont présentées Figure VIII-33.

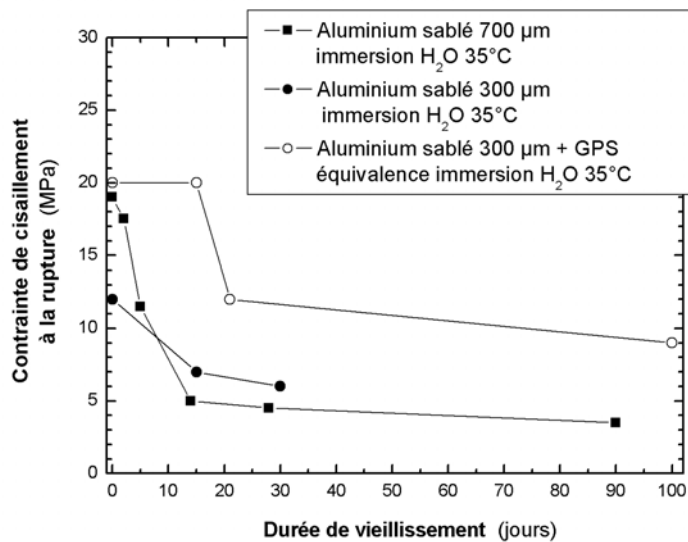


Figure VIII-33. Comparaison de la dégradation des propriétés en cisaillement des assemblages traités silane ou non en fonction du temps de vieillissement.

On constate que, aux temps courts de vieillissement, le traitement silane permet de conserver les propriétés mécaniques initiales de l'assemblage. On pourrait expliquer ce délai par le fait que l'eau ne diffuse pas immédiatement à l'interface traitée silane en raison de son caractère peu hydrophile. L'eau, au lieu de diffuser à une vitesse liée à  $2 \times D_{\text{polymère}}$  dans l'interphase, ne diffuse plus qu'à une vitesse liée à  $D_{\text{polymère}}$ , par l'épaisseur du joint de colle. Tous les phénomènes de dégradations sont donc fortement ralentis par rapport aux cinétiques de dégradation présentées jusqu'à maintenant. Ainsi, pour une durée de vieillissement d'environ 15 jours, les dégradations sont encore limitées alors que pour les assemblages dont l'aluminium n'a pas été traité, ces dégradations sont déjà à presque 100 % de la diminution maximale de la contrainte de cisaillement à la rupture. Pour les assemblages avec traitement primaire, il semble qu'il y ait une transition assez brusque entre le comportement aux premiers temps de vieillissement ( $t < 15$

jours) et des temps de vieillissement moyens ( $15 \text{ jours} < t < 30 \text{ jours}$ ). On constate notamment une brusque diminution de la contrainte de cisaillement, qui pourrait être reliée à l'apparition de la rupture mixte interfaciale (adhésif/aluminium) et cohésive (dans la colle).

Enfin, pour des temps de vieillissement beaucoup plus longs ( $t \gg 30 \text{ jours}$ ), il y a peu de diminution de la contrainte. Cette faible diminution serait à mettre en relation avec l'apparition lente de la zone externe de rupture cohésive homogène dans la colle. Cette apparition est d'autant plus lente que, comme nous venons de le signaler, l'eau ne diffuse maintenant plus qu'à une vitesse liée à  $D_{\text{polymère}}$ , au lieu d'une vitesse liée à  $2 \times D_{\text{polymère}}$ .

Par ailleurs, la diminution de la contrainte étant faible entre [ 100 % de rupture mixte adhésive/cohésive ] (vieillessement 21 jours) et [ 40 % de rupture homogène dans la colle / 60 % rupture mixte ] (vieillessement 100 jours), on peut penser que la résistance de l'interface aluminium+silane/adhésif est proche de la résistance cohésive de la colle partiellement plastifiée.

De façon générale, quel que soit le traitement de la surface aluminium, il semble que l'on tende vers un faciès de rupture unique pour des temps de vieillissement très longs. Il s'agit d'une rupture cohésive dans la colle, proche de l'interphase aluminium/silane/adhésif. On peut alors extrapoler et supposer que les contraintes de cisaillement à la rupture vont tendre vers une valeur commune, sans doute autour de 3 ou 4 MPa. L'évolution étant très lente pour les assemblages traités, on ne peut raisonnablement pas donner d'estimation sur un temps de vieillissement pour lequel les deux courbes d'évolution de contrainte (aluminium sablé et aluminium sablé + silane) vont se rencontrer. On pourrait seulement estimer que la diminution de la contrainte pour un vieillissement d'une année environ serait de 50 % pour un assemblage traité primaire alors que cette diminution est de plus de 75 % pour un assemblage non traité.

*Le traitement silane n'empêche pas la rupture dans l'interphase en cisaillement après vieillissement.  
Il permet de la retarder en éliminant le moteur principal de la diffusion d'eau responsable des dégradations à l'interface et dans l'interphase.*

### VIII-3.3.2. Clivage

Pour les échantillons avec un traitement de surface complet (traitement *Snecma* ou traitement sablage + silane), après séparation forcée des substrats, quelle que soit la durée ou le milieu de vieillissement, le faciès de rupture des assemblages présente une rupture cohésive dans le composite, proche de l'adhésif : il s'agit du délaminage des premières couches de fibres les plus sollicitées lors de la phase dynamique du test (insertion du coin). On peut d'ailleurs observer un front de fissure parfaitement concave par rapport à la direction de clivage.

On peut en déduire que le silane empêche la dégradation de l'interface aluminium/adhésif. D'une part, le traitement ralentit la diffusion (voir § précédent) et d'autre part, la diffusion d'eau dans le polymère qui, elle, n'est pas bloquée, provoque des dégradations qui influencent moins les propriétés mécaniques que la diffusion interfaciale dans un assemblage sollicité en mode I. En effet, dans ce cas, la dégradation la plus importante est la plastification du joint de colle. Or, dans les premiers temps de diffusion, le volume de joint de colle réellement affectée par l'eau est assez minime. L'assemblage a donc encore globalement les propriétés de la zone intacte ou presque intacte, c'est-à-dire les propriétés de l'assemblage non vieilli. Il semble que la durée de vieillissement maximale étudiée ici ne soit pas assez longue pour dépasser un taux de plastification qui pourrait entraîner une rupture cohésive de l'adhésif lors d'une sollicitation.

Nous avons comparé les énergies d'adhésion apparentes moyennes des assemblages avec un sablage donnant les meilleures propriétés (700  $\mu\text{m}$ ) et celles des assemblages avec un sablage donnant les propriétés plus faibles sans vieillissement (300  $\mu\text{m}$ ), mais avec un traitement organo-silane supplémentaire, en fonction du temps de vieillissement en milieu équivalent (immersion 35°C ou 45°C – 75 % HR). La Figure VIII-34 présente la comparaison entre  $G_0$  (sablage 700  $\mu\text{m}$ ) et  $G_0$  (sablage 300  $\mu\text{m}$  + silane).

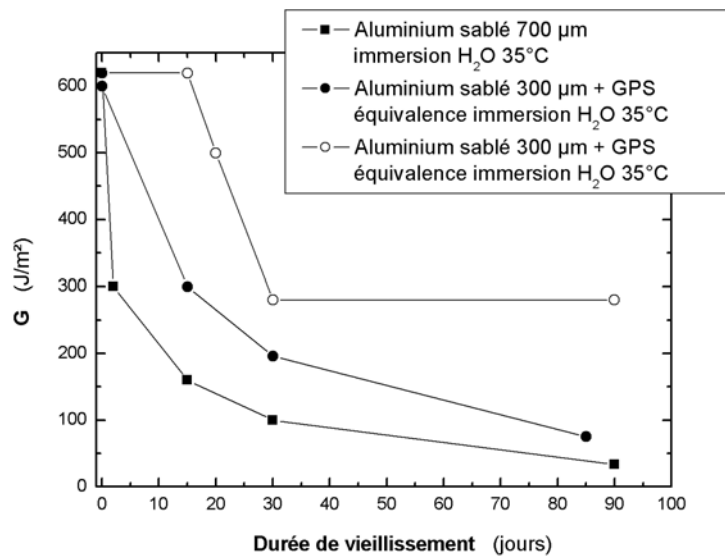


Figure VIII-34. Comparaison de l'énergie d'adhésion apparente moyenne en fonction du temps de vieillissement pour des assemblages traités silane ou non.

Pour les éprouvettes traitées, malgré un faciès de rupture qui ne change pas (délamination du composite), on observe une chute de l'énergie d'adhésion apparente. Pour expliquer ce phénomène, il faut revenir à la méthode d'estimation de l'énergie d'adhésion. Cette énergie est en fait assimilée au taux de restitution d'énergie de la poutre composite déformée qui est donnée par



l'équation (VIII-7). La plastification de l'adhésif à partir d'environ 15 jours est alors suffisante (quasi totalité de l'éprouvette traversée par les premières molécules d'eau (Fig. VIII-17) pour permettre à la poutre déformée, qui subit le couple de rappel suite à l'insertion du coin, de réduire sa courbure sur une plus grande distance. En effet, l'adhésif plastifié offre une résistance à cette propagation de plus en plus faible au cours du vieillissement (phénomène de « root rotation » facilité).

Avant 15 jours, l'assemblage a le comportement d'un assemblage non vieilli car la zone affectée par la diffusion d'eau est encore largement minoritaire. Les dégradations impliquées sont donc négligeables. On peut d'ailleurs noter que ce seuil est très similaire à celui observé pour la contrainte de cisaillement à la rupture. Dans les deux cas, il semble que cette « marche » soit due au temps que mettent les premières molécules d'eau pour atteindre la totalité de la surface du joint de colle.

Pour les temps étudiés avec les tests de clivage, les dégradations de l'interface par l'eau ne sont toutefois pas assez importantes pour provoquer la rupture de l'adhésif avec les contraintes appliquées et on n'observe logiquement pas de changement de localisation de la zone de rupture : la rupture reste cohésive dans le composite.

En résumé, si l'interface aluminium/adhésif est préservée, l'énergie d'adhésion apparente n'est plus dépendante que de la plastification du joint de colle dans son épaisseur. Pour un bon traitement de surface (qui renforce les liaisons adhésif/aluminium), l'évolution de  $G_0$  en fonction du temps de vieillissement suivra donc globalement la courbe de la Figure VIII-34, quelle que soit la nature de ce traitement.

Les assemblages dont l'aluminium a subi le traitement de surface appelé « traitement Snecma » vieillissent 15 jours en immersion à 35°C présentent un faciès de rupture cohésif dans le composite, avec une énergie d'adhésion apparente égale à celle des assemblages non vieillis. L'interface aluminium/adhésif semble donc protégée. D'après le commentaire précédent, on peut supposer que l'évolution de l'énergie d'adhésion apparente en fonction du temps de vieillissement pour les assemblages dont l'aluminium a subi le traitement Snecma serait en théorie, *au pire*, identique à la courbe présentée Figure VIII-34.

Pour des durées de vieillissement extrêmement longues ( $t \gg 100$  jours), on pourrait supposer que la plastification de l'adhésif serait telle que les contraintes appliquées lors du clivage deviendraient supérieures aux contraintes à la rupture de l'adhésif alors très dégradé. Il pourrait donc se produire une rupture cohésive dans l'adhésif.

Le commentaire précédent se fonde sur une durabilité perpétuelle de l'interface aluminium/primaire/adhésif. Or, nous pensons que la dégradation (par hydrolyse, par exemple) de cette interface en raison de la diffusion indirecte de l'eau jusque dans l'interphase sera plus

rapide et surtout plus importante que la dégradation de l'adhésif lui-même. Si l'assemblage est soumis à une sollicitation mécanique en mode I, la rupture se fera alors à l'interface. Dans cette perspective, la nature de l'interface, donc du traitement de surface, pourrait influencer cette vitesse de dégradation.

#### VIII-4. Bilan

Pour établir un modèle basique de cinétique de dégradation, nous avons choisi d'utiliser des assemblages collés avec une préparation la plus simple possible. Nous nous sommes donc orientés vers le sablage. Nous avons montré que seul un sablage 700  $\mu\text{m}$  donnait des propriétés de cisaillement à l'état initial compatibles avec le cahier des charges de l'industriel. Nous avons alors modélisé la cinétique de dégradation par un calcul simplifié. Nous avons vérifié que la connaissance de la cinétique d'absorption d'eau dans les matériaux massiques permet de connaître la cinétique d'absorption d'eau de structures collées. Nous avons ensuite pu mettre en relation cette absorption et les dégradations des propriétés mécaniques, moyennant quelques ajustements de paramètres.

Nous avons montré dans ce chapitre que la durabilité des assemblages sablés 300  $\mu\text{m}$  est légèrement meilleure que celle des assemblages sablés 700  $\mu\text{m}$ . Nous n'avons pas d'explication convaincante pour ce phénomène. On peut juste reprendre l'image du rôle de « moteur de diffusion » que joue l'interphase et/ou l'interface aluminium/adhésif. Pour un sablage 700  $\mu\text{m}$ , la surface d'oxyde métallique est plus grande, offrant statistiquement plus de sites polaires pour des interactions secondaires avec l'eau. En outre, l'interphase est sans doute plus épaisse que pour un sablage 300  $\mu\text{m}$ , comme le laisse suggérer l'amplitude pic/vallée des mesures de rugosités. Ces deux facteurs feraient penser que la diffusion d'eau dans l'assemblage par l'interface et/ou l'interphase serait favorisée pour une rugosité plus importante<sup>323</sup>. En toute logique, le coefficient de diffusion de l'eau à intégrer dans le modèle est compris entre  $1 \times D_{bulk}$  et  $2 \times D_{bulk}$ . On peut imaginer que  $G(y)$  dépend aussi de l'ancrage mécanique en même temps que de la concentration d'eau. Ce comportement n'étant pas pris en compte par le modèle, cela pourrait constituer une piste de réflexion pour son amélioration. Nous n'avons pour l'instant pas de suggestion étayée à proposer pour ce développement. On peut seulement supposer que les assemblages sablés 300  $\mu\text{m}$  sont moins affectés par la pénétration d'eau que ceux sablés 700  $\mu\text{m}$  puisque ces derniers, à un temps donné, ont une énergie d'adhésion apparente inférieure alors qu'ils sont plus « ancrés » mécaniquement (cf. section A). Les dégradations provoquées par l'eau annihileraient donc les effets d'un ancrage mécanique plus fort.

Nous avons aussi montré dans la section précédente qu'un sablage 300  $\mu\text{m}$  couplé à un traitement silane permettait aussi d'obtenir des propriétés compatibles avec le cahier des charges. Nous avons donc décidé d'étudier la durabilité du couple sablage 300  $\mu\text{m}$ /traitement silane puisqu'il doit, en théorie, combiner les performances maximales à l'état initial grâce au traitement primaire et la meilleure durabilité du pré-traitement mécanique. Ses performances en vieillissement ont été comparées à celles du meilleur traitement mécanique (sablage 700  $\mu\text{m}$ ) d'une part et à celles des assemblages sablés 300  $\mu\text{m}$  sans silane d'autre part, afin de mettre précisément en évidence les diverses actions du primaire sur l'interface. Nous avons alors conclu que l'intégrité de la surface est préservée par le traitement silane pendant un temps relativement long. Les contraintes mécaniques sollicitent pleinement les propriétés de l'adhésif partiellement plastifié. En même temps que l'interface est protégée, la diffusion qui provoque la plastification est ralentie. Le comportement global étant le comportement moyen des zones différemment dégradées, ce ralentissement général permet de conserver une zone de joint de colle intacte, ou presque, pendant une durée plus longue que pour les assemblages dont l'aluminium n'est pas traité. Les propriétés mécaniques globales de l'assemblage seront donc beaucoup plus longtemps dépendantes de la zone intacte qui a les propriétés maximales. C'est ce qu'on observe, tant en cisaillement qu'en clivage : non seulement les propriétés diminuent plus tard, mais elles diminuent moins.

## Conclusion générale

Cette étude avait un double objectif. En premier lieu, nous souhaitions mettre en place un outil théorique et expérimental pour prévoir la durée de vie en milieu humide d'assemblages collés asymétriques composite/adhésif/aluminium. En second lieu, nous souhaitions mettre en évidence l'intérêt d'un traitement de surface du substrat métallique.

Pour pouvoir élaborer notre outil prédictif, nous avons dû nous intéresser au vieillissement de chaque constituant élémentaire de la structure, c'est-à-dire à l'influence du milieu sur chaque matériau. Nous nous sommes arrêtés à la sous-structure la plus simple possible, à savoir deux substrats solidarisés par un adhésif.

Nous avons vu que le vieillissement de l'aluminium se fait surtout en surface et est très limité. Par ailleurs, une étude succincte a montré que le vieillissement du substrat composite est réel. Cependant, l'étude approfondie du vieillissement de l'adhésif permet de supposer que la diminution des propriétés du composite est négligeable comparée à la baisse importante des propriétés de l'adhésif époxy. Ce matériau étant identifié comme le maillon faible de la structure, nous avons développé un modèle sur la base de calculs de Carter et Kibler afin d'établir la corrélation entre la cinétique d'absorption d'eau particulière et le comportement mécanique du polymère.

Nous avons pu montrer par des analyses physico-chimiques et thermomécaniques que la cinétique initiale de dégradation rapide des propriétés de l'adhésif est due à la propagation d'une phase d'eau à forte interaction avec le polymère. Cette phase détruirait les liaisons secondaires inter-macromolécules et ferait rapidement perdre la cohésion inter-chaînes. La rupture de ces liaisons semble réversible, mais les conséquences de la plastification, notamment le gonflement, entraînent une réversibilité partielle de la dégradation des propriétés mécaniques. Les analyses ont aussi permis de mettre en évidence que l'absorption d'eau n'entraîne pas une baisse continue des propriétés mécaniques. En effet, la seconde phase d'eau qui pénètre plus lentement que la première, et par un mécanisme différent, a peu d'interactions avec le polymère, donc peu d'influence sur ses propriétés. Après la saturation de la première phase d'eau, les propriétés stagnent donc à un plateau minimal.

\*\*\*\*\*

Pour identifier les mécanismes de vieillissement des assemblages en milieu humide, nous avons choisi d'étudier des éprouvettes les plus simples possible. Dans un premier temps, nous avons évité tout traitement chimique qui rend beaucoup plus complexe l'analyse des interactions entre les surfaces des substrats et l'adhésif. Nous nous sommes donc contentés de pratiquer un sablage qui donne des propriétés mécaniques à l'état initial équivalentes à celles obtenues avec les meilleurs traitements de surface.

Ces tests ont montré que l'endroit de la structure le plus sensible au vieillissement humide est l'interface entre l'oxyde métallique de surface du substrat et l'adhésif. Les analyses des faciès de rupture ont aussi montré que sous certaines sollicitations, l'interphase dans l'adhésif proche du substrat métallique était aussi sensible que l'interface précédemment mentionnée. En effet, en cisaillement la rupture intervient de préférence à l'interphase lorsque le vieillissement tend vers les grandes durées. Ces deux remarques nous ont amené à étudier de près le phénomène de diffusion dans l'interphase.

Nous avons pu identifier et modéliser le mécanisme général qui provoque les dégradations de l'interphase ou de l'interface. La surface hydrophile entraîne une surconcentration de groupements polaires dans cette zone lors de la réticulation. Ce caractère hydrophile et ces groupements polaires vont accélérer le phénomène de diffusion d'eau dans le polymère, qui est par ailleurs inévitable puisqu'il est en partie constitué de groupes polaires et de microvides.

Ces dégradations ont été corrélées d'une part avec la chute des propriétés mécaniques des assemblages et d'autre part avec la diffusion d'eau dans l'adhésif en fonction du temps de vieillissement et du milieu. Nous avons alors établi un modèle basé sur un principe extrêmement simple. Selon les directions principales de diffusion d'eau, les assemblages sont divisés en trois secteurs : un secteur à faibles propriétés qui a été le plus soumis au milieu dégradant (les bords de la structure), un secteur où les propriétés sont de très faibles à maximales (égales aux propriétés initiales) et un troisième secteur (interne) où la structure conserve encore ses propriétés initiales.

Cette découpe virtuelle de l'assemblage, associée à la modélisation précise de la cinétique de diffusion d'eau dans le matériau le plus sensible conduit à la description très satisfaisante des deux phases de dégradation (chute rapide dans les premiers temps de vieillissement et lente pour des temps plus longs), qui n'a, à notre connaissance, jamais été décrite de façon satisfaisante. L'intérêt de ce modèle réside dans sa simplicité théorique. En effet, il n'est dépendant que de très peu de paramètres, qui se réfèrent tous à des propriétés physiques parfaitement explicitées. Aucun paramètre arbitraire n'a été introduit dans la résolution mathématique. On peut définir une fenêtre de propriété d'un assemblage collé simplement à partir d'un temps donné et du milieu de vieillissement considéré.

La répétition des tests avec des assemblages dont le substrat métallique a subi un traitement de surface complet a mis en évidence des différences notables dans les mécanismes de dégradation. En connaissant le mécanisme de dégradation d'un assemblage simplifié (sans traitement de surface), nous avons décrit les changements induits par les primaires organosilanes. Dans notre étude, nous avons clairement identifié leur rôle de protection de surface. En effet, le silane à caractère hydrophobe masque la surface hydrophile de l'oxyde d'aluminium, supprimant par là-même le moteur de la diffusion dans l'interphase et de la dégradation interfaciale. La chute des propriétés des assemblages en milieu humide est donc très ralentie puisque le seul endroit qui est encore influencé significativement par la diffusion de l'eau est l'adhésif dans son épaisseur. En effet, celui-ci plastifie, mais avec une cinétique deux fois plus lente que la dégradation interfaciale. En outre, les propriétés cohésives de la colle préservent un minimum de résistance au décollement.

\*\*\*\*\*

En l'état actuel de nos travaux, nous pouvons identifier plusieurs axes de travail. Une action intéressante serait d'étudier de façon complète l'influence des paramètres géométriques du test de clivage avec le système d'acquisition d'image par interférométrie speckle. Des avancées intéressantes pourraient être faites concernant la déformation de structures sollicitées en mode I. Concernant le vieillissement des matériaux, il serait profitable de compléter et d'enrichir les expériences permettant de mettre en évidence le système biphasé de diffusion d'eau dans le polymère. De même, il faudrait reprendre l'ensemble des tests mécaniques sur les assemblages vieillis avec un nombre important d'éprouvettes, de façon à réduire les incertitudes sur les résultats en raison de la dispersion relativement importante des mesures. En outre, explorer la variation des paramètres tels que la température, l'épaisseur de joint, les traitements des surfaces, les temps de vieillissement, sur une plus large gamme permettrait d'affiner la fenêtre de prédiction de durée des structures obtenues grâce au modèle mathématique. Cette campagne d'essais, certes relativement lourde, permettrait de constituer une base de données à partir de laquelle le modèle général de dégradation est applicable dans de nombreuses situations. Par ailleurs, une technique intéressante (car non destructive) pour suivre la diffusion d'eau pourrait être l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM).

\*\*\*\*\*



## Annexe I : Calcul de l'énergie élastique d'une poutre déformée en flexion

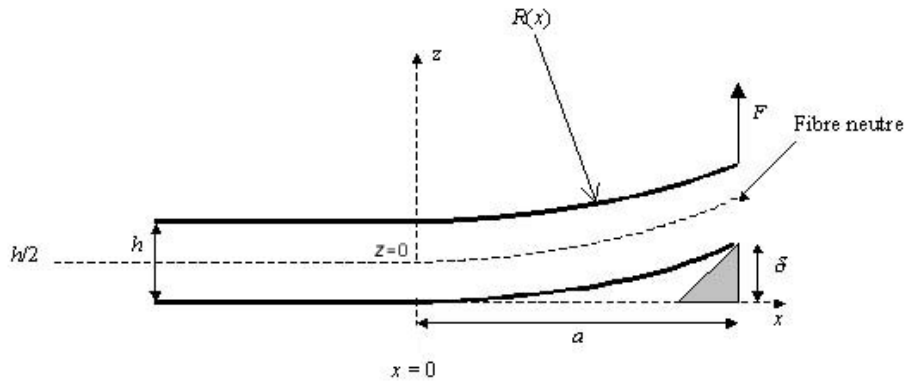


Figure A-1. Schéma d'une poutre déformée en flexion.

En considérant les poutres comme encastées sur leurs longueurs non séparées, l'énergie élastique  $dU_E$  emmagasinée par unité de longueur (direction  $x$ ) est :

$$dU_E(x) = \frac{E}{2} \cdot \int_{-\frac{h}{2}}^{+\frac{h}{2}} [\varepsilon_x(z)]^2 \cdot b \cdot dz$$

La déformation locale en  $x$  à une altitude  $z$  est :

$$\varepsilon_x(z) = -\frac{z}{R(x)}$$

Par ailleurs, classiquement, le moment de flexion  $M$  de la poutre engendrée par la force  $F$  vaut :

$$M = \frac{E \cdot I}{R(x)}$$

avec  $I$  le moment d'inertie de la poutre qui vaut  $b \cdot b^3 / 12$ .



On a donc :

$$dU_E(x) = \frac{E \cdot b \cdot h^3}{24 \cdot R^2(x)}$$

Pour de faibles courbures,  $z''(x)$  peut être approchée par  $1/R(x)$ . On a alors :

$$z(x) = \frac{F}{E \cdot I} \cdot \left( \frac{a \cdot x^2}{2} - \frac{x^3}{6} \right)$$

L'énergie élastique totale emmagasinée dans le volume vaut alors :

$$U_E = \int_0^a dU_E = \frac{E \cdot I}{2} \cdot \int_0^a \frac{dx}{R^2(x)} \approx \frac{E \cdot I}{2} \cdot \int_0^a [z''(x)]^2 dx$$

Aux limites, on a  $z(a) = \delta$ , d'où :

$$U_E = \frac{3 \cdot E \cdot I \cdot \delta^2}{2 \cdot a^3}$$

## Annexe II : Correction sur le module de cisaillement $\Sigma$ pour le test de torsion /cisaillement (cylindre /plan)

La rotation  $\theta_T$  mesurée tient compte de la déformation de l'adhésif et des substrats <sup>155</sup>. Aussi faut-il corriger cette valeur pour avoir la déformation de l'adhésif seul dans le cas d'un assemblage cylindre-plaque :

$$\theta_T = \theta_{adhésif} + \theta_{plaque} + \theta_{cylindre}$$

En assimilant la plaque à un disque de rayon  $R$  tel  $R \gg r_{ext}$ , l'angle de rotation de la plaque sous le joint est :

$$\theta_{plaque} = \frac{M}{2 \cdot \pi \cdot r_{ext}^2 \cdot t \cdot \Sigma_{plaque}}$$

avec  $t$  l'épaisseur de la plaque de composite, et  $\Sigma_{plaque}$  son module de cisaillement. Par un calcul similaire, on a :

$$\theta_{cyl} = \frac{2 \cdot M \cdot l}{\pi \cdot (r_{ext}^4 - r_{int}^4) \cdot \Sigma_{cylindre}}$$

avec  $\Sigma_{cylindre}$  module de cisaillement du cylindre en aluminium.  $\theta_T$  est mesuré, on calcule  $\theta_{cylindre}$  et  $\theta_{plaque}$  le module de cisaillement de l'adhésif s'écrit donc :

$$\Sigma_{adhésif} = \frac{2 \cdot M \cdot e}{\pi \cdot (r_{ext}^4 - r_{int}^4) \cdot \theta_{adhésif}}$$

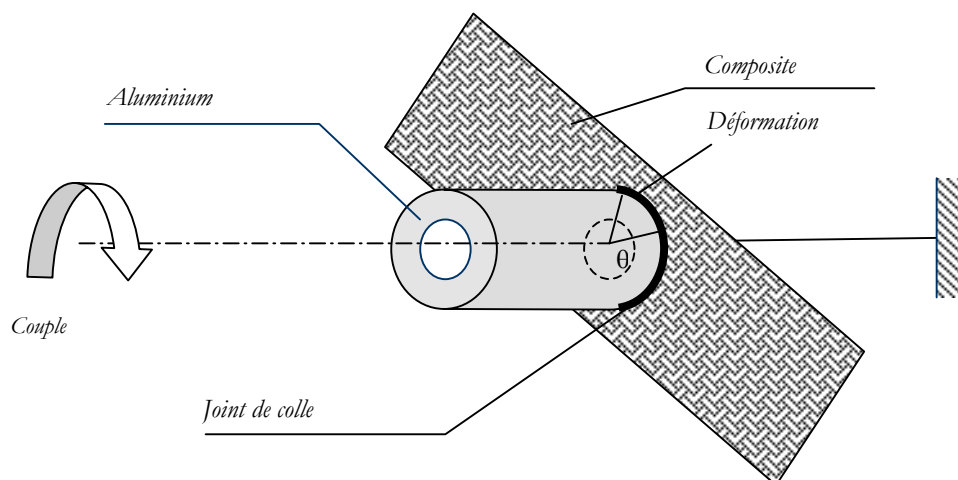


Figure A-2. Schéma du montage de torsion cisaillement.

## Annexe III : Validation du montage vidéo de mesure de longueur de fissure par détection de déformation

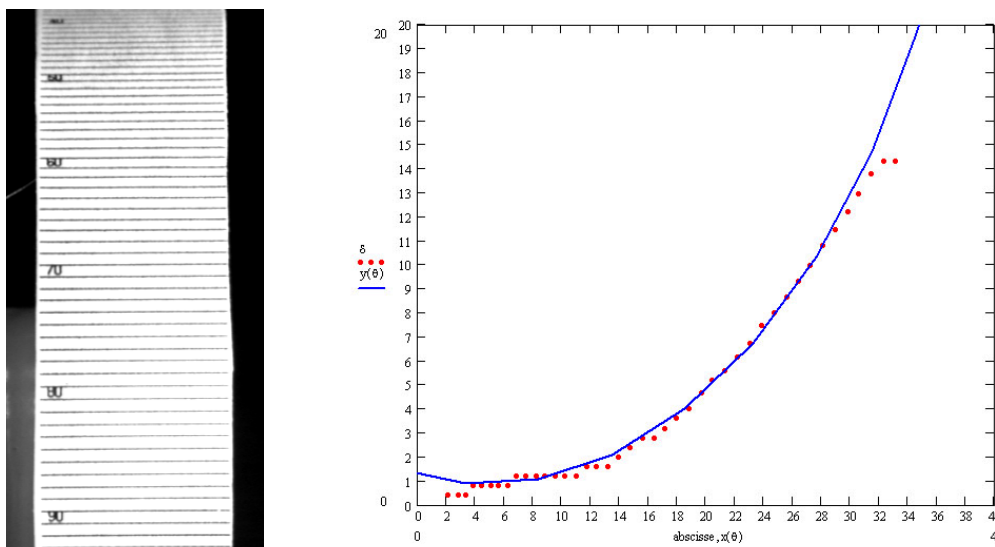


Figure A-3. a) Photographie du repère gradué collé sur la surface d'une came vue de face.

b) Comparaison du profil expérimental et réel.

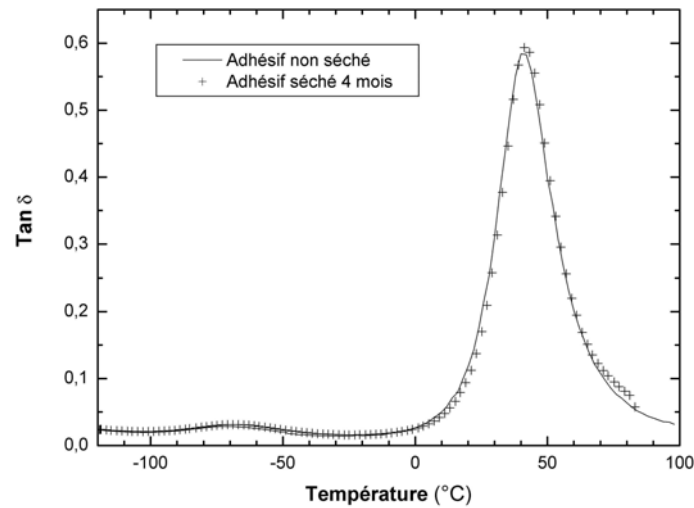
Le montage d'acquisition vidéo de la déformation hors-plan de l'éprouvette a été validé sur un objet, une came, dont le profil est connu. La courbe bleue représente le profil exact de la came. Les points rouges représentent les mesures expérimentales des déformations calculées par un programme de traitement d'images. Les deux profils ont été placés à la même origine physique matérialisée par la position du point de l'objet le plus proche de la caméra (origine du repère physique à  $x = 4$  et  $y = 1$ ).

Le profil expérimental semble suivre de façon très fidèle l'évolution du profil réel de l'objet. De  $x = 0$  à  $x = 4$ , les points expérimentaux et le profil théorique sont décalés car le traitement d'image ne peut pas faire convertir le rapprochement des lignes de l'échelle et une avancée ou un éloignement de la surface par rapport à l'objectif de la caméra. Pour  $x > 32$ , la limite de résolution de la photographie ne permet plus de déterminer le profil.

Cette observation montre que le montage permet bien de détecter des surfaces à déformation hors-plan (le plan de référence étant celui parallèle au plan de l'objectif de la caméra).

## Annexe IV : Vérification de la stabilité des propriétés de l'adhésif après un stockage (pendule de torsion)

a)



b)

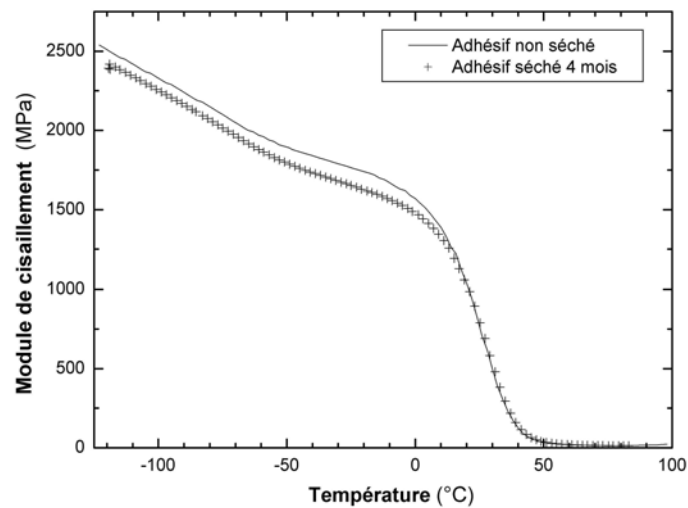


Figure A-4. a)  $Tg$  de l'adhésif avant et après séchage à 40°C 20 % RH 4 mois ; b) Module de cisaillement  $G$  de l'adhésif avant et après séchage à 40°C 20 % RH 4 mois.

## Annexe V : Etapes intermédiaires des calculs de diffusion d'eau dans un polymère

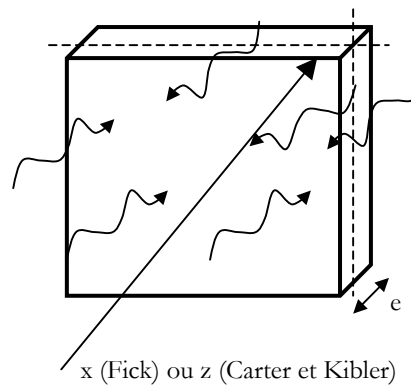


Figure A-5. Plaque uni-dimensionnelle d'épaisseur  $e$  en immersion.

### 1- Fick

Pour  $-e/2 < x < e/2$ , on a :

$$\frac{C(t,x)}{C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2 \cdot n + 1} \cdot \exp\left(\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{e^2}\right) \cdot \cos\left[\frac{(2 \cdot n + 1) \cdot \pi \cdot x}{e}\right]$$

avec  $C(x,t)$  la concentration en eau au temps  $t$  à la distance  $x$ ,  $C_0$  la concentration initiale en eau en ce point. On a alors le taux massique d'eau absorbée au temps  $t$  :

$$\frac{m_{\text{eau}}(t) - m_{\text{eau}}(0)}{m_{\text{eau}}(\infty) - m_{\text{eau}}(0)} = \int_{-\frac{e}{2}}^{+\frac{e}{2}} \frac{C}{C_0} \cdot \frac{dx}{e}$$

En général, on considère que  $m_{\text{eau}}(0) = 0$ .

## 2- Carter et Kibler

Dans ce paragraphe, nous présentons les solutions détaillées car elles seront la base des calculs dissociés de diffusion des deux phases d'eau, que nous présentons dans le chapitre VIII. On peut montrer que :

$$N(z, t) = \frac{\gamma}{\beta} n_{\infty} \cdot \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1) \cdot (r_{2n+1}^+ - r_{2n+1}^-)} \cdot \left[ r_{2n+1}^+ \cdot e^{-r_{2n+1}^- t} - r_{2n+1}^- \cdot e^{-r_{2n+1}^+ t} \right] \cdot \cos\left(\frac{\pi(2n+1)z}{2\delta}\right) \right\}$$

et

$$n(z, t) = n_{\infty} \cdot \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1) \cdot (r_{2n+1}^+ - r_{2n+1}^-)} \cdot \left[ r_{2n+1}^+ \cdot e^{-r_{2n+1}^- t} - r_{2n+1}^- \cdot e^{-r_{2n+1}^+ t} \right] \cdot \cos\left(\frac{\pi(2n+1)z}{2\delta}\right) \right\} \\ + n_{\infty} \cdot \frac{4}{\pi\beta} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1) \cdot (r_{2n+1}^+ - r_{2n+1}^-)} \cdot (r_{2n+1}^+ r_{2n+1}^-) \cdot \left[ e^{-r_{2n+1}^- t} - e^{-r_{2n+1}^+ t} \right] \cdot \cos\left(\frac{\pi(2n+1)z}{2\delta}\right)$$

$$\text{avec } 0 < \zeta < \delta \text{ et } r_{2n+1}^{\pm} = \frac{1}{2} \cdot \left( \kappa \cdot (2n+1)^2 + \gamma + \beta \right) \pm \sqrt{\left( \kappa(2n+1)^2 + \gamma + \beta \right)^2 - 4 \cdot \kappa \cdot \beta \cdot (2n+1)^2}.$$

En supposant que  $2 \cdot \gamma$  et  $2 \cdot \beta$  sont petits devant  $\kappa$ , une approximation utile est :

$$\frac{m(t)}{m_{\infty}} = \frac{\gamma}{\gamma + \beta} \cdot e^{-\gamma t} \cdot \left[ 1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-\kappa(2n+1)^2 t}}{(2n+1)^2} \right] + \frac{\beta}{\gamma + \beta} \cdot (e^{-\beta t} - e^{-\gamma t}) + (1 - e^{-\beta t})$$



Quelle que soit la température d'immersion, le module de cisaillement dynamique  $\Sigma$  à  $-73^{\circ}\text{C}$  (non représenté) augmente puis se stabilise rapidement lorsque le temps d'immersion augmente. Cette augmentation est d'environ 15 à 20 % puisque  $\Sigma$  initial vaut environ 2100 MPa et le plateau se situe entre 2400 à 2500 MPa. Cette augmentation pourrait s'expliquer par la présence de microcristaux de glace disséminés dans le polymère provenant de l'eau absorbée. En effet, le module de cisaillement de la glace est d'environ 2,9 GPa<sup>332</sup>. Par une simple loi des mélanges, on peut montrer qu'il est en effet possible d'obtenir une augmentation de module d'environ 15 % si 50 % du volume du polymère est affecté par la cristallisation des molécules d'eau. Le phénomène d'augmentation de  $\Sigma$  est probablement dû uniquement à l'eau ou aux interactions eau-polymère puisque qu'un séchage, qui supprime l'eau, permet de retrouver sa valeur initiale (mesurée à  $-73^{\circ}\text{C}$ ).

Le module de l'adhésif sur le plateau caoutchoutique (non représenté), mesuré à  $77^{\circ}\text{C}$ , baisse de 15 à 10 MPa, soit une baisse de 30 % et se stabilise autour de la valeur basse. Après séchage,  $\Sigma$  revient à sa valeur initiale. A haute température, l'activation thermique met en mouvement de très grands segments moléculaires<sup>165</sup>. Il ne reste que peu de liaisons secondaires inter-macromolécules. La réversibilité observée est donc la réversibilité de ces liaisons qui s'étaient rompues au profit des liaisons eau-macromolécules.



---

## Annexe VII : Travaux issus de l'étude

### ***Publications :***

S. Popineau, M.E.R. Shanahan. Simple Model to Estimate Adhesion of Structural Bonding during Humid Ageing. Soumis à International Journal of Adhesion & Adhesive.

S. Popineau, C. Rondeau-Mouro, C. Sulpice-Gaillet, M.E.R. Shanahan. *Free/Bound Water Absorption in an Epoxy Adhesive*. Soumis à Polymer

S. Popineau, B. Gautier, Pierre Slangen, M.E.R. Shanahan. *A 3-D Effect in the Wedge Adhesion Test : Application of Speckle Interferometry*. The Journal of Adhesion, 80: 1173 – 1194 (2004).

S. Popineau, M.E.R. Shanahan. *Durabilité d'un Assemblage Matériau Composite/Adbésif/Aluminium : Modèle Prédicatif de l'Energie d'Adhésion Apparente*. Résumés des 2<sup>èmes</sup> journées Graines d'Adhésion 2004, Lyon, France, 23-25 juin 2004, p. 35.

S. Popineau, M.E.R. Shanahan. *L'Essai de Clivage : Effets 3D*. Les Actes des XII<sup>èmes</sup> Journées d'Etude sur l'Adhésion. Ed.SFV 2003, Ile d'Oléron, France, 29 sept-3 oct. 2003, pp. 65-67.

### ***Communications orales :***

S. Popineau, M.E.R. Shanahan. *Durabilité d'un Assemblage Matériau Composite/Adbésif/Aluminium : Modèle Prédicatif de l'Energie d'Adhésion Apparente*. 7<sup>ème</sup> Forum FIRTECH Mécanique et Matériaux Ile-de-France, Cachan, France, 6 juillet 2004.

S. Popineau, M.E.R. Shanahan. *Durabilité d'un Assemblage Matériau Composite/Adbésif/Aluminium : Modèle Prédicatif de l'Energie d'Adhésion Apparente*. Graines d'Adhésion 2004, Lyon, France, 23-25 juin 2004.

S. Popineau, M.E.R. Shanahan. *L'Essai de Clivage : Effets 3D*. XII<sup>èmes</sup> Journées d'Etude sur l'Adhésion, Ile d'Oléron, France, 29 sept-3 oct. 2003.

---

## Références

- 1 B. Hussey and J. Wilson, *Structural Adhesives Directory and Databook*; edited by Chapman and Hall, London (1996).
- 2 M. E. R. Shanahan, *Rubber World*, 28-36 (1991).
- 3 *Le Grand Larousse*; edited by Larousse (1987).
- 4 R. J. Good, *Journal of Adhesion* **8**, 1-9 (1976).
- 5 J. W. McBain and D. G. Hopkins, *Journal of Physical Chemistry* **29**, 188-204 (1925).
- 6 M. E. R. Shanahan, *GFP* **7**, 247 (1987).
- 7 J. D. Venables, *Adhesion* **7**, 87-93 (1983).
- 8 J. P. Sargent, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **14**, 21-30 (1994).
- 9 D. E. Packham, *Journal of Adhesion* **39**, 137-144 (1992).
- 10 W. D. Bascom and R. L. Patrick, *Adhesive Age*, 25-32 (1974).
- 11 A. Namkanisorn and M. K. Chaudhury, in *An Arrhenius Method to Study the Effect of Surface Roughness in Polymer-Metal Adhesion*, 415-417 (1998).
- 12 A. J. Kinloch, *Journal of Materials Science* **15**, 2141-2166 (1980).
- 13 S. J. Hitchcock, N. T. Carroll, and M. G. Nicholas, *Journal of Materials Science* **16**, 714-732 (1981).
- 14 L. H. Lee, in *Adhesive Bonding*, edited by L. H. Lee, New York, 243 (1991).
- 15 M. Kalnins, A. Sirmacs, and L. Malers, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **17**, 365-372 (1997).
- 16 A. Pocius and C. Dahlquist, *Adhesion and Adhesives*, edited by Audio Course ACS.
- 17 A. J. Kinloch, in *Adhesion and Adhesives*, edited by Chapman and Hall, 40-42 (1987).
- 18 N. Kiuna, C. J. Lawrence, Q. P. V. Fontana, P. D. Lee, T. Selerland, and P. D. M. Spelt, *Composites : Part A* **33**, 1497-1503 (2002).
- 19 W. Cheng, P. F. Dunn, and R. M. Brach, *Journal of Adhesion* **78**, 929-965 (2002).
- 20 D. Maugis, *Journal of Adhesion Science and Technology* **10**, 161-175 (1996).
- 21 S. S. Voyutski, *Rubber Chemistry and Technology* **30**, 531-543 (1957).
- 22 H. R. Brown, *Annual Review of Materials Science* **21**, 463-489 (1991).
- 23 S. Debnath, S. L. Wunder, J. I. McCool, and G. R. Baran, *Dental Materials* **19**, 441-448 (2003).
- 24 B. V. Deryagin and N. A. Krotova, *Doklady Akademii Nauk SSSR* **61**, 849-852 (1948).
- 25 A. N. Gent and S. M. Lai, *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition* **32**, 1543-1555 (1994).
- 26 S. H. Wu, in *Polymer Interface and Adhesion*, edited by M. Keller, New York, Chap. I-II (1982).
- 27 H. Brockmann, *Journal of Adhesion* **22**, 71-76 (1987).
- 28 L. H. Lee, *Journal of Adhesion* **37**, 187-204 (1992).
- 29 K. W. Allen, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **13**, 67-72 (1993).
- 30 A. Gerschel, in *Liaisons Intermoléculaires: les Forces Mises en Jeu dans la Matière Condensée*, edited by CNRS Editions (1995).
- 31 H. H. Kausch, C. J. Plummer, N. Heymans, and P. Decroly, in *Traité des Matériaux; Vol. 14*, edited by Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 32 (2001).
- 32 A. J. Kinloch, in *Adhesion and Adhesives*, edited by Chapman and Hall, 79 (1987).

- 
- 33 A. J. Kinloch, in *Adhesion and Adhesives*, edited by Chapman and Hall, Chap. II (1987).
- 34 D. H. Kaelble, *Journal of Applied Polymer Science* **18**, 1869-1889 (1974).
- 35 R. A. Gledhill and A. J. Kinloch, *Journal of Adhesion* **6**, 315-33 (1974).
- 36 A. F. Harris and A. Beevers, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **19**, 445-452 (1999).
- 37 J. J. Bikerman, *Industrial Engineering Chemistry* **59**, 40-44 (1967).
- 38 A. N. Gent and R. P. Petrich, *Proceeding of the Royal Society of London* **A 310**, 433-448 (1969).
- 39 A. N. Gent and J. Schultz, *Journal of Adhesion* **3**, 281-294 (1972).
- 40 D. Maugis and M. Barquins, *Journal of Physics : Applied Physics* **11**, 1989-2023 (1978).
- 41 A. Carré and J. Schultz, *Journal of Adhesion* **17**, 135-156 (1984).
- 42 G. J. Lake and A. G. Thomas, *Proceeding of the Royal Society of London* **A 300**, 108-119 (1967).
- 43 M. E. R. Shanahan and F. Michel, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **11**, 170-176 (1991).
- 44 J. R. J. Wingfield, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **13**, 151-156 (1993).
- 45 G. K. A. Kodokian and A. J. Kinloch, *Journal of Materials Science Letters* **7**, 625-627 (1988).
- 46 M. Shahid and S. A. Hashim, *Journal of Adhesion* **73**, 365-384 (2000).
- 47 F. Dorval, A. Denoyelle, and J.-C. Joud, in *Influence d'un Primaire d'Adhésion à Fonction Amine sur le Vieillissement en Milieu Humide d'un Assemblage Colle Epoxy/Acier Inoxydable*, 196-199 (2001).
- 48 B. B. Johnsen, K. Olafsen, and A. Stori, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **23**, 155-163 (2003).
- 49 C. Bockenheimer, B. Valeske, and W. Possart, in *The Influence of Mechanical pretreatment on the Polymer Structure of Adhesive Bonds*, 88-94 (2000).
- 50 P. F. A. Bijlmer, *Metal Finishing* **70**, 30-40 (1972).
- 51 J. Cognard, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **11**, 114-116 (1991).
- 52 H. Kollek, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **5**, 75-80 (1985).
- 53 A. Goruppa, D. G. Dixon, D. Heim, and R. Short, in *Plasma Polymerised Coatings for Adhesive Bonding Pretreatment*, Cambridge, 401-406 (1999).
- 54 M. E. R. Shanahan and C. Bourgès-Monnier, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **16**, 129-135 (1996).
- 55 X. H. Gu, G. Xue, and B. C. Jiang, *Applied Surface Science* **115**, 66-73 (1997).
- 56 S. G. Hong and J. Boerio, *Journal of Adhesion* **49**, 133-149 (1995).
- 57 M. Bremont, W. Brockmann, M. F. Guimon, and G. Pfister-Guillouzo, *Journal of Adhesion* **41**, 147-168 (1993).
- 58 A. Rattana, J. D. Hermes, M.-L. Abel, and J. F. Watts, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **22**, 205-218 (2002).
- 59 M.-L. Abel, J. F. Watts, and R. P. Digby, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **18**, 179-192 (1998).
- 60 B. E. Eichinger and J. Stein, *Surface Science*, 75-82 (2001).
- 61 W. Brockmann and H. Jopp, in *Effects of Mechanical Surface Pretreatment on the Durability behaviour of Bonded Mild Steel*, Universität Kaiserslautern.
- 62 C. Bockenheimer, B. Valeske, and W. Possart, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **22**, 349-356 (2002).
- 63 P. Bardonnnet, in *Traité Plastiques et Composites; Vol. AM*, edited by T. d. l'ingénieur, A 3 465 (1992).
- 64 D. H. Kaelble, in *Epoxy Resins - Chemistry and Technology*, edited by C. A. May and Y. Tanaka, 327-371 (1973).
-

- 
- 65 L. V. McAdams and J. A. Gannon, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 6, 322-382 (1986).
- 66 T. F. Saunders, M. F. Levy, and J. F. Serino, *Journal of Polymer Science : Part A-1* **5**, 1609-1617 (1967).
- 67 N. Chikhi, S. Fellahi, and M. Bakar, *European Polymer Journal* **38**, 251-264 (2002).
- 68 W. W. Wright, *Composite Polymers* **2**, 275-324 (1989).
- 69 R. J. Morgan and J. E. O'Neal, *Polymer Plastics Technology and Engineering* **10**, 49-116 (1978).
- 70 G. Hagnauer, L. and D. A. Dunn, *Journal of Applied Polymer Science* **26**, 1837-1846 (1981).
- 71 J. Mijovic, J. G. Williams, and T. Donnellan, *Journal of Applied Polymer Science* **30**, 2351-2366 (1985).
- 72 J. M. Charlesworth, *Polymer Engineering and Science* **28**, 221-229 (1988).
- 73 J.-L. Halary, S. Cukierman, and L. Monnerie, *Bulletin de la Société de Chimie Belge* **98**, 623-634 (1989).
- 74 E. Urbaczewski-Espuche, J. Galy, J.-F. Gérard, J.-P. Pascault, and H. Sautereau, *Polymer Engineering and Science* **31**, 1572-1580 (1991).
- 75 M. Ochi, M. Shimbo, M. Saga, and N. Takashima, *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics* **24**, 2185-2195 (1986).
- 76 S. Pangrle, C. S. Wu, and P. H. Geil, *Polymer Composites* **10**, 173-183 (1989).
- 77 G. Sanz, J. Garmendia, M. A. Andres, and I. Mondragon, *Journal of Applied Polymer Science* **55**, 75-87 (1995).
- 78 J.-Y. Wang and J. Ploehn, *Journal of Applied Polymer Science* **59**, 345-357 (1996).
- 79 M. Ochi, H. Kageyama, and M. Shimbo, *Polymer* **29**, 320-324 (1988).
- 80 H. H. Kausch, C. J. Plummer, N. Heymans, and P. Decroly, in *Traité des Matériaux*, Vol. 14, edited by Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 63 (2001).
- 81 J. D. Keenan, J. C. Seferis, and J. T. Quinlivan, *Journal of Applied Polymer Science* **24**, 2375-2387 (1979).
- 82 N. D. Danielely and E. R. Long Jr, *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry* **19**, 2443-2449 (1981).
- 83 C. A. Byrne, G. Hagnauer, L., and N. S. Schneider, *Polymer Composites* **4**, 206-213 (1983).
- 84 Y. G. Lin, H. Sautereau, and J.-P. Pascault, *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry* **24**, 2171-2184 (1986).
- 85 J. Galy, D. Gulino, and J.-P. Pascault, *Makromolekulare Chemie* **188**, 7-19 (1987).
- 86 G. Mikolajczak and J.-Y. Cavallé, *Polymer* **28**, 2023-2031 (1987).
- 87 M. Ochi, K. Yamashita, M. Yoshizumi, and M. Shimbo, *Journal of Applied Polymer Science* **38**, 789-799 (1989).
- 88 N. Amdouni, H. Sautereau, J.-F. Gérard, and J.-P. Pascault, *Polymer* **31**, 1245-1253 (1990).
- 89 C. S. Wu, *Journal of Applied Polymer Science* **43**, 1421-1429 (1991).
- 90 K. Nakame, T. Nishino, X. AiRu, and K. Takatsuka, *Polymer Journal* **25**, 11-57-1162 (1991).
- 91 T. Shiraishi, H. Motobe, and M. Ochi, *Polymer* **33**, 2975-2980 (1992).
- 92 B. Ellis, M. S. Found, and J. R. Bell, *Journal of Applied Polymer Science* **59**, 1493-1505 (1996).
- 93 P. A. O'Connell and G. B. McKenna, *Journal of Chemical Physics* **110**, 11054-11060 (1999).
- 94 M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry, *Journal of the American Chemical Society*, 3701-3707 (1955).
- 95 A. V. Kurnoskin, *Journal of Applied Polymer Science* **45**, 1557-1567 (1992).
- 96 J. Bouchet and A. A. Roche, *Journal of Adhesion* **78**, 799-830 (2002).
- 97 A. A. Roche, J. Bouchet, and S. Bentadjine, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **22**, 431-441 (2002).
- 98 A. J. Kinloch, *Journal of Adhesion* **10**, 193-219 (1979).
-

- 
- 99 A. Rider and P. Chalkley, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **4**, 95-106 (2004).
- 100 W. Brockmann, *Journal of Adhesion* **37**, 173-179 (1992).
- 101 C. S. Chen, B. J. Bulkin, and E. M. Pearce, *Journal of Applied Polymer Science* **28**, 1077-1091 (1983).
- 102 J. D. Miller and H. Ishida, in *Fundamentals of Adhesion*, edited by L.-H. Lee, Chap. 10 (1991).
- 103 M.-G. Barthés-Labrousse, *Journal of Adhesion* **57**, 65-75 (1996).
- 104 R. G. Dillingham and F. J. Boerio, *Journal of Adhesion* **24**, 315-335 (1987).
- 105 J. T. Young, N. G. Cave, and F. J. Boerio, *Journal of Adhesion* **37**, 143-160 (1992).
- 106 S. G. Hong, N. G. Cave, and F. J. Boerio, *Journal of Adhesion* **36**, 265-279 (1992).
- 107 L.-H. Lee, *Journal of Adhesion* **46**, 15-38 (1994).
- 108 L. H. Lee, *Journal of Adhesion* **37**, 187-204 (1992).
- 109 J. Marsh, L. Minel, M.-G. Barthés-Labrousse, and D. Gorse, *Applied Surface Science* **133**, 270-286 (1998).
- 110 F.-D. J. Chu and R. E. Robertson, *Journal of Adhesion* **53**, 149-166 (1995).
- 111 V. Safavi-Ardebili, A. N. Sinclair, and J. K. Spelt, *Journal of Adhesion* **62**, 93-111 (1997).
- 112 D. Maugis, *La Revue de métallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux*, 655-690 (1997).
- 113 A. A. Griffith, *Philosophical Transactions of the Royal Society*, **A221**, 163-198 (1920).
- 114 S. Mostovoy, P. B. Crosley, and E. J. Ripling, *Journal of Materials* **2**, 661-681 (1967).
- 115 A. J. Kinloch and S. J. Shaw, *Journal of Adhesion* **12**, 59-57 (1981).
- 116 J. K. Jethwa and A. J. Kinloch, *Journal of Adhesion* **61**, 71-95 (1997).
- 117 A. J. Kinloch, C. C. Lau, and J. G. Williams, *Journal of Adhesion* **59**, 217-224 (1996).
- 118 J. Cognard, in *Science et Technologies du Collage*, edited by Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 54 (2000).
- 119 L. H. Sharpe, *Journal of Adhesion* **6**, 15-21 (1974).
- 120 B. Chen and D. A. Dillard, *International Journal of Adhesion and Adhesive* **21**, 357-368 (2001).
- 121 J. W. Holubka and W. Chun, in *Adhesives, Sealants and Coatings for Space and Harsh Environment Proceedings*, Denver, 213-225 (1987).
- 122 S. Xu, D. A. Dillard, and J. G. Dillard, *International Journal of Adhesion and Adhesive* **23**, 235-250 (2003).
- 123 B. De'Nève, M. Delamar, T. T. Nguyen, and M. E. R. Shanahan, *Applied Surface Science* **134**, 202-212 (1998).
- 124 J. Cognard, in *Science et Technologies du Collage*, edited by Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 153-158 (2000).
- 125 A. J. Kinloch, in *Adhesion and Adhesives*, edited by Chapman and Hall, 266 (1987).
- 126 G. R. Irwin, *Welding Journal* **31**, 95-10 (1952).
- 127 D. Maugis and M. Barquins, *Journal of Physic : Applied Physic* **11**, 1989-2023 (1978).
- 128 J. G. Williams, in *Fracture Mechanics of Polymers*, edited by Halsted Press, New York, Chap. I (1987).
- 129 J. G. Williams, in *Fracture Mechanics of Polymers*, edited by Halsted Press, New York, Chap. II (1987).
- 130 J. F. Knott, in *Fundamentals of Fracture Mechanics*, edited by Butterworths, London, p. 20-25 (1973).
- 131 O. Volkersen, *Construction Métallique* **4**, 3-13 (1965).
- 132 S. M. Wiederhorn, A. M. Shorb, and R. L. Moses, *Journal of Applied Physics* **39**, 1569-1572 (1968).
- 133 A. J. Duke and R. P. Stanbridge, *Journal of Applied Polymer Science* **12**, 1487-1503 (1968).
- 134 J. D. Clark and I. J. McGregor, *Journal of Adhesion* **42**, 227-245 (1993).
- 135 Y.-H. Lai and D. A. Dillard, in *18th Annual Meeting of the Adhesion Society Proceedings*, 192-194 (1995).
-

- 
- 136 Q. D. Yang and M. D. Thouless, in *23th Annual Meeting of the Adhesion Society Proceedings*, 13-15 (2000).
- 137 A. J. Kinloch, in *Adhesion and Adhesives*, edited by Chapman and Hall, 305 (1987).
- 138 A. D. Crocombe and R. D. Adams, *Journal of Adhesion* **13**, 241-267 (1982).
- 139 P. G. De Gennes, *Europhysics Letters* **15**, 191-196 (1991).
- 140 A. N. Gent and A. J. Kinloch, *Journal of Polymer Science : Part A-2* **9**, 659-668 (1971).
- 141 J. Cognard, in *Science et Technologies du Collage*, edited by Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 109-110 (2000).
- 142 J. G. Williams, *Journal of Adhesion* **41**, 225-239 (1993).
- 143 K.-S. Kim and N. Aravas, *international Journal of Solids Structures* **24**, 417-435 (1988).
- 144 N. Aravas, K.-S. Kim, and M. J. Loukis, *Materials Science and Engineering* **A107**, 159-168 (1989).
- 145 D. S. Dugdale, *Journal of Mechanic and Physic Solids* **8**, 100-104 (1960).
- 146 G. I. Barenblatt, *Advances in Applied Mechanic* **7**, 55-129 (1962).
- 147 J. R. Rice, in *Fracture; Vol. 2*, edited by H. Liebowitz, 191-311(1968).
- 148 W. Döll, U. Seidelmann, and L. Könczöl, *Journal of Materials Science* **15**, 2389-2394 (1980).
- 149 Z.-H. Jin and R. C. Batra, *Materials Science and Engineering* **A216**, 117-124 (1996).
- 150 P. G. De Gennes, *Journal of Chemical Physics* **55**, 572-579 (1971).
- 151 M. Charalambides, A. J. Kinloch, Y. Wang, and J. G. Williams, *International Journal of Fracture* **54**, 269-291 (1992).
- 152 J. W. Hutchinson and Z. Suo, in *Advances in Applied Mechanics; Vol. 29*, edited by J.W. Hutchinson and T.Y. Wu, 63-191(1992).
- 153 N. A. Fleck and Z. Suo, *International Journal of Solids Structures* **27**, 1683-1703 (1991).
- 154 A. J. Kinloch, in *Adhesion and Adhesives*, edited by Chapman and Hall, London, 196 (1987).
- 155 W. T. McCarvill and J. P. Bell, *Journal of Adhesion* **6**, 185-193 (1974).
- 156 M.-P. Zanni-Deffarges and M. E. R. Shanahan, *International Journal of Adhesion and Adhesive* **13**, 41-45 (1993).
- 157 F. Kadioglu, R. D. Adams, and F. J. Guild, *Journal of Adhesion* **73**, 117-133 (2000).
- 158 S. Mostovoy and E. J. Ripling, *Journal of Applied Polymer Science* **10**, 1351-1371 (1966).
- 159 M. F. Kanninen, *International Journal of Fracture* **9**, 83-92 (1973).
- 160 J. W. Grant and J. N. Cooper, *Journal of Adhesion* **21**, 155-167 (1987).
- 161 S. Mostovoy and E. J. Ripling, *Journal of Applied Polymer Science* **13**, 1083-1111 (1969).
- 162 M. F. Kanninen, *International Journal of Fracture* **10**, 415-430 (1974).
- 163 J. M. Whitney, *Composite Science and Technology* **23**, 201-219 (1985).
- 164 B. Blackman, J. P. Dear, A. J. Kinloch, and S. Osiyemi, *Journal of Materials Science Letters* **10**, 253-256 (1991).
- 165 M. Meiller, A. A. Roche, and H. Sautereau, *Journal of Adhesion Science and Technology* **13**, 773-788 (1999).
- 166 J.-Y. Sener, T. Ferracin, L. Caussin, and F. Delannay, *International Journal of Adhesion and Adhesive* **22**, 129-137 (2002).
- 167 A. J. Kinloch, in *Adhesion and Adhesives*, edited by Chapman and Hall, London, 293 (1987).
- 168 J. J. Benbow and F. C. Roesler, *Proceeding of the Physic Society* **B70**, 201-211 (1957).
- 169 J. Cognard, in *Science et Technologies du Collage*, edited by Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 64-67 (2000).
-

- 
- 170 K. W. Allen, T. Hatzinikolaou, and K. B. Armstrong, *International Journal of Adhesion and Adhesive* **4**, 133-6 (1984).
- 171 R. D. Adams, *Adhesion*, **15**, 1-18 (1991).
- 172 B. B. Johnsen, K. Olafsen, A. Stori, and K. Vinje, *Journal of Adhesion Science and Technology* **16**, 1931-1948 (2002).
- 173 C. Creton, E. J. Kramer, C.-Y. Hui, and H. R. Brown, *Macromolecules* **25**, 3075-3088 (1992).
- 174 E. Boucher, J. P. Folkers, H. Hervet, and L. Léger, *Macromolecules* **29**, 774-782 (1996).
- 175 F. E. Penado, *Journal of Composite Materials* **27**, 383-407 (1993).
- 176 Kaelble, D.H., *Transaction of the Society of Rheology* **IV**, 45-73 (1960).
- 177 D. Maugis, *Contact, Adhesion and Rupture of Elastic Solids* (Berlin, 2000).
- 178 B. D. Davidson and R. A. Shapery, *Journal of Composite Materials* **22**, 640-656 (1988).
- 179 G. Davy, S. Hashemi, and A. J. Kinloch, *International Journal of Adhesion and Adhesive* **9**, 69-76 (1989).
- 180 K. M. Liechti and Y.-S. Chai, *Transactions of the ASME* **58**, 680-687 (1991).
- 181 M. A. Sutton, D. S. Dawicke, and J. C. Newman Jr., *Fracture Mechanics* **26**, 243-255 (1995).
- 182 M. G. Bader, I. Hamerton, J. N. Hay, M. Kemp, and S. Winchester, *Composites : Part A* **31**, 603-608 (2000).
- 183 M. Imanaka, Y. Takeuchi, Y. Nakamura, A. Nishimura, and T. Iida, *International Journal of Adhesion and Adhesive* **21**, 389-396 (2001).
- 184 B. Chen, D. A. Dillard, J. G. Dillard, and J. Clark, R.L., *Journal of Adhesion* **75**, 405-434 (2001).
- 185 A. Al-Khanbashi, C. Petiau, A. E. Hamdy, and A. Moet, *Journal of Adhesion Science and Technology* **17**, 1093-1107 (2003).
- 186 S. Zhang, R. Panat, and K. J. Hsia, *Journal of Adhesion Science and Technology* **17**, 1685-1711 (2003).
- 187 J. Qi and D. A. Dillard, *Journal of Adhesion* **79**, 559-579 (2003).
- 188 B. D. Davidson, *Journal of Composite Materials* **24**, 1124-1137 (1990).
- 189 C. T. Sun and S. Zheng, *Composite Science and Technology* **56**, 451-459 (1996).
- 190 S. R. Swanson, *Composite Structures* **53**, 449-455 (2001).
- 191 J. H. Crews, K. N. Shivakumar, and I. S. Raju, *AIAA Journal* **29**, 1686-1691 (1991).
- 192 S. Timoshenko and S. Woinowssky-Kreiger, *Theory of Plates and Shells* (N.Y., 1959).
- 193 ASM-Handbook; *Vol. 8*, edited by H. Kuhn and D. Medlin, 109-110 (2000).
- 194 T. Gillespie and E. Rideal, *Journal of Colloid Science* **11**, 732-747 (1956).
- 195 R. W. Bryant and W. A. Dukes, *British Journal of Applied Physics* **16**, 101-108 (1965).
- 196 R. D. Adams, J. Coppedale, and N. A. Peppiatt, *Journal of Strain Analysis* **13**, 1-10 (1978).
- 197 M. E. R. Shanahan, H. Häidara, and J. Schultz, in *Mechanical Behaviour of Adhesive Joints*, edited by Pluralis, 105-116 (1987).
- 198 [www.lesnonferreux.com](http://www.lesnonferreux.com) (2004).
- 199 [www.techniques-ingenieur.fr](http://www.techniques-ingenieur.fr), Ref M440 (2004).
- 200 *Metal Handbook; Vol. 2*, edited by ASM International, 34 (1990).
- 201 Fiche de forge (2001).
- 202 Snecma, Fiche technique (2001).
- 203 3M, Fiche de Sécurité FDS 11-1946-6 (1998).
- 204 J. Maucourt, SNPE, Communications personnelles (2004).
-

- 
- 205 3M, Bulletin Technique BT 0394-0499 (1999).
- 206 www.techniques-ingenieur.fr, Ref P950 (2004).
- 207 www.techniques-ingenieur.fr, Ref M90 (2004).
- 208 K. P. Pang and J. K. Gillham, *Journal of Applied Polymer Science* **39**, 909-933 (1990).
- 209 J. Loubens, TA Instruments, Rapport Technique (2001).
- 210 www.techniques-ingenieur.fr, Ref P2845 (2004).
- 211 Metravib, Manuel d'Utilisation.
- 212 H. H. Kausch, C. J. Plummer, N. Heymans, and P. Decroly, in *Traité des Matériaux; Vol. 14*, edited by Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 68-70 (2001).
- 213 I. Newton, in *Optics, Book 1*, 1730 (1652).
- 214 A.D. White and J.D. Rigden, in *IRE (Correspondance)*, 1967 (1962).
- 215 L. Allen and D.G.C. Jones, *Physic Letters* **7**, 15 (1963).
- 216 J.W. Goodman, in *Laser Speckle and Related Phenomena*, 9 (1984).
- 217 T. Lehmann, Thèse, EPFL (1998).
- 218 B. Gauthier, Thèse, ENSMP, en préparation.
- 219 J. Song and W. J. Van Ooij, *Journal of Adhesion Science and Technology* **17**, 2191-2221 (2003).
- 220 N.-H. Sung, in *Adhesives and Sealants; Vol. 3*, edited by ASM, 622-627 (1991).
- 221 H. Ohno, K. Endo, Y. Araki, and S. Asakura, *Journal of Materials Science* **27**, 5149-5153 (1992).
- 222 S. Gan, J. K. Gillham, and R. B. Prime, *Journal of Applied Polymer Science* **37**, 803-816 (1989).
- 223 G. Z. Xiao and M. E. R. Shanahan, *Polymer* **39**, 3253-3260 (1998).
- 224 *Encyclopedia of Polymer Science & Technology; Vol. 6*, 359-360 (1986).
- 225 M. P. Zanni-Deffarges and M. E. R. Shanahan, *Key Engineering Materials* **72-74**, 287-294 (1992).
- 226 A. J. Kinloch, in *Adhesion and Adhesives*, edited by Chapman and Hall, London, 306-309 (1987).
- 227 E. H. Andrews and A. Stevenson, *Journal of Adhesion* **11**, 17-40 (1980).
- 228 S. B. Joshi, T. F. Gray, W. M. Banks, D. Hayward, R. Gilmore, L. W. Yates, and R. A. Pethrick, *Journal of Adhesion* **62**, 317-335 (1997).
- 229 D. R. Arnott and M. R. Kindermann, *Journal of Adhesion* **48**, 85-100 (1995).
- 230 S. Bistac, M. F. Vallat, and J. Schultz, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **18**, 365-369 (1998).
- 231 J. Verdu, in *Techniques de l'Ingénieur; Vol. A 3165*, 1-6 (1990).
- 232 V. Bellenger, J. Verdu, and E. Morel, *Journal of Materials Science* **24**, 63-68 (1989).
- 233 D. G. Lee, J. W. Kwon, and D. H. Cho, *Journal of Adhesion Science and Technology* **12**, 1253-1275 (1998).
- 234 E. L. McKague Jr., J. D. Reynolds, and J. E. Halkias, *Journal of Applied Polymer Science* **22**, 1643-1654 (1978).
- 235 P. Bonniau and A. R. Bunsell, *Journal of Composite Materials* **15**, 272-293 (1981).
- 236 W. W. Wright, *Composites*, 201-205 (1981).
- 237 E. Morel, V. Bellenger, and J. Verdu, in *Relations Structure-Hydrophilie des Réticulats Epoxyde-Amine*, edited by Pluralis, Paris, 598-614 (1984).
- 238 M. J. Adamson, *Journal of Materials Science* **15**, 1736-1745 (1980).
- 239 P. Johncock and G. F. Tudgey, *British Polymer Journal* **18**, 292-302 (1986).
- 240 D. M. Brewis, J. Comyn, and J. L. Tegg, *Polymer* **21**, 134-138 (1980).
-



- 
- 241 J. V. Aleman, J. L. Garcia-Fierro, R. Legross, and J. P. Lesbats, in *Transport Properties of Epoxyde Prepolymers*, Prague, République Tchèque, edited by W. De Gruyter, Berlin , 61-7 (1986).
- 242 A. Apicella and L. Nicolais, *Advances in Polymer Science* **72**, 69-77 (1985).
- 243 R. C. L. Tai and Z. Szklarska-Smialowska, *Journal of Materials Science* **28**, 6199-6204 (1993).
- 244 L. W. Jelinski, J. J. Dumais, A. L. Cholli, T. S. Ellis, and F. E. Karasz, *Macromolecules* **18**, 1091-1095 (1985).
- 245 J. Mijovic, N. Miura, and S. Soni, *Journal of Adhesion* **76**, 123-150 (2001).
- 246 J. L. Illinger and N. S. Schneider, *Polymer Engineering and Science* **20**, 310-314 (1978).
- 247 M. L. Kaplan, *Polymer Engineering and Science* **31**, 689-698 (1991).
- 248 L. Banks and B. Ellis, *Polymer Bulletin* **1**, 377-382 (1979).
- 249 R. T. Fuller, S. Sherrow, R. E. Fornes, and J. D. Memory, *Journal of Applied Polymer Science* **24**, 1383-1385 (1979).
- 250 K. C. Cole, D. Noel, J.-J. Hechler, A. Chouliotis, and K. C. Overbury, *Polymer Composites* **10**, 150-161 (1989).
- 251 R. T. Fuller, R. E. Fornes, and J. D. Memory, *Journal of Applied Polymer Science* **23**, 1871-1874 (1979).
- 252 S. Luo, J. Leisen, and C. P. Wong, *Journal of Applied Polymer Science* **85**, 1-8 (2001).
- 253 M. K. Antoon, J. L. Koenig, and T. Serafini, *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition* **19**, 1567-1575 (1981).
- 254 C. Carfagna and A. Apicella, *Journal of Applied Polymer Science* **28**, 2881-2885 (1983).
- 255 H. Fujita, *Advances in Polymer Science* **3**, 1-47 (1961).
- 256 C. L. Soles and A. F. Yee, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **38**, 792-802 (2000).
- 257 R. J. Sadt and D. L. Van der Hart, *Macromolecules* **28**, 3416-3424 (1995).
- 258 J. Klotz, W. Brostow, M. Hess, and W. S. Veeman, *Polymer Engineering and Science* **36**, 1129-1133 (1996).
- 259 C. Carfagna, A. Apicella, and L. Nicolais, *Journal of Applied Polymer Science* **27**, 105-112 (1982).
- 260 K. A. Hodd, C. H. Lau, and W. W. Wright, in *The Water Absorption of Model Epoxy resin Networks Cured with Aromatic Amines*, Prague, République Tchèque, 391-406 (1986).
- 261 P. Peyser and W. D. Bascom, *Journal of Materials Science* **16**, 75-83 (1981).
- 262 C. Maggana and P. Pissis, *Journal of Macromolecular Science - Physics* **B36**, 749-772 (1997).
- 263 R. J. Morgan, J. E. O'Neal, and D. L. Fanter, *Journal of Materials Science* **15**, 751-764 (1980).
- 264 B. C. Ennis, P. J. Pearce, and C. E. M. Morris, *Journal of Applied Polymer Science* **37**, 15-32 (1989).
- 265 B. De'Neve and M. E. R. Shanahan, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **12**, 191-196 (1992).
- 266 G. Sharon, H. Dodiuk, and S. Kenig, *Journal of Adhesion* **30**, 87-104 (1989).
- 267 D. H. Kaelble and P. J. Dynes, *Journal of Adhesion* **8**, 195-212 (1977).
- 268 C. Carfagna, P. Mastronardi, and L. Nicolais, *Journal of Materials Science* **17**, 2239-2244 (1982).
- 269 P. Nogueira, C. Ramirez, A. Torres, M. J. Abad, J. Cano, J. Lopez, I. Lopez-Bueno, and L. Barral, *Journal of Applied Polymer Science* **80**, 71-80 (2001).
- 270 D. Colombini, J. J. Martinez-Vega, and G. Merle, *Polymer* **43**, 4479-4485 (2002).
- 271 J. Verdu, in *Techniques de l'Ingénieur, Vol. A 3150*, 1-17 (1990).
- 272 C. Grave, I. McEwan, and R. A. Pethrick, *Journal of Applied Polymer Science* **69**, 2369-2376 (1998).
- 273 T. G. Fox, *Bulletin of The American Physical Society* **1**, 123 (1956).
- 274 D. M. Brewis, J. Comyn, R. J. A. Shalash, and J. L. Tegg, *Polymer* **21**, 357-360 (1980).
- 275 F. N. Kelley and F. Bueche, *Journal of Polymer Science* **L**, 549-556 (1961).
-

- 
- 276 H. G. Carter and K. G. Kibler, *Journal of Composite Materials* **11**, 265-275 (1977).
- 277 C. E. Browning, *Polymer Engineering and Science* **18**, 75-83 (1981).
- 278 A. Chateauminois, B. Chabert, J. P. Soulier, and L. Vincent, *Polymer Composites* **16**, 288-296 (1995).
- 279 C. Bockenheimer, D. Fata, and W. Possart, in *Ageing Behaviour of Epoxy Networks in Water at Elevated Temperatures*, Orlando, 11-13 (2002).
- 280 J. Zhou and J. P. Lucas, *Polymer* **40**, 5513-5522 (1999).
- 281 J. Zhou and J. P. Lucas, *Polymer* **40**, 5505-5512 (1999).
- 282 L. El-Sa'ad, M. I. Darby, and B. Yates, *Journal of Materials Science* **24**, 1653-1659 (1989).
- 283 L. El-Sa'ad, M. I. Darby, and B. Yates, *Journal of Materials Science* **25**, 3577-3582 (1990).
- 284 S. K. Karad, F. R. Jones, and D. Attwood, *Polymer* **43**, 5643-5649 (2002).
- 285 S. Gazit, *Journal of Applied Polymer Science* **22**, 3547-3558 (1978).
- 286 G. Z. Xiao and M. E. R. Shanahan, *Journal of Applied Polymer Science* **69**, 363-369 (1997).
- 287 P. J. Pearce, R. G. Davidson, and C. E. M. Morris, *Journal of Applied Polymer Science* **27**, 4501-4516 (1982).
- 288 H. H. Kausch, C. J. Plummer, N. Heymans, and P. Decroly, in *Traité des Matériaux, Vol. 14*, edited by Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 249 (2001).
- 289 W. J. Mikols, J. C. Seferis, A. Apicella, and L. Nicolais, *Polymer Composites* **3**, 118-124 (1982).
- 290 B. De'Neve and M. E. R. Shanahan, *Journal of Adhesion* **49**, 165-176 (1995).
- 291 F. R. Jones, M. A. Shah, M. G. Bader, and L. Boniface, in *The Analysis of Residual Dicyandiamide (DICY) and Its Effects on the Performance of GRP in Water and Humid Environments*, London, 4.443-4.456 (1987).
- 292 L.-R. Bao and A. F. Yee, *Polymer* **42**, 7327-7333 (2001).
- 293 J. K. Gillham, C. A. Glandt, and C. A. McPherson, in *Chemistry and Properties of Crosslinked Polymer*, edited by S. S. Labana, 491-520 (1977).
- 294 K. I. Ivanova, R. A. Pethrick, and S. Affrossman, *Journal of Applied Polymer Science* **82**, 3477-3485 (2001).
- 295 O. V. Startsev, A. S. Krotov, B. V. Perov, and Y. M. Vapirov, in *Interaction of Water with Polymers Under their Climatic Ageing*, 245-254 (1995).
- 296 M. P. Zanni-Deffarges and M. E. R. Shanahan, *Journal of Adhesion* **45**, 245-257 (1994).
- 297 A. Apicella, L. Nicolais, G. Astarita, and E. Drioli, *Polymer Engineering and Science* **21**, 18-22 (1981).
- 298 J. Verdu, in *Techniques de l'Ingénieur, Vol. A 3151*, 1-23 (1990), p.
- 299 J. Crank, *Mathematics of Diffusion*, edited by Oxford University Press, Oxford, 1<sup>st</sup> ed. (1956).
- 300 C.-H. Shen and G. S. Springer, *Journal of Composite Materials* **10**, 2-20 (1976).
- 301 E. Bagley and F. A. Long, *Journal of American Chemistry Society* **77**, 2172-2178 (1955).
- 302 J. Crank, in *Diffusion In Polymer*, edited by J. Crank and G. S. Park, edited by Academic Press, London, Chap. 5 (1968).
- 303 J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, edited by Oxford University Press, Oxford, 2<sup>nd</sup> ed. (1975).
- 304 H. G. Carter and K. G. Kibler, *Journal of Composite Materials* **12**, 118-131 (1978).
- 305 K. I. Ivanova, R. A. Pethrick, and S. Affrossman, *Polymer* **41**, 6787-6796 (2000).
- 306 S. Glasstone, in *Textbook of Physical Chemistry*, edited by D. Van Nostrand Inc., 2<sup>nd</sup> ed., 1198-1199 (1946).
- 307 J. N. Dewas, in *Le Modèle de Langmuir Appliqué à la Diffusion d'Eau dans les Matériaux Composites Type Carbone Epoxy*, Suresnes (1982).
- 308 W. W. Harjopravitno, H. Hadavinia, and A. J. Kinloch, in *Epoxy-Moulded products : Studying and Increasing the*
-

- 
- Interfacial Adhesion*, Cambridge, 341-346 (1999).
- 309 J. R. Ritter, J. R. Fox, D. I. Hutko, and T. J. Lardner, *Journal of Materials Science* **33**, 4581-4588 (1998).
- 310 A. Raveh, D. Marouani, R. Ydgar, J. E. Klemberg-Sapieha, and A. Bettelheim, *Journal of Adhesion* **36**, 109-124 (1991).
- 311 A.J. Kinloch, M.S.G. Littke and J.F. Watts, *Acta Materialia* **48**, 4543-4553 (2000).
- 312 B. M. Parker, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **14**, 137-143 (1994).
- 313 M. R. Bowditch, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **16**, 73-79 (1996).
- 314 J. F. Watts, R. A. Blunden, and T. J. Hall, *Surface and Interface Analysis* **16**, 227-235 (1990).
- 315 K. Vine, P. Cawley, and A. J. Kinloch, *Journal of Adhesion* **77**, 125-161 (2001).
- 316 E. Chipot and M. F. Vallat, in *Mécanismes de Vieillissements d'Assemblages d'Aluminium Collés*, Le Cap Ferret, France, 2001, p. 85-88.
- 317 P. E. Dubois and J. C. Joud, in *Contribution à l'Etude de la Durabilité d'Assemblages Aciers Inoxydables / Adhésifs Epoxydes. Importance du Faciès de Rupture*, Le Cap Ferret, France, 2001, p. 200-203.
- 318 R. A. Gledhill, A. J. Kinloch, and S. J. Shaw, *Journal of Adhesion* **11**, 3-15 (1980).
- 319 A. N. N. Adams, A. J. Kinloch, R. P. Digby, and S. J. Shaw, in *The Durability of Organosilane Pretreated Adhesive Joints*, Cambridge, UK, 1999, p. 205-210.
- 320 D. M. Brewis, J. Comyn, B. C. Cope, and A. C. Moloney, *Polymer Engineering and Science* **21**, 797-803 (1981).
- 321 W. K. Loh, A. D. Crocombe, M. M. Abdel Wahab, and I. A. Ashcroft, *Engineering Fracture Mechanics* **69**, 2113-2128 (2002).
- 322 R. A. Pethrick, P. Boinard, and W. M. Banks, *Journal of Adhesion* **78**, 1015-1026 (2002).
- 323 O. Lunder, F. Lapique, B. Johnsen, and K. Nisancioglu, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **24**, 107-117 (2004).
- 324 M. P. Zanni-Deffarges and M. E. R. Shanahan, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **15**, 137-142 (1995).
- 325 T. Horton, G. M. Spinks, and N. A. Isles, *Polymer International* **28**, 9-17 (1992).
- 326 W. Brockmann, O.-D. Hennemann, H. Kolek, and C. Matz, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **6**, 115-143 (1986).
- 327 J. W. Wylde and J. K. Spelt, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **18**, 237-246 (1998).
- 328 I. Linossier, F. Gaillard, M. Romand, and T. Nguyen, *Journal of Adhesion* **70**, 221-239 (1999).
- 329 R. P. Digby, N. Porritt, and S. J. Shaw, in *The Effect of Solution and Drying Conditions on the Performance of Organosilane Pretreated Aluminium Joints*, Cambridge, UK, 1999, p. 67-72.
- 330 D. G. Dixon, in *Two-Step Organosilane Treatments for Adhesive Bonding of Aluminium*, Cambridge, UK, 1999, p. 329-334.
- 331 K. L. Wolfe, J. G. Dillard, S. R. Harp, and J. W. Grant, *Journal of Adhesion* **60**, 141-152 (1997).
- 332 M. E. R. Shanahan, *Journal of Materials Science Letters* **2**, 28-32 (1983).
- 333 C. Bockenheimer, D. Fata, and W. Possart, *Journal of Applied Polymer Science* **91**, 369-377 (2004).
- 334 R.N. Wenzel, *Journal of Physical Chemistry* **53**, 1466-1467 (1949).
-