



**HAL**  
open science

# Etude du vieillissement des assemblages structuraux acier/aluminium : influence de l'environnement sur le dimensionnement

Olivier Mario

► **To cite this version:**

Olivier Mario. Etude du vieillissement des assemblages structuraux acier/aluminium : influence de l'environnement sur le dimensionnement. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2007. Français. NNT : . tel-00273203

**HAL Id: tel-00273203**

**<https://pastel.hal.science/tel-00273203>**

Submitted on 14 Apr 2008

**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.



*N° attribué par la bibliothèque*

|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|

## **THESE**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**  
**DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE PARIS**  
Spécialité "Sciences et Génie des Matériaux"

par :

**Olivier MARIO**

**Étude du vieillissement des assemblages structuraux  
acier/aluminium : Influence de l'environnement sur le  
dimensionnement**

Soutenue le 11 Mai 2007

Membres du Jury

M.	J.L.	HALARY	Président
M.	P.	GILORMINI	Rapporteur
M.	E.	PAPON	Rapporteur
M.	S.	FAYS	Examineur
M.	J.	RENARD	Directeur de Thèse
M.	M.E.R.	SHANAHAN	Directeur de Thèse

**Centre des Matériaux Pierre Marie Fourt de l'Ecole des Mines de Paris**  
**B.P.87, 91003 Evry cedex**



*"Ce n'est pas parce que les choses sont difficiles  
qu'on n'ose pas les faire. C'est parce qu'on n'ose  
pas les faire qu'elles sont difficiles."*

Sénèque



# Remerciements

Je souhaiterais pour commencer remercier par ces quelques lignes toutes les personnes sans lesquelles ce travail n'aurait pas été possible. En premier lieu, je tiens à saluer Martin SHANAHAN et Jacques RENARD qui ont dirigé cette thèse au Centre des Matériaux de l'École des Mines de Paris. Martin m'a fait confiance pour mener à bien ce projet. Il a su éclairer ce travail par sa grande connaissance et son expérience des phénomènes d'adhésion et de mouillage, et ce malgré les kilomètres qui ont pu nous séparer. Jacques a toujours été disponible et à l'écoute dans les moments de doute, et a permis au projet de tracer son chemin dans la sérénité.

Je remercie vivement les membres du Jury de thèse, en premier lieu son président, monsieur J.L. HALARY, ainsi que messieurs P. GILORMINI, E. PAPON et S. FAYS, qui m'ont fait l'honneur d'accepter de lire et de critiquer et de bonifier ce travail.

Je tire un grand coup de chapeau à Sébastien JOANNÈS, qui a pris le train en route, après une année, mais qui s'est rapidement mis au travail, à su m'aider et m'initier pour toute la partie numérique, et à rendu ce travail fructueux. Je suis aussi reconnaissant à Vladimir GANTCHENKO d'avoir réalisé les nombreux essais ultrasonores mais aussi d'avoir longuement discuté des résultats obtenus.

Je tiens aussi à remercier les industriels qui ont été très impliqués et intéressés. Je pense en particulier à Samuel FAYS de RENAULT, qui a coordonné l'ensemble du projet et s'est dépensé sans compter pour que les résultats soient au rendez-vous et qui aura su parfaitement manager ce projet entre différentes entités, et Gaël BUISSON de DOW AUTOMOTIVE qui s'est impliqué pour nos recherches soient le plus fructueuses possible tout au long de ces trois années. Je remercie aussi messieurs B. CRIQUI et B. MACQUAIRE(RENAULT) pour leur soutien à ce travail durant ces trois années. Enfin, je remercie messieurs V. MARTIAL et H. FATHEDDINE pour les essais qui ont été réalisés au Technocentre.

Le Centre des Matériaux dispose de moyens techniques d'exception, mais aussi bien heureusement de personnes à même de les utiliser. Une grande partie des résultats expérimentaux de cette étude est due à Yann AURIAC, Jean-Christophe TEISSÈDRE et Yves FAVRY, qui ont toujours été disponibles, imaginatifs et de bon conseil. Je remercie aussi toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin aux différents essais qui ont été réalisés, Maria BETBEDER, Joseph VALY, Alain NASLOT, toute l'équipe de l'atelier.

Un grand merci aussi à tous ceux qui ont su égayer les journées au Centre des Matériaux, doctorants ou permanents, autour d'un café ou au détour d'un couloir. La liste est longue et je m'excuse auprès de tous ceux que j'aurais oublié : Sylvain, Christophe L., Céline, Julien M., Pongsak, Yann, Géraldine, Anne-Sophie, Kamel, Alba, Bénédicte, Ludovic, Sébastien, Arnaud, Julien H., Christophe C., Anne, Michel, Anthony, Alain, Sylvie, Franck, Laurent, Raphaël, Nicolas, . . .

Enfin, je voulais remercier du fond du cœur ma petite femme, Maud, qui a su me supporter, m'épauler, me conseiller pendant ces trois années, toute ma famille, si loin mais si proche dans mon cœur, qui m'a permis d'en arriver là aujourd'hui et mes amis proches qui ont su m'entourer de leur amitié.



# Résumé

L'objectif de cette étude est de s'intéresser au comportement d'un adhésif structural chargé de type époxydique, à l'état massique d'une part et au sein d'un assemblage réalisé entre deux substrats métalliques d'autre part. Ce comportement doit être déterminé à l'état initial mais aussi après vieillissement humide, afin de dimensionner une structure uniquement collée, un train arrière de voiture dont la traverse est en acier et les bras en aluminium.

∞

Les différents essais mécaniques effectués à l'état initial sur adhésif massique d'une part (traction sur éprouvettes haltères, pendule de torsion, ...) et sur assemblages collés d'autre part (torsion, essais mixtes de type Arcan) ont conduit à des disparités de résultats très importantes. Les charges de type minéral incorporées à la formulation industrielle de l'adhésif conduisent à des modules (d'Young, de cisaillement) qui sont fortement dépendants de l'épaisseur des joints. Ce phénomène n'est pas observé dans le cas de joints réalisés avec une formulation d'adhésif à laquelle les charges minérales n'ont pas été ajoutées.

Les analyses microscopiques ont mis en évidence le rôle prépondérant joué par la microstructure. Les charges (de talc en particulier) sont constituées de feuillets dont les énergies de cohésion inter-feuillets sont très faibles. Après la réticulation à haute température, au cours du refroidissement, des contraintes vont se localiser autour de ces charges et conduire à un endommagement responsable de la chute des propriétés élastiques du joint.

Des essais in situ au microscope électronique à balayage (traction ou cisaillement) ont aussi permis de comprendre le rôle de la microstructure et son comportement en cours d'essai. Les feuillets de talc s'exfolient et créent ainsi un réseau de microfissures au cœur du joint. La fissure finale qui conduit à la rupture du joint passe alors par un maximum de ces charges. La conséquence première est que la contrainte à rupture du joint est directement reliée à la fraction de charges. Mais l'ajout de ces charges minérales permet aussi de conserver un faciès de rupture cohésif quand des essais avec la formulation sans charges conduisent à une rupture de type adhésive.

∞

La diffusion d'eau dans la matrice polymère se fait selon une cinétique non fickienne. L'eau est présente dans une première phase, liée aux sites polaires du polymère, et dans une seconde, sans interaction avec la matrice. Cette diffusion, de type Langmuir, permet de décrire les courbes de gravimétrie enregistrées pour différentes températures et conditions d'humidité. Ces différentes atmosphères de vieillissement ont permis de relier simplement les différents paramètres du modèle de diffusion.

Les propriétés mécaniques et physico-chimiques mesurées sur l'adhésif massique varient proportionnellement à la concentration d'eau présente dans l'adhésif. Ce modèle, transposé aux joints collés permet là aussi de parfaitement modéliser les évolutions des propriétés mécaniques en fonction du vieillissement. Cela suppose donc que les effets de la diffusion à l'interface métal / polymère ne sont pas différents de ceux au cœur du joint.

∞

L'ensemble de ces résultats rassemblé au sein d'un modèle même numérique permet de connaître précisément l'état d'une structure après vieillissement et permet donc ainsi de dimensionner la structure industrielle souhaitée.



# Abstract

The objective of this work is to study the behaviour of a filled structural epoxy adhesive, in both its bulk state and as used to form a bonded assembly realised between two metallic substrates. This behaviour has to be characterised in the initial state but also after hydrothermal ageing, in order to dimension a bonded structure.

∞

The different mechanical tests carried out on the bulk adhesive in its initial state on one hand (traction on dumbbell test, torsion pendulum, ...) and on adhesive bonded joints on the other hand (torsion, mixed tests of Arcan type), led to very important disparities of results. The mineral fillers incorporated in the industrial formulation of the adhesive lead to modulus values (Young's modulus, shear modulus) which are (apparently) strongly dependent on the thickness of the joints. This phenomenon is not observed when the joints are realised with a formulation of adhesive free from mineral fillers.

Microscopic analyses underline the dominating role played by the microstructure. The fillers (of talc especially) are composed of layers with weak, cohesive, inter-layer energy. After crosslinking at high temperature, and during cooling, stresses are induced around these fillers and lead to local damage, responsible for the reduction of the elastic properties of the joint.

*In situ* SEM tests (traction or shear) also allowed us to understand the role of the microstructure and its behaviour during the test. The talc layers exfoliate and create a microscopic crack network in the joint. The final crack leading to failure passes preferentially through these fillers. The first consequence is that the maximum stress is directly linked to the fractional filler content. But the addition of these mineral fillers allows a cohesive failure to occur, whilst the adhesive without fillers gives an adhesive rupture.

∞

Water diffusion into the polymer matrix follows non-Fickian kinetics. Water is present in a first phase, linked to the polar sites of the polymer, and in a second phase, without interaction with the matrix. This Langmuir type diffusion has allowed us to describe the experimental gravimetric curves, determined for various temperature and moisture conditions. These various ageing atmospheres enabled us to relate the different parameters of the diffusion model.

The mechanical and physicochemical properties measured on the bulk adhesive vary proportionally with the water concentration within the adhesive. This model, transposed to the adhesive bonded joints, also allows us to describe the evolution of mechanical properties according with ageing. This assumes that the effects of diffusion near the metal / polymer interface are not different from those in the bulk.

∞

All these results gathered together in a numerical model allow us to know the state of a structure after ageing and allow us to dimension the desired industrial structure.



# Table des matières

<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>partie A PROPRIÉTÉS DES MATÉRIAUX A L'ÉTAT INITIAL</b>	<b>3</b>
<b>I Le collage structural</b>	<b>5</b>
I.1 Introduction . . . . .	6
I.1.1 Qu'est-ce que le collage structural ? . . . . .	6
I.1.2 Les différentes colles de structure et leurs applications . . . . .	7
I.1.3 Les renforts ou charges . . . . .	8
I.1.4 Les techniques d'assemblages collés . . . . .	8
I.1.5 Applications pour l'automobile . . . . .	9
I.1.6 La notion de transition vitreuse . . . . .	10
I.2 Les mécanismes de l'adhésion . . . . .	12
I.2.1 L'Ancrage Mécanique . . . . .	13
I.2.2 Théorie de la diffusion . . . . .	13
I.2.3 Théorie électrostatique . . . . .	13
I.2.4 Formation de liaisons covalentes . . . . .	13
I.2.5 Théorie de l'adsorption ou du mouillage . . . . .	14
I.2.6 La couche de faible cohésion . . . . .	16
I.2.7 Le confinement . . . . .	16
I.2.8 Énergie de liaison . . . . .	16
I.3 Préparations de surface . . . . .	18
I.3.1 Traitement chimique . . . . .	18
I.3.2 Traitement mécanique . . . . .	19
I.4 Rupture dans les joints collés . . . . .	20
I.4.1 Les différents types de rupture . . . . .	20
I.4.2 Singularités de contrainte . . . . .	21
I.5 La notion d'interphase . . . . .	22
I.5.1 Présentation . . . . .	22
I.5.2 Mécanismes chimiques . . . . .	23
I.5.3 Mécanismes thermiques . . . . .	24
I.5.4 Variation de propriétés mécaniques . . . . .	24
I.5.5 Bilan . . . . .	25
<b>II Matériaux et Techniques</b>	<b>27</b>
II.1 Matériaux utilisés . . . . .	28
II.1.1 Adhésifs . . . . .	28
II.1.2 Les charges minérales . . . . .	30
II.1.3 Les substrats . . . . .	32
II.2 Mise en œuvre . . . . .	33
II.2.1 Étude préliminaire et traitement de surface . . . . .	33
II.2.2 Application et réticulation . . . . .	34

II.3	Caractérisation de la colle massique . . . . .	35
II.3.1	Analyse physico-chimique . . . . .	35
II.3.2	Analyse thermo-mécanique . . . . .	36
II.3.3	Analyse mécanique . . . . .	38
II.4	Caractérisation des assemblages collés . . . . .	38
II.4.1	Mouillage . . . . .	38
II.4.2	Essais mécaniques . . . . .	40
II.4.3	Méthodes dynamiques . . . . .	46
<b>III</b>	<b>Caractérisation de l'assemblage et de ses constituants</b>	<b>49</b>
III.1	Matériaux massiques . . . . .	50
III.1.1	Infra Rouge (FTIR) . . . . .	50
III.1.2	Mouillage . . . . .	53
III.1.3	Microanalyse X . . . . .	54
III.1.4	Analyse Enthalpique Différentielle (DSC) . . . . .	57
III.1.5	Viscosité . . . . .	59
III.1.6	Dilatométrie . . . . .	59
III.1.7	Essais thermomécaniques . . . . .	60
III.1.8	Essais sur éprouvettes haltères . . . . .	62
III.2	Assemblages collés . . . . .	67
III.2.1	Anisotropie induite . . . . .	67
III.2.2	Essais de torsion . . . . .	67
III.2.3	Essais Arcan . . . . .	69
III.2.4	Traction et cisaillement in situ au MEB . . . . .	74
III.3	Étude comparative colle massique/assemblages collés : effets d'épaisseur . . . . .	79
III.3.1	Essais Arcan . . . . .	79
III.3.2	Essais vibratoires . . . . .	83
III.3.3	Mesure du taux d'orientation . . . . .	84
III.3.4	Concentration de contraintes . . . . .	86
III.4	Conclusion . . . . .	92
<b>partie B</b>	<b>VIEILLISSEMENT DES MATÉRIAUX EN MILIEU HUMIDE</b>	<b>93</b>
<b>IV</b>	<b>Introduction et méthodes d'étude</b>	<b>95</b>
IV.1	Vieillissement d'un polymère . . . . .	96
IV.1.1	Le vieillissement sans transfert de masse . . . . .	96
IV.1.2	Le vieillissement par absorption de solvant . . . . .	97
IV.1.3	La diffusion d'eau . . . . .	101
IV.2	Cinétiques de diffusion . . . . .	102
IV.2.1	Le modèle de Fick . . . . .	102
IV.2.2	Modèles non Fickiens . . . . .	105
IV.2.3	Prise en compte de l'hydrolyse . . . . .	110
IV.3	Vieillissement des assemblages collés . . . . .	112
IV.3.1	Diffusion dans l'adhésif . . . . .	112
IV.3.2	Rupture des liaisons entre le polymère et le substrat . . . . .	115
IV.3.3	Réversibilité ou irréversibilité . . . . .	118
IV.3.4	Traitement de surface . . . . .	118
IV.4	Méthodologie . . . . .	120
IV.4.1	Vieillissement des matériaux massiques . . . . .	121
IV.4.2	Vieillissement des assemblages collés . . . . .	123

<b>V</b>	<b>Vieillessement des matériaux massiques</b>	<b>125</b>
V.1	Gravimétrie . . . . .	126
	V.1.1 Choix du modèle de diffusion . . . . .	126
	V.1.2 Volumétrie . . . . .	130
	V.1.3 Influence des conditions climatiques . . . . .	130
	V.1.4 Influence des charges minérales . . . . .	133
V.2	Modèle universel de la loi de diffusion . . . . .	133
	V.2.1 Méthodologie . . . . .	133
	V.2.2 Cas de l'immersion . . . . .	136
	V.2.3 Phase vapeur . . . . .	140
	V.2.4 Notion de vieillissement accéléré . . . . .	145
V.3	Évolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques . . . . .	146
	V.3.1 Infra-rouge (FTIR) . . . . .	146
	V.3.2 Essais thermo-mécaniques : DMTA et Pendule de torsion . . . . .	147
	V.3.3 Traction simple sur éprouvette haltère . . . . .	153
	V.3.4 Bilan . . . . .	155
V.4	Réversibilité du vieillissement . . . . .	155
	V.4.1 Vieillessement à température supérieure à 45°C . . . . .	155
	V.4.2 Gravimétrie - courbes de désorption . . . . .	159
	V.4.3 Thermo-mécanique - effet de la désorption . . . . .	161
V.5	Couplage diffusion / mécanique . . . . .	166
	V.5.1 Crazing ou craquelures . . . . .	166
	V.5.2 Vieillessement sous contrainte . . . . .	167
V.6	Bilan . . . . .	169
<b>VI</b>	<b>Vieillessement des assemblages collés</b>	<b>171</b>
VI.1	Gravimétrie . . . . .	172
VI.2	Essais mécaniques . . . . .	173
	VI.2.1 Propriétés mécaniques locales . . . . .	173
	VI.2.2 Essais de Torsion . . . . .	175
	VI.2.3 Essais Arcan . . . . .	179
	VI.2.4 Essais de cisaillement simple . . . . .	182
VI.3	Analyse microstructurale . . . . .	183
	VI.3.1 Effet de l'eau sur la microstructure . . . . .	183
	VI.3.2 Essais in situ au MEB . . . . .	186
VI.4	Réversibilité . . . . .	188
	VI.4.1 Bilan des essais mécaniques . . . . .	188
	VI.4.2 Faciès de rupture . . . . .	188
VI.5	Bilan . . . . .	189
 <b>partie C MODÉLISATION NUMÉRIQUE : COUPLAGE VIEILLISSEMENT MÉCANIQUE</b>		 <b>191</b>
<b>VII</b>	<b>Modélisation numériques des essais mécaniques compte tenu du vieillissement</b>	<b>193</b>
VII.1	Utilisation des éléments finis . . . . .	194
	VII.1.1 Présentation . . . . .	194
	VII.1.2 Calcul de validation . . . . .	194
VII.2	Modélisation de l'adhésif . . . . .	195
	VII.2.1 Les grandes classes de comportement . . . . .	196
	VII.2.2 Cas élastique . . . . .	196
	VII.2.3 Modèle pour les comportements non linéaires . . . . .	198
	VII.2.4 Critères d'écoulement plastique . . . . .	199

VII.2.5	Rôle de la microstructure . . . . .	202
VII.3	Modélisation numérique des essais vieillis . . . . .	203
VII.3.1	Intérêt des éléments finis . . . . .	203
VII.3.2	Modélisation de la diffusion . . . . .	204
VII.3.3	Prise en compte du gonflement . . . . .	206
VII.3.4	Calculs sur structures vieilles . . . . .	208
VII.4	Bilan . . . . .	211
<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES</b>		<b>215</b>
<b>ANNEXES</b>		<b>219</b>
<b>A</b>	<b>Formules chimiques des principales familles d'adhésifs</b>	<b>221</b>
A.1	Epoxydes . . . . .	221
A.1.1	Polyamines aliphatiques ou aromatiques . . . . .	221
A.1.2	Anhydrides d'acides . . . . .	221
A.2	Polyuréthanes . . . . .	222
A.3	Acryliques . . . . .	222
A.4	Spécificités comparées . . . . .	223
<b>B</b>	<b>Résultats des essais préliminaires RENAULT</b>	<b>225</b>
B.1	Traitements de surface . . . . .	225
B.1.1	Émerisage . . . . .	225
B.1.2	Anodisation non colmatée (OAC) . . . . .	225
B.1.3	Alodine 2040 . . . . .	226
B.2	Essais de vieillissement . . . . .	226
B.2.1	Cataplasme humide . . . . .	226
B.2.2	ECC1 . . . . .	226
B.3	Résultats . . . . .	227
<b>C</b>	<b>Calcul de diffusion</b>	<b>229</b>
C.1	Equation de Fick . . . . .	229
C.1.1	Cas à une dimension (1D) . . . . .	229
C.1.2	Cas à deux dimensions (2D) . . . . .	231
C.1.3	Passage de la concentration en eau à la masse d'eau . . . . .	232
<b>Bibliographie</b>		<b>233</b>

# INTRODUCTION

La technique de l'assemblage par collage dans l'industrie des transports est déjà fortement présente. Cette méthode présente de nombreux avantages comparée à d'autres systèmes tels que le soudage ou le rivetage. Le collage permet d'éviter toute opération d'usinage endommageante (échauffement, concentrations de contraintes en bord de trou). De plus, les liaisons continues obtenues par collage permettent une répartition uniforme des contraintes, un travail homogène des structures et améliorent leur rigidité pour un apport de matière et de masse supplémentaire très faible en comparaison du poids des rivets ou des cordons de soudure. Cette technique permet aussi l'assemblage de matériaux aussi variés que les métaux, les plastiques, les vitrages, ...

Le collage a aussi trouvé une place importante pour le renforcement des structures. Un polymère, avec une formulation adaptée, peut avoir une rigidité, une contrainte ou une déformation à rupture, une viscosité adaptées à différentes fonctions : résistance au crash, renfort mécanique, potentiel de rupture, isolation thermique, acoustique ou électrique, ...

Cependant le potentiel seul du collage est rarement utilisé aujourd'hui dans l'industrie. Les types de solutions dans lesquelles il apparaît sont des solutions mixtes comme par exemple le soudo-collage ou le rivetage-collage. Ces techniques permettent d'utiliser le potentiel mécanique des adhésifs sans toutefois profiter au maximum des gains de poids liés à cette technique d'assemblage.

Une des raisons principales est la crainte encore ressentie par les industriels envers un procédé qu'ils ne maîtrisent pas totalement, notamment en ce qui concerne l'évolution dans le temps de l'adhésif et de l'assemblage. La science de l'adhésion est complexe dans le sens où elle est *pluridisciplinaire* aussi bien dans les moyens d'investigation que dans les approches scientifiques auxquelles elle fait appel : la physico-chimie des polymères (du niveau atomique au niveau macromoléculaire), la mécanique (du solide et de la rupture), la modélisation numérique ...

Le polymère est en effet amené à subir les conditions climatiques extérieures qui vont faire évoluer ses propriétés mécaniques au cours du temps. De plus, les moyens de contrôle non destructifs (CND) de la qualité d'un collage sont rares. En parallèle, les travaux menés depuis de longues années sur les autres systèmes d'assemblage (soudage, ...) ont permis une grande connaissance de leur comportement et un transfert de ces technologies vers les outils de calculs numériques, auxquels les industries ont de plus en plus recours. Pour qu'une nouvelle technologie d'assemblage comme le collage puisse s'imposer industriellement, il faut pouvoir l'inscrire dans une procédure numérique de façon aussi poussée que ce qui existe pour les points soudés. Mais, aujourd'hui encore, les outils numériques sont parfois mal adaptés à la technique du collage. En effet, l'épaisseur caractéristique des joints collés, de l'ordre de  $300 \mu m$ , nécessite un raffinement des maillages conséquent pour modéliser correctement le comportement des joints, ce qui n'est pas toujours acceptable pour une utilisation industrielle.

∞

Afin de pouvoir répondre au mieux à ces interrogations liées à l'utilisation du collage structural, deux études ont été menées en parallèle dans le but d'être capable de dimensionner une structure uniquement collée. Le projet consiste à étudier une train arrière de voiture dont les bras sont en aluminium et la traverse en acier (FIG. A). La liaison est assurée uniquement par un adhésif époxyde. Ce projet est mené en collaboration avec

RENAULT, ARCELOR qui fournit la nuance d'acier, la fonderie BREA qui fournit l'alliage d'aluminium et DOW AUTOMOTIVE qui a choisi un adhésif approprié à ce genre de liaison.

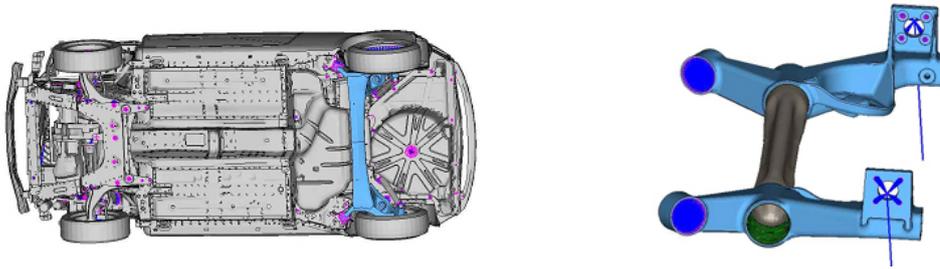


FIG.A - Train arrière de voiture assemblée par collage structural

La première étude, menée par Sebastien Joannès, s'est intéressée à la partie numérique, à savoir trouver une loi de comportement de l'adhésif permettant au mieux de reproduire les différents essais mécaniques réalisés. Étant donné que les maillages réalisés par RENAULT utilisent des éléments dont la taille n'excède pas  $0,5\text{ mm}$ , il a donc fallu trouver un moyen en parallèle pour que les résultats puissent être utilisables avec cette contrainte sur les tailles de maillage.

La seconde étude, qui me concerne, s'est centrée sur l'influence du vieillissement sur le dimensionnement des assemblages collés. Plus précisément, le vieillissement humide (diffusion d'eau) est un des facteurs les plus endommageants pour les résines polymères et donc pour les assemblages. Dans le cas d'une résine structurale, il faut pouvoir prédire à quelle vitesse ce vieillissement va s'effectuer et quelle sera son influence sur les propriétés de l'assemblage, afin de pouvoir garantir la sécurité de la jonction collée au cours de son utilisation.

Ces travaux ont été menés en interactions permanentes, l'objectif final étant de pouvoir fournir un outil de dimensionnement prenant en compte les différentes particularités de l'adhésif considéré.

∞

Avant de s'intéresser aux conséquences du vieillissement sur la structure, il a tout d'abord fallu comprendre comment l'adhésif se comportait et par quoi le vieillissement allait se traduire. Ainsi, ce mémoire se divise en trois parties distinctes.

Pour étudier une structure collée, il faut en premier lieu s'intéresser à chacun des matériaux qui la constituent. La première partie dresse le portrait des matériaux et des structures non vieillis, en présentant tout d'abord les phénomènes d'adhésion, les matériaux et les techniques expérimentales classiques ou spécifiquement développées au laboratoire. Puis les propriétés physico-chimiques et mécaniques de l'adhésif sont étudiées isolément dans un premier temps, avant de s'intéresser à celles de l'assemblage proprement dit. Ce découplage peut permettre ainsi de répondre à la question d'équivalence entre le comportement du polymère en masse et le comportement de celui-ci *in situ* dans un joint.

La seconde partie s'intéresse au vieillissement du polymère et à ses effets sur les propriétés du matériau. Après une présentation du vieillissement, de ses effets sur les polymères et les structures collées, des méthodes d'analyse pratiquées au laboratoire, une étude physico-chimique et mécanique détaillera les dégradations des matériaux utilisés. L'étude s'intéressera successivement à l'adhésif d'une part et à la structure collée d'autre part. La dernière partie a pour objectif de clôturer le travail avec l'étude de différents cas, menés au laboratoire ou chez les partenaires du projet, avec le dimensionnement final du train qui conduira à l'élaboration d'un prototype.

**Première partie**

**PROPRIÉTÉS DES MATÉRIAUX A  
L'ÉTAT INITIAL**



---

# Chapitre I

## Le collage structural

---

### Sommaire

---

<b>I.1</b>	<b>Introduction . . . . .</b>	<b>6</b>
I.1.1	Qu'est-ce que le collage structural ? . . . . .	6
I.1.2	Les différentes colles de structure et leurs applications . . . . .	7
<i>I.1.2.1</i>	Époxydes . . . . .	7
<i>I.1.2.2</i>	Polyuréthanes . . . . .	7
<i>I.1.2.3</i>	Acryliques . . . . .	8
<i>I.1.2.4</i>	Anaérobies . . . . .	8
I.1.3	Les renforts ou charges . . . . .	8
I.1.4	Les techniques d'assemblages collés . . . . .	8
I.1.5	Applications pour l'automobile . . . . .	9
I.1.6	La notion de transition vitreuse . . . . .	10
<i>I.1.6.1</i>	Définition . . . . .	10
<i>I.1.6.2</i>	Qu'est-ce qui influe sur la transition vitreuse ? . . . . .	11
<b>I.2</b>	<b>Les mécanismes de l'adhésion . . . . .</b>	<b>12</b>
I.2.1	L'Ancrage Mécanique . . . . .	13
I.2.2	Théorie de la diffusion . . . . .	13
I.2.3	Théorie électrostatique . . . . .	13
I.2.4	Formation de liaisons covalentes . . . . .	13
I.2.5	Théorie de l'adsorption ou du mouillage . . . . .	14
I.2.6	La couche de faible cohésion . . . . .	16
I.2.7	Le confinement . . . . .	16
I.2.8	Énergie de liaison . . . . .	16
<b>I.3</b>	<b>Préparations de surface . . . . .</b>	<b>18</b>
I.3.1	Traitement chimique . . . . .	18
<i>I.3.1.1</i>	Nettoyage, dégraissage . . . . .	18
<i>I.3.1.2</i>	Décapage chimique . . . . .	19
<i>I.3.1.3</i>	Traitement électrochimique . . . . .	19
<i>I.3.1.4</i>	Promoteur d'adhésion . . . . .	19
I.3.2	Traitement mécanique . . . . .	19
<i>I.3.2.1</i>	Abrasion . . . . .	19
<i>I.3.2.2</i>	Sablage . . . . .	20
<i>I.3.2.3</i>	Ultrasons . . . . .	20
<b>I.4</b>	<b>Rupture dans les joints collés . . . . .</b>	<b>20</b>

I.4.1	Les différents types de rupture . . . . .	20
I.4.2	Singularités de contrainte . . . . .	21
<b>I.5</b>	<b>La notion d'interphase . . . . .</b>	<b>22</b>
I.5.1	Présentation . . . . .	22
I.5.2	Mécanismes chimiques . . . . .	23
I.5.3	Mécanismes thermiques . . . . .	24
I.5.4	Variation de propriétés mécaniques . . . . .	24
I.5.5	Bilan . . . . .	25

## I.1 Introduction

### I.1.1 Qu'est-ce que le collage structural ?

Un adhésif est un matériau, qui est généralement initialement mou, voire liquide, afin de bien recouvrir les surfaces sur lesquelles il est déposé. Il est appliqué sous forme de film mince entre deux objets et une fois durci, il résiste à leur séparation. Plus exactement, il est nécessaire d'exercer une certaine force, c'est-à-dire de fournir une certaine énergie, pour obtenir cette séparation.

Les colles sont donc des substances servant à assembler deux corps solides. Le collage obtenu laisse un film distinct de produit adhésif entre les deux solides réunis, d'épaisseur le plus souvent inférieure au millimètre. Les efforts mécaniques se transmettent parfaitement à travers ce joint continu.

On trouve dans la nature un grand nombre d'adhésifs d'origines végétale, animale ou minérale qui servent l'homme au cours des siècles : la sève résineuse des conifères, le jus de gousse d'ail pressé, le blanc d'œuf, la cire d'abeille, le bitume, . . . La découverte fortuite par Charles Goodyear en 1839 du mécanisme de vulcanisation du caoutchouc, dont le chauffage en présence de soufre provoque des jonctions intramoléculaires de type carbone-soufre-carbone, va signifier le début d'une ère nouvelle pour les adhésifs qui deviennent alors "de synthèse". C'est dans les années 1940 qu'apparaissent les premières colles métal-métal. Elles sont suffisamment résistantes pour faire travailler ces assemblages mécaniquement et les utiliser dans la construction d'avions. La notion de "collage structural" qui naît alors signifie qu'un assemblage collé est capable de supporter des efforts très importants.

Cette technique d'assemblage est aujourd'hui fréquemment utilisée dans l'industrie, en particulier pour l'automobile ou l'aéronautique<sup>1</sup>. Elle présente de nombreux avantages par rapport aux techniques traditionnelles comme le rivetage ou le soudage. Elle est tout d'abord très rapide à mettre en oeuvre, d'autant plus que son application est souvent automatisée. Elle s'adapte lorsqu'il faut assembler des matériaux différents, fragiles ou minces. L'assemblage entre les matériaux est continu ce qui permet de répartir uniformément les efforts et d'éviter les concentrations de contrainte. Il en résulte une résistance mécanique supérieure à celle produite par le rivetage par exemple. Elle ne nécessite pas d'échauffement local important, comme pour le soudage, et ainsi ne modifie pas les propriétés des matériaux à assembler. Le gain de poids est important, les adhésifs absorbent une partie des vibrations et apportent une isolation aussi bien thermique, phonique qu'électrique.

Le collage nécessite cependant quelques précautions d'utilisation. Tout d'abord, il faut choisir le bon adhésif en fonction de la nature des solides à assembler, des sollicitations auxquelles sera soumis l'assemblage, des conditions et des durées de solidification. Il est nécessaire dans certains cas d'effectuer des traitements de surface préalables des solides à coller afin de permettre ou d'améliorer l'adhésion. Ces traitements mécaniques ou chimiques sont nécessaires pour éliminer les impuretés, augmenter l'énergie de surface ou accroître la surface de contact en créant des rugosités. Enfin, il faut s'assurer que les géométries des solides à unir ne vont pas entraîner la localisation de contraintes qui constitueraient des points de faiblesse. Enfin, les adhésifs utilisés sont souvent sensibles aux atmosphères dans lesquelles ils vont être amenés à travailler : humidité, salinité, température et chocs thermiques, rayonnements lumineux, . . .

<sup>1</sup>[HIGGINS, 2000]

## I.1.2 Les différentes colles de structure et leurs applications

La présentation qui va suivre s'intéressera uniquement aux adhésifs de type polymère. Ce sont en effet les plus couramment utilisés pour les applications industrielles. Ce sont des macromolécules, dont l'indice de polymérisation peut varier selon le type de propriétés mécaniques recherchées : plus l'indice sera élevé et moins l'adhésif sera rigide. Ces adhésifs se trouvent sous forme liquide afin d'épouser la rugosité de la surface des objets à encoller. La colle ne demeure pas liquide : elle durcit en séchant, soit parce qu'un solvant s'évapore et laisse un polymère à l'état solide, soit parce qu'une réaction chimique se déroule au sein du polymère, par exemple la réticulation qui lie entre elles des molécules voisines. Les propriétés des adhésifs peuvent être ajustées en fonction de leur application future, en jouant sur la nature des polymères, des durcisseurs, sur l'ajout éventuel d'additifs ou de charges<sup>2</sup>.

### I.1.2.1 Époxydes

Ces résines sont caractérisées chimiquement par la présence de groupe époxy (FIG. I.1), c'est-à-dire un oxygène ponté sur une liaison carbone-carbone. Les époxydes sont beaucoup plus réactifs que les éther-oxydes normaux car l'état de tension du cycle facilite son ouverture par rupture d'une liaison C-O. Cette structure métastable va réagir et le cycle va s'ouvrir sous certaines conditions. Ainsi, les adhésifs époxydes réticulent généralement en présence d'un durcisseur, qui va permettre l'ouverture du cycle époxy et va ainsi relier les monomères entre eux. Il faut pour cela que les durcisseurs possèdent au moins deux fonctions pouvant réagir avec les prépolymères. Ce sont la plupart du temps des amines (polyamines, polyamides) ou des anhydrides<sup>3</sup>. La nature des polymères, celle des durcisseurs et les quantités respectives de ces composants vont déterminer les propriétés mécaniques finales du mélange<sup>4</sup>.

Les adhésifs époxydes se présentent sous deux formes : les monocomposants et les bicomposants. Dans le cas des adhésifs à deux composants, le durcisseur est ajouté au moment de l'emploi, mélangé intimement à la résine, et la réticulation s'effectue à la température ambiante (quelques heures). Les adhésifs monocomposants contiennent à la fois la résine époxyde et le durcisseur. La réticulation se fait généralement à chaud (une à deux heures au plus).

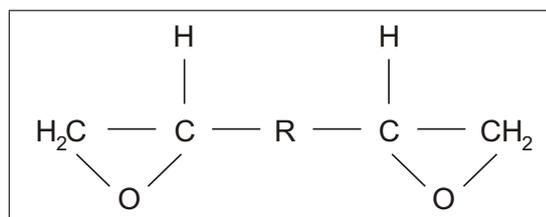


FIG. I.1 – Formule semi-développée des résines époxydes

Les adhésifs époxydes présentent une adhérence élevée sur métaux, verres, plastiques et composites, des contraintes d'arrachement élevées en traction et en cisaillement (10 à 35 MPa), une très bonne résistance à la chaleur, une bonne résistance à la fatigue et à l'humidité. Toutes ces raisons font qu'ils sont les solutions principales pour la construction, l'automobile ou l'aéronautique, même si leur coût est élevé. C'est sur ce type d'adhésif que le travail de thèse a été effectué (II.1).

### I.1.2.2 Polyuréthanes

Ils peuvent aussi se présenter sous forme mono- ou bicomposants. Ils sont obtenus par polyaddition entre un isocyanate et des polyesters ou des polyéthers branchés comprenant plusieurs groupements hydroxyle (ANNEXE

<sup>2</sup>[BASCOM et PATRICK, 1974], [KINLOCH, 1987], [COGNARD, 2002c], [COGNARD, 2003], [BARDONNET, 1992], [BRETTON et VILLOUTREIX, 2005]

<sup>3</sup>[MCADAMS et GANNON, 1986]

<sup>4</sup>[PROLONGO et al., 2006], [URBACZEWSKI-ESPUCHE et al., 1991]

A). La réticulation est catalysée par l'humidité ambiante, les polyuréthanes passant d'un état pâteux à un état élastique. Ces adhésifs peuvent être souples ou rigides, ce qui peut permettre par exemple l'assemblage de matériaux présentant des coefficients de dilatation très différents. Ils sont cependant moins résistants que les époxydes (6 à 20 MPa en cisaillement). Ils sont utilisés dans l'industrie automobile pour le collage des pare-brise.

### I.1.2.3 Acryliques

Ce sont des adhésifs à deux composants. Dans certains cas, la résine acrylique est appliquée sur l'un des substrats et le durcisseur sur l'autre. Lorsque les deux supports sont pressés, le catalyseur diffuse dans la résine et provoque un durcissement très rapide (quelques minutes). Les joints souples obtenus ont une très bonne résistance au cisaillement et au pelage. Les adhésifs acryliques les plus courants sont les cyanoacrylates et les méthacrylates (ANNEXE A). Ils sont obtenus par polymérisation anionique (cas des cyanoacrylates) ou par polymérisation radicalaire (cas des méthacrylates).

### I.1.2.4 Anaérobies

Lorsqu'ils sont enfermés entre deux surfaces à l'abri de l'air, les adhésifs anaérobies prennent en masse. La vitesse de prise dépend de la nature des substrats (quelques minutes pour les métaux, plusieurs heures pour les plastiques). Ils sont essentiellement utilisés pour le blocage et le freinage des écrous, ou comme produit d'étanchéité.

## I.1.3 Les renforts ou charges

Les renforts, ou charges, sont des additifs, rajoutés à la formulation initiale d'un adhésif afin d'en modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, d'améliorer sa mise en œuvre, les aspects de surface, ou bien simplement pour réduire le prix de revient du matériau<sup>5</sup>. Ils peuvent être d'origine naturelle (charges cellulosiques, farines de bois, d'écorces ou de noyaux de fruits, fibres végétales, amidons), synthétique ou minérale. Ces ajouts sont essentiels pour les résines techniques développées pour améliorer le comportement au crash dans l'industrie automobile : de petites particules d'élastomères sont dispersées dans la matrice et agissent comme absorbeur d'énergie.

## I.1.4 Les techniques d'assemblages collés

La géométrie finale du joint collé est très importante. Les adhésifs sont efficaces quand ils travaillent essentiellement en cisaillement. Ils supportent beaucoup moins bien les efforts de traction et de pelage par exemple. Ainsi, les collages en bout supporteront très peu d'efforts mécaniques (FIG. I.2). Il est préférable d'utiliser des collages par recouvrement ou des collages en en angle<sup>6</sup>.

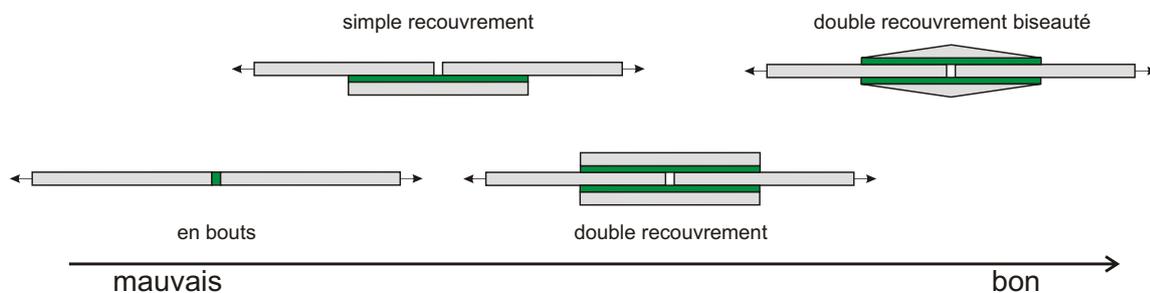


FIG. I.2 – Différentes géométries pour le collage de deux tôles

<sup>5</sup>[NAUDIN et CLOZZA, 1987], [BARDONNET, 1992]

<sup>6</sup>[COGNARD, 2003]

En plus de la géométrie de l'assemblage, il est aussi possible de jouer sur la longueur de recouvrement pour augmenter la résistance à la rupture. Plus la surface collée sera importante et plus la résistance le sera aussi.

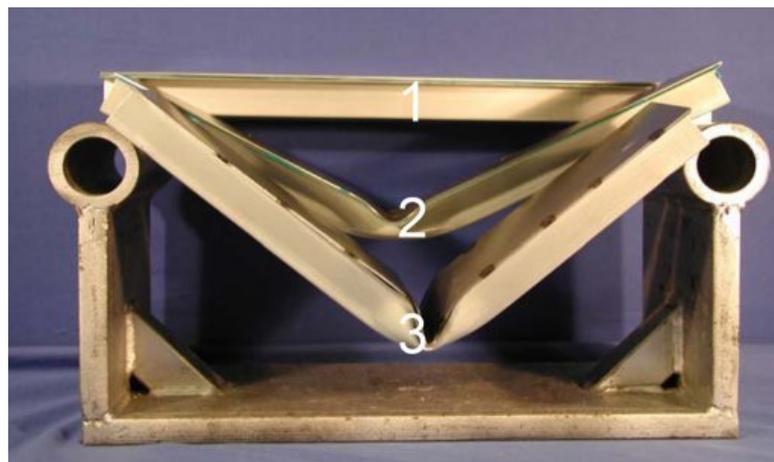
### I.1.5 Applications pour l'automobile

Les premiers collages de métaux dans l'automobile ont été les collages de raidisseurs sur la face interne des capots, à partir de 1954. Auparavant soudés par points, l'utilisation du collage a permis un gain de temps, un meilleur aspect de surface et une rigidité accrue, avec une bien meilleure répartition des contraintes et la suppression des risques de corrosion.

L'utilisation du collage structural dans l'automobile remonte à 1960, avec une première utilisation industrielle du soudo-collage par NISSAN MOTORS sur l'anneau arrière de certains modèles.

Par la suite, le potentiel de cette technique a été largement utilisé pour les assemblages multi-matériaux : verre / métal (pare-brise et certaines vitres arrières), métal / composite (ailes, pare-chocs), ... Ces conceptions multi-matériaux ont permis des économies de poids importantes, qui se traduisent par des consommations de carburant plus faibles.

Les applications plus structurales se sont aujourd'hui développées. L'utilisation de colle de structure permet d'augmenter la rigidité des caisses (statique et dynamique), ce qui se traduit par un confort de conduite et un confort acoustique (diminution des vibrations) accrus. L'absorption d'énergie par les colles et la répartition uniforme des contraintes le long des liaisons ont permis des progrès très importants en matière de sécurité, notamment pour la résistance au crash (FIG. I.3).

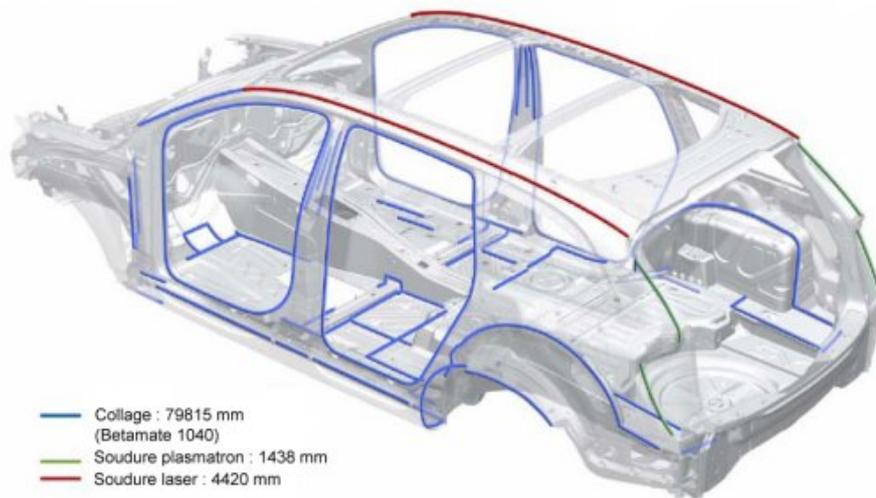


**FIG. I.3** – Résistance au crash de structure en U (42 km/h) : référence [1], collée [2] et soudée par points [3] (Source DOW AUTOMOTIVE)

L'utilisation du collage permet aussi une réduction par deux du nombre de points de soudure, tout en conservant des propriétés mécaniques identiques. Cela peut se traduire par un allègement de 100 kg par véhicule. La figure I.4 montre les applications des liaisons continues (collage, soudage laser et soudage plasma) pour un véhicule moderne (caisse en blanc). La longueur des liaisons collées peut ainsi atteindre les 150 mètres sur les modèles haut de gamme.

Les structures collées permettent d'atteindre la rigidité maximale d'une conception. Leur rigidité est équivalente à celle d'une structure monolithique de même géométrie malgré un module d'élasticité des adhésifs de deux ordres de grandeur plus faible que les aciers.

Le soudo-collage est aujourd'hui massivement employé par certains constructeurs spécialistes (BMW série 7, MERCEDES Classe S) et de façon plus ciblée chez les généralistes (RENAULT Modus, ClioIII, ...).

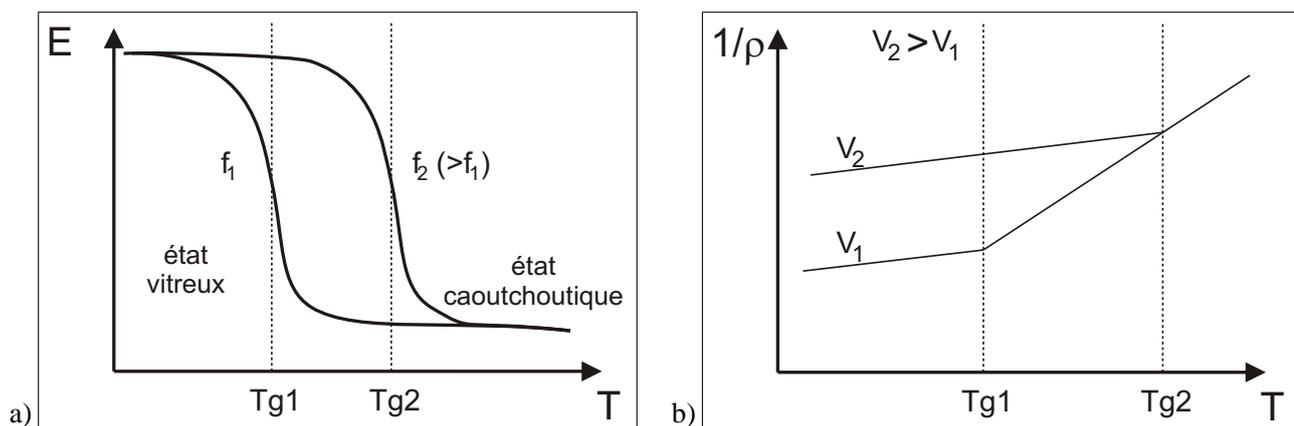


**FIG. I.4** – Liaisons continues de la nouvelles Audi Q7 (sources : Euro Car Body 2005)

## I.1.6 La notion de transition vitreuse

### I.1.6.1 Définition

Les polymères thermodurcissables sont des matériaux amorphes qui présentent un phénomène de transition vitreuse. Après réticulation, un polymère à l'état rigide (ou vitreux), lorsqu'il est réchauffé suffisamment, va passer progressivement à l'état caoutchoutique (FIG. I.5 [a]). Cette transition, semblable à une transition thermodynamique du second ordre, se traduit par de fortes variations du module d'Young  $E$ , du volume spécifique  $1/\rho$  ou encore du facteur d'amortissement (chapitre III). La température à laquelle ce phénomène de transition se produit est appelée température de transition vitreuse,  $T_G$ .



**FIG. I.5** – Effet de la fréquence de sollicitation [a] ou de la vitesse de refroidissement [b] sur la valeur de la transition vitreuse  $T_G$

La température de transition vitreuse caractérise l'aptitude à la mobilité moléculaire des chaînes de polymère. En effet, en dessous de  $T_G$ , la cohésion du matériau est assurée par des interactions chimiques (noeuds de réticulation) mais également par des interactions physiques comme les liaisons polaires (liaisons hydrogène par exemple). Lorsque la température augmente, l'énergie apportée au réseau va permettre de franchir les barrières d'activation de certains mouvements moléculaires. Des relaxations de type secondaire (ou relaxations sous-

vitreuses) liées à la mobilité localisée de segments de chaîne sont alors possibles. À la température de transition vitreuse on observe une mobilité des chaînes à grande distance.

La transition vitreuse présente un caractère cinétique très marqué : on peut observer expérimentalement une forte dépendance de la température de transition vitreuse avec la vitesse de refroidissement ou de chauffage, ou encore avec la fréquence de sollicitation selon la propriété macroscopique qui est mesurée (FIG. I.5).

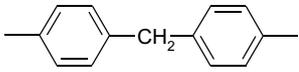
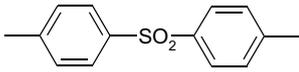
Plusieurs théories peuvent décrire et expliquer cette transition vitreuse. La plupart sont des théories cinétiques, la plus connue étant la théorie WLF (Williams, Landel et Ferry) ou théorie du volume libre<sup>7</sup>. La transition vitreuse étant due aux mouvements des différents groupements des chaînes polymères, elle ne peut se produire que si le volume non occupé utilisable ou volume libre dynamique  $V_f$  est suffisant.

### I.1.6.2 Qu'est-ce qui influe sur la transition vitreuse ?

La facilité plus ou moins grande des chaînes à bouger, d'un polymère à un autre va donc se traduire par des différences au niveau des mesures de  $T_G$  effectuées. Les paramètres qui vont donc influencer sur la température de transition vitreuse sont donc :

- la densité de réticulation : plus elle sera importante, plus le réseau sera dense et donc plus la  $T_G$  sera élevée
- les longueurs des chaînes entre nœuds de réticulation (FIG. I.7) : plus les chaînes sont longues et plus la  $T_G$  sera basse
- les groupements chimiques : des molécules jouant le rôle de rotule (oxygène par exemple) vont faciliter les mouvements moléculaires et abaisser la  $T_G$ , alors que des segments fortement rigides (noyaux benzéniques ou groupements polaires) vont l'augmenter

Les figures I.7 et I.6 présentent l'évolution de la  $T_G$  dans les cas de différents systèmes diépoxy-diamine<sup>8</sup> et illustrent bien ces phénomènes.

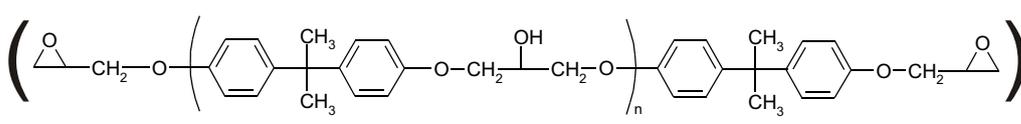
DGEBD ( $\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2$ ) + diamine ( $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$ )		
Groupement R		$T_G$ (°C)
$-(\text{CH}_2)_6-$	(HMDA)	-12
	(DDM)	80
	(DDS)	76

**FIG. I.6** – Différentes valeurs de  $T_G$  pour des réseaux DGEBD-diamines ([HALARY et al., 1989])

<sup>7</sup>[WILLIAMS et al., 1955]

<sup>8</sup>[HALARY et al., 1989]

DGEBA + diamine (  $H_2N-R-NH_2$  )



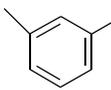
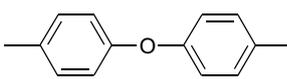
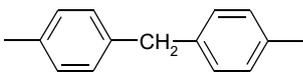
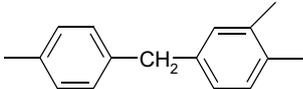
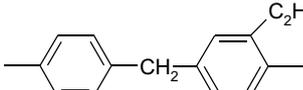
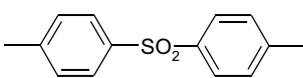
Groupement R	$T_G$ (°C)
$-(CH_2)_2-$	140
$-(CH_2)_3-$	122
$-(CH_2)_6-$ (HMDA)	115
$-(CH_2)_{12}-$	93
	178
	173
 (DDM)	184
	147
 $C_2H_5$	133
 (DDS)	210

FIG. I.7 - Différentes valeurs de  $T_G$  pour des réseaux DGEBA-diamines ([HALARY et al., 1989])

## I.2 Les mécanismes de l'adhésion

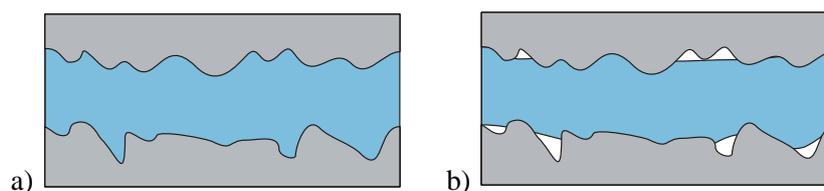
Pour que l'assemblage soit performant et durable, il est nécessaire d'obtenir un niveau d'adhésion satisfaisant entre adhérent et adhéru. Cette condition implique une bonne compréhension des mécanismes qui sont à l'origine du phénomène d'adhésion<sup>9</sup>. Il n'existe pas en effet une unique théorie qui explique les mécanismes de l'adhésion, mais plusieurs qui font intervenir la rhéologie des matériaux, la mécanique de la rupture de ces matériaux, la physico-chimie des polymères ainsi que celle des surfaces et des interfaces.

<sup>9</sup>[GOOD, 1976], [SHANAHAN, 1991]

### I.2.1 L'Ancrage Mécanique

La théorie mécanique est la plus ancienne de toutes les théories concernant l'adhésion. Elle a été proposée par Mc Bain et Hopkins en 1925<sup>10</sup>.

L'adhésion serait due à un ancrage mécanique de l'adhésif qui pénètre dans les microcavités et irrégularités de surface du substrat avant sa solidification. Cette idée a été reprise<sup>11</sup> dans les années 70 afin d'expliquer, du moins partiellement, la bonne adhésion par des substrats d'aluminium. Plus la rugosité du substrat augmente, plus la surface de contact réelle entre adhésif et donc le nombre de liaisons interfaciales seront importants. Il est cependant nécessaire que la colle mouille parfaitement les surfaces afin de ne pas piéger de bulles d'air dans les porosités, ce qui induirait des concentrations de contraintes et fragiliserait le joint. Il existe donc une rugosité optimale des substrats à assembler (FIG. I.8).



**FIG. I.8** – Exemple d'un bon [a] et d'un mauvais [b] mouillage pour l'ancrage mécanique ([COGNARD, 2002c])

### I.2.2 Théorie de la diffusion

La théorie de la diffusion a été proposée initialement par Voyutskii<sup>12</sup>. L'adhésion intrinsèque des polymères entre eux et avec eux-même (autohésion) serait due à la diffusion des molécules de polymère à l'interface, selon un mécanisme appelé reptation, qui concerne les longues chaînes polymères, qui sera décrit plus tard par de Gennes<sup>13</sup> (pour les petites chaînes, le modèle de Rouse s'applique). La zone interfaciale est appelée interphase. Cette théorie ne peut s'appliquer que pour des matériaux ayant une solubilité mutuelle et une mobilité suffisante des macromolécules ou des segments de chaînes.

### I.2.3 Théorie électrostatique

Deryagin et Krotova<sup>14</sup> ont observé des phénomènes électrostatiques lors de la séparation d'assemblages ce qui les a amenés à proposer une théorie électrique de l'adhésion. Ils supposent que l'adhésif et le substrat ayant des structures électroniques différentes, il y a transfert d'électrons et formation d'une double couche de charge électrique à l'interface. L'adhésion est présumée due à l'existence des forces attractives à travers la double couche électrique.

### I.2.4 Formation de liaisons covalentes

La théorie de la liaison chimique est fondée sur l'idée que l'adhésion entre deux solides est d'autant plus forte que ces deux surfaces développent à leurs interfaces des réactions chimiques donnant lieu à des liaisons de valence (notamment covalentes). De nombreux auteurs s'accordent à penser que ces liaisons primaires améliorent considérablement la force du joint étant donné l'énergie qu'elles développent (typiquement de 200 à 400 kJ/mol). Ces liaisons chimiques sont difficiles à mettre en évidence étant donnée la très faible épaisseur des interfaces.

<sup>10</sup>[MC BAIN et HOPKINS, 1925]

<sup>11</sup>[VENABLES, 1983]

<sup>12</sup>[VOYUTSKII, 1957]

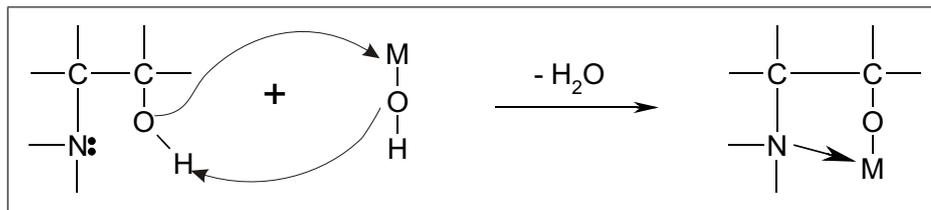
<sup>13</sup>[DE GENNES, 1971]

<sup>14</sup>[DERYAGIN et KROTOVA, 1948]

Cependant dès 1946, des liaisons primaires ont été mises en évidence. Buchan et Rae<sup>15</sup> ont montré que des liaisons de valence se forment entre le caoutchouc et le laiton à travers le composé soufre-cuivre.

Plus récemment des agents de couplage ont été utilisés pour former des liaisons entre le substrat et le revêtement. Les organosilanes ont été largement utilisés comme promoteurs d'adhésion entre la résine et les fibres de verre des composites<sup>16</sup>. Les agents à base de silanes sont également utilisés dans l'adhésion métal-polymère afin d'augmenter la durabilité des joints par formation de liaisons chimiques O-Si-métal.

Dans le cas des joints époxy-métal, la mise en contact de l'adhésif avec le substrat peut entraîner une réaction chimique entre l'adhésif et la surface du métal<sup>17</sup>. Des observations indirectes en photoémission X ont permis à Boulouri *et al*<sup>18</sup> de proposer un mécanisme réactionnel qui consisterait en l'élimination d'une molécule d'eau entre les groupements hydroxyyles situés à la surface du métal (espèces OH) et la terminaison alcool de l'adhésif (FIG. I.9).



**FIG. I.9** – Mécanisme réactionnel entre un adhésif époxyde et un métal ([BOULOURI *et al.*, 1985])

D'autre part, selon Randall et Brockman<sup>19</sup>, l'adhésion résine époxyde/métal se produit par l'intermédiaire de groupes hydroxyle. A l'air libre, il se forme en général une couche d'oxyde à la surface du métal. En présence d'eau, les molécules  $H_2O$  se greffent aux oxydes pour former des groupes hydroxyle. Il y a donc en surface une molécule contenant un atome d'hydrogène et un atome oxygène électro-négatif. La surface se présente comme fortement polarisée et va pouvoir interagir avec les groupes polaires de la résine époxyde.

### I.2.5 Théorie de l'adsorption ou du mouillage

Cette théorie est reliée aux forces secondaires, initialement proposées par van der Waals, qui gouvernent essentiellement les phénomènes de mouillage et d'absorption. Ces liaisons secondaires ou physiques sont d'énergie relativement faible (10 à 20 kJ/mole). Elles peuvent être complétées d'interactions spécifiques moins efficaces que les liaisons de valence mais probablement plus souvent présentes : les liaisons hydrogène et les interactions acide-base de Lewis.

Les interactions de van der Waals sont de plusieurs types mais sont toutes des interactions électrostatiques. Il s'agit de l'interaction dipôle-dipôle (Keesom), de l'interaction dipôle-dipôle induit (Debye) et des forces de dispersion (London).

Les forces secondaires sont directement liées aux énergies libres de surface et d'interface,  $\gamma$ , des surfaces de contact. Ces énergies libres sont impliquées directement dans le travail thermodynamique d'adhésion,  $W_A$ , entre l'adhésif et le substrat, et peuvent être caractérisées par des mesures de mouillabilité.

Lorsqu'une goutte liquide est déposée sur une surface, elle s'étale et forme un angle  $\theta$  avec la surface solide (FIG. I.10). Les énergies libres interfaciales  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{LV}$  et  $\gamma_{SL}$  (S, L et V représentent le solide, le liquide et la vapeur respectivement) interviennent dans les équations de Young et de Laplace qui décrivent l'équilibre thermodynamique de la goutte dans son environnement :

<sup>15</sup>[BUCHAN et RAE, 1946]

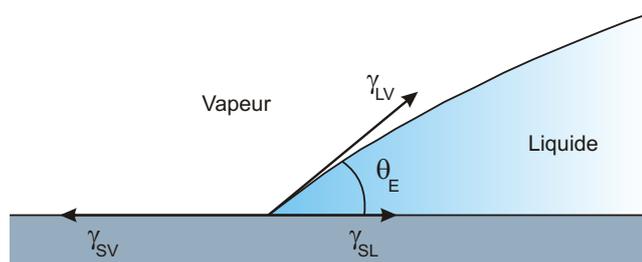
<sup>16</sup>[PLUEDDEMANN, 1981], [DEBNATH *et al.*, 2004]

<sup>17</sup>[FAUQUET, 1992]

<sup>18</sup>[BOULOURI *et al.*, 1985]

<sup>19</sup>[RANDALL et BELL, 1986], [BROCKMANN, 1987]

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos(\theta) \quad (I.1)$$



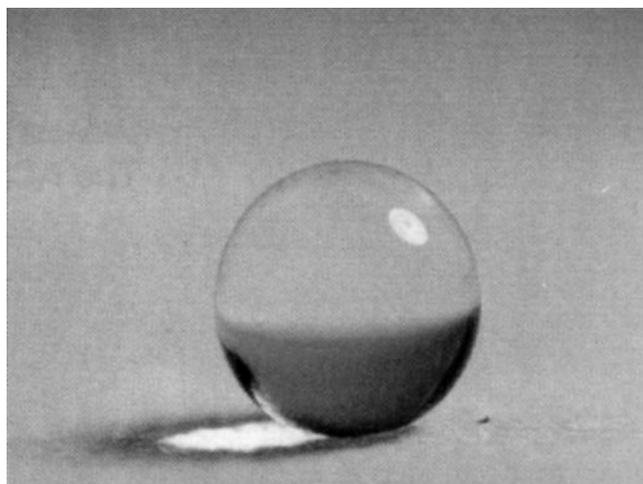
**FIG. I.10** – Mouillage : modèle de Young

Le travail thermodynamique réversible d'adhésion  $W_A$ , requis pour séparer une unité de surface de deux phases formant une interface, peut être relié aux énergies libres de surface par l'équation de Dupré. En l'absence d'adsorption d'interdiffusion et d'interactions mécaniques,  $W_A$  en milieu inerte s'écrit comme la différence d'énergie entre les deux surfaces séparées ( $\gamma_x + \gamma_y$ ) et les surfaces assemblées ( $\gamma_{xy}$ ) :

$$W_A = \gamma_x + \gamma_y - \gamma_{xy} \quad (I.2)$$

où  $\gamma_x$  et  $\gamma_y$  sont les énergies libres de surface de chaque phase et  $\gamma_{xy}$  l'énergie libre d'interface.

L'importance du mouillage apparaît aussi très clairement quand la surface est rugueuse. Plus la surface est rugueuse, plus la surface de contact sera faible, si le mouillage est mauvais. Ainsi, la combinaison d'une énergie de surface faible et d'une rugosité conduit à des angles de contact très élevés (FIG. I.11). En revanche, dans de bonnes conditions de mouillage, la surface de contact sera bien plus importante.



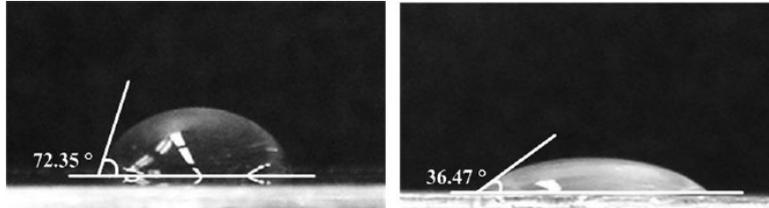
**FIG. I.11** – Goutte d'eau millimétrique sur une surface de PTFE rugueux ([ONDA et al., 1996])

Une des principales théories avancées pour expliquer les différences d'adhésion entre substrats est fondée sur des considérations thermodynamiques<sup>20</sup>. Le travail thermodynamique d'adhésion  $W_A$ , défini par l'équation I.1, quantifie la qualité de l'adhésion entre deux matériaux. Si  $W_A > 0$ , l'adhésion sera favorisée thermodynamiquement. Si  $W_A < 0$ , l'adhésion ne sera pas favorable. Généralement, le signe de  $W_A$  est positif en atmosphère

<sup>20</sup>[GLEDHILL et KINLOCH, 1974]

inerte. Ainsi Gledhill et Kinloch trouvent une énergie d'adhésion d'un adhésif époxyde de  $90 \text{ mJ/m}^2$  et de  $291 \text{ mJ/m}^2$  sur des substrats aluminium et acier respectivement.

Les traitements de surface utilisés peuvent modifier les énergies libres de surface des substrats à encoller<sup>21</sup> (FIG. I.12).



**FIG. I.12** – Angle de contact d'une goutte d'eau déposée sur une surface d'aluminium non traitée (gauche) et traitée au plasma (droite) - [SHIN et al., 2007]

### I.2.6 La couche de faible cohésion

Il s'agit plus ici d'une théorie de la rupture des interfaces que d'un modèle d'adhésion. Dans le cas d'une forte cohésion de l'assemblage, la rupture n'a généralement pas lieu à l'interface, mais dans une couche voisine. Bikerman<sup>22</sup> postule donc dans les années soixante l'existence d'une interphase d'épaisseur finie entre les deux matériaux. Cette couche de faible cohésion, due à la présence d'imperfections provenant de la mise en oeuvre (bulles d'air, ...) et à la discontinuité entre les phases, constitue une zone de transition et présente des gradients de propriétés et de structure. Cette théorie permet de se placer à une échelle très fine car elle décrit l'interface en termes d'interactions moléculaires.

### I.2.7 Le confinement

Un film adhésif fait typiquement un dixième de millimètre d'épaisseur ( $100 \mu\text{m}$ ). Les longueurs de recouvrement des objets à coller, au contraire, font souvent un ou plusieurs centimètres. C'est en ce sens que l'adhésif est mince, c'est-à-dire qu'il est peu épais en regard de ses dimensions latérales. Du fait de cette minceur, l'adhésif résiste fortement, au début du décollement lorsqu'il est soumis à un effort. En effet, un tel matériau polymère est presque incompressible, c'est-à-dire qu'il est très difficile de faire augmenter son volume. Quand on tire sur les objets collés, pour éviter de créer du volume, le matériau se déforme donc de manière à ramener de la matière depuis les bords de la zone de contact avec les objets. Et cela est d'autant plus difficile que les bords se trouvent loin, c'est-à-dire que le film est mince.

### I.2.8 Énergie de liaison

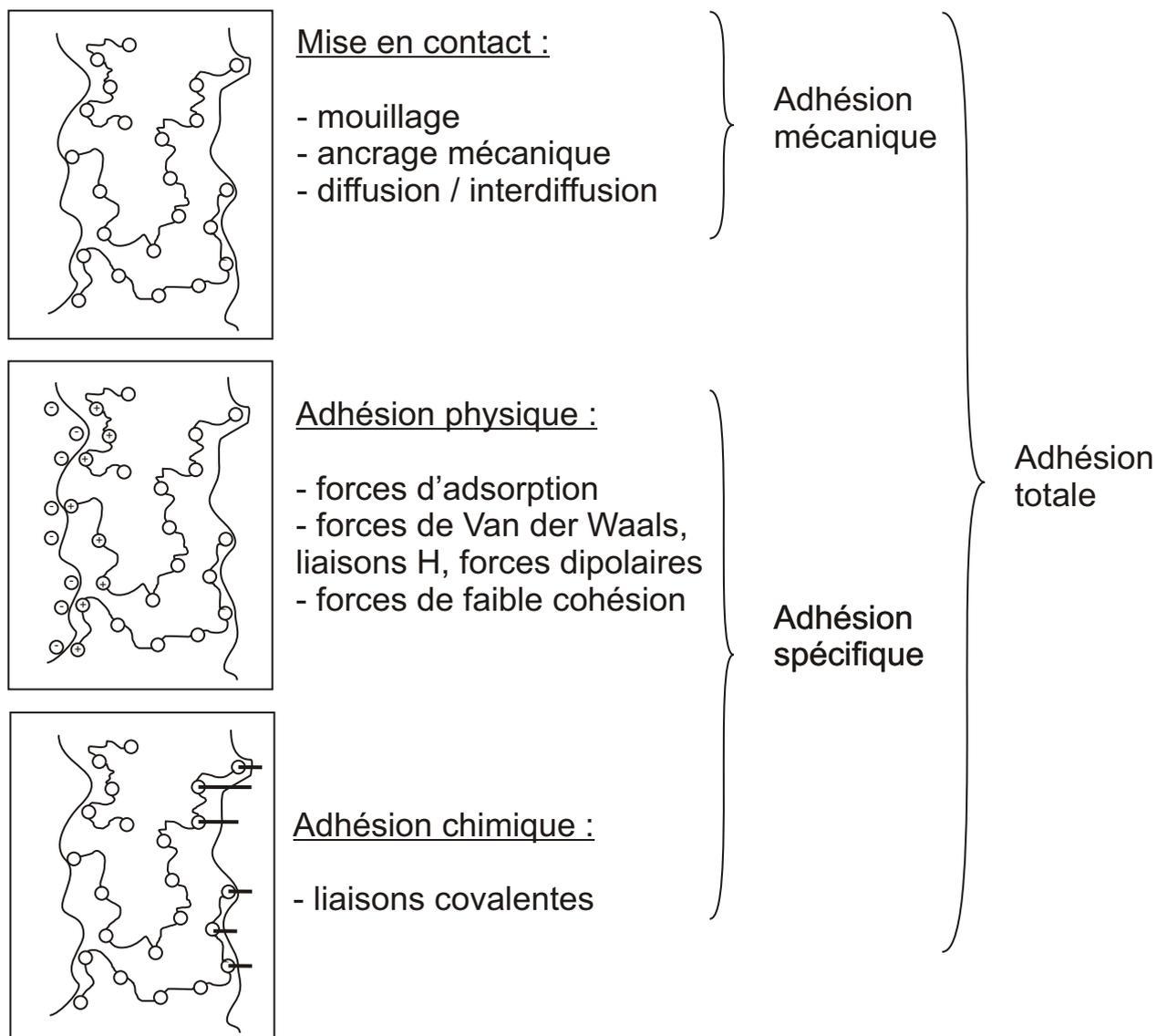
Les différents mécanismes d'adhésion présentés ci-dessus mettent en jeu des types de liaison très différents, mais ne permettent pas, pris séparément, de décrire la globalité des mécanismes de l'adhésion. Le processus de collage est plus complexe et fait intervenir successivement ou simultanément plusieurs de ces mécanismes (FIG. I.13).

Les énergies des différents types de liaison mis en jeu dans les phénomènes d'adhésion sont très variées. Il faut noter que les liaisons intermoléculaires sont beaucoup plus faibles que les liaisons chimiques (TAB. I.1)<sup>23</sup>.

<sup>21</sup>[HARRIS et BEEVERS, 1999], [SHIN et al., 2007]

<sup>22</sup>[BIKERMAN, 1967]

<sup>23</sup>[HAIDARA, 2001]



**FIG. I.13** – Décomposition du processus de collage suivant les principaux mécanismes d'adhésion mis en jeu ([SCHINDEL-BIDINELLI, 1992])

Type de liaison	Énergie (en KJ/mol)
<i>Liaisons chimiques primaires (interatomiques) : fortes</i>	
• ionique	580 à 1050
• covalente	60 à 720
• métallique	110 à 350
<i>Liaisons secondaires (intermoléculaires) : faibles</i>	
• hydrogène	≤ 50
• dipôle-dipôle de Keesom (force d'orientation)	≤ 21
• dipôle-dipôle induit de Debye (force d'induction)	≤ 42
• dipôle induit-dipôle instantané de London (force de dispersion)	≤ 2

**TAB. I.1** – Énergies des différents types de liaisons intermoléculaires ([HAIDARA, 2001])

### I.3 Préparations de surface

Compte tenu de ce qui vient d'être expliqué, il est évident que pour un adhésif et deux substrats donnés, il va être possible d'optimiser les paramètres qui influent sur les mécanismes d'adhésion. C'est l'objectif des préparations de surface des substrats qui ont toujours lieu avant l'encollage.

"Dieu a créé les solides, mais les surfaces sont l'œuvre du diable", déclara un jour Wolfgang Pauli. Les surfaces des substrats à coller jouent un rôle très important. Ainsi, la dépose d'un ruban adhésif sur une surface poussiéreuse ne permet pas une bonne adhésion. Certains matériaux comme le Téflon (polytetrafluoroéthylène ou PTFE) ont des énergies de surface très faibles et sont ainsi très difficile à assembler.

Dans le cas des métaux, la surface est en général recouverte de différentes couches d'impuretés (oxydes, eau absorbée, contaminants divers, poussières, graisses, ...). Ces différentes couches doivent être éliminées pour retrouver le métal nu parfaitement propre en surface (FIG. I.14).

Des traitements de surface spécifiques peuvent alors être appliqués afin d'accroître les performances mécaniques des joints, aussi bien à l'état non vieilli que dans des environnements endommageants.

D'une manière générale, le traitement de surface doit être choisi en fonction des substrats à encoller et de l'adhésif à mettre en oeuvre. Ils peuvent avoir une incidence capitale sur la qualité des collages et sur leur durabilité.

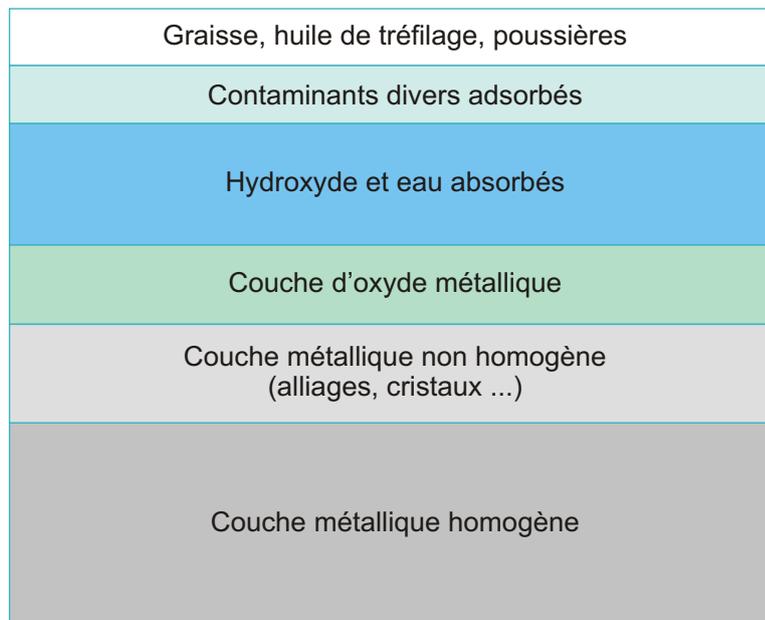


FIG. I.14 – Représentation schématique de l'état de surface d'un métal ([COGNARD, 2003])

#### I.3.1 Traitement chimique

##### I.3.1.1 Nettoyage, dégraissage

Cette méthode très simple permet d'éliminer la couche superficielle composée des corps gras et des poussières. On utilise généralement des dérivés d'hydrocarbures ou de chlore, en fonction de la nature des contaminants à éliminer et de celle du substrat. Le dégraissage peut se faire en application, en phase vapeur ou encore en immersion.

Il existe d'autres méthodes pour nettoyer les surfaces, comme le dégraissage par saponification (qui va transformer les graisses animales et végétales en glycérine et en savon, qui peuvent ensuite être éliminés par rinçage) ou le dégraissage par émulsification (qui consiste à émulsionner les contaminants non-saponifiables pour les faire passer en suspension).

### **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. On effectue un traitement acide sur le fer et ses alliages et un traitement à base d'acide nitrique ou sulfurique dans le cas des aciers inoxydables.

### **I.3.1.3 Traitement électrochimique**

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, 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. Les dimensions sont de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres maximum pour les cellules, et d'une dizaine de micromètres 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 Promoteur d'adhésion**

Une fois les surfaces préparées, il peut être nécessaire d'appliquer des primaires d'adhésion<sup>24</sup>. Ces composés remplissent deux rôles :

- un rôle de protection des surfaces traitées pour éviter toute nouvelle souillure avant le collage (absorption d'eau, de gaz, de poussières) qui diminuerait les propriétés adhésives
- un rôle d'amélioration du mouillage et de l'adhésion colle/substrat en créant des points d'ancrage sur une surface où la colle n'adhérerait pas sans primaire

Les promoteurs les plus répandus sont les organo-silanes. Ils ont une formule semi-développée de la forme  $Y(CH_2)_nSi(OR)_3$ , avec  $n$  compris entre 0 et 3. (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. A la surface du substrat, une réaction de polycondensation se produit : les molécules directement en contact avec la surface métallique sont chimisorbées et forment des liaisons hydrogène<sup>25</sup> ou bien des liaisons covalentes<sup>26</sup>. Du côté de l'adhésif, il peut y avoir une réaction chimique si le groupement (Y) est bien choisi (groupement époxy par exemple)<sup>27</sup>. Il peut aussi 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.

## **I.3.2 Traitement mécanique**

### **I.3.2.1 Abrasion**

Elle consiste à poncer la surface à encoller au moyen de revêtements abrasifs. Elle va entraîner une érosion de la couche d'oxyde superficielle d'une part et créer une rugosité d'autre part. Celle-ci peut permettre un ancrage mécanique plus important, elle va aussi surtout augmenter considérablement la surface de contact si le mouillage est bon.

<sup>24</sup>[CUNLIFFE et al., 2001], [BOCKENHEIMER et al., 2000]

<sup>25</sup>[COGNARD, 1991], [ABEL et al., 2006a]

<sup>26</sup>[RATTANA et al., 2002]

<sup>27</sup>[HONG et BOERIO, 1995]

### I.3.2.2 Sablage

Il se fait par projection d'une poudre abrasive (oxydes durs, corindons ou alumine), de composition et de taille contrôlées, à grande vitesse sur la surface à encoller. Comme pour l'abrasion, ce procédé permet d'éliminer les couches d'oxyde fragiles et peu actives et en former d'autres par oxydation dans l'atmosphère. Il permet aussi d'augmenter la rugosité par la déformation de la surface du substrat après impact des particules. Il modifie aussi l'énergie de surface du substrat<sup>28</sup>. Cependant, le sablage peut aussi amener des éléments contaminants à la surface du substrat traité : des particules ou des fragments de particules du sablage qui sont restées incrustées à la surface.

### 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 mécanique (sablage ou abrasion) ou un traitement chimique pour séparer les particules non solidaires de la surface créée après un décapage.

## I.4 Rupture dans les joints collés

La rupture signifie la séparation de deux corps initialement solidaires ou la séparation d'un corps unique en deux entités distinctes. Cette rupture se produit généralement à partir d'un défaut initial (entaille, bulle, ...) qui sert d'amorce. Une fissure se crée et elle se propage ensuite. L'énergie dépensée pour créer une fissuration dans un corps est appelée « énergie de cohésion ». La fissure suit ensuite un chemin de moindre énergie. Il existe trois modes de fissuration, liés aux trois modes de déformation fondamentaux<sup>29</sup> (FIG. I.15) : le clivage (mode I), le cisaillement longitudinal (mode II) et le cisaillement transversal (mode III).

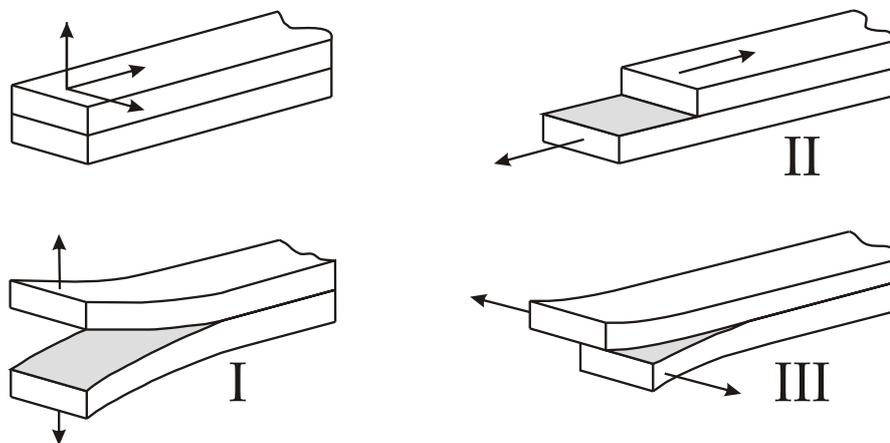


FIG. I.15 – Les trois modes de déformation fondamentaux

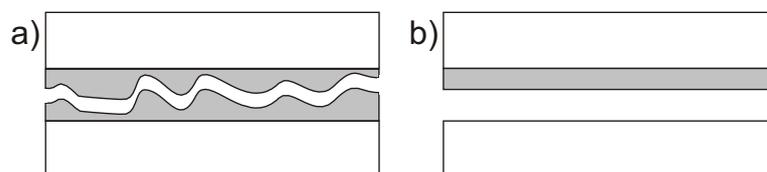
### I.4.1 Les différents types de rupture

Les traitements de surface réalisés ont pour objectif d'améliorer l'adhésion, de sorte que la partie la plus faible du joint soit la couche d'adhésif et non pas l'interface entre l'adhésif et le substrat. Si la rupture se produit à l'interface, la rupture est dite "adhésive" ou d'adhésion. Si la rupture laisse une couche d'adhésif sur les deux surfaces des substrats, elle est dite "cohésive" ou de cohésion.

<sup>28</sup>[HARRIS et BEEVERS, 1999]

<sup>29</sup>[COGNARD, 2002a]

Ces définitions ne sont que théoriques mais elles représentent bien ce qui se passe dans la majeure partie des cas (FIG. I.16). Il arrive aussi que ces mécanismes de rupture s'enchaînent<sup>30</sup>, selon la géométrie du joint, le vieillissement ou les différences de concentration de contrainte.



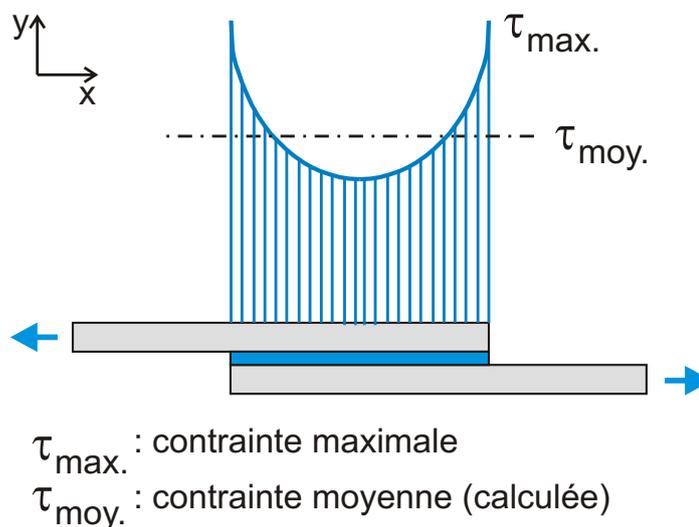
**FIG. I.16** – Rupture dans les assemblages collés : cohésive [a] ou adhésive [b]

L'objectif du collage est de toujours avoir une rupture de cohésion. Cela indique que la résistance optimale des matériaux dans le joint collé a été atteinte. Une telle rupture sera reproductible et prévisible. Une rupture d'adhésion peut être la conséquence d'un traitement de surface inadéquat, mais aussi d'une géométrie inappropriée. Avec une rupture de ce type, il peut être difficile de remonter aux causes de la rupture et de pouvoir être prédictif. Ceci est d'autant plus vrai quand les effets du vieillissement vont se rajouter en plus.

#### I.4.2 Singularités de contrainte

Dans un assemblage collé, il existe aux bords libres des concentrations de contrainte très importantes<sup>31</sup>. Un des exemples les plus connus est le joint de cisaillement à simple recouvrement (FIG. I.17)<sup>32</sup>.

La contrainte sur les bords du joint de colle est une fonction croissante de  $y$  (axe vertical sur la figure I.17). Elle est d'autant plus forte que la surface du substrat est proche<sup>33</sup>. Cette surcontrainte tend vers l'infini en théorie (ce qui signifierait une rupture immédiate), mais la physique limite en fait ce phénomène (plastification, ...). Elle dépend des propriétés mécaniques comparées des matériaux constituant l'assemblage.



**FIG. I.17** – Répartition des contraintes dans un joint simple cisaillement

<sup>30</sup>[CHEN et DILLARD, 2001]

<sup>31</sup>[VOLKERSEN, 1965], [WILLIAMS, 1975]

<sup>32</sup>[COGNARD, 2003]

<sup>33</sup>[YANG et al., 2002]

Un joint collé se présente comme un adhésif, solide élasto-plastique, pris entre deux substrats solides élastiques. La disparité élastique entre les deux matériaux est régie, en contraintes planes, par les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$ , définis par Dundurs<sup>34</sup> :

$$\begin{cases} \alpha = \frac{(1 - \nu_a)/\mu_a - (1 - \nu_s)/\mu_s}{(1 - \nu_a)/\mu_a + (1 - \nu_s)/\mu_s} \\ \beta = \frac{1}{2} \frac{(1 - 2\nu_a)/\mu_a - (1 - 2\nu_s)/\mu_s}{(1 - \nu_a)/\mu_a + (1 - \nu_s)/\mu_s} \end{cases} \quad (\text{I.3})$$

avec  $\nu$  et  $\mu$  étant respectivement le module de cisaillement et le coefficient de Poisson du substrat ( $s$ ) et de l'adhésif ( $a$ ). Les deux paramètres de Dundurs expriment la différence entre les caractéristiques élastiques du bi-matériau. Le couple  $\alpha = \beta = 0$  représente le cas d'un matériau homogène tandis que la condition  $\alpha = \pm 1$  correspond à la présence d'un constituant infiniment rigide. Cette singularité est représentée en deux dimensions sur la figure I.18. Les lignes de niveau  $\sigma_{1,2,3}$  représentent les contraintes locales vues par le matériau sous une sollicitation en traction  $\sigma_0$ . Elles sont d'autant plus élevées que le bord libre est proche.

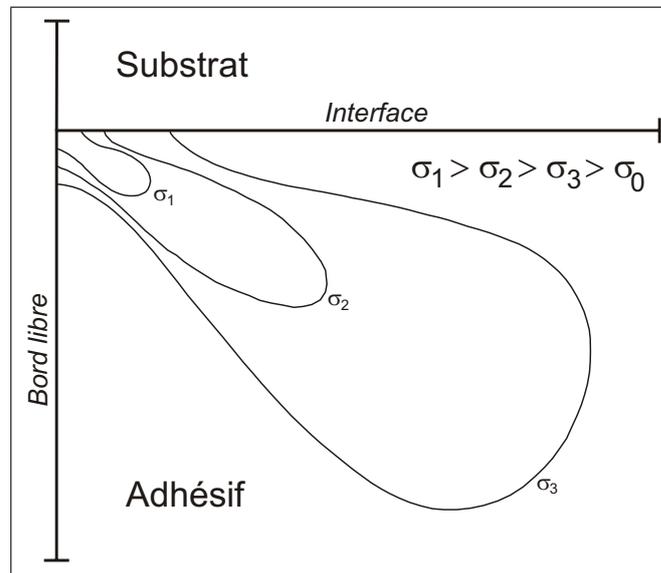


FIG. I.18 – Singularité au bord libre du joint de colle

Les effets de ces phénomènes au niveau des joints collés peuvent se faire ressentir de différentes façon, en particulier au niveau de la rupture des assemblages. La figure I.19<sup>35</sup> montre l'exemple d'un joint de traction faisant un angle non nul avec l'horizontale. Les contraintes dissymétriques sont ainsi plus importantes aux points A et C. Les faciès de rupture suivront donc cette dissymétrie. Au cours de l'essai de traction, si la contrainte en bords de joints dépasse la contrainte maximale supportable par l'interface, il se peut ainsi que la rupture soit adhésive ou mixte (cas [a] et [b]). Si ce n'est pas le cas, elle restera cohésive (cas [c]).

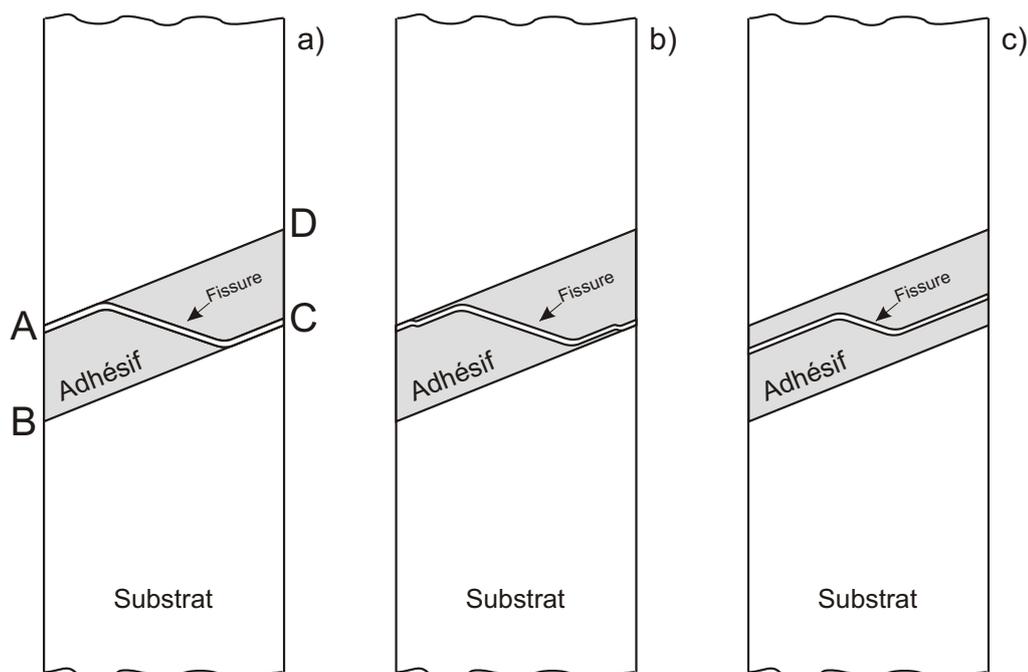
## I.5 La notion d'interphase

### I.5.1 Présentation

L'application de la colle sur un substrat métallique sain est une vue de l'esprit (FIG. I.14). A la surface du métal se développe toujours un oxyde dont la surface peut elle-même être contaminée par la présence de poussières,

<sup>34</sup>[DUNDURS, 1969]

<sup>35</sup>[QIAN et AKISANYA, 1998], [DEAN et al., 2004]



**FIG. I.19** – Type de fissurations possibles : adhésive [a], mixte [b], cohésive [c] ([QIAN et AKISANYA, 1998])

de graisse, ... L'adhésif déposé sur ces surfaces va être mis au contact d'impuretés qui vont se mélanger au polymère. La zone proche de la surface métallique va donc avoir selon toute vraisemblance des propriétés physico-chimiques et donc mécaniques différentes de celles au cœur du joint.

Le traitement de surface permet de supprimer ces couches d'impuretés. Elles sont alors remplacées par une composition chimique et une rugosité choisie au préalable. Ces traitements ont souvent pour objectif d'améliorer le collage de part leurs interactions préférentielles avec l'adhésif qui va être déposé. De toute évidence, cette affinité supérieure peut se traduire par des réactions chimiques qui peuvent se produire entre l'adhésif et la surface traitée. La zone de colle qui sera en contact avec le primaire d'adhésion aura encore une fois des propriétés différentes de celles mesurées au cœur du joint.

Cette zone, appelée interphase a été beaucoup étudiée afin de comprendre quels mécanismes entraînent en jeu au cours de sa formation, quelles propriétés pouvaient lui être attribuées et dans quelle mesure la création d'une telle zone pouvait influencer les propriétés mécaniques du joint collé.

## I.5.2 Mécanismes chimiques

Selon la nature des substrats utilisés, celle des prépolymères et des durcisseurs, plusieurs cas de figure peuvent se présenter. Le plus généralement, des réactions entre le substrat métallique et le durcisseur sont observées. Il semble que le durcisseur puisse migrer vers la surface métallique<sup>36</sup>. À la surface du substrat, le durcisseur réagit avec le métal. Pour Marsh *et al.*, les atomes d'azotes du durcisseur (acides de Lewis) réagissent avec les sites cationiques de la surface métallique<sup>37</sup>. La vitesse de réaction dépend de la nature du substrat. Elle est d'ailleurs plus rapide pour un acier galvanisé que pour un acier poli<sup>38</sup>. Dans le cas de l'aluminium, la spectroscopie infrarouge montre qu'il existe une réaction spécifique entre l'oxyde d'aluminium et le durcisseur dicyandiamide (page 29)<sup>39</sup>. Le durcisseur n'est ainsi plus disponible pour la réticulation et la température de

<sup>36</sup>[DE VRIES et al., 1989]

<sup>37</sup>[MARSH et al., 1998]

<sup>38</sup>[HONG et al., 1992], [GAILLARD et al., 1992], [CARTER et al., 1988]

<sup>39</sup>[KOLLEK, 1985]

transition vitreuse diminue<sup>40</sup>.

Des réactions entre le prépolymère et le métal ont aussi été observées par Kollek *et al.* dans l'étude de systèmes DGEBA/DDA (FIG. II.1 et FIG. II.2). L'adsorption à la surface se fait par ouverture des cycles oxiranes.

La création de cette zone d'interphase va aussi dépendre des conditions de réticulation. Bentadjine *et al.*<sup>41</sup> ont ainsi déterminé des conditions de réticulation optimales afin d'obtenir une zone d'interphase la plus grande possible, afin de pouvoir l'étudier. Bentadjine a ainsi laissé un long temps de pause avant de commencer à chauffer le système pour lancer la réticulation, puis a observé des paliers (2 heures à 60°C, 1 heure à 140°C et 6 heures à 190°C).

Quels que soient les mécanismes de diffusion ou de réaction avec les substrats, une réaction chimique entre le polymère et le durcisseur se produit au moment de la réticulation. Cette réaction peut s'accompagner d'une variation de volume du polymère, mais pas des substrats<sup>42</sup>.

### I.5.3 Mécanismes thermiques

Dans le cas des adhésifs thermodurcissables, une nouvelle notion intervient dans la définition de la zone d'interphase. L'assemblage vise à réunir des matériaux aux propriétés thermiques très différentes. Ainsi, les coefficients de dilatation des substrats métalliques peuvent être jusqu'à 10 fois inférieurs à ceux des polymères. La colle liée au substrat va donc se retrouver en traction après le cycle de réticulation et le retour à la température ambiante. La réticulation va donc engendrer la création de concentrations de contraintes près des interfaces métalliques<sup>43</sup>.

Cet effet est visible sur des éprouvettes où un film de colle a été déposé sur une feuille métallique. On obtient ainsi une bicouche, ou bilame (FIG. I.20). Après réticulation, quand l'éprouvette revient à la température ambiante, l'éprouvette ainsi élaborée se courbe<sup>44</sup>.

### I.5.4 Variation de propriétés mécaniques

La création d'une zone d'interphase aux propriétés chimiques et mécaniques différentes peut se traduire par des effets très importants sur la rigidité, la rupture<sup>45</sup>, ... La connaissance des propriétés de cette interphase sont donc nécessaire si les phénomènes physiques et le comportement mécanique du joint veulent être décrits avec précision. Les techniques de mesure directe sont assez limitées<sup>46</sup>. Il est donc souvent nécessaire de caractériser les propriétés d'une façon détournée.

L'interphase d'origine thermique a été mise en évidence par Hahn<sup>47</sup> à l'aide de fils en constantan, alliage de cuivre et de nickel, de diamètre égal à 0,025 mm, dont la résistance électrique est pratiquement indépendante de la température. Placés parallèlement aux substrats, dans toute l'épaisseur du joint, les mesures d'allongement des ces fils selon leur position ont montré une différence significative entre la zone d'interface et le cœur du joint (appelé "bulk").

La microscopie Brillouin a été utilisée<sup>48</sup> avec des systèmes verre / époxy / métal et un adhésif transparent. Les variations de mesure de vitesse permettent de remonter aux valeurs des modules locaux et aux épaisseurs des interphases selon les métaux choisis. Les interfaces se comportent différemment, mais seulement après réticulation (les vitesses sont uniformes avec un adhésif liquide).

<sup>40</sup>[JACK CHU et ROBERTSON, 1995]

<sup>41</sup>[BENTADJINE, 2000], [BENTADJINE *et al.*, 2000], [ROCHE *et al.*, 2002]

<sup>42</sup>[HAHN, 1984]

<sup>43</sup>[OCHI *et al.*, 1989]

<sup>44</sup>[WISNOM *et al.*, 2006], [YU *et al.*, 2006], [LOH *et al.*, 2005]

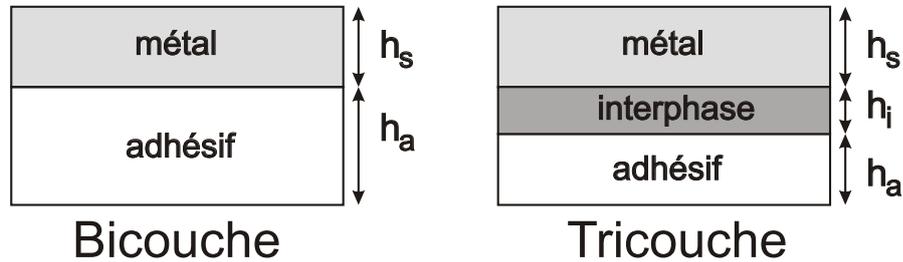
<sup>45</sup>[HONG *et al.*, 1992], [LEE, 1994]

<sup>46</sup>[SAFAVI-ARDEBILI et SINCLAIR, 1997]

<sup>47</sup>[HAHN, 1984]

<sup>48</sup>[KRÜGER *et al.*, 2004]

La mesure du rayon de courbure des éprouvettes "bicouches" décrites ci-dessus permet aussi de remonter à une valeur de module locale<sup>49</sup>. En choisissant une isotropie de contrainte (théorie des couches minces), il est possible d'écrire la contrainte interne,  $\sigma^{**}$ , en fonction des modules d'Young respectifs des matériaux, de leurs épaisseurs et du rayon de courbure de l'éprouvette "bicouche" (EQU. I.4).



**FIG. I.20** – Schéma d'un modèle de bicouche et de tricouche ([BOUCHET et al., 1999])

$$\sigma^{**} = -\frac{E_s h_s^2}{6 h_a R} * \frac{1}{\alpha \beta} * \left( 1 + \beta(4\alpha - 1) + \beta^2 \left[ \alpha^2(\beta - 1) + 4\alpha + \frac{1 - \alpha^2}{1 + \beta} \right] \right) \quad (\text{I.4})$$

avec  $\alpha = E_a/E_s$  et  $\beta = h_a/h_s$ , où  $h_s$  et  $h_a$  sont les épaisseurs du substrat et de l'adhésif respectivement,  $E_s$  et  $E_a$  les modules d'Young du substrat et de l'adhésif.  $R$  est le rayon de courbure du système. Le module dans l'adhésif est ici supposé uniforme (module du bulk). Pour tenir compte de la zone d'interphase, il est alors possible de rajouter une couche supplémentaire et de considérer un tricouche (FIG. I.20), avec une zone d'interphase dont le module est là aussi uniforme. L'épaisseur de l'interphase est supposée indépendante de l'épaisseur du joint. Ainsi, des mesures effectuées pour différentes épaisseurs de colle (=  $h_a + h_i$ ) peuvent permettre de remonter aux valeurs de  $h_i$  et de  $E_i$ .

### I.5.5 Bilan

Les zones d'interphase sont régulièrement observées. D'une manière générale, elles peuvent mesurer de quelques micromètres<sup>50</sup> à quelques dizaines de micromètres<sup>51</sup>. Les propriétés mécaniques s'avèrent dans certains cas très inférieures à celles du bulk<sup>52</sup>, mais elles peuvent aussi être augmentées<sup>53</sup> en cas de mécanisme chimique de formation conduisant à une réticulation plus complète.

Cette disparité de tailles, de propriétés mécaniques et physico-chimiques est au cœur même de la difficulté que représente l'étude des joints collés. Elle a pour conséquences que les propriétés d'un joint peuvent être très différentes des propriétés du polymère qui le constitue et que celles-ci ne peuvent ainsi pas être connues *a priori*.

<sup>49</sup>[BOUCHET et al., 1999], [LANGE et al., 1997]

<sup>50</sup>[KNOLLMANN, 1985]

<sup>51</sup>[POPINEAU, 2005], [BENTADJINE, 2000]

<sup>52</sup>[KNOLLMANN, 1985]

<sup>53</sup>[SAFAVI-ARDEBILI et SINCLAIR, 1997]



---

## Chapitre II

# Matériaux et Techniques

---

### Sommaire

---

<b>II.1</b>	<b>Matériaux utilisés . . . . .</b>	<b>28</b>
II.1.1	Adhésifs . . . . .	28
II.1.1.1	Le prépolymère . . . . .	28
II.1.1.2	Le durcisseur . . . . .	29
II.1.1.3	Réaction de réticulation . . . . .	29
II.1.1.4	Structure des résines époxydes . . . . .	30
II.1.2	Les charges minérales . . . . .	30
II.1.2.1	Le talc . . . . .	31
II.1.2.2	La Wollastonite . . . . .	32
II.1.2.3	Propriétés mécaniques des adhésifs . . . . .	32
II.1.3	Les substrats . . . . .	32
II.1.3.1	Alliage d'aluminium . . . . .	33
II.1.3.2	Acier . . . . .	33
<b>II.2</b>	<b>Mise en œuvre . . . . .</b>	<b>33</b>
II.2.1	Étude préliminaire et traitement de surface . . . . .	33
II.2.2	Application et réticulation . . . . .	34
II.2.2.1	Éprouvettes massiques . . . . .	34
II.2.2.2	Assemblages . . . . .	34
II.2.2.3	Réticulation . . . . .	35
<b>II.3</b>	<b>Caractérisation de la colle massique . . . . .</b>	<b>35</b>
II.3.1	Analyse physico-chimique . . . . .	35
II.3.1.1	Analyse Enthalpique Différentielle (DSC) . . . . .	35
II.3.1.2	Spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) . . . . .	36
II.3.1.3	Analyse RX de surface (Microanalyse X) . . . . .	36
II.3.2	Analyse thermo-mécanique . . . . .	36
II.3.2.1	DMTA (Dynamical Mechanical Thermo Analysis) . . . . .	36
II.3.2.2	Pendule de torsion . . . . .	37
II.3.2.3	Dilatométrie . . . . .	37
II.3.3	Analyse mécanique . . . . .	38
II.3.3.1	Traction simple . . . . .	38
II.3.3.2	Fluage / recouvrance . . . . .	38
II.3.3.3	Charge / décharge . . . . .	38
<b>II.4</b>	<b>Caractérisation des assemblages collés . . . . .</b>	<b>38</b>

II.4.1	Mouillage . . . . .	38
	II.4.1.1 Mouillage à un liquide . . . . .	39
	II.4.1.2 Mouillage à deux liquides . . . . .	40
	II.4.1.3 Travail d'adhésion . . . . .	40
II.4.2	Essais mécaniques . . . . .	40
	II.4.2.1 Torsion . . . . .	40
	II.4.2.2 Arcan . . . . .	43
	II.4.2.3 Traction et cisaillement in situ au MEB . . . . .	46
II.4.3	Méthodes dynamiques . . . . .	46
	II.4.3.1 Méthodes vibratoires . . . . .	47
	II.4.3.2 Méthodes ultrasonores . . . . .	47

## II.1 Matériaux utilisés

Les matériaux utilisés ont été fournis par des spécialistes (DOW AUTOMOTIVE pour la colle, ARCELOR pour la nuance d'acier et BREA pour l'alliage d'aluminium). Ils ont considéré de part leur expérience que ces matériaux étaient de bons choix pour l'application industrielle envisagée. Les travaux effectués au Centre des Matériaux ont pu permettre de réorienter les choix de ces matériaux.

### II.1.1 Adhésifs

L'adhésif fourni par DOW AUTOMOTIVE fait partie de la gamme BETAMATE<sup>TM</sup>. Sa fiche technique précise qu'il s'agit d'une résine époxyde de type DGEBA, produit de réaction du bisphénol A et de l'épichlorohydrine (fraction massique de ce prépolymère inférieure à 50%), de masse moléculaire moyenne inférieure ou égale à 700 g/mol. Il y est aussi précisé que du talc a été rajouté à la formulation (fraction massique de cette charge minérale inférieure à 10%). Des analyses menées au laboratoire ont permis de déterminer plus précisément sa composition (chapitre III).

Les résines époxydes résultent de la réticulation d'un polymère époxyde (ou prépolymère) et d'un durcisseur (ou agent de réticulation). Le réseau tridimensionnel obtenu est stable, infusible et est thermodurcissable. A l'heure actuelle, leurs applications industrielles conduisent à des formulations complexes. Un même système peut contenir plusieurs pré-polymères, additifs et accélérateurs.

L'adhésif de base utilisé est un adhésif époxyde monocomposant. De couleur verte, il est constitué de diglicidyl éther de bisphénol A (DGEBA) et d'un agent de réticulation, le dicyandiamide (DDA). À la formulation commerciale de cet adhésif, désigné par la suite comme l'adhésif  $\beta$ , ou noté "C", ont été ajoutées des charges de types minérales, de la wollastonite et du talc. Un parfum, du limonène, est ajouté à la formulation pour donner à l'adhésif une légère odeur citronnée.

DOW AUTOMOTIVE a pour les besoins de l'étude formulé un adhésif identique, sans y ajouter les charges minérales. Cet adhésif non chargé est noté "NC" ou  $\beta_{NC}$ .

#### II.1.1.1 Le prépolymère

Le DGEBA est le prépolymère le plus couramment utilisé pour les résines époxydes. Il est obtenu par polycondensation du bisphénol A (A comme Acétone) avec l'épichloridrine en présence de soude <sup>1</sup> (FIG. II.1).

Selon la valeur moyenne de l'indice de polymérisation  $n$ , fonction du rapport molaire entre l'épichloridrine et le bisphénol A, la résine sera liquide ( $0 < n < 1$ ), très visqueuse ( $1 < n < 1,5$ ), voir solide ( $n > 1,5$ ). Cette résine présente deux sites réactifs qui sont le groupement époxyde, ainsi que le groupement hydroxyle -OH qui initie la réaction avec les durcisseurs de type anhydrides. La masse moléculaire moyenne du DGEBA fournie par DOW AUTOMOTIVE est inférieure à 700 g/mol, ce qui signifie que  $n < 1,26$ .

<sup>1</sup>[BARDONNET, 1992]

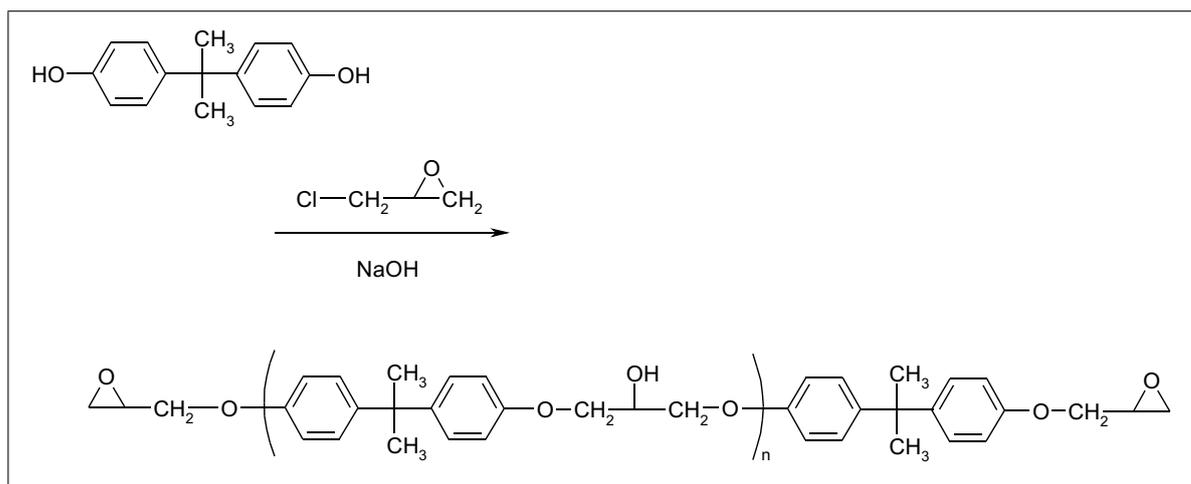


FIG. II.1 – Synthèse de la résine DGEBA ([BARDONNET, 1992])

### II.1.1.2 Le durcisseur

Le DDA, présent dans l'adhésif, est le durcisseur le plus couramment utilisé. Le dicyandiamide (DDA ou dicy), encore nommé cyanguanidine a une fonctionnalité égale à 4. Il nécessite des températures de réticulation d'environ 150°C. Sa structure chimique peut être représentée par la formule développée de la figure II.2. Les deux formes sont en équilibre de conjugaison ce qui confère au dicyandiamide une grande stabilité.

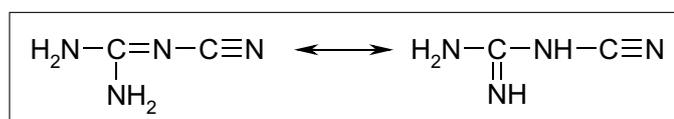


FIG. II.2 – Le Dicyandiamide

Le choix d'un durcisseur est un compromis entre plusieurs caractéristiques :

- viscosité du mélange réactif
- durée de vie en pot du mélange avec le prépolymère
- réactivité du système lors de la mise en œuvre
- propriétés finales :  $T_G$ , module, prise d'eau, ...

### II.1.1.3 Réaction de réticulation

Schématiquement, les mécanismes réactionnels d'addition résultent de la combinaison d'une amine primaire avec un époxyde (FIG. II.3). L'amine primaire réagit tout d'abord avec un des groupes époxydes (A). L'amine secondaire formée peut à son tour réagir avec un groupement époxyde (B). L'amine primaire étant plus réactive que l'amine secondaire, la réaction A s'effectue de manière plus rapide que la réaction B. Les groupements notés  $R$  et  $R'$  portant eux mêmes des groupes époxydes et une amine primaire respectivement (FIG. II.1 et FIG. II.2), la réaction de réticulation va conduire à la formation du réseau tridimensionnel dense.

Une réaction parasite d'éthérification peut aussi se produire par ouverture d'un cycle époxyde par un groupement alcool (FIG. II.4). Cependant cette réaction (C) est bien moins favorable que les deux précédentes sans l'ajout d'un catalyseur.

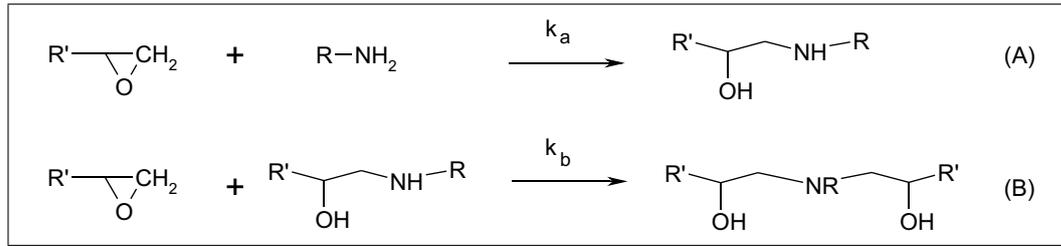


FIG. II.3 – Mécanisme de réticulation époxy/amine

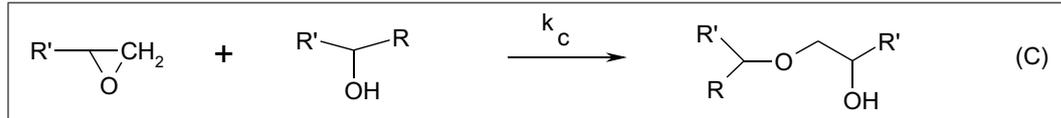


FIG. II.4 – Réaction d'éthérification

#### II.1.1.4 Structure des résines époxydes

La formation du réseau époxyde va varier selon les conditions expérimentales : quantité de durcisseur, d'additifs, conditions de cuisson, ... Par conséquent, la distribution de la densité de réticulation est susceptible d'être hétérogène.

Cette variation de réticulation selon les conditions expérimentales va influencer directement sur l'ensemble des propriétés physico-chimiques de la matrice durcie. Ainsi, la température de transition vitreuse  $T_G$ , le module d'Young, la ténacité, la densité entre noeuds de réticulation, la sensibilité à l'humidité, seront tous des facteurs qui dépendront non seulement de la formulation mais aussi des conditions de cuisson.

### II.1.2 Les charges minérales

Les deux principales charges minérales présentes dans la formulation finale de l'adhésif  $\beta$  sont la Wollastonite et le talc. Elles sont présentes à 18% en masse pour la wollastonite et 5% en masse pour le talc (sources DOW AUTOMOTIVE).

Ce sont des silicates : ils contiennent donc du silicium, de l'oxygène et un autre métal (avec ou sans oxygène). Le motif de base formant les silicates est  $\text{SiO}_4$  qui se dispose en tétraèdre très stable (FIG. II.5). La silice peut être combinée avec des oxydes métalliques tels que  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

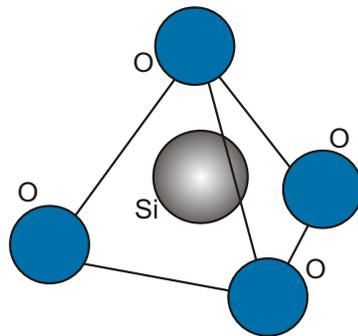


FIG. II.5 – Motif de base d'un silicate

Ces charges ont des masses volumiques et des coefficients de dilatation du même ordre<sup>2</sup> :

<sup>2</sup>[NAUDIN et CLOZZA, 1987]

- masse volumique Wollastonite :  $M_V = 2900 \text{ kg/m}^3$
- masse volumique talc :  $M_V = 2700 \text{ kg/m}^3$
- coefficient linéique de dilatation thermique :  $\lambda \approx 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

Inclus dans la formulation de la colle, les charges minérales vont forcément jouer un rôle sur les phénomènes mécaniques. Selon leur structure, leur adhérence à la matrice polymère, elle pourront limiter, ralentir la fissuration (si l'adhérence est parfaite) ou bien accroître le nombre de défauts présents dans la matrice<sup>3</sup>.

### II.1.2.1 Le talc

Le talc fait partie de la famille des phyllosilicates, c'est-à-dire des silicates lamellaires. Dans le cas du talc, trois oxygènes de chaque tétraèdre  $SiO_4$  sont partagés avec le métal, Mg (FIG. II.6). Il en résulte une structure en feuillets<sup>4</sup>, qui sont fortement polarisés, c'est-à-dire qu'ils possèdent des charges négatives sur l'une des faces, et positives sur l'autre. Les forces de van der Waals assurent la cohésion entre les couches. Les feuillets peuvent glisser les uns sur les autres bien que la structure des feuillets reste intacte. Les talcs sont utilisés pour améliorer l'isolation thermique et la résistance à l'eau, ainsi que pour faciliter l'opération de moulage.

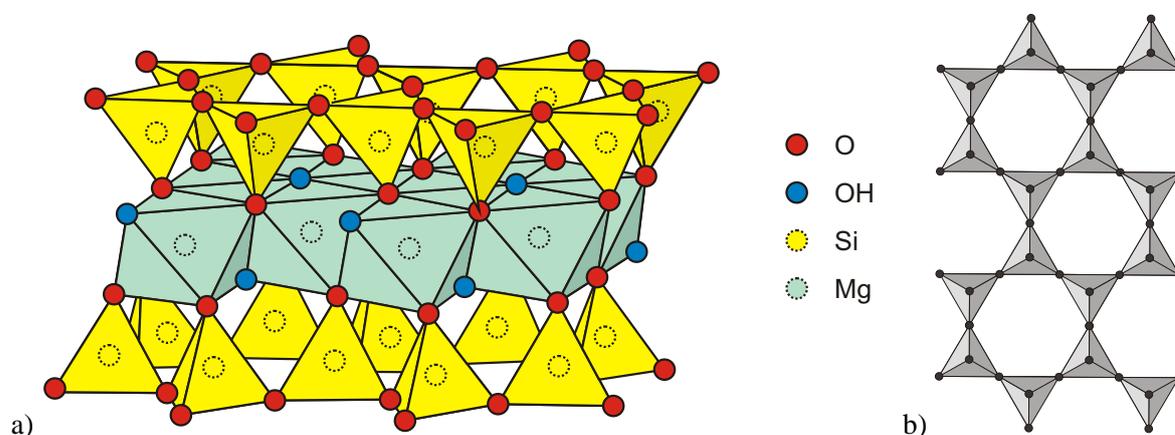


FIG. II.6 – Structure cristalline des charges de talc

Les images de la figure II.7 sont des clichés pris au microscope électronique à balayage qui montrent un aperçu de cette structure. Les feuillets se séparent les uns des autres très facilement.

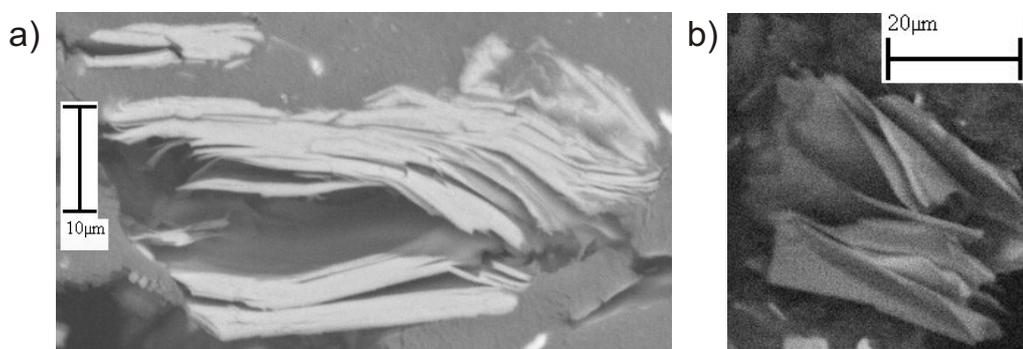


FIG. II.7 – Structure en feuillet des charges de talc (image MEB)

<sup>3</sup>[HALIOUI et LIEURADE, 1991]

<sup>4</sup>[MALANDRINI et al., 1997]

### II.1.2.2 La Wollastonite

La Wollastonite, du nom du minéralogiste Wollaston, fait partie de la famille des inosilicates, du groupe des pyroxénoïdes. Dans le cas de la Wollastonite, les tétraèdres de silice sont reliés par un atome de calcium en coordination octaédrique (FIG. II.8). Cette succession de tétraèdres de silice inversés conduit à une structure aciculaire<sup>5</sup>, c'est-à-dire en forme d'aiguilles (FIG. II.9). Elle a ainsi une très bonne résistance au cisaillement et une dureté élevée (4.5-5 Mohs)<sup>6</sup>.

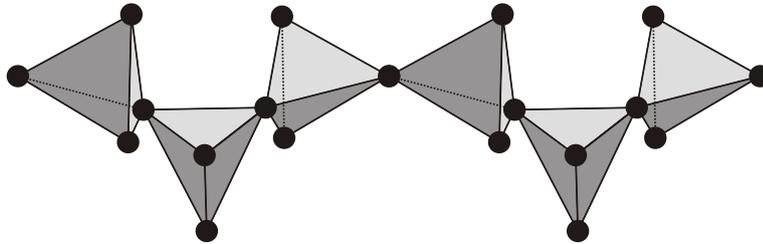


FIG. II.8 – Structures cristallographiques de la wollastonite

Elle est généralement utilisée dans les résines époxydes pour assurer une bonne stabilité dimensionnelle ainsi que l'isolation thermique et électrique. Elle permet aussi un contrôle du retrait au moulage.



FIG. II.9 – Structure aciculaires de la wollastonite

### II.1.2.3 Propriétés mécaniques des adhésifs

Les différents essais réalisés au chapitre III ont permis de déterminer les propriétés mécaniques de l'adhésif réticulé (TAB. III.8). Les résultats obtenus sont assez classiques pour des adhésifs époxydes. Le module d'Young obtenu à 25°C, de l'ordre de 2500 MPa, est environ 30 fois inférieur à celui de nuances d'aluminium ( $\approx 70$  GPa) et environ 80 fois inférieur à celui des aciers ( $\approx 200$  GPa).

### II.1.3 Les substrats

Les joints sont élaborés entre deux substrats métalliques, un alliage d'aluminium ou de l'acier, dont les compositions chimiques respectives sont présentées ci-dessous (TAB. II.1, II.2, II.3). Les épaisseurs des joints peuvent varier entre 100  $\mu$ m et 2 mm.

<sup>5</sup>[HADAL et al., 2004]

<sup>6</sup>[NAUDIN et CLOZZA, 1987]

### II.1.3.1 Alliage d'aluminium

L'aluminium choisi pour cette étude est un alliage de la série 6000. Il s'agit du 6060T6 (AlSi7Mg) est fourni par la fonderie BREA. Le module a été calculé à l'aide d'un essai de traction simple :

$$E_{aluminium} = 69 \text{ GPa}$$

Éléments Chimiques	Si %	Fe %	Cu %	Mn %	Mg %	Ti %	Zn %
	6.5-7.5	0.19	0.05	0.1	0.25-0.45	0.08-0.25	0.07

**TAB. II.1** – Composition chimique de l'aluminium AlSi7Mg

Pour des raisons d'approvisionnement au début de l'étude, les premiers essais ont été effectués sur une autre nuance d'aluminium couramment utilisée, l'AU4G, de la série 2000<sup>7</sup>.

Éléments Chimiques	Si %	Fe %	Cu %	Mn %	Mg %	Cr %	Zn %
	0.2-0.8	< 0.7	3.5-4.5	0.4-1	0.4-1	0.1	0.25

**TAB. II.2** – Composition chimique de l'aluminium AU4G

### II.1.3.2 Acier

L'acier est fournis par ARCELOR. Il s'agit de l'acier XC 10-00 dont la composition est présentée sur le tableau Tab. II.3. Le module a été calculé de la même manière que pour l'aluminium :

$$E_{acier} = 191 \text{ GPa}$$

Éléments Chimiques	C %	Mn %	Si %	P %	S %	Cr %	Ni %	Mo %
	0.1	0.5	0.24	0.014	0.02	0.11	0.1	0.02
Éléments Chimiques	Cu %	Sn %	As %	Al %	Ti %	V %	Nb %	
	0.33	0.017	0.013	0.012	0.012	0.001	0.001	

**TAB. II.3** – Composition chimique de l'acier XC 10-00

## II.2 Mise en œuvre

### II.2.1 Étude préliminaire et traitement de surface

Des essais préliminaires ont été effectués dans un premier temps afin de déterminer quels traitements de surface étaient requis pour l'adhésif et les substrats considérés. L'objectif était en particulier de déterminer quelle était la sensibilité de la nuance d'aluminium choisie aux atmosphères salines. Les collages sur certains aluminium peuvent en effet s'avérer particulièrement sensibles à ce type d'atmosphères. Minford<sup>8</sup> a montré que certains traitements de surface peuvent apparaître comme très efficaces et performants en atmosphère humide

<sup>7</sup>[DEVELAY, 1992]

<sup>8</sup>[MINFORD, 1982]

et pourtant conduire à des ruptures catastrophiques en atmosphère saline (décrochage chimique par exemple). Ce phénomène est particulièrement exacerbé sur les nuances d'aluminium dont la résistance à la corrosion est faible.

Des éprouvettes de traction-cisaillement (ISO) ont donc été élaborées et testées au laboratoire de dimensionnement des matériaux (DIMAT) de RENAULT. Ces essais sont comparatifs et les tenues des différents assemblages sont évaluées avant et après vieillissement. Les essais de vieillissement sont là aussi des essais internes à RENAULT (ANNEXE B). Les principes de ces tests sont résumés dans le tableau II.4.

Test	Principe
H0	Éprouvette de référence (non vieillie)
H7	Vieillissement à 70°C et 100% d'humidité relative pendant 7 jours
H14	Vieillissement à 70°C et 100% d'humidité relative pendant 14 jours
ECC1	Vieillissement à 35°C et 100% d'humidité relative (cf. page 226)

**TAB. II.4** – Tests de vieillissement comparatifs utilisés par RENAULT (ANNEXE B)

Les résultats ont montré que même si en vieillissement, l'émérissage (ponçage sur papier de verre) se comporte moins bien que les traitements chimiques (Anodisation non-colmatée, Alodine 2040), les pertes de performance restent limitées. Pour une raison économique évidente, ainsi que pour des questions de faisabilité au laboratoire et de rapidité de mise en œuvre, il a donc été décidé qu'un simple émérissage de la surface des substrats serait suffisant.

## II.2.2 Application et réticulation

Les tubes de colle sont conservés à 4°C au réfrigérateur. Avant l'élaboration des éprouvettes, ces tubes sont sortis et placés pendant quelques minutes dans une étuve à 70°C afin de réduire la viscosité de la colle (FIG. III.7 page 59), de faciliter la mise en œuvre et de minimiser la formation de bulle d'air.

### II.2.2.1 Éprouvettes massiques

De la colle est déposée sur un substrat anti-adhésif (PTFE). Une presse vient étaler cette colle pour former de grandes plaques qui seront mises dans des fours pour la phase de réticulation.

Les éprouvettes dites "massiques" sont de petites plaques de colle, d'épaisseur comprise entre 1 et 2 millimètres, de largeur comprise entre 6 et 10 mm, et de longueur comprise entre 30 et 50 mm, qui sont découpées dans ces grandes plaques réticulées. Ces éprouvettes sont utilisées pour les mesures de vieillissement (page 95), ainsi que pour les essais de DMTA (page 60) ou Pendule de Torsion (page 61).

DOW AUTOMOTIVE a aussi fourni des éprouvettes haltères (NF EN ISO 527), découpées à l'emporte pièce dans les grandes plaques tout juste sorties des fours.

### II.2.2.2 Assemblages

Les substrats métalliques sont poncés au papier de verre, puis passés aux ultrasons et finalement dégraissés à l'acétone et séchés à l'air ambiant. Pour certains échantillons, l'émérissage a été remplacé par un sablage (co-rindon blanc  $Al_2O_3$  de 300  $\mu m$ ) afin de voir si ce traitement de surface apporte quelque chose supplémentaire en comparaison à l'émérissage (rugosités finales différentes).

La colle est déposée sur les deux substrats, et étalée à l'aide d'une lame de rasoir de manière à bien recouvrir toute la surface. Les deux substrats sont alors placés dans des montages spécifiques pour un alignement optimal. Ils sont mis en contact, des cales en acier (cliquant) assurent l'épaisseur du joint voulue. Un bourrelet de colle se forme. Il est retiré à l'aide d'une lame de rasoir quand il est accessible. Les montages sont placés dans des fours pour la phase de réticulation.

### II.2.2.3 Réticulation

Les adhésifs monocomposants sont relativement stables à la température ambiante, c'est-à-dire que le prépolymère et le durcisseur ne réagissent pratiquement pas (ou très lentement) à la température ambiante. La colle, liquide et très visqueuse à sa sortie des tubes, doit donc être chauffée pour durcir. C'est la phase de réticulation. Le cycle de chauffe utilisé est le suivant :

- rampe de température (10°C/min) jusqu'à 180°C,
- palier à 180°C de 60 minutes,
- retour à la température ambiante

C'est le cycle recommandé par DOW AUTOMOTIVE et utilisé par RENAULT. Pour les applications industrielles, les constructeurs automobiles ne peuvent pas toujours se permettre d'introduire dans les chaînes de montage un cycle supplémentaire pour la réticulation de la colle. Ils profitent donc de la cuisson des peintures pour faire réticuler en même temps les colles. Cela suppose donc que la colle reste à l'état liquide sur toute la chaîne de montage, puisque cette étape arrive en bout de chaîne de fabrication. Elle doit en particulier pouvoir rester en place lorsque le véhicule est immergé dans les bains de cataphorèse pour la dépose de la peinture. C'est pour cela que les formulations des adhésifs doivent être suffisamment visqueuses.

Après le cycle de réticulation, les échantillons sont sortis des fours. Quand des bourrelets de colle sont encore présents, ils sont retirés par ponçage au papier de verre, afin que les mesures effectuées par la suite ne soient pas perturbées par des effets géométriques. Les échantillons sont conservés dans des dessiccateurs jusqu'à leur utilisation, pour les protéger de l'humidité.

Il faut noter que l'adhésif peut se décomposer à température élevée. Il ne faut en aucun cas le soumettre à des températures supérieures à 250°C.

## II.3 Caractérisation de la colle massique

Différents essais, destructifs et non destructifs, ont été menés sur l'adhésif massique afin de comprendre sa structure et ses caractéristiques mécaniques. Les analyses ont en général été effectuées au moins en duplicata pour vérifier la bonne reproductibilité. Quand les écarts entre les essais étaient trop importants, de nouveaux tests ont été effectués.

### II.3.1 Analyse physico-chimique

Différentes techniques ont été utilisées pour caractériser l'état de la colle (réticulée ou non). Ces essais ont par la suite été repris dans les mêmes conditions pour des échantillons vieillis afin de quantifier les effets de la diffusion de l'eau dans le polymère (CHAP. V).

#### II.3.1.1 Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)

Cette technique<sup>9</sup> repose sur la mesure des variations de l'énergie thermique fournie à l'échantillon à analyser, par rapport à celle apportée à un corps inerte appelé témoin, pour imposer un programme de température contrôlé. En pratique, un échantillon est déposé dans un creuset en aluminium, et un creuset vide sert de référence. Il est nécessaire que les masses à analyser soient relativement faibles. Les deux creusets sont soumis à une montée en température. Les transitions chimiques qui vont se produire au sein du polymère (transition vitreuse, cristallisation, fusion, ...) se traduisent par un dégagement de chaleur (réaction exothermique) ou un refroidissement (réaction endothermique). L'appareil mesure alors le gradient de puissance électrique nécessaire pour maintenir l'échantillon et le témoin à une température identique.

<sup>9</sup>[EYRAUD et ACCARY, 1992], [TEYSSÈDRE et LACABANNE, 1997]

L'appareil utilisé est une DSC 92 commercialisée par la société SETARAM. Des échantillons d'environ 40 mg sont placés dans les creusets en aluminium sertis de 120  $\mu\text{L}$ . Une rampe linéaire de chauffage est effectuée, de 20 à 200°C, à une vitesse de 5°C par minute.

### II.3.1.2 Spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Une molécule illuminée par des radiations dans l'infrarouge peut absorber certaines d'entre elles à des longueurs d'onde qui correspondent aux fréquences de vibration des groupements chimiques la constituant. La mesure de l'intensité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde conduit à un spectre caractéristique du produit étudié.

Cette technique est utilisée pour tenter de déterminer la composition chimique de l'adhésif, avant et après réticulation, et pour voir les premiers effets du vieillissement hygrothermique au sein de la matrice. L'appareil est un spectromètre AVATAR 360 de NICOLET, utilisé en transmission ou en mode HATR (Horizontal Alternative Total Reflectance). Pour l'adhésif non réticulé, un simple dépôt sur le cristal suffit. Pour les échantillons durcis, il est nécessaire de faire une pastille en mélangeant le matériau réduit en poudre à du KBr anhydre.

### II.3.1.3 Analyse RX de surface (Microanalyse X)

C'est un dispositif couplé à un microscope électronique à balayage. Les rayons X sont des radiations électromagnétiques. L'énergie des photons X émis dans le MEB est comprise entre 0.5 et 30 KeV. Le faisceau d'électrons du microscope est capable d'éjecter des électrons des différentes couches électroniques des atomes constituant le matériau observé. Lorsqu'un électron est éjecté, il est remplacé par un électron d'une couche supérieure. Un photon d'énergie égale à la différence d'énergie entre les deux couches est émis. Il en résulte une émission en cascade jusqu'au remplacement des électrons des dernières couches. Si le faisceau est capable d'éjecter des électrons de la couche la plus profonde il y aura donc émission de toutes les raies caractéristiques de l'atome : c'est le spectre de raies. Le rayonnement caractéristique d'un atome est constitué par des raies qui portent le nom de la couche sur laquelle l'électron arrive. Dans l'ordre du plus énergétique vers le moins énergétique on trouve les raies K, L, M, ... qui sont affectées d'une lettre grecque, et d'un chiffre pour indiquer de quelle couche et sous couche l'électron provient. Plus le noyau de l'atome est lourd (Z élevé) plus les énergies des photons seront importantes. Le microscope possède un détecteur de rayons X qui permet de récolter les photons produits par le faisceau d'électron primaire. La zone analysée sera donc celle qui est parcourue par le faisceau. Si l'on est en mode balayage (formation d'une image) alors l'analyse sera celle de toute la surface de l'image. Il est possible de stopper le balayage et donc d'analyser en un point de l'image de son choix. Le détecteur est capable de déterminer l'énergie des photons qu'il reçoit. Il va donc être possible de tracer un histogramme avec en abscisse les énergies des photons et en ordonnée le nombre de photons reçus. Les éléments en quantité inférieure à environ 0.2% en masse ne pourront pas être détectés, pas plus que les éléments légers (H, Li, Be).

Nous avons dosé sous vide primaire l'aluminium (Al), l'oxygène (O), le silicium (Si), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le magnésium (Mg) et le calcium (Ca). Les analyses ont été réalisées au moyen d'un spectromètre CAMECA SX50. Les échantillons ont été métallisés par un dépôt de carbone d'environ 20 nm afin d'évacuer les charges électroniques en surface. La tension accélératrice utilisée est de 20 kV. Des grossissements variables ont été utilisés selon la précision souhaitée : de x200 à x2000.

## II.3.2 Analyse thermo-mécanique

### II.3.2.1 DMTA (Dynamical Mechanical Thermo Analysis)

Si un matériau viscoélastique est soumis à une sollicitation périodique sinusoïdale,  $\epsilon^*$ , la proportionnalité entre la contrainte et la déformation n'est plus valable (EQU. II.1). La contrainte nécessaire pour créer la déformation est également sinusoïdale, mais déphasée de  $\delta$  par rapport à la déformation :

$$\begin{cases} \epsilon^* = \epsilon_0 e^{i(\omega t)} \\ \sigma^* = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

La sollicitation pour la DMTA est de la traction-compression. Le module d'élasticité complexe se met sous la forme :

$$E^* = \frac{\sigma^*}{\epsilon^*} = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \cos(\delta) + i \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin(\delta) = E' + iE'' \quad (\text{II.2})$$

$E'$  est le module de conservation, qui caractérise l'énergie emmagasinée sous forme élastique, et donc restituable.  $E''$  est le module de perte, qui caractérise l'énergie dissipée par frottements internes dus au caractère visqueux du matériau.  $E^*$  est le module d'Young complexe. Le module d'Young utile est en fait la norme de  $E^*$  (EQU. II.3).  $\tan(\delta) = E''/E'$  est appelé facteur de perte. Il caractérise l'amortissement au sein du matériau. 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 dissiper le maximum d'énergie.

$$E = \|E^*\| = \sqrt{E'^2 + E''^2} \quad (\text{II.3})$$

Un balayage en température associé à ce type d'analyse permet une mise en évidence des changements d'état du matériau. Il donne accès aussi à l'évolution du module d'Young en fonction de la température. L'appareil utilisé est une DMTA Viscoanalyser VA 4000 de METRAVIB permettant des sollicitation en fréquence de  $10^{-3}$  à 1000 Hz. Les échantillons sont des échantillons de colle massique (cf. page 34). La fréquence d'analyse est de 5 Hz avec une rampe de température de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  allant de 20 à  $200^\circ\text{C}$ .

Une autre manière de travailler est d'analyser le comportement isotherme du matériau, en appliquant le principe d'équivalence temps / température énoncé par Williams-Landel-Ferry<sup>10</sup>. L'équation WLF correspond à l'application d'une équivalence temps / température au comportement de la zone de transition vitreuse des polymères amorphes. Elle nécessite la réalisation d'essais en température et en fréquence, et permet d'établir des courbes maîtresses. Ces courbes sont tracées en déterminant un facteur de glissement  $a_T$  autour de la  $T_G$  (EQU. II.4).

$$\log(a_{T/T_0}) = \log\left(\frac{f_0}{f}\right) = \frac{-C_1^0(T - T_0)}{C_2^0 + (T - T_0)} \quad (\text{II.4})$$

avec  $T_0$  la température de référence,  $C_1^0$  et  $C_2^0$  constantes dépendant de la nature du polymère et de la température de référence.

### II.3.2.2 Pendule de torsion

Cette technique est similaire à celle de la DMTA. Le mode de sollicitation dynamique, est ici en cisaillement, quand celui de la DMTA était en traction / compression. La gamme de fréquence permet des sollicitations de  $10^{-5}$  à 4 Hz. L'appareil utilisé est un pendule oscillant très basse fréquence, micromécanalyseur de METRAVIB. La fréquence d'analyse est de 1 Hz avec une rampe de température de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  allant de  $-100$  à  $200^\circ\text{C}$ . Le pendule permet une plus grande précision de mesure que la DMTA. Cependant, son utilisation est un peu plus délicate et moins rapide.

### II.3.2.3 Dilatométrie

La dilatométrie est une technique qui permet de mesurer les coefficients de dilatation des matériaux. L'appareil utilisé est fabriqué par la société ADAMEL LHOMARGY. L'échantillon, dont la longueur ne doit pas excéder 50 mm, est placé sur un support dans un four. Il est en butté d'un coté. De l'autre, il est maintenu par une tige qui va enregistrer le déplacement avec l'échauffement. Un thermocouple placé juste sous le matériau permet une mesure locale de la température plus précise. Le four est chauffé lentement, à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ , de manière à ce que la température soit la plus homogène possible.

<sup>10</sup>[WILLIAMS et al., 1955]

### II.3.3 Analyse mécanique

Les essais mécaniques sur les éprouvettes haltères ont été réalisés dans une pièce à température contrôlée (23°C). Au minimum quatre essais pour chaque condition ont été effectués pour vérifier la bonne reproductibilité.

#### II.3.3.1 Traction simple

Les éprouvettes haltères ont été testées en traction à vitesse de déformation (de  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  à  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) ou vitesse de contrainte imposées (0.1 MPa/s). Les têtes des éprouvettes sont prises dans des mors comportant un alésage adapté afin d'éviter une concentration de contrainte dans cette zone lors du serrage, qui entraînerait une rupture prématurée. L'enregistrement de la charge est effectué à l'aide d'une cellule de  $500 \text{ N} \pm 0.5 \text{ N}$ . Deux machines de traction ont été utilisées : une INSTRON (asservissement mécanique) et une JACOTTET (asservissement hydraulique). Les mesures de déplacement se font à l'aide d'un extensomètre développé au laboratoire.

#### II.3.3.2 Fluage / recouvrance

L'expérience de fluage consiste à appliquer une contrainte constante au matériau et à suivre l'évolution de la déformation en fonction du temps. L'expérience de fluage peut être suivie d'une expérience de recouvrance au cours de laquelle on suit l'évolution de la déformation après suppression de la contrainte initiale.

#### II.3.3.3 Charge / décharge

Des essais similaires aux essais de traction simple ont été effectués en charge-décharge. L'éprouvette est soumise à une traction jusqu'à un certain niveau de charge, correspondant à la contrainte souhaitée, puis le niveau de charge revient à zéro. La mesure de la déformation au cours de ces deux phases est utilisée pour déterminer la loi de comportement du matériau.

## II.4 Caractérisation des assemblages collés

Après plusieurs décennies d'utilisation des colles structurales, il ne fait aucun doute que l'obtention des caractéristiques mécaniques des adhésifs est indispensable au bon dimensionnement des assemblages collés. Les tests empiriques des premiers utilisateurs ont peu à peu laissé la place à de véritables méthodes de caractérisation. Actuellement, il est généralement possible d'obtenir auprès des fournisseurs des informations sur la "résistance" de l'adhésif selon des normes internationales (ISO). Cependant, les caractéristiques obtenues par ces méthodes ne conduisent bien souvent qu'à des essais comparatifs et en aucun cas, elles ne permettent de réaliser des calculs de dimensionnement. En effet, les principales méthodes de caractérisation normalisées proposent des essais pour lesquels les caractéristiques mécaniques obtenues dépendent des conditions de réalisation. L'exemple du joint collé à simple recouvrement est particulièrement démonstratif. De nombreuses études<sup>11</sup> ont montré que la géométrie de l'éprouvette joue un rôle important et complexe sur le comportement mécanique de l'assemblage. Dans ce contexte, il n'est pas possible de dégager des propriétés mécaniques intrinsèques de l'adhésif.

### II.4.1 Mouillage

Les essais de mouillage permettent de remonter aux énergies libres de surface. Lorsque qu'une goutte est déposée sur une surface, elle fait un angle  $\theta$  avec celle-ci. Plus cet angle est faible, plus le mouillage est bon, c'est-à-dire que l'affinité entre le liquide et la surface est élevée. Au contraire, plus cet angle est important, moins le mouillage est bon. Les substrats étudiés sont l'adhésif non chargé, l'aluminium et l'acier. Ces trois solides ont été polis progressivement jusqu'au  $1 \mu\text{m}$ , de manière à ce que les mesures angulaires ne soient pas gênées par les rugosités.

<sup>11</sup>[WESTMANN, 1975], [ADAMS et HARRIS, 1987]

### II.4.1.1 Mouillage à un liquide

Une goutte est déposée sur la surface à étudier. La phase vapeur (FIG. I.10) est de l'air. L'équation de Young est rappelée ci-dessous (EQU. II.5). Les liquides sont connus et l'objectif est de déterminer l'angle de contact, pour pouvoir ensuite remonter aux énergies libres des surfaces à étudier.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos(\theta) \quad (\text{II.5})$$

Fowkes<sup>12</sup> émit l'hypothèse que les interactions ne peuvent s'établir entre deux phases en contact que lorsqu'elles sont de même nature. Suivant ce principe, la partie non polaire, c'est-à-dire purement dispersive, de la première phase peut agir uniquement avec la partie non polaire de la seconde phase. Il est alors possible de décomposer chaque  $\gamma_x$  en une somme des contributions non dispersives (polaires, liaisons hydrogène) et dispersives (EQU. II.6). Chaque  $\gamma_{xy}$  peut alors s'écrire comme une somme des contributions de chaque  $\gamma_x$  et  $\gamma_y$  auquel il faut retrancher un terme lié aux interactions polaires et dispersives :

$$\begin{cases} \gamma_x = \gamma_x^{ND} + \gamma_x^D \\ \gamma_{xy} = \gamma_x + \gamma_y - I_{xy}^{ND} - I_{xy}^D \end{cases} \quad (\text{II.6})$$

où  $I_{xy}^{ND}$  et  $I_{xy}^D$  sont les parties dues aux interactions non dispersives (polaires, liaisons hydrogène) et dispersives. La partie dispersive peut s'écrire comme moyenne géométrique des énergies d'interaction dispersives de chaque espèce. De manière très simplifiée, certains auteurs<sup>13</sup> ont proposé une écriture similaire de la partie non dispersive (EQU. II.7). La plupart du temps, seules les contributions polaires sont considérées. Ainsi, les liquides les plus utilisés pour le mouillage ont des énergies libres de surface connues (TAB. II.5)<sup>14</sup>.

$$\begin{cases} I_{xy}^D = 2\sqrt{\gamma_x^D \gamma_y^D} \\ I_{xy}^P = 2\sqrt{\gamma_x^P \gamma_y^P} \end{cases} \quad (\text{II.7})$$

Liquide	$\gamma^D$	$\gamma^P$	$\gamma^{tot}$
Eau	21,8	51	72,8
$\alpha$ -bromonaphtalène	44	0	44
Octane	21,3	0	21,3
Formamide	39	19	58
Diiodométhane	48,5	2,3	50,8
n-hexadécane	37	26,4	63,4

**TAB. II.5** – Énergies libres de surface de certains liquides (mJ/m<sup>2</sup>)

A partir des équations II.5, II.6 et II.7, il est alors possible d'écrire :

$$\gamma_L \frac{1 + \cos(\theta)}{2} = \sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} + \sqrt{\gamma_S^P \gamma_L^P} \quad (\text{II.8})$$

C'est une équation à 2 inconnues. Il faut donc réaliser deux essais avec deux liquides différents pour chaque substrat, pour pouvoir déterminer la valeur des contributions polaires et dispersives de son énergie de surface.

<sup>12</sup>[FOWKES, 1967]

<sup>13</sup>[OWENS et WENDT, 1969], [KAELBLE, 1970]

<sup>14</sup>[KINLOCH, 1987]

### II.4.1.2 Mouillage à deux liquides

Quand les énergies de surface des solides à étudier sont trop élevées, il y a mouillage total et la mesure d'angle est impossible. Une autre méthode utilisée pour mesurer les angles de contact est alors celle du mouillage à deux liquides. L'air ambiant est remplacé par un liquide apolaire (noté H), immiscible vis-a-vis du premier liquide<sup>15</sup>. L'équation à résoudre se met alors sous la forme suivante : polaire (noté L), immiscible vis-a-vis du premier liquide<sup>16</sup>. L'équation à résoudre se met alors sous la forme suivante :

$$\gamma_L - \gamma_H + \gamma_{HL} \cos(\theta) = 2\sqrt{\gamma_S^D} \left( \sqrt{\gamma_L^D} - \sqrt{\gamma_H^D} \right) + I_{SL}^{ND} \quad (\text{II.9})$$

Si les deux liquides utilisés sont bien choisis, en prenant par exemple l'eau et l'octane ( $\gamma_L^D \approx \gamma_H^D$ , d'après TAB. II.5), l'équation peut se simplifier et se mettre sous la forme :

$$\gamma_L - \gamma_H + \gamma_{HL} \cos(\theta) \approx I_{SL}^{ND} \quad (\text{II.10})$$

### II.4.1.3 Travail d'adhésion

Le travail d'adhésion entre un adhésif (noté "a") et un substrat (noté "s") est défini par l'équation de Dupré (EQU. I.2).

$$W_A = 2\sqrt{\gamma_a^D \gamma_s^D} + I_{as}^{ND} \quad (\text{II.11})$$

## II.4.2 Essais mécaniques

Pour la caractérisation des assemblages, il est important de choisir des essais mécaniques qui soient le plus représentatifs de ce qui se passe au sein de l'adhésif. C'est pour cela que les tests de torsion d'une part, et le test multiaxial de type Arcan d'autre part ont été choisis.

La réalisation des éprouvettes est délicate et conditionne en grande partie la qualité des résultats. Les joints de colle mesurent environ  $500 \mu m$  d'épaisseur, pour des dimensions latérales de 20 à 150 fois supérieures. Le moindre défaut d'alignement peut donc avoir des conséquences importantes sur les mesures effectuées.

### II.4.2.1 Torsion

Des cylindres de  $10 \text{ mm}$  de diamètre de  $40 \text{ mm}$  de longueur pour la torsion ont été élaborés au laboratoire. Ils peuvent être pleins ou creux (rayon intérieur de  $14 \text{ mm}$ , soit un anneau de métal de  $3 \text{ mm}$  d'épaisseur). Les deux cylindres à coller sont mesurés avant la dépose de la colle, et après la réticulation, pour connaître l'exacte épaisseur du joint.

Pour s'assurer d'une épaisseur de colle proche de celle souhaitée, un montage spécifique est utilisé (FIG. II.11). C'est un montage en forme de V qui assure un alignement optimal. La butée [1] est mise en place et les deux cylindres [2] et [3] sont placés dans le montage en V. Une cale en acier d'épaisseur connue est placée entre les deux cylindres pour garantir une épaisseur finale de colle contrôlée. Le système de fixation [4] est alors utilisé pour immobiliser le cylindre [3]. La butée [1] et le cylindre [2] sont alors retirés. L'adhésif est déposé sur toute la surface du cylindre [2] (le cylindre [3] est plus difficilement accessible) avant que celui-ci ne soit replacé sur le montage en V. Le serrage de la butée [1] permet de replacer les deux cylindres à la distance souhaitée. Le système de fixation [5] est alors utilisé pour ne plus que les éléments puissent bouger et pour affiner l'alignement.

<sup>15</sup>[SHANAHAN et al., 1986]

<sup>16</sup>[SHANAHAN et al., 1986]

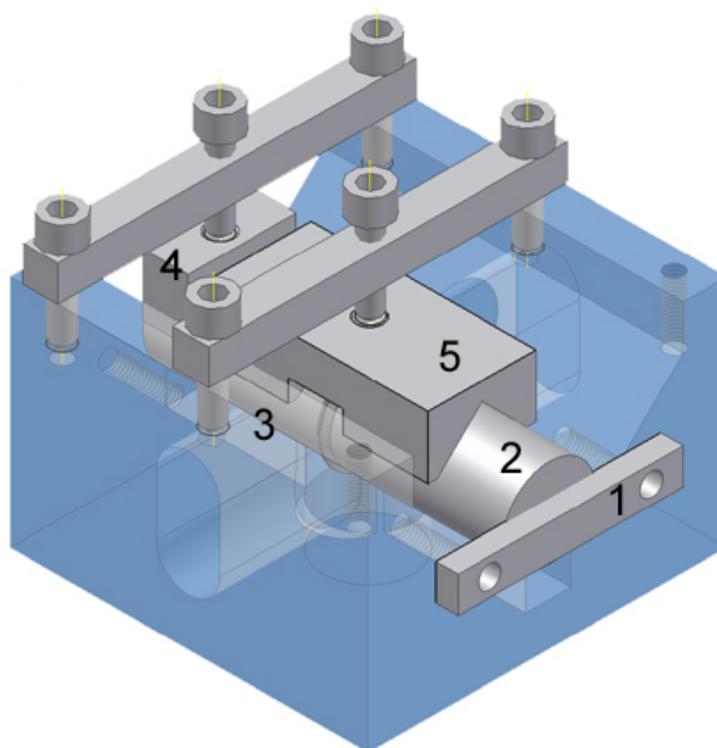


FIG. II.10 – Schéma du montage de collage pour les éprouvettes de torsion

Après réticulation, l'éprouvette est retirée du montage et les bourrelets de colle sont retirés. Deux tiges de longueur  $L$  ( $20\text{ cm}$ ) sont fixées sur chacun des substrats (l'écart entre les deux tiges,  $30\text{ mm}$ , est constant)<sup>17</sup>. Pendant l'essai de torsion, les deux tiges vont s'écarter l'une de l'autre (FIG. II.11 [b]). Un capteur LVDT (Linear Voltage Differential Transducer), situé à l'extrémité d'un des bras, mesure la distance entre les deux tiges,  $\delta$ . Dans l'approximation des petites déformations, l'angle  $\theta$  est alors donné par :

$$\theta = \frac{\delta}{L} \quad (\text{II.12})$$

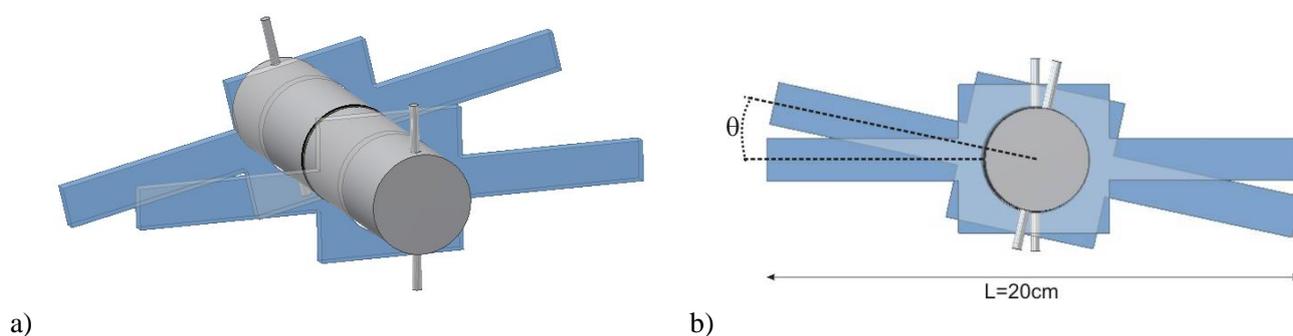


FIG. II.11 – Schéma du montage permettant de mesurer l'angle au cours de la rotation

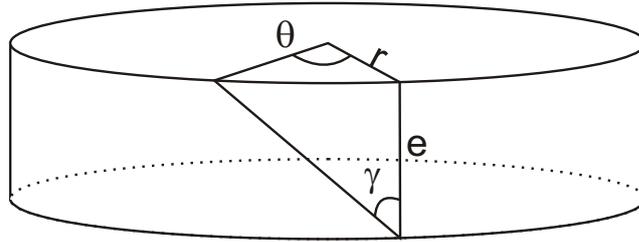
Le test s'effectue sur une machine de torsion à vitesse de rotation,  $\dot{\theta}$ , constante ( $\dot{\theta} = 10^{-4}\text{ rad/s}$ ). Une cellule enregistre le moment à chaque instant. L'intérêt d'un essai comme la torsion est d'avoir une sollicitation relativement uniforme. Avec les cylindres creux, il est possible de considérer en première approximation que

<sup>17</sup>[ZANNI-DEFFARGES, 1994], [POPINEAU, 2005]

la contrainte de cisaillement est la même en tout point<sup>18</sup>. Il faut pour cela que  $r_e - r_i \ll r_e$  (avec  $r_e$  et  $r_i$  les rayons extérieur et intérieur du cylindre creux). La présence des deux bords libres, à l'intérieur et à l'extérieur, représente cependant un inconvénient, puisque ces bords sont les lieux de localisation de concentrations de contraintes.

Le cylindre plein est lui moins sensible à ces phénomènes de concentrations de contraintes, mais la contrainte n'est absolument pas uniforme dans la section (elle est même nulle au centre). La déformation en cisaillement est donnée par l'équation II.13, où  $e$  est l'épaisseur du joint de colle,  $\theta$  l'angle de rotation et  $r$  le rayon du cylindre (FIG. II.12).

$$\gamma = \frac{\theta r}{e} \quad (\text{II.13})$$



**FIG. II.12** – Représentation de la torsion d'un cylindre : relation entre les angles  $\gamma$  et  $\theta$

Connaissant la valeur du couple,  $M$ , exercé sur la cellule de mesure, il est possible de remonter à la contrainte de cisaillement,  $\tau$  :

$$M = 2\pi \int_{r_i}^{r_e} \tau(r) dr \quad (\text{II.14})$$

Dans le cas élastique<sup>19</sup>, cela conduit à :

$$\tau_{\text{élastique}} = \frac{2r_e M}{\pi (r_e^4 - r_i^4)} \quad (\text{II.15})$$

Si l'adhésif devient ductile (plastique)<sup>20</sup>, la contrainte est uniforme dans la largeur du joint et devient :

$$\tau = \frac{3M}{2\pi (r_e^3 - r_i^3)} \quad (\text{II.16})$$

Les essais permettent d'enregistrer la valeur de la rotation totale de l'assemblage mesurée entre les deux tiges sur lesquelles est fixé le capteur LVDT. Afin de remonter aux propriétés intrinsèques de l'adhésif, il est nécessaire de connaître la déformation de l'adhésif uniquement (FIG. II.13).

L'angle de rotation  $\theta$  enregistré se décompose comme la somme due à la rotation de l'adhésif ( $\theta_a$ ) et des deux substrats ( $\theta_{s1}$  et  $\theta_{s2}$ ) :

$$\theta = \theta_a + \theta_{s1} + \theta_{s2} \approx \theta_a + \theta_s \quad (\text{II.17})$$

<sup>18</sup>[DE BRUYNE et HOUWINK, 1951], [GILLESPIE et RIDEAL, 1956]

<sup>19</sup>[BRYANT et DUKES, 1965]

<sup>20</sup>[NADAI, 1931]

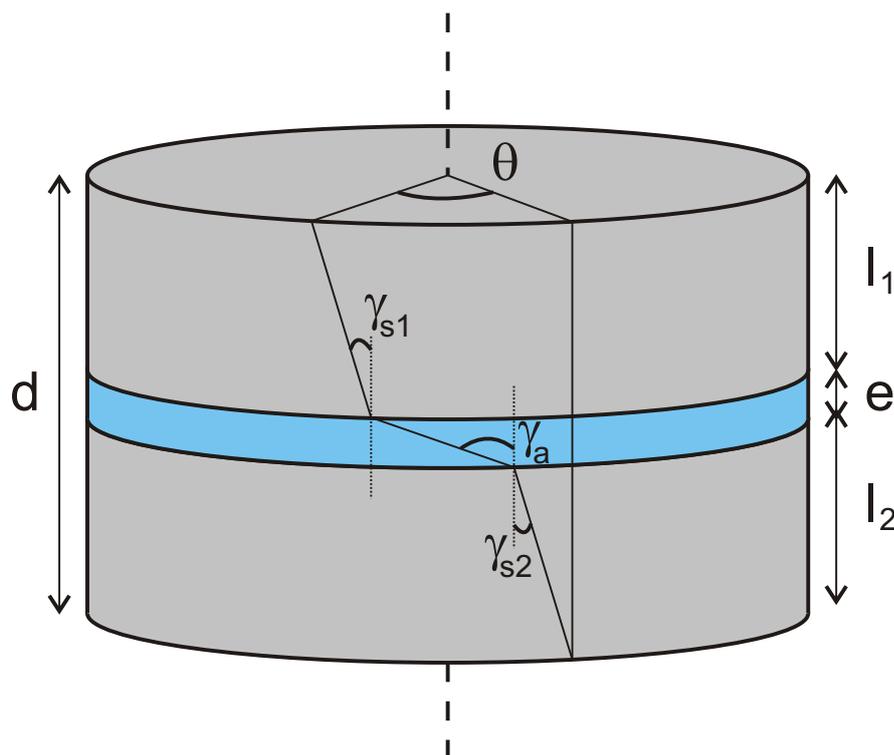


FIG. II.13 – Représentation de la torsion du joint collé

Compte tenu des efforts appliqués, les substrats sont considérés comme élastiques. D'après les équations II.15 et II.13, la valeur de  $\theta_s$  s'obtient simplement en connaissant le module de cisaillement des substrats  $G_s$  et la longueur totale de métal entre les deux tiges  $l_1 + l_2 (= d - e)$  :

$$\theta_s = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{2M(l_1 + l_2)}{\pi(r_e^4 - r_i^4)G_s} \quad (\text{II.18})$$

À partir de ces résultats, il est possible de calculer la valeur de  $\theta_a$  et ainsi la valeur de la déformation dans l'adhésif  $\gamma_a$  :

$$\gamma_a = \theta_a \frac{r_e}{e} = (\theta - \theta_s) \frac{r_e}{e} \quad (\text{II.19})$$

#### II.4.2.2 Arcan

Le montage développé par Arcan<sup>21</sup> est un montage permettant des sollicitations mixtes, allant de la traction, au cisaillement, en passant par tous les modes mixtes intermédiaires. Il a depuis été amélioré pour pouvoir aussi effectuer des essais de compression<sup>22</sup>. Le montage est constitué de deux demi disques en acier réunis par une éprouvette collée parallélépipédique (FIG. II.14). Les disques sont percés de trous qui vont permettre de choisir le type de sollicitation.

<sup>21</sup>[ARCAN et al., 1987]

<sup>22</sup>[COGNARD et al., 2005]

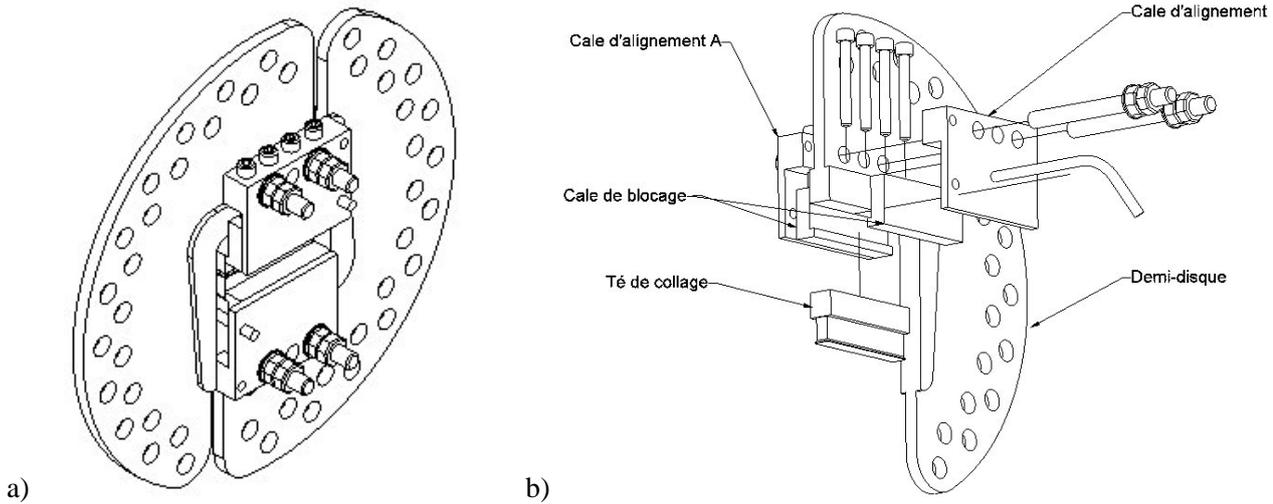


FIG. II.14 – Schéma de principe du montage Arcan

Les éprouvettes parallélépipédiques ont une largeur de 10 mm et une longueur de 70 mm. La géométrie de l'éprouvette permet par ailleurs de garantir un état de déformation le plus homogène possible au sein du joint. Des simulations numériques en élasticité linéaire (FIG. II.15), pour des structures bi-matériaux, montrent que l'ajout d'un bec aux éprouvettes (FIG. II.15) permet d'éliminer la contribution des singularités due aux effets de bords<sup>23</sup>. Ainsi, avec un angle de 20° pour l'usinage des becs, la singularité de contrainte en bord d'éprouvette est éliminée.

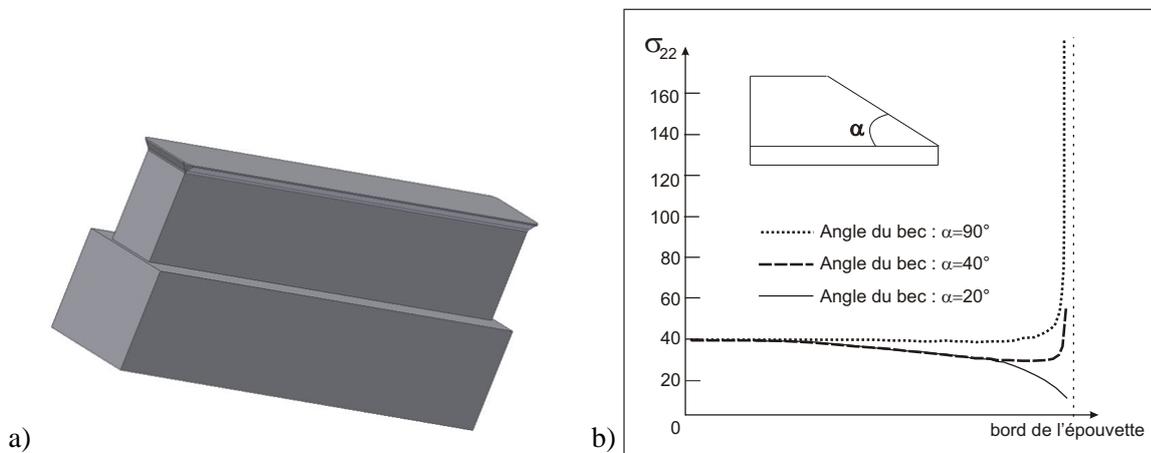


FIG. II.15 – Effet des becs sur les singularités de contrainte

La colle est déposée sur les substrats qui sont ensuite placés dans un montage spécifique pour un bon alignement (FIG. II.16). Les bourrelets de colle sont retirés et le montage est déposé dans un four pour la réticulation. Les éprouvettes, une fois revenues à la température ambiante, sont disposées dans le montage pour les essais. Le choix de l'angle de sollicitation s'effectue en choisissant deux trous opposés du montage (FIG. II.14). Une cellule de charge de 10 kN couplée au logiciel de pilotage permet de contrôler l'essai en imposant une vitesse de charge constante de 70 N/s. Un extensomètre fixé sur l'éprouvette permet de relever l'allongement ou le cisaillement de l'assemblage au voisinage du joint de colle (base de mesure 10 mm).

Dans le cas de la traction (sollicitation à 0°), deux extensomètres sont utilisés, placés de chaque côté du montage. Ils sont fixés sur les substrats de part et d'autre du joint de colle. Les résultats seront comparés et si les écarts

<sup>23</sup>[MAGALHÃES et al., 2005]

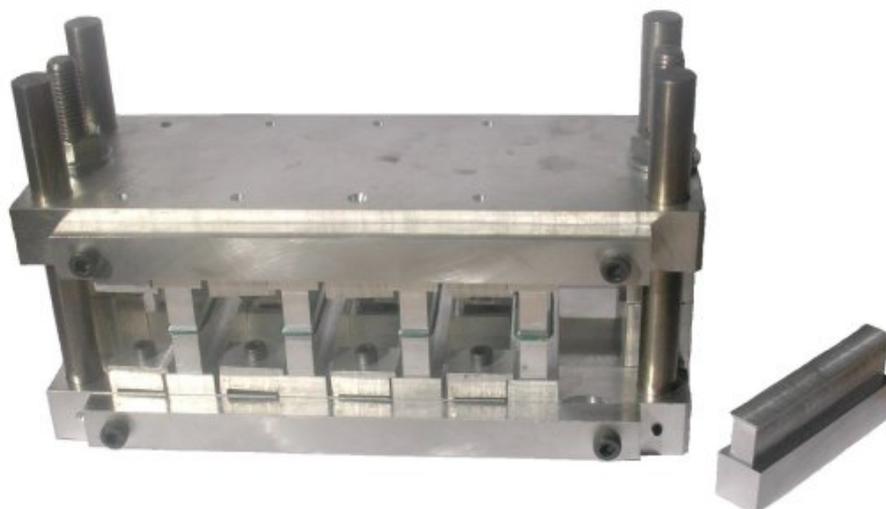


FIG. II.16 – Schéma du montage de collage pour les éprouvettes Arcan

sont trop importants (dus à un mauvais alignement), les essais ne seront pas pris en compte. Pour le cisaillement (solicitation à  $90^\circ$ ), un autre capteur est utilisé. Il est lui placé perpendiculairement au joint de colle. Pour les autres modes, un capteur multiaxial a été développé. Il permet de connaître le déplacement de trois points (deux sur un substrat et le troisième sur le second) à tout instant.

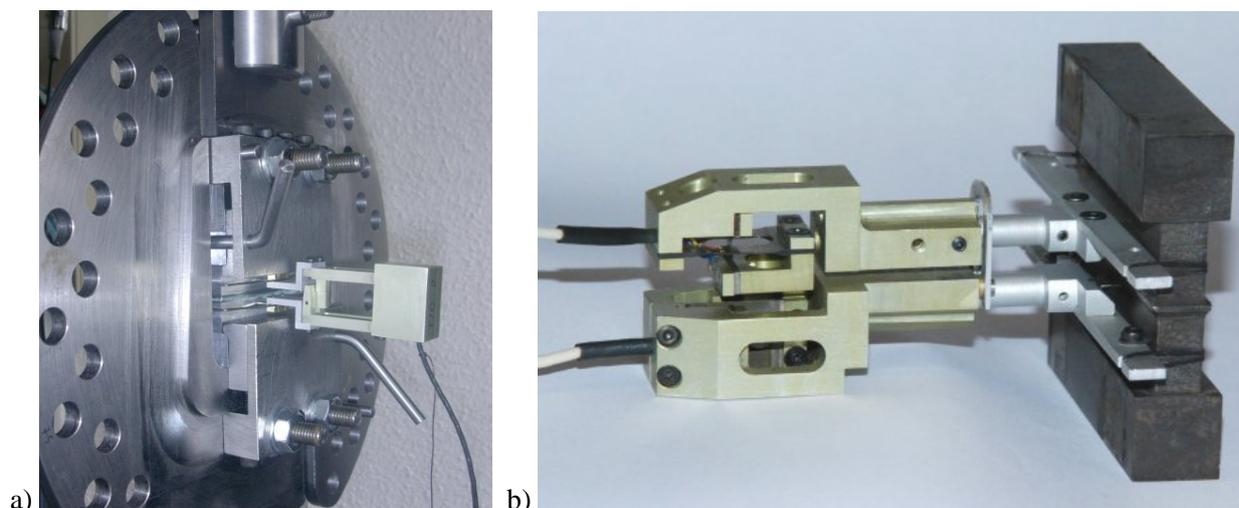


FIG. II.17 – Capteur utilisé sur Arcan en traction [a] et en cisaillement [b]

Les résultats sont ensuite dépouillés de manière analytique pour la traction et le cisaillement pour avoir accès aux contraintes à rupture et aux modules. Les contraintes à rupture sont directement calculées à partir de la force maximale enregistrée par la cellule de charge. L'acquisition en cours d'essai de la charge et du déplacement au niveau du capteur extensométrique permet de tracer précisément l'évolution de la rigidité en fonction de l'épaisseur de colle, pour les différents types de sollicitation. Des dépouillements analytiques permettent ensuite de remonter aux valeurs des modules.

Les épaisseurs de colle d'une part et les déformations mesurées d'autre part étant très faibles, les mesures de module peuvent être assez imprécises. Ceci est d'autant plus vrai en traction, car la rigidité est importante. En cisaillement, les dépouillements sont plus faciles, mais ils ne tiennent pas compte d'une légère rotation du

montage en cours d'essais. Il a donc été décidé d'utiliser pour plus de précision la modélisation numérique par éléments finis du montage afin de remonter aux valeurs intrinsèques des propriétés de la colle.

### II.4.2.3 Traction et cisaillement *in situ* au MEB

Des essais de traction et de cisaillement ont été effectués *in situ* sous microscope électronique à balayage (MEB), afin de visualiser le comportement de la microstructure en cours de sollicitation. Les éprouvettes développées au laboratoire sont présentées sur la figure II.18. Les deux substrats des éprouvettes sont assemblés de manière à garantir un bon alignement. Puis, une fois le collage effectué, les éprouvettes sont polies progressivement jusqu'à  $1\ \mu\text{m}$ . Elles sont ensuite métallisées avec une couche d'or-palladium de  $3\ \mu\text{m}$ .

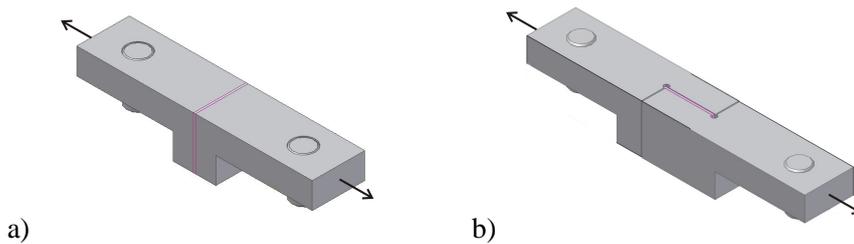


FIG. II.18 – Éprouvettes pour le MEB : traction [a] et cisaillement [b]

Les formes des éprouvettes (en L) ont initialement été choisies pour augmenter la surface de collage ( $9 \times 9\ \text{mm}^2$ ) et être ainsi plus précis sur les mesures effectuées par la cellule de charge (250 kg de charge maximale), tout en pouvant pénétrer dans le montage de traction spécifique qui s'installe dans le microscope électronique. À cause, ou grâce à cette dissymétrie, la sollicitation n'est pas pure. Un effort de flexion se rajoute aux essais de traction et de cisaillement. Ainsi, la dissymétrie de l'éprouvette accélère les phénomènes sur la partie supérieure de l'éprouvette, qui subit une contrainte plus élevée.

Cette dissymétrie a donc un intérêt, dans le sens où les éventuelles modifications structurales vont toujours prendre naissance sur la surface observée au MEB. Cependant, aucun des événements observés ne pourra être mis en relation avec les mesures effectuées par la cellule de charge, puisque les contraintes à la surface de l'éprouvette sont bien supérieures à la contrainte moyenne mesurée.

Les échantillons sont placés dans le montage et maintenus par des mors à travers lesquels passe un pion de métal. Le déplacement est assuré par une vis reliée à l'un des mors, l'autre étant fixe. Un capteur LVDT permet de mesurer le déplacement du mors mobile. Une cellule de charge permet elle de mesurer la charge moyenne subie par l'échantillon.

### II.4.3 Méthodes dynamiques

Les techniques d'analyse classiques présentées ci-dessus ont plusieurs inconvénients. D'une part, ce sont des méthodes destructives puisqu'elles conduisent à la rupture des éprouvettes. De plus, elles nécessitent l'utilisation de montages complexes, et les dépouillements, parfois compliqués, peuvent conduire à des erreurs de mesures importantes. La taille des joints de colle étant généralement de l'ordre de  $0,5\ \text{mm}$  et les limites élastiques des adhésifs époxydes étant elles généralement inférieures à 1%, il est simple de comprendre que la détermination des modules de l'adhésif est une tâche délicate.

Les méthodes dynamiques présentées ci-dessous sont non-destructives. Elles ont été effectuées au sein du département "Physique des matériaux" de l'École SUPMÉCA à Saint-Ouen.

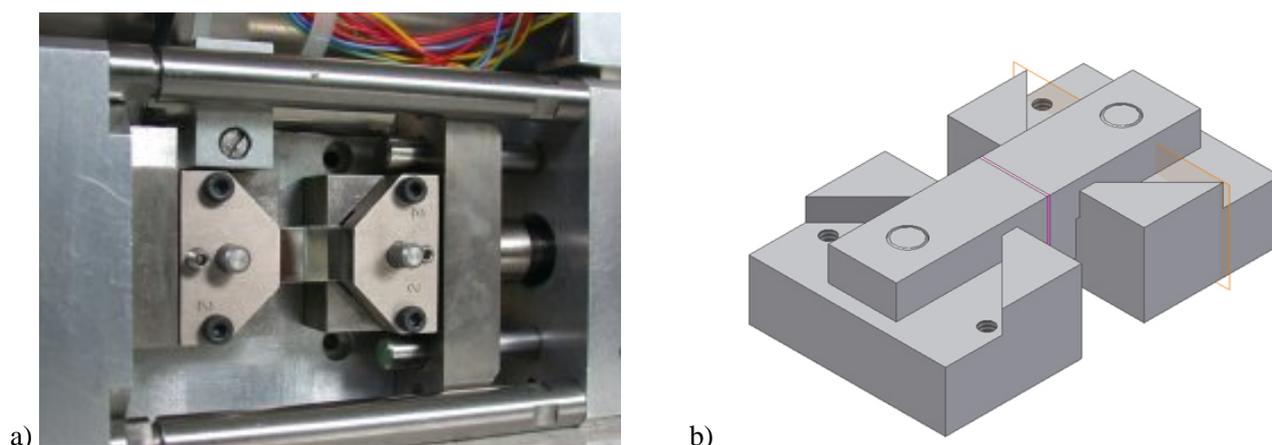


FIG. II.19 – Montage spécifique pour les essais in situ au MEB

#### II.4.3.1 Méthodes vibratoires

Les méthodes vibratoires mises en place dans les barreaux permettent d'explorer un domaine de fréquence allant du hertz à plusieurs dizaines de milliers de hertz. Elles permettent de mesurer le module d'Young et le module de Coulomb (module de cisaillement) des matériaux isotropes. Pour les matériaux anisotropes, ces méthodes permettent d'obtenir les constantes d'élasticité pour la direction de propagation.

Les barreaux peuvent être sollicités suivant trois modes principaux : mode longitudinal, mode de flexion et mode de torsion. Les deux premiers permettent de remonter à des modules d'Young, le dernier au module de Coulomb. Les valeurs trouvées sont des valeurs de modules dynamiques mesurés à la fréquence d'essai.

Les barreaux sont excités harmoniquement (à une fréquence continuellement ajustable) et les fréquences de résonance enregistrées sont directement reliées à la géométrie du barreau et aux propriétés du matériau<sup>24</sup>.

Ces méthodes ont été appliquées à des barreaux de colle de  $(2*20*70) \text{ mm}^3$ . Leur utilisation pour les assemblages collés n'est pas possible à cause de la rigidité trop importante de ces assemblages.

#### II.4.3.2 Méthodes ultrasonores

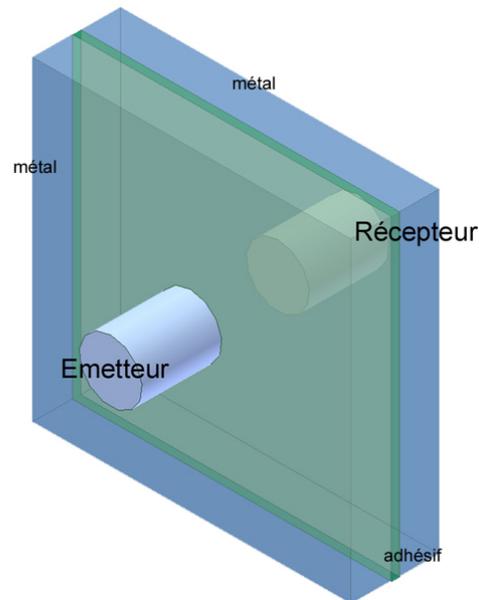
La mesure des vitesses de propagation des ondes ultrasonores dans les solides permet de remonter aux modules d'Young et de Coulomb suivant la direction de propagation dans le cas des barreaux, et de remonter aux constantes de Lamé,  $\lambda$  et  $\mu$  dans le cas des matériaux massifs.

Pour une source quelconque excitant la surface d'un milieu isotrope, deux types d'ondes de volume se propagent, une onde de cisaillement (S), aussi appelée onde transversale, et une onde de traction-compression (P), aussi appelée onde longitudinale. Les ondes longitudinales se propagent plus vite que les ondes transversales. Les ondes transversales ne se propagent d'ailleurs ni dans les liquides ni dans les gaz. A chacune de ces ondes correspond une vitesse qui lui est propre, reliée aux coefficients de Lamé  $\lambda$  et  $\mu$  :

$$V_S = \sqrt{\frac{\mu}{\rho_0}} \text{ et } V_P = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho_0}} \quad (\text{II.20})$$

où  $\rho_0$  est la densité élémentaire,  $\mu$  le module d'élasticité de cisaillement et  $\lambda + 2\mu$  le module d'élasticité de compression. Ces équations sont valables dans le cas de milieux infinis, c'est-à-dire de grandes dimensions vis-à-vis de celles du faisceau.

<sup>24</sup>[TIMOSHENKO, 1936]



**FIG. II.20** – Analyse d'un joint collé par la méthode ultrasonore

Les vitesses des ondes sont reliées à un couple de coefficients indépendants ( $\lambda$ ,  $\mu$ ) qui s'expriment en fonction du couple indépendant ( $E$ ,  $\nu$ ) :

$$\lambda = \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} \text{ et } \mu = \frac{E}{2(1+\nu)} = G \quad (\text{II.21})$$

Un émetteur et un récepteur d'ondes ultrasonores sont placés de part et d'autre de la surface d'un assemblage collé (FIG. II.20). Ils sont distants d'une longueur  $l_0$ . Un gel d'indice  $n$  choisi est déposé entre les surfaces des substrats et l'émetteur (et le récepteur) afin d'améliorer le coefficient de transmission des ondes et pour augmenter le signal. Il est alors possible de mesurer les temps de propagation des ondes et de remonter ainsi aux célérités.

Ces essais peuvent donc permettre de déterminer pour un échantillon donné son module de cisaillement, ainsi que son module d'Young. Ces essais ont été menés sur des éprouvettes de différentes épaisseurs, de 100 à 1500  $\mu\text{m}$ , sur la colle chargée et sur la colle non chargée.

---

## Chapitre III

# Caractérisation de l'assemblage et de ses constituants

---

### Sommaire

---

<b>III.1</b>	<b>Matériaux massiques</b> . . . . .	<b>50</b>
III.1.1	Infra Rouge (FTIR) . . . . .	50
	<i>III.1.1.1</i> Colle non réticulée . . . . .	50
	<i>III.1.1.2</i> Colle réticulée . . . . .	52
III.1.2	Mouillage . . . . .	53
III.1.3	Microanalyse X . . . . .	54
	<i>III.1.3.1</i> Colle chargée . . . . .	54
	<i>III.1.3.2</i> Colle non chargée . . . . .	55
III.1.4	Analyse Enthalpique Différentielle (DSC) . . . . .	57
	<i>III.1.4.1</i> Analyse thermique . . . . .	57
	<i>III.1.4.2</i> Cinétique de réticulation . . . . .	57
III.1.5	Viscosité . . . . .	59
III.1.6	Dilatométrie . . . . .	59
III.1.7	Essais thermomécaniques . . . . .	60
	<i>III.1.7.1</i> DMTA . . . . .	60
	<i>III.1.7.2</i> Pendule de Torsion . . . . .	61
	<i>III.1.7.3</i> Densité de réticulation . . . . .	62
III.1.8	Essais sur éprouvettes haltères . . . . .	62
	<i>III.1.8.1</i> Traction à rupture . . . . .	63
	<i>III.1.8.2</i> Fluage / recouvrance . . . . .	64
	<i>III.1.8.3</i> Charge / décharge . . . . .	64
<b>III.2</b>	<b>Assemblages collés</b> . . . . .	<b>67</b>
III.2.1	Anisotropie induite . . . . .	67
III.2.2	Essais de torsion . . . . .	67
	<i>III.2.2.1</i> Comportement différents des assemblages collés . . . . .	68
	<i>III.2.2.2</i> Effet des charges de talc sur la rupture . . . . .	68
III.2.3	Essais Arcan . . . . .	69
	<i>III.2.3.1</i> Essais de cisaillement . . . . .	70
	<i>III.2.3.2</i> Essais de traction . . . . .	73
III.2.4	Traction et cisaillement in situ au MEB . . . . .	74
	<i>III.2.4.1</i> Colle non chargée . . . . .	74
	<i>III.2.4.2</i> Colle chargée . . . . .	76

<b>III.3</b>	<b>Étude comparative colle massique/assemblages collés : effets d'épaisseur . . . . .</b>	<b>79</b>
III.3.1	Essais Arcan . . . . .	79
	<i>III.3.1.1</i> Cisaillement . . . . .	79
	<i>III.3.1.2</i> Traction . . . . .	82
III.3.2	Essais vibratoires . . . . .	83
III.3.3	Mesure du taux d'orientation . . . . .	84
III.3.4	Concentration de contraintes . . . . .	86
	<i>III.3.4.1</i> Expérience du bicouche . . . . .	87
	<i>III.3.4.2</i> Contraintes de cisaillement . . . . .	89
	<i>III.3.4.3</i> Modélisation sous ZEBULON . . . . .	89
	<i>III.3.4.4</i> Visualisation au microscope électronique à balayage . . . . .	91
<b>III.4</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>92</b>

L'assemblage se présente comme la superposition de trois matériaux : les deux substrats et l'adhésif qui sert de lien entre les métaux. Pour le dimensionnement de la liaison collée, c'est bien évidemment l'adhésif qui sera le paramètre principal, tant ses propriétés mécaniques (modules, contrainte à rupture) sont inférieures à celles des substrats.

Un des objectifs de l'étude est de déterminer une loi de comportement de l'assemblage. Il est donc plus simple de commencer par s'intéresser à l'adhésif réticulé pris isolément. Les mesures des propriétés mécaniques seront directes. Ensuite, il faudra s'intéresser au comportement de l'adhésif dans un joint, en espérant que le comportement de celui-ci ne sera pas trop différent de celui déterminé sur les échantillons massiques.

### III.1 Matériaux massiques

L'adhésif est dit "massique" lorsqu'il est pris et étudié isolément. Il s'agit donc d'éprouvettes de colle, réticulées dans les mêmes conditions qu'un joint, sans la présence de substrats métalliques ou autre. L'étude d'un matériau isolé est toujours plus simple que celle d'un assemblage, en particulier dans le cas d'assemblages collés où les épaisseurs des joints de colle sont de l'ordre de quelques centaines de micromètres.

Les données de la fiche technique concernant l'adhésif  $\beta$  sont quelque peu limitées (chapitre II). Les différents essais qui ont pu être effectués ont permis dans un premier temps de déterminer quelle était la nature et la composition exacte de l'adhésif (prépolymère, durcisseur, charges minérales, cinétique de réticulation, ...) avant de se pencher plus précisément sur les propriétés de ce matériau, tant au niveau physico-chimique (viscosité, température de transition vitreuse) qu'au niveau mécanique (modules, contrainte à rupture).

#### III.1.1 Infra Rouge (FTIR)

L'analyse Infrarouge de l'adhésif à différentes étapes de son cycle de réticulation permet de déterminer quelle peut être sa composition, mais aussi de savoir quels sont les mécanismes qui gouvernent sa réaction de réticulation.

##### III.1.1.1 Colle non réticulée

Pour cela, la colle est déposée directement sur le cristal ZnSe de l'analyseur et un balayage est effectué de 400 à 4000  $cm^{-1}$ . Le spectre obtenu est comparé avec les spectres de référence de la DGEBA et de différents durcisseurs utilisés habituellement pour ce genre d'applications, car la nature du durcisseur présent dans la formulation n'était pas connue avant ces analyses. Les correspondances obtenues avec le spectre du DDA ont ainsi permis de déterminer la nature du durcisseur, qui a par la suite été confirmée par le fabricant (FIG. III.1). Les spectres obtenus avec la colle non chargée sont comme attendu exactement superposables à ceux de la colle chargée.

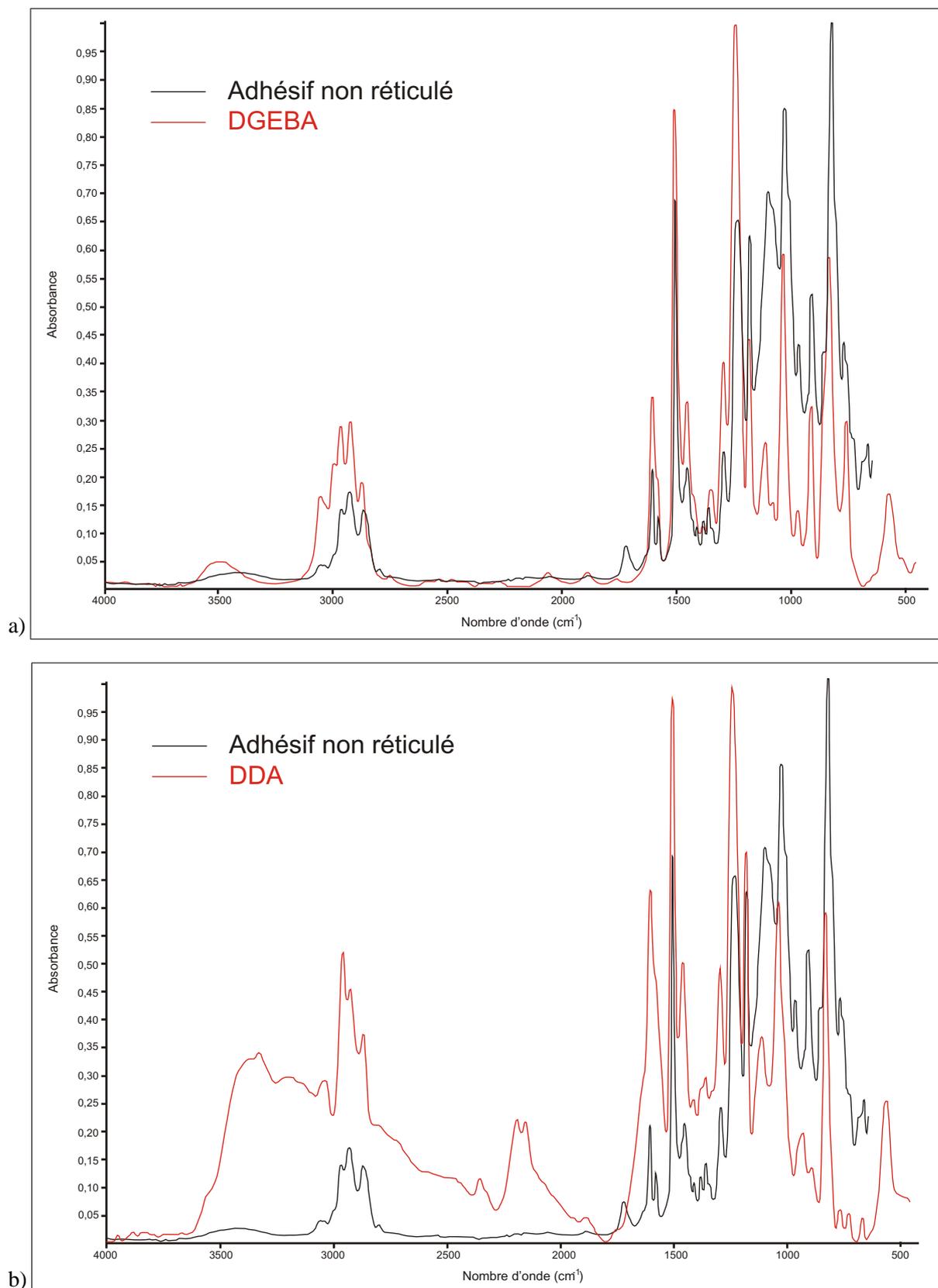


FIG. III.1 – Spectre IR de l'adhésif  $\beta$  comparé avec les spectres de la DGEBA [a] de la DDA [b]

Le tableau III.1 récapitule les pointés de pics effectués sur les trois spectres IR de la figure III.1. L'analyse des données permet de conclure que le durcisseur utilisé est bien le dicyandiamide, qui est un durcisseur couram-

ment utilisé pour ce type d'applications.

Colle non réticulée $\nu$ ( $cm^{-1}$ )	DGEBA $\nu$ ( $cm^{-1}$ )	DDA $\nu$ ( $cm^{-1}$ )	Type de liaison
3430 (large)	3494 (large)	3350 (large)	$\nu$ -OH eau ; $\nu_s$ N-H DDA
3057	3055		$\nu$ -CH aromatique
3034	3036		$\nu$ -CH époxydes
3000	2999		$\nu$ -CH époxydes méthylène
2962	2967	2953	méthyl -CH assym. ; $\nu_a$ N-H DDA
2927	2925		$\nu$ -CH éther
2868	2874		$\nu$ -CH méthyl sym.
2853	2837		$\nu$ -CH <sub>2</sub>
2200 (faible)		2190	doublet $\nu_a$ NCN DDA
1721			charge ?
1637		1640	$\delta$ -NH <sub>2</sub>
1607	1607		$\nu$ C=C
1582	1582		aromatique ;
1508	1509	1506	$\nu_a$ NCN DDA
1455	1455		$\delta$ CH <sub>2</sub>
1430	1428		$\delta$ CH <sub>3</sub> as.
1382	1385		$\delta$ CH <sub>3</sub> s.
1296	1296		$\delta$ -OH ; $\delta$ -CH aromatique
1243	1244		C-O-C époxy
1182	1184		$\delta$ -CH aromatique
1103	1112		déformation
1085	1079		C-H aromatique
1032	1034		dans le plan
1011			charges ?
969	971		éther aromatique
930		930	$\nu_s$ NCN DDA
913	913		déformation époxy
859	859		déformation C-H aromatique hors plan
826	833		$\gamma$ -CH aromatique
734		733	$\delta$ -NH
725		725	$\omega$ NCN DDA

TAB. III.1 – Identification des pics IR

### III.1.1.2 Colle réticulée

Les analyses sont reproduites sur la colle réticulée. Le spectre de l'adhésif réticulé est identique à celui de l'adhésif non réticulé entre 2000 et 4000  $cm^{-1}$  (les spectres, qui ne sont pas présentés ici, sont superposés). Il reste très semblable pour des nombres d'ondes  $\nu$  plus faible (FIG. III.2). Il existe cependant des différences notables. Ainsi, le pic à 1637  $cm^{-1}$ , correspondant à une amine secondaire, a disparu. Par contre, l'ouverture des époxydes n'est pas observable par cette méthode puisque les vibrations des éthers qui les remplacent se trouvent à peu près au même niveau sur le spectre.

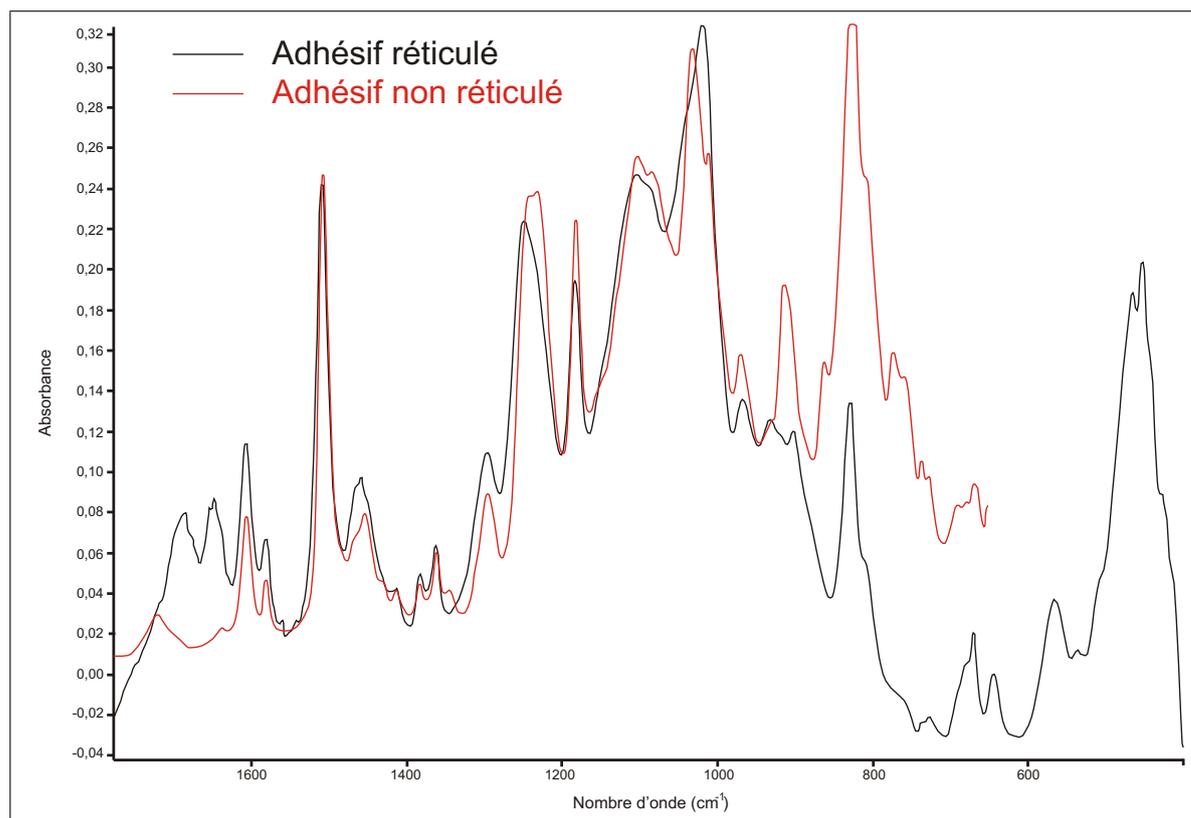


FIG. III.2 – Comparaison des spectres de l'adhésif  $\beta$  avant et après réticulation

### III.1.2 Mouillage

Les essais de mouillage ont été réalisés avec de l'eau distillée, du 1-bromonaphtalène et du diiodométhane, dont les énergies libres de surface sont données dans le tableau II.5 L'1-bromonaphtalène est un liquide apolaire, qui doit permettre de mesurer directement les termes dispersifs  $\gamma_S^D$  des substrats étudiés (TAB. II.5). L'eau est un liquide très polaire alors que le diiodométhane l'est très peu au contraire. Ces liquides ont été choisis parce que les angles de mouillages théoriques, déterminés à partir des énergies libres, sont accessibles (TAB. III.3). Les angles mesurés expérimentalement sont donnés dans le tableau III.2.

Angles expérimentaux	Adhésif	Aluminium	Acier
<b>Eau</b>	$73 \pm 7$	$60 \pm 7$	$69 \pm 5$
<b>1-bromonaphtalène</b>	$22 \pm 3$	$18 \pm 5$	$19 \pm 7$
<b>diiodométhane</b>	$29 \pm 3$	$40 \pm 3$	$34 \pm 3$

TAB. III.2 – Angles de mouillage expérimentaux

Les résultats obtenus sont assez proches des résultats de la littérature pour l'eau et pour le diiodométhane (TAB. III.3). Elles sont cependant très différentes pour le mouillage du 1-bromonaphtalène sur l'aluminium. De même, les mesures d'angles de contact sur l'acier sont possibles avec les trois liquides quand les données de la littérature voudraient que seul l'angle de contact de l'eau distillée puisse être mesuré.

Les liquides sont déposés sur les substrats métalliques alors qu'une couche d'oxyde s'est déjà formée sur chacun d'eux. Dès lors, l'énergie de surface n'est plus celle du métal nu. Il est donc concevable d'obtenir des différences de mesures pour les angles de contact, puisque les données de la littérature sont celles obtenues pour le métal non oxydé.

Angles théoriques	Adhésif	Aluminium	Acier
<b>Eau</b>	75	54	64
<b>1-bromonaphtalène</b>	21	51	-
<b>diiodométhane</b>	27	41	-

**TAB. III.3** – Angles de mouillage déterminés à partir des données de la littérature ([KINLOCH, 1987])

En prenant les valeurs des angles de contact expérimentaux, il est possible de remonter aux énergies libres de surface des substrats, en résolvant le système d'équations à deux inconnues suivant (avec  $i$  et  $j$  les deux liquides utilisés), d'après l'équation II.8 :

$$\begin{cases} 1 + \cos(\theta_i) = 2 \frac{(\gamma_S^D)^{1/2} (\gamma_L^D)_i^{1/2}}{(\gamma_L)_i} + 2 \frac{(\gamma_S^P)^{1/2} (\gamma_L^P)_i^{1/2}}{(\gamma_L)_i} \\ 1 + \cos(\theta_j) = 2 \frac{(\gamma_S^D)^{1/2} (\gamma_L^D)_j^{1/2}}{(\gamma_L)_j} + 2 \frac{(\gamma_S^P)^{1/2} (\gamma_L^P)_j^{1/2}}{(\gamma_L)_j} \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

Énergies de surface	$\gamma_S^D$	$\gamma_S^P$	$\gamma_S$
<b>Epoxy</b>	40,3 ± 0,5	5,4 ± 1,2	45,7 ± 1,7
<b>Aluminium</b>	36,5 ± 5	13,8 ± 3	50,3 ± 8
<b>Acier</b>	38,9 ± 3	8,1 ± 0,8	47 ± 3,8

**TAB. III.4** – Énergies libres de surface mesurées par la mesure des angles de contact ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ )

Le système de l'équation III.1 est résolu pour chaque couple de liquides pris séparément. Pour chaque substrat, trois valeurs différentes de  $\gamma^D$  et  $\gamma^P$  sont ainsi obtenues, permettant de valider les mesures effectuées et de donner une erreur relative sur les mesures. Les résultats sont donnés dans le tableau III.4. Ils sont en accord avec la littérature<sup>1</sup> pour les mesures d'énergies libres de surface effectuées sur l'adhésif. Les énergies libres de surface de l'aluminium et de l'acier sont très proches l'une de l'autre, à cause de la couche d'oxyde formée sur chacun des substrats. Elles sont bien entendu très différentes des valeurs obtenues pour des métaux non oxydés. Elles conduisent à des énergies d'adhésion qui sont pratiquement égales :

$$W_{\text{epoxy/metal}} = 2 \left( \sqrt{\gamma_{\text{epoxy}}^D \gamma_{\text{metal}}^D} + \sqrt{\gamma_{\text{epoxy}}^P \gamma_{\text{metal}}^P} \right) \quad (\text{III.2})$$

$$W_{\text{epoxy/alu}} \approx W_{\text{epoxy/acier}} \approx 93 \text{ mJ}/\text{m}^2 \quad (\text{III.3})$$

### III.1.3 Microanalyse X

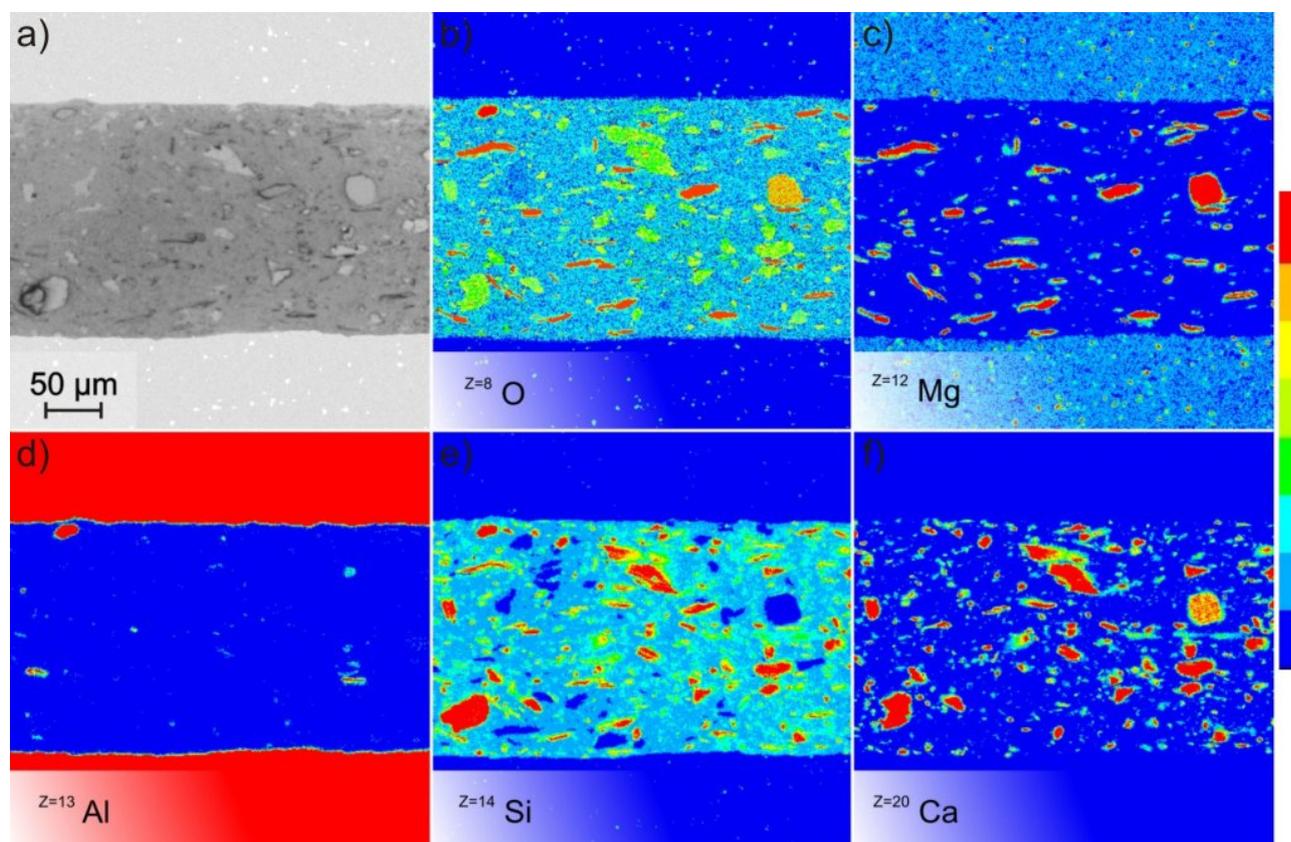
La microanalyse X permet de déterminer les différents constituants d'un matériau ou d'une structure moléculaire, en détectant ou non la présence de certains atomes.

#### III.1.3.1 Colle chargée

L'étude menée sur la colle chargée a avant tout pour objectif de déterminer la nature des ajouts d'origine minéraux à la formulation de l'adhésif. Les clichés obtenus mettent en évidence la présence majoritaire de deux types de charges minérales (FIG. III.3). Les éléments recherchés sont l'oxygène, le magnésium, l'aluminium, le silicium et le calcium. Sur les différents clichés de la figure, plus la couleur est proche du rouge, plus le signal

<sup>1</sup>[GLEDHILL et KINLOCH, 1974]

indique la présence de l'élément en question. Le cliché [a] montre une image au microscope optique de la zone analysée.



**FIG. III.3** – Microanalyse X de la surface d'un échantillon de colle chargée : [a] optique ; [b] O ; [c] Mg ; [d] Al ; [e] Si ; [f] Ca

Une partie des charges est constituée de silicium, d'oxygène et de calcium (Wollastonite), alors que pour l'autre type, le calcium est remplacé par du magnésium (talc). D'autres charges minérales ont pu être détectées, mais sous forme de traces. Il s'agit de mélange Si-O-Mg-Ca, Al-O ou Si-O.

### III.1.3.2 Colle non chargée

Des essais de microanalyse X ont été aussi menés sur la colle non chargée. Le joint de colle est balayé le long d'une ligne (ligne ABCD sur la figure III.4) et une analyse quantitative est effectuée tous les micromètres. Elle permet de déterminer le pourcentage massique en chaque point d'analyse des éléments chimiques choisis : carbone (C), azote (N), oxygène (O) et aluminium (Al). Connaissant les masses atomiques, il est possible d'en déduire le pourcentage de chaque atome. Une couche d'or / palladium est utilisée pour la métallisation pour ne pas perturber les mesures effectuées sur l'atome de carbone.

Le cliché [a] de la figure III.4 pris au microscope optique (ZEISS) montre la zone qui a été balayée (ligne ABCD). Le trait noir est dû à la détérioration de la couche supérieure du polymère par un échauffement local très fort. Sur ce cliché apparaissent déjà de manière très nette des structures qui diffèrent de la matrice, en particulier, une structure plus claire au centre du joint (entre B et C). Le résultat de l'analyse quantitative (FIG. III.4 [b]) révèle une différence de concentration en atomes de carbone et d'oxygène dans ces structures. La concentration en atomes de carbone passe d'environ 80% dans la matrice, à 89%, alors que celle en atomes d'oxygène chute de 15% à 5%. La concentration en atome de d'azote reste constante. Ce n'est donc pas un

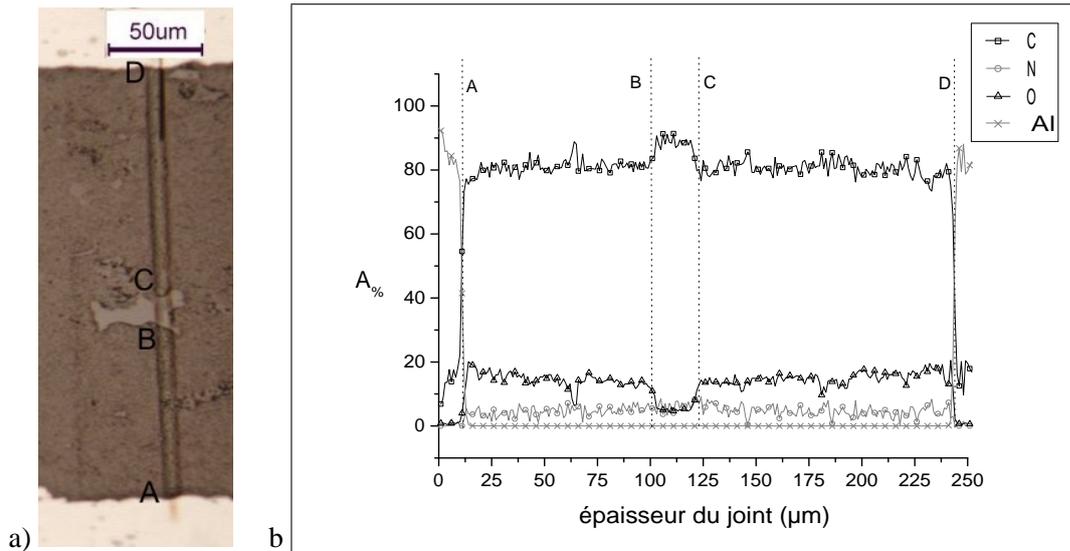


FIG. III.4 – Analyse X quantitative : pourcentage des atomes C, N, O et Al

effet de ségrégation du durcisseur DDA. La matrice est composée de deux polymères bien distincts. Le second polymère est présent sous forme de flocules dispersées dans la matrice constituée du premier polymère. Ce second polymère apparaît aussi sur les clichés réalisés sur la colle chargée, mais de manière moins visible car il est perdu au milieu des charges minérales.

D'après les formules chimiques de la DGEBA (FIG. II.1) et de la DDA (FIG. II.2), les nombres respectifs de chacun des atomes sont ceux présentés dans le tableau III.5, avec  $n$  l'indice de polymérisation.

Polymère	C	O	H
DGEBA	$21+18 n$	$4+2 n$	$24+20 n$
DDA	2	4	4

TAB. III.5 – Nombres respectifs de chacun des atomes de carbone (C), oxygène (O) et hydrogène (H) contenus dans les polymères DGEBA et DDA, fonction de l'indice de polymérisation  $n$

Le rapport entre le nombre d'atomes de carbone et le nombre d'atomes d'oxygène est une fonction croissante de  $n$ , l'indice de polymérisation, comprise entre 6,5 (pour  $n=1$ ) et 9 (pour  $n \rightarrow \infty$ ). Les rapports mesurés dans les deux types de polymère ne sont pas compris entre ces limites basses et hautes. Pour le premier polymère, ce rapport vaut environ 5,3, alors que pour le second, il vaut environ 18. Pour le premier polymère, celui de la matrice, le nombre trop élevé du nombre d'atomes d'oxygène peut être dû à la présence de molécule d'eau qui se lie à la matrice par liaison hydrogène. Le second polymère n'est vraisemblablement pas du DGEBA. Des particules d'élastomères sont généralement ajoutées aux formulations des adhésifs structuraux, en particulier pour la résistance au crash, ce qui pourrait expliquer l'origine de ce polymère.

Cette analyse quantitative ne permet pas de mettre en évidence la présence d'une zone d'interphase. La quantité d'azote, caractéristique du durcisseur diamine, reste à peu près constante dans toute l'épaisseur du joint de colle. En particulier, près des interfaces, elle est semblable à celle mesurée au coeur du joint. Pourtant, les zones d'interphases peuvent faire plusieurs dizaines de micromètres d'épaisseur<sup>2</sup> et les mesures sont effectuées tous les microns. Au cours d'une analyse en un point, la taille réelle de la zone soumise au faisceau d'électrons dépend de l'intensité du faisceau. La taille de la poire d'interaction électrons / matière, doit être trop importante pour la précision de mesure requise.

<sup>2</sup>[POPINEAU, 2005], [BENTADJINE et al., 2000], [KRÜGER et al., 2004]

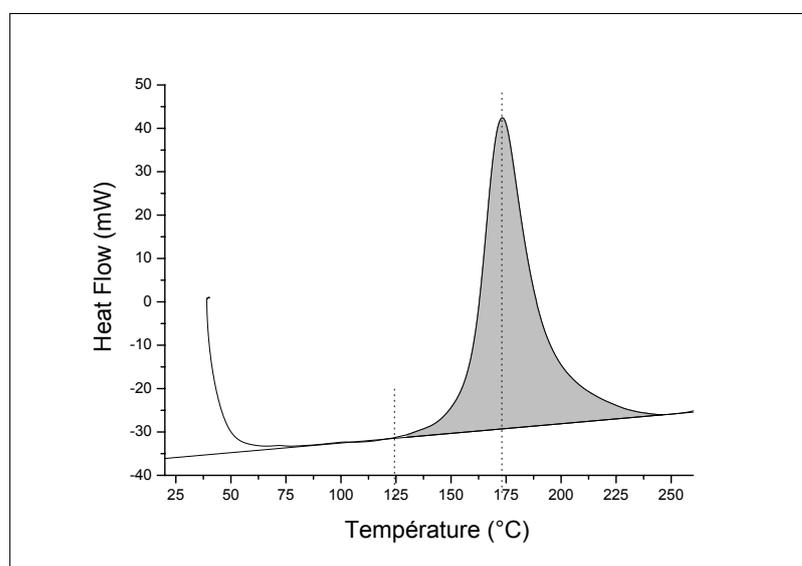
### III.1.4 Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)

#### III.1.4.1 Analyse thermique

Les analyses de DSC effectuées sur l'adhésif à l'état liquide permettent de déterminer les valeurs de la  $T_G$  (statique), ainsi que la valeur de l'énergie d'activation de la réaction de réticulation,  $E_a$ , qui est l'aire sous le pic exothermique (FIG. III.5).

$$T_G = 120^\circ\text{C} \quad \text{et} \quad E_a = 220 \text{ J/g} \quad (\text{III.4})$$

La température de transition vitreuse est assez classique pour une résine époxyde avec le couple polymère / durcisseur utilisé. Elle se situe au-delà de la température à laquelle l'adhésif pourra être amené à travailler dans son utilisation industrielle (entre  $-50^\circ\text{C}$  et  $50^\circ\text{C}$  pour une automobile). Cela signifie donc que la colle travaillera toujours en-dessous de sa  $T_G$ , sur le plateau vitreux, avec des propriétés mécaniques élevées.



**FIG. III.5** – Mesure de l'énergie d'activation de la réaction de réticulation

La figure III.5 montre que la réaction de réticulation, exothermique, débute vers  $125^\circ\text{C}$ , quand la courbe expérimentale s'écarte de la ligne de base. Le maximum du pic exothermique se situe vers  $175^\circ\text{C}$ . Effectuer une réticulation à  $180^\circ\text{C}$ , comme préconisé par le fabricant, permet donc de profiter au maximum de l'auto-échauffement dû à la réaction de réticulation.

Les analyses de DSC effectuées sur l'adhésif ayant subi le cycle de réticulation présenté page 35 ne présentent aucun pic de post-réticulation, ce qui assure que la réticulation est bien totale après ce cycle.

#### III.1.4.2 Cinétique de réticulation

Pour étudier la cinétique de réticulation, la colle subit des cycles de cuisson incomplets. Trois études à trois températures différentes sont effectuées : à  $135^\circ\text{C}$ ,  $140^\circ\text{C}$  et  $150^\circ\text{C}$ . Ces températures sont bien supérieures à la température de début de réticulation ( $125^\circ\text{C}$ ). Elles sont cependant suffisamment faibles pour que la réticulation soit la plus lente possible et que les mesures aient bien le temps de s'effectuer. Plusieurs creusets de DSC sont placés dans un four dont la température est déjà établie. Régulièrement, un creuset est retiré du four et plongé dans l'eau (choc thermique pour arrêter la réaction). Les réactions de réticulation sont ainsi interrompues à des temps fixés. Une mesure de l'enthalpie de la réaction est alors effectuée par DSC. Elle permet de déterminer l'avancement de la réaction  $\alpha$ .

$$\alpha = \frac{\Delta H(\text{partielle})}{\Delta H(\text{totale})} \quad (\text{III.5})$$

La cinétique de la réaction est donné par l'équation :

$$\frac{d\alpha}{dt} = K (1 - \alpha)^n \quad (\text{III.6})$$

où  $t$  est le temps et  $K$  une constante dépendant de la température, et  $n$  l'ordre de la cinétique. Celui-ci va dépendre du durcisseur utilisé. Ainsi les études effectuées par Bracho-Troconis et Shanahan<sup>3</sup> indiquent que pour un durcisseur de type DDA, la cinétique est du premier ordre, alors que pour un durcisseur de type DDS (FIG. I.7), elle est plutôt du second ordre. La Figure III.6 représente l'évolution de  $\ln(1 - \alpha)$  en fonction de  $t_1$ , temps durant lequel le creuset reste dans le four pour que la réticulation s'effectue.

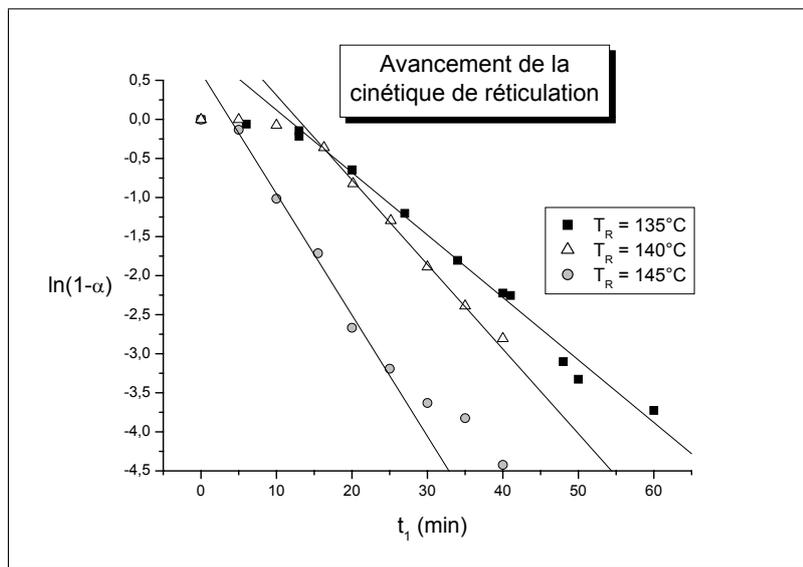


FIG. III.6 – Cinétique de réticulation à T=135°C

La linéarité observée sur la Figure III.6 semble confirmer le fait que la cinétique soit du premier ordre. Les premiers points de la courbe n'ont pas été pris en compte. Il semblerait en effet qu'il faille un certain temps avant que la réaction de réticulation ne débute (probablement le temps que l'échantillon atteigne la même température que le four). Les mesures effectuées pour les trois températures ont permis de calculer  $K$  pour chacune d'elles (TAB. III.6).

T (°C)	135	140	145
K ( $10^{-3} s^{-1}$ )	1.35	1.81	2.58

TAB. III.6 – Évolution de  $K$  en fonction de la Température

$K$  est une constante cinétique qui suit la loi d'Arrhenius, dont la valeur de l'énergie d'activation vaut :

$$E = 92 \pm 6 \text{ kJ.mole}^{-1} \quad (\text{III.7})$$

<sup>3</sup>[BRACHO-TROCONIS et SHANAHAN, 1998]

### III.1.5 Viscosité

La viscosité de l'adhésif est un paramètre très important qui doit être parfaitement ajusté au cours de la formulation industrielle. L'adhésif doit pouvoir s'écouler suffisamment pour pouvoir faciliter la mise en œuvre, mais pas trop pour pouvoir rester en place jusqu'à sa cuisson, qui peut intervenir après plusieurs heures.

La viscosité de la colle non réticulée a été mesurée en fonction de la température à l'aide d'un pompage annulaire. L'adhésif est placé dans un godet dans lequel oscille un piston. Le liquide viscoélastique est ainsi cisailé dans l'entrefer. Une montée progressive en température est effectuée, à partir de 20°C, jusqu'à 180°C, avec une vitesse de chauffe de 10°C par minute.

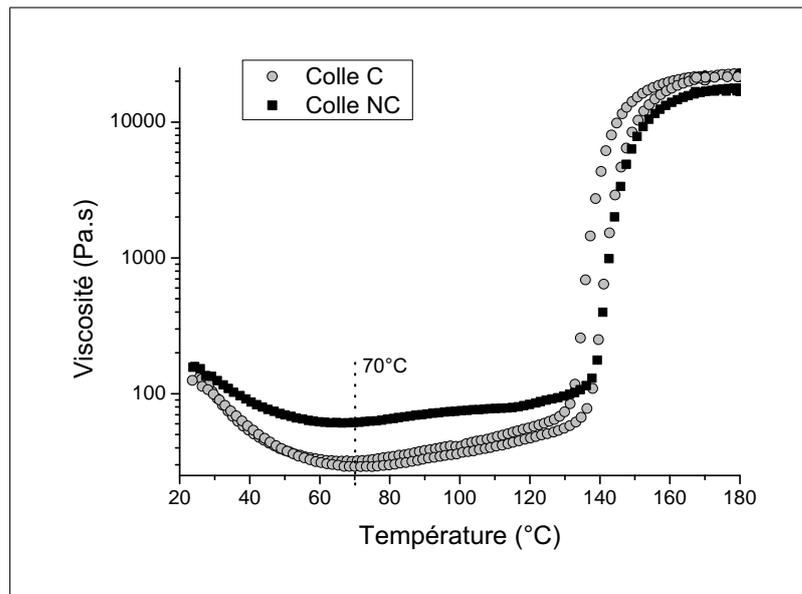


FIG. III.7 – Variation de la viscosité de la colle non réticulée en fonction de la température

Il est intéressant de noter que la colle  $\beta$  est moins visqueuse que la colle  $\beta_{NC}$  (FIG. III.7). Pourtant, la viscosité d'une dispersion de sphères de taille  $R$  dans un solvant pur est donnée simplement par la relation d'Einstein (EQU. III.8) :

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5\phi) \quad (\text{III.8})$$

où  $\eta_0$  est la viscosité du solvant pur et  $\phi$  la fraction volumique de sphères (cette formule n'est utilisable que pour  $\phi \ll 1$ ). Cette relation indique que l'ajout de charges à la formulation de la colle devrait avoir pour effet une augmentation de viscosité. Or ce n'est pas le cas. Il est vraisemblable que la structure particulière des charges de talc (feuilletés qui glissent facilement) est la raison de cette chute de viscosité.

Au cours du chauffage, la colle passe par un minimum de viscosité vers 70°C. Ce minimum dépend de la vitesse de chauffe. Cependant, il est bien présent pour les deux types de colle, et il apparaît à la même température. C'est donc à cette température de 70°C qu'il sera intéressant de travailler l'adhésif liquide puisqu'il est alors le moins visqueux. Il sera ainsi plus aisé à mettre en œuvre, et la formation de bulles d'air et autres inhomogénéités sera limitée. Au-delà de 70°C, la viscosité se met à augmenter. La réticulation débute vers les 125°C et la rigidification augmente brutalement vers 150°C.

### III.1.6 Dilatométrie

Les coefficients de dilatation des adhésifs  $\beta$  et  $\beta_{NC}$  ont été mesurés sur des échantillons de 48 mm de longueur (2mm de largeur et 2mm d'épaisseur), découpés dans des plaques de colle. Les résultats sont rassemblés dans

le tableau III.7. Ils sont en accord avec les données de la littérature<sup>4</sup> pour ce type de matériaux.

Adhésifs	$\beta$	$\beta_{NC}$
$\lambda_{thermique} (10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$	$75 \pm 6$	$107 \pm 6$

**TAB. III.7** – Coefficients de dilatation mesurés sur les adhésifs chargé et non chargé

Le coefficient mesuré sur l'adhésif  $\beta$  est plus faible que sur l'adhésif  $\beta_{NC}$ . De fait, les charges minérales présentes dans sa formulation ont elle-même un coefficient de dilatation bien plus faible que celui du polymère. Il est de l'ordre de  $7 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (TAB. III.14). Elles vont donc s'opposer à la dilatation du polymère.

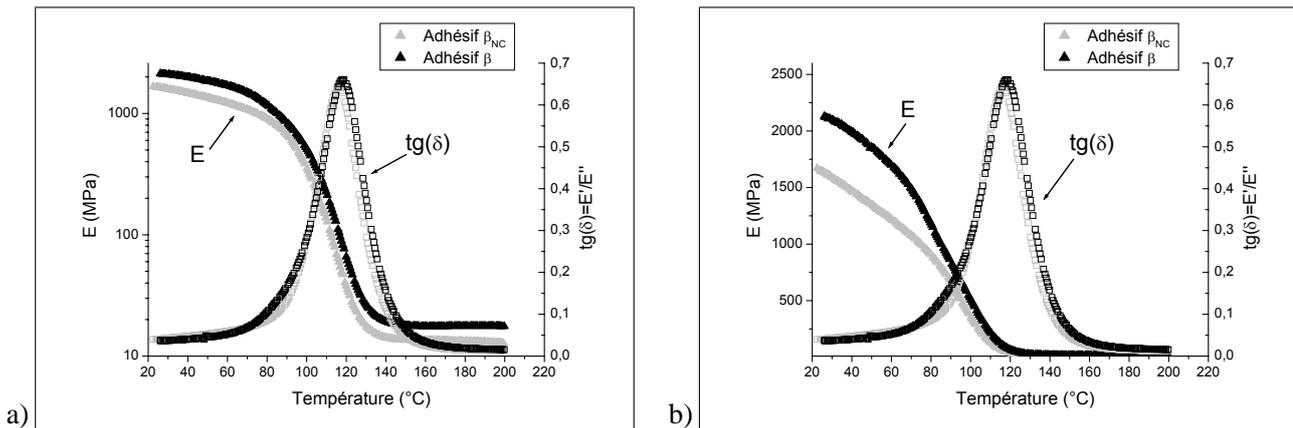
### III.1.7 Essais thermomécaniques

La température de transition vitreuse caractérise le passage de l'état vitreux (dur et cassant) à l'état caoutchoutique (mou, liquide visqueux). Le volume massique augmente car les chaînes s'écartent de plus en plus avec la température.

La température de transition vitreuse dépend de la technique expérimentale utilisée pour la mesurer. Plus précisément, elle dépend de la fréquence de travail de l'appareillage de mesure. Ainsi, les valeurs de transition vitreuse déterminées par deux techniques pourront être différentes l'une de l'autre.

#### III.1.7.1 DMTA

Les essais de DMTA sont réalisés pour des éprouvettes chargées et non chargées. Les résultats sont présentés sur les graphiques de la figure III.8. L'échelle pour le module est logarithmique pour le graphique [a] et linéaire pour le [b], ce qui permet de mieux visualiser les différences entre les différentes formulations. Les courbes représentent l'évolution avec la température du module d'Young,  $E$ , et de  $\tan(\delta)$  (définis page 37). Les valeurs de la température de transition vitreuse, mesurée au maximum du pic  $\tan(\delta)$ , sont très similaires pour les deux types de colle. C'est assez normal puisque la  $T_G$  dépend essentiellement de la nature de la matrice polymère, et pas des renforts présents dans cette matrice. Ainsi, par cette technique de mesure, il s'avère que  $T_G = 120 \text{ } ^\circ\text{C}$ .



**FIG. III.8** – Analyse comparative en DMTA d'une éprouvette chargée et d'une éprouvette non chargée : échelle logarithmique [a] ou linéaire [b]

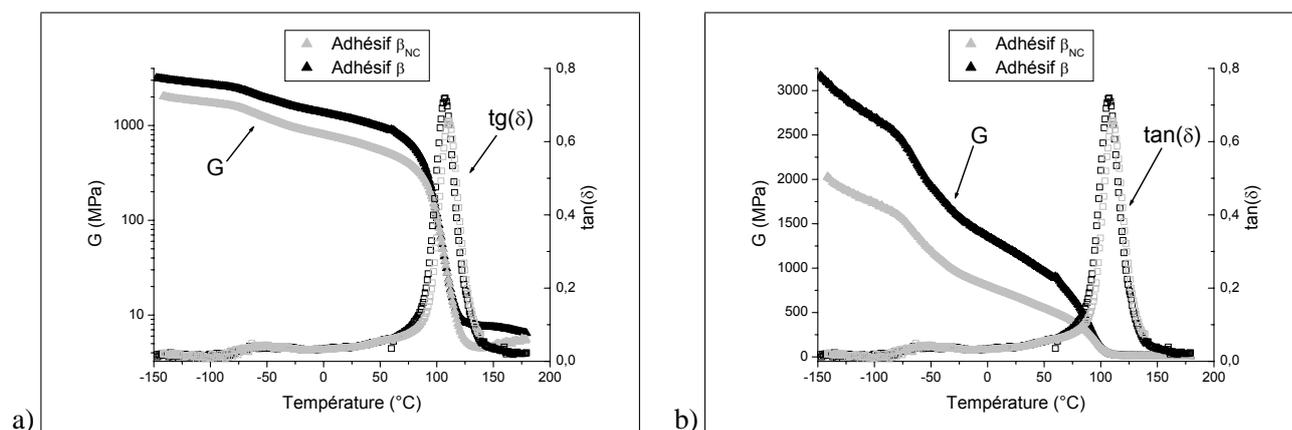
Par contre, il y a une différence importante sur les valeurs des modules d'Young mesurées sur les deux adhésifs : il passe ainsi de 2600 MPa à 1650 MPa, pour une mesure à 45°C, lorsque les charges sont retirées. Cela signifie donc que les charges jouent un rôle de renfort, ou de rigidifiant.

<sup>4</sup>[WATERMAN et ASHBY, 1991]

## III.1.7.2 Pendule de Torsion

Le pendule de torsion donne accès à  $\tan(\delta)$  et à l'évolution du module de cisaillement (ou de Coulomb),  $G$ . Dans le cas d'un matériau isotrope, celui-ci peut être comparé au module d'Young par l'équation III.9, où  $\nu$  est le coefficient de Poisson du matériau.

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (\text{III.9})$$



**FIG. III.9** – Analyse comparative au pendule de torsion d'éprouvettes chargées et non chargées : échelle logarithmique [a] ou linéaire [b]

Les résultats des essais de pendule de torsion sont assez comparables à ceux de la DMTA. Comme précédemment, les valeurs de  $T_G$  sont identiques pour les deux adhésifs (FIG. III.9). La plus grande précision du pendule permet aussi de voir apparaître la transition secondaire<sup>5</sup>  $\beta$  vers  $-60^\circ\text{C}$ .

Les transitions secondaires, qui se manifestent à l'état solide, sont associées à des possibilités de mouvements moléculaires locaux ou relaxations secondaires. Elles résultent de mouvements beaucoup plus limités et beaucoup moins coopératifs que ceux responsables de la transition vitreuse. Ces mouvements moléculaires locaux affectent non seulement la réponse viscoélastique, mais aussi les propriétés mécaniques (module élastique, déformation plastique, ...) ou la diffusion de solvants<sup>6</sup>.

Les valeurs du module de Coulomb obtenues avec le pendule sont superposables à  $E/(2(1 + \nu))$  obtenu en DMTA.

Il est intéressant de remarquer sur le graphique [b] (FIG. III.9), que le module de cisaillement chute de manière quasiment linéaire dans la gamme de température d'utilisation industrielle de l'adhésif, entre  $-50$  et  $60^\circ\text{C}$ . Ces résultats ont pu être vérifiés en DMTA pour les mêmes températures. Il passe ainsi de près de 2000 MPa à  $-50^\circ\text{C}$ , à environ 1000 MPa à  $60^\circ\text{C}$  pour l'adhésif  $\beta$ . Pour l'adhésif  $\beta_{NC}$ , il passe de près de 1200 MPa à environ 500 MPa pour la même variation de température.

Le pendule de torsion a aussi été utilisé afin de vérifier la conservation des propriétés de l'adhésif réticulé (la formulation  $\beta$ ), maintenu à une température élevée. Un essai isotherme à  $80^\circ\text{C}$  est effectué. Cette température est nettement supérieure à la température ambiante, tout en restant en deçà de la transition vitreuse. L'essai est mené à la même fréquence que pour les essais à température variable. Pendant 30 jours, le module de cisaillement a été mesuré. Celui-ci se stabilise très rapidement, en quelques heures, à sa valeur d'équilibre et ne varie plus par la suite. Ces essais menés sur des temps certes relativement courts tendent à montrer que le polymère est stable en température.

<sup>5</sup>[DAMMONT et KWEI, 1967]

<sup>6</sup>[BARRÈRE et DAL MASO, 1997], [HALARY et LAUPRÊTRE, 2006]

### III.1.7.3 Densité de réticulation

Lors de la réaction de réticulation, le polymère de la résine réagissent avec le durcisseur pour former un réseau tridimensionnel. Chaque site de réaction devient alors un nœud de réticulation ou d'enchevêtrements. La densité de nœuds va conditionner la cohésion interne du joint. La densité de réticulation  $\nu$  du réseau est inversement proportionnelle à la masse moléculaire moyenne  $M_c$  entre nœuds (FIG. III.10)<sup>7</sup>. Or, dans le domaine caoutchoutique, pour de faibles déformations, cette masse est donnée par :

$$M_c = \frac{\rho RT}{G} \approx \frac{3\rho RT}{E} \quad (\text{III.10})$$

avec  $\rho$  la masse volumique du polymère sec,  $R$  la constante molaire des gaz,  $T$  la température (en °K).  $E$  et  $G$  sont respectivement le module d'Young et le module de cisaillement.

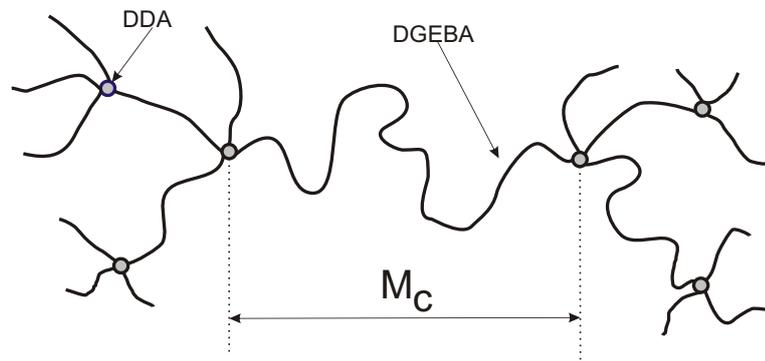


FIG. III.10 – Définition de  $M_c$  dans un polymère tridimensionnel

À partir des essais réalisés au pendule de torsion ou en DMTA sur l'adhésif non chargé, il va donc être possible de remonter à la valeur de  $M_c$ , et ainsi à la longueur moyenne des chaînes polymères. En effet  $M_c$  est directement relié à "n", l'indice de polymérisation de la DGEBA :

$$M_{DGEBA} = 340 + 284n \quad (\text{en g/mol}) \quad (\text{III.11})$$

Les mesures expérimentales sur les échantillons de colle chargée et non chargée ont permis de déterminer les masses volumiques respectives des adhésifs :

$$\begin{cases} \rho_C = 1,34 \text{ g/cm}^3 \\ \rho_{NC} = 1,18 \text{ g/cm}^3 \end{cases} \quad (\text{III.12})$$

D'après les données techniques de DOW AUTOMOTIVE, la masse molaire moyenne de la résine est inférieure à 700 g/mol, ce qui correspondrait à un indice de polymérisation égal à 1. Or, à 160°C, le module d'Young de l'adhésif  $\beta_{NC}$  vaut environ 13,6 MPa.  $M_c$  vaut donc environ 960 g/mol. Cela correspondrait donc à un indice de polymérisation de 2 si le mélange DGEBA/DDA était stœchiométrique.

### III.1.8 Essais sur éprouvettes haltères

Plusieurs types d'essais ont ensuite été menés pour caractériser l'adhésif :

- Traction à vitesse de déformation imposée (de  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  à  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ )
- Fluage / recouvrance

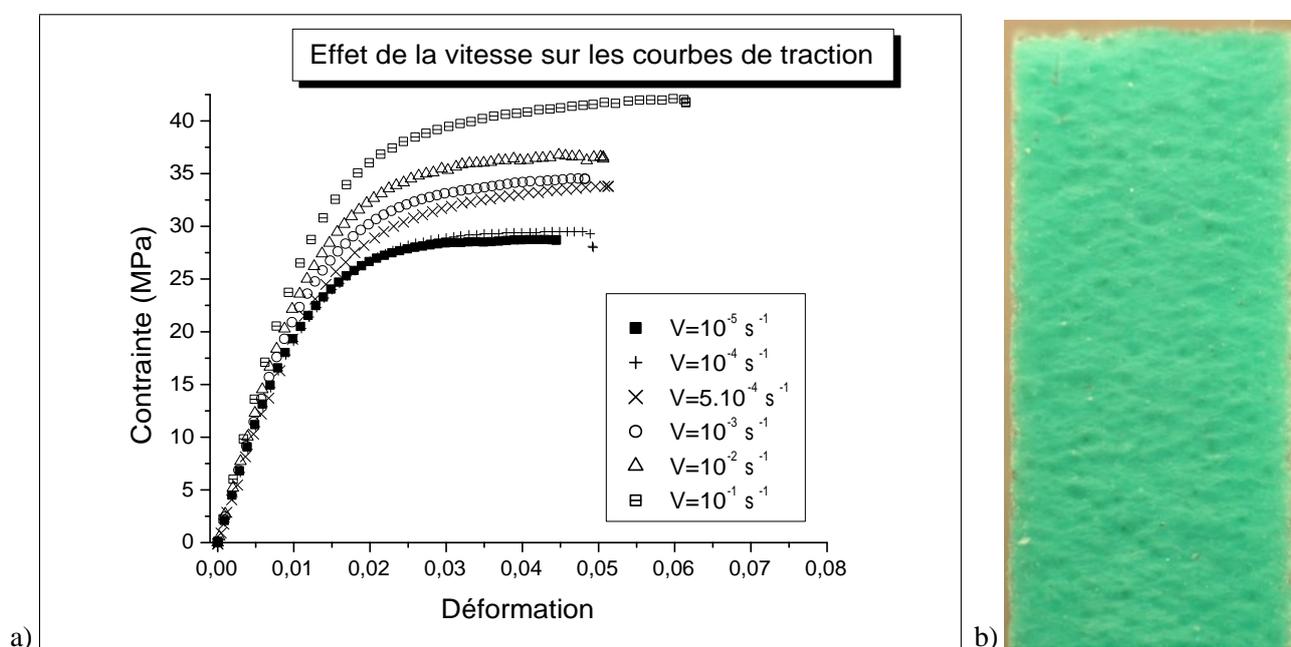
<sup>7</sup>[DE'NÈVE et SHANAHAN, 1995]

- Charge / décharge

Chacun de ces essais a permis d'accéder à différents aspects du comportement de l'adhésif. Le premier aspect qui a été constaté sur plusieurs types d'essais est le caractère visqueux de l'adhésif. Ce comportement apparaît notamment sur les essais de charge / décharge et sur les essais à vitesse de déformation imposée qui sont détaillés par la suite. Le caractère non linéaire du comportement et l'endommagement ont plus particulièrement été observés sur les essais de fluage / recouvrance et de charge / décharge.

### III.1.8.1 Traction à rupture

Les essais de traction à vitesse de déformation imposée ont été conduits sur deux types d'éprouvettes haltères. La géométrie et les dimensions des éprouvettes correspondent aux dimensions données par la norme NF EN ISO 527. La plus petite éprouvette a une longueur totale de 75 mm et la plus grande de 150 mm. Pour les grandes éprouvettes, des jauges de déformations placées transversalement ont permis de déterminer le coefficient de Poisson,  $\nu$ . En moyenne, celui-ci a été mesuré à 0,3 pour la colle chargée et 0,4 pour la colle non chargée. Cette différence peut s'expliquer par la présence des charges dans la colle qui s'opposent à la striction au cours de l'essai de traction.



**FIG. III.11** – Traction sur éprouvettes haltères à différentes vitesses [a] et fissuration des éprouvettes près zones de rupture [b]

L'influence de la vitesse se fait moins ressentir sur l'évolution du module d'Young que sur celle de la contrainte à rupture (FIG. III.11 [a]). Le module d'Young initial évolue très légèrement en fonction de la vitesse de sollicitation. Mais pour des vitesses de sollicitations quasi-statiques, c'est à dire inférieures à  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , il peut être considéré comme constant : il vaut environ 2 500 MPa. En considérant que l'adhésif à l'état massif est isotrope, le module de cisaillement calculé s'élève à 970 MPa (EQU. III.9).

L'évolution de la contrainte à rupture, au contraire, n'est pas constante pour des vitesses de sollicitations quasi-statiques (inférieures à  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), elle évolue régulièrement avec la vitesse de déformation, dans la gamme de vitesses considérée.

Quand la contrainte augmente au cours de l'essai de traction, l'éprouvette blanchit autour de la zone de rupture finale. Des stries perpendiculaires à la direction de la tension imposée au matériau et disséminées dans le

volume de l'élément sollicité (FIG. III.11 [b]). Ce phénomène, appelé "crazing", caractérise la formation de microfissures et se traduit par un blanchiment (la lumière est diffusée par ces microfissures dans toutes les directions, ce qui se traduit par le blanchiment). Ces craquelures sont pontées par des fibrilles<sup>8</sup>.

Les essais sur les assemblages pourront très difficilement se faire à vitesse de déformation imposée, à cause de la finesse de l'épaisseur des joints. Ils se feront plutôt à vitesse de charge imposée. La vitesse choisie est 0,1 MPa/s. C'est à cette vitesse que des éprouvettes haltères de colle chargée et non chargée ont été testées et comparées. Les éprouvettes chargées ont été fournies par DOW AUTOMOTIVE alors que les éprouvettes non chargées, au nombre de trois, ont été élaborées au laboratoire avec l'adhésif  $\beta_{NC}$ .

Les résultats sont présentés dans le tableau III.8. Le module de cisaillement est calculé d'après l'équation III.9. Les modules des éprouvettes non chargées sont bien inférieurs à ceux mesurés sur les éprouvettes chargées. Cela confirme les résultats obtenus en DMTA ou sur le pendule de torsion. Par contre, les différences sur les contraintes à rupture sont bien plus faibles. Après rupture des éprouvettes non chargées, elles ont laissé apparaître sur leur faciès la présence de bulles plus ou moins importantes, ce qui explique d'une part la dispersion expérimentale plus importante, et d'autre part, la contrainte à rupture moyenne plus faible.

	Module d'Young (en MPa)	Coefficient de Poisson, $\nu$	Module de cisaillement (en MPa)	Contrainte à rupture (en MPa)
$\beta$	2500 ± 200	0,3 ± 0,05	960 ± 150	35 ± 2
$\beta_{NC}$	1200 ± 100	0,4 ± 0,05	445 ± 50	29 ± 5

**TAB. III.8** – Essais de traction sur éprouvettes haltères (C et NC)

### III.1.8.2 Fluage / recouvrance

Les essais de fluage / recouvrance permettent de déterminer l'évolution de la déformation plastique résiduelle en fonction de la charge. Le seuil de plasticité sur éprouvette massique se situe autour de 15 MPa (FIG. III.12). Les essais ont été menés à température ambiante en imposant une vitesse de charge de 0,1 MPa/s.

Dans le cas du comportement viscoélastique, la déformation totale se décompose en trois parties<sup>9</sup> :

- une déformation  $\gamma_1$  instantanée et réversible instantanément (donc de nature élastique)
- une déformation  $\gamma_2$  fonction du temps mais réversible
- une déformation  $\gamma_3$  fonction du temps et irréversible, correspondant à un écoulement (donc de nature visqueuse).

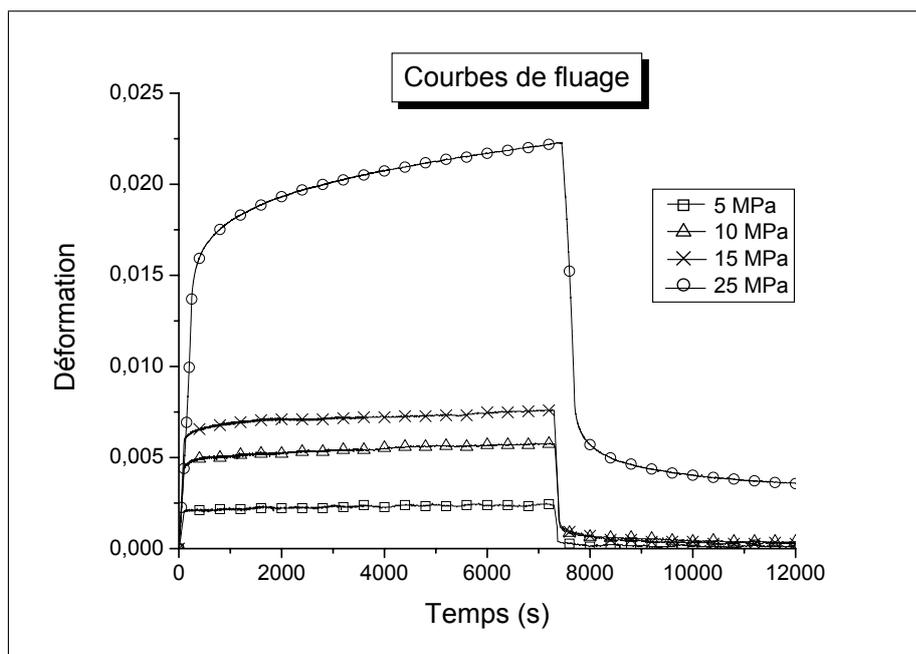
### III.1.8.3 Charge / décharge

Plusieurs essais de charge / décharge ont été effectués. Pour le premier type d'essais, l'éprouvette est soumise à la traction jusqu'à une certaine contrainte (phase de charge), avant que la contrainte soit ramenée à zéro (phase de décharge). Ces essais ont permis de déterminer à partir de quelles contraintes appliquées apparaissaient des déformations permanentes (FIG. III.13). Ainsi, pour des sollicitations de 5, 10 ou 15 MPa, il n'y a pas de déformation irréversible détectable, ce qui confirme les observations effectuées sur les essais de fluage / recouvrance. Au-delà, une déformation plastique résiduelle due à l'endommagement subsiste.

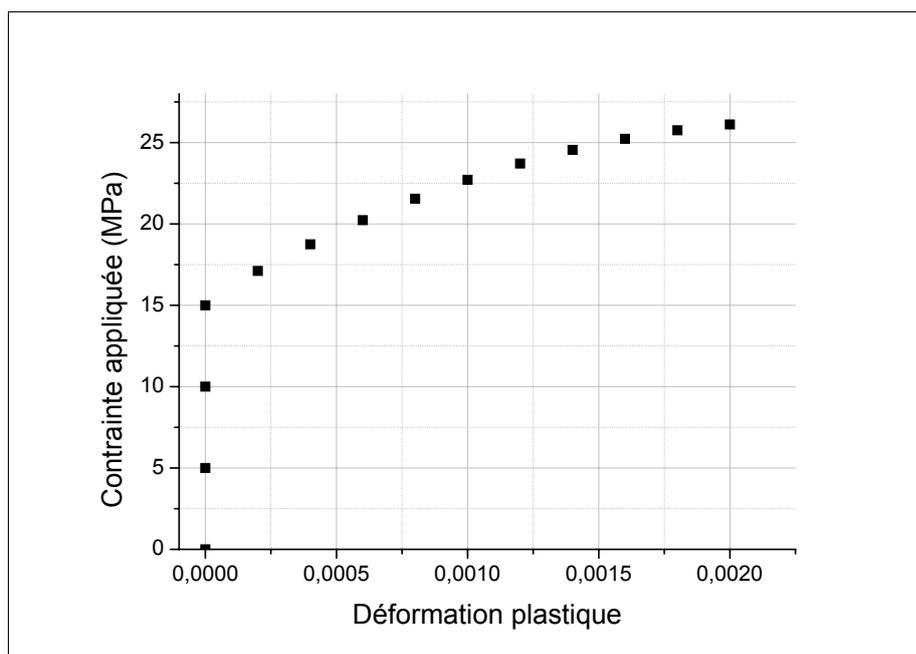
D'autres essais ont été menés en effectuant des cycles de charge / décharge à une même éprouvette, et en augmentant la contrainte maximale entre chaque cycle. Ainsi une éprouvette testée (FIG. III.14) a été portée successivement à 20, 25, 30 et 35 MPa (la rupture s'est produite à 31 MPa). L'objectif est ici de visualiser l'évolution de la forme de la courbe après chaque cycle.

<sup>8</sup>[FRANÇOIS et al., 1995]

<sup>9</sup>[WARD, 1983]



**FIG. III.12** – Fluage / recouvrance à 5, 10, 15 et 25 MPa : évolution de la déformation réelle au cours du temps



**FIG. III.13** – Évolution de la déformation plastique en fonction de la contrainte appliquée

Après la charge à 20 MPa, les premiers points du second cycle sont superposés à ceux du premier. Ce n'est déjà plus tout à fait le cas pour le cycle à 30 MPa ( $\nabla$ ) : la courbe de traction commence à s'écarter très légèrement des deux premières courbes. Ce phénomène est encore plus visible pour la dernière courbe de traction ( $\bullet$ ). Si la pente à l'origine est la même, dès que la contrainte devient supérieure à 5 MPa, la courbe expérimentale s'écartere du faisceau de courbes. C'est l'effet d'un endommagement irréversible au sein du polymère.

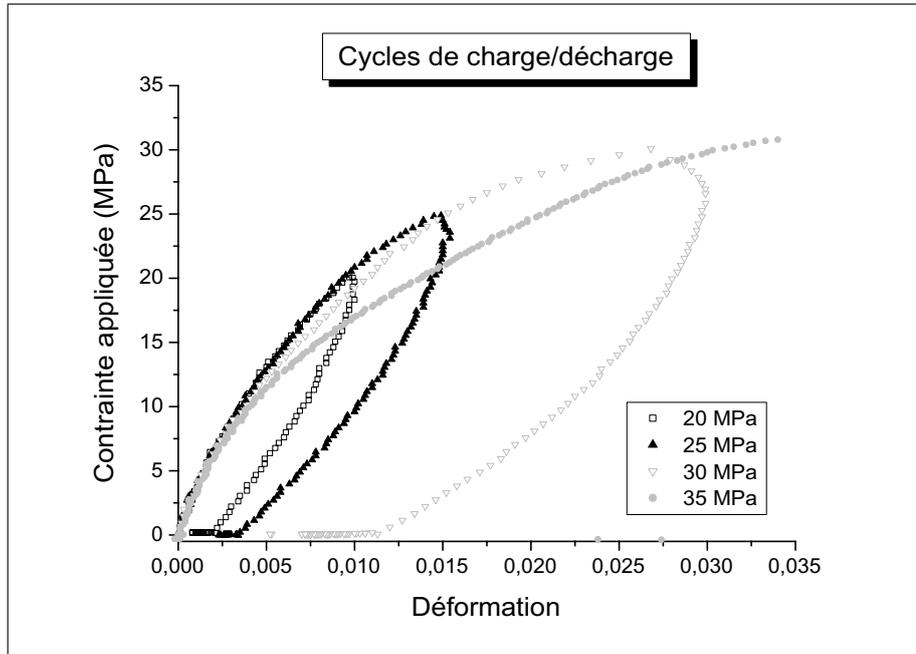


FIG. III.14 – Charge / décharge sur une éprouvette à 20, 25, 30 et 35 MPa

Les derniers essais effectués l'ont été sur une même éprouvette qui a subi des cycles de charge / décharge avec la même contrainte maximum (FIG. III.15). A partir du second cycle, la boucle de charge décharge diffère de la boucle initiale. Le phénomène d'hystérésis est moins marqué (cycle plus petit), ce qui signifie une dispersion d'énergie plus faible. Les cycles suivants (du cycle 3 au cycle 5) sont superposés avec le second. La matrice polymère a subi une réorganisation des chaînes de polymère dès le premier cycle. Le coût en énergie se traduit par une aire du premier cycle d'hystérésis plus importante.

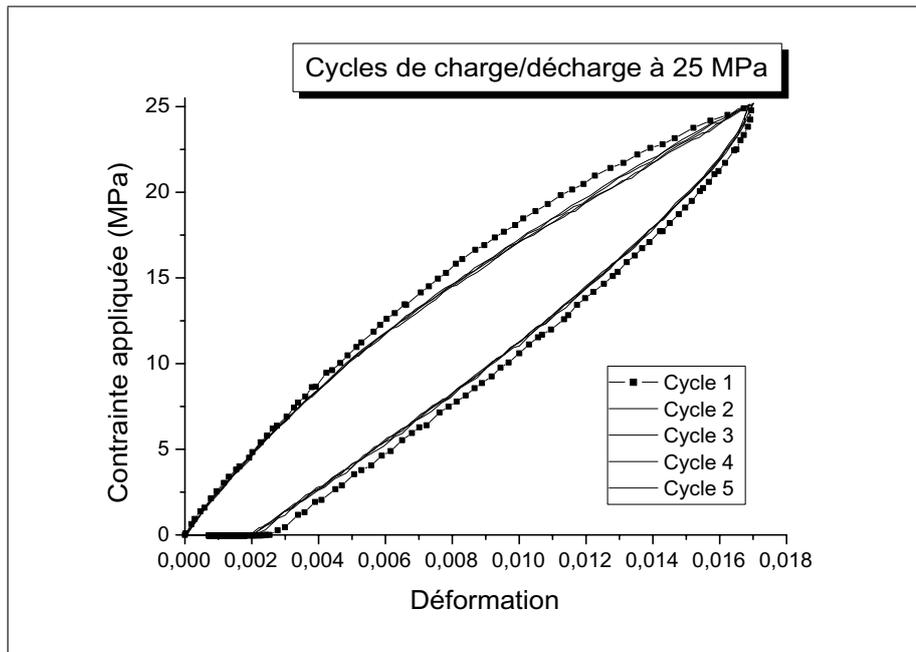


FIG. III.15 – Cycles de charge / décharge 25 MPa

## III.2 Assemblages collés

### III.2.1 Anisotropie induite

Les charges minérales incluses dans la colle ont des formes allongées. Par conséquent, au cours de l'élaboration des joints, l'écoulement visqueux de la colle va avoir pour effet d'orienter ces charges parallèlement à la direction du flux, et les charges vont ainsi se retrouver parallèles aux surfaces des substrats (FIG. III.16).

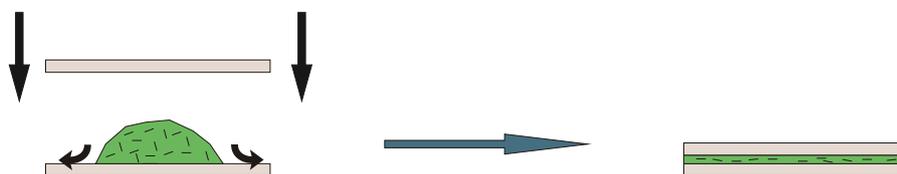


FIG. III.16 – Phénomène d'anisotropie au cours de la réalisation des joints

Il en résulte une forte anisotropie transverse des joints de colle, qui a été confirmée par des observations microscopiques. Le cliché de gauche de la figure III.17 a été effectué au microscope électronique à balayage, en électrons rétrodiffusés. La colle est prise entre deux substrats en aluminium. Les charges minérales sont bien visibles dans la matrice polymère. Comme la quantité d'électrons rétrodiffusés augmente avec le numéro atomique, l'image présente un contraste chimique. Les charges de Wollastonite ( $Z_{Ca} = 20$ ) apparaissent plus claires que les charges de talc ( $Z_{Mg} = 12$ ). Le cliché de droite de la figure III.17 a été effectué au microscope optique sur un bloc de colle : les charges minérales n'ont pas d'orientation préférentielle.

Les structures des deux types de charges sont très différentes. Les charges de talc sont fines et allongées alors que celles de Wollastonite ont des formes moins définies (rondes pour certaines, plus allongées pour d'autres). La distribution en taille est assez large puisque à côté de certaines charges très grandes (presque  $100 \mu m$ ), d'autres sont à peine visibles pour cet agrandissement.

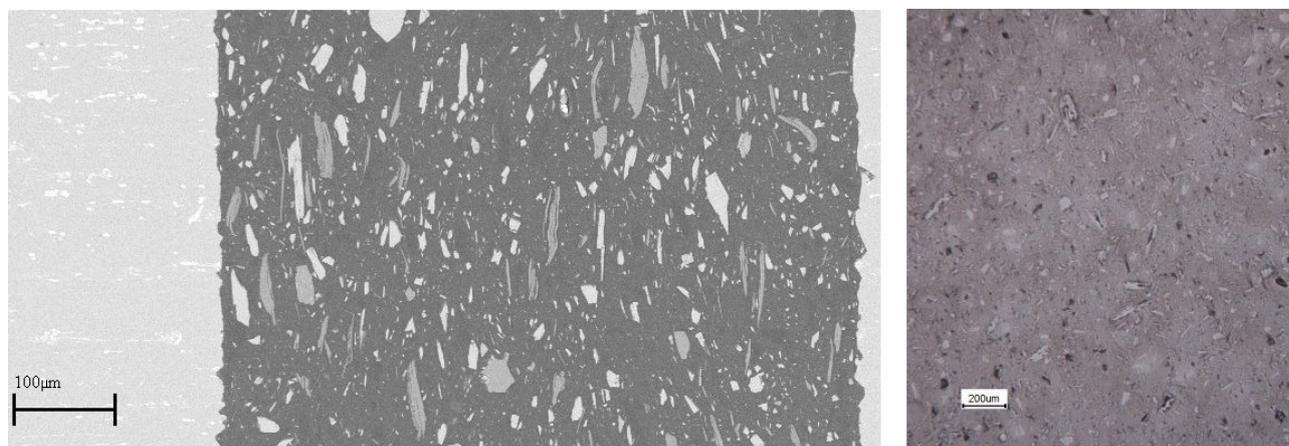


FIG. III.17 – Orientation anisotrope des charges dans un joint (photo MEB en électrons rétrodiffusés à gauche) et répartition isotrope dans la colle massique (photo au microscope optique à droite)

### III.2.2 Essais de torsion

Des essais de torsion ont été réalisés sur des joints d'épaisseur égale à  $300 \mu m$  grâce au montage décrit page 41. À partir des mesures du couple et du déplacement du capteur LVDT, il est possible de tracer la courbe donnant l'évolution de  $\tau$  (EQU. II.15) en fonction de  $\gamma$  dans la colle (EQU. II.13), en tenant compte de la déformation du substrat (page 43). Ces courbes permettent de déduire le module de cisaillement moyen de la colle dans l'assemblage. Il est aussi possible de déterminer la contrainte maximale que l'assemblage peut supporter.

### III.2.2.1 Comportement différents des assemblages collés

Les modules de cisaillement obtenus (TAB. III.9) sur les cylindres pleins pour la colle chargée sont largement inférieurs à ceux obtenus sur l'adhésif massique (TAB. III.8). Les résultats sont diminués de près de 40%. Ce n'est pas le cas par contre des éprouvettes de colle non chargées, pour lesquelles les modules sont pratiquement inchangés. Ce résultat n'est donc vraisemblablement pas dû à un effet géométrique. De plus, les résultats sont semblables quels que soient les métaux utilisés pour la réalisation des éprouvettes.

Pour les contraintes à rupture, les résultats obtenus sont inversés. Les contraintes sont presque inchangées pour les éprouvettes chargées, alors qu'elles sont supérieures dans le cas des éprouvettes non chargées.

Adhésif	G (massique) (MPa)	G (torsion) (MPa)	$\sigma_R$ (massique) (MPa)	$\sigma_R$ (torsion) (MPa)
Adhésif $\beta$	975 ± 10	610 ± 60	35 ± 2	34 ± 2
Adhésif $\beta_{NC}$	470 ± 100	540 ± 10	29 ± 5	41 ± 2

**TAB. III.9** – Résultats de torsion sur cylindre pleins comparés à ceux obtenus sur les éprouvettes massiques

Les essais sur les cylindres creux conduisent à des valeurs de modules de cisaillement semblables. Par contre, les contraintes à rupture sont plus faibles (25 ± 1 MPa). Comme expliqué dans le chapitre II, ce phénomène est dû aux concentrations de contrainte présentes aux deux bords.

### III.2.2.2 Effet des charges de talc sur la rupture

Des essais complémentaires ont été menés afin d'essayer de mieux comprendre le rôle des charges. DOW AUTOMOTIVE a fait évoluer en interne la formulation de l'adhésif  $\beta$ . Les polymères restent les mêmes, mais les taux de charges sont légèrement modifiés. Ainsi, une nouvelle formulation, l'adhésif  $\beta_1$ , a légèrement moins de Wollastonite (15% en masse) et de talc (3% en masse). Par contre, un autre type de charge, de la chaux vive, a été rajoutée (8% en masse). Ce nouvel adhésif a donc été choisi pour réaliser de nouveaux tests. Le tableau III.10 récapitule pour chaque type d'adhésif, les taux massiques de charges minérales, et les résultats obtenus en torsion pour chacun d'eux, pour des joints d'épaisseur égale à 300  $\mu m$ .

Adhésif	Wollastonite (w%)	Talc (w%)	Chaux vive (w%)	Autre (w%)	Total (w%)	G (MPa)	$\tau_R$ (MPa)
Adhésif $\beta$	18	5	0	traces	23	610 ± 60	34 ± 2
Adhésif $\beta_1$	15	3	8	traces	26	690 ± 50	38 ± 2
Adhésif $\beta_{NC}$	0	0	0	0	0	540 ± 10	41 ± 2

**TAB. III.10** – Résultats de torsion sur cylindres pleins pour les différents adhésifs

Si la quantité totale de charges semble bien faire augmenter la valeur du module de cisaillement (rôle rigidifiant déjà vu page 60 et page 64), il semble au contraire, que la présence de charges de talc ait un effet néfaste sur les valeurs de contraintes à rupture (FIG. III.18). La contrainte à rupture en torsion chute proportionnellement à la quantité de charges de talc, pour des fractions massiques inférieures à 5%, passant d'environ 41 MPa, à environ 34 MPa, ce qui représente une chute de près de 20%. Ces résultats sont certes trop peu nombreux, puisque deux essais seulement ont été réalisés avec l'adhésif  $\beta_1$ , mais les évolutions soulignées dans la figure III.18 sont relativement parlantes.

Après chaque essai, il est possible d'observer les faciès de rupture obtenus. Ceux obtenus avec l'adhésif  $\beta$  sont cohésifs, c'est à dire que de la colle est présente sur toute la surface des substrats (FIG. III.19 [a,b]). La rupture semble certes parfois assez proche de l'interface métallique (zones apparaissant légèrement plus claires), mais

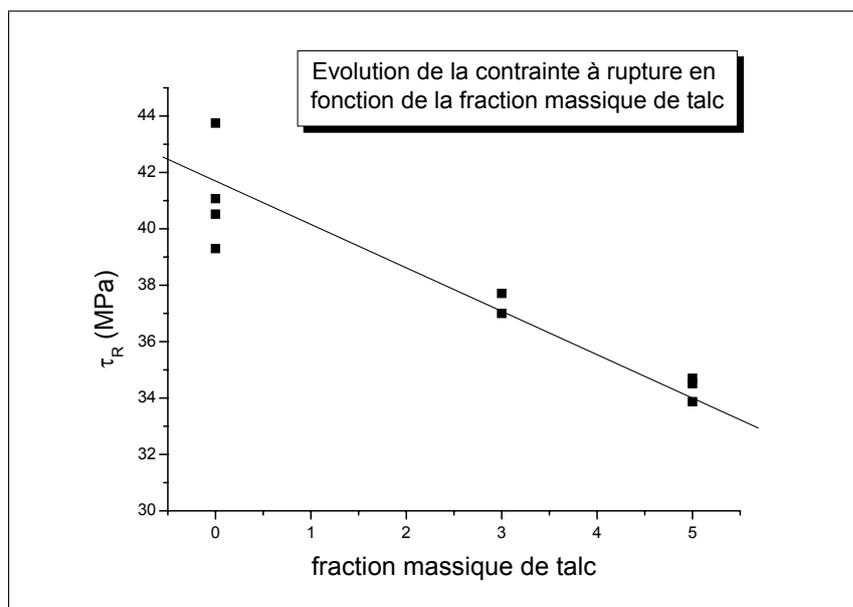


FIG. III.18 – Influence des charges de talc sur la contrainte à rupture

il subsiste toujours un peu de colle, le métal n'est jamais à nu. L'adhésif  $\beta_1$  conduit aux mêmes observations avec des faciès identiques.

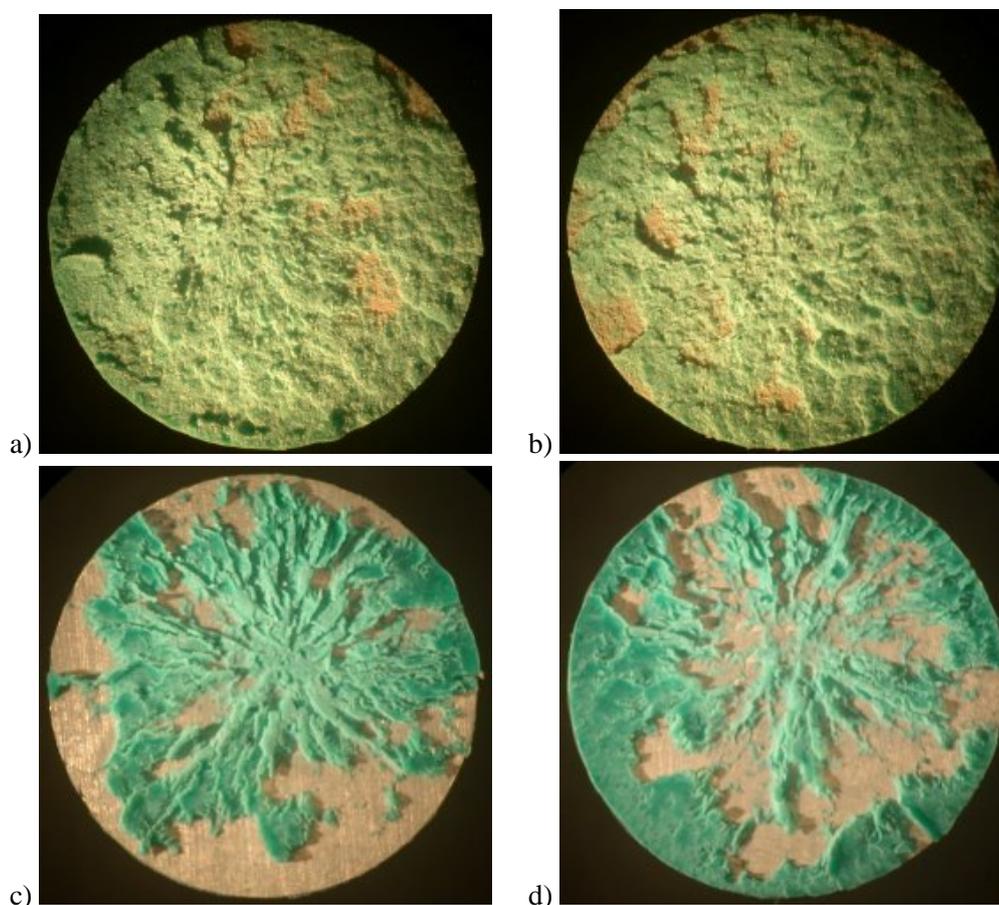


FIG. III.19 – Faciès de rupture en torsion : Colle  $\beta$  [a,b] et Colle  $\beta_{NC}$  [c,d]

Les faciès de rupture obtenus dans le cas des essais sur la colle non chargée sont très différents (FIG. III.19 [c,d]) : ils sont de type adhésif, même si quelques zones cohésives persistent. Le substrat métallique apparaît très clairement sur chacun des cylindres. Les deux clichés sont clairement anti-symétriques, ce qui signifie que ces faciès sont purement adhésifs. Il semble donc que l'ajout de charges minérales favorise une rupture dans la colle tandis que l'absence de charge se traduit par une rupture à l'interface.

Les substrats en aluminium ont alors été sablés afin d'augmenter l'adhésion mécanique. Les essais réalisés sur ces éprouvettes sablées n'ont pas donné de différences significatives. Les ruptures sont toujours localisées de la même manière dans l'adhésif quand celui-ci est chargé, et à l'interface avec le substrat en l'absence de charges minérales.

Ces observations peuvent paraître surprenantes, puisque la présence des charges minérales n'a pas d'influence directe sur la chimie qui gouverne l'adhésion du polymère à la surface métallique. Aucun des paramètres décrits dans les mécanismes de l'adhésion (page 5) n'est modifié par cet ajout. Seule la viscosité semble être légèrement modifiée, mais certainement pas dans des proportions suffisantes pour expliquer de telles différences.

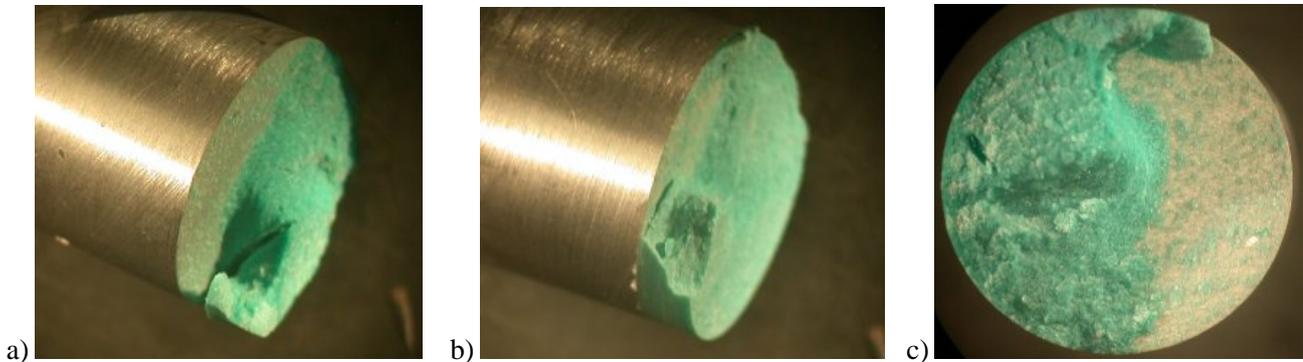


FIG. III.20 – Faciès de rupture d'un cylindre de torsion épais ( $e=2,7$  mm)

Des essais de torsion menés sur des joints de colle chargée, d'épaisseurs bien plus importantes, conduisent à des résultats intéressants. La figure III.20 montre les faciès après rupture en torsion d'un joint collé de 2,7 mm d'épaisseur. La rupture est toujours de type cohésive puisque le colle recouvre entièrement le substrat. Elle est cependant très proche de l'interface et se rapproche ainsi un peu plus des faciès obtenus sur l'adhésif  $\beta_{NC}$ .

### III.2.3 Essais Arcan

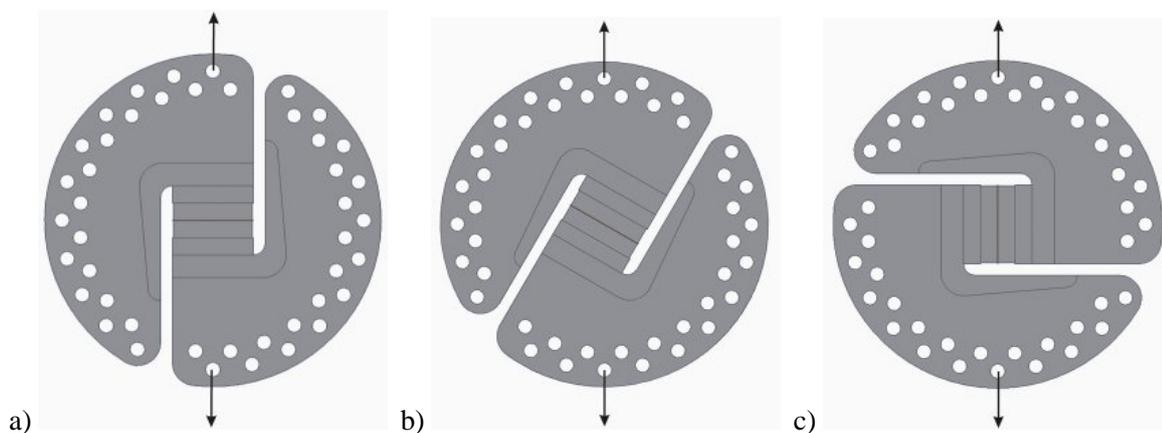


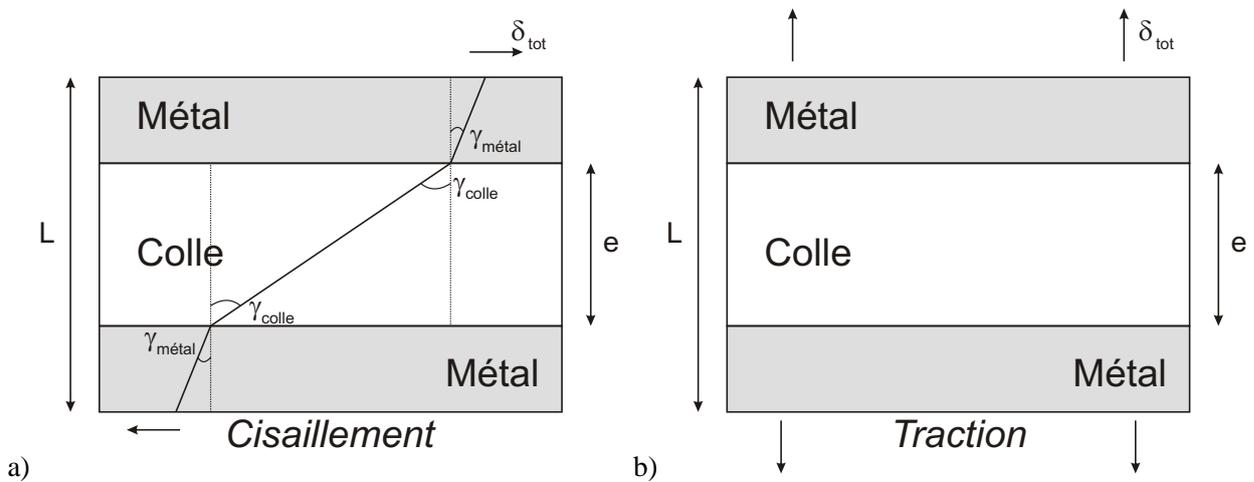
FIG. III.21 – Traction sur le montage Arcan à  $0^\circ$  [a],  $30^\circ$  [b] et  $90^\circ$  [c]

Le montage Arcan permet de solliciter un assemblage de la traction au cisaillement en passant par tous les modes mixtes (FIG. III.21). Les éprouvettes utilisées ont été usinées avec un bec, de manière à minimiser les phénomènes de surcontraintes aux bords libres. Les essais mécaniques effectués seront ainsi le plus proche possible du comportement intrinsèque de l'adhésif.

Les résultats des essais Arcan présentés ici sont ceux obtenus pour des joints d'épaisseur égale à  $300 \mu m (\pm 70 \mu m)$ .

**III.2.3.1 Essais de cisaillement**

La mesure de l'allongement permet de remonter à la déformation de cisaillement de la colle (FIG. III.22 [a]).



**FIG. III.22** – Mesure analytique de déformation pour les essais Arcan, en cisaillement "pur" [a] et en traction "pure" [b]

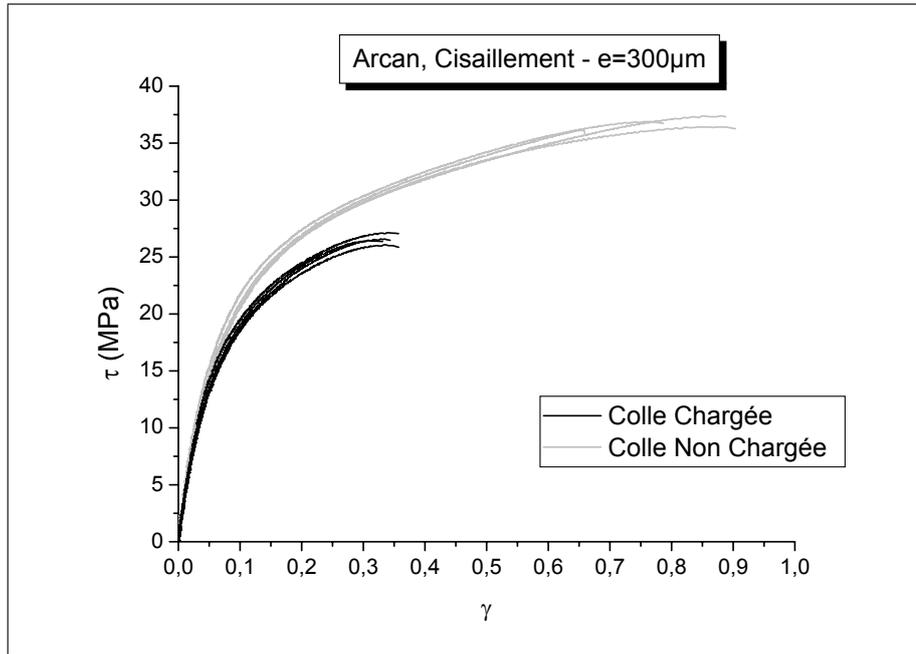
$$\left\{ \begin{array}{l} \tau = \frac{F}{S} \\ \gamma_{colle} = \frac{\delta_{colle}}{e_{colle}} \end{array} \right. \quad (III.13)$$

avec  $F$  la charge mesurée par la cellule,  $S$  la surface de colle ( $700 \text{ mm}^2$ ),  $\delta_{colle}$  le déplacement latéral de la colle et  $e_{colle}$  l'épaisseur de colle.

La déformation totale mesurée est égale à la somme de la déformation dans la colle et de la déformation dans le métal. De plus, vu les contraintes subies par l'assemblage, la déformation du métal ne dépasse pas la limite élastique. Il est alors possible de trouver la valeur de  $\gamma_{colle}$  qui s'écrit comme :

$$\gamma_{colle} = \frac{\delta_{tot} - (L - e_{colle}) \frac{F}{S' * G_{metal}}}{e_{colle}} \quad (III.14)$$

avec  $L$  la distance initiale entre les deux points de l'extensomètre,  $\delta_{tot}$  la déformation totale mesurée,  $S'$  la section d'aluminium ( $544 \text{ mm}^2$ , à cause des becs) et  $G_{metal}$  le module de cisaillement du métal considéré. Ces calculs simples permettent de tracer les courbes contrainte / déformation pour les deux types d'adhésif (FIG. III.23). Les courbes obtenues pour un même adhésif sont pratiquement toutes superposées. Les essais sont donc très reproductibles.



**FIG. III.23** – Courbes contrainte / déformation obtenues en cisaillement pour les adhésifs  $\beta$  et  $\beta_{NC}$

Les pentes à l'origine sont pratiquement confondues, ce qui signifie que les modules de cisaillement sont proches. C'est déjà ce qui avait été observé pour les essais de torsion (TAB. III.9). Les contraintes à rupture de l'adhésif  $\beta$  sont bien inférieures à celle de  $\beta_{NC}$  (26 MPa contre 37 MPa). Les résultats sont rassemblés dans le tableau III.11.

Adhésif	G (MPa)	$\tau_R$ (MPa)
Adhésif $\beta$	$351 \pm 10$	$26,5 \pm 0,5$
Adhésif $\beta_{NC}$	$390 \pm 10$	$36,7 \pm 0,5$

**TAB. III.11** – Résultats expérimentaux des essais Arcan en cisaillement

La première remarque à faire est que si les modules de cisaillement sont bien du même ordre de grandeur, il semble même ici que celui de l'adhésif  $\beta_{NC}$  soit supérieur à celui de l'adhésif  $\beta$ . De plus, les modules et les contraintes à rupture mesurés ici sont inférieurs à ceux qui avaient été obtenus en torsion. Les calculs effectués ci-dessus ne prennent pas en compte une éventuelle rotation du montage au cours de l'essai. Or, des essais effectués avec le capteur multi-axial, ainsi que des simulations par éléments finis ont mis en évidence une légère rotation.

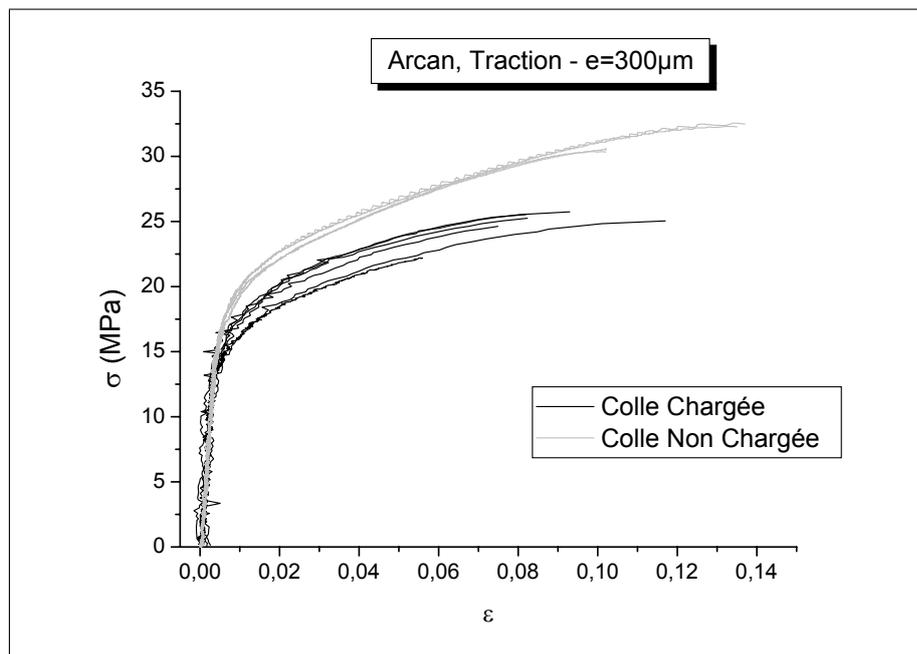
Les résultats analytiques permettent donc juste de comparer les deux adhésifs. Les modules mesurés ici ne sont pas des modules de cisaillement "pur" puisqu'il y a une légère rotation de l'éprouvette. Ainsi, le dépouillement analytique des résultats conduit à une légère erreur sur la valeur du module pour ce mode de sollicitation. Afin de s'en affranchir et de remonter aux valeurs plus précises des modules, les éprouvettes Arcan ont été maillées par éléments finis et les calculs ont été simulés, pour différentes valeurs de modules affectées à la colle. Il a ainsi été possible, par méthode inverse de remonter à la valeur permettant de reproduire au mieux les résultats expérimentaux (cf. page 79).

### III.2.3.2 Essais de traction

Cet essai permet de déterminer les valeurs de la déformation totale mesurée par l'extensomètre ainsi que la charge supportée par la cellule (FIG. III.22 [b]). Il est alors possible de remonter aux valeurs de la contrainte et de la déformation dans l'adhésif (EQU. III.15). Ces résultats sont surtout utiles pour établir la loi de comportement de l'adhésif.

$$\epsilon_{colle} = \frac{\delta_{colle}}{e_{colle}} = \frac{\delta_{tot} - (L - e_{colle}) \frac{\sigma}{E_{metal}}}{e_{colle}} \quad (III.15)$$

avec  $E_{metal}$  le module d'Young du métal considéré. Les résultats obtenus sont beaucoup plus dispersés (FIG. III.24 et TAB. III.12), en particulier pour les mesures de module d'Young. Les déplacements étant beaucoup plus faibles dans le cas de la traction, l'erreur de mesure est d'autant plus importante.



**FIG. III.24** – Courbes contrainte / déformation obtenues en traction pour les adhésifs  $\beta$  et  $\beta_{NC}$

Comme pour les essais de cisaillement effectués avec le même montage, la contrainte à rupture est supérieure dans le cas de l'adhésif  $\beta_{NC}$  (environ 20%). La valeur des modules d'Young l'est aussi. Il faut noter que ces valeurs des modules d'Young sont bien supérieures à celles obtenues sur les éprouvettes haltères.

Adhésif	E (MPa)	$\sigma_R$ (MPa)
Adhésif $\beta$	$3400 \pm 100$	$25 \pm 1$
Adhésif $\beta_{NC}$	$4300 \pm 200$	$31 \pm 1$

**TAB. III.12** – Résultats expérimentaux des essais Arcan en traction

L'écriture des contraintes dans un solide isotrope en fonction du module d'Young, du coefficient de Poisson et des déformations selon les trois directions principales conduit aux équations suivantes<sup>10</sup> :

<sup>10</sup>[TIMOSHENKO, 1936], [KINLOCH, 1987]

$$\begin{cases} \sigma_x = \frac{\nu E}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)}(\epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z) + \frac{E}{1 + \nu}\epsilon_x \\ \sigma_y = \frac{\nu E}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)}(\epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z) + \frac{E}{1 + \nu}\epsilon_y \\ \sigma_z = \frac{\nu E}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)}(\epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z) + \frac{E}{1 + \nu}\epsilon_z \end{cases} \quad (\text{III.16})$$

Dans le cas des joints collés, en considérant une traction selon la direction x, la déformation selon y et z est limitée par la déformation des substrats. Ainsi l'équation selon la direction x se simplifie et le module apparent  $E_f$  vaut (avec  $E_v$  le module "vrai") :

$$E_f = E_v \frac{1 - \nu}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)} \quad (\text{III.17})$$

L'équation III.17 suppose que les valeurs des modules obtenues en traction  $E_f$  sont donc expérimentalement bien supérieures à celles du "bulk"  $E_v$ . Ces résultats sont extrêmement sensibles aux valeurs de coefficients de Poisson. Les valeurs obtenues sont cependant bien trop élevées, en particulier pour l'adhésif NC, puisqu'un calcul approximatif donnerait un module apparent de 3400 MPa pour l'adhésif  $\beta$  mais un module apparent de 2600 MPa pour l'adhésif  $\beta_{NC}$ .

Il semble donc encore que les écritures analytiques ne permettent pas de rendre compte de ce qui se passe exactement dans l'adhésif. Seules les contraintes à rupture sont exploitables analytiquement. Pour les modules, là encore, une approche éléments finis a donc été choisie (page 79).

### III.2.4 Traction et cisaillement in situ au MEB

L'analyse de la microstructure doit permettre de mieux comprendre les différentes observations expérimentales détaillées ci-dessus. Pour cela, des essais de traction et de cisaillement ont été effectués in situ au microscope électronique à balayage.

#### III.2.4.1 Colle non chargée

Les essais ont été effectués en cisaillement en électrons secondaires. Les zones blanchies correspondent à la fissuration de la couche de métallisation utilisée pour l'observation, qui produit une saturation du signal (FIG. III.25 [a]).

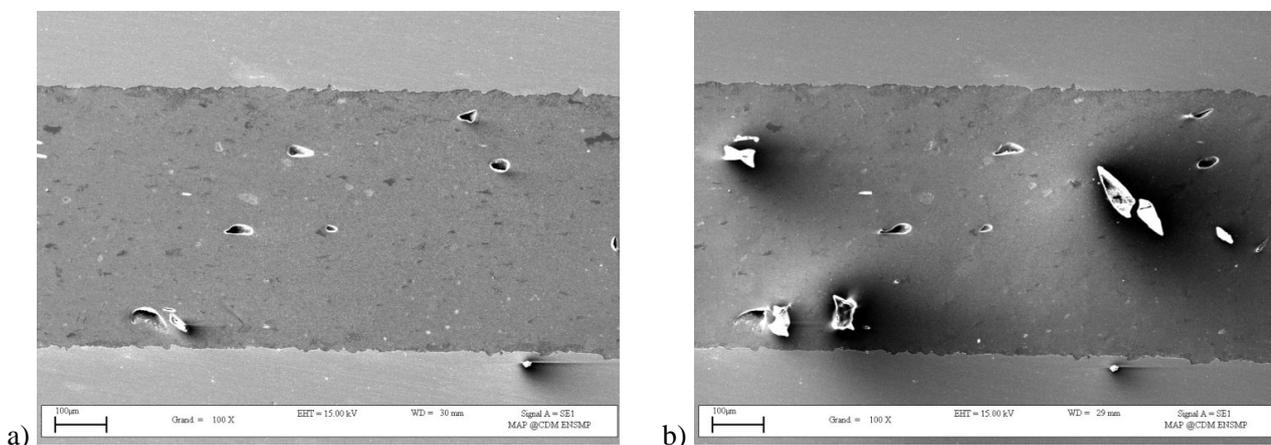


FIG. III.25 – Images MEB d'un essai de cisaillement sur assemblage non chargé

Un certain nombre de pores sont visibles dans la colle non chargée avant même qu'une contrainte ne soit appliquée. Cela est vraisemblablement dû à la viscosité relativement importante de cet adhésif. Lors de la mise en œuvre, des bulles d'air sont emprisonnées. Ces pores pourraient jouer un rôle important dans la rupture du joint. Quand une contrainte est appliquée, des pores se déforment et les premières fissures apparaissent dans la colle au niveau de ces porosités (FIG. III.25 [b]). Bien que les faciès de rupture obtenus avec la colle non chargée soient de type adhésif (FIG. III.19), c'est donc dans la colle que les premières fissures apparaissent.

Ces fissures grandissent et se propagent sous forme de bandes de cisaillement, non pas parallèlement aux interfaces métalliques, mais en faisant un angle de l'ordre de  $40^\circ$  avec celles-ci. Les fissures finissent ainsi par atteindre les interfaces (FIG. III.26 [a,b]), puis elles se prolongent ensuite le long des surfaces (FIG. III.26 [c,d]), par un phénomène de pelage. Les fissures finissent par se rejoindre. Les faciès de rupture qui vont être obtenus seront donc de type adhésif. Mais ce faciès de rupture n'est que la conséquence de la rupture finale du joint. La différence entre une rupture cohésive et une rupture adhésive n'est donc pas si simple. Dans le cas présent, la rupture s'est bien amorcée dans l'adhésif, mais elle s'est ensuite propagée à l'interface. L'adhésif a donc bien joué le rôle de maillon faible de l'assemblage. C'est donc foncièrement différent d'une rupture purement interfaciale où l'interface aurait joué ce rôle.

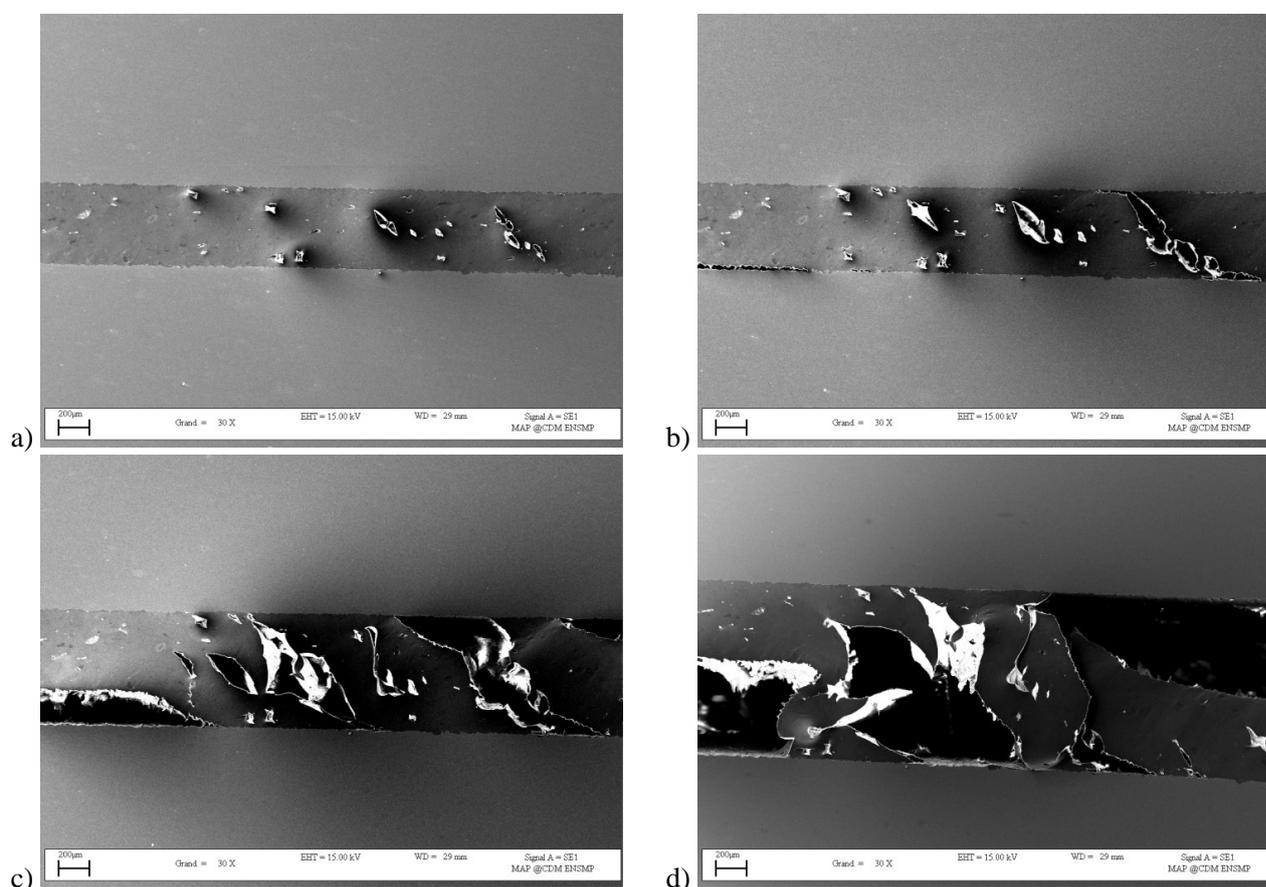


FIG. III.26 – Images MEB d'un essai de cisaillement sur assemblage non chargé

En traction, le comportement de la colle est assez semblable. Les fissures se développent autour des défauts présents dans l'adhésif, ou à l'interface avec le substrat. Elles atteignent très rapidement les surfaces où elles se propagent ensuite rapidement (FIG. III.27 [a]). Ainsi, le chemin suivi par la fissure reste en pratique quasiment en permanence le long du substrat métallique. Seule la présence de défauts au cœur du joint peuvent, sur une faible distance, faire passer la fissure dans la colle (FIG. III.27 [b]).

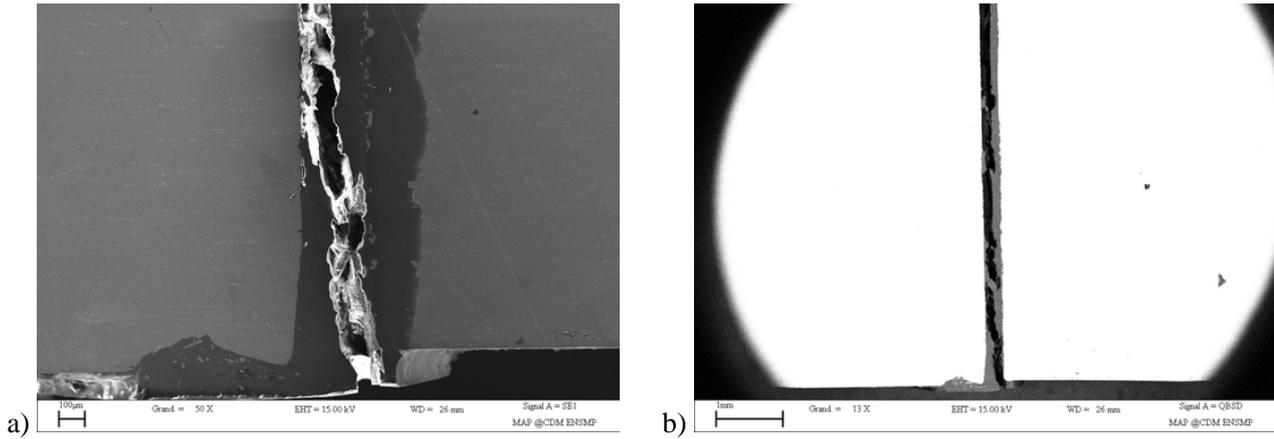


FIG. III.27 – Images MEB d'un essai de traction sur assemblage non chargé

### III.2.4.2 Colle chargée

Dans le cas de la colle chargée, les pores ne sont plus présents. La viscosité plus faible de cet adhésif semble suffire à éviter leur formation. Il subsiste de même beaucoup moins de défauts à l'interface.

En traction (FIG. III.28), quand la contrainte augmente, les feuillets de talc se séparent, s'ouvrent progressivement. La colle peut aussi se séparer de la surface métallique (FIG. III.28 [b]).

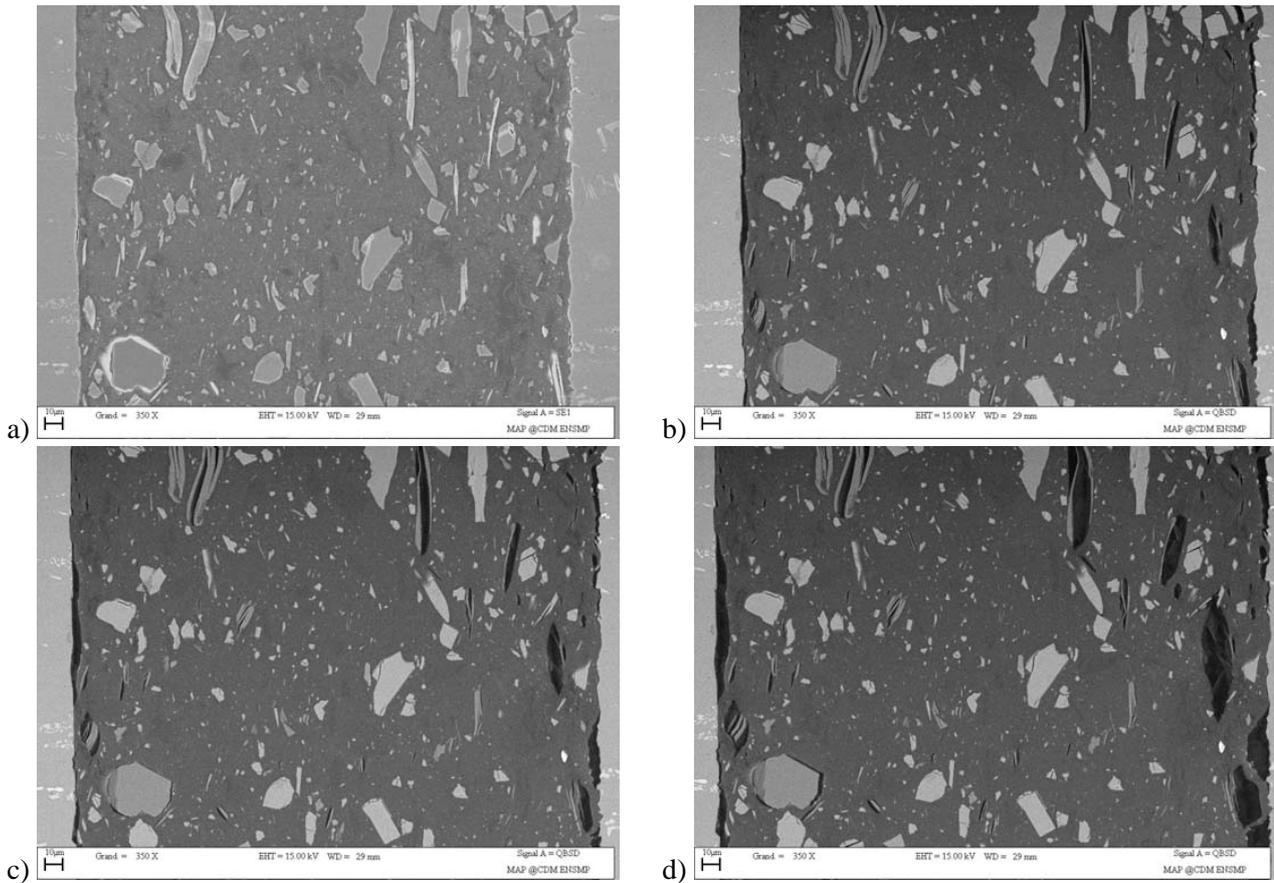


FIG. III.28 – Images MEB d'un essai de traction sur assemblage

Les effets en cisaillement sont assez semblables à ceux observés en traction (FIG. III.29). Quand la contrainte

augmente, les feuillets de talc glissent les uns sur les autres progressivement. Ce phénomène d'exfoliation est possible grâce à la structure particulière des charges de talc. Les feuillets adhèrent entre eux par des forces très faibles. Obreimoff<sup>11</sup> a montré dans le cas des feuillets de mica que les énergies d'adhésion entre les feuillets étaient de l'ordre de  $1,5 \text{ J/m}^2$ .

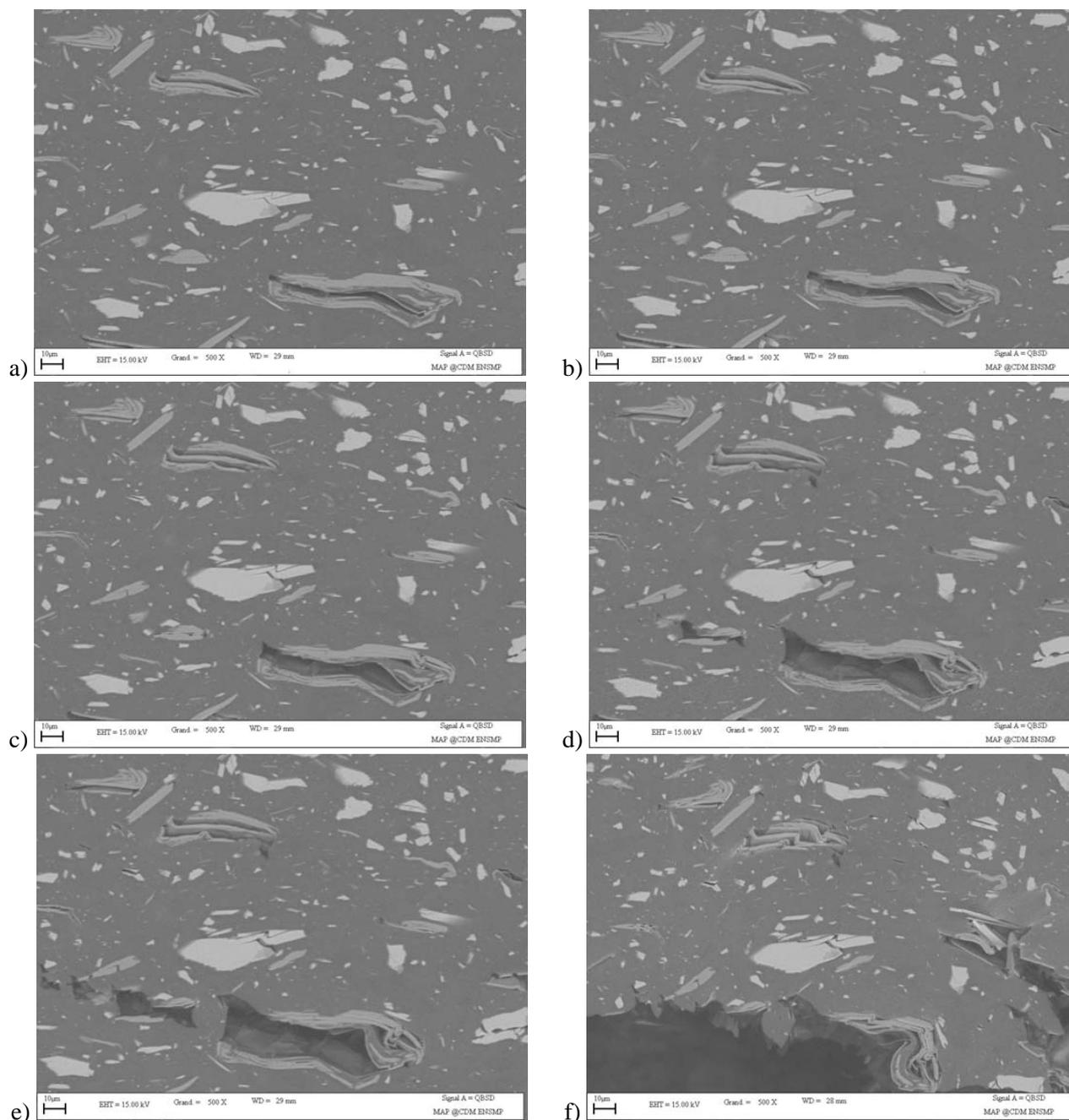


FIG. III.29 – Images MEB d'un essai de cisaillement sur assemblage

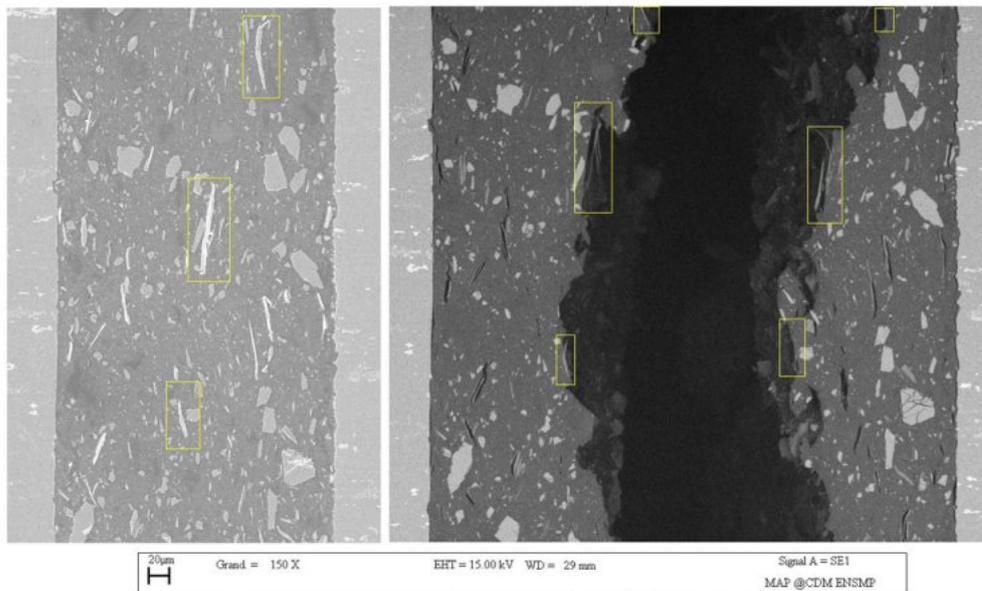
Quand la contrainte augmente, les feuillets de talc se séparent, s'ouvrent progressivement, faisant ainsi apparaître des cavités au sein de la matrice. Elles forment ainsi un réseau de microfissures par lesquelles la rupture peut se propager plus rapidement.

La Wollastonite ne subit pas les mêmes cisaillements internes. Sur la dernière image (FIG. III.29 [f]), il apparaît nettement que ce ne sont pas simplement les feuillets qui se sont détachés car chaque feuillet a lui-même été

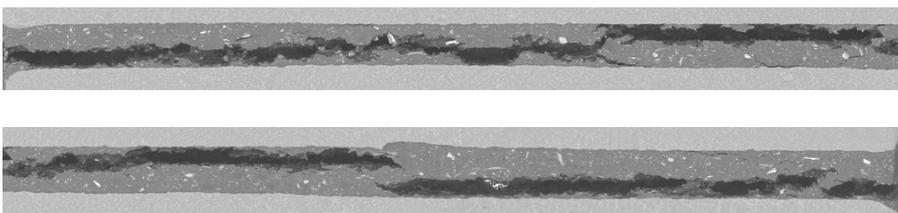
<sup>11</sup>[OBREIMOFF, 1930]

fortement déformé. Les charges de talc les plus grosses conduisent aux ouvertures les plus importantes. Quand au niveau d'une charge, la contrainte en bout de fissure est suffisamment importante, la fissure se propage et entraîne très rapidement la rupture du joint.

Les charges de talc affaiblissent la cohésion du joint. La rupture du joint s'effectue en passant par les charges de talc les plus longues et les plus grosses. Le deux clichés de la figure III.30 montrent un joint de colle au microscope électronique à balayage en électrons secondaires. Sur ces clichés, apparaissent deux grosses charges de talc et une troisième plus petite (la plus basse), qui sont bien alignées. Le cliché de droite représente la chemin suivi par la fissure dans le joint. Ce chemin passe par ces trois zones (encadrées) qui sont les principales faiblesses du joint.



**FIG. III.30** – Visualisation des zones de faiblesse et du chemin de la fissure



**FIG. III.31** – Image MEB du chemin suivi par la fissure dans un joint collé

La présence des charges de talc conduit donc à un réseau de microfissures dans la matrice. Les fissures vont profiter de ce réseau pour se propager. Elles vont aussi pouvoir se propager le long des interfaces métalliques. Mais la proximité d'une charge de talc dans la matrice, plus ou moins proche de l'interface, finit toujours par favoriser un retour de la fissure au cœur du polymère (FIG. III.31). La conséquence est donc une rupture cohésive, bien que les phénomènes de rupture soient assez similaires à ceux obtenus dans le cas de la colle non chargée.

L'ajout des charges minérales a donc une utilité supplémentaire et pratique dans le sens qu'elle permet de répondre aux attentes des cahiers des charges de industriels qui exigent des ruptures cohésives.

### III.3 Étude comparative colle massique/assemblages collés : effets d'épaisseur

L'influence des charges de talc a clairement été identifiée. Elles jouent un rôle sur la rupture des joints, mais diminuent aussi de manière significative les modules mesurés dans les assemblages. Mais la raison exacte de ces chutes de module n'est pas clairement identifiée. Aussi, des essais sur des joints de différentes épaisseurs ont été effectués afin d'essayer de mieux comprendre ce phénomène.

La variation des propriétés mécaniques des assemblages collés en fonction de l'épaisseur de colle a déjà été observée dans la littérature. Certains auteurs trouvent que le comportement des adhésifs dans le joint est identique à celui des adhésifs massiques<sup>12</sup>. Mais cette hypothèse d'équivalence entre l'adhésif à l'état massique et l'adhésif confiné au sein d'un assemblage n'est pas toujours vérifiée<sup>13</sup>. Une des raisons principale de cet effet vient du phénomène d'interphase (page 22).

Les différences chimiques observées près des substrats métalliques peuvent conduire à des gradients de propriétés, avec des réticulations plus ou moins importantes près des surfaces. Des différences de propriétés mécaniques ont été mesurés par Possart *et al* en utilisant la technique de microscopie Brillouin<sup>14</sup>. Le module élastique près de l'interface est 7% supérieur à celui au cœur du joint, pour des métaux aussi variés que l'or (Au), le cuivre (Cu) ou l'aluminium (Al).

#### III.3.1 Essais Arcan

Des essais sur des épaisseurs allant de 100 à 1500  $\mu\text{m}$  ont alors été menés sur les deux types d'adhésif en cisaillement et en traction. Au moins quatre éprouvettes pour chaque épaisseur ont été testées, avec des résultats très reproductibles.

##### III.3.1.1 Cisaillement

En cisaillement, dans le cas de la colle chargée, le module est à peu près constant (de l'ordre de 530 MPa) pour des épaisseurs de colle supérieures à 600  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (FIG. III.32). En deçà, le module chute de manière quasiment linéaire jusqu'à un peu plus de 200 MPa pour des joints d'une centaine de micromètres. Pour la colle non chargée, le module de cisaillement est à peu près constant pour les épaisseurs supérieures à 200  $\mu\text{m}$ , de l'ordre de 430 MPa. Il est bien inférieur au module de la colle chargée pour les épaisseurs importantes, comme cela avait déjà été observé pour les essais sur éprouvettes haltères ou les essais thermomécaniques. Il chute par contre légèrement pour les épaisseurs inférieures à 200  $\mu\text{m}$  pour passer à 300 MPa pour des joints de 100  $\mu\text{m}$ .

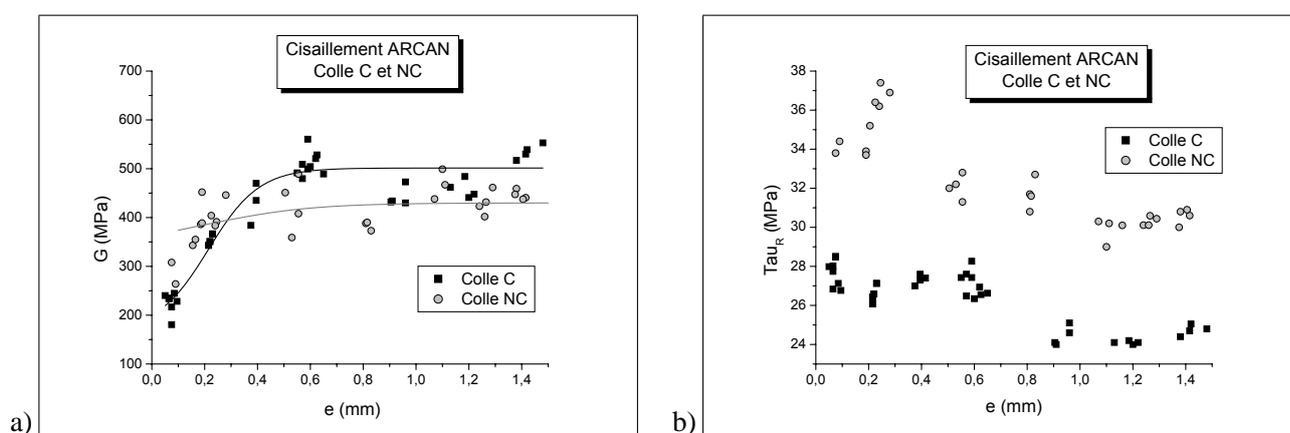


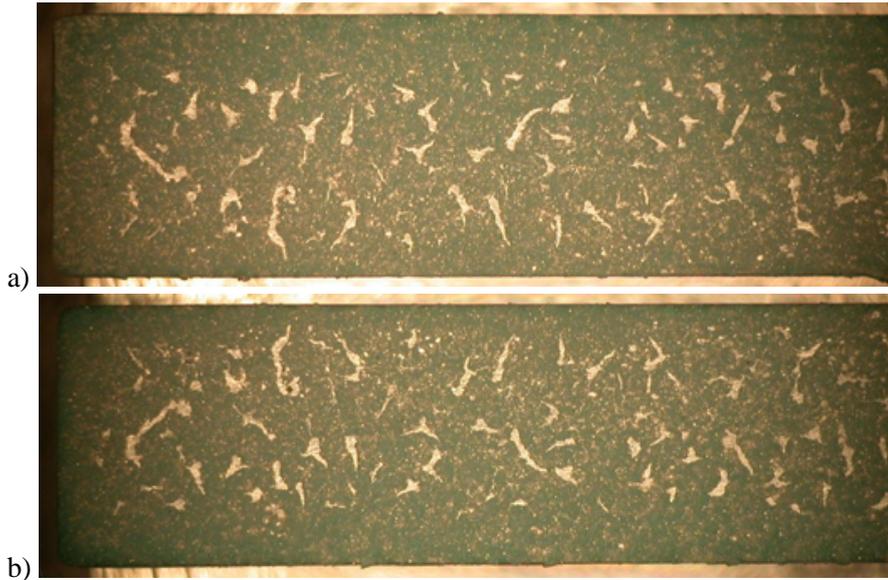
FIG. III.32 – Essais Arcan en cisaillement pour différentes épaisseurs

<sup>12</sup>[LILLEHEDEN, 1994]

<sup>13</sup>[DOLEV et ISHAI, 1981], [JEANDRAU, 1993], [HALIOUI et LIEURADE, 1991], [DEAN et al., 1996]

<sup>14</sup>[POSSART et al., 2006]

Zanni-Defarges et Shanahan<sup>15</sup> avaient observé ce phénomène de chute de module pour les joints collés dont les épaisseurs étaient inférieures à 1 mm. Ils avaient attribué cela à la non prise en compte de la déformation des substrats d'une part et à la présence de défauts dans les joints (bulles, mouillages imparfaits), qui se faisaient ressentir d'autant plus que la taille des joints était faible d'autre part. Cette présence de défauts a été observée expérimentalement pour les épaisseurs inférieures à 150  $\mu\text{m}$  (FIG. VI.13). Après ces observations, de nouveaux essais ont été réalisés, croyant à un problème d'élaboration, mais les défauts subsistent. Ils se retrouvent symétriquement sur les deux substrats. Ils n'ont donc pas pour origine une bulle d'air emprisonnée, mais ils sont plutôt dû à un défaut de mouillage. Pour obtenir les épaisseurs considérées, il est nécessaire d'appliquer une pression importante sur les éprouvettes. La colle est chassée et les défauts ici présents sont uniquement dûs au fait qu'il manque de colle dans le joint.



**FIG. III.33** – Faciès des éprouvettes Arcan pour des joints d'épaisseur égale à 100  $\mu\text{m}$

La présence de ces défauts peut donc expliquer les chutes très importantes de module mais aussi de contraintes à rupture pour les épaisseurs inférieures à 150  $\mu\text{m}$ , mais elle ne suffit pas pour les épaisseurs supérieures.

La contrainte à rupture des joints chargés diminue très légèrement quand l'épaisseur de colle augmente (de 80  $\mu\text{m}$  à 1400  $\mu\text{m}$ ), passant de 28 à 24,5 MPa (FIG. III.32 [b]). Cette chute est aussi visible dans le cas de la colle non chargée, mais elle est beaucoup plus marquée, puisque la contrainte à rupture passe de 36,5 à 30,5 MPa. Ces chutes de contrainte à rupture ont déjà été observées<sup>16</sup>. Elles ont été elles aussi attribuées aux concentrations de contraintes dans le joint. Gent<sup>17</sup> a examiné la résistance d'un joint de colle en torsion, élaboré avec des substrats rigides, sur une large gamme de températures et de vitesses de déformation. Il a pu ainsi déterminer une courbe maîtresse par une équivalence temps - température type WLF, avec un facteur de glissement  $a_T$  (EQU. II.4) et écrire ainsi la contrainte à rupture comme une fonction de l'épaisseur de colle,  $h_a$ , qui est décroissante pour les faibles valeurs de  $h_a$  :

$$\sigma_R = (2E_a U_{df}) \frac{1 + \frac{r_0^2}{2h_a^2}}{\sqrt{1 + 3\eta_c^2 \frac{r_0^2}{h_a^2}}} \quad (\text{III.18})$$

<sup>15</sup>[ZANNI-DEFFARGES et SHANAHAN, 1995]

<sup>16</sup>[KINLOCH, 1987], [DUKES et BRYANT, 1969], [RAVEH et al., 1991]

<sup>17</sup>[GENT, 1974]

avec  $E_a$  le module d'Young de la colle,  $r_0$  le rayon du cylindre de torsion,  $\eta_c$  la concentration de contrainte au bord et  $U_{df}$  l'énergie critique à fournir pour la rupture.

Les résultats obtenus sur l'adhésif  $\beta$  sont inférieurs à ceux de l'adhésif  $\beta_{NC}$ . Ce n'était pourtant pas le cas pour les éprouvettes massives (TAB. III.8). À la lumière des observations réalisées au MEB, il est possible d'expliquer ces résultats. Les charges de talc sont des faiblesses dans les joints collés. Pour une même contrainte appliquée à un joint, le nombre de microfissures est beaucoup plus important dans le cas des joints chargés. La fissure se produit quand l'ouverture des charges atteint une taille critique, qui est indépendante de l'épaisseur du joint. Ainsi, la contrainte à rupture des joints chargés est quasiment constante.

∞

Ces résultats en cisaillement ne prennent pas en compte la rotation des éprouvettes, comme déjà explicité pour les essais à  $300 \mu m$  (cf. page 70). Cet effet va être d'autant plus important ici que les épaisseurs variant, la calcul par éléments finis a montré que la rotation sera d'autant plus importante que l'épaisseur du joint sera faible<sup>18</sup>.

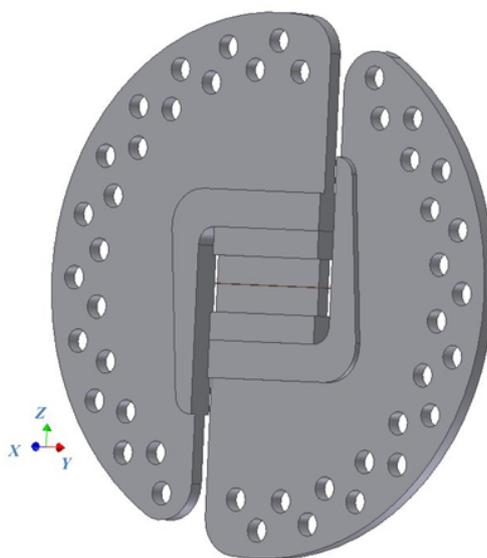


FIG. III.34 – Montage Arcan

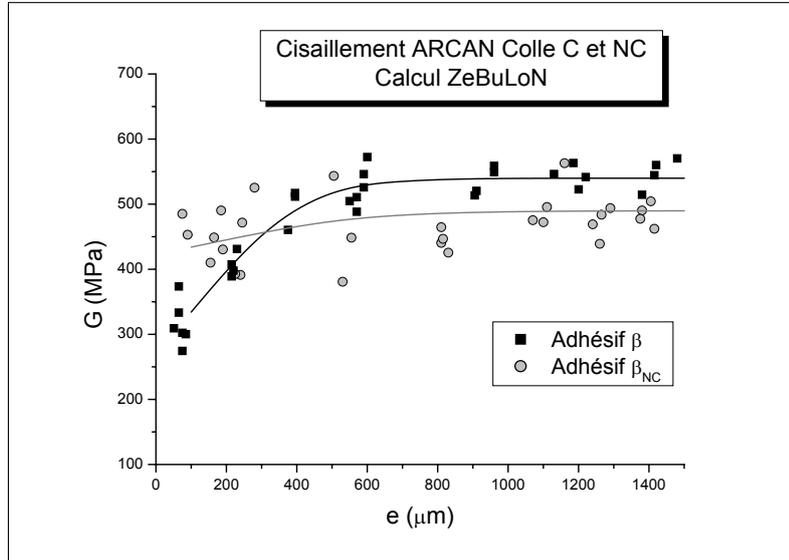
Les essais Arcan ont donc été simulés à l'aide du code éléments finis ZEBULON, de manière à remonter par méthode inverse au module correspondant à chaque épaisseur. Pour cela, les maillages ont été réalisés pour chacune des épaisseurs de colle testées expérimentalement. Les essais ont été simulés pour différentes valeurs du module d'Young, mais aussi différentes valeurs du coefficient de Poisson. En effet, les valeurs déterminées sur les éprouvettes haltères ne tiennent pas compte de l'anisotropie transverse présentes dans les joints. En définissant les trois directions  $[x,y,z]$  comme les directions donnant la largeur,  $[x]$ , la longueur,  $[y]$  et la hauteur,  $[z]$  (FIG. III.34), les essais sur les éprouvettes haltères peuvent au moins permettre de déterminer les valeurs des modules et des coefficients de Poisson dans le plan  $[x,y]$  (EQU. III.19).

$$\begin{cases} E_x = E_y = E_{haltère} \\ \nu_{xy} = \nu_{haltère} \end{cases} \quad (\text{III.19})$$

La valeur de  $\nu_{xy}$  du plan est différente de celles de  $\nu_{xz}$  et  $\nu_{yz}$  (égales par ailleurs), pour la même raison que le coefficient de Poisson de l'adhésif  $\beta$  était inférieur à celui de l'adhésif  $\beta_{NC}$ . Les charges minérales dans le plan s'opposent à la striction. Mais leur orientation dans le plan rend ce phénomène moins marqué dans l'épaisseur.

<sup>18</sup>[JOANNÈS, 2007]

Les valeurs de  $\nu_{xz}$ ,  $G_{xz}$  ( $=G_{yz}$ ) et de  $E_z$  ne peuvent pas être déterminées expérimentalement. Elles ont donc été ajustées en fonction de l'épaisseur de colle de manière à reproduire au mieux les essais expérimentaux (à la fois sur la traction et sur le cisaillement). Il faut aussi noter que les relations de passage des modules d'Young aux modules de Coulomb (EQU. III.9) entre  $\nu_{xz}$ ,  $G_{xz}$  et  $E_z$  ne sont plus applicables puisque le matériau n'est pas isotrope selon [z].



**FIG. III.35** – Modules de cisaillement sur Arcan déterminés par méthode inverse sous ZeBuLoN

Les nouveaux résultats obtenus en tenant compte de la légère rotation de l'éprouvette, tendent à limiter légèrement l'effet d'épaisseur observé sur la figure III.32 (FIG. III.35). Ainsi la chute de module entre les fortes épaisseurs (1500 μm) et les épaisseurs les plus faibles (100 μm) n'est plus que de 43%, contre les 55% obtenus sur la figure III.32.

La méthode inverse d'identification, qui a aussi été utilisée pour l'adhésif β<sub>NC</sub>, donne des résultats quasiment identiques au dépouillement analytique en l'absence de charges. L'influence de l'épaisseur est beaucoup moins marquée et le module est pratiquement constant quelle que soit l'épaisseur de colle considérée.

Pour les épaisseurs de colle inférieures à 300 μm, le module de l'adhésif β reste bien inférieur à celui de l'adhésif β<sub>NC</sub>.

### III.3.1.2 Traction

Les essais en traction ont aussi été effectués pour des épaisseurs de colle variables. Cependant, les mesures de déformation se sont avérées bien plus délicates que dans le cas des essais de cisaillement. Ainsi, la précision des mesures est relativement faible. Pour pouvoir faire une meilleure utilisation des données de traction, les essais ont été reproduits numériquement par la méthode des éléments finis pour déterminer les valeurs des modules. Les propriétés matériaux déterminées pour le cisaillement sont évidemment les mêmes qui ont été réutilisées pour la traction.

Les résultats des analyses numériques sont présentés sur la figure III.36. Le module d'Young de la colle chargée est pratiquement constant. Il est identique à celui mesuré sur les éprouvettes haltères.

Pour l'adhésif β, la valeur du module d'Young, très supérieure à celle du matériau non chargé pour les épaisseurs importantes, chute dès que la taille du joint devient inférieure à 700 μm. Pour les épaisseurs les plus faibles (≈ 100 μm), les modules des deux adhésifs sont pratiquement équivalents.

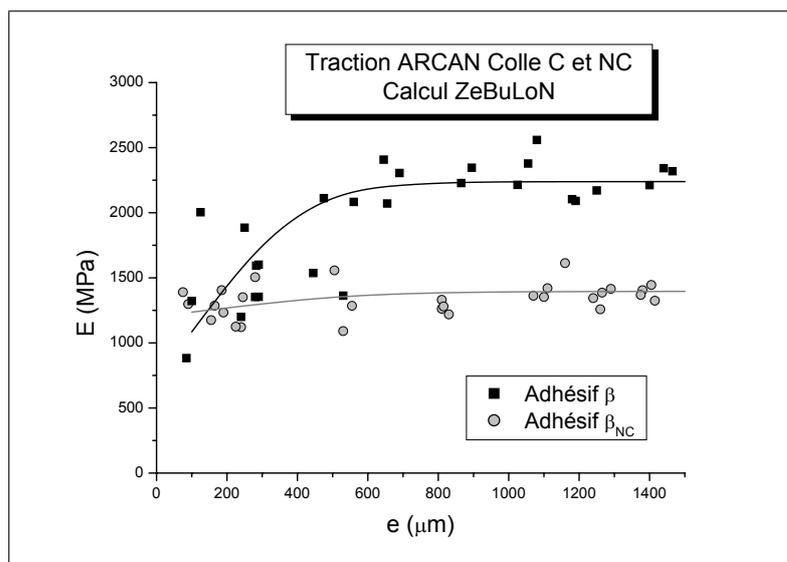


FIG. III.36 – Modules d'Young sur Arcan déterminés par méthode inverse sous ZeBuLoN

Les valeurs de contraintes à rupture ont été directement déterminées grâce à la cellule de charge (FIG. III.37). Les résultats obtenus sur l'adhésif  $\beta$  évoluent très légèrement en fonction de l'épaisseur de colle, comme ce qui avait déjà été observé en cisaillement, puisqu'elles sont comprises entre 22 et 25 MPa. Sur l'adhésif  $\beta_{NC}$ , les résultats sont là aussi quasiment constants.

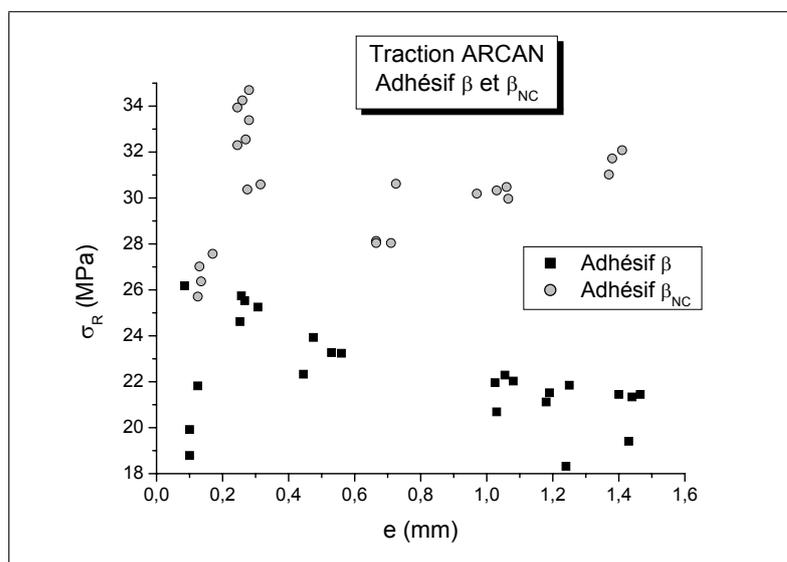


FIG. III.37 – Évolution de la contrainte à rupture des assemblages chargés et non chargés sur un montage de type Arcan en traction

### III.3.2 Essais vibratoires

Des essais complémentaires ont été effectués en ultrasons, sur des joints collés entre deux substrats aluminium, ainsi que des essais vibratoires sur des plaques de colle massique réalisées entre deux substrats en téflon. Les épaisseurs de ces éprouvettes (massiques ou assemblage) peuvent varier de  $100 \mu\text{m}$  à  $4 \text{ mm}$ . Les modules obtenus sur les adhésifs  $\beta$  et  $\beta_{NC}$  par les méthodes vibratoires ne peuvent pas être directement comparés à

ceux obtenus sur le montage Arcan. Ce sont des essais dynamiques alors que les essais mécaniques précédents sont des essais quasi-statiques. Cependant, dans la mesure où la composante viscoélastique du module est assez faible, les valeurs des modules obtenues devraient être assez proches.

Les modules de cisaillement sont fortement dépendants de l'épaisseur des joints, dès que celle-ci devient inférieure à 1mm. Pour des joints plus épais, les valeurs des modules mesurées restent à peu près constantes (FIG. III.38 [a]). Les résultats obtenus sur la colle chargée sont identiques pour les joints collés entre deux substrats aluminium ou pour les plaques (élaborées entre deux plaques de PTFE). Il semble donc que l'influence du substrat, la présence d'une interphase, ne soient pas directement liée aux chutes de modules observées.

Pour la colle non chargée, les modules obtenus pour des épaisseurs importantes, supérieures à 1 mm, sont bien inférieurs à ceux obtenus sur la colle chargée (FIG. III.38 [b]). Quand les épaisseurs de joint diminuent, le module baisse légèrement (passant de 1000 à 800 MPa). Cependant, le module de l'adhésif  $\beta_{NC}$  devient supérieur à celui de l'adhésif  $\beta$  pour des joints d'épaisseurs inférieures à 600  $\mu\text{m}$ .

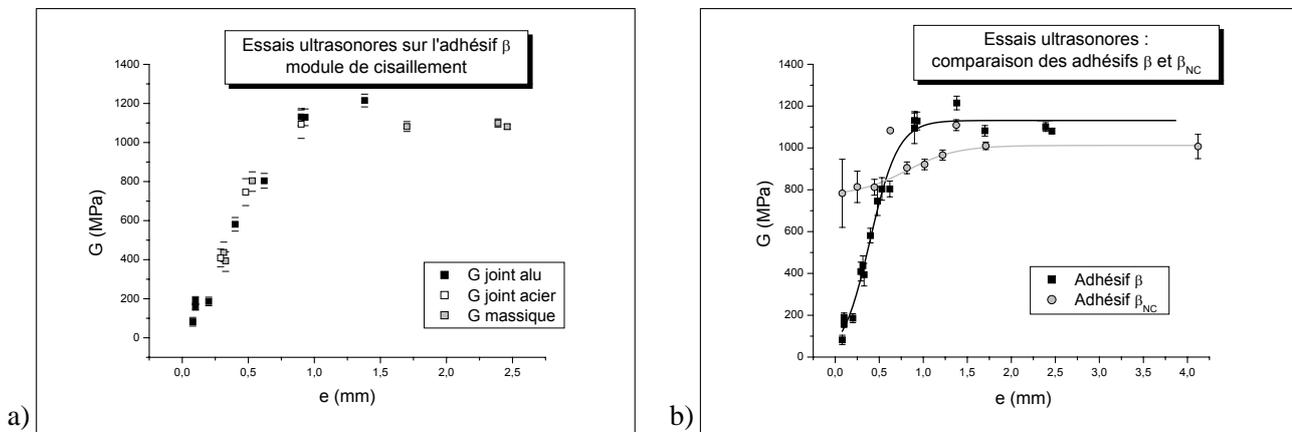


FIG. III.38 – Mesure ultrasonores sur des joints d'épaisseur variable : adhésif  $\beta$  [a] et comparaison  $\beta / \beta_{NC}$  [b]

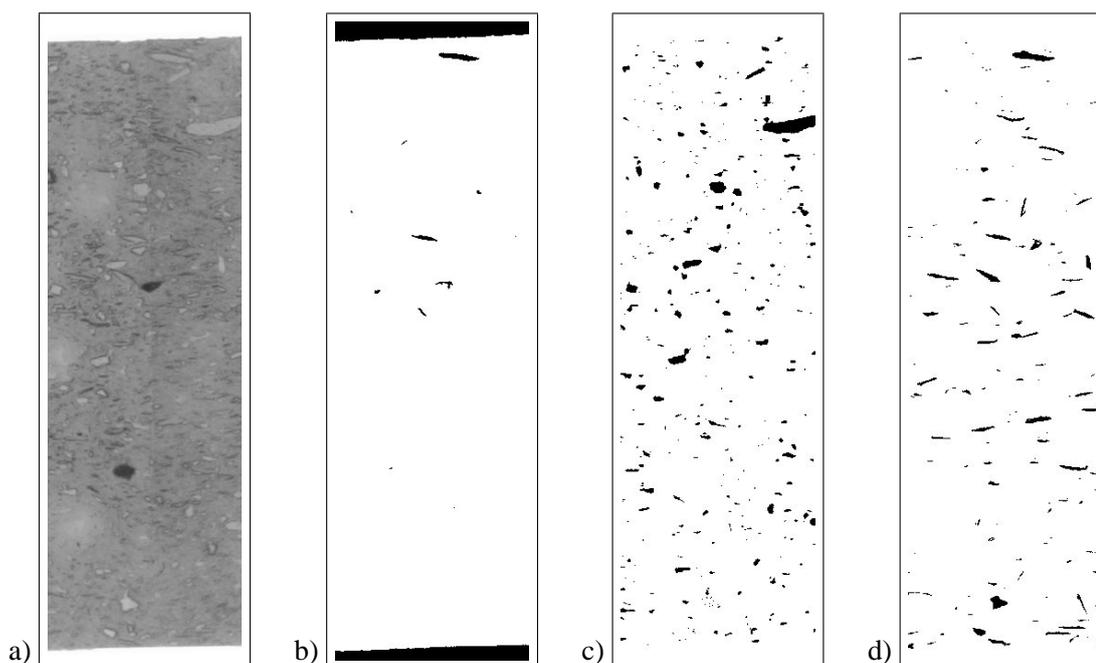
Les résultats des essais vibratoires confirment ceux obtenus mécaniquement avec Arcan. Ils peuvent aussi être analysés en terme d'endommagement, d'autant que les interphases n'ont pas l'air d'avoir une grande importance. Ainsi, la chute des mesures effectuées peut être comprise comme un endommagement plus important dans le cas des faibles épaisseurs de colle.

### III.3.3 Mesure du taux d'orientation

Compte tenu du phénomène d'anisotropie engendrés au cours de l'élaboration des joints, une analyse microstructurale visant à mesurer l'orientation des charges minérales dans les joints de différentes épaisseurs a été menée, pour voir si les effets observés ne pourraient pas s'expliquer uniquement par une orientation plus importante pour les épaisseurs les plus faibles<sup>19</sup>. Ainsi, des joints de 300, 900 et 1500  $\mu\text{m}$ , au préalable testé en ultrasons, ont été étudiés en microanalyse X. Cette technique permet de différencier les charges présentes et de sortir des clichés de la zone analysée où ne subsistent qu'une seule sorte d'entre elles. La figure III.39 présente les résultats obtenus pour les joints de 1500  $\mu\text{m}$ . Le cliché [a] est une photo prise au microscope optique ZEISS de la zone analysée ( $512 \times 1536 \mu\text{m}^2$ ). Les clichés [b], [c] et [d] représentent les zones où la microsonde a détecté la présence d'aluminium, de calcium et de magnésium respectivement.

Les charges minérales présentes dans l'adhésif, en particulier les charges de talc, sont de forme allongée (FIG. III.39 [d]). C'est moins le cas pour les charges de Wollastonite. L'orientation moyenne des charges de

<sup>19</sup>[VINCENT, 2003]



**FIG. III.39** – Microanalyse X d'un joint de  $1500\ \mu\text{m}$  : Optique [a], Aluminium [b], Calcium [c] et Magnésium [d]

talc va donc être calculée à partir des clichés obtenus par microanalyse X, en considérant l'élément magnésium. Chaque charge est assimilée à une ellipse. Pour chaque épaisseur, un programme d'analyse d'image écrit sous MATHLAB permet de mesurer l'angle  $\phi$  que fait chacune des ellipses (donc des charges) avec l'horizontale, et ainsi de déterminer le tenseur d'orientation des charges.

Les analyses d'images permettent aussi de déterminer le nombre de charge de chaque type et leur fraction surfacique. Elles ont ainsi montré une conservation de la densité surfacique, donc volumique, de charges en fonction de l'épaisseur, c'est-à-dire que d'un échantillon à l'autre, la quantité de charges est bien semblable.

Le pourcentage de charges dont l'angle  $\Phi$  avec l'horizontale est compris entre  $0^\circ$  et  $5^\circ$ ,  $5^\circ$  et  $10^\circ$ , ...,  $85^\circ$  et  $90^\circ$ , est alors déterminé (pour  $\Phi$  variant de  $0$  à  $90^\circ$ ). Les résultats sont alors représentés sur un même histogramme afin de comparer facilement les orientations respectives de joints de  $300$ ,  $900$  et  $1500\ \mu\text{m}$  (FIG. III.40).

Les résultats de cette analyse montrent que la distribution d'orientation est la même quelle que soit l'épaisseur considérée. Les distributions sont des gaussiennes (EQU. III.20), dont les paramètres, présentés dans le tableau III.13, sont bien identiques.

$$y = y_0 + \frac{A}{\omega\sqrt{\pi}} \exp\left(-2\left(\frac{\Phi - \Phi_c}{\omega}\right)^2\right) \quad (\text{III.20})$$

Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	$y_0$	A	$\omega$	$\Phi$
300	0	9.31	27.51	2
900	0	9.83	23.04	1
1500	0	9.39	24.84	2.04

**TAB. III.13** – Coefficients des Gaussiennes pour la mesure du taux d'orientation

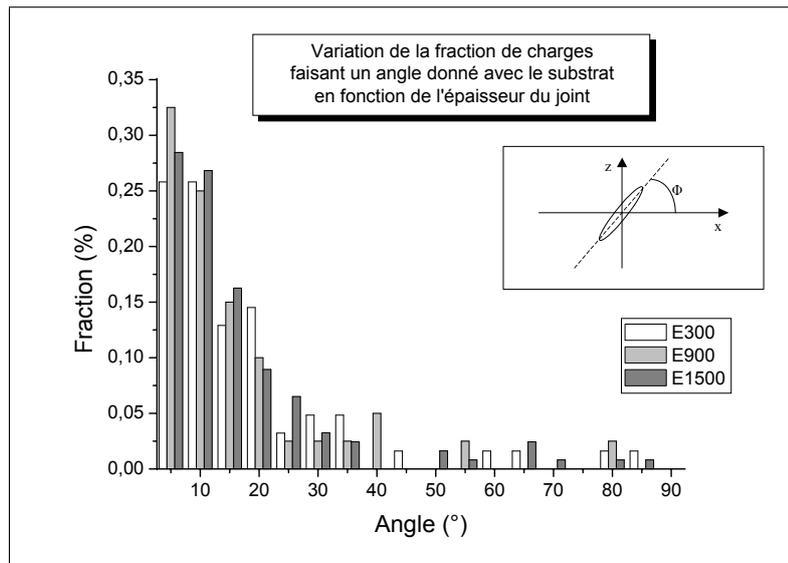


FIG. III.40 – Distribution en angle moyenne des charges de talc dans les joints de 300, 900 et 1500  $\mu\text{m}$

Au cours de l'élaboration des joints, l'orientation s'effectue donc de manière très rapide, de sorte que dans la gamme d'épaisseurs considérées, les charges se retrouvent au final pratiquement toutes orientées parallèlement aux substrats.

D'un échantillon à l'autre, le nombre de charges par unité de volume est donc identique, et l'orientation des charges est comparable. Mais si les charges jouent bien un rôle dans les variations de propriétés mécaniques, puisque les effets observés ne sont pas aussi marqués dans le cas de la colle sans charges, ce n'est pas une différence d'orientation selon l'épaisseur de colle qui permet de les expliquer.

### III.3.4 Concentration de contraintes

Une hypothèse pour expliquer ces différences est la présence de concentrations de contraintes, d'origine thermique suite au refroidissement de l'éprouvette après la phase de réticulation<sup>20</sup>. Pour l'élaboration des joints, l'adhésif liquide est tout d'abord déposé sur l'un des substrats et légèrement étalé afin de bien recouvrir toute la surface. Puis le second substrat est approché. Le montage est alors placé au four et est chauffé à 180°C pour la réticulation avant de subir un refroidissement de 180 à 20°. Les coefficients de dilatation, et les modules d'Young de chacune des espèces en présence ont été déterminés à partir des données de la littérature pour les substrats métalliques et les charges minérales<sup>21</sup> (TAB. III.14). Le coefficient de dilatation de l'adhésif est celui mesuré ici par dilatométrie pour la formulation  $\beta_{NC}$  (TAB. III.7).

La présence des charges de talc dont la résistance au cisaillement est très faible, leur orientation, et le processus de fabrication des joints de colle peut donner lieu à des concentrations de contrainte autour de ces charges qui peuvent conduire à des endommagement au sein du joint.

	Aluminium	Acier	Colle NC	Charges minérales
E (GPa)	69	191	2	8
$\lambda_{thermique}$ ( $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )	23	11	106	6,5

TAB. III.14 – Modules de Young, E, des adhésifs mesurés sur éprouvettes haltères (à 0.1 MPa/s) et coefficients de dilatation thermique linéaire,  $\lambda_{thermique}$

<sup>20</sup>[MERZLYAKOV et MCKENNA, 2006]

<sup>21</sup>[NAUDIN et CLOZZA, 1987], [WATERMAN et ASHBY, 1991]

La phase de refroidissement va se traduire par une contraction qui sera plus importante pour le polymère que pour les substrats et les renforts minéraux, puisque les coefficients de dilatation sont plus élevés pour la matrice. À la température ambiante, des contraintes résiduelles vont donc se trouver localisées près des interfaces et autour des charges. Ces phénomènes de contraintes résiduelles près des interfaces sont parfois avancés pour expliquer les notions d'interphases<sup>22</sup>, où les propriétés mécaniques se trouvent ainsi légèrement modifiées.

Ces contraintes résiduelles ont pu être mises en évidence expérimentalement. Une éprouvette de colle chargée a été élaborée de la manière suivante : l'adhésif a été pris entre une plaque carrée d'aluminium d'un centimètre d'épaisseur, et une plaque de verre de 0,5 centimètre, pour former un joint de colle de  $300 \mu m$ . Après réticulation, cette éprouvette a été conservée pendant un mois. Ce temps écoulé, la plaque de verre s'était fissurée, parallèlement à la surface d'aluminium, sur toute la longueur. La contrainte de compression exercée sur le verre l'a fait rompre, non pas immédiatement après l'élaboration de l'éprouvette, mais après un certain temps (pas déterminé précisément, mais supérieur à quelques heures). Le coefficient de dilatation du verre est bien inférieur à celui de la colle ( $\approx 9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  pour le verre contre  $\approx 50 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  pour la colle).

#### III.3.4.1 Expérience du bicouche

Les effets des concentrations de contraintes d'origine thermique peuvent aussi être mis en évidence d'une autre manière assez simple, en déposant un film de colle d'épaisseur fixée sur une feuille métallique d'épaisseur suffisamment faible. Après refroidissement, l'éprouvette formée se courbe, car le substrat métallique se contracte moins que l'adhésif (FIG. III.41).

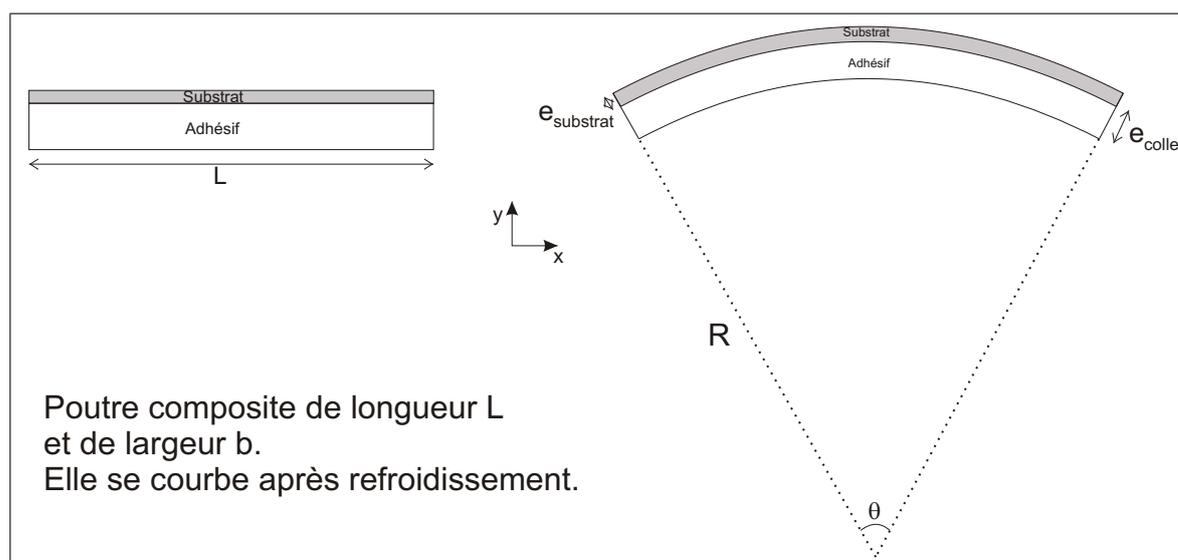


FIG. III.41 – Courbure d'une poutre composite avec refroidissement

En plaçant l'origine à l'interface des deux matériaux, la valeur de la déformation dans la poutre est donnée par l'équation III.21, où  $R$  est le rayon de courbure et  $\epsilon_0$  est la déformation à l'interface. Dans le cas présent, le refroidissement produit une déformation thermique supplémentaire,  $\epsilon_{th} = (\lambda_c - \lambda_s) \Delta T$ , où  $\lambda_s$  et  $\lambda_c$  sont les coefficients de dilatation du substrat et de la colle respectivement.

$$\epsilon(y) = \epsilon_0 + \frac{y}{R} \quad (\text{III.21})$$

En écrivant l'équilibre des forces et des moments, il est ainsi possible de calculer le rayon de courbure d'une poutre composite après un refroidissement, en fonction des coefficients de dilatation, des épaisseurs des substrats et des modules d'Young des matériaux assemblés (EQU. III.22)<sup>23</sup>.

<sup>22</sup>[BOUCHET et al., 1999]

<sup>23</sup>[WEITSMAN, 1980], [ADAMS et al., 1992], [LOH et al., 2005], [WISNOM et al., 2006], [YU et al., 2006]

$$\kappa = \frac{1}{R} = \frac{6E_c E_s e_c e_s (e_c + e_s) (\lambda_c - \lambda_s) \Delta T}{E_c^2 e_c^4 + 4E_c E_s e_c^3 e_s + 6E_c E_s e_c^2 e_s^2 + 4E_c E_s e_c e_s^3 + E_s^2 e_s^4} \quad (\text{III.22})$$

Ces calculs ont été confirmés par des modélisations éléments finis de type élastique sous le code ZEBULON, avec les propriétés matériaux du tableau III.14. Ils ont permis de déterminer que pour le couple adhésif-substrat utilisé, une épaisseur de colle cinq fois supérieure à celle du métal conduirait à la courbure la plus importante (FIG. III.42).

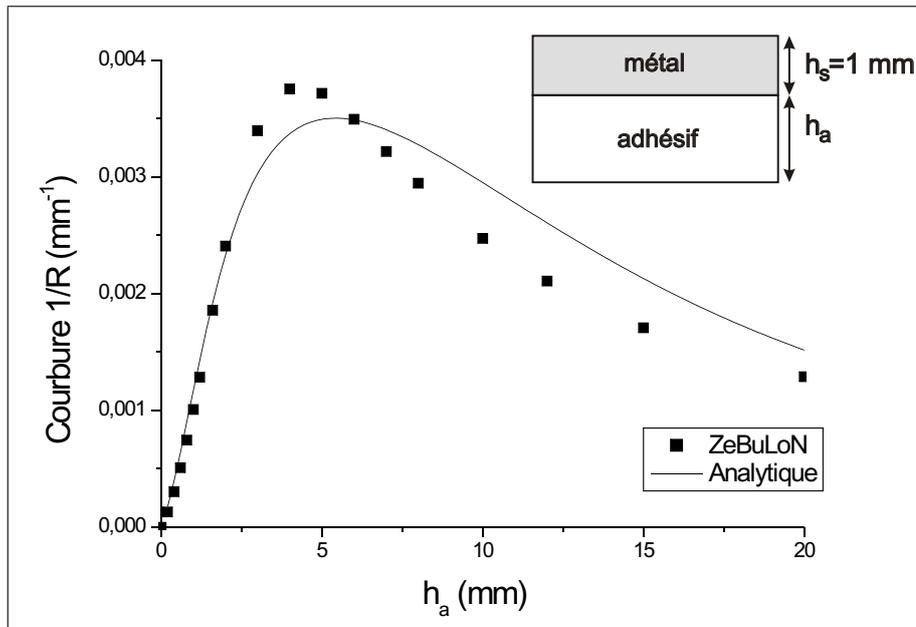


FIG. III.42 – Comparaison entre la courbure obtenue par calcul (EF) et la courbure analytique (EQU. III.22)

Une éprouvette a donc été réalisée afin d'observer le phénomène. Un substrat acier a été choisi car les feuilles d'aluminium ont tendance à plastifier très rapidement. L'épaisseur de ce substrat est de 0,1 millimètre. Une couche de 0,5 millimètre est alors déposée sur la feuille de cliquant et le tout est mis au four pour la réticulation. L'éprouvette est sortie du four quand la température est revenue à l'ambiante. Une courbure est bien observée, alors que l'éprouvette était bien plane avant d'y être placée (FIG. III.43).

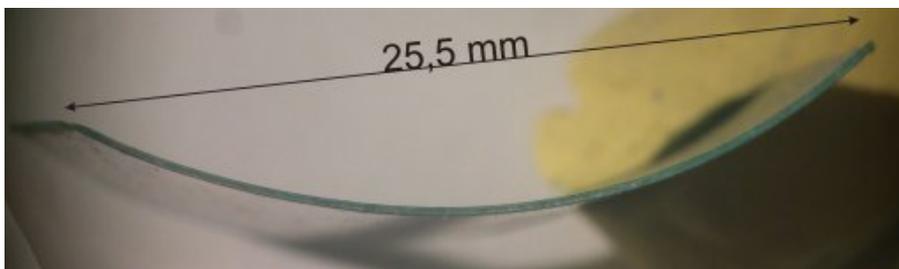


FIG. III.43 – Courbure expérimentale d'une éprouvette bilame

À partir des résultats ci-dessus, il est possible de déterminer la contrainte résiduelle dans le bicouche. À l'équilibre, la contrainte moyenne dans l'assemblage est nulle. En supposant l'origine placée sur la face inférieure de la colle, et  $h$  l'ordonnée du barycentre de flexion (fibre neutre), il vient :

$$\int_S \sigma dy = 0 \Rightarrow E_c \int_0^{e_c} (y - h) dy + E_a \int_{e_c}^{e_c+e_a} (y - h) dy = 0 \quad (\text{III.23})$$

Le système considéré est un bicouche colle / acier avec des épaisseurs respectives  $e_c = 0,5$  et  $e_a = 0,1$ . Il est ainsi possible de calculer la valeur de  $h$  à l'aide de l'équation III.23 ci-dessus. Il s'avère que la fibre neutre se trouve dans la partie acier :

$$h \approx 0,54$$

Au passage de l'interface, il y a une continuité des déformations, mais une discontinuité des contraintes,  $\Delta\sigma$  :

$$\Delta\sigma \approx 28MPa$$

Ces expériences très simples confirment bien que lors de la phase de refroidissement, une contrainte due aux effets thermiques se fait ressentir. La courbure du bilame en est l'expression. Mais dans le cas d'un joint collé avec des épaisseurs de substrat plus importantes, cette courbure ne sera pas visible, mais la colle près des interfaces sera donc dans un état de contrainte différent de celle au cœur du joint.

#### III.3.4.2 Contraintes de cisaillement

Il se passe dans les joints collés des phénomènes de dilatation identiques au cours de l'élaboration des joints. Ils ne conduisent pas à une courbure de l'éprouvette mais se traduisent par l'apparition d'un gradient de contraintes de cisaillement dans la colle (FIG. III.44). Près de l'interface, le champ de contrainte est le plus important. Il décroît jusqu'au milieu du joint. Les charges, orientées parallèlement aux surfaces métalliques subissent donc un cisaillement, qui s'il est supérieur à la contrainte assurant la cohésion des feuilletts entre eux, va se traduire par une ouverture de ceux-ci.

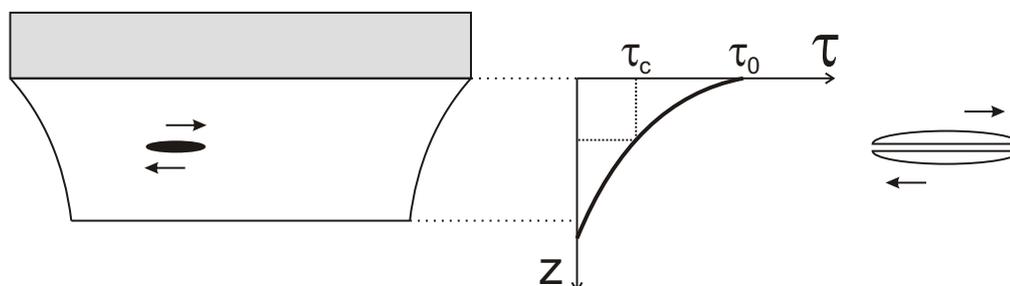


FIG. III.44 – Existence de contrainte interne de cisaillement d'origine thermique

#### III.3.4.3 Modélisation sous ZEBULON

Les charges de talc présentes dans l'adhésif ont une très faible résistance aux sollicitations. Les concentrations de contrainte autour de ces charges vont donc conduire à un endommagement local. Celui-ci sera d'autant plus important que les épaisseurs de colle seront faibles (cf. analyse vibratoire). En effet, la matrice pourra moins se déformer pour les faibles épaisseurs pour absorber ces contraintes à cause du confinement.

Pour visualiser cet effet, des modélisations numériques à l'aide du code de calcul éléments finis ZEBULON ont été effectuées. Pour cela, les images obtenues en microanalyse X ont été utilisées (FIG. III.3). Elles ont permis de reconstituer le joint de colle, qui a été maillé à deux dimensions, en séparant les différentes structures qui le compose (substrat, polymère, talc, Wollastonite, ...), et en leur attribuant des propriétés différentes (FIG. III.45).

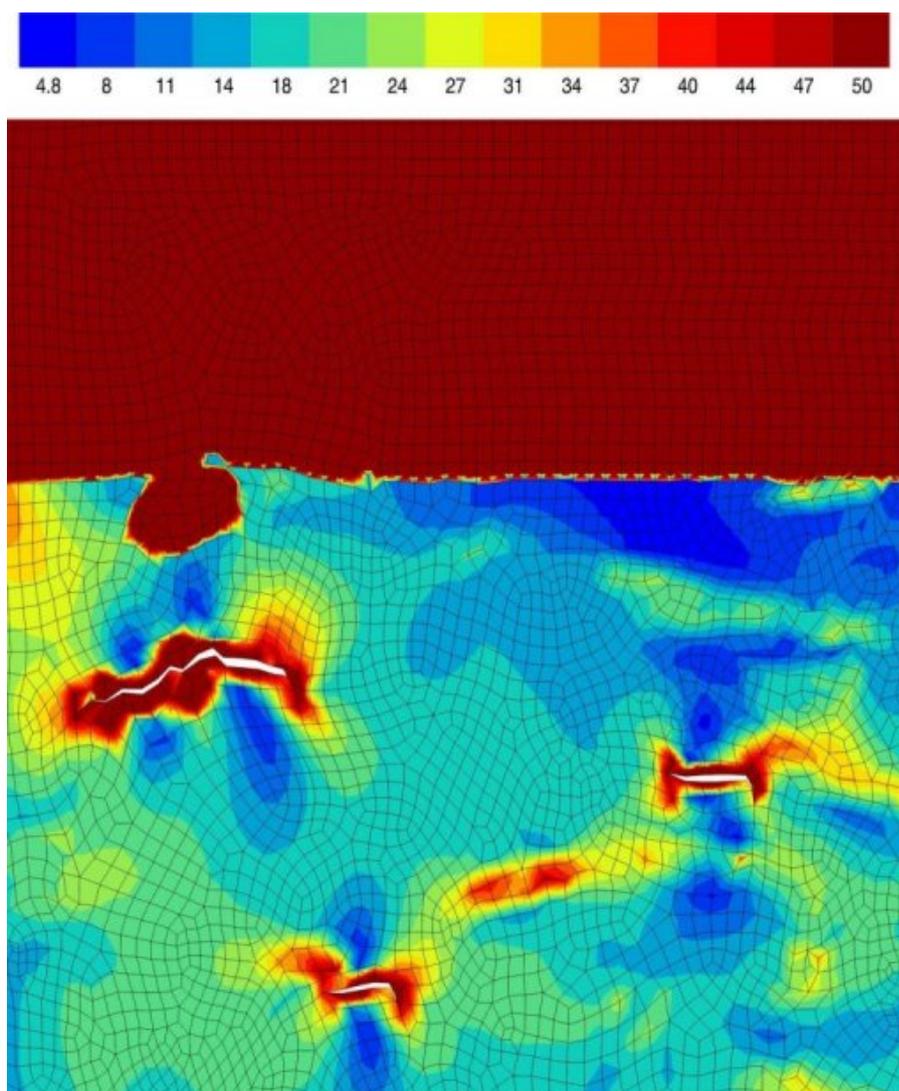
Les charges, le substrats et la matrice polymère sont ainsi différenciés et à chacune de ces parties ont été attribués un module d'Young, un coefficient de Poisson et un coefficient de dilatation (TAB. III.14). Afin de reproduire la structure lamellaire des charges de talc, celles-ci ont été fissurées (une ligne au milieu de chaque particule). L'énergie de cohésion entre les feuilletts a ainsi été considérée comme nulle en première approximation. Les cales en acier qui permettent de fixer une épaisseur de colle au moment de l'élaboration se dilatent très peu. Ainsi, pour simplifier, il a donc été considéré que les mouvements verticaux des deux substrats métalliques étaient bloqués.



**FIG. III.45** – Maillage du joint d'épaisseur égale à  $300 \mu m$  avec les substrats (gris), la matrice (rouge), le talc (jaune), la Wollastonite (bleu), autre (vert)

Les nœuds des deux surfaces extérieures des substrats sont bloqués selon la direction verticale. Les nœuds à gauche et à droite ont été bloqués horizontalement pour simuler le fait que la zone observée est tirée d'une éprouvette dont les dimensions sont bien plus importantes (considérées ici comme infinies). Le nœud inférieur gauche de l'éprouvette a lui aussi été bloqué dans toutes les directions pour éviter les mouvements de corps solides. L'éprouvette subit un refroidissement de  $180$  à  $20^\circ C$ . C'est un calcul élastique en déformation plane. Il permet de visualiser les déplacements et les contraintes en chaque nœud ( $\epsilon_{11}$ ,  $\epsilon_{22}$ ,  $\epsilon_{12}$ ,  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$ ,  $\sigma_{12}$ ). La figure III.46 est un grossissement du coin supérieur gauche de l'éprouvette après refroidissement. Elle représente les contraintes de von Mises (contrainte moyenne en chaque nœud), avec un code couleur allant du bleu (contraintes faibles) ou rouge (contraintes élevées). Les contraintes sont élevées autour des charges minérales, ainsi que dans le coin à l'interface adhésif / substrat. Les charges de talc sont toutes fissurées.

Un calcul sur un maillage modèle a alors été effectué avec une répartition régulière de charge, avec différentes épaisseurs de colle. Plus cette épaisseur est faible et plus les contraintes au niveau des charges sont élevées. Ainsi, plus les épaisseurs sont faibles, plus les ouvertures au niveau du talc seront importantes. Dans la réalité, ces ouvertures de charge sont effectives et peuvent ensuite de propager à travers la matrice polymère si la contrainte locale est suffisamment forte.



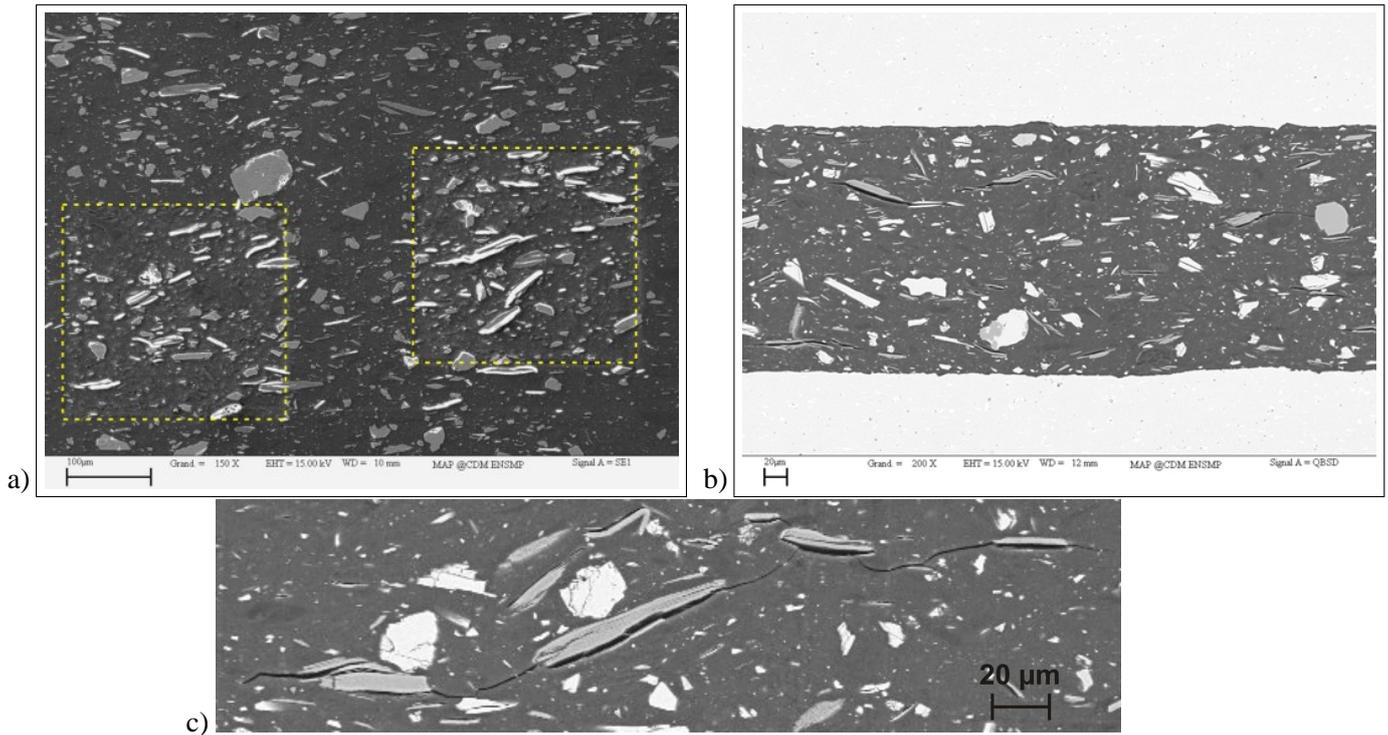
**FIG. III.46** – Visualisation à l'aide des éléments finis de l'ouverture des charges de talc au cours du refroidissement

#### III.3.4.4 Visualisation au microscope électronique à balayage

Cet effet a pu être visualisé expérimentalement sur les joints testés au préalable en microanalyse X. Le bombardement d'électrons a conduit à un échauffement local important. Les échantillons testés (FIG. III.40) ont ensuite été observés au microscope électronique à balayage (FIG. III.47). Ces échantillons ont été observés directement, sans refaire une métallisation des surfaces à observer, puisqu'elles l'avaient déjà été avant les microanalyses X.

Le cliché [a] est une image du joint de  $300 \mu m$  sur une zone non analysée, qui sert ici de référence. L'image est classique, aucune différence avec les clichés MEB habituels n'est observable. Le cliché [b] est une image prise en électrons secondaires du joint de  $1500 \mu m$ . Les deux zones analysées ( $250 \mu m * 250 \mu m$ ) se distinguent très clairement. Les charges de talc sont toutes exfoliées et apparaissent en blanc à cause de la couche de métallisation qui s'est fissurée. En dehors des zones analysées, ces blanchiments ne sont pas observables, preuve que la couche de métallisation y est intacte.

Les clichés [c] et [d] sont des images prises en électrons rétrodiffusés du joint de  $300 \mu m$ . La totalité de la surface visible sur ces deux clichés a subi l'échauffement dû au bombardement d'électrons. Les différences



**FIG. III.47** – Observation de l’endommagement des joints après analyse en microanalyse X : [a] 1500  $\mu\text{m}$  (électrons secondaire), [b,c] 300  $\mu\text{m}$

avec la photo de référence sont flagrantes. Toutes les charges de talc sont fissurées et ces fissures se rejoignent même à travers la matrice polymère. L’anisotropie des charges de talc renforce cet effet d’endommagement dans la mesure où les effets s’additionnent.

### III.4 Conclusion

Les chutes des modules en fonction de l’épaisseur dans les joints collés avaient déjà été notées par plusieurs auteurs<sup>24</sup> et attribuées au gradient de contraintes résiduelles dans l’épaisseur d’adhésif. Pour l’adhésif considéré ici, l’ajout de charges minérales dans sa formulation conduit à une hétérogénéité supplémentaire. Les charges, de part leur forme géométrique, ont tendance à s’orienter parallèlement aux surfaces des substrats au cours de l’élaboration des joints. Cette anisotropie conduit tout d’abord à des mesures de propriétés mécaniques de la colle dans l’assemblage différentes de celles de l’adhésif massif. À cette anisotropie induite s’ajoute le fait que les charges de talc ont une cohésion très faible. Le mode de réticulation à chaud des joints a pour effet de créer un endommagement localisé qui est d’autant plus important que la colle est confinée. La microstructure du joint ainsi créée a des effets surprenants sur les phénomènes mécaniques macroscopiques. Tout d’abord, le module de cisaillement devient fortement dépendant de l’épaisseur de colle et peut chuter de près de 50% par rapport à un échantillon massif.

D’autre part, la rupture du joint et la valeur de la contrainte maximale supportée par celui-ci dépendent directement du comportement des charges de talc. Il n’y a ainsi pas de variations notables en fonction de l’épaisseur de colle sur les mesures de contraintes à rupture dans le cas de la colle chargée. Les défauts présents dans l’adhésif conditionnent la rupture. Dès que l’énergie en bout de fissure est suffisante, la rupture se produit, quel que soit le niveau d’endommagement initial. Les faciès de rupture avec l’adhésif  $\beta$  sont tous de type cohésif, alors qu’ils sont de type adhésif avec un adhésif non chargé.

<sup>24</sup>[KNOLLMAN et HARTOG, 1985]

**Deuxième partie**

**VIEILLISSEMENT DES MATÉRIAUX EN  
MILIEU HUMIDE**



---

## Chapitre IV

# Introduction et méthodes d'étude

---

### Sommaire

---

<b>IV.1</b>	<b>Vieillessement d'un polymère</b>	<b>96</b>
IV.1.1	Le vieillissement sans transfert de masse	96
IV.1.2	Le vieillissement par absorption de solvant	97
IV.1.2.1	Présentation	97
IV.1.2.2	Plastification	98
IV.1.2.3	Gonflement	99
IV.1.2.4	Phénomènes réversibles / irréversibles	100
IV.1.3	La diffusion d'eau	101
<b>IV.2</b>	<b>Cinétiques de diffusion</b>	<b>102</b>
IV.2.1	Le modèle de Fick	102
IV.2.2	Modèles non Fickiens	105
IV.2.2.1	Le modèle de Carter et Kibler	105
IV.2.2.2	Influence de la température	109
IV.2.2.3	Définition de la notion d'eau libre et d'eau liée	110
IV.2.3	Prise en compte de l'hydrolyse	110
<b>IV.3</b>	<b>Vieillessement des assemblages collés</b>	<b>112</b>
IV.3.1	Diffusion dans l'adhésif	112
IV.3.1.1	Géométrie à deux dimensions	112
IV.3.1.2	Géométrie cylindrique	114
IV.3.2	Rupture des liaisons entre le polymère et le substrat	115
IV.3.2.1	Faciès de rupture	116
IV.3.2.2	Aspect thermodynamique	117
IV.3.2.3	Mécanisme de dégradation	117
IV.3.2.4	Rupture dans la couche d'oxyde	117
IV.3.3	Réversibilité ou irréversibilité	118
IV.3.4	Traitement de surface	118
IV.3.4.1	Substrats Aluminium	118
IV.3.4.2	Substrats Acier	119
IV.3.4.3	Traitement primaire	119
<b>IV.4</b>	<b>Méthodologie</b>	<b>120</b>
IV.4.1	Vieillessement des matériaux massiques	121
IV.4.1.1	Gravimétrie	121
IV.4.1.2	Désorption	122
IV.4.1.3	Analyses physico-chimiques et thermomécaniques	122

IV.4.2	Vieillissement des assemblages collés . . . . .	123
IV.4.2.1	Gravimétrie . . . . .	123
IV.4.2.2	Essais mécaniques . . . . .	123

Les résines époxydes sont aujourd'hui les adhésifs structuraux les plus utilisés, grâce à leurs très bonnes qualités de mouillage, leurs excellentes propriétés mécaniques et leurs grandes résistances thermiques et chimiques. Cependant, ces résines peuvent absorber de grandes quantités d'eau, ce qui peut limiter leurs utilisations en milieux humides. Un milieu est dit humide quand son atmosphère a une teneur en eau sous forme vapeur de 0 à 100 % d'Humidité Relative (RH). Dans un tel milieu, les propriétés chimiques, physico-chimiques et mécaniques des polymères peuvent se modifier de manière considérable. On parle alors de "vieillissement" du matériau. En effet, la pénétration d'eau dans un matériau peut s'accompagner d'une dégradation de celui-ci dont la cinétique dépend directement du milieu (acide/neutre/basique, pourcentage d'humidité, température ...)<sup>1</sup>

Un solvant peut pénétrer au cœur du polymère et agit ainsi sur la structure entière. Ce phénomène, appelé "diffusion", dépend de la nature du polymère, de la nature du solvant, de la température. Dans le cas des assemblages collés, la nature des deux interfaces métal / adhésif sont aussi un paramètre supplémentaire à prendre en compte. La diffusion près des interfaces, zones appelées interphases, peut s'avérer très différentes de celle dans le polymère. Les cinétiques peuvent être plus rapides<sup>2</sup>, et les effets de la diffusion peuvent devenir catastrophiques.

Ce chapitre a pour objectif de présenter les principes du vieillissement, les différentes théories de la diffusion et les effets de ce mécanismes sur les matériaux adhésifs.

## IV.1 Vieillissement d'un polymère

Le terme de "vieillissement" est utilisé dans le cas des polymères pour décrire toute modification et/ou altération, généralement lente et irréversible, des propriétés d'un matériau, résultant de son instabilité propre ou d'effets de l'environnement extérieur. Cette altération peut concerner la structure chimique des macromolécules ou des adjuvants (vieillissement chimique), la composition du matériau (pénétration ou départ de petites molécules), ou son état physique (taux de cristallinité, fraction de volume libre, contraintes internes, ...).

### IV.1.1 Le vieillissement sans transfert de masse

En dessous de leur température de transition vitreuse, les matériaux amorphes sont hors d'équilibre, sous forme de verre et peuvent donc évoluer vers un état d'équilibre, par relaxation de volume, après leur élaboration<sup>3</sup>.

Ainsi, après réticulation, le matériau est refroidi depuis la température de réticulation  $T_R$  jusqu'à la température ambiante  $T_a$ . Le volume massique,  $1/\rho$ , suit l'évolution de la figure IV.1. Au passage de la transition vitreuse, la viscosité du matériau augmente brutalement. La mobilité moléculaire devient trop faible pour que le polymère adopte sa configuration d'équilibre (représentée par la ligne pointillée sur la figure) et le matériau se fige dans un état hors équilibre, avec un excès de volume et d'enthalpie. Le réseau étant dans un état hors équilibre thermodynamique, les chaînes macromoléculaires vont se réorganiser avec le temps pour se rapprocher de la configuration d'équilibre, grâce à la mobilité résiduelle (flèche verticale sur la figure). C'est un vieillissement par relaxation de volume.

L'effet global de ce vieillissement est relativement faible, au plus quelques fractions de pour-cent. Cependant, il affecte uniquement la fraction de volume libre. Les conséquences sur les propriétés dépendant essentiellement de la mobilité moléculaire, comme le fluage ou la relaxation par exemple, peuvent donc être extrêmement importantes.

<sup>1</sup>[ANDREWS et STEVENSON, 1980], [JOSHI et al., 1997], [ARNOTT et KINDERMANN, 1995]

<sup>2</sup>[ZANNI-DEFFARGES, 1994], [POPINEAU, 2005]

<sup>3</sup>[VERDU, 1990]

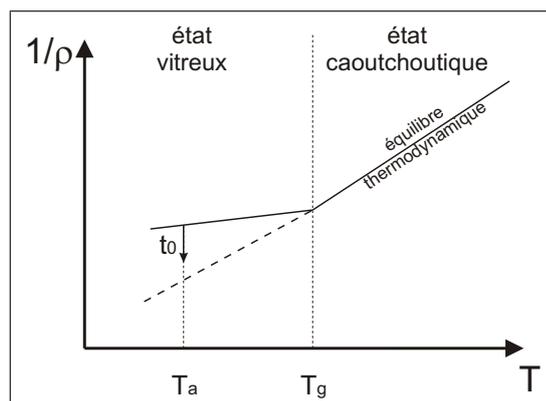


FIG. IV.1 – Évolution du volume spécifique  $1/\rho$  d'un polymère avec la température  $T$

## IV.1.2 Le vieillissement par absorption de solvant

### IV.1.2.1 Présentation

La nature plus ou moins polaire d'un adhésif, selon les groupements chimiques qui le constituent, lui confère une sensibilité naturelle pour les solvants polaires comme l'eau. Cela va se traduire par une pénétration des molécules de solvant dans tout le polymère et donc une augmentation de la masse globale du polymère. Si sa masse initiale vaut  $m_0$ , la variation de masse au bout d'un instant  $t$  sera :

$$w = \frac{m(t) - m_0}{m_0} \quad (\text{IV.1})$$

Chaque substance est caractérisée par un paramètre de solubilité  $\delta$  qui est la racine carrée d'une densité d'énergie cohésive<sup>4</sup>. L'effet d'un solvant S sur un polymère P est d'autant plus fort que  $\delta_P - \delta_S$  est faible, c'est-à-dire en définitive que les paramètres de solubilité du polymère et du solvant sont voisins. Le choix des solvants utilisés pour mesurer ce type de vieillissement va dépendre de l'utilisation qui va être faite par la suite du matériau étudié. L'eau distillée est le solvant le plus couramment utilisé. Elle est légèrement acide (pH  $\approx$  5,8 comme celui de l'eau de pluie). Sa diffusion peut affecter à la fois les propriétés mécaniques de l'adhésif mais aussi la nature de l'interface ou de l'interphase<sup>5</sup>. Elle représente ainsi très bien les effets du vieillissement climatique. Elle peut être accompagnée d'une atmosphère saline<sup>6</sup> ou d'une variation de pH<sup>7</sup>, qui peuvent dans certains cas accélérer ou aggraver les phénomènes de dégradation.

Dans la littérature se confrontent deux approches du mécanisme d'hydrophilie. L'approche volumique est assimilée à la place laissée entre les molécules. Ces volumes libres sont disponibles pour accueillir les molécules d'eau au cours de la diffusion<sup>8</sup>. L'autre approche met en jeu des interactions entre le polymère et les molécules de solvant, par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. Dans tous les cas, cela suppose que le polymère peut accueillir une quantité limitée de solvant, notée  $w_\infty$ . Ce taux maximum de remplissage n'est que très peu affecté par les variations de température, tant que le polymère reste solide<sup>9</sup>. Le cyclage (sorption / désorption) peut lui par contre l'affecter s'il se traduit par de la microfissuration<sup>10</sup>. En revanche le taux maximum de remplissage peut varier en fonction de l'humidité relative du milieu (notée %RH), selon une loi de puissance (EQU. IV.2).

<sup>4</sup>[HILDEBRAND et SCOTT, 1964]

<sup>5</sup>[ADAMS R.D., 2004]

<sup>6</sup>[MINFORD, 1982]

<sup>7</sup>[SERPE et al., 1997]

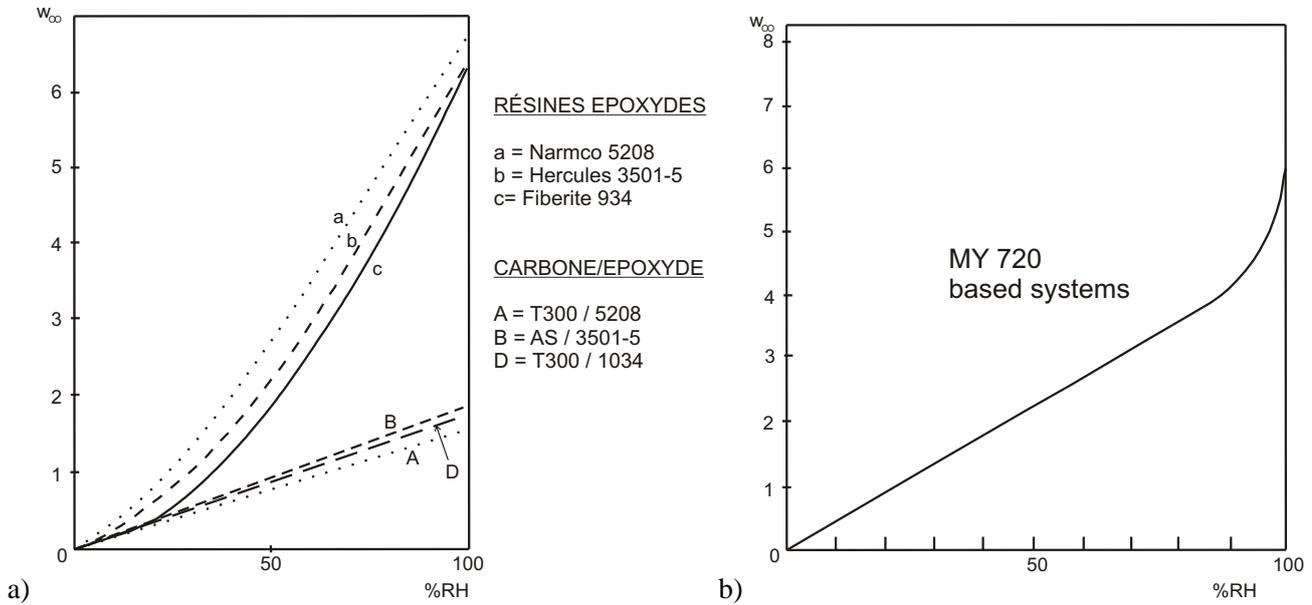
<sup>8</sup>[MCKAGUE et al., 1978]

<sup>9</sup>[BELLENGER et al., 1989], [LEE et al., 1998]

<sup>10</sup>[BREWIS et al., 1980]

$$w_{\infty} = k (\%HR)^n \quad (IV.2)$$

Les deux graphiques de la figure IV.2 représentent les résultats expérimentaux obtenus par Loos<sup>11</sup> [a] et Wright<sup>12</sup> [b]. La relation liant la masse relative à saturation à l'humidité relative de l'enceinte de vieillissement n'est pas forcément linéaire. Quand bien même elle le serait, il se peut que le comportement diffère pour les humidités très élevées.



**FIG. IV.2** – Évolution du taux d'absorption maximal en fonction du taux d'humidité : [a] [LOOS et SPRINGER, 1979], [b] [WRIGHT, 1989]

#### IV.1.2.2 Plastification

Les molécules de solvant qui pénètrent dans le polymère brisent les liaisons secondaires de type van der Waals, ou les liaisons hydrogène entre les groupes polaires (amines, alcool, ...) des chaînes alkyle voisines. Ces liaisons secondaires assurent en grande partie la rigidité du matériau. Leur rupture va s'accompagner d'une augmentation de la mobilité des chaînes, et ainsi modifier les propriétés mécaniques du matériau. Les modules d'Young et de cisaillement du matériau vont diminuer.

La température de transition vitreuse d'un polymère, qui traduit directement la mobilité relative des chaînes polymères est donc aussi très naturellement diminuée. Des modèles ont été proposés afin de prédire les chutes de  $T_G$  en présence de solvant.

Le modèle de Fox<sup>13</sup> est une loi des mélanges. Il considère des "clusters" d'eau dispersée dans la matrice polymère (EQU. IV.3).

$$\frac{1}{T_G} = \frac{w_1}{T_{G_1}} + \frac{w_2}{T_{G_2}} \quad (IV.3)$$

avec  $T_{G_i}$  la température de transition vitreuse de chaque composant et  $w_i$  leur pourcentage massique.

<sup>11</sup>[LOOS et SPRINGER, 1979]

<sup>12</sup>[WRIGHT, 1989]

<sup>13</sup>[FOX, 1956]

Le modèle de Kelley et Bueche se base lui sur l'additivité des volumes libres, la rupture des liaisons secondaires entraînant une augmentation du volume total (EQU. IV.4).

$$T_G = \frac{\alpha_p V_p T_{G_p} + \alpha_d (1 - V_p) T_{G_d}}{\alpha_p V_p + \alpha_d (1 - V_p)} \quad (\text{IV.4})$$

avec  $V_p$  la fraction volumique du polymère,  $T_{G_p}$  et  $T_{G_d}$  les températures de transition vitreuse du polymère et de l'eau respectivement,  $\alpha_p$  et  $\alpha_d$  les différences entre les coefficients de dilatation à l'état liquide et à l'état vitreux. La détermination des coefficients  $\alpha$  de l'eau n'est pas une chose aisée. Les auteurs divergent ainsi sur les valeurs à adopter (TAB. IV.1).

Auteurs	$T_G$ (°C)	$\alpha_p$ (°C <sup>-1</sup> )	$\alpha_d$ (°C <sup>-1</sup> )
LEE <i>et al.</i> <sup>14</sup>	4	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,66 \cdot 10^{-3}$
WRIGHT <sup>15</sup>	-145 à -91	$1,78 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$
CARTER <i>et al.</i> <sup>16</sup>	4	$1,78 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$
BROWNING <sup>17</sup>	-139	$64 \cdot 10^{-6}$	$0,7 \cdot 10^{-3}$

TAB. IV.1 – Paramètres de l'équation de Kelley et Bueche (EQU. IV.4)

### IV.1.2.3 Gonflement

Lorsqu'un solvant pénètre dans un polymère, il va faire augmenter le volume de celui-ci d'une quantité au moins égale au volume de solvant absorbé<sup>18</sup>. Il arrive que dans les premiers temps de vieillissement, le gonflement observé soit inférieur au volume d'eau qui a pénétré dans la matrice<sup>19</sup>. Ces effets sont attribués à la diffusion initiale du solvant dans les porosités.

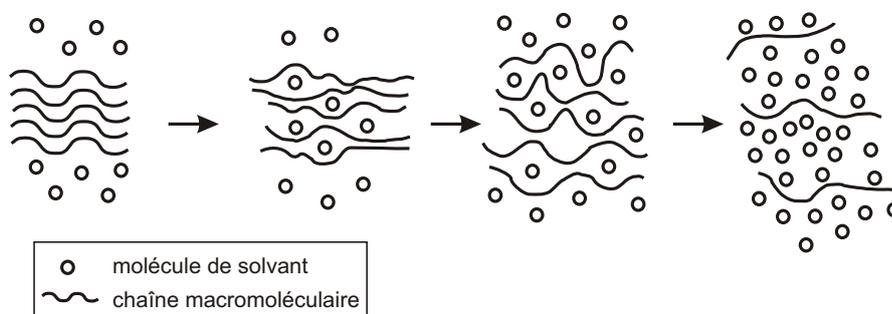


FIG. IV.3 – Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère

Le gonflement va dépendre de la solubilité du solvant dans le polymère (FIG. IV.3). Il se traduit par l'étirement des chaînes polymères. Mais celles-ci sont soumises à une force de rappel d'origine entropique qui tend à les ramener sous forme de pelote statistique. Un équilibre s'établit donc entre les deux effets, il est décrit par l'équation de Flory-Rehner (EQU. IV.5).

$$-\ln(1 - v_p) - v_p - \chi v_p^2 = \frac{\rho v_s}{M_c} \left( v_p^{1/3} - \frac{v_p}{2} \right) \quad (\text{IV.5})$$

avec  $v_p$  la fraction volumique de polymère gonflé dans l'échantillon,  $v_s$  le volume molaire du solvant,  $\chi$  le coefficient d'interaction polymère-solvant,  $\rho$  la masse volumique de l'échantillon gonflé et  $M_c$  la longueur des chaînes entre points de réticulation.

<sup>18</sup>[XIAO et SHANAHAN, 1998b]

<sup>19</sup>[LOH et al., 2005]

Ainsi, un polymère dont la longueur entre points de réticulation sera faible, c'est-à-dire dont le réseau sera dense, subira moins les effets du gonflement.

Le gonflement a lieu dans les zones où le solvant a diffusé. Même limité, il peut développer des contraintes internes dans la matrice par un effet de gonflement différentiel. Ces phénomènes sont observables dans le cas des composites dont les fibres et les charges n'absorbent pas de solvant. C'est aussi le cas dans le cas des joints collés avec des substrats métalliques par exemple. Il se produit ainsi aux interfaces un gonflement différentiel qui peut abaisser la résistance de celle-ci.

#### IV.1.2.4 Phénomènes réversibles / irréversibles

Afin de déterminer si les phénomènes de vieillissement par absorption de solvant sont réversibles, les échantillons sont tout d'abord vieillis, puis ils sont séchés en étuve. La désorption est achevée quand la masse du polymère n'évolue plus entre deux pesées successives. Ces pesées permettent de savoir si la désorption est totale, c'est-à-dire si toute l'eau initialement absorbée a totalement disparu ou bien si une partie de celle-ci est restée liée dans le polymère. Cependant, comme des phénomènes de dégradation comme l'hydrolyse peuvent aussi modifier la masse de polymère, une simple pesée peut parfois conduire à des conclusions erronées. La comparaison des résultats d'essais mécaniques (ou autres) avant vieillissement et après désorption permettent d'avoir plus de précision. Un phénomène sera considéré comme réversible si les propriétés du matériau après désorption sont identiques à celles mesurées sur le matériau initialement sain.

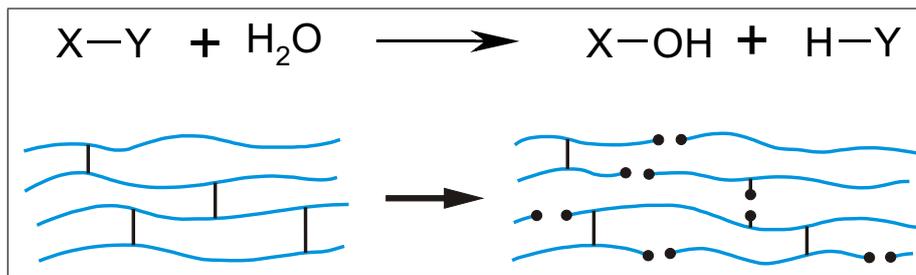


FIG. IV.4 – Représentation schématique de l'hydrolyse

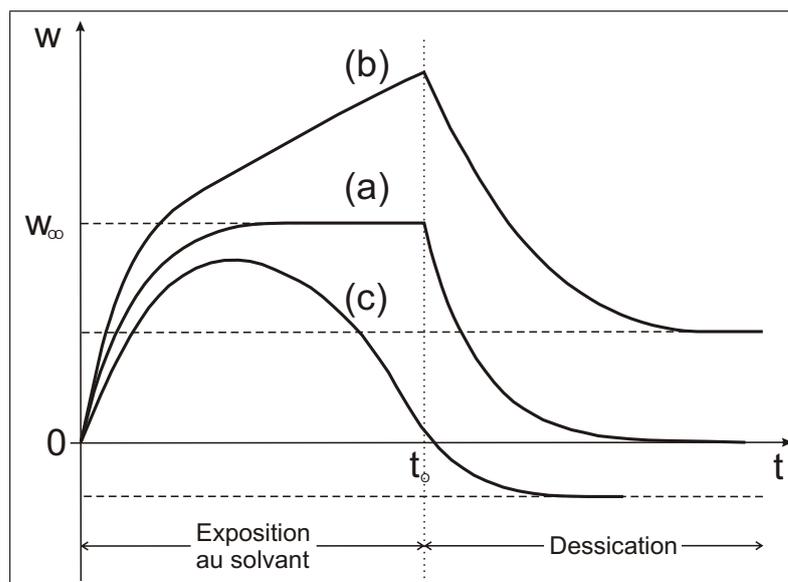
L'hydrolyse est la réaction d'addition d'une molécule d'eau à une chaîne macromoléculaire. Elle se traduit par la rupture de cette chaîne (FIG. IV.4)<sup>20</sup>. La masse d'un échantillon hydrolysé est donc supérieure après séchage à la masse initiale de celui-ci. À partir d'un moment, la probabilité pour qu'il y ait deux coupures entre deux nœuds de réticulation devient non négligeable. Un fragment de chaîne macromoléculaire se retrouve ainsi libre dans le réseau. Ce fragment peut se séparer du réseau, il y a alors lessivage. Il se crée un volume libre qui peut accueillir des molécules d'eau supplémentaires. Mais la perte de fragments de polymère va se traduire par une diminution de la masse de l'échantillon<sup>21</sup>. Les courbes de gravimétrie peuvent ainsi avoir différentes évolutions (FIG. IV.5).

Le cas "idéal", le plus simple, est obtenu quand la diffusion du solvant se fait simplement par interactions physiques pures. Le solvant pénètre dans le polymère jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint ( $w_\infty$ ). La diffusion est réversible, au moins du point de vue gravimétrique. Lorsque des réactions chimiques se produisent, les courbes de gravimétrie vont dévier du modèle "idéal". Cela va affecter la quantité maximum pouvant être absorbée, la vitesse de diffusion, la masse après dessiccation.

Les réactions d'hydrolyse provoquent des coupures de chaînes dont les mouvements sont alors facilités. La mobilité moléculaire étant accrue, la température de transition vitreuse  $T_G$  est diminuée. Les valeurs des modules sont elles aussi abaissées.

<sup>20</sup>[VERDU, 2002]

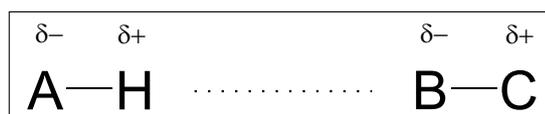
<sup>21</sup>[DE'NÈVE et SHANAHAN, 1995]



**FIG. IV.5** – Allures possibles des courbes de gravimétrie : interaction physique pure (a), absorption résiduelle (b) et perte de matière (c)

### IV.1.3 La diffusion d'eau

Les mécanismes d'absorption d'eau dans les joints collés sont généralement reliés à l'absorption d'eau au sein de la résine par liaison hydrogène. La liaison hydrogène (encore notée H) est le résultat de l'interaction entre un dipôle A-H (où H représente le pôle positif) et un dipôle B-C (où B représente le pôle négatif). On obtient alors un rapprochement important des atomes A et B, étant donné la petitesse de l'atome d'hydrogène (FIG. IV.6). C'est pourquoi on parle de liaison hydrogène. Dans la résine utilisée, les principaux dipôles susceptibles d'attirer la molécule d'eau proviennent des groupements hydroxyle, phénol ou amine.



**FIG. IV.6** – Interaction dipôle-dipôle à l'origine de la liaison hydrogène

Ainsi, considérant les structures chimiques de la DGEBA et de la DDA, les différents sites d'absorption des molécules d'eau sont les atomes d'azote du durcisseur, et les atomes d'oxygène du prépolymère.

Cependant, ce type de description ne permet pas à lui seul une prédiction de la quantité d'eau absorbée par un polymère. En effet, les réactions de réticulation sont complexes et ne conduisent pas nécessairement à des structure homogènes. La matrice est bien souvent constituée de zones à haute densité de réticulation, noyées sous forme de flocules dans une matrice à plus basse densité de réticulation<sup>22</sup>. Compter le nombre de sites susceptible de fixer une molécule d'eau ne suffit bien souvent pas à prévoir la quantité d'eau totale que le polymère pourra absorber. D'autant qu'il faut aussi tenir compte des conditions d'utilisation, telles que la température, le rayonnement ultra-violet ou les états de contrainte.

<sup>22</sup>[MORGAN et O'NEIL, 1978]

La présence d'eau favorise l'augmentation irréversible de volume libre et cela d'autant plus que la température d'utilisation est proche de la température de transition vitreuse<sup>23</sup>. Ainsi, les échantillons ayant subi des cycles thermiques sont susceptibles d'absorber une quantité d'eau plus importante. Une exposition aux rayonnements ultra-violet peut entraîner des modifications dans la structure du polymère et accroître leur capacité d'absorption d'eau<sup>24</sup>. Enfin une éprouvette soumise à un effort de traction pendant son vieillissement peut absorber d'avantage<sup>25</sup>.

## IV.2 Cinétiques de diffusion

Les cinétiques de diffusion sont déterminées à partir des courbes de gravimétrie. Les pesées successives d'un échantillon placé dans une atmosphère contrôlée permettent de déduire la variation de masse  $w(t)$  au cours du temps (EQU. IV.1).

### IV.2.1 Le modèle de Fick

La première loi de Fick décrit la diffusion dans un milieu isotrope. Elle suppose que le moteur de la diffusion est un gradient de concentration  $C$ . Le flux de matière,  $\vec{S}$ , se met donc sous la forme :

$$\vec{S} = -D \cdot \overrightarrow{\text{grad}C} \quad (\text{IV.6})$$

avec  $D$  le coefficient de diffusion supposé constant. Un bilan de quantité de matière conduit à la seconde loi de Fick. La variation de la quantité d'espèces dans un volume est égal au bilan des flux entrant et sortant. La variation globale de matière au sein du milieu s'écrit :

$$\frac{dM}{dt} = \iiint_V \frac{\partial C}{\partial t} d\tau = - \iint_S \vec{S} \cdot \vec{dS} = - \iiint_V \text{div}(\vec{S}) d\tau \quad (\text{IV.7})$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(D \cdot \overrightarrow{\text{grad}C}) \quad (\text{IV.8})$$

Dans l'hypothèse d'une diffusivité indépendante de l'espace, la seconde équation de Fick peut s'écrire, en coordonnées cartésiennes :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (\text{IV.9})$$

Cette équation différentielle complexe peut se calculer pour des géométries et des conditions aux limites bien définies<sup>26</sup>. Ainsi, pour une plaque d'épaisseur  $e$ , dont les dimensions surfaciques sont grandes comparées à l'épaisseur  $e$  de manière à supposer la diffusion à une seule dimension (dans le sens de l'épaisseur), initialement sèche et plongée dans un environnement d'humidité relative  $RH\%$ , à la température  $T$ , pendant un temps  $t$ , l'utilisation des transformées de Laplace permettent d'écrire l'évolution du profil de concentration  $C(x,t)$  (EQU. IV.10), avec les conditions limites présentées sur la figure IV.7.

$$C(x,t) = C_\infty \left[ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{e}\right) \exp\left(-\frac{D \cdot \pi^2}{e^2} (2n+1)^2 t\right) \right] \quad (\text{IV.10})$$

<sup>23</sup>[MORGAN et al., 1980]

<sup>24</sup>[VERDU et al., 1981]

<sup>25</sup>[MORGAN et al., 1980], [VALANÇON et al., 2003], [DERRIEN et GILORMINI, 2007]

<sup>26</sup>[CRANK, 1956]

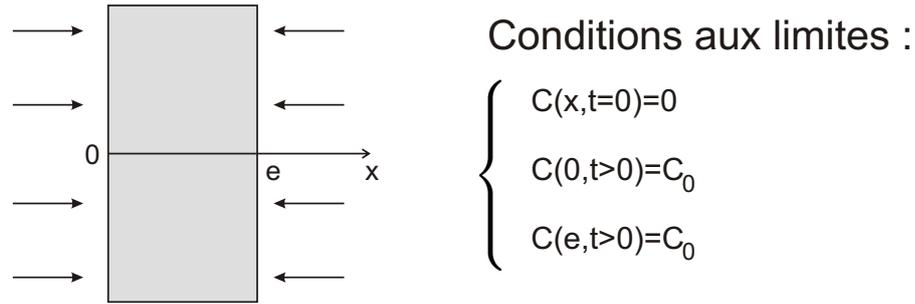


FIG. IV.7 – Conditions limites utilisées pour la résolution des équations de Fick

La figure IV.8 [a] représente les profils obtenus pour différentes valeurs de  $D.t/e^2$ . Le profil évolue continuellement des bords au centre de la plaque, jusqu'à obtenir une concentration uniforme dans toute l'épaisseur, égale à la concentration extérieure. Des études de découpe au microtome<sup>27</sup> ou par mesures diélectriques<sup>28</sup> confirment l'existence d'un tel profil.

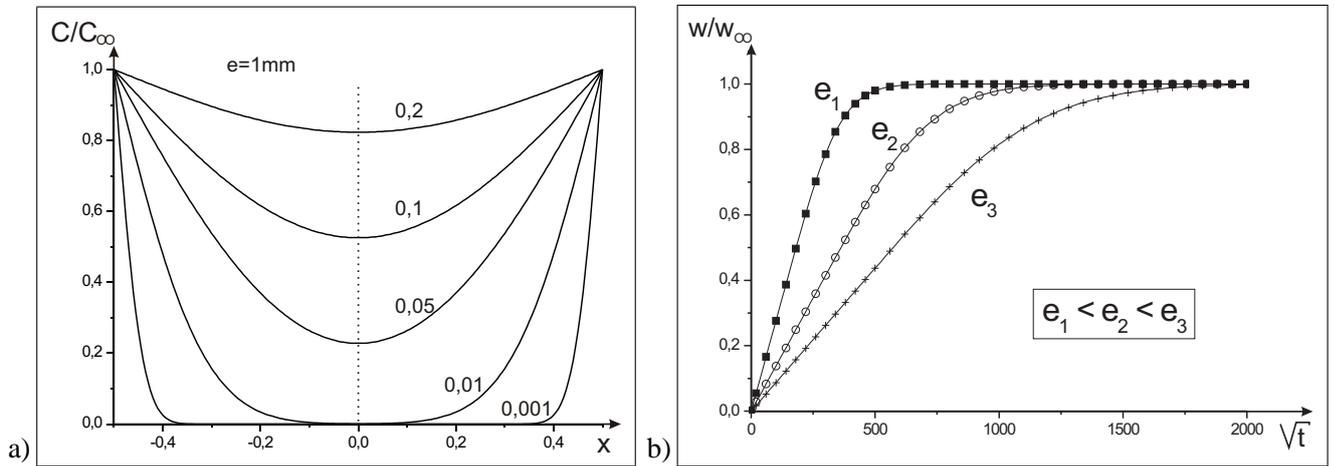


FIG. IV.8 – Évolution du profil de concentration en fonction de  $D.t/e^2$  [a] et évolution de la prise globale de masse [b]

A partir de ces profils de concentration, il est aisé de remonter à la masse totale de matière ayant diffusé dans le solide à l'instant  $t$ , puisque cette masse est obtenue par une simple intégration de la concentration (EQU. IV.11).

$$m(t) = \iiint_V C \, dx \, dy \, dz = S \int_0^e C \, dx \tag{IV.11}$$

$$\frac{w(t)}{w_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2}{e^2} (2n+1)^2 t\right) \tag{IV.12}$$

La figure IV.8 [b] montre l'évolution de la prise de poids pour différentes épaisseurs en fonction de  $\sqrt{t}$ . Cette évolution est presque linéaire pour les temps courts (pour  $w \leq 0,5w_\infty$ ). L'équation IV.12 peut en effet se simplifier (EQU. IV.13) : la variation de  $w(t)$  est linéaire en fonction de  $\sqrt{t}$  pour les faibles prises d'eau et se met approximativement sous la forme d'une exponentielle pour les prises d'eau plus importante (FIG. IV.9).

<sup>27</sup>[SANDORFF et TAJIMA, 1979]

<sup>28</sup>[GIRAUD, 1979]

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{w(t)}{w_{\infty}} = \frac{4}{e} \sqrt{\frac{D}{\pi}} t \quad \text{si } w \leq 0,5 w_{\infty} \\ \frac{w(t)}{w_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2}{e^2} t\right) \quad \text{si } w \geq 0,5 w_{\infty} \end{array} \right. \quad (\text{IV.13})$$

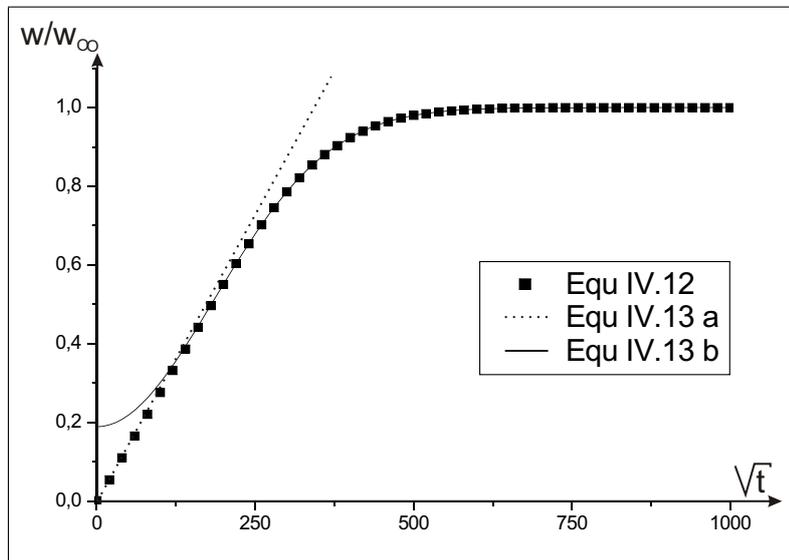


FIG. IV.9 – Modèle de Fick : écriture simplifiée

Expérimentalement, une fois obtenue une courbe de gravimétrie du type de celle de la figure IV.8 [b], la connaissance de la valeur à saturation  $w_{\infty}$  de  $w_{\%}$  et la mesure de la pente à l'origine permettent de déterminer immédiatement le coefficient de diffusion  $D$ . En pratique, le coefficient de diffusion dépend peu du taux d'humidité du milieu de vieillissement, mais il varie avec la température, selon une loi de type Arrhenius<sup>29</sup>. Le phénomène de diffusion est thermiquement activé.

Les équations IV.12 et IV.13 donnant la variation de la prise de masse en fonction du temps montrent que  $w(t)$  dépend de l'épaisseur de l'échantillon considéré. Ainsi, plus l'épaisseur est importante et plus le temps nécessaire pour saturer l'échantillon sera élevé. En posant  $\tau = t/e^2$ , un temps caractéristique, les équations IV.12 et IV.13 deviennent indépendante de l'épaisseur. L'équation IV.13 devient par exemple :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{w(\tau)}{w_{\infty}} = 4\sqrt{\frac{D}{\pi}} \tau \quad \text{si } w \leq 0,5 w_{\infty} \\ \frac{w(\tau)}{w_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp(-D\pi^2 \tau) \quad \text{si } w \geq 0,5 w_{\infty} \end{array} \right. \quad (\text{IV.14})$$

En traçant l'évolution de  $w(t)$  en fonction de  $\sqrt{t}/e$ , il est donc possible de s'affranchir des effets d'épaisseur. Les courbes de la figure IV.8 [b] se retrouveraient ainsi toutes superposées.

Dans la pratique, la diffusion n'est jamais totalement unidirectionnelle. Même si les autres dimensions de l'échantillon sont grandes devant son épaisseur, une partie de l'eau pénètre toujours par les sections latérales (FIG. IV.10). Ce sont les effets de bords. Il est possible de les prendre en compte pour comparer les résultats obtenus pour deux épaisseurs différentes, en faisant intervenir un coefficient géométrique de correction

<sup>29</sup>[LOOS et SPRINGER, 1979]

(EQU. IV.15)<sup>30</sup>. Ainsi la quantité d'eau absorbée à un instant  $t$  est supérieure à celle prévue par une diffusion unidirectionnelle. Le coefficient de diffusion mesuré,  $D_{obs}$ , est donc supérieur au coefficient de diffusion réel  $D$  (EQU. IV.16).

$$S = L * l + L * e + l * e = L * l \left( 1 + \frac{e}{L} + \frac{e}{l} \right) = L * l * \phi \quad (IV.15)$$

$$D = D_{obs} \phi^{-2} \quad (\text{avec } \phi = 1 + \frac{e}{L} + \frac{e}{l}) \quad (IV.16)$$

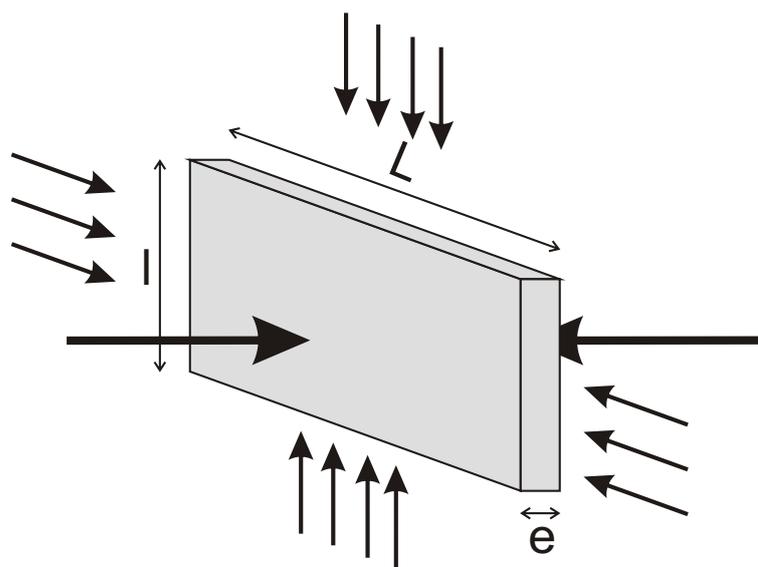


FIG. IV.10 – Diffusion d'un solvant à travers une plaque :  $e \ll (L, l)$

## IV.2.2 Modèles non Fickiens

La description Fickienne de la diffusion de solvant dans un polymère, si elle est la plus simple, ne convient pas toujours à tous les matériaux, en tout cas sous la forme présentée dans l'équation IV.12. Les divergences ou "anomalies" par rapport à ce modèle peuvent avoir plusieurs origines. Tout d'abord, le coefficient de diffusion  $D$  peut être dépendant de l'espace, du temps ou bien encore de la concentration locale en eau. Elles peuvent aussi avoir pour origine une modification du réseau, une chute de  $T_G$ , ... Dans les adhésifs époxydes notamment, un réarrangement des chaînes peut modifier la diffusion des molécules d'eau dans le réseau. Il est possible de parler de diffusion viscoélastique<sup>31</sup>. Il faut introduire un processus supplémentaire de relaxation qui décrit le retard de réponse du polymère aux contraintes de gonflement. Ces modèles conduisent souvent à des diffusions à deux phases<sup>32</sup>.

### IV.2.2.1 Le modèle de Carter et Kibler

Carter et Kibler<sup>33</sup> proposent un modèle différent. Ils considèrent un modèle à deux phases : une phase libre dans laquelle l'eau diffuse et une phase liée dans laquelle l'eau ne diffuse pas. Ce modèle est souvent appelé de type Langmuir. Cette présence d'eau sous deux formes au sein de l'adhésif a été mise en évidence expérimentalement

<sup>30</sup>[SHEN et SPRINGER, 1975]

<sup>31</sup>[BERENS et HOPFENBERG, 1978]

<sup>32</sup>[HUANG et al., 1998]

<sup>33</sup>[CARTER et KIBLER, 1978]

à l'aide de technique RMN<sup>34</sup> ou IR<sup>35</sup> par exemple. Les équations de base de Fick restent inchangées, il suffit de considérer le problème avec une source locale de matière,  $q$  (EQU. IV.17).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div} \left( D \overrightarrow{\text{grad}} C \right) - q \quad (\text{IV.17})$$

$q$  correspond au taux de matière se déplaçant de la phase libre à la phase liée. Les concentrations en eau sont notées  $C$  et  $U$ , pour la phase libre et pour la phase liée respectivement. En notant  $\alpha$  la probabilité d'une molécule d'eau de la phase liée de se libérer et  $\beta$  celle d'une molécule de la phase libre de se lier, il est possible d'écrire :

$$q = \frac{\partial U}{\partial t} = \beta C - \alpha U \quad (\text{IV.18})$$

Dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle, le système d'équations à résoudre est donc un peu plus complexe que dans le cas de Fick (EQU. IV.19). Plus précisément, le modèle à une phase de Fick apparaît comme un cas particulier du modèle à deux phases de Langmuir, avec  $\beta = 0$ .

$$\begin{cases} \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - q \\ q = \frac{\partial U}{\partial t} = \beta C - \alpha U \end{cases} \quad (\text{IV.19})$$

Ces équations se résolvent, avec les mêmes conditions aux limites que précédemment (FIG. IV.7), en utilisant les transformées de Fourier et le théorème des résidus<sup>36</sup>. La concentration  $C$  dans la phase libre prend la forme de l'équation IV.20 et la concentration  $U$  dans la phase liée la forme de l'équation IV.21.

$$C(x, t) = C_0 \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \left[ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0, \text{impair}}^{\infty} \frac{(p_n - \alpha - \beta) e^{(-p_n t)} - (q_n - \alpha - \beta) e^{(-q_n t)}}{n(p_n - q_n)} \sin \left( \frac{n\pi x}{e} \right) \right] \quad (\text{IV.20})$$

$$U(x, t) = C_0 \frac{\beta}{\alpha + \beta} \left[ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0, \text{impair}}^{\infty} \frac{p_n e^{(-q_n t)} - q_n e^{(-p_n t)}}{n(p_n - q_n)} \sin \left( \frac{n\pi x}{e} \right) \right] \quad (\text{IV.21})$$

avec :

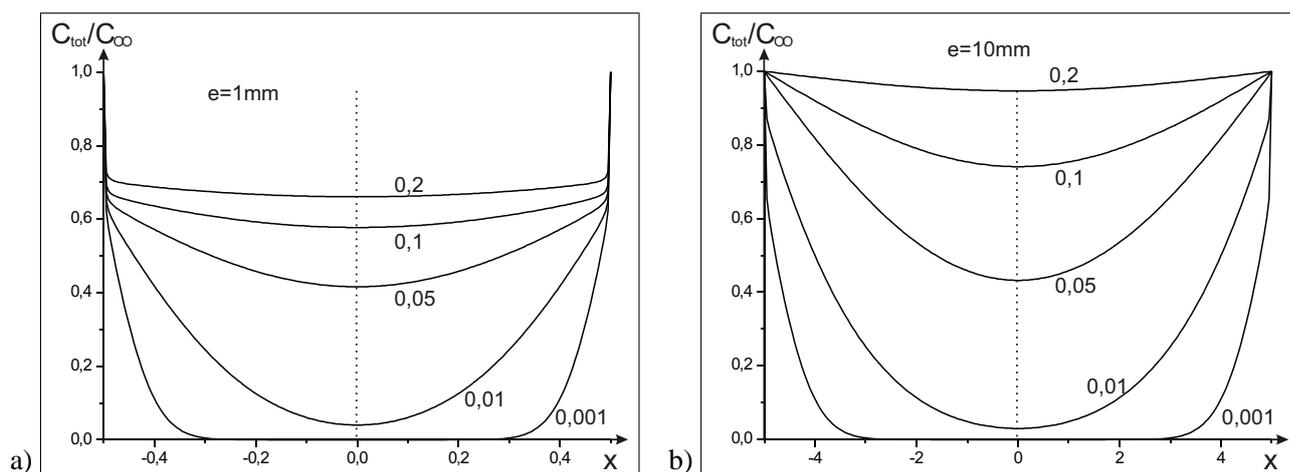
$$\begin{cases} p_n = \frac{1}{2} \left[ \alpha + \beta + \lambda_n + \sqrt{(\alpha + \beta - \lambda_n)^2 + 4\beta\lambda_n} \right] \\ q_n = \frac{1}{2} \left[ \alpha + \beta + \lambda_n - \sqrt{(\alpha + \beta - \lambda_n)^2 + 4\beta\lambda_n} \right] \\ \lambda_n = D \left( \frac{n\pi}{e} \right)^2 \end{cases} \quad (\text{IV.22})$$

Les profils de concentration obtenus sont légèrement différents de ceux résultants des lois équations de Fick (FIG. IV.11). La concentration totale,  $C_{tot}$ , est la somme des concentrations  $C$  et  $U$ . Contrairement à ce qui était le cas dans l'écriture de la concentration dans l'échantillon dans le cas fickien (EQU. IV.10), il n'est pas ici possible de changer de variable pour éliminer la variable épaisseur,  $e$ . Les profils obtenus sont donc très différents selon l'épaisseur de l'échantillon considéré.

<sup>34</sup>[POPINEAU et al., 2005]

<sup>35</sup>[FENG et al., 2004]

<sup>36</sup>[CARTER et KIBLER, 1978]



**FIG. IV.11** – Exemples d'évolution du profil de concentration pour différentes valeurs de  $D.t/e^2$  pour  $e=1\text{mm}$  [a] et  $e=10\text{mm}$  [b]

La valeur de la masse d'eau qui a été absorbée par le polymère est calculée en intégrant  $C_{tot}$ . La masse totale s'écrit de manière exacte sous la forme d'une série entière (EQU. IV.23).

$$\frac{w(t)}{w_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\gamma_1}{A_{2n+1} - B_{2n+1}} \left[ \left( \frac{1}{\gamma} - \frac{1}{A_{2n+1}} \right) \exp \left( -A_{2n+1} \frac{\pi^2 D}{e^2} t \right) + \left( \frac{1}{B_{2n+1}} - \frac{1}{\gamma} \right) \exp \left( -B_{2n+1} \frac{\pi^2 D}{e^2} t \right) \right] \quad (\text{IV.23})$$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma_1 = \alpha \frac{e^2}{D\pi^2} \\ \gamma_2 = \beta \frac{e^2}{D\pi^2} \\ \gamma = \gamma_1 + \gamma_2 \\ A_n = \frac{1}{2} \left[ \gamma + n^2 + \sqrt{(\gamma - n^2)^2 + 4\gamma_2 n^2} \right] \\ B_n = \frac{1}{2} \left[ \gamma + n^2 - \sqrt{(\gamma - n^2)^2 + 4\gamma_2 n^2} \right] \end{array} \right. \quad (\text{IV.24})$$

Les courbes d'évolution de la prise de masse sont présentées sur la figure IV.12. La partie initiale est linéaire comme pour le modèle de Fick. Pour les épaisseurs suffisamment faibles, un double plateau apparaît (FIG. IV.12 [a]). Pour les épaisseurs notées  $e_1$ ,  $e_2$  et  $e_3$ , le temps nécessaire pour saturer l'échantillon semble quasiment identique quand bien même les tailles des échantillons sont différentes. C'est une des principales différences observées en comparaison du modèle de Fick. D'ailleurs, lorsque les courbes de gravimétrie sont représentées en fonction de  $\sqrt{t}/e$  (FIG. IV.12 [b]), si les points se superposent bien dans une première phase, ce n'est absolument plus vrai par la suite.

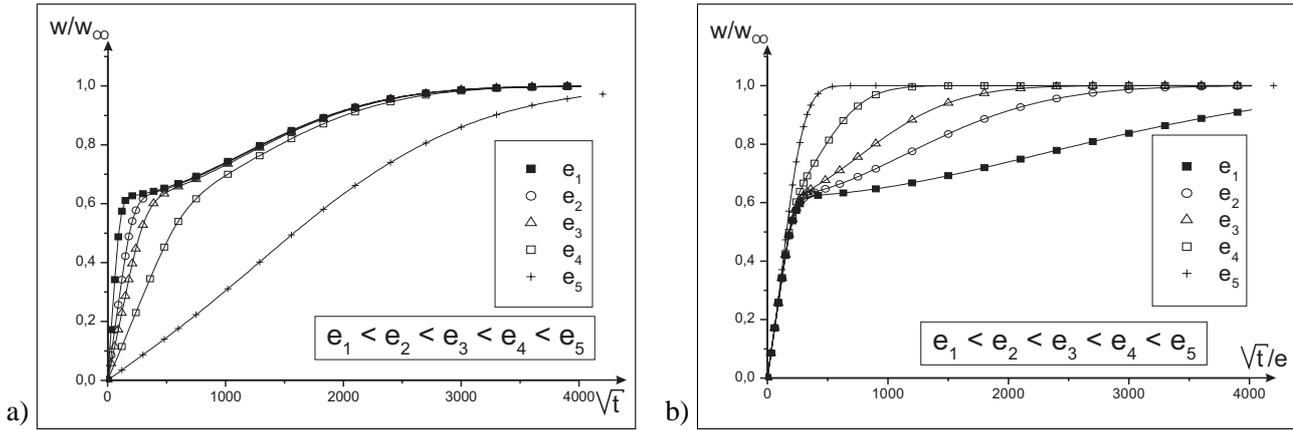


FIG. IV.12 – Évolution de la prise globale de poids en fonction de  $t^{1/2}$  [a] et  $t^{1/2}/e$  [b]

L'équation donnant l'évolution de la masse globale absorbée se simplifie sous certaines conditions. Ainsi, quand  $(\alpha, \beta) \ll (D\pi^2/e^2)$ , l'équation devient :

$$\frac{w(t)}{w_\infty} = 1 - \frac{\beta}{\alpha + \beta} \exp(-\alpha t) - \frac{8}{\pi^2} \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-(2n+1)^2 \frac{D\pi^2}{e^2} t\right] \quad (\text{IV.25})$$

Cette approximation correspond en fait à la mise en évidence du double plateau. Elle n'est valable, pour un matériau donné, donc pour  $D$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  donnés, que si l'épaisseur de l'échantillon est suffisamment faible ( $e \ll \pi\sqrt{D/\alpha}$  et  $e \ll \pi\sqrt{D/\beta}$ ).

Comme pour le modèle à une phase, il est possible de décomposer approximativement la courbe globale en deux parties décrites par des équations plus simples (EQU. IV.26). La première partie décrit la zone linéaire de la courbe, en fonction de  $\sqrt{t}$ . La deuxième est obtenue en ne conservant que le premier terme de la série entière de l'équation IV.25. Pour les épaisseurs suffisamment faibles, ces deux équations permettent de parfaitement décrire les phénomènes de diffusion à deux phases (FIG. IV.13).

$$\begin{cases} \frac{w(t)}{w_\infty} = \frac{4}{e} \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \sqrt{\frac{D}{\pi}} t & \text{si } w \leq 0,5 w_\infty \\ \frac{w(t)}{w_\infty} = 1 - \frac{\beta}{\alpha + \beta} \exp(-\alpha t) - \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2}{e^2} t\right) & \text{si } w \geq 0,5 w_\infty \end{cases} \quad (\text{IV.26})$$

La seconde partie de l'équation peut se mettre sous une autre forme (EQU. IV.27).

$$\begin{cases} \chi = \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \\ \frac{w(t)}{w_\infty} = \underbrace{\chi \left[ 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2}{e^2} t\right) \right]}_{P1} + (1 - \chi) \underbrace{[1 - \exp(-\alpha t)]}_{P2} \end{cases} \quad (\text{IV.27})$$

La partie notée P1 a la forme d'une loi de type Fick. C'est la partie correspondant à l'eau libre selon le modèle de Carter et Kibler. L'autre partie correspond au phénomène de relaxation. Le modèle de Carter et Kibler décrit la diffusion de l'eau dans un polymère. Cette diffusion peut s'assimiler à une diffusion de type Fickienne pour la partie libre. A cela s'ajoute une autre partie due à la relaxation, et au transfert de l'eau d'une phase à une

autre. Ces deux phénomènes sont en compétition. La diffusion dans la phase libre est généralement bien plus rapide que la relaxation. Ainsi, pour des faibles épaisseurs, il est possible de saturer la phase libre avant que la diffusion dans la phase liée ne débute (FIG. IV.13). Ce n'est plus vrai pour des épaisseurs d'échantillon plus importantes.

Cette diffusion à deux phases peut aussi être vue comme la diffusion dans un milieu composite, composé de deux phases, dans lesquelles l'eau diffuse avec deux coefficients  $D_1$  et  $D_2$  différents<sup>37</sup>. Ce type d'allure de courbes est présentée par Crank<sup>38</sup> comme résultant de la superposition d'un phénomène de diffusion et de réactions chimiques internes qui déplacent l'équilibre.

Il y a dans ce modèle quatre coefficients à déterminer :  $D$ ,  $w_\infty$ ,  $\alpha$  et  $\beta$ . La masse à saturation,  $w_\infty$  est mesurable expérimentalement sur un échantillon saturé. La valeur de  $\chi$  (EQU. IV.27) peut être déterminée, ou approchée graphiquement, en relevant la position du pseudo-palier sur la courbe de gravimétrie (FIG. IV.13). Dans le cas où  $(\alpha, \beta) \ll D\pi^2/e^2$  (ou pour des épaisseurs suffisamment faibles), le terme P1 de l'équation IV.27 devient négligeable devant P2. Il est alors possible d'en déduire  $\alpha$  et  $\beta$ . Le coefficient de diffusion  $D$  s'en déduit alors en considérant la valeur de la pente à l'origine (EQU. IV.26).

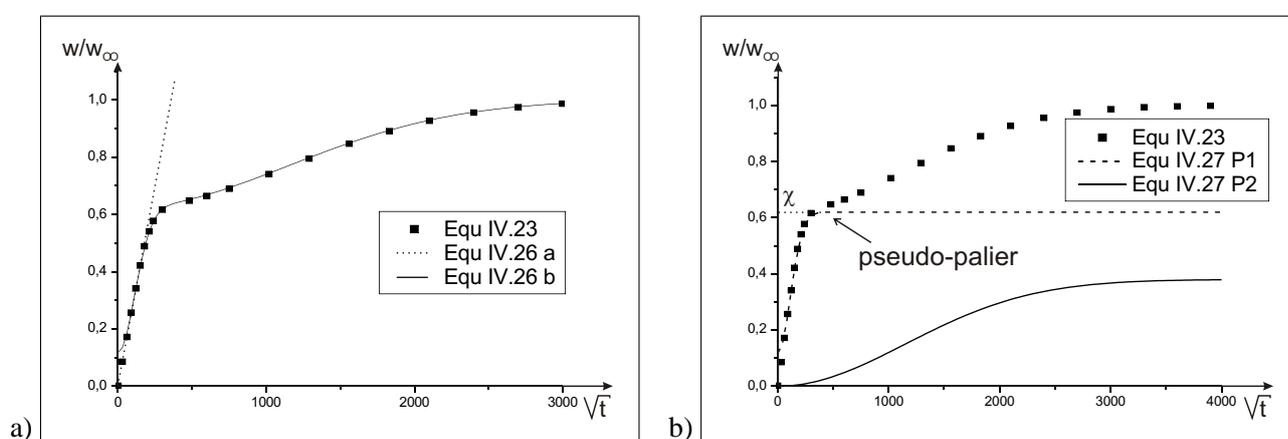


FIG. IV.13 – Modèle de Carter et Kibler (diffusion de type Langmuir) : écriture simplifiée

Pour les épaisseurs importantes ( $e_5$  sur la figure IV.12), la diffusion de type Langmuir se rapproche d'une diffusion de type Fickienne. L'épaisseur de diffusion devient alors du même ordre de grandeur que  $\pi\sqrt{D/\alpha}$  ou  $\pi\sqrt{D/\beta}$  et l'écriture simplifiée de l'équation IV.26 n'est plus valable. La théorie prévoit même que la diffusion de type Langmuir puisse devenir plus rapide que celle de type Fick pour une épaisseur suffisante (FIG. IV.14 [a]).

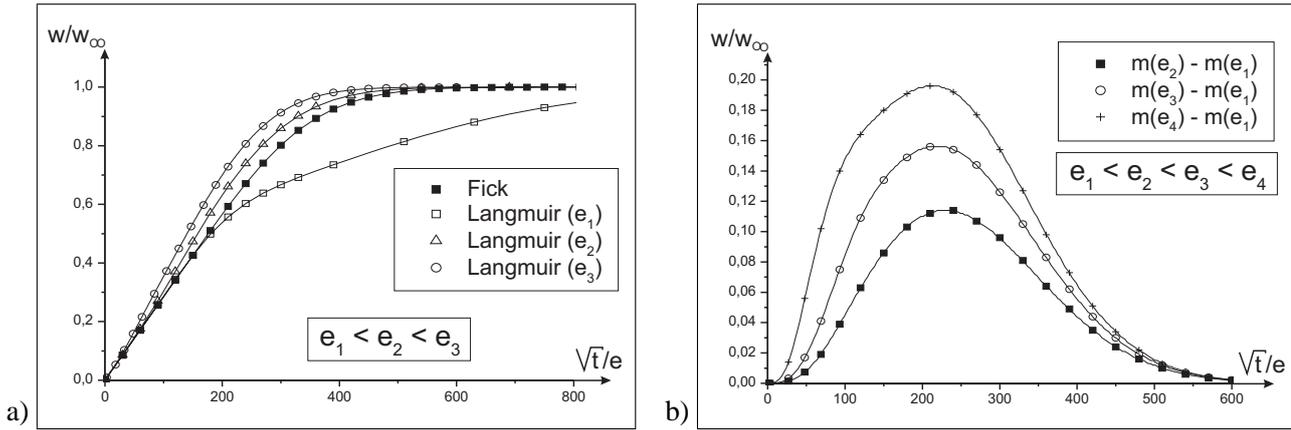
La figure IV.14 [b] représente les différences entre la courbe d'absorption globale pour trois épaisseurs différentes et celle pour une épaisseur de référence. Elles sont tracés en fonction de  $\sqrt{t}/e$ . Dans le cas Fickien, ces courbes seraient toutes nulles. Ce n'est pas le cas avec le modèle de Langmuir. L'allure des courbes rappelle en apparence les courbes probabiliste de Poisson. Cela traduit parfaitement l'effet de relaxation, principale différence entre les deux modèles de diffusion.

#### IV.2.2.2 Influence de la température

Comme précisé précédemment, la valeur de la masse globale à saturation,  $w_\infty$ , varie peu en fonction de la température de vieillissement (page 98). Ces variations peuvent éventuellement être attribuées à des dilatations plus importantes pour les températures élevées.

<sup>37</sup>[LOH et al., 2005]

<sup>38</sup>[CRANK, 1956]



**FIG. IV.14** – Comparaison Fick / Langmuir [a] et différence entre deux courbes de type Langmuir pour deux épaisseurs différentes [b]

Le coefficient de diffusion  $D$  est au contraire très sensible à cette température. Le phénomène de diffusion est donc thermiquement activé. Généralement,  $D$  suit une loi d'Arrhenius en fonction de la température d'immersion (EQU. IV.28), avec une énergie d'activation du processus de diffusion,  $E_a$ .

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{IV.28})$$

### IV.2.2.3 Définition de la notion d'eau libre et d'eau liée

Comme précisé précédemment, le modèle de Carter et Kibler décrit une diffusion à deux phases. La phase libre est définie comme la phase dans laquelle l'eau diffuse, alors que la phase liée est celle où l'eau ne diffuse pas, c'est-à-dire celle où se produisent les phénomènes de relaxation. Des études de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont permis, dans le cas d'un vieillissement dans l'eau lourde ( $D_2O$ ), de distinguer deux types de réponse, correspondant bien aux deux phases différentes<sup>39</sup>. Deux formes de pic différentes apparaissent : un des pics est large, correspond à une interaction forte avec le réseau, alors que l'autre est très fin, correspond à une interaction faible. Cependant, contrairement à ce que suppose le modèle de Carter et Kibler, le pic le plus large est celui de la phase définie comme libre, alors que le second est celui de la phase définie comme liée. Il y a donc une inversion.

En résumé, les premières molécules d'eau qui pénètrent dans la matrice interagissent fortement avec celle-ci. Les molécules d'eau diffusent très vite dans la matrice grâce aux interactions fortes avec les sites polaires notamment qui les attirent. La seconde phase est elle localisée dans les microvolumes et n'est pas en interaction avec le polymère.

### IV.2.3 Prise en compte de l'hydrolyse

L'hydrolyse des polymères conduit à des ruptures de chaîne. Sur les  $n_1$  moles d'eau ayant pénétré dans le polymère,  $n_2$  ( $= r n_1$  avec  $r \leq 1$ ) participent à la réaction d'hydrolyse<sup>40</sup>. L'écriture de la loi de diffusion fait donc ainsi intervenir un coefficient de diffusion modifié,  $D'$ , égal à  $(1 + r) D$  (EQU. IV.29).

$$D \frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2} = \frac{\partial n_1}{\partial t} + \frac{\partial n_2}{\partial t} = (1 + r) \frac{\partial n_1}{\partial t} \quad (\text{IV.29})$$

Après un temps  $t$  de vieillissement,  $n_2(t)$  moles d'eau ont réagi et provoqué  $n_2(t) N_A$  de coupures de chaînes ( $N_A$  est la nombre d'Avogadro). La probabilité qu'une chaîne soit coupées  $Y$  fois est donnée par :

<sup>39</sup>[POPINEAU et al., 2005]

<sup>40</sup>[XIAO et SHANAHAN, 1997]

$$P \{n_2(t) N_A, Y\} = \left( \frac{1}{N^0 N_A} \right)^Y \left( 1 - \frac{1}{N^0 N_A} \right)^{n_2(t) N_A - Y} \left( \frac{[n_2(t) N_A]!}{Y! [n_2(t) N_A - Y]!} \right) \quad (\text{IV.30})$$

avec  $N^0$  le nombre initial de nœuds de réticulation. Compte tenu que  $1/(N^0 N_A)$  est faible, l'équation IV.30 se simplifie et se met sous la forme d'une probabilité de Poisson (EQU. IV.31).

$$P \{n_2(t) N_A, Y\} = \frac{1}{Y!} \left( \frac{n_2(t)}{N^0} \right)^Y \exp \left( -\frac{n_2(t)}{N^0} \right) \quad (\text{IV.31})$$

Une chaîne coupée  $Y$  fois produit  $Y + 1$  segments libres. Le nombre de moles  $J$  de segments par unité de volume est donc donné par :

$$J(t) = N^0 \sum_{Y=2}^{n_2(t) N_A} \left[ \left( \frac{n_2(t)}{N^0} \right)^Y \exp \left( -\frac{n_2(t)}{N^0} \right) \frac{Y+1}{Y!} \right] \approx \frac{[n_2(t)]^2}{2N^0} \quad (\text{IV.32})$$

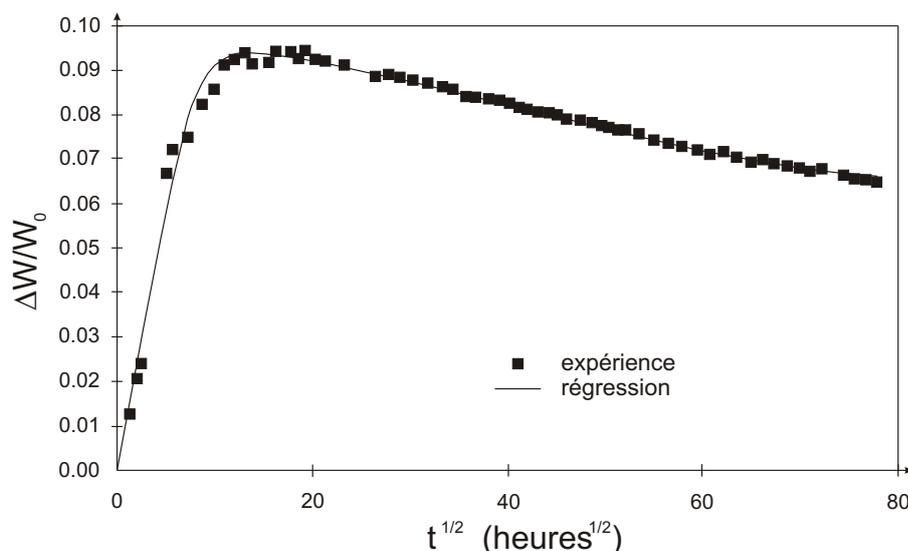
En appelant  $M_L$  la masse molaire moyenne des segments libres, la masse de ces segments,  $W_L(t)$ , s'écrit :

$$W_L(t) = J(t) M_L \approx \frac{M_L}{2N^0} [n_2(t)]^2 \quad (\text{IV.33})$$

Ces segments peuvent se libérer sans toutefois que la masse du polymère s'en trouve modifiée. La chute de masse effective n'est donc pas  $W_L(t)$ , mais  $W_-(t)$  qui correspond à la masse des segments libres ayant diffusé hors du polymère (EQU. IV.34).

$$\frac{dW_-(t)}{dt} = k_L (W_L(t) - W_-(t)) \quad (\text{IV.34})$$

Ces équations ont permis à Xiao et Shanahan de modéliser la chute de masse globale de colle époxy en vieillissement (FIG. IV.15).



**FIG. IV.15** – Évolution expérimentale de la masse globale en vieillissement et modélisation ([XIAO et SHANAHAN, 1997])

Cependant, cette approche suppose que les réactions d'hydrolyse vont créer des trous mais que ceux-ci ne seront pas remplis par l'eau. La quantité d'eau maximale pouvant pénétrer dans le matériau reste identique quel que soit le nombre de coupures de chaînes.

### IV.3 Vieillessement des assemblages collés

Les modèles de diffusion peuvent aussi s'appliquer aux assemblages collés. Pourtant les particularités des assemblages peuvent donner lieu à toutes sortes de diffusions possibles (FIG. IV.16). L'eau peut pénétrer dans l'adhésif par les surfaces latérales du joint ([4]). Les lois de diffusion seront alors identiques à celles déterminées sur l'adhésif massif, en tenant compte de la géométrie. Selon la nature du substrat (composites par exemple), l'eau peut aussi diffuser à travers celui-ci ([1]). La zone d'interphase n'a pas les mêmes propriétés que l'adhésif massif ([3]). Ainsi, les propriétés de diffusion peuvent s'avérer différentes<sup>41</sup>. De même, le traitement de surface du substrat, chimique ou mécanique, entraîne la formation d'une couche dont le comportement vis-à-vis de la pénétration d'un solvant n'est pas connue ([2]). Enfin, l'eau peut aussi diffuser à l'interface entre le polymère et le substrat ([5]). Toutes ces possibilités peuvent conduire à des performances du joint très différentes de celles attendues.

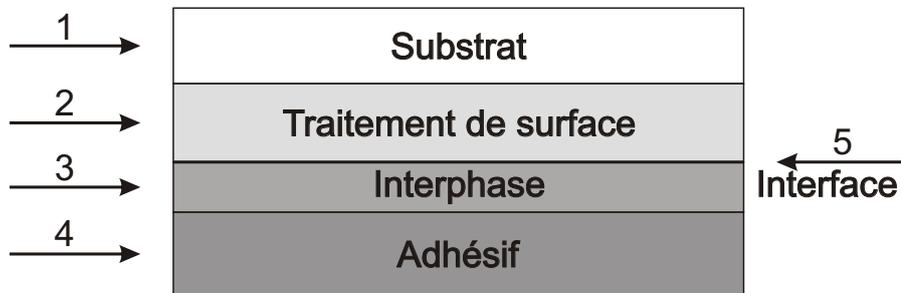


FIG. IV.16 – Schéma de diffusion dans un joint collé

Avec la diffusion de l'eau dans le joint, le polymère se plastifie et ses propriétés mécaniques diminuent, entraînant une baisse des propriétés globales de l'assemblage. La mesure de la quantité d'eau ayant pénétrée dans le joint n'est pas possible par les méthodes gravimétriques. En effet, la masse de colle est bien plus faible que celle de l'éprouvette. Le seul moyen possible pour estimer la quantité d'eau est une méthode inverse. Les assemblages, vieillis un certain temps dans certaines conditions sont testés mécaniquement. Les chutes de propriétés mécaniques sont mesurées. À partir de là, il est possible, en comparant les résultats avec ceux de l'état de référence non vieilli, d'en déduire une cinétique de chute de propriétés. C'est cette cinétique qui est comparée alors à celle de diffusion. Ainsi, par une méthode inverse, il est possible de remonter à la quantité d'eau qui a pénétré dans le joint.

#### IV.3.1 Diffusion dans l'adhésif

La diffusion ne peut plus être considérée comme unidirectionnelle. Il est donc nécessaire de recalculer les concentrations en eau en chaque point, en supposant que la diffusion dans la colle est identique à celle des échantillons massiques.

##### IV.3.1.1 Géométrie à deux dimensions

Les géométries des joints collés restent toutefois relativement simples. Elles sont souvent à deux dimensions. C'est le cas des éprouvettes de type ARCAN qui ont été utilisées au laboratoire. En supposant une diffusion

<sup>41</sup>[ZANNI-DEFFARGES et SHANAHAN, 1995]

selon les axes  $x$  et  $y$ , l'équation de diffusion à deux dimensions se déduit directement des équations à une dimension (cf. Annexe C) :

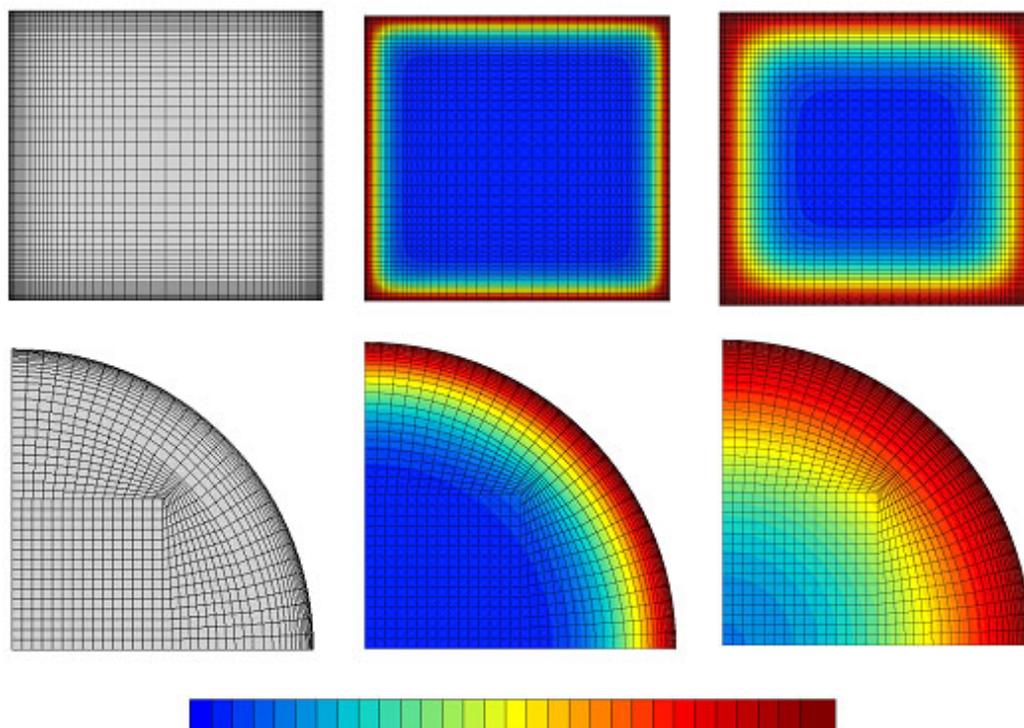
$$1 - C_{2D}(x, y, t) = (1 - C_{1D}(x, t)) (1 - C_{1D}(y, t)) \quad (\text{IV.35})$$

Ainsi, pour le modèle de Fick, l'écriture de la concentration se met sous la forme suivante :

$$C_{2D}(x, y, t) = C_{\infty} \left[ 1 - \frac{16}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n+p}}{(2n+1)(2p+1)} \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{e}\right) \cos\left(\frac{(2p+1)\pi y}{e}\right) \exp\left(-\frac{D \cdot \pi^2}{e^2}(2n+1)^2 t\right) \exp\left(-\frac{D \cdot \pi^2}{e^2}(2p+1)^2 t\right) \right] \quad (\text{IV.36})$$

La figure IV.17 montre un exemple de concentrations mesurées pour des géométries carrées ou cylindriques sous ZEBULON. La masse s'obtient elle toujours par simple intégration de la concentration. Elle se met sous la même forme mathématique que la concentration (EQU. IV.37) :  $\tilde{w}_x(t)$  et  $\tilde{w}_y(t)$  sont les équations de la masse normalisée ( $\tilde{w} = w/w_{\infty}$ ), selon les directions  $[x]$  et  $[y]$  respectivement (à 1 dimension). Ainsi dans le cas d'une diffusion de type Fick ou Langmuir, le profil de concentration et la masse globale peuvent se déduire directement des équations de diffusion déterminée à une dimension (cf. Annexe C).

$$1 - \tilde{w}_{2D}(t) = (1 - \tilde{w}_x(t)) (1 - \tilde{w}_y(t)) \quad (\text{IV.37})$$

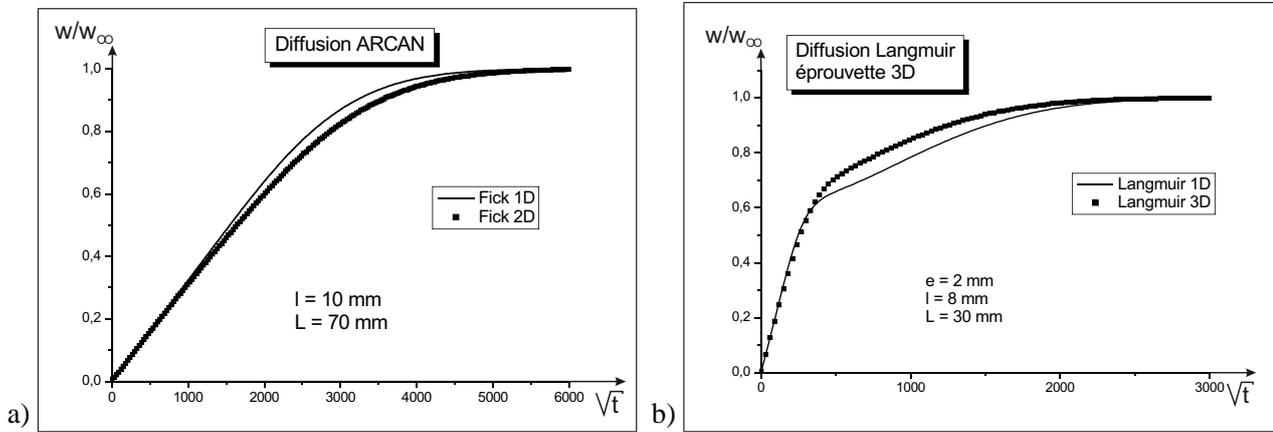


**FIG. IV.17** – Diffusion dans un joint carré ou cylindrique

L'équation IV.37 donne l'écriture exacte d'une diffusion à deux dimensions. L'écriture à trois dimensions est identique, en rajoutant la contribution selon la troisième direction (EQU. IV.38).

$$1 - \tilde{w}_{3D}(t) = (1 - \tilde{w}_x(t)) (1 - \tilde{w}_y(t)) (1 - \tilde{w}_z(t)) \quad (\text{IV.38})$$

Ces écritures permettent de calculer la quantité exacte d'eau ayant pénétrée dans le polymère grâce au modèle de diffusion. Il est ainsi possible de comparer les résultats d'une diffusion "vraie" à trois dimensions avec ceux obtenus avec l'approximation à une dimension, corrigés du facteur de forme géométrique  $\phi$  (EQU. IV.15). Ces résultats sont présentés sur la figure IV.18. Le graphique [a] représente l'écart mesuré entre  $w_{1D}$  et  $w_{2D}$  pour une diffusion de fickienne dans une éprouvette de type ARCAN. Le facteur correctif  $\phi$  permet que la pente à l'origine soit identique. Mais par la suite, les deux courbes divergent légèrement. Étant donné que pour le modèle de Fick, seule la connaissance de la pente à l'origine et de la valeur à saturation  $w_\infty$  sont nécessaires pour déterminer la valeur du coefficient de diffusion  $D$ , cela ne pose pas de problème. Le graphique [b] montre un exemple de diffusion de type Langmuir dans une plaque de colle, dont l'épaisseur est faible devant les dimensions de la surface principale. Encore une fois, le facteur correctif  $\phi$  apporté au modèle approché 1D permet que les pentes à l'origine soient superposées. Par la suite, les courbes divergent aussi de manière assez importante. La détermination des paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $D$  est donc approximative si le modèle 1D est utilisé.



**FIG. IV.18** – Comparaison entre la diffusion vraie (2D ou 3D) et l'approximation 1D : éprouvette Arcan [a] et éprouvette massive [b]

### IV.3.1.2 Géométrie cylindrique

La diffusion de l'eau dans les éprouvettes de torsion peut se résoudre à l'aide d'une géométrie cylindrique. L'équation à résoudre dans le cas de Fick prend la forme suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r D \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (\text{IV.39})$$

Cette équation différentielle se résout en utilisant les transformées de Fourier (ou la séparation des variables<sup>42</sup>) et les équations de Bessel. Avec les conditions aux limites données par la figure IV.7, la concentration se met sous la forme suivante pour le modèle de Fick :

$$C(r, t) = C_\infty \left( 1 - \frac{2}{r_0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_n} \frac{J_0(r \lambda_n)}{J_1(r_0 \lambda_n)} \exp(-D \lambda_n^2 t) \right) \quad (\text{IV.40})$$

avec  $r_0$  le rayon extérieur du cylindre,  $J_0$  et  $J_1$  les fonctions de Bessel d'ordre 0 et 1 respectivement, et  $\lambda_n$  telles que :

<sup>42</sup>[CRANK, 1956]

$$J_0(r_0 \lambda_n) = 0 \quad (\text{IV.41})$$

La masse d'eau ayant pénétré dans le polymère s'obtient une nouvelle fois en intégrant la concentration sur le volume de colle (EQU. IV.42).

$$\frac{w(t)}{w_\infty} = \frac{2}{r_0^2} \int_0^{r_0} r \frac{C(r, t)}{C_\infty} dr = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{r_0^2 \lambda_n^2} \exp(-D \lambda_n^2 t) \quad (\text{IV.42})$$

Dans le cas de la diffusion de type Langmuir, le principe du calcul est le même que dans le cas de Fick. L'équation à résoudre est l'équation IV.43. Cette équation se résout de la même manière que l'équation IV.39.

$$\begin{cases} \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial U}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \\ \frac{\partial U}{\partial t} = \beta C - \alpha U \end{cases} \quad (\text{IV.43})$$

La résolution de l'équation, en tenant compte des propriétés d'orthogonalité des fonctions de Bessel conduit à l'écriture de la concentration totale dans le polymère,  $C_{tot}$ , qui est la somme de  $C$  et de  $U$  (EQU. IV.44).

$$C_{tot}(r, t) = C_\infty \left( 1 - \frac{2}{r_0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\mu_n} \frac{J_0(r \mu_n)}{J_1(r_0 \mu_n)} \exp(-D \lambda_n^2 t) \right) \quad (\text{IV.44})$$

avec  $\mu_n$  racines de la fonction de Bessel d'ordre 0 :

$$J_0(\mu_n r_0) = 0 \quad \text{et} \quad \mu_n^2 = \lambda_n^2 \left( 1 + \frac{\beta}{\alpha - D \lambda_n^2} \right) \quad (\text{IV.45})$$

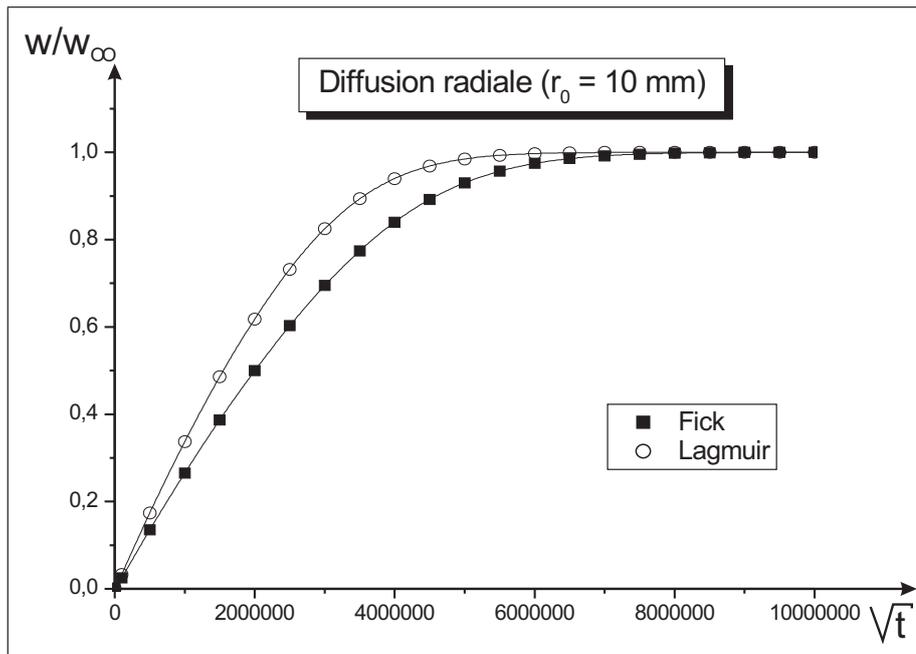
L'intégration conduit à la valeur de la masse globale d'eau dans le polymère (EQU. IV.46). L'écriture est très proche de celle du modèle Fickien. Les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  n'interviennent que dans l'écriture de la série  $\lambda_n$ . Lorsque le paramètre  $\beta$  est nul, le modèle de Langmuir se simplifie bien sous la forme de celui de Fick.

$$\frac{w(t)}{w_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{r_0^2 \mu_n^2} \exp(-D \lambda_n^2 t) \quad (\text{IV.46})$$

Les représentations graphiques des deux courbes théoriques de gravimétrie obtenues grâce aux équations IV.42 et IV.46 diffèrent légèrement (FIG. IV.19). Compte tenu des valeurs choisies pour  $D$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  (qui sont proches de celles déterminées sur l'adhésif  $\beta$ ), la diffusion de type Langmuir est ici un peu plus rapide que celle de Fick.

### IV.3.2 Rupture des liaisons entre le polymère et le substrat

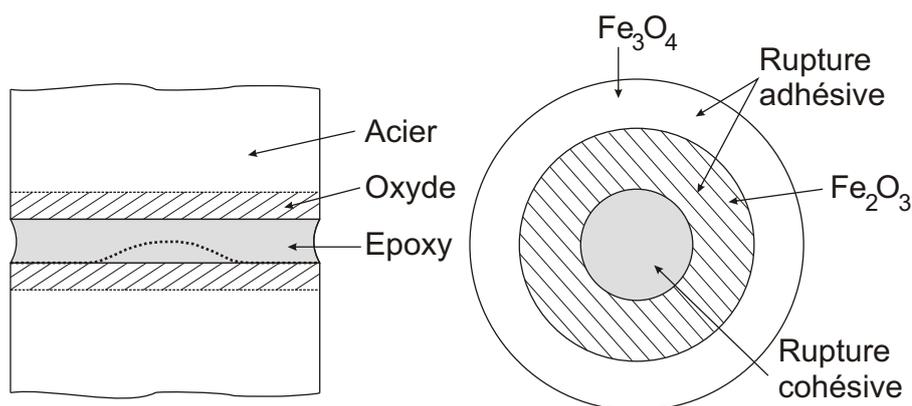
Les considérations précédentes s'appliquent dans le cas où la diffusion s'effectue dans le polymère sans altérer les propriétés d'adhésion. Mais il s'avère que certaines fois, la cinétique de chute des propriétés de l'assemblage est bien plus rapide que celle de la diffusion de l'eau dans le polymère. L'environnement humide peut dans certains cas abaisser l'énergie d'adhésion. Cela peut se traduire expérimentalement par le passage d'une rupture cohésive à une rupture adhésive, sur les zones où l'eau a diffusé.



**FIG. IV.19** – Comparaison d'une diffusion radiale entre les modèles de Fick et Langmuir

#### IV.3.2.1 Faciès de rupture

L'évolution des faciès de rupture est ainsi une bonne manière de visualiser directement les effets du vieillissement sur l'interface. Dans de nombreux cas présentés dans la littérature, le faciès évolue du cohésif vers l'adhésif<sup>43</sup>. Ainsi Gledhill et Kinloch<sup>44</sup> identifient trois zones après rupture d'un joint collé époxy sur métal (FIG. IV.20). Au centre du joint, la rupture reste cohésive, alors que ce n'est plus le cas sur les bords du joint. La taille de cette zone de rupture adhésive augmente avec le vieillissement, d'autant plus vite que la température est élevée.



**FIG. IV.20** – Schéma d'une rupture mixte suite à la diffusion d'eau dans l'assemblage ([GLEDHILL et KINLOCH, 1974])

<sup>43</sup>[DE'NÈVE et SHANAHAN, 1992], [ZANNI-DEFFARGES et SHANAHAN, 1995]

<sup>44</sup>[GLEDHILL et KINLOCH, 1974]

### IV.3.2.2 Aspect thermodynamique

La pénétration de l'eau et la rupture de l'interface peuvent être vues d'un point de vue thermodynamique. Le travail thermodynamique d'adhésion  $W_A$ , défini par l'équation I.1, est modifié par la présence de liquide<sup>45</sup>. Il devient ainsi  $W_{AL}$ <sup>46</sup> :

$$W_{AL} = \gamma_{aL} + \gamma_{sL} - \gamma_{as} \quad (\text{IV.47})$$

$$W_{AL} = 2 \left( \gamma_L - \sqrt{\gamma_a^D \gamma_L^D} - \sqrt{\gamma_s^D \gamma_L^D} - \sqrt{\gamma_a^P \gamma_L^P} - \sqrt{\gamma_s^P \gamma_L^P} + \sqrt{\gamma_a^D \gamma_s^D} + \sqrt{\gamma_a^P \gamma_s^P} \right) \quad (\text{IV.48})$$

où  $\gamma_{aL}$  et  $\gamma_{sL}$  sont les énergies libres interfaciales entre l'adhésif et le liquide d'une part, et entre l'adhésif et le substrat d'autre part. Le signe de  $W_A$ , positif en atmosphère inerte, indiquant la stabilité thermodynamique de l'interface, peut ainsi devenir négatif en présence d'eau<sup>47</sup>. L'interface, instable au sens thermodynamique, se dissocie. On parle alors de déplacement de la couche d'adhésif par l'eau. Cette théorie ne retient que les effets du mouillage sans tenir compte de la création éventuelle de liaisons covalentes ni de l'adhésion par ancrage mécanique.

### IV.3.2.3 Mécanisme de dégradation

Les molécules d'eau peuvent atteindre l'interface de plusieurs manières. Elles peuvent soit diffuser dans le polymère jusqu'à se retrouver à l'interface, ou soit diffuser directement entre la couche métallique et le polymère, par capillarité, si la densité de liaison entre l'adhésif et le métal est faible<sup>48</sup>. Dans ce cas, la diffusion à l'interface peut être bien plus rapide que celle dans le polymère<sup>49</sup>. Une fois à l'interface, les molécules d'eau peuvent ensuite provoquer la rupture des liaisons secondaires (liaisons hydrogène, de van der Waals, ...) ou bien participer à l'hydrolyse des liaisons covalentes. Pour certains auteurs, l'eau se condense alors et forme des microcavités à la surface métallique<sup>50</sup>. Une partie de la surface métallique est dissoute et une pression osmotique se développe, entraînant le grossissement des cavités.

Un autre effet peut permettre d'expliquer les différences éventuelles sur les faciès de rupture. La pénétration de l'eau dans l'assemblage produit localement un gonflement. Cette augmentation de volume est présente dans les zones où l'eau a pénétré. Ainsi, il se produit un gonflement différentiel qui crée lui-même une contrainte localement.

De manière générale, la rupture ne se produit pas dès la présence des premières molécules d'eau. Il est nécessaire d'atteindre une certaine concentration en eau<sup>51</sup>.

### IV.3.2.4 Rupture dans la couche d'oxyde

La présence d'eau peut fragiliser la couche surfacique d'oxyde métallique du substrat. En particulier quand les surfaces métalliques comportent un oxyde sacrificiel, une réaction entre l'eau et cet oxyde se produit (FIG. IV.21), qui provoque la séparation de l'oxyde métallique de l'adhésif<sup>52</sup>.

<sup>45</sup>[KINLOCH, 1987]

<sup>46</sup>[GLEDHILL et KINLOCH, 1974]

<sup>47</sup>[KINLOCH, 1979], [MINFORD, 1982]

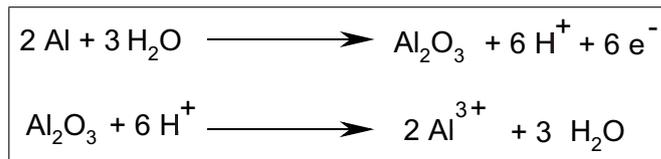
<sup>48</sup>[RIDER et CHALKLEY, 2003]

<sup>49</sup>[ZANNI-DEFFARGES et SHANAHAN, 1995]

<sup>50</sup>[COGNARD, 2006]

<sup>51</sup>[BOWDITCH, 1996], [POPINEAU et SHANAHAN, 2006]

<sup>52</sup>[VENABLES, 1984]



**FIG. IV.21** – Mécanisme de rupture de l'oxyde d'aluminium par réaction cathodique

### IV.3.3 Réversibilité ou irréversibilité

Si la pénétration d'eau se traduit toujours par une modification des propriétés mécaniques du joint, seule la désorption permet de déterminer si ces effets sont réversibles ou pas.

La réversibilité de la diffusion dans le polymère sera identique à celle exposée précédemment sur les échantillons massiques. Seuls les effets sur les interfaces vont être spécifiques aux assemblages. Certains phénomènes décrits ci-dessus présentent le passage dans certains cas d'une rupture cohésive à une rupture adhésive. Ils semblent liés à des effets chimiques irréversibles. Si c'est le cas, les faciès de rupture doivent logiquement évoluer après la désorption et différer des faciès de référence obtenus sur les assemblages non vieillis. Une étude des faciès, accompagnée d'une étude de l'évolution des propriétés mécaniques des joint, après désorption, est donc un bon moyen de quantifier la réversibilité de la diffusion dans les joints collés.

### IV.3.4 Traitement de surface

Les assemblages sont très sensibles aux environnements humides. Il est donc bien souvent nécessaire de recourir à des traitements de surface afin d'augmenter la durabilité<sup>53</sup> (FIG. IV.22).

#### IV.3.4.1 Substrats Aluminium

Un simple sablage peut souvent s'avérer insuffisant. Ce traitement laisse à la surface de l'aluminium un fort taux de carbone qui, associé à la rugosité, rend le mouillage mauvais. Les porosités présentes à l'interface après dépôt de la colle permettent à l'eau de pénétrer rapidement et conduisent à des ruptures purement interfaciales, à partir d'une concentration critique en eau<sup>54</sup>.

Les traitements de surface modifient les énergies libres des solides à encoller et peuvent améliorer l'adhésion thermodynamique<sup>55</sup>. Les traitements chimiques tels que l'anodisation phosphorique acide (PAA), avec primaire (PAAP), ou encore mieux l'anodisation chromique (CAE)<sup>56</sup> renforcent considérablement les interfaces. Des complexes poreux se forment, que l'adhésif mouille parfaitement. La zone d'interface devient ainsi un microcomposite garantissant une très bonne durabilité du joint.

Un tel état de surface a été obtenu différemment par van den Brand<sup>57</sup>. La structure obtenue, dite pseudoboehmitique, voit se former à la surface de l'aluminium de longues et fines protubérances, dans lesquelles l'adhésif une fois déposé va pouvoir venir s'ancrer (FIG. IV.23).

Ces traitements chimiques sont adaptés dans la mesure où ils répondent aux deux critères les plus importants pour assurer une bonne adhésion : la surface de collage est augmentée, puisque les surfaces de ce milieu poreux sont très élevées, et les mouillabilités sont très bonnes.

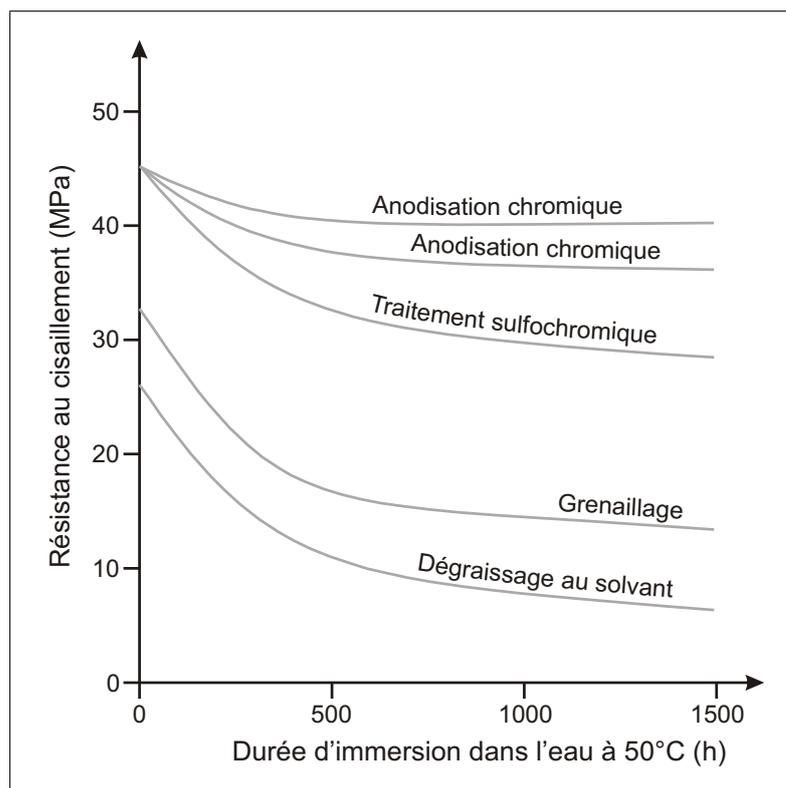
<sup>53</sup>[RUSHFORTH et al., 2004], [RIDER, 2006]

<sup>54</sup>[KINLOCH et al., 2000]

<sup>55</sup>[CARRE et SCHULTZ, 1984]

<sup>56</sup>[JOHNSEN et al., 2004]

<sup>57</sup>[VAN DEN BRAND et al., 2004]



**FIG. IV.22** – Effet des traitements de surface sur la résistance au cisaillement après vieillissement ([COGNARD, 2002b])

#### IV.3.4.2 Substrats Acier

L'anodisation des aciers est l'un des traitements les plus courants. Elle supprime la couche d'oxyde superficielle et laisse apparaître les joints de grain. Elle peut être ensuite combinée à un promoteur d'adhésion.

Comme pour le substrat aluminium, il est toujours intéressant d'augmenter la surface de collage. Les essais réalisés sur des substrats poreux<sup>58</sup> s'avèrent ainsi être très résistants au vieillissement.

Il est aussi possible de former à la surface des aciers des structures s'approchant de dendrites qui permettent ainsi d'augmenter la surface de contact entre métal et adhésif<sup>59</sup>.

#### IV.3.4.3 Traitement primaire

Dans le but de faciliter les connexions entre un solide métallique, inorganique, et un adhésif, des alkoxy-silanes sont généralement utilisés. Ces traitements peuvent être couplés avec des traitements chimiques, mais ils peuvent aussi tout simplement les remplacer. L'un des primaires d'adhésion les plus utilisés est le  $\gamma$ -GPS (glycidoxy propyltriméthoxy silane)<sup>60</sup> (FIG. IV.24). La molécule est hydrolysée et peut se lier à l'oxyde métallique de surface<sup>61</sup>. Les liaisons chimiques covalentes qui se forment ne pourront pas être rompues par la diffusion d'eau. D'un autre côté, la longue chaîne organique terminée par un groupement époxy va se lier et participer à la réticulation de l'adhésif.

<sup>58</sup>[MORRIS, 1996]

<sup>59</sup>[PACKHAM, 1986]

<sup>60</sup>[ABEL et al., 2006b]

<sup>61</sup>[RATTANA et al., 2002]

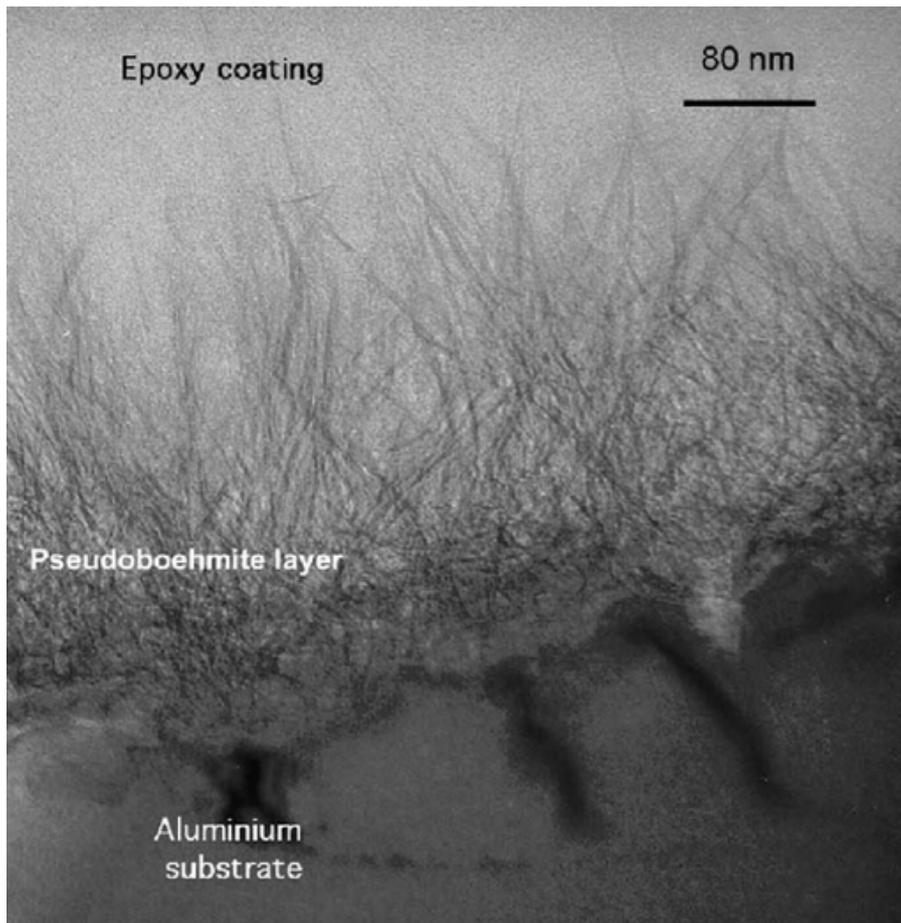


FIG. IV.23 – Structure pseudoboehmitique ([VAN DEN BRAND et al., 2004])

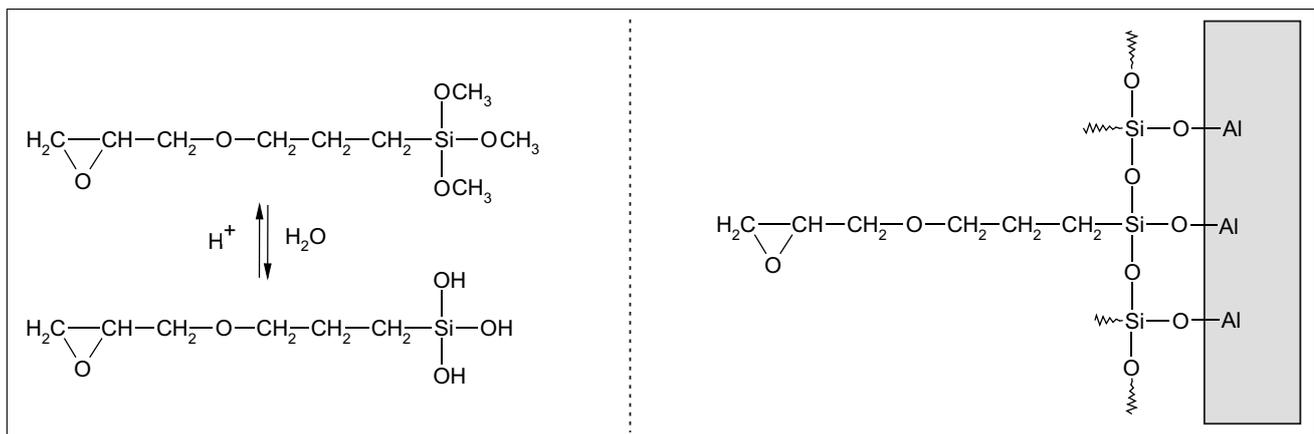


FIG. IV.24 – Structure, hydrolyse et interaction de la  $\gamma$ -GPS avec l'oxyde d'aluminium

## IV.4 Méthodologie

Les méthodes utilisées pour suivre et mesurer le vieillissement climatique sont présentées dans la partie qui suit. Elles se sont appuyées sur l'expérience du Centre des Matériaux de l'École des Mines et sur la spécificité de l'assemblage analysé dans cette étude.

## IV.4.1 Vieillessement des matériaux massiques

### IV.4.1.1 Gravimétrie

Les mesures gravimétriques permettent de suivre la cinétique d'absorption d'eau en mesurant la prise de masse de l'échantillon. Les études préliminaires menées en collaboration avec la DIMAT ont orienté le choix du solvant vers l'eau distillée<sup>62</sup>. Les échantillons sont découpés dans des plaques de colle réticulée, d'épaisseurs inférieures à 2 mm, de longueurs et de largeurs ajustables. Ces échantillons sont placés dans des atmosphères à température et taux d'humidité contrôlés (TAB. IV.2).

	20°C	35°C	45°C	55°C	60°C	70°C	90°C
Immersion	o	o	o	o	o	o	o
100 % HR	-	o	o	-	o	-	-
75 % HR	-	o	o	-	o	-	-
58 % HR	-	-	-	-	o	-	-
30 % HR	-	-	-	-	o	-	-

**TAB. IV.2** – Différentes conditions climatiques testées pour mesurer le vieillissement : oui (o) ou non (X)

Ces températures sont, pour les plus basses, représentatives des températures de fonctionnement de la structure collée. Il est vraisemblable qu'une automobile ne sera jamais amenée à subir des températures supérieures à 55°C. Les températures supérieures ont donc été choisies afin de pratiquer un vieillissement accéléré. Comme le coefficient de diffusion,  $D$ , varie en fonction de la température selon une loi d'Arrhenius, plus la température sera élevée, plus la diffusion sera rapide (EQU. IV.28). Ces températures restent inférieures à la  $T_G$ . Elles sont de plus relativement aisées à atteindre. Seul le vieillissement à 90°C nécessite un montage à reflux avec un réfrigérant pour éviter les évaporations trop rapides. De même, les humidités relatives choisies sont assez représentatives des conditions d'humidité naturelles.

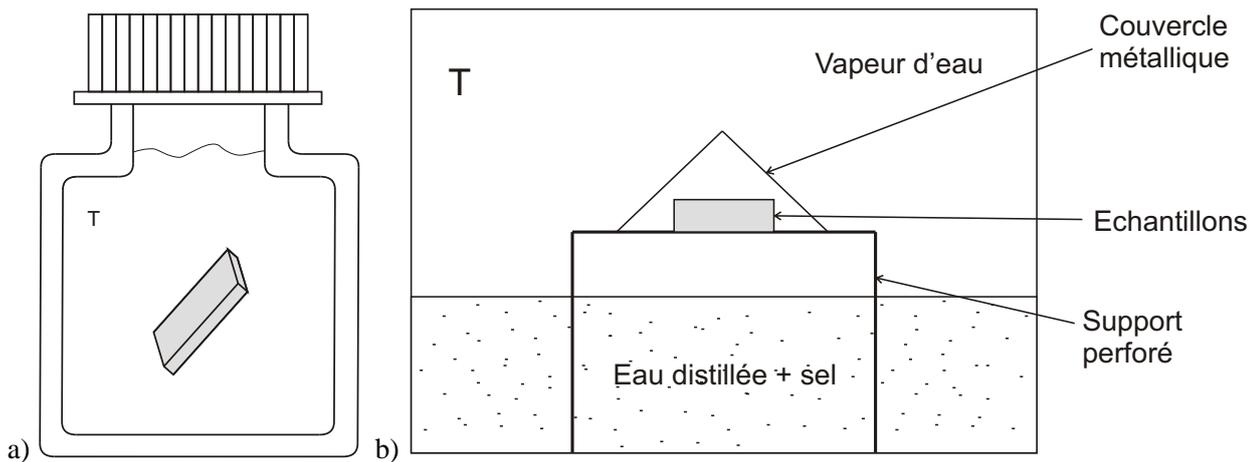
Avant d'être placés dans les atmosphères décrites dans le tableau IV.2, les échantillons sont séchés au préalable dans des étuves, à la même température que celle à laquelle ils seront vieillis, en présence de gel de silice pour absorber l'eau. Ils sont pesés régulièrement jusqu'à ce que leur poids entre deux mesures successives soit constant. Cette masse, ainsi que leurs dimensions, sont notés. Ils sont alors prêts pour la phase de vieillissement.

Humidité voulue	75 % HR	58 % HR	30 % HR
Sel	2 kg de NaCl	3 kg de NaNO <sub>3</sub>	4 kg de MgCl <sub>2</sub>
Eau distillée	3,5 L	1,5 L	1 L

**TAB. IV.3** – Composition des saumures pour les humidités relatives recherchées

Les échantillons en phase vapeur sont placés dans des cuves hermétiques dont la température est contrôlée (FIG. IV.25 [b]). Des sels sont ajoutés dans le fond de la cuve et sont dissous dans un volume d'eau distillée déterminé, en fonction de l'humidité relative (%HR) souhaitée (TAB. IV.3). L'échantillon est ainsi en contact avec la vapeur dégagée par cette saumure. 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. L'échantillon est donc protégé par un couvercle métallique afin de limiter la condensation qui se produit sur la face supérieure du couvercle ne retombe sur l'adhésif. Pour tous ces tests, il est important de s'assurer que le niveau d'eau dans les cuves ne varie pas trop, de manière à ce que l'humidité relative souhaitée reste constante.

<sup>62</sup>[PROLONGO et al., 2006]



**FIG. IV.25** – Conditionnement des échantillons pour le vieillissement : immersion [a] et vapeur [b]

Des échantillons ont aussi été placés en immersion totale. La réalisation de ces essais est beaucoup plus simple que celle en phase vapeur, pour toutes les raisons évoquées ci-dessus. Ces échantillons sont placés dans des bocaux propres, remplis d'eau distillée et fermés hermétiquement. Ces bocaux sont ensuite placés dans des étuves, elles-mêmes remplies d'eau distillée, dont la température est contrôlée (FIG. IV.25 [a]).

Les échantillons sont alors retirés de leur milieu à intervalles de temps choisis, les surfaces sont séchées à l'aide de papier absorbant et les échantillons sont pesés sur une balance METTLER. Les pesées successives permettent de tracer les courbes de gravimétrie pour chacune des conditions. Pour chaque condition, plusieurs échantillons sont utilisés afin de connaître les dispersions éventuelles qui pourraient avoir pour origine un défaut de l'échantillon (bulle ou autre), un séchage incomplet, ...

#### **IV.4.1.2 Désorption**

Les échantillons vieillis peuvent être séchés afin de mesurer les cinétiques de désorption. Retirés de leur milieu de vieillissement, après une pesée, ils sont placés dans une étuve à la même température que la température à laquelle ils avaient été vieillis (et à laquelle ils avaient déjà été séchés au préalable). Des pesées successives permettent de tracer les courbes de désorption.

#### **IV.4.1.3 Analyses physico-chimiques et thermomécaniques**

Les analyses physico-chimiques et thermomécaniques qui avaient été effectuées sur les matériaux massiques non vieillis sont reproduites sur les échantillons après vieillissement :

- Analyse Infra-Rouge
- DMTA
- Pendule de torsion
- Traction sur éprouvettes haltères

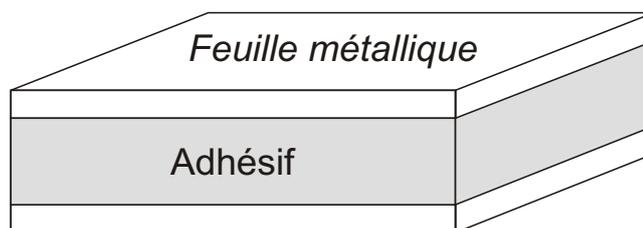
Les échantillons sont vieillis dans des conditions choisies, puis, après un certain temps passé dans les atmosphères contrôlées, ils sont pesés et testés. Ces essais permettent de visualiser les évolutions de propriétés physico-chimiques et thermomécaniques en fonction des conditions et du temps de vieillissement.

## IV.4.2 Vieillissement des assemblages collés

### IV.4.2.1 Gravimétrie

Les pesées des éprouvettes collées, de type cylindre de torsion ou ARCAN, ne permettent pas de mesurer précisément la quantité d'eau qui a pénétré dans l'assemblage. Cependant, certains assemblages spécifiques se prêtent à la mesure des variations de masse en fonction du vieillissement. Ainsi, si un joint de colle est élaboré entre deux feuilles métalliques suffisamment fines, la masse de métal ne sera pas un obstacle à la mesure de variation de masse de l'assemblage.

Un tel assemblage a été réalisé entre deux feuilles d'aluminium de  $100\ \mu m$  chacune. Cet assemblage a été mesuré et pesé avant d'être placé en vieillissement, en immersion à  $45^\circ C$ . Les feuilles d'aluminium pouvant s'oxyder, une feuille aux dimensions rigoureusement identiques à celles ayant servi pour l'assemblage est elle aussi mise à vieillir.



**FIG. IV.26** – Conditionnement des échantillons pour le vieillissement

### IV.4.2.2 Essais mécaniques

Les essais mécaniques effectués sur les assemblages collés et présentés au chapitre II sont ici reproduits :

- Torsion sur cylindre
- Essais mixtes sur le montage ARCAN

Dans tous les cas, les deux types de substrats sont testés séparément, c'est-à-dire que les assemblages testés sont des joints Aluminium /Colle / Aluminium ou Acier /Colle / Acier. Cette utilisation séparée des substrats permet de tester les interfaces entre l'adhésif et le métal de manière bien distincte.

Les évolutions de propriétés mécaniques sont mesurées au cours du temps et comparées aux états de vieillissement supposés des assemblages, déterminés grâce aux modèles de diffusion.



---

## Chapitre V

# Vieillessement des matériaux massiques

---

### Sommaire

---

<b>V.1</b>	<b>Gravimétrie</b> . . . . .	<b>126</b>
V.1.1	Choix du modèle de diffusion . . . . .	126
	<i>V.1.1.1</i> Aspect des courbes de gravimétrie . . . . .	126
	<i>V.1.1.2</i> Influence du séchage préliminaire . . . . .	128
	<i>V.1.1.3</i> Effet d'épaisseur . . . . .	128
V.1.2	Volumétrie . . . . .	130
V.1.3	Influence des conditions climatiques . . . . .	130
	<i>V.1.3.1</i> Effet de la température . . . . .	130
	<i>V.1.3.2</i> Effet de l'humidité . . . . .	132
V.1.4	Influence des charges minérales . . . . .	133
<b>V.2</b>	<b>Modèle universel de la loi de diffusion</b> . . . . .	<b>133</b>
V.2.1	Méthodologie . . . . .	133
	<i>V.2.1.1</i> Utilisation des courbes de gravimétrie . . . . .	133
	<i>V.2.1.2</i> Prise en compte des effets 3D . . . . .	134
V.2.2	Cas de l'immersion . . . . .	136
	<i>V.2.2.1</i> Différence entre immersion et vapeur . . . . .	136
	<i>V.2.2.2</i> Évolution des paramètres dans le cas de l'immersion . . . . .	136
	<i>V.2.2.3</i> Application pour les températures supérieures à 45°C . . . . .	139
V.2.3	Phase vapeur . . . . .	140
	<i>V.2.3.1</i> Vieillessement à 60°C . . . . .	140
	<i>V.2.3.2</i> Vieillessement à 35°C et 45°C . . . . .	142
	<i>V.2.3.3</i> Bilan . . . . .	142
V.2.4	Notion de vieillessement accéléré . . . . .	145
<b>V.3</b>	<b>Évolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques</b> . . . . .	<b>146</b>
V.3.1	Infra-rouge (FTIR) . . . . .	146
V.3.2	Essais thermo-mécaniques : DMTA et Pendule de torsion . . . . .	147
	<i>V.3.2.1</i> Transition vitreuse . . . . .	147
	<i>V.3.2.2</i> Module . . . . .	151
	<i>V.3.2.3</i> Bilan . . . . .	152
V.3.3	Traction simple sur éprouvette haltère . . . . .	153
V.3.4	Bilan . . . . .	155
<b>V.4</b>	<b>Réversibilité du vieillessement</b> . . . . .	<b>155</b>
V.4.1	Vieillessement à température supérieure à 45°C . . . . .	155

	V.4.1.1	Observations au microscope optique . . . . .	156
	V.4.1.2	Observations au MEB . . . . .	158
V.4.2		Gravimétrie - courbes de désorption . . . . .	159
	V.4.2.1	Désorption . . . . .	159
	V.4.2.2	Cyclage . . . . .	160
V.4.3		Thermo-mécanique - effet de la désorption . . . . .	161
	V.4.3.1	Transition vitreuse . . . . .	162
	V.4.3.2	Module . . . . .	163
<b>V.5</b>		<b>Couplage diffusion / mécanique . . . . .</b>	<b>166</b>
	V.5.1	Crazing ou craquelures . . . . .	166
	V.5.2	Vieillissement sous contrainte . . . . .	167
<b>V.6</b>		<b>Bilan . . . . .</b>	<b>169</b>

Ce chapitre rassemble les résultats des essais qui ont été réalisés en vieillissement sur les matériaux massiques. Les études effectuées ont permis dans un premier temps de déterminer les cinétiques de diffusion en fonction des conditions climatiques appliquées. Les essais mécaniques effectués par la suite sur ces matériaux ont permis de visualiser les évolutions de propriétés mécaniques en fonction des paramètres de vieillissement.

## V.1 Gravimétrie

L'étude s'est tout d'abord intéressée à mesurer les cinétiques de diffusion et à les comparer aux modèles déjà existants dans la littérature. L'adhésif massique a servi de base à ces mesures. Des pesées successives ont été effectuées pour différentes conditions de température et d'humidité.

### V.1.1 Choix du modèle de diffusion

Les pesées successives réalisées pour différentes conditions climatiques ont permis de tracer les courbes expérimentales de gravimétrie. Ces courbes ont été comparées aux modèles de diffusion existants afin de déterminer lequel de ces modèles était le plus approprié.

#### V.1.1.1 Aspect des courbes de gravimétrie

Les échantillons ont été vieillis aux conditions présentées dans le tableau IV.2 (page 121). La figure V.1 montre l'exemple d'une courbe de gravimétrie obtenue pour une immersion à 45°C. La valeur de la masse globale d'eau ayant pénétrée dans le polymère,  $w(t)$ , est tracée en fonction de  $\sqrt{t}$ , d'après les équations IV.13 et IV.26. Pour les temps courts, l'évolution de  $w$  est bien linéaire. Puis, il y a bien saturation aux temps longs. D'après le modèle de Fick (EQU. IV.13), la connaissance de la pente à l'origine et de la masse à saturation,  $w_\infty$ , permet de déterminer le coefficient de diffusion,  $D_{Fick}$ . Ainsi, il est possible de tracer l'allure de la courbe de gravimétrie théorique. La courbe ainsi obtenue (FIG. V.1) ne passe pas par les points expérimentaux. Elle suppose une diffusion plus rapide que celle obtenue.

Les autres courbes gravimétriques obtenues donnent les mêmes résultats. Le modèle de Fick ne permet donc pas de représenter la diffusion expérimentale observée. Le choix d'un modèle plus complexe s'est orienté vers le modèle de Carter et Kibler<sup>1</sup> (dit aussi de Langmuir). Ce modèle permet de mieux représenter la courbure pour les temps intermédiaires (FIG. V.2). Il est la somme d'une phase dite "libre" et d'une phase dite "liée" (au sens de Carter et Kibler).

<sup>1</sup>[CARTER et KIBLER, 1978]

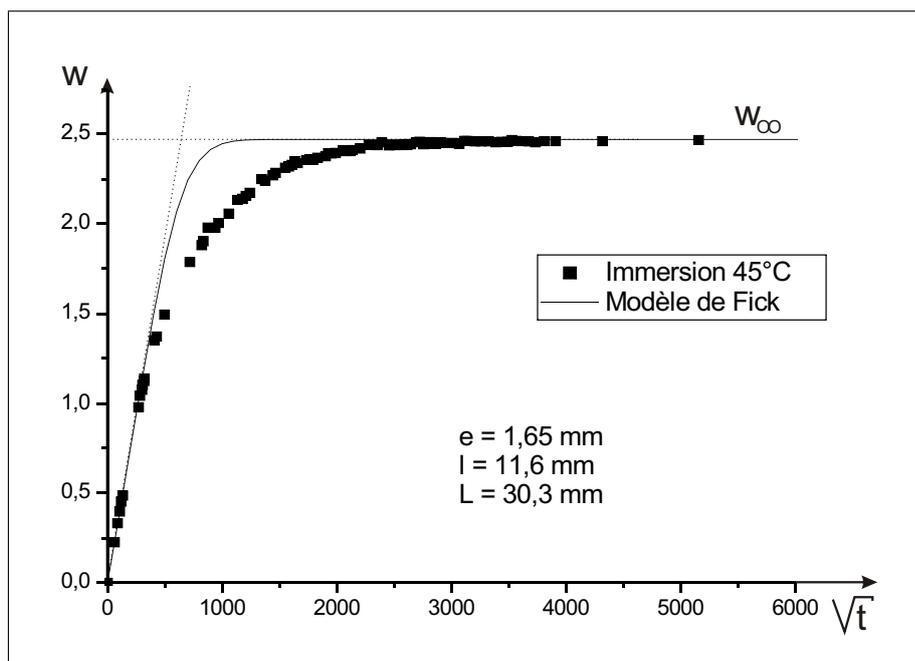


FIG. V.1 – Courbe gravimétrique obtenue en immersion à 45°C - modèle de Fick

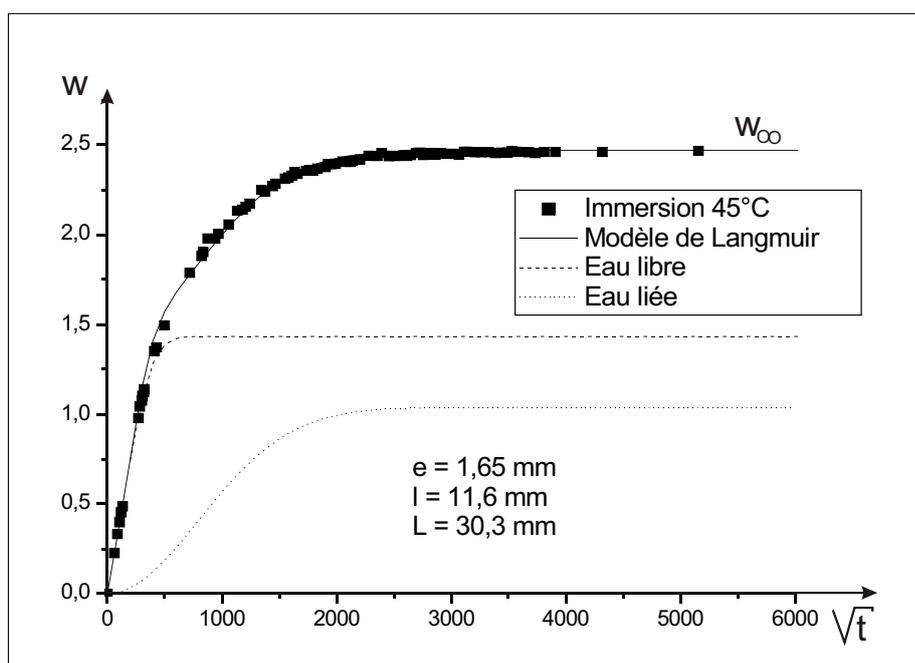


FIG. V.2 – Courbe gravimétrique obtenue en immersion à 45°C - modèle de Langmuir

Pour idée, la valeur du coefficient de diffusion du modèle de Langmuir à 45°C en immersion,  $D_L$ , est environ 10 fois supérieure à celle des paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  (TAB. V.2). Afin de pouvoir utiliser les équations du modèle de Langmuir sous la forme simplifiée (EQU. IV.26), il est donc nécessaire que l'épaisseur de l'échantillon soit inférieure à  $\sqrt{D\pi^2/\alpha}$ , c'est-à-dire qu'elle soit inférieure à 10 mm environ. C'est bien le cas des plaques de colle utilisées pour les mesures gravimétriques. Cependant, il est à noter que pour les dimensions des joints collés (cylindres, ARCAN), cette simplification ne sera plus valable.

### V.1.1.2 Influence du séchage préliminaire

Après avoir été découpés, les échantillons sont séchés dans des cuves afin de faire partir les quelques molécules d'eau déjà présentes. Cette phase s'effectue dans une étuve à la même température que celle du vieillissement à suivre. Si le séchage préliminaire est interrompu, de l'eau peut rester piégée, ce qui va ainsi abaisser le niveau expérimental de saturation,  $w_\infty$ . C'est le cas pour l'échantillon 1 (Ech1 - ●) présenté sur la figure V.3. Il est donc important de s'assurer de la désorption totale pour être certain que la valeur de  $w_\infty$  mesurée a un sens. Sur la figure ci-dessous, les pentes à l'origine sont identiques. La différence entre les deux valeurs à saturation est de l'ordre de 20 % ici. Il s'en suit que le temps nécessaire pour saturer l'échantillon est lui aussi modifié. Il passe de 60 jours environ à près de 160 jours, pour des échantillons d'un peu moins de 2 mm d'épaisseur.

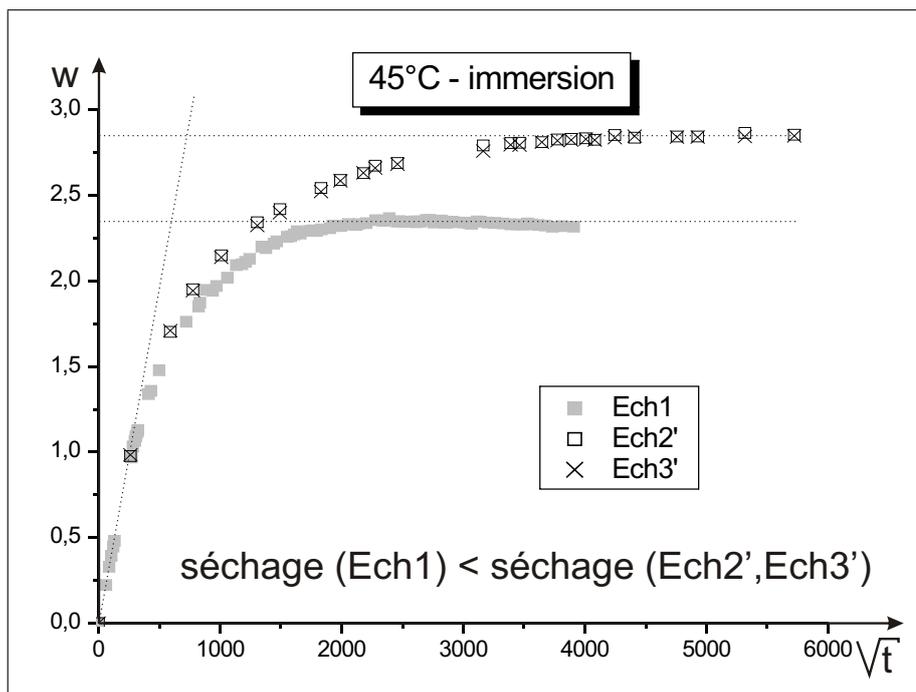


FIG. V.3 – Courbe gravimétrique obtenue en immersion à 45°C - différence sur le séchage préliminaire

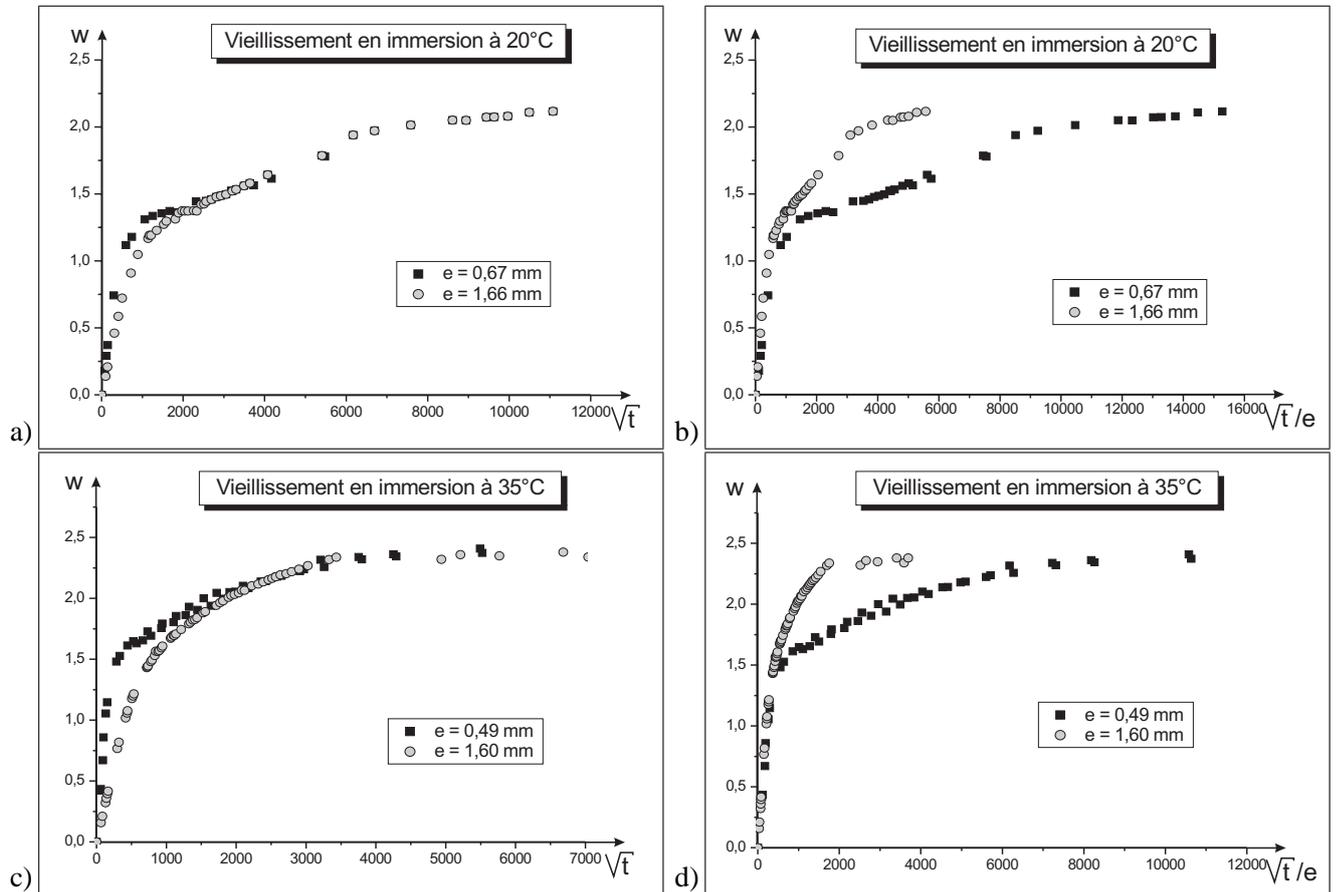
La phase de séchage est délicate. La température des cuves est contrôlée, mais l'humidité relative de la pièce où elles sont entreposées peut varier. Ainsi, la masse d'un échantillon référence placé dans une étuve va osciller en fonction des conditions extérieures, ce qui va se traduire par une erreur de mesure sur la valeur de  $w_\infty$ .

### V.1.1.3 Effet d'épaisseur

La particularité du modèle de Langmuir repose essentiellement sur les effets des deux phases qui se visualisent très bien quand les épaisseurs varient. Il était donc naturel de vérifier que cet effet prévu par les équations théoriques était bien présent expérimentalement. Pour cela, les plaques de colle utilisées habituellement ont été polies afin d'obtenir des épaisseurs de l'ordre de 0,5 mm. Ces nouveaux échantillons, après avoir été séchés, ont été vieillis dans différentes conditions de température et d'humidité.

La représentation en fonction de  $\sqrt{t}/e$  va donner des pentes à l'origine identiques alors que la fin de la courbe sera différente (FIG. IV.12). Au contraire, la représentation en fonction de  $\sqrt{t}$  va donner des pentes à l'origine différentes, mais des fins de courbes très proches. Le seuil intermédiaire  $w'_\infty$  est plus prononcé pour les faibles épaisseurs (FIG. IV.12).

Ces données théoriques sont vérifiées expérimentalement. Les graphiques de la figure V.4 donnent les évolutions de  $w(t)$  en fonction de  $\sqrt{t}$  et  $\sqrt{t}/e$  respectivement, pour des échantillons placés en immersion à 20°C ([a,b]) et 35°C ([c,d]). Les effets sont bien ceux prédits par le modèle théorique. Pour les faibles épaisseurs, le temps d'attente pour atteindre la saturation est donc aussi long que pour les épaisseurs qui sont un peu plus grandes.



**FIG. V.4** – Influence de l'épaisseur sur les courbes de gravimétrie : courbes obtenues en immersion à 20°C [a,b] et 35°C [c,d]

Ces effets sont importants pour la suite de l'étude. D'une part, ils confirment qu'il faut tenir compte de l'épaisseur de l'échantillon considéré pour déterminer les paramètres du modèle de diffusion. D'autre part, le fait de travailler sur les épaisseurs les plus faibles (<1mm) permet de mieux visualiser la valeur du seuil de saturation intermédiaire,  $w'_{\infty}$ , qui vaut :

$$w'_{\infty} = \frac{\alpha}{\alpha + \beta} w_{\infty} = \chi w_{\infty} \quad (\text{V.1})$$

Les mesures graphique de  $w_{\infty}$  et  $w'_{\infty}$  permettent donc d'en déduire immédiatement la valeur de  $\chi$ . La valeur du seuil intermédiaire  $w'_{\infty}$  étant plus aisée pour les faibles épaisseurs, il sera donc plus simple de remonter à la valeur de  $\chi$  quand les épaisseurs des éprouvettes seront faibles.

Ces différentes considérations confirment donc que le modèle proposé par Carter et Kibler est parfaitement adapté pour décrire la diffusion de l'eau dans l'adhésif.

### V.1.2 Volumétrie

Au cours du vieillissement, les dimensions des échantillons sont aussi mesurées afin de voir quel est l'effet de la pénétration de l'eau sur le gonflement du polymère. Le volume d'un échantillon à un instant  $t$ ,  $V(t)$ , est ainsi comparé au volume à l'instant  $t = 0$ ,  $V_0$ . Le paramètre permettant de suivre les variations volumiques est noté  $dV_{\%}$  (EQU. V.2).

$$dV_{\%}(t) = \left( \frac{V(t) - V_0}{V_0} \right) * 100 \quad (\text{V.2})$$

Les mesures de volume sont assez imprécises, les échantillons choisis pour le vieillissement étant de tailles relativement faibles. Ainsi, l'erreur effectuée sur la mesure d'un volume est proche de 4%. Elle est déjà supérieure à la variation volumique maximum de l'échantillon, qui est du même ordre que la variation massique maximale ( $w_{\infty} \approx 3\%$ ). Des mesures plus précises sur des échantillons plus épais ont donc été effectuées, permettant ainsi de revenir à une erreur relative de 0.8% (FIG. V.5). Malgré les imprécisions, il semble tout de même que le volume de l'échantillon évolue quasiment de la même manière que la masse globale d'eau, c'est-à-dire finalement, de la même manière que le volume pris par l'eau dans l'échantillon.

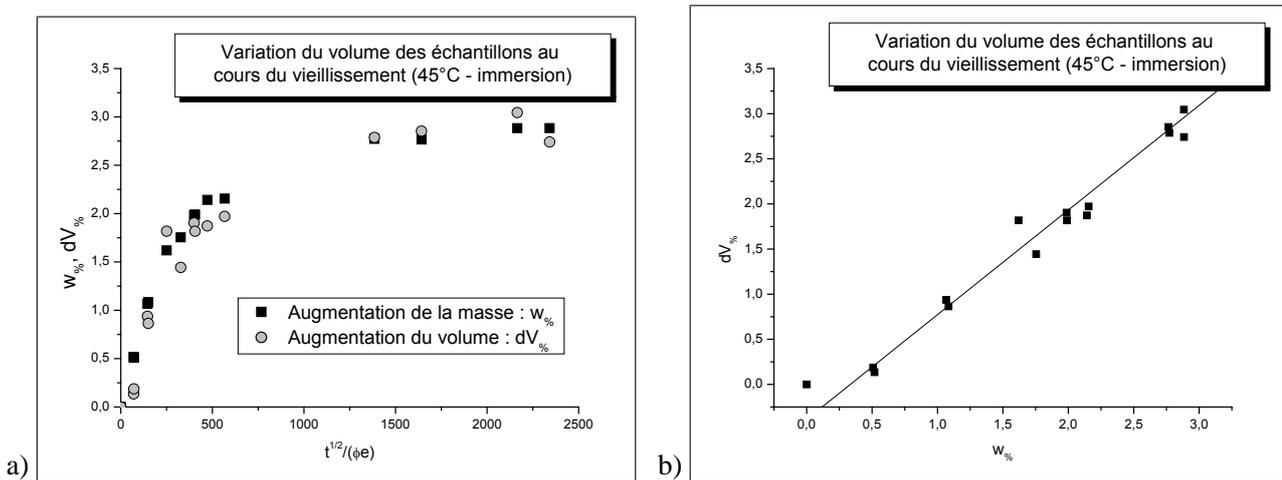


FIG. V.5 – Comparaison entre  $w_{\%}$  et  $dV_{\%}$  au cours du vieillissement (immersion - 45°C)

### V.1.3 Influence des conditions climatiques

Il est nécessaire désormais de déterminer les coefficients de ce modèle,  $D$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $w_{\infty}$ , et leur variations en fonction des conditions climatiques, afin de pouvoir prédire le profil de concentration en eau en tout point d'un échantillon vieilli dans des conditions données.

#### V.1.3.1 Effet de la température

Afin de visualiser l'effet de la température sur le vieillissement, les courbes gravimétriques pour une même condition d'humidité sont représentées sur le même graphique. Il est alors préférable de tracer  $w(t)$  en fonction de  $\sqrt{t}/e$  afin de prendre en compte de légères disparités d'épaisseur entre les échantillons.

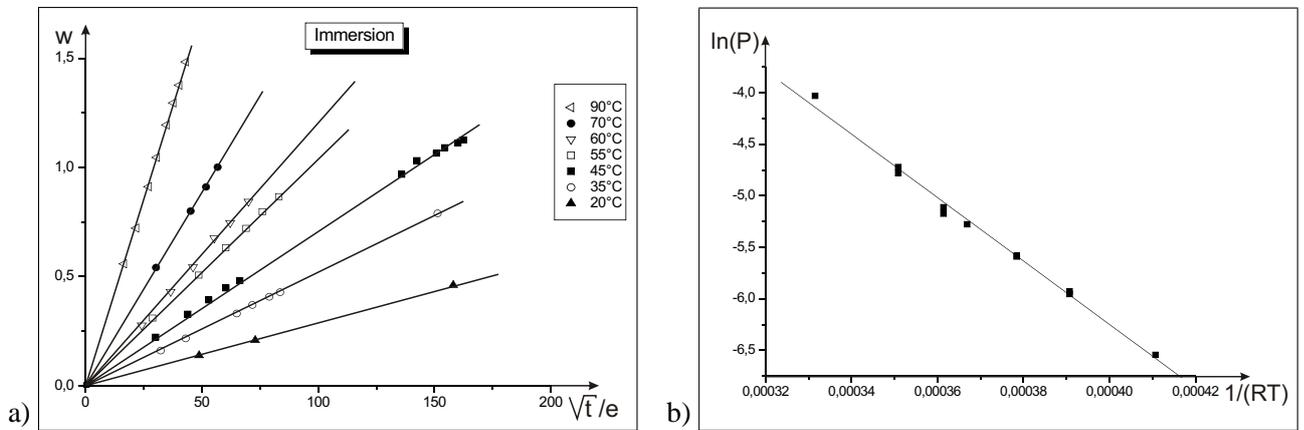
L'influence de la température se fait tout d'abord ressentir sur les premiers temps du vieillissement (FIG. V.6 [a]), sur la partie linéaire de la courbe. La pente est d'autant plus élevée que la température de vieillissement augmente. Les courbes présentées ici sont celles obtenues en immersion, mais les autres conditions d'humidité conduisent à des résultats similaires. L'équation donnant la variation de la masse d'eau pour les temps courts (EQU. IV.26) permet de connaître la pente à l'origine :

$$P = w_{\infty} \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \frac{4}{e} \sqrt{\frac{D_L}{\pi}} \tag{V.3}$$

Les pentes sont mesurées pour chacune des températures et les résultats sont rassemblés dans le tableau V.1. La représentation du logarithme de la pente,  $\ln(P)$  en fonction de  $1/(RT)$  conduit à une relation linéaire qui confirme que la pente à l'origine évolue selon une loi d'Arrhenius (FIG. V.6 [b]), avec une énergie d'activation  $E_a = 30 \pm 1kJ/mol$ .

Température (°C)	20	35	45	55	60	70	90
Pente ( $10^{-2} s^{-1/2}$ )	1,44	2,66	3,75	7,11	8,1	11,1	24,5

**TAB. V.1** – Évolution de la pente à l'origine en fonction de la température de vieillissement



**FIG. V.6** – Évolution de la pente à l'origine : vieillissement en immersion à différentes températures

Les courbes de gravimétrie obtenues pour chacune des températures de vieillissement sont réunies sur le graphique de la figure V.7. Deux types de comportements apparaissent très clairement. Pour les températures inférieures ou égales à 45°C, les allures des courbes sont assez classiques : après la partie linéaire, la masse globale tend vers une valeur maximale,  $w_{\infty}$ , comme prévu par le modèle. La vitesse pour atteindre la saturation est d'autant plus élevée que la température l'est. Pour les températures supérieures à 55°C, la saturation n'intervient pas. Au contraire, l'augmentation de  $w(t)$  se fait de plus en plus rapidement. Il est vraisemblable qu'un phénomène différent de celui de la simple diffusion se rajoute et soit responsable de ces évolutions. Celui-ci est aussi dépendant de la température. Il sera traité plus précisément dans la partie s'intéressant à la réversibilité (chapitre V.4).

Certains enseignements peuvent être tirés du faisceau de courbes de la figure V.7. La température joue un rôle très important sur la cinétique de diffusion. La notion de vieillissement accéléré est donc importante. En augmentant la température de vieillissement, il sera possible de saturer un échantillon pour lequel les temps d'attente auraient été beaucoup trop importants sinon. Il semble aussi que la valeur de  $w_{\infty}$  soit relativement semblable pour les différents échantillons (autour de 3%), compte tenu des légères dispersions expérimentales et des différences de températures utilisées pour le pré-séchage.

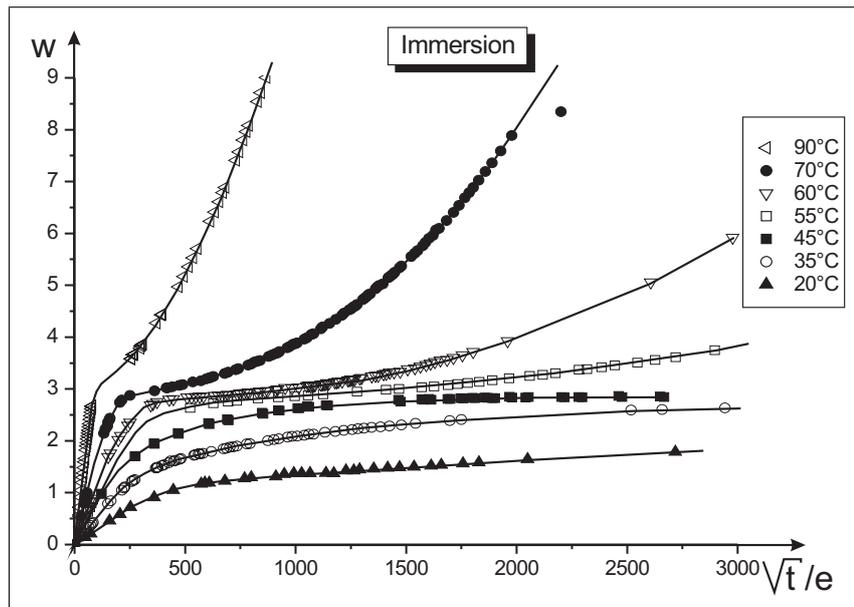


FIG. V.7 – Courbe gravimétrique obtenue en immersion

### V.1.3.2 Effet de l'humidité

Les essais à différentes humidités peuvent être comparés pour une même température de vieillissement (FIG. V.8). Les différences entre les différents échantillons sont importantes. Même si sur les courbes présentées sur ce graphique, la saturation n'est pas encore atteinte pour le pourcentage d'humidité le plus faible, il semble que le niveau à saturation,  $w_\infty$ , augmente quand l'humidité relative augmente. De même, la pente à l'origine semble être elle aussi influencée, tout comme la valeur de  $w'_\infty$ .

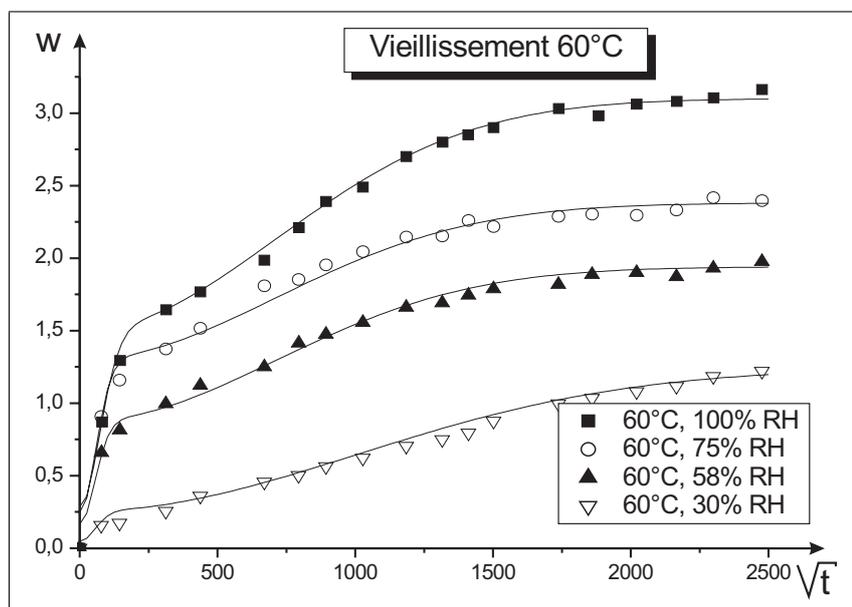


FIG. V.8 – Courbe gravimétrique obtenue pour différents taux d'humidités (vieillissement à 60°C)

La maîtrise des conditions d'humidité est délicate puisque l'eau s'évapore des cuves qui ne sont pas parfaitement hermétiques. De plus, il est à remarquer que l'eau qui s'évapore de la saumure présente dans les cuves

de vieillissement vapeur est légèrement chargée de sel. Ce sel, peut se recondenser sur les échantillons et ainsi modifier légèrement leur masse. Ces effets peuvent se faire ressentir sur les échantillons fins de manière plus importante que sur les échantillons épais.

### V.1.4 Influence des charges minérales

Afin de connaître l'influence des charges minérales, des échantillons ont été découpés dans des plaques de colle  $\beta_{NC}$  et mis à vieillir à 45°C et 70°C en immersion. L'eau ne peut en aucun cas diffuser à travers les charges minérales de talc et de wollastonite, mais il est possible que sa diffusion entraîne une décohésion à l'interface colle / minéral, créant ainsi des microvides supplémentaires pouvant accueillir le liquide. Les résultats des pesées sont comparés avec ceux réalisés sur les échantillons chargés (FIG. V.9). Le volume accessible à l'eau est moins important dans le cas de la colle chargée puisque le volume de polymère est lui-même moins important.  $w_{\%}(t)$  pour la colle non chargée et  $w_{\%}(t)/\mu_P$  (où  $\mu_P$  est la fraction massique de polymère) pour la colle chargée ont été tracés sur un même graphique. Les différences entre les courbes  $\beta$  et  $\beta_{NC}$  sont infimes. Visiblement, les charges n'influencent donc pas la cinétique de diffusion dans le cas du système étudié<sup>2</sup>, en tout cas pour les temps de vieillissement qui ont été ici étudiés, puisque la saturation n'a pas été atteinte.

Le polymère est donc bien le milieu impliqué dans le mécanisme de diffusion. De plus, l'orientation des charges n'aura vraisemblablement pas d'influence et les modèles de diffusion déterminés sur un adhésif isotrope seront parfaitement transposables à l'adhésif anisotrope transverse au cœur du joint.

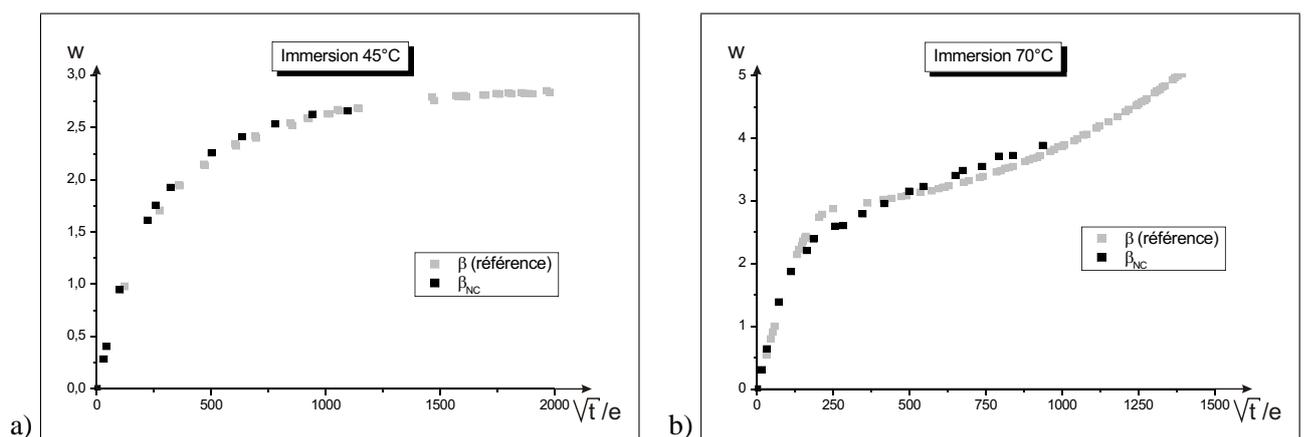


FIG. V.9 – Influence des charges minérales sur les cinétiques de diffusion

## V.2 Modèle universel de la loi de diffusion

Les différentes courbes de gravimétrie permettent de calculer les coefficients du modèle de Langmuir pour chaque condition de vieillissement. L'objectif de cette étude est de pouvoir en déduire un modèle théorique universel, c'est-à-dire une écriture unique des paramètres, fonction de la température et de l'humidité, qui permette de décrire toutes les courbes expérimentales.

### V.2.1 Méthodologie

#### V.2.1.1 Utilisation des courbes de gravimétrie

À partir d'une courbe de gravimétrie, il est possible de déterminer graphiquement plusieurs paramètres :

- la pente à l'origine (EQU. V.3)

<sup>2</sup>[TAI et SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1993]

- la masse à saturation  $w_\infty$
- la masse pour le palier intermédiaire  $w'_\infty$  (EQU. V.1)

Sur les courbes de gravimétrie obtenues pour des échantillons de faibles tailles, une fois le palier intermédiaire dépassé, l'allure de la courbe ne dépend plus que de  $\alpha$  : le paramètre  $P_1$  devient négligeable devant le paramètre  $P_2$  (EQU. IV.27). L'équation donnant l'évolution de  $w_\%$  en fonction du temps se simplifie donc sous la forme suivante :

$$w_\%(t) = w_\infty \left( 1 - \frac{\beta}{\alpha + \beta} \exp(-\alpha t) \right) \quad (\text{V.4})$$

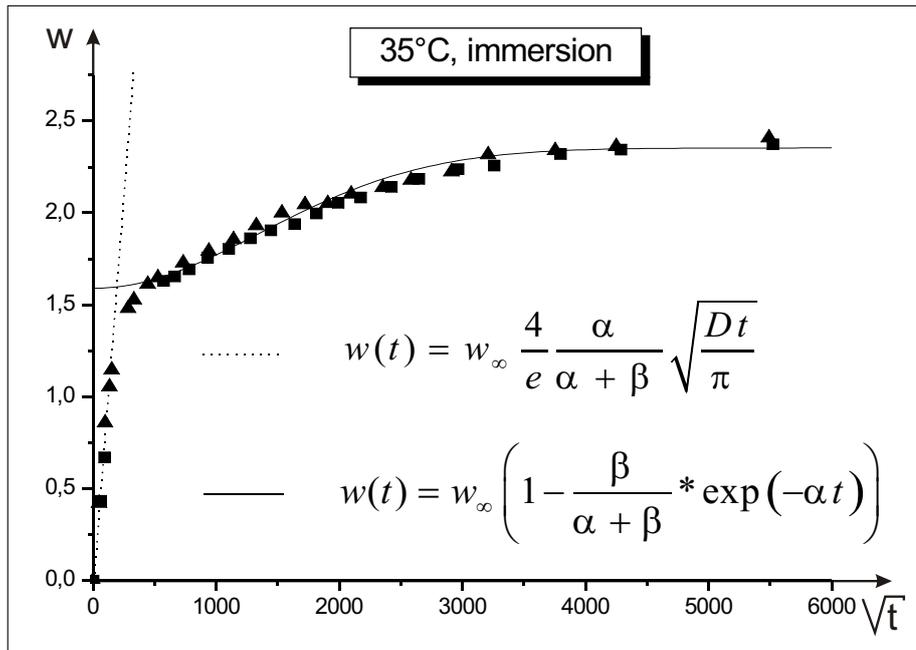


FIG. V.10 – Détermination graphique du paramètre  $\alpha$  du modèle de Langmuir

Il est donc possible de remonter relativement aisément à la valeur de  $\alpha$ . Le logiciel ORIGIN<sup>TM</sup> a été utilisé pour cela (FIG. V.10). Il permet en utilisant la méthode des moindres carrés de trouver les valeurs des paramètres d'une fonction définie se rapprochant le plus des acquisitions expérimentales. En utilisant l'équation V.4, cette méthode permet par la même occasion de déterminer la valeur de  $\beta$  ou de  $w'_\infty$ . Le coefficient de diffusion  $D_L$  est alors déduit de la pente à l'origine (EQU. V.3).

Tous les paramètres sont ici directement reliés. En particulier, la détermination expérimentale de la valeur de  $w_\infty$  influence ensuite tous les autres résultats. Or, la valeur de la masse à saturation dépend de la qualité du séchage initial d'une part, mais elle peut aussi être influencée par le dépôt éventuel de sel sur l'échantillon en phase vapeur par exemple, par une porosité très légèrement différente entre deux échantillons, ...

La difficulté se situe en fait ensuite dans la corrélation des résultats obtenus. Les évolutions des paramètres  $D_L$ ,  $\alpha$  et  $\beta$ , en fonction de la température et de l'humidité dans le cas de l'équation de Carter et Kibler, ne sont pas établies dans la littérature. Il est important que les lois d'évolution de ces paramètres aient un sens physico-chimique.

### V.2.1.2 Prise en compte des effets 3D

Une des difficultés supplémentaires déjà soulignée dans le chapitre IV concerne la prise en compte des effets 3D dans le modèle de Langmuir (FIG. IV.18). Si la mesure de la pente à l'origine, comme dans le modèle de Fick, peut s'effectuer en utilisant le paramètre géométrique  $\phi$  (EQU. IV.15), la seconde partie de la courbe pose un problème.

En effet, l'équation "vraie" de diffusion pour une plaque de colle massique est donnée par une formule couplant les effets selon les 3 directions de diffusion (EQU. V.5).

$$\tilde{w}_{3D}(t) = 1 - \underbrace{(1 - \tilde{w}_x(t))}_{P_x} \underbrace{(1 - \tilde{w}_y(t))}_{P_y} \underbrace{(1 - \tilde{w}_z(t))}_{P_z} \quad (\text{V.5})$$

où  $\tilde{w} = w/w_\infty$ . Le terme  $P_x$  correspond à la diffusion dans la largeur  $l$ ,  $P_y$  à la diffusion dans la longueur  $L$  et  $P_z$  à la diffusion dans l'épaisseur de la plaque  $e$  ( $e \ll l \leq L$ ). Ainsi, si le terme  $P_z$  peut se mettre sous la forme simplifiée du modèle de Langmuir (EQU. IV.26), ce n'est pas le cas pour les autres termes puisque les valeurs de  $l$  et  $L$  sont trop importantes ( $(l, L) \geq D\pi^2/\alpha$  et  $(l, L) \geq D\pi^2/\beta$ ).

Ces considérations se traduisent très simplement. Le graphique [a] (FIG. V.11) donne la courbe théorique appliquée à une dimension (EQU. IV.24) pour un joint collé d'épaisseur  $0,5 \text{ mm}$  avec des paramètres  $D$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  fixés. À celle-ci sont superposées les courbes à trois dimensions pour des joints de même épaisseur, mais de largeur  $l$  et de longueur  $L$  différentes. De son côté, la courbe [b] donne l'écart entre les courbes du modèle 3D de la figure [a] et la courbe du modèle 1D.

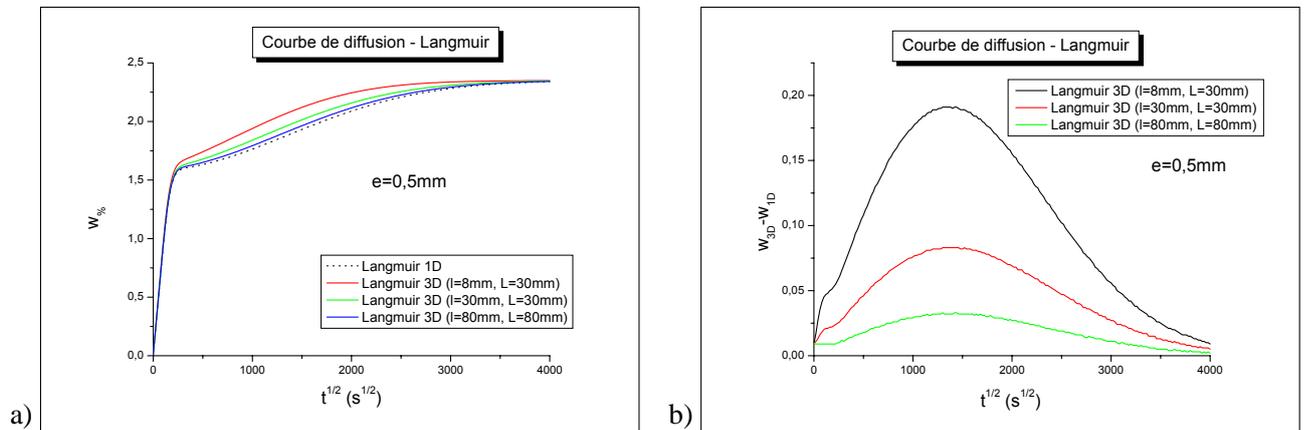


FIG. V.11 – Influence de la géométrie d'un échantillon sur les courbes de gravimétrie théoriques

Plus la largeur et la longueur de la plaque de colle sont élevées, plus la courbe du modèle 3D se rapproche de celle du modèle 1D. Mais pour des dimensions qui ont été utilisées la plupart du temps pour les mesures gravimétriques ( $0,5 * 8 * 30 \text{ mm}^3$ ), les écarts sont relativement importants.

Ainsi, l'utilisation de l'équation V.4, qui suppose une diffusion unidirectionnelle, avec les courbes de gravimétrie permet de déterminer un  $\alpha_{1D}$ . Une fois réinjecté dans le modèle complet 3D (EQU. V.5), la courbure obtenue sera supérieure à la courbure expérimentale. La vraie valeur de  $\alpha$ ,  $\alpha_{3D}$ , est donc inférieure au  $\alpha_{1D}$  déterminé graphiquement.

Il faut donc par la suite essayer d'approcher pas à pas pour déterminer les valeurs de  $\alpha_{3D}$  et  $\beta_{3D}$ . Le facteur  $\chi$  sera considéré constant (c'est-à-dire  $\chi_{1D} = \chi_{3D}$ ). Ainsi le rapport  $r$  entre les valeurs "1D" et "3D" est identique pour  $\alpha$  et  $\beta$  (EQU. V.6).

$$r = \frac{\alpha_{1D}}{\alpha_{3D}} = \frac{\beta_{1D}}{\beta_{3D}} > 1 \quad (\text{V.6})$$

Le paramètre  $r$  est très dépendant des géométries des échantillons, puisque pour des dimensions suffisantes l'écart observé entre les modèles 1D et 3D disparaît. Comme les échantillons testés en gravimétrie ont tous des dimensions identiques, à peu de choses près, les évolutions du paramètre  $\alpha_{1D}$  en fonction des conditions extérieures seront vraisemblablement très proches de celles de  $\alpha_{3D}$ .

## V.2.2 Cas de l'immersion

### V.2.2.1 Différence entre immersion et vapeur

Les courbes de gravimétrie des échantillons placés en immersion se distinguent de celles obtenues pour les échantillons placés en phase vapeur à 100 % d'humidité relative. Cette différence est mise en évidence sur la figure V.12 pour les températures inférieures à 45°C, mais elle est valable aussi pour les températures supérieures.

Le nombre de molécules d'eau présentes autour d'un échantillon peut se calculer en première approximation en considérant le cas des gaz parfaits. Ainsi, 1 mole de gaz occupe 22,4 L alors qu'il y a 55 mol/L dans un liquide. Dans un liquide, il y a donc environ 1000 fois plus de molécules que dans un gaz. Cependant la différence expérimentale observée n'est pas aussi flagrante que cet écart très important pourrait le laisser imaginer : les pentes à l'origine sont identiques et les valeurs de la masse à saturation,  $w_\infty$ , le sont aussi. Mais par contre, les valeurs de  $w'_\infty$  et de  $\alpha$  diffèrent légèrement. La cinétique en phase vapeur est légèrement moins rapide.

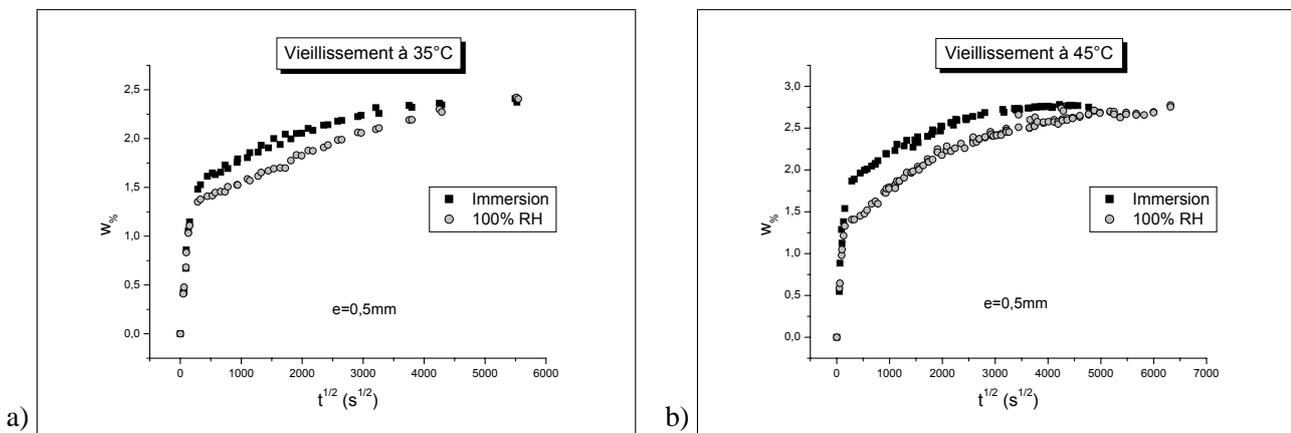


FIG. V.12 – Différences entre les courbes de gravimétrie obtenues en immersion et en phase vapeur à 100% d'humidité relative : 35°C [a] et 45°C [b]

La notion de phase vapeur reste assez vague. L'eau est en fait en équilibre entre sa forme liquide et sa forme vapeur, selon les températures et les pressions exercées. Il serait ainsi possible d'imaginer que sur une très faible épaisseur autour de l'échantillon, l'eau se condense à la surface de celui-ci. Mais une partie de cette eau serait aussi amenée à se vaporiser à nouveau, ce qui expliquerait que les courbes de gravimétrie soient assez proches, tout en différant très légèrement.

### V.2.2.2 Évolution des paramètres dans le cas de l'immersion

Le cas de l'immersion est un cas assez simple a priori dans la mesure où le taux d'humidité est parfaitement contrôlé et les variations de température sont très faibles.

Les valeurs de  $w_\infty$  et de la pente à l'origine sont tout d'abord mesurées. Les coefficients  $\alpha_{1D}$  et  $\beta_{1D}$  sont ensuite déterminés sur les échantillons fins, à savoir pour ceux vieillis à 20, 35 et 45°C (EQU. V.4). À partir de ces résultats, la valeur de  $D_L$  est calculée. Puis les paramètres  $\alpha_{3D}$  et  $\beta_{3D}$  sont ajustés de manière à ce que le modèle 3D vrai (EQU. V.5) soit le plus proche possible des valeurs expérimentales.

Les courbes de gravimétrie mettent en évidence l'effet très important de la température sur la cinétique de diffusion. Il est d'ailleurs délicat d'affirmer que l'échantillon placé en immersion à 20°C a bien atteint la saturation (FIG. V.13).

Les résultats sont présentés dans le tableau V.2. La partie haute donne les valeurs déterminées graphiquement (Pente,  $w_\infty$ ,  $\alpha_{1D}$  et  $\beta_{1D}$ ), alors que celle du bas donne celles déduites des premières. Ainsi, les valeurs de  $w'_\infty$  et de  $\chi$  (EQU. V.1) ont été calculées à partir des valeurs de  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $w_\infty$ .

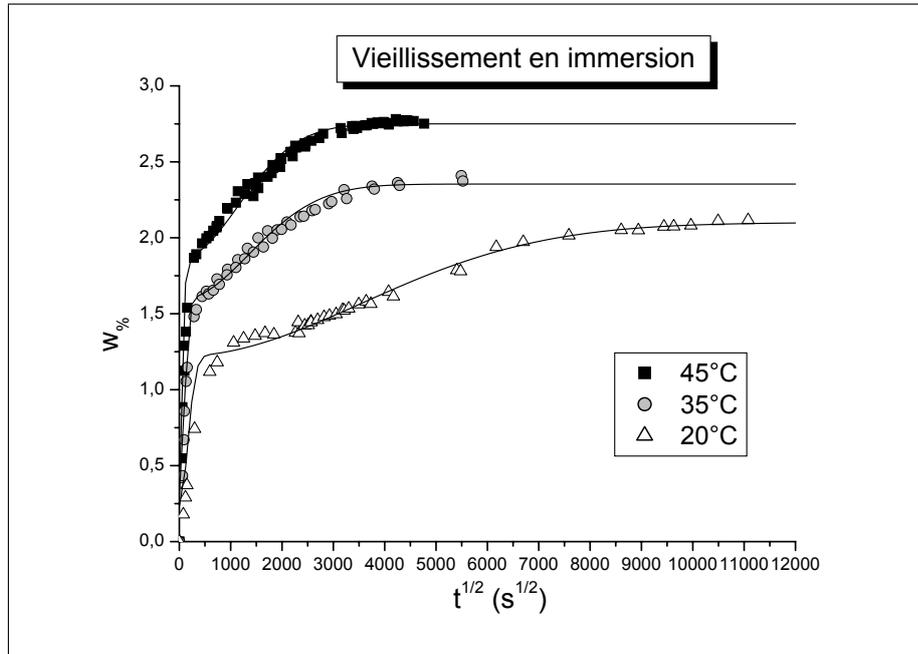


FIG. V.13 – Courbes gravimétriques obtenues en immersion à 20, 35 et 45°C

Température (°C)	Pente	$w_{\infty}$ (%)	$\alpha_{1D}$ ( $\cdot 10^{-6}$ )	$\beta_{1D}$ ( $\cdot 10^{-6}$ )
20	$0,0025 \pm 0,0005$	$2,1 \pm 0,2$	$0,035 \pm 0,005$	$0,024 \pm 0,003$
35	$0,008 \pm 0,002$	$2,35 \pm 0,1$	$0,18 \pm 0,1$	$0,09 \pm 0,04$
45	$0,015 \pm 0,005$	$2,8 \pm 0,1$	$0,35 \pm 0,07$	$0,16 \pm 0,05$

Température (°C)	$\chi$	$w'_{\infty}$ (%)	$D_L$ ( $\cdot 10^{-6}$ mm/s)
20	$0,6 \pm 0,05$	$1,25 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,25$
35	$0,66 \pm 0,03$	$1,59 \pm 0,15$	$1,4 \pm 0,8$
45	$0,68 \pm 0,02$	$1,9 \pm 0,15$	$3,8 \pm 2,8$

TAB. V.2 – Valeurs des coefficients du modèle de Langmuir en immersion

Ces résultats sont obtenus à partir du modèle 1D. En tenant compte des effets de géométrie décrits ci-dessus, les valeurs des probabilités  $\alpha$  et  $\beta$  sont ajustées. Le tableau V.3 donne les résultats ainsi obtenus pour  $\alpha_{3D}$ ,  $\beta_{3D}$  et  $r$  (EQU. V.6).

Température (°C)	$\alpha_{3D}$ ( $\cdot 10^{-6}$ )	$\beta_{3D}$ ( $\cdot 10^{-6}$ )	$r$ ( $= \alpha_{1D}/\alpha_{3D}$ )
20	$0,02 \pm 0,003$	$0,014 \pm 0,002$	2,4
35	$0,12 \pm 0,007$	$0,06 \pm 0,03$	1,48
45	$0,24 \pm 0,005$	$0,11 \pm 0,03$	1,43

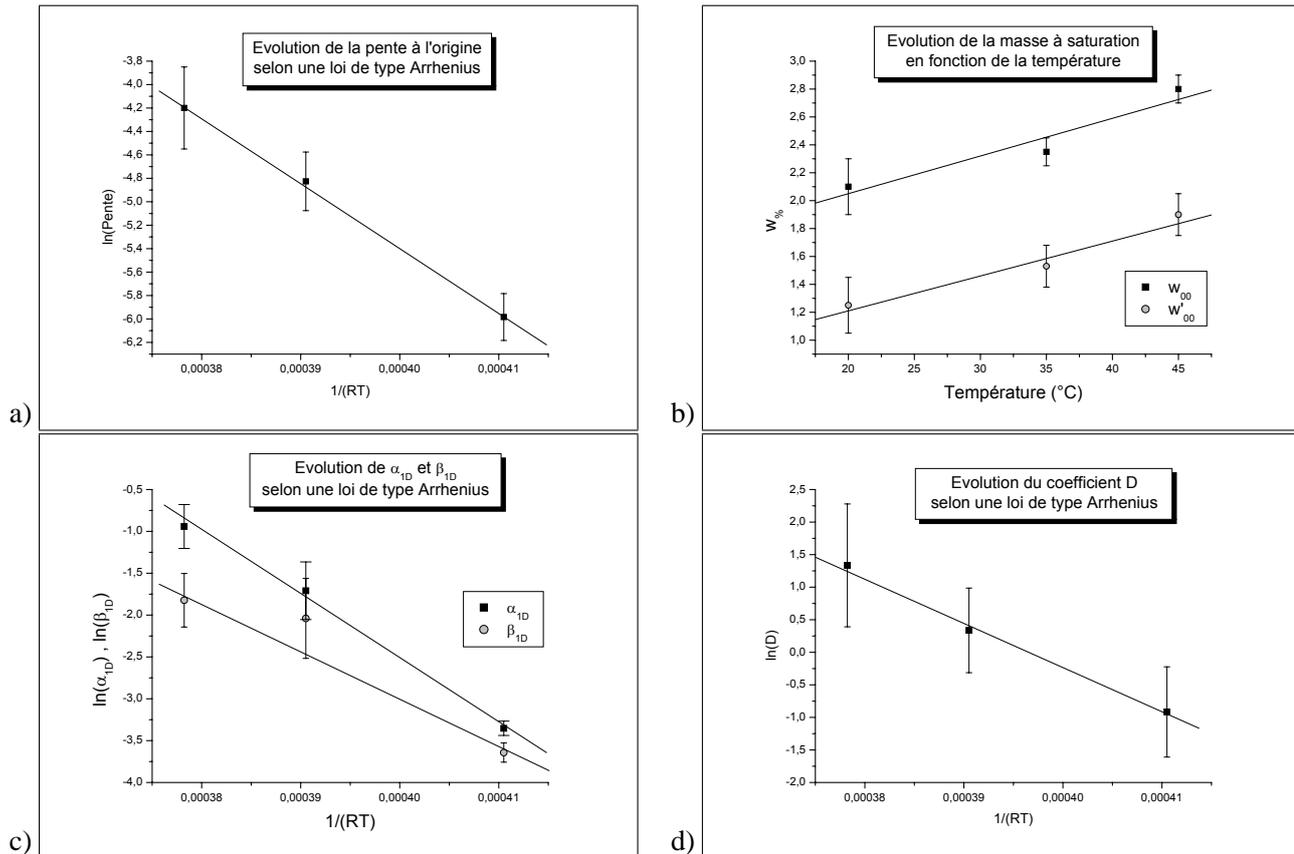
TAB. V.3 – Valeurs tenant compte du modèle 3D des probabilités  $\alpha$  et  $\beta$

De ces résultats, il est ensuite aisé de représenter les évolutions respectives de chacun des paramètres en fonction de la température de vieillissement choisie (FIG. V.14). Les valeurs des pentes à l'origine ([a]), des coefficients  $\alpha_{3D}$  et  $\beta_{3D}$  ([c]), ainsi que du coefficient de diffusion  $D_L$  ([d]) suivent une loi de type Arrhenius. Ce type de

résultat est assez classique avec le modèle de Fick<sup>3</sup>, mais il semble aussi se transposer au modèle de Langmuir.

Les évolutions des paramètres  $\alpha_{3D}$  et  $\beta_{3D}$  (FIG. V.14 [c]) ne semblent pas tout à fait parallèles en considérant les deux droites tracées sur le graphique. Mais compte tenu des erreurs de mesure, l'évolution de  $\chi$  avec la température peut en fait être considérée comme inexistante. Cela signifie donc que les quantités d'eau libre et d'eau liée présentes dans la matrice polymère sont des paramètres matériaux qui ne dépendent pas des cinétiques de vieillissement.

La valeur de la masse à saturation  $w_\infty$  ou de la masse au niveau du plateau intermédiaire évoluent de manière semblable avec la température (FIG. V.14 [b]). La variation est linéaire avec la température jusqu'à 45°C. Pour les températures supérieures, il n'y a pas limites à  $w_\infty$  (FIG. V.7).

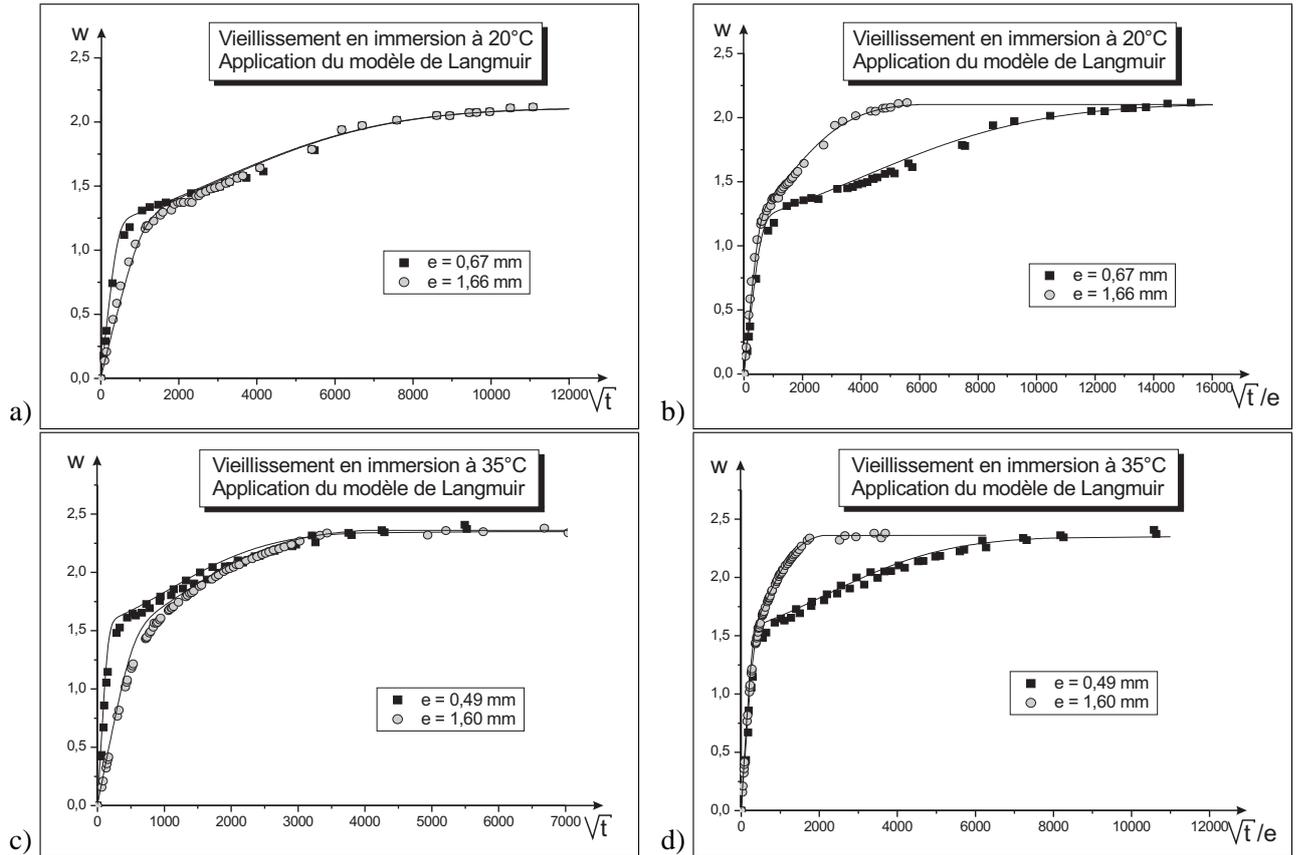


**FIG. V.14** – Effet de la température sur les paramètres du modèle de Langmuir : pente à l'origine [a],  $w_\infty$  et  $w'_{\infty}$  [b],  $\alpha_{1D}$  et  $\beta_{1D}$  [c],  $D_L$  [d]

Ces résultats obtenus en immersion donnent des indications nettes sur la sensibilité des différents paramètres à la température. Il est fort probable que ce type de résultat sera identique pour une humidité donnée quand la température va varier.

Les valeurs des paramètres du modèle de diffusion ont été obtenues sur des échantillons dont les épaisseurs étaient les plus faibles ( $e \approx 0,5 \text{ mm}$ ). Mais ces valeurs sont a priori transposables pour toutes autres dimensions. Afin de le vérifier, les courbes de gravimétrie obtenues avec les épaisseurs plus importantes ( $e \approx 2 \text{ mm}$ ) sont comparées aux modèles théoriques dans lesquels seul les valeurs des dimensions des échantillons ont été modifiées ( $e, l, L$ ). Les graphiques de la figure V.16 représentent les évolutions de  $w_{\%}$  obtenues pour les deux épaisseurs différentes, en fonction de  $\sqrt{t}$  ([a,c]) et de  $\sqrt{t}/(\phi e)$  ([b,d]). Le modèle s'adapte parfaitement aux différentes géométries des échantillons testés.

<sup>3</sup>[POPINEAU, 2005]



**FIG. V.15** – Validation de la valeur des coefficients du modèle de diffusion en immersion sur des échantillons de différentes épaisseurs : vieillissement à 20°C [a,b] et 35°C [c,d]

Il est donc possible de donner à présent, pour le vieillissement en immersion, les lois d'évolution des paramètres du modèle de diffusion (TAB. V.4).  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $D_L$  suivent une loi de type Arrhenius :

$$A = A_0 \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \tag{V.7}$$

avec :

Paramètres	Pente ( $mm^{-1}$ )	$\alpha_{3D}$ ( $\cdot 10^{-6}$ )	$\beta_{3D}$ ( $\cdot 10^{-6}$ )	$D_L$ ( $\cdot 10^{-6}$ mm/s)
$\ln(A_0)$	$17 \pm 4$	$28 \pm 3$	$22 \pm 2$	$27 \pm 2$
$E_0$ (kJ/mol)	$56 \pm 11$	$75 \pm 8$	$59 \pm 6$	$68 \pm 5$

**TAB. V.4** – Paramètres du modèle de diffusion en immersion

La valeur trouvée pour  $D_L$  est comparable avec celles issues de la littérature pour des modèles de diffusion de type Langmuir<sup>4</sup> ou de type Fick pour des adhésifs de type époxyde.

### V.2.2.3 Application pour les températures supérieures à 45°C

Pour les températures supérieures à 45°C, la fin de la courbe de gravimétrie se caractérise par une augmentation rapide de  $w\%$  au-delà de 3%. Le seuil de saturation n'est ainsi jamais atteint, tout du moins pour les temps de

<sup>4</sup>[POPINEAU, 2005], [BRUNEAUX, 2004]

vieillissement considérés (FIG. V.38 page 156). Après avoir trouvé une équation décrivant ce phénomène, il est alors possible de soustraire ces valeurs aux valeurs expérimentales pour retrouver un comportement classique.

Cette zone de reprise d'humidité a été décrite par une loi de puissance du type  $a * t^n + b$ , avec un facteur  $n$  indépendant de la température :  $n = 5/4$ . Le paramètre  $a$  varie en fonction de la température selon une loi de type Arrhenius.

À partir des lois d'évolution précisées ci-dessus pour les coefficients  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $D_L$  (TAB. V.4), il est alors possible de tracer les courbes théoriques de diffusion pour ces trois températures (FIG. V.16). Le modèle décrit parfaitement les courbes de gravimétrie modifiées. Cela confirme donc la validité du modèle pour les essais de vieillissement en immersion.

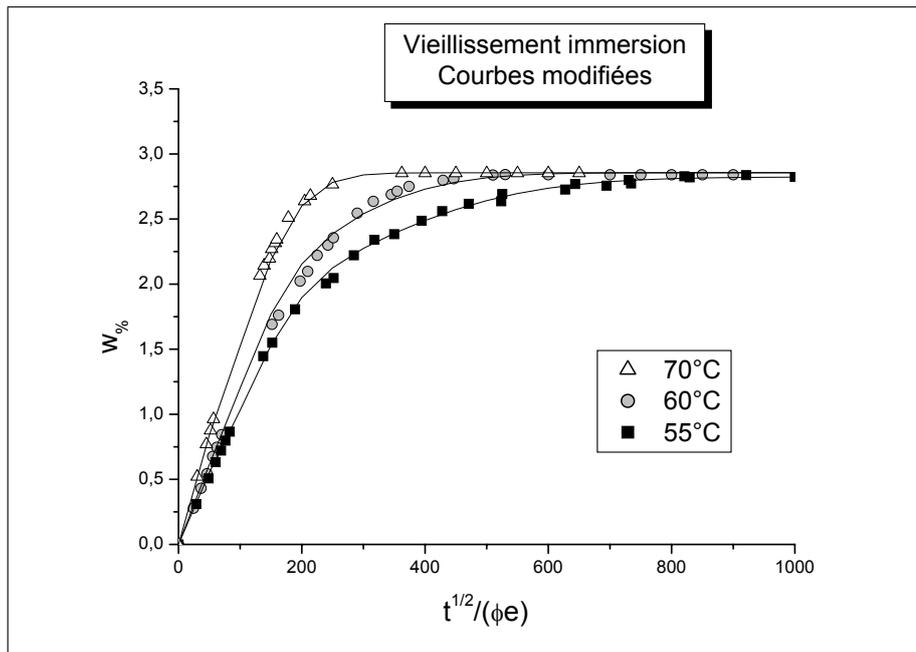


FIG. V.16 – Courbes gravimétriques modifiées obtenues en immersion à 55, 60 et 70°C

### V.2.3 Phase vapeur

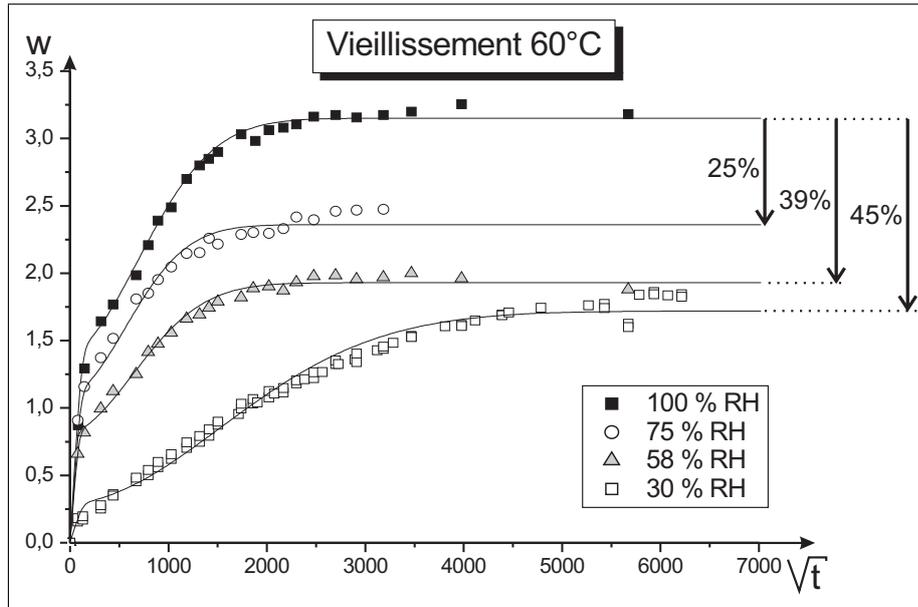
De la même manière pour les échantillons placés en phase vapeur, il est plus aisé de s'intéresser à l'étude des géométries les plus fines.

#### V.2.3.1 Vieillissement à 60°C

Les courbes de vieillissement obtenues à 60°C sont les seules pour lesquelles plus de deux degrés différents d'humidité ont été étudiés. Elles vont donc permettre de mieux cerner quelle est l'influence, à une température donnée, du degré d'humidité du milieu de vieillissement.

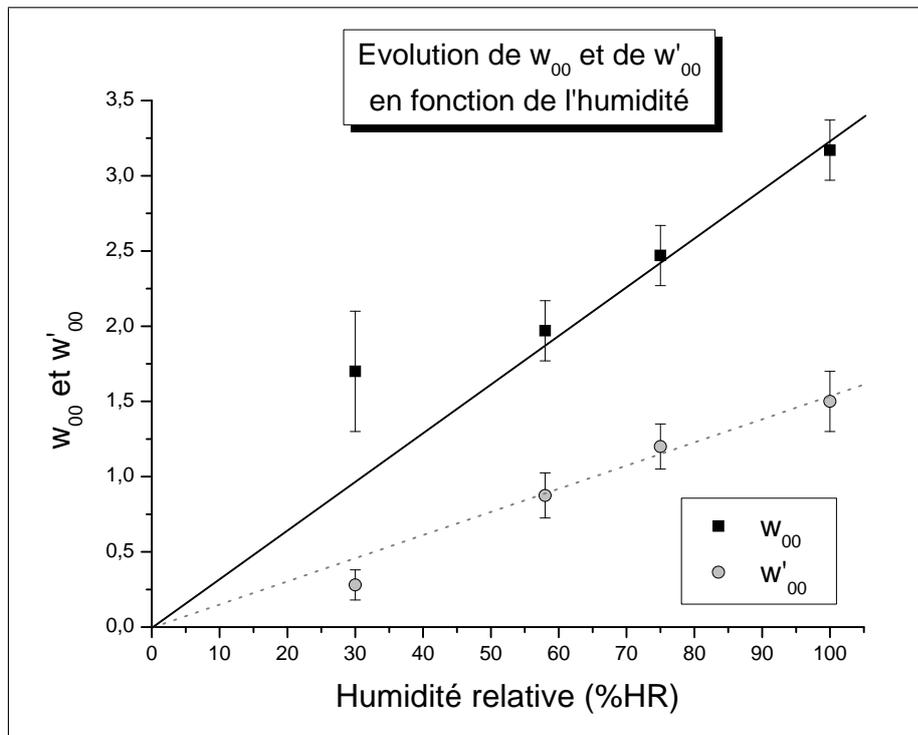
Les courbes présentées sur le graphique de la figure V.17 permettent déjà de remarquer que le niveau de saturation dépend de l'humidité du milieu de vieillissement. C'est ce qui avait déjà été observé dans la littérature<sup>5</sup> pour des modèles de diffusion différents. Ce niveau de saturation semble être atteint au bout d'un temps  $t_{sat}$  à peu près identique pour les trois humidités les plus élevées ( $\sqrt{t_{sat}} \approx 2000 \text{ s}^{1/2}$ ). Ce n'est absolument pas le cas quand le pourcentage d'humidité vaut 30%.

<sup>5</sup>[LOOS et SPRINGER, 1979], [WRIGHT, 1989]



**FIG. V.17** – Influence du degré d’humidité sur les courbes de gravimétrie obtenues à 60°C

À partir des courbes de gravimétrie, il est possible de déterminer graphiquement les évolutions de  $w_{\infty}$  et de  $w'_{\infty}$  (FIG. V.18). En ne considérant que les humidités relatives supérieures à 58%, il apparaît que les deux évolutions sont linéaires et passent par l’origine. Cela signifie donc que  $\chi$  (EQU. V.1) est a priori un paramètre qui sera indépendant de l’humidité relative du milieu de vieillissement, suggérant ainsi un équilibre dynamique entre deux phases (libre et liée) dépendant des forces de liaisons physiques eau / polymère.



**FIG. V.18** – Variation de  $w_{\infty}$  et de  $w'_{\infty}$  en fonction de l’humidité relative pour un vieillissement à 60°C

Ces observations laissent penser que l'humidité relative peut être considérée comme un simple facteur scalaire. Dans ce cas, la représentation graphique normalisée de  $w_{\%}(t)/w_{\infty}$ , à une même température de vieillissement mais avec des taux d'humidité différents, conduit à des courbes qui sont superposées. C'est le cas pour les trois humidités les plus élevées qui ont été testées en vieillissement (FIG. V.19). Mais le vieillissement à 30% d'humidité relative ne se comporte pas comme les précédents.

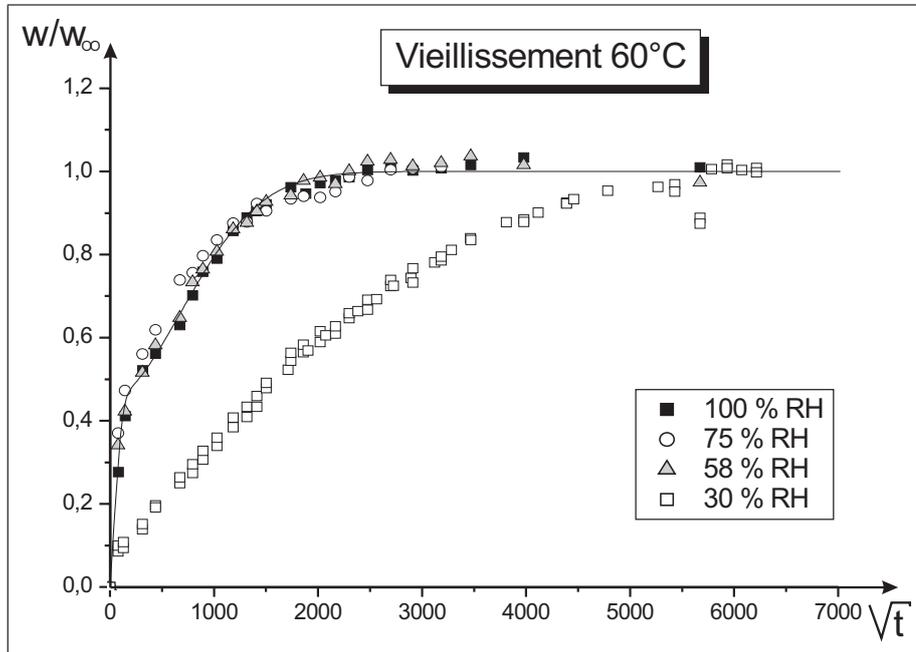


FIG. V.19 – Courbes de gravimétrie normalisées obtenue à 60°C ( $w_{\%}(t)/w_{\infty}$ )

La différence observée avec les autres conditions climatiques n'est pas simple à expliquer. Le fait que les trois autres courbes semblent suivre des évolutions très semblables peut laisser penser que l'observation pour l'humidité relative la plus faible est erronée.

Cette humidité est en effet inférieure à l'humidité ambiante quand les autres sont bien supérieures. Comme la saumure n'est préparée qu'avec un litre d'eau, pour obtenir cette humidité, l'évaporation sera rapide. Ainsi, il est fort possible que l'humidité réelle dans la cuve diffère de celle recherchée. Les résultats obtenus à 30% HR ne seront donc pas pris en compte par la suite.

### V.2.3.2 Vieillessement à 35°C et 45°C

Suite aux résultats obtenus ci-dessus pour le vieillissement à 60°C, il est nécessaire de vérifier que l'humidité affecte scalairement les courbes de gravimétrie pour les autres températures de vieillissement. Les courbes normalisées sont ainsi tracées (FIG. V.20) et sont à nouveau pratiquement superposées.

### V.2.3.3 Bilan

Les courbes obtenues pour différentes humidités sont donc directement déduites des courbes obtenues à 100% d'humidité relative puisqu'un simple facteur scalaire permet de passer d'une humidité donnée à une autre. Ce facteur est égal au rapport des masses globales à saturation. Il est aussi directement proportionnel à l'humidité donnée du milieu. Cela signifie concrètement que les paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $D$  de la loi de diffusion sont indépendants de l'humidité du milieu. Ils ne sont sensibles qu'à la température extérieure et évoluent d'ailleurs selon une loi de type Arrhenius.

L'ensemble des courbes de gravimétrie permet de mesurer l'évolution de la masse à saturation en fonction des conditions climatiques appliquées (TAB. V.5). Les valeurs pour les échantillons placés en immersion ont été

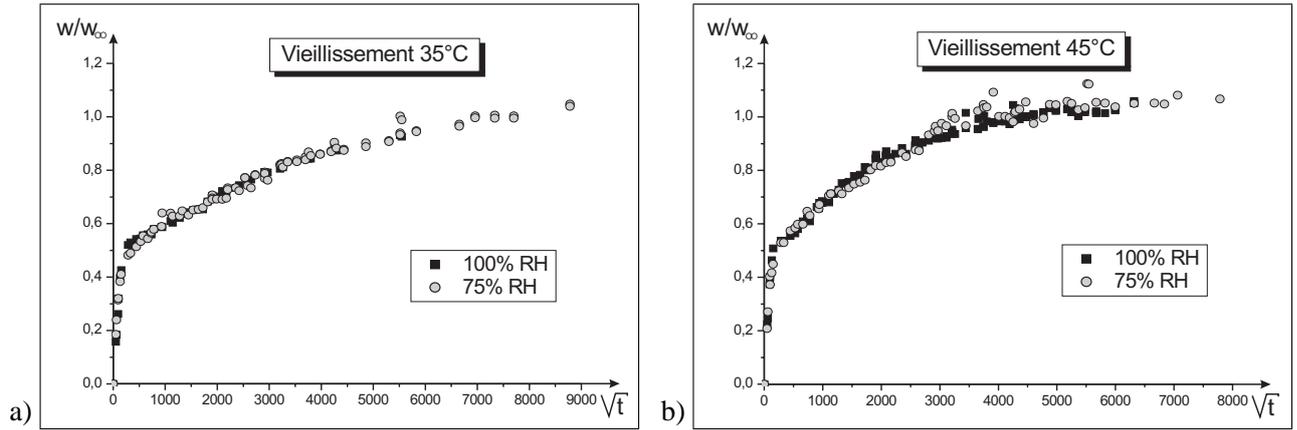


FIG. V.20 – Courbes de gravimétrie normalisées obtenue à 35 et 45°C ( $w_{\%}(t)/w_{\infty}$ )

approximées, en prenant le point où la pente de la tangente à la courbe était minimale.

	20°C	35°C	45°C	55°C	60°C	70°C	90°C
Immersion	2.1 ± 0.2	2.58 ± 0.2	2.85 ± 0.2	≈ 3	≈ 3	≈ 3	≈ 3
100 % HR	-	2.44 ± 0.2	2.68 ± 0.2	-	3.15 ± 0.2	-	-
75 % HR	-	1.66 ± 0.2	2 ± 0.2	-	2.44 ± 0.2	-	-
58 % HR	-	-	-	-	2 ± 0.2	-	-
30 % HR	-	-	-	-	1.7 ± 0.2	-	-

TAB. V.5 – Valeurs de  $w_{\infty}$  pour les différents systèmes étudiés : échantillons **épais** et **fins**

Ces résultats peuvent être résumés graphiquement sur la figure V.21. Les valeurs de  $w_{\infty}$  sont représentées en fonction de la température (FIG. V.21 [a]) et du pourcentage d'humidité ([b]). Les droites qui donnent la tendance de l'évolution de  $w_{\infty}$  en fonction des conditions extérieures sont toutes parallèles. L'immersion (FIG. V.21 [a]) se comporte très différemment des autres humidités quand la masse globale devient supérieure à 3%.

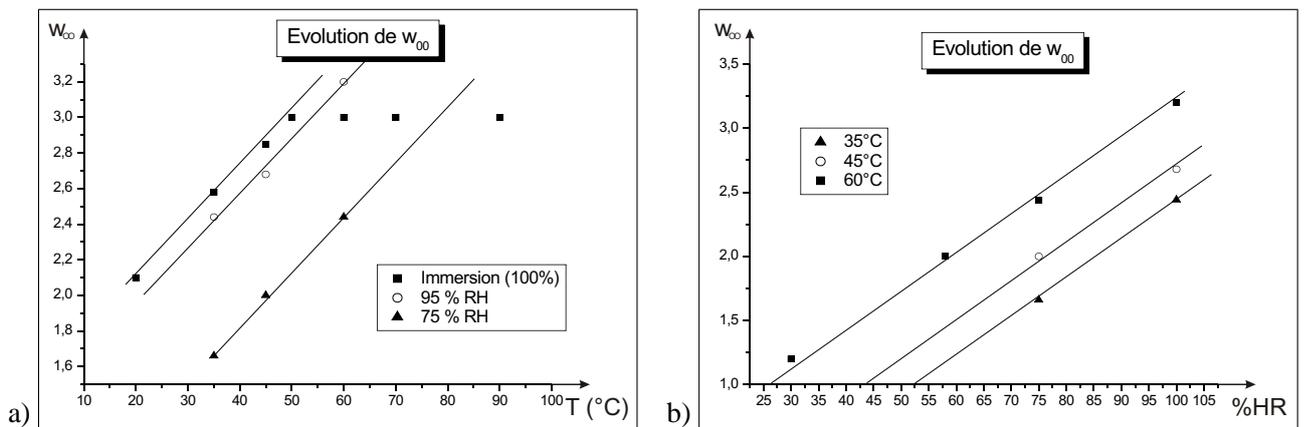


FIG. V.21 – Évolution de la masse à saturation  $w_{\infty}$  en fonction des conditions climatiques

Il est donc clair que  $w_{\infty}$  est un paramètre qui, pour l'adhésif considéré, dépend à la fois de l'humidité et de la température. Ainsi, pour les conditions expérimentales qui ont été étudiées, il est possible d'écrire l'évolution de  $w_{\infty}$  sous la forme suivante :

$$w_{\infty}(T, HR) = 0,03 * HR + 0,03 * T - 1,65 \quad (\text{pour } 1 < w_{\infty} < 3) \quad (\text{V.8})$$

La dépendance de  $w_{\infty}$  en température peut s'expliquer de diverses manières. Tout d'abord, les échantillons étant préséchés à la même température que celle à laquelle ils doivent être vieillis, il est évident que plus cette température sera élevée, et plus le séchage sera efficace et plus la disponibilité pour accueillir de l'eau sera importante. De plus, plus la température de vieillissement sera élevée, plus l'échantillon pourra se dilater et donc plus le volume libre sera important.

Ainsi, en utilisant  $w_{\infty}$  ainsi déterminées, et en connaissant les valeurs de paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $D$  à une température et une humidité de référence, il est donc possible de connaître leur valeur pour toutes les conditions de vieillissement. Les valeurs des paramètres du modèle de diffusion sont ainsi déterminées pour chaque température à 100% d'humidité relative (FIG. V.22).

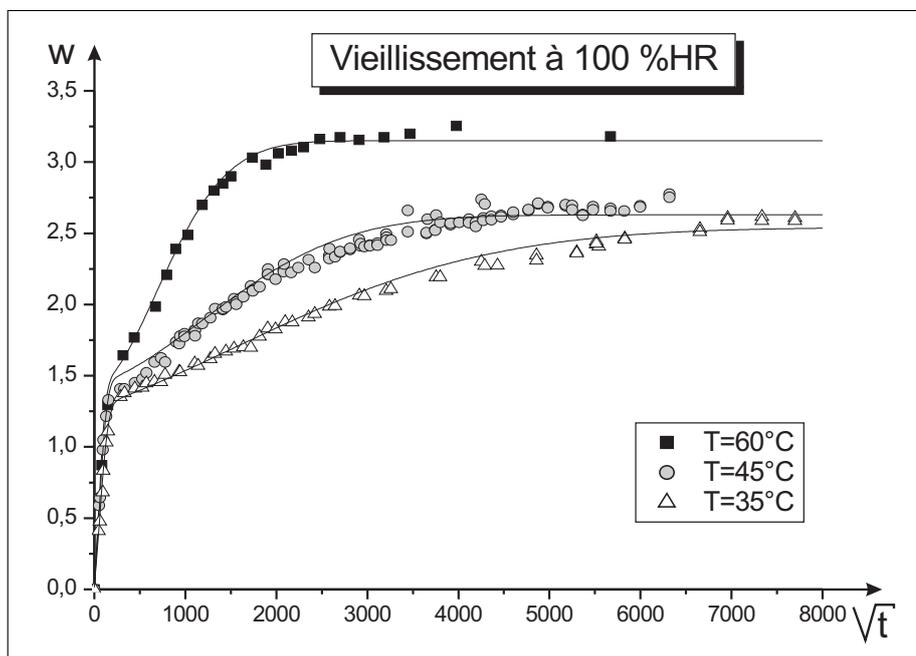


FIG. V.22 – Courbes de gravimétrie obtenues à 100 % d'humidité relative

Comme cela avait déjà été observé pour les échantillons placés en immersion, les évolutions des trois paramètres de diffusion suivent une loi de type Arrhenius (FIG. V.23). Les valeurs de coefficients, mesurés et moyennés sur l'ensemble des températures et des humidités relatives, sont données dans le tableau V.6. Elles sont assez différentes de celles mesurées en immersion (TAB. V.4).

Paramètres	$\alpha_{3D}$ (.10 <sup>-6</sup> )	$\beta_{3D}$ (.10 <sup>-6</sup> )	$D_L$ (.10 <sup>-6</sup> mm/s)
$A_0$	$6,4 \cdot 10^{17}$	$4,7 \cdot 10^{18}$	470
$E_0$ (kJ/mol)	114	120	15

TAB. V.6 – Paramètres du modèle de diffusion en phase vapeur

À partir de ces différentes valeurs, et à partir de la variation de  $w_{\infty}$  (EQU. V.8), il est possible de tracer les courbes théoriques pour chacune des conditions de vieillissement (FIG. V.24). Les résultats obtenus sont très satisfaisants.

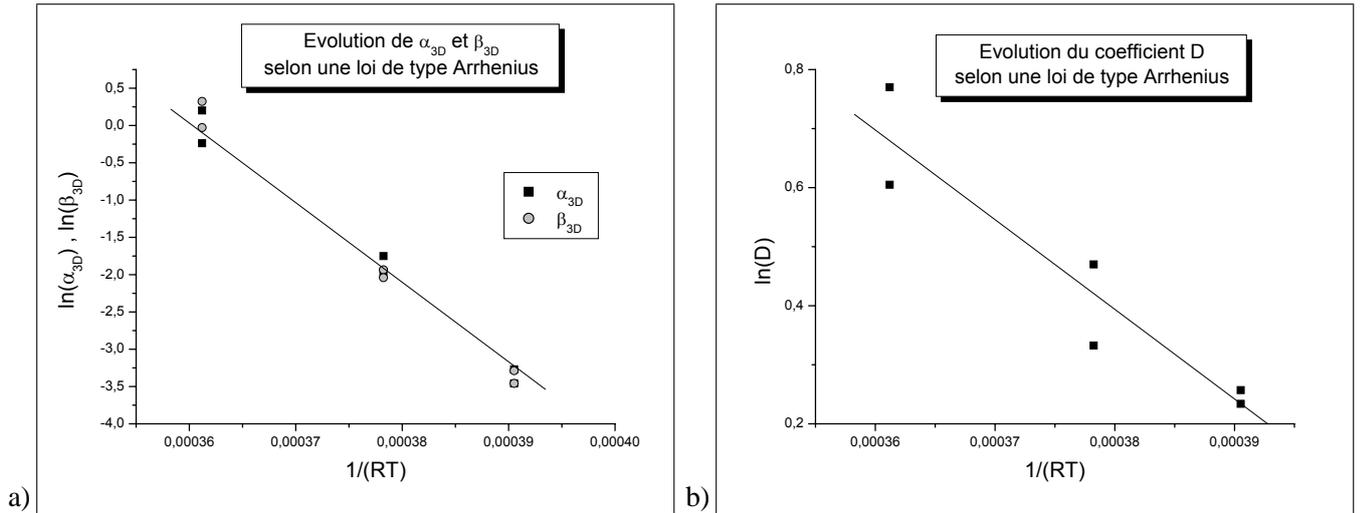


FIG. V.23 – Variation arrhénienne des paramètres  $D_L$ ,  $\alpha_{3D}$  et  $\beta_{3D}$  en phase vapeur

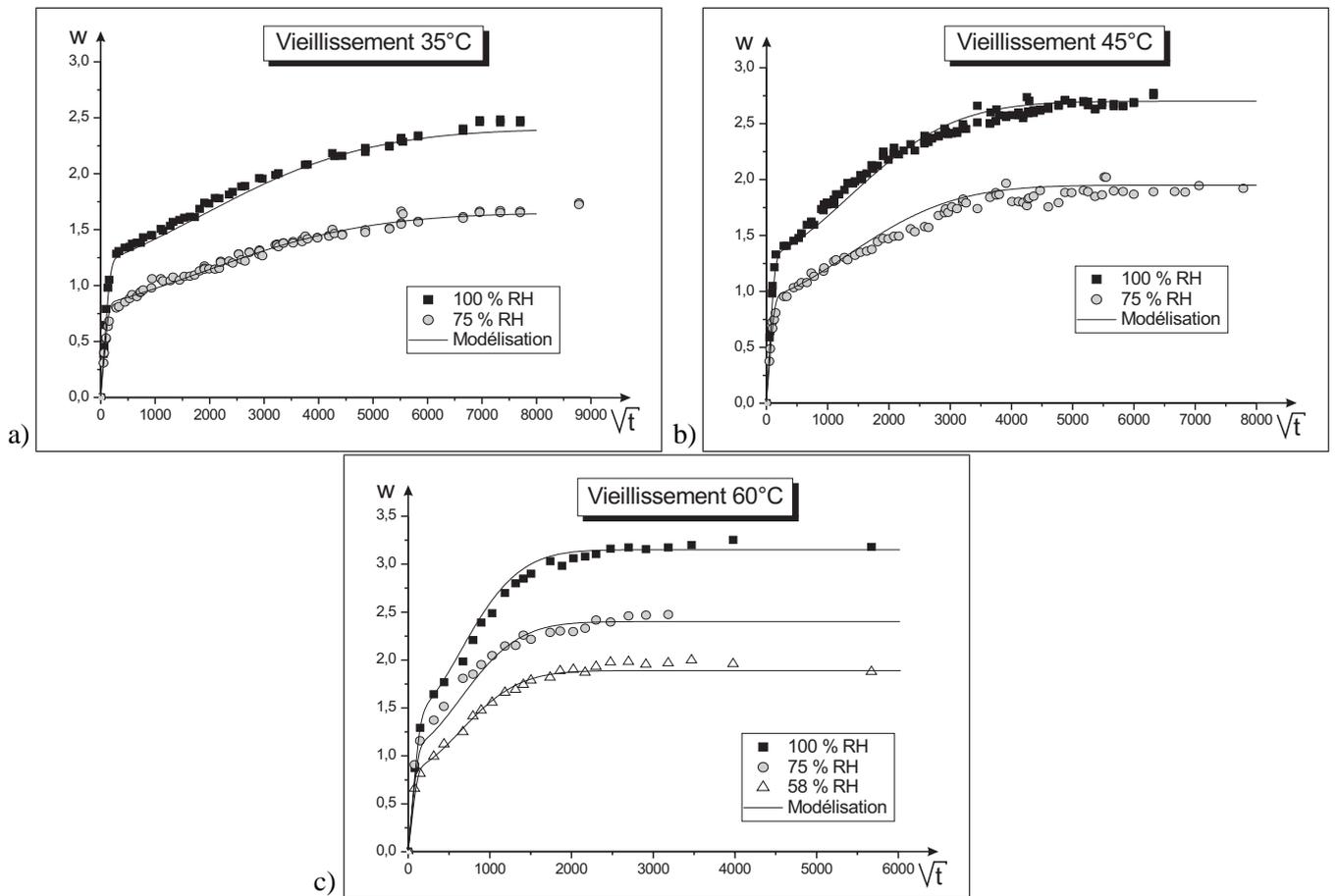


FIG. V.24 – Comparaison entre le modèle théorique de diffusion et les courbes de gravimétrie expérimentales obtenues à 35°C [a], 45°C [b] et 60°C [c] pour différentes humidités

### V.2.4 Notion de vieillissement accéléré

Les essais de vieillissement réalisés ont donc permis de déterminer un modèle "universel" pour l'adhésif considéré. Il est à présent possible, connaissant la géométrie d'une éprouvette et les conditions climatiques auxquelles elle est soumise, de prévoir à un instant  $t$  quel sera le profil de concentration et la masse d'eau qui aura pénétré

dans le matériau.

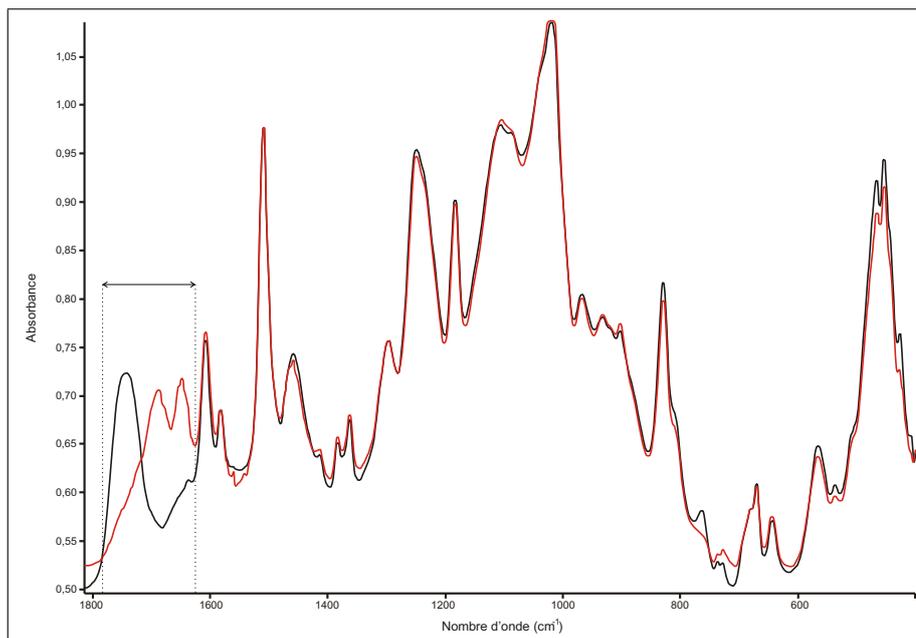
Il est ainsi possible de simuler tout type de vieillissement que subirait une pièce donnée, et il est particulier possible de comparer les conditions de vieillissement qui ont été utilisées au laboratoire avec les conditions réelles de température et d'humidité. Ainsi, en considérant que ces conditions réelles de température et d'humidité correspondent à 25°C et 60% d'humidité relative, la masse globale à saturation déduite serait proche de 0,9%. Les temps de vieillissement nécessaires pour obtenir la saturation d'un échantillon de 2 mm d'épaisseur serait ainsi d'environ 7 années.

### V.3 Évolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques

Les analyses effectuées sur l'adhésif massif non vieilli ont été reproduites après vieillissement. Les échantillons vieillis ont été pesés, mesurés, puis testés. Les différents essais réalisés ont permis de mesurer l'évolution des propriétés mécaniques en fonction du vieillissement.

#### V.3.1 Infra-rouge (FTIR)

Les spectres IR réalisés avant et après vieillissement sont comparés sur les graphiques de la figure V.25. Ils font apparaître des différences entre 1600 et 1800  $\text{cm}^{-1}$ . En particulier, le double pic à 1647 et 1686  $\text{cm}^{-1}$  est remplacé par un pic large à 1743  $\text{cm}^{-1}$  et un plus petit pic vers 1637  $\text{cm}^{-1}$ .



**FIG. V.25** – Spectres IR comparés des adhésifs vieillis et non vieillis (500-1800  $\text{cm}^{-1}$ )

Le tableau V.7 indique à quelles vibrations chaque pic peut être attribué. Le nouveau pic qui se crée à 1743  $\text{cm}^{-1}$  est très certainement dû à la vibration d'une cétone. Il est vraisemblable que les pics ayant disparu ont eux pour origines les vibrations  $C = N$  du durcisseur.

Colle non vieillie $\nu$ ( $cm^{-1}$ )	Colle vieillie $\nu$ ( $cm^{-1}$ )	Type de liaison
2205	-	doublet $\nu_a$ NCN DDA
-	1743	C=O
1686	-	C=N
1647	-	$\delta$ -NH <sub>2</sub>
-	1637	$\delta$ -NH <sub>2</sub>

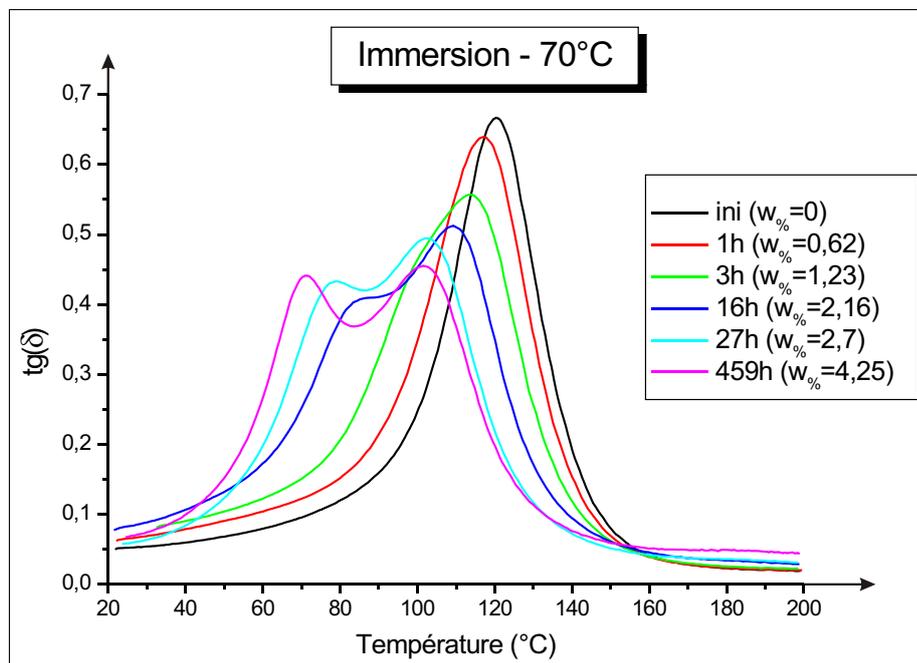
TAB. V.7 – Identification des pics après vieillissement

### V.3.2 Essais thermo-mécaniques : DMTA et Pendule de torsion

Les échantillons testés ont essentiellement été vieillis à 35, 45 et 70°C, en immersion, à 100% et 75% d'humidité relative. Les essais sur la DMTA et sur le pendule de torsion ont conduit à des résultats similaires qui sont présentés dans les sous-chapitres suivants.

#### V.3.2.1 Transition vitreuse

La diffusion d'eau dans la matrice plastifie progressivement le réseau polymère, ce qui a pour effet de faire chuter la valeur de la transition vitreuse. Mais cela se traduit aussi par un dédoublement du pic de  $\tan(\delta)$  (FIG. V.26). Le pic correspondant au maximum de température le plus faible est noté 1 (associé à  $T_{G1}$ ), alors que le pic correspondant au maximum de température le plus élevé est noté 2 (associé à  $T_{G2}$ ).

FIG. V.26 – Évolution du pic de  $T_G$  en fonction du vieillissement

Ces effets ont déjà été observés dans la littérature, même s'ils ne sont pas toujours présents<sup>6</sup>. Le premier pic est généralement attribué à la diffusion de l'eau dans le polymère<sup>7</sup>. Il donne la transition vitreuse du matériau

<sup>6</sup>[POPINEAU, 2005]

<sup>7</sup>[DE'NÈVE et SHANAHAN, 1993], [XIAO et SHANAHAN, 1998a]

composite (eau + polymère). La nature du second pic porte plus à controverse. Il est généralement attribué au séchage du matériau par le chauffage de la DMTA<sup>8</sup>. Il est aussi parfois attribué à la partie sèche du matériau<sup>9</sup>, ou bien encore au fait que l'eau ne soit pas liée chimiquement au matériau<sup>10</sup>.

Les pics présentés sur la figure V.26 peuvent être déconvolués, à l'aide du logiciel ORIGIN<sup>TM</sup>, sous forme de courbes lorentziennes. Il est ainsi possible de voir comment ces deux pics vont évoluer et se dissocier (FIG. V.27). Les équations de Lorentz prennent la forme suivante (EQU. V.9) :

$$y(T) = \frac{2A}{\pi} \left( \frac{\omega}{4(T - T_c)^2 + \omega^2} \right) \quad (\text{V.9})$$

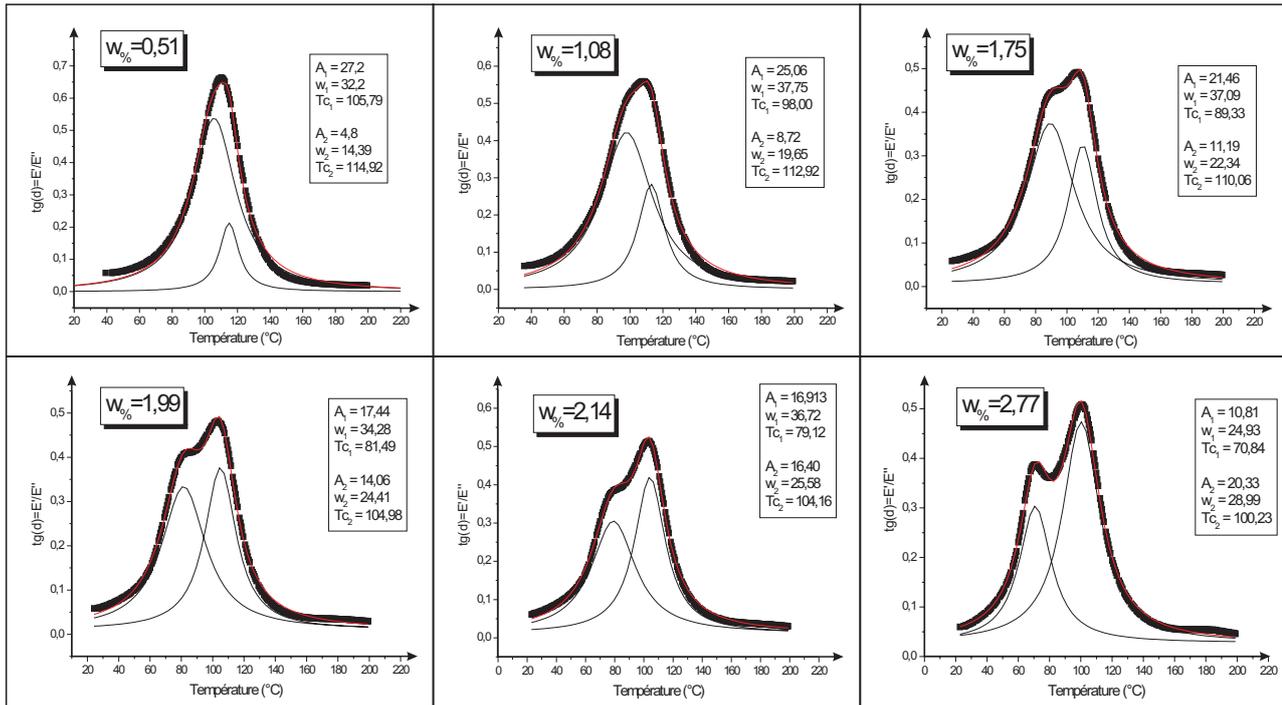


FIG. V.27 – Déconvolution des pics de  $\tan(\delta)$  par des fonctions lorentziennes

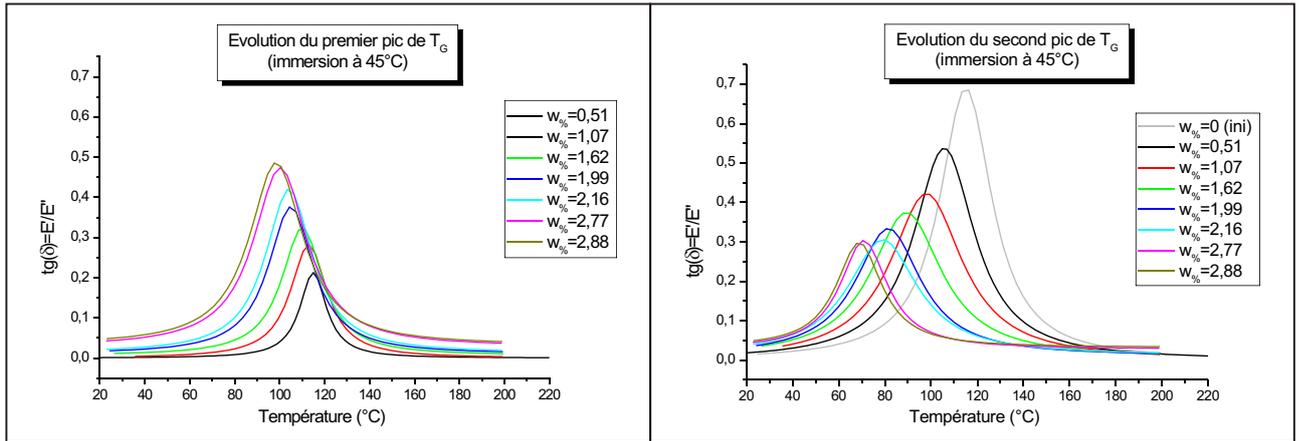
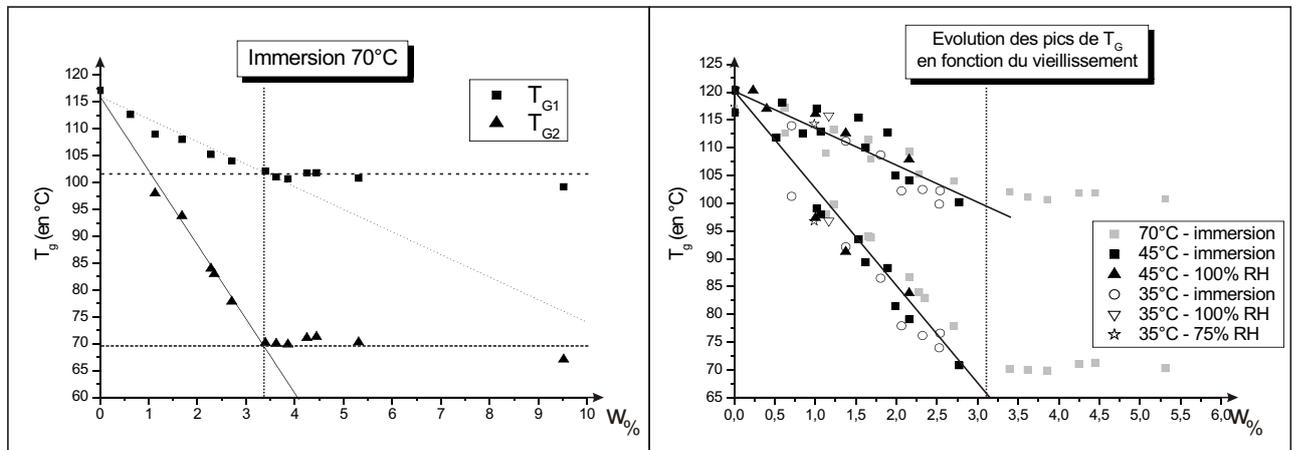
avec  $A$  l'aire sous le pic,  $\omega$  la largeur à mi-hauteur et  $T_c$  l'abscisse du sommet du pic. La taille du premier pic augmente alors que celle du second pic diminue (FIG. V.28). Les abscisses des sommets de pics diminuent avec la prise d'eau. Puis, pour les temps longs, dès que  $w\% \geq 3$ , l'abscisse des pics reste constante (non présenté ici). La taille des pics n'évolue plus beaucoup : le premier pic croît encore un peu et le second diminue encore un peu.

Il est à présent possible de représenter les évolutions des pics de  $\tan(\delta)$  en fonction de la quantité d'eau totale absorbée (FIG. V.29 [a]). Cette évolution est linéaire entre 0 et 3%, puis elle se stabilise autour de deux valeurs, 70°C et 102°C pour le premier et le second pic respectivement. Ainsi, pour un vieillissement à une température inférieure à 45°C, l'échantillon est maintenu bien en dessous de sa  $T_G$ , même à saturation. Ce n'est plus le cas quand les températures de vieillissement vont devenir plus importantes ( $T > 55^\circ\text{C}$ ). Dès lors, la température de vieillissement peut se situer au-delà de la  $T_G$  du matériau. C'est peut-être une des raisons qui explique les différences significatives de comportement obtenues en immersion pour les températures inférieures ou supérieures à 45°C.

<sup>8</sup>[IVANOVA et al., 2001]

<sup>9</sup>[CHATEAUMINOIS et al., 1995]

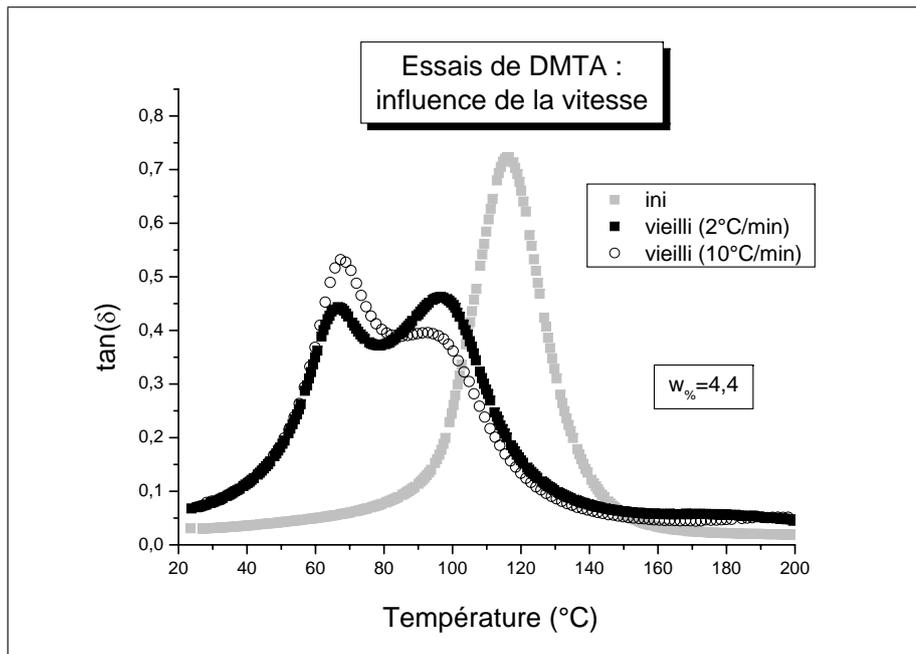
<sup>10</sup>[ZANNI et SHANAHAN, 1992], [IVANOVA et al., 2000]

FIG. V.28 – Déconvolution des pics de  $\tan(\delta)$  par des fonctions lorentziennesFIG. V.29 – Évolution du pic de  $T_G$  en fonction de la quantité d'eau absorbée

Ces résultats, déterminés pour les échantillons en immersion à 70°C restent valables pour les autres conditions de vieillissement testées (FIG. V.29 [b]). Non seulement les évolutions sont bien linéaires en dessous de 3%, mais en plus, elles sont identiques, pour une même masse d'eau absorbée, quelles que soient les conditions dans lesquelles s'est effectué le vieillissement. Seule la quantité d'eau absorbée compte.

Ainsi la saturation physico-chimique semble atteinte pour  $w\% \approx 3$ . Cela correspond à peu près à la masse à saturation des systèmes vieillis à  $T \leq 45^\circ\text{C}$ . L'eau supplémentaire qui peut pénétrer, pour les températures de vieillissement supérieures, ne modifie plus la  $T_G$ . Le second pic observé n'est donc vraisemblablement pas dû à la partie sèche de la matrice puisque ce pic persiste une fois la saturation du matériau atteinte.

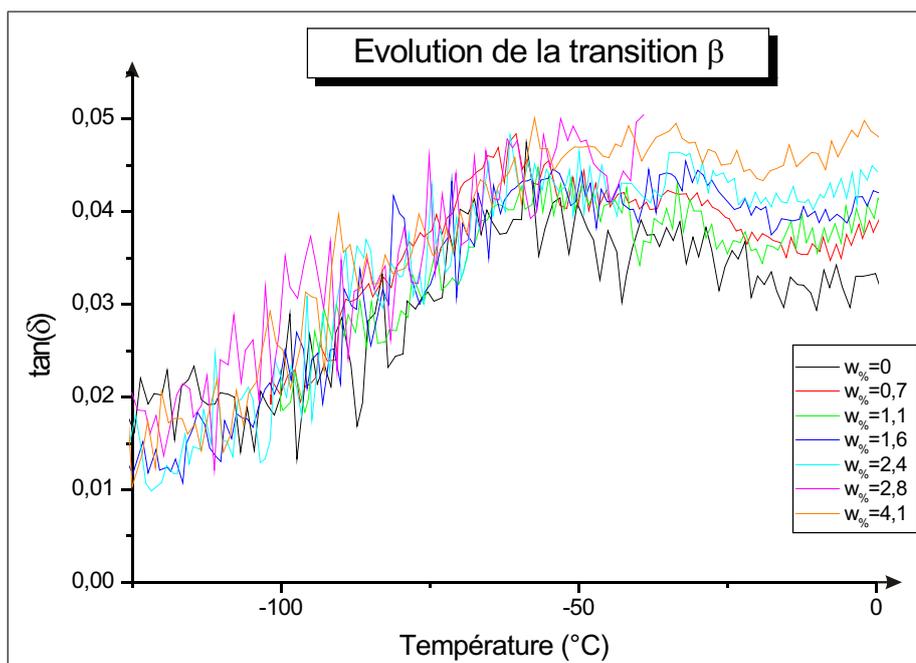
L'effet de la température de chauffe est importante. Ainsi, deux échantillons vieillis en immersion à 70°C, ont été retirés après le même temps de vieillissement, correspondant à une masse globale d'eau d'environ 4.4%. Ils ont été testés en DMTA à deux vitesses de chauffe différentes : 2°C/min (vitesse habituelle) et 10°C/min (vitesse plus importante). Les abscisses des pics sont inchangées, mais les aires et les tailles des pics sont différentes. Quand la vitesse est plus importante, la taille du premier pic est plus importante, alors que la taille du second l'est moins. L'augmentation de la vitesse de chauffe réduit les effets du séchage à une température donnée. Le second pic semble donc bien être lié à l'effet de séchage du matériau. La valeur de l'abscisse du second pic est d'ailleurs supérieure à 100°C. Ce second pic apparaît donc un peu comme une transition de l'état où l'eau est liée au matériau à l'état où celle-ci se libère de celui-ci.



**FIG. V.30** – Évolution du pic de  $T_G$  après vieillissement en fonction de la vitesse de chauffe

Il n'est donc a priori pas possible par cette méthode de visualiser les deux types de phase de l'eau, à savoir l'eau libre et l'eau liée. Le premier pic de  $\tan(\delta)$ , qui caractérise la transition vitreuse du matériau vieilli, ne voit pas son évolution changer de comportement.

Les essais sur le pendule de torsion ont conduit aux mêmes résultats concernant les évolutions des pics de  $\tan(\delta)$ . Mais ils ont aussi permis de visualiser le comportement de la relaxation secondaire  $\beta$ . Si la transition  $\alpha$  est sensible à la présence d'eau, la transition  $\beta$  n'évolue elle pratiquement pas avec le vieillissement (FIG. V.31).

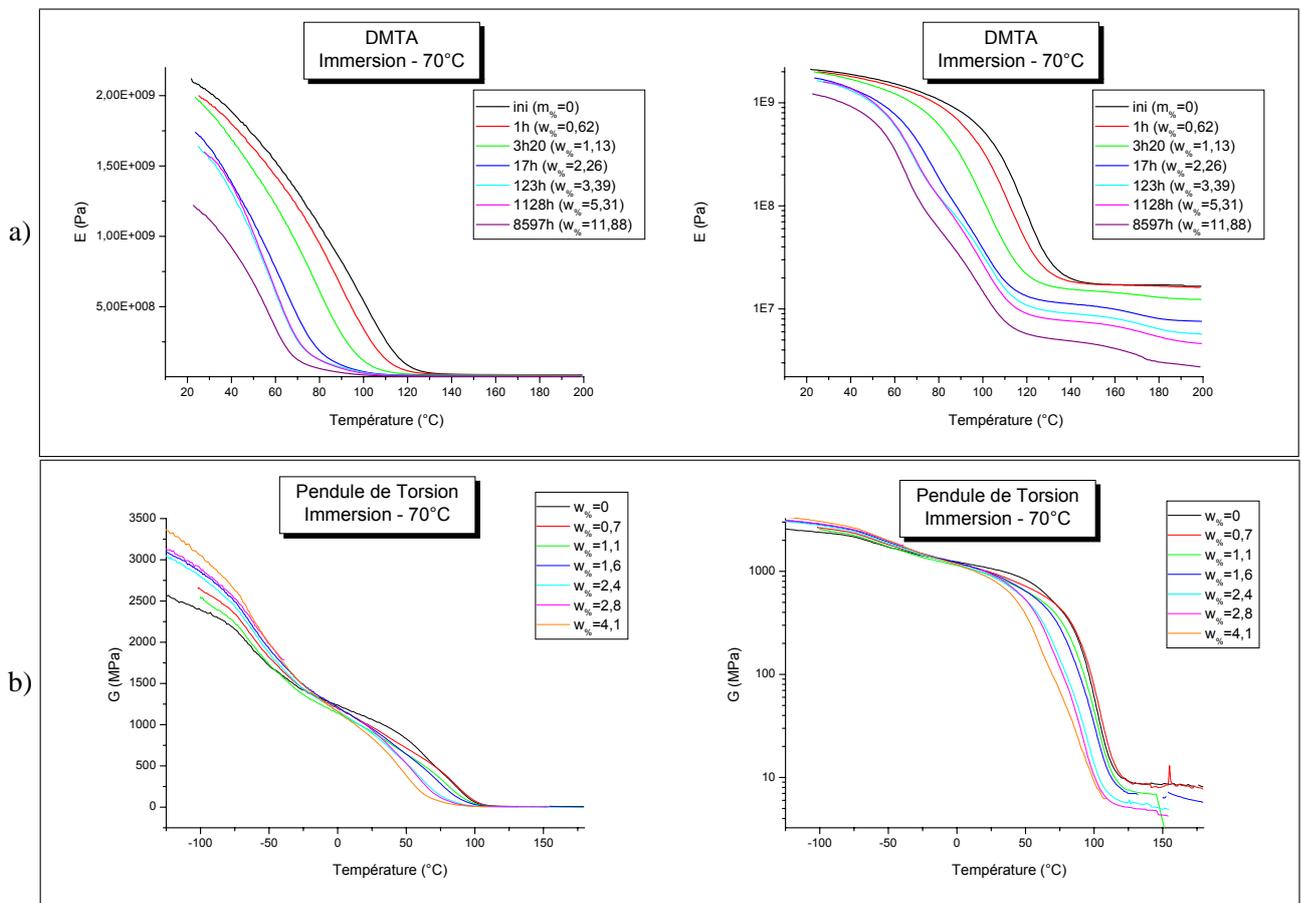


**FIG. V.31** – Évolution de la transition  $\beta$  en fonction du vieillissement

### V.3.2.2 Module

Les essais thermo-mécaniques permettent aussi d'avoir accès au module d'Young pour la DMTA et au module de cisaillement pour le pendule de torsion. La figure V.32 présente les résultats obtenus avec ces deux techniques de mesure (DMTA [a] et Pendule de torsion [b]) pour des échantillons placés en immersion à 70°C. L'échelle linéaire permet de mieux visualiser les effets du vieillissement pour les températures inférieures à la  $T_G$ , alors que l'échelle logarithmique permet de mieux visualiser ces effets pour les températures supérieures à la  $T_G$ .

La présence d'eau fait diminuer les modules de manière assez importante. Cependant, il est intéressant de remarquer que pour les acquisitions effectuées au pendule de torsion, il y a une inversion des courbes pour les températures inférieures à -20°C : le module devient de plus en plus important au fur et à mesure que l'eau pénètre dans le matériau. À ces températures très basses, il est probable que l'eau gèle et renforce la matrice. Toutes les courbes se croisent ainsi au même point, à  $T = -13^\circ\text{C}$ .



**FIG. V.32** – Évolution du module d'Young avec le vieillissement - immersion à 70°C : DMTA [a] et Pendule [b]

La représentation de l'évolution du module d'Young (ou du module de cisaillement) en fonction de la quantité d'eau absorbée n'est possible que pour une température donnée. Les exemples de la figure V.33, à 45 et 160°C, mettent en évidence une nouvelle évolution linéaire de cette propriété en fonction de  $w\%$ . L'évolution est linéaire entre 0 et 3% en eau, puis, au-delà, une rupture de pente nette est observée. A la différence de l'évolution de la  $T_G$  avec le vieillissement, il n'y a pas de stabilisation au-delà de 3% en eau. Le nombre de points expérimentaux est cependant trop faible pour permettre de conclure sur l'allure exacte de la courbe au-delà de 3%.

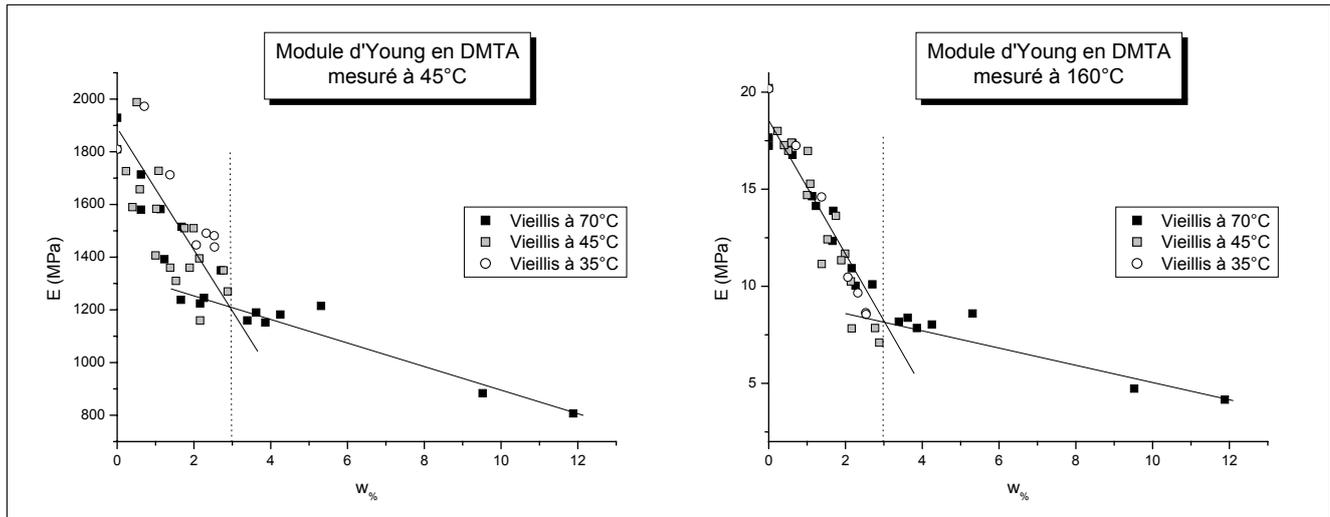


FIG. V.33 – Évolution du module d'Young, en fonction de la quantité d'eau absorbée, mesuré à 45 et 160°C

En considérant la saturation atteinte pour  $w\% \approx 3$ , il est possible de comparer la valeur correspondante de  $E$  à celle mesurée avant le vieillissement. Ainsi la chute de module est d'environ 45% ( $\pm 5$ ) pour les mesures effectuées à 45°C et 160°C.

### V.3.2.3 Bilan

La chute de transition vitreuse mesurée expérimentalement entre 0 et 3% d'augmentation globale de masse est pratiquement linéaire. Les points expérimentaux sont confrontés aux modèles théoriques présentés dans le chapitre IV, afin de déterminer les paramètres des modèles et de les comparer avec ceux présentés dans le tableau IV.1.

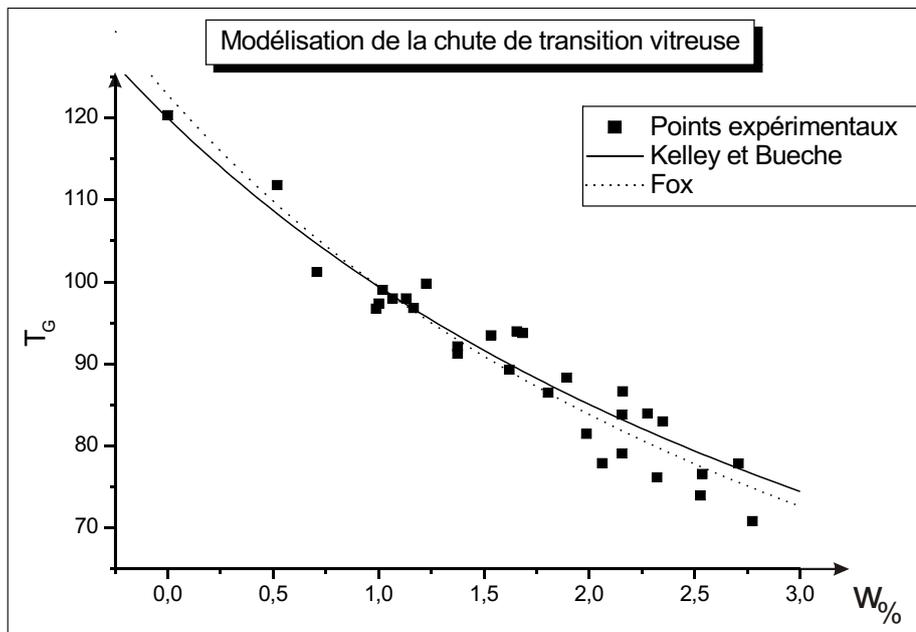


FIG. V.34 – Modélisation de la chute de transition vitreuse

La courbe de la figure V.34 compare les points expérimentaux obtenus aux modèles de Fox (EQU. IV.3) et de Kelley et Buesche (EQU. IV.4) avec les paramètres déterminés graphiquement (TAB. V.8). Les valeurs de

ceux-ci sont très proches de ceux obtenus par Lee *et al.*. En fait ces deux modèles peuvent parfaitement s'appliquer. Les quantités d'eau pouvant être absorbées étant limitées, une approximation linéaire permet de répondre cependant aussi bien aux évolutions obtenues.

Modèle	$T_{G_p}$ (°C)	$T_{G_d}$ (°C)	$\alpha_p$ (°C <sup>-1</sup> )	$\alpha_d$ (°C <sup>-1</sup> )
KELLEY ET BUECHE	120	4 ± 1	(1,3 ± 0,2) . 10 <sup>-4</sup>	(2,8 ± 0,2) . 10 <sup>-3</sup>
FOX	120	5 ± 1	-	-

TAB. V.8 – Mesure des paramètres des modèles de FOX et KELLEY ET BUESCHE

Afin de savoir dans quelle mesure la rampe de température peut sécher l'échantillon et donc perturber la mesure, des échantillons ont été vieillis en immersion à 70°C pendant différents temps, pesés, puis placés dans une étuve pour subir une rampe de température à 2°C/min, jusqu'à 160°C. Ils ont alors été immédiatement pesés pour déterminer quelle masse d'eau était encore présente.

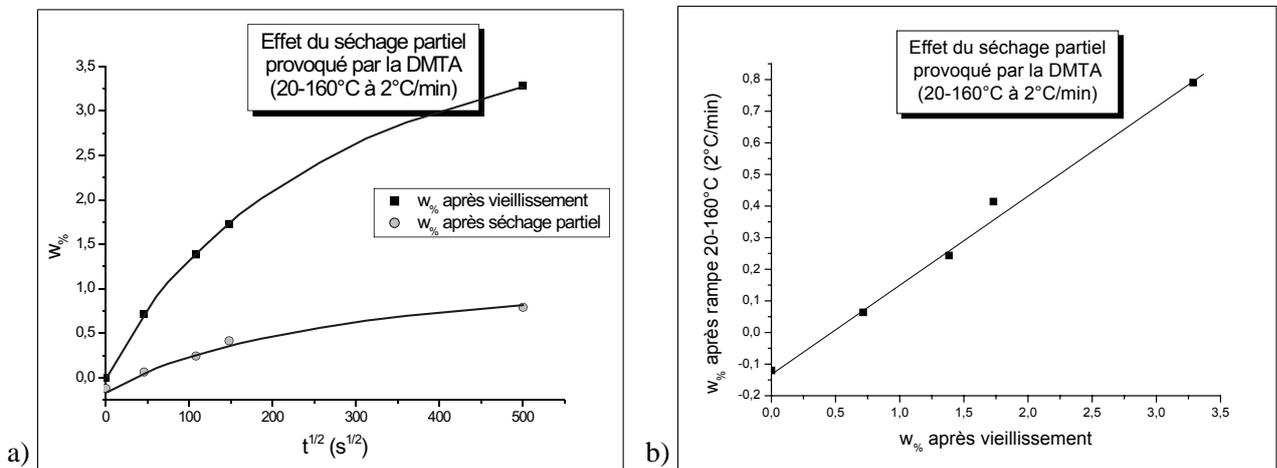


FIG. V.35 – Évolution de la quantité d'eau restante après une rampe de 20 à 160°C (2°C/min)

La figure V.35 donne les résultats de ces expérimentations. Le graphique [a] donne l'évolution de  $w_{\%}$  en fonction de  $\sqrt{t}$  d'une part, et la quantité d'eau restant après la rampe de température d'autre part. Il apparaît très clairement qu'à 160°C une partie importante de l'eau s'est évaporée. Le graphique [b] représente lui l'évolution de la quantité d'eau restante en fonction de la quantité d'eau initiale. Ces deux grandeurs sont proportionnelles puisque l'évolution est clairement linéaire.

### V.3.3 Traction simple sur éprouvette haltère

En complément, des essais ont aussi réalisés sur éprouvettes haltères. Les éprouvettes sont vieilles en immersion à 45°C, sorties régulièrement, pesées et testées jusqu'à la rupture dans les mêmes conditions que les essais présentés dans le chapitre III. La vitesse de déformation imposée est de  $5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Quelques résultats sont présentés sur le graphique de la figure V.36 [a].

Les modules d'Young chutent de manière très visible, conformément aux résultats thermo-mécaniques obtenus. Les contraintes à rupture chutent elles aussi quand le vieillissement augmente (FIG. V.37). La dépendance du module et de la contrainte à rupture par rapport à la quantité d'eau présente dans le matériau est du même ordre que celle obtenue avec les essais thermo-mécaniques.

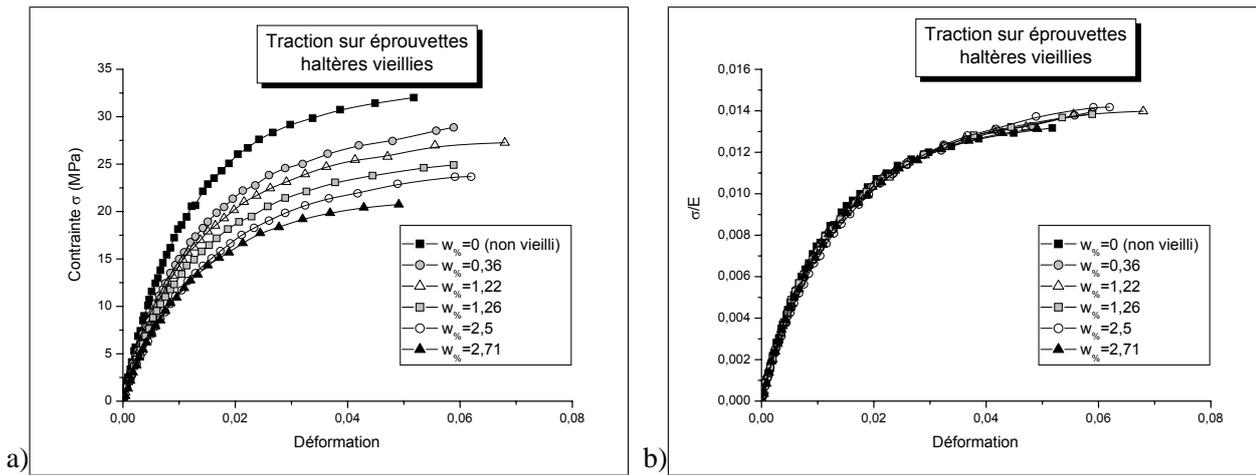


FIG. V.36 – Courbes contrainte / déformation d'éprouvettes haltères vieilles [a] et courbes normalisées [b]

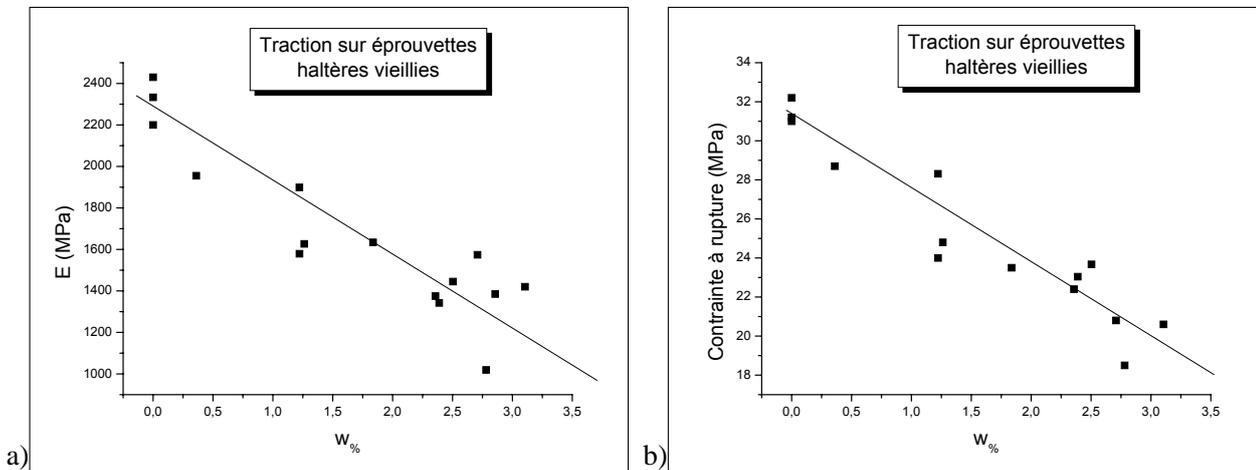


FIG. V.37 – Traction sur éprouvettes haltères à  $5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  : évolution du module d'Young [a] et de la contrainte à rupture [b]

Il est possible de comparer les évolutions des propriétés mécaniques mesurées ci-dessus lorsque l'éprouvette est saturée (TAB. V.9). Les chutes de propriétés ( $\Delta P$ ) sont légèrement inférieures à 50%. Elles sont un peu plus faibles dans le cas des mesures de contraintes à rupture.

Propriété mécanique	$P_0$ (MPa)	$P_{\infty}$ (MPa)	$\Delta P = (1 - P_{\infty}/P_0) * 100$ (%)
Module d'Young $E$	$2300 \pm 100$	$1200 \pm 100$	$47 \pm 7$
Contrainte à rupture $\sigma_R$	$32 \pm 1$	$20 \pm 1,5$	$38 \pm 7$

TAB. V.9 – Évolution des propriétés mécaniques des éprouvettes haltères à saturation

Cependant, en représentant non plus la contrainte  $\sigma$ , mais la contrainte normalisée  $\tilde{\sigma}$ , définie comme le rapport de  $\sigma$  et du module d'Young  $E = f(w_{\%})$ , en fonction de la déformation  $\epsilon$ , les courbes obtenues se superposent toutes pratiquement (FIG. V.36 [b]). Le vieillissement peut donc se traduire au niveau de la loi de comportement du matériau comme un "endommagement" scalaire. Il affecte les propriétés mécaniques pratiquement de la même manière, au moins sur la première partie de la courbe. La déformation et la contrainte à rupture peuvent légèrement varier.

### V.3.4 Bilan

La pénétration d'eau dans la matrice provoque donc une chute des propriétés physico-chimiques et mécaniques. Cette chute s'avère être proportionnelle à la quantité d'eau qui a diffusé. Elle affecte pratiquement de la même manière l'ensemble des propriétés mécaniques de l'adhésif, puisque les courbes normalisées obtenues sur les éprouvettes haltères sont superposables (FIG. V.36 [b]). La valeur de la contrainte à rupture semble être relativement dispersée, mais cela peut s'expliquer par le fait que la rupture s'amorce autour des charges ou des défauts.

Ce résultat est important pour la simulation numérique future du comportement de l'adhésif après vieillissement. Le paramètre humidité semble pouvoir être pris en compte comme un paramètre d'endommagement scalaire qui affecte de la même manière tous les paramètres mécaniques.

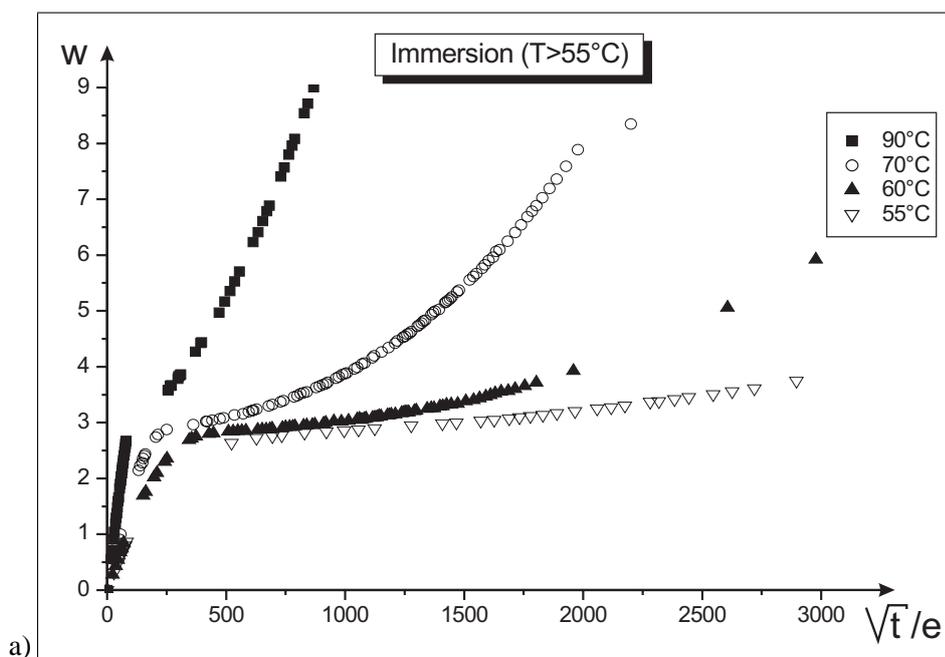
L'évolution des propriétés mécaniques après différents temps de vieillissement rappelle la forme des courbes contrainte / déformation qui sont obtenues sur un matériau sain à des températures d'essais différentes. Il y a en effet une équivalence humidité / température de type WLF.

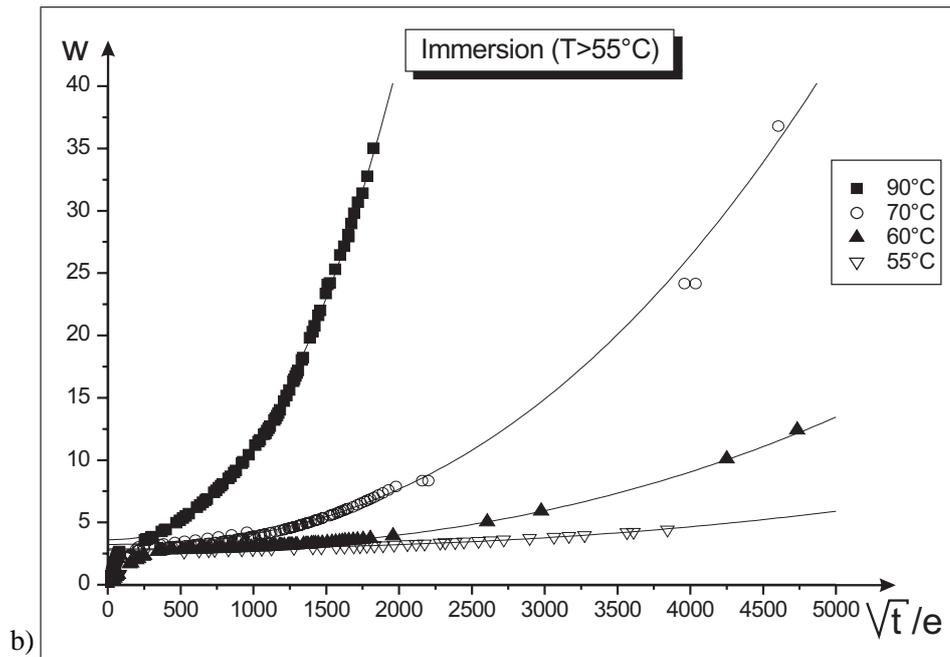
## V.4 Réversibilité du vieillissement

La diffusion implique des mécanismes physico-chimiques qui peuvent s'avérer non réversibles. Il est donc important de les quantifier d'une part, et d'autre part de savoir dans quelle mesure les propriétés de l'adhésif peuvent être modifiées.

### V.4.1 Vieillissement à température supérieure à 45°C

Pour les températures élevées, supérieures à 45°C, le comportement observé est différent de celui prédit par les modèles de diffusion classiques (FIG. V.38).





**FIG. V.38** – Comportement gravimétrique pour les températures de vieillissement supérieures à 45°C - immersion : [a] temps courts et [b] ensemble des mesures gravimétriques

La valeur globale de la masse d'eau présente dans le polymère ne tend pas vers une valeur maximale, alors que les vieillissements réalisés à des températures inférieures à 45°C conduisent à des saturations de l'ordre de 3% en eau. Dans la gamme de température considérée, des mesures supérieures à 40% en eau ont même été effectuées (FIG. V.38 [b]).

La partie initiale de la courbe reste bien linéaire et lorsque la valeur de  $w_{\%}$  se rapproche de 3%, la courbe s'infléchit, puis lorsque  $w_{\%} \geq 3$ , la courbe devient alors convexe : la prise en eau s'accélère.

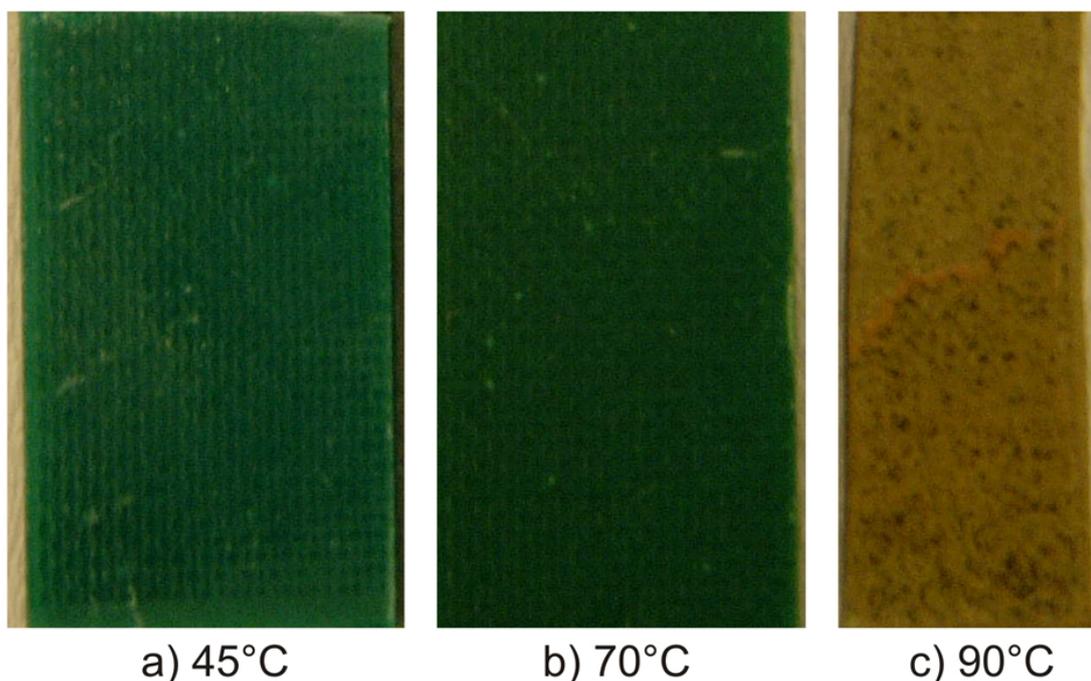
#### V.4.1.1 Observations au microscope optique

Trois échantillons placés en immersion à 45, 70 et 90°C ont été observés après avoir subi un vieillissement pendant un temps identique (FIG. V.39).

Leurs masses respectives après ce temps de vieillissement sont précisées dans le tableau V.10. La couleur verte initiale a évolué vers le brun, d'autant plus que la température est élevée. La couleur de l'échantillon vieilli à 45°C reste elle identique à celle de l'échantillons de référence.

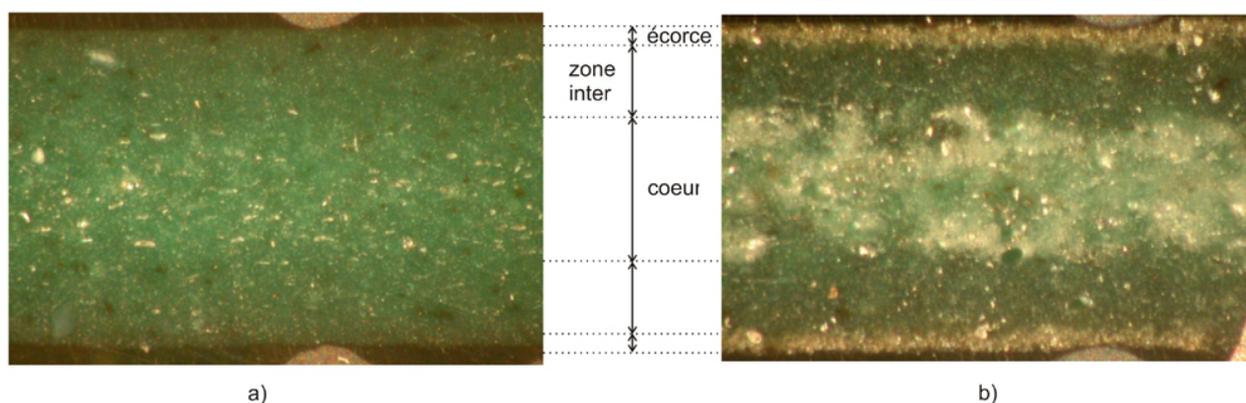
Température (°C)	45	70	90
$w$ (%)	2.8	7.9	34

**TAB. V.10** – Masses respectives des échantillons observés



**FIG. V.39** – Évolution de la couleur des échantillons après vieillissement ( $T > 45^{\circ}\text{C}$ )

Ces échantillons ont alors été découpés dans le sens de la largeur et polis jusqu'à  $1\ \mu\text{m}$ . L'observation au microscope des coupes ainsi réalisées a mis en évidence une évolution importante de la microstructure. Pour l'échantillon vieilli à  $45^{\circ}\text{C}$ , aucune modification n'était visuellement apparente : la couleur est homogène sur toute la section observée.

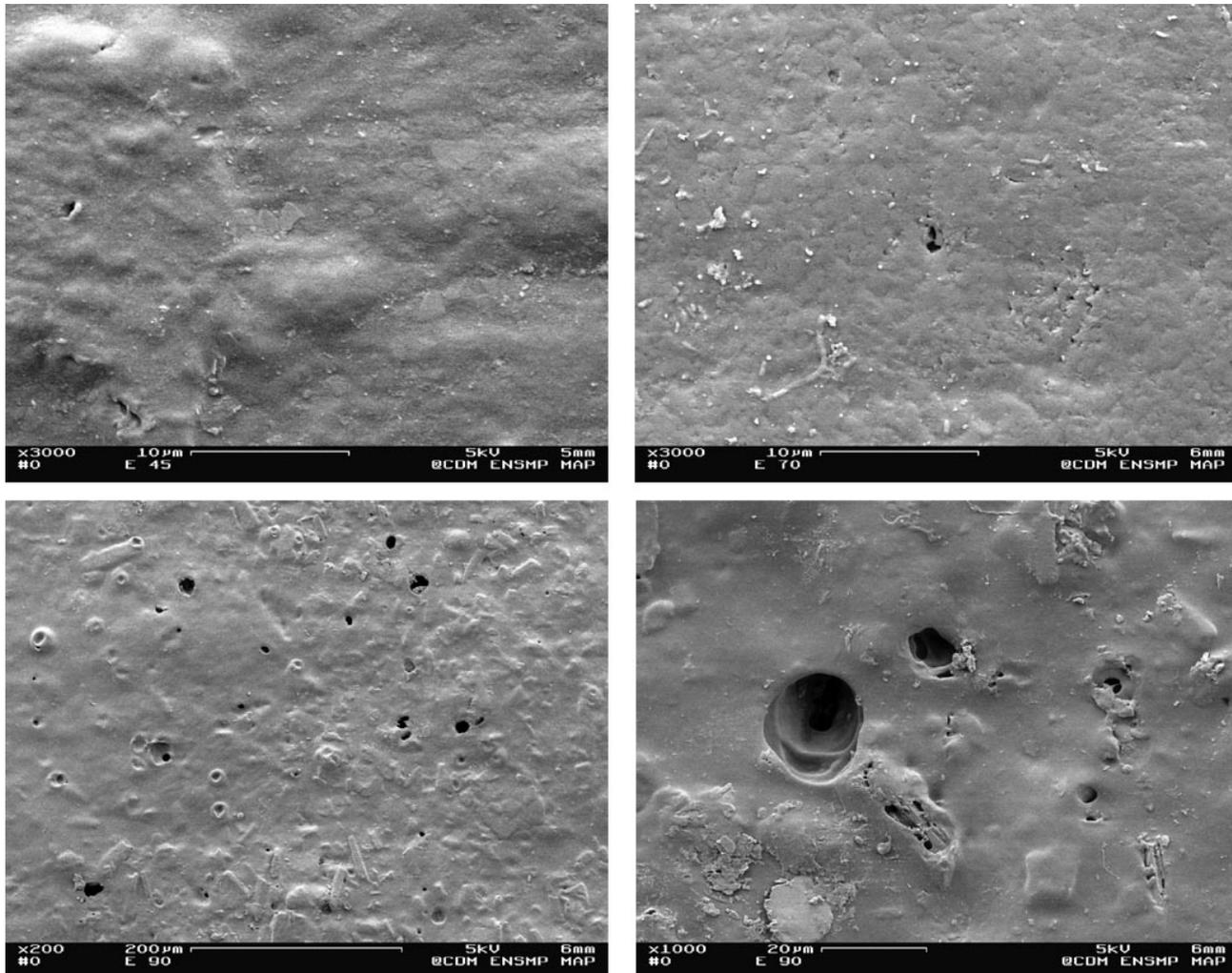


**FIG. V.40** – Photo d'une coupe des échantillons vieillis :  $70^{\circ}\text{C}$  [a] et  $90^{\circ}\text{C}$  [b]

Par contre, pour les températures supérieures, trois zones se distinguent (FIG. V.40), d'autant plus nettement que la température de vieillissement est élevée. Les plaques de colle ont une épaisseur de  $2\ \text{mm}$ . La partie extérieure, l'écorce, est brunie, sur environ  $100\ \mu\text{m}$ . C'est cette évolution tinctoriale qui était responsable de la coloration des échantillons décrite à partir des clichés de la figure V.39. Mais le cœur de l'échantillon est lui aussi modifié. Il apparaît très clairement une zone blanchie, sur une épaisseur importante (un tiers de l'épaisseur totale).

#### V.4.1.2 Observations au MEB

Les échantillons ont alors été observés au MEB, sur leur surface supérieure qui a changé de couleur d'une part, mais aussi les coupes dans la largeur, afin de mieux visualiser les évolutions microstructurales dans l'épaisseur.



**FIG. V.41** – Image MEB de la surface des échantillons vieillis : 45°C (haut gauche), 70°C (haut droite) et 90°C (bas)

Les images des surfaces des échantillons permettent d'observer des différences significatives (FIG. V.41). Pour une température de vieillissement de 45°C, la surface n'a pas évolué. Elle est identique à celle d'un échantillon non vieilli. A 70°C, déjà, quelques porosités apparaissent. De plus, la surface semble avoir été rongée puisque des structures minérales commencent à apparaître. A 90°C, les différences sont considérables. L'image en bas à droite est au même grossissement que les deux images du haut. Il apparaît des pores de très grande taille (entre 5 et 10  $\mu\text{m}$ ). La figure en bas à gauche, avec un grossissement plus faible permet d'observer la répartition régulière de ces pores sur toute la surface de l'échantillon.

Les images MEB des coupes transversales (FIG. V.42) font apparaître des porosités de taille importante au cœur du joint ( $\approx 100 \mu\text{m}$ ), ainsi que des porosités de taille plus petite dans l'écorce, c'est-à-dire la couche superficielle ( $\approx 10 \mu\text{m}$ ). Ces porosités sont présentes pour les échantillons vieillis à 70 et 90°C, mais elles sont absentes pour l'échantillon vieilli à 45°C. Les grossissements supérieurs font apparaître des porosités plus petites ( $< 10 \mu\text{m}$ ) un peu partout dans la matrice. Elles semblent se former par l'effet de la diffusion de l'eau et le gonflement qu'elle produit. Ainsi le cliché de la figure V.42 [d], fait apparaître des crazes internes, avec des

fibrilles. Ainsi ces petites porosités grossissent pour former les plus grandes. Des décohésions charges/matrice sont aussi visibles ([a], [b]) et il est possible que les gros pores soient dus à l'arrachement des charges au cours du polissage.

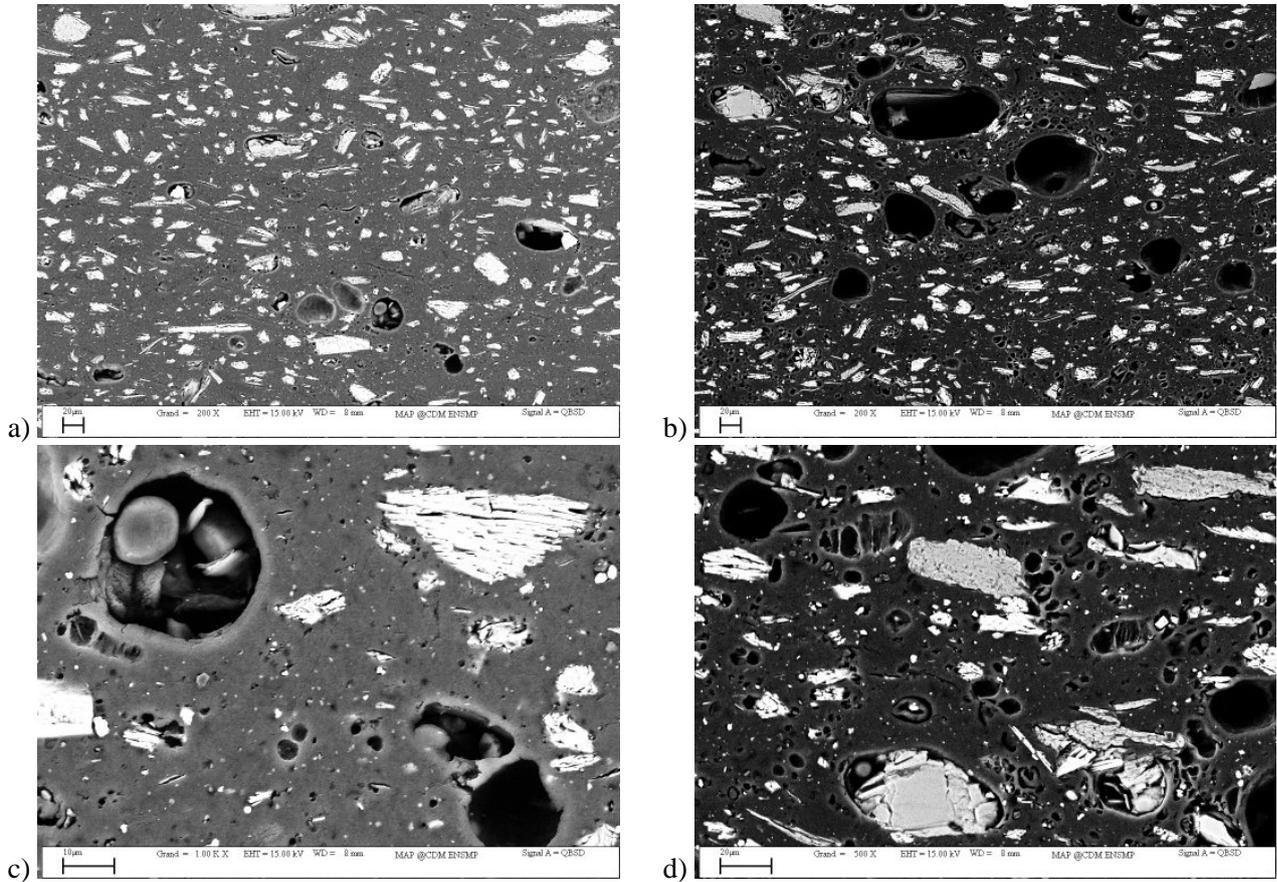


FIG. V.42 – Image MEB d'une coupe des échantillons vieillis : 70°C [a, c] et 90°C [b, d]

## V.4.2 Gravimétrie - courbes de désorption

Le séchage permet d'établir si les effets du vieillissement sont réversibles. Si les propriétés de l'adhésif sont recouvrées après séchage, c'est que la diffusion est a priori réversible.

### V.4.2.1 Désorption

Des échantillons ont été placés dans différentes conditions de vieillissement : en immersion et à 100 % d'humidité relative, à 45°C dans les deux cas. En se basant sur les courbes de gravimétrie déterminées au préalable, les échantillons ont été retirés à différents temps de vieillissement correspondant à différentes valeurs de  $w_{\%}$ . Ils ont ensuite été placés dans des étuves à 45°C pour être séchés. Le paramètre  $w_D$  qui va permettre de représenter la courbe de désorption est défini ainsi :

$$w_D^{x\%} = \frac{m(t) - m_0}{m_{x\%} - m_0} = \frac{w_{\%}(t)}{x\%} \quad (\text{V.10})$$

avec  $m_{x\%}$  la masse de l'échantillon avant le séchage, correspondant à  $w_{\%} = x\%$ , et  $m_0$  la masse de l'échantillon avant vieillissement. Ainsi, à  $t = 0$ , quand l'échantillon est placé en étuve,  $w_D^{x\%} = 1$ . Quand  $t \rightarrow \infty$ , si la désorption est totale,  $m(t) \rightarrow m_0$  et donc  $w_D^{x\%} \rightarrow 0$ .

Pour les prises d'eau inférieures à 1.5%, la désorption est quasiment totale, que ce soit en immersion ou en vapeur (FIG. V.43). Par contre, pour les prises d'eau plus importante, il semble qu'il reste de l'eau résiduelle après désorption. La courbe n'atteint pas 0, mais tend asymptotiquement vers  $w_{min}$ . Cette valeur  $w_{min}$  est dépendante de la quantité d'eau qui était présente dans l'échantillon avant vieillissement. Plus cette quantité d'eau est importante et plus la quantité d'eau résiduelle l'est aussi<sup>11</sup>.

La présence de cette eau résiduelle après séchage n'est pas forcément surprenante. Comme l'eau peut se lier à la matrice, l'énergie nécessaire pour rompre ces liaisons peut être supérieure à celle fournie lors de la phase de séchage. La question qui se pose alors est de savoir quelle est la nature de cette eau encore présente dans la matrice et est-ce qu'il y a une quantité d'eau  $w\%$  seuil au-delà de laquelle il reste de l'eau piégée.

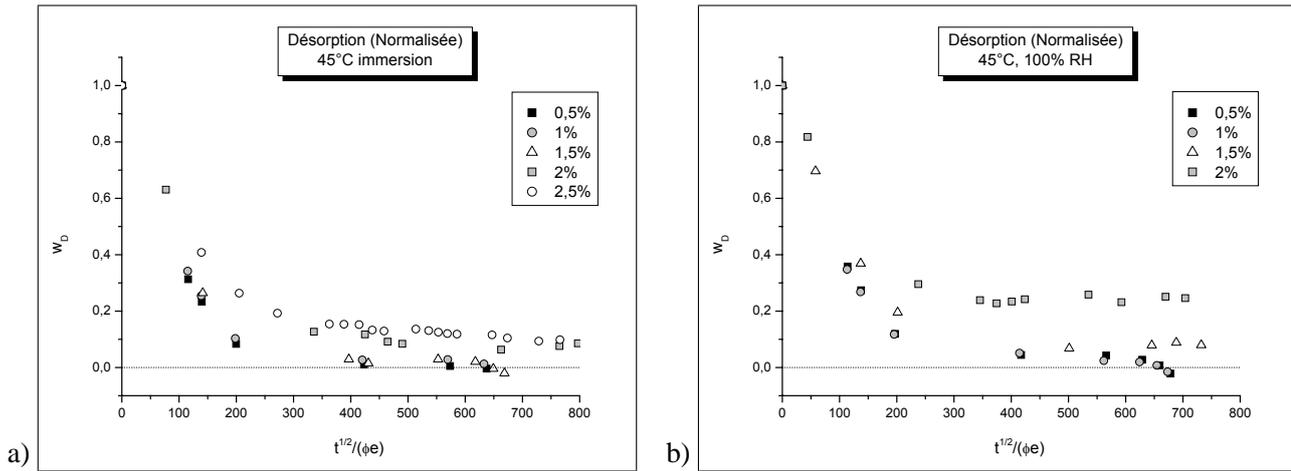


FIG. V.43 – Courbes de désorption obtenues après un vieillissement à 45°C en immersion [a] et à 100% d'humidité relative [b]

La cinétique de désorption ne fait pas apparaître de plateau intermédiaire comme la courbe de sorption de type Langmuir (FIG. V.44). Elle suit un modèle Fickien (EQU. V.11 et EQU. V.12). La loi de désorption est donc identique pour les échantillons en immersion ou en vapeur. Le coefficient de diffusion  $D_d$  ne dépend que de la température.

$$\frac{w_D^{x\%} - w_{min}}{1 - w_{min}} = 1 - \left( 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{D_d \pi^2}{e^2} t\right) \right) = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{D_d \pi^2}{e^2} t\right) \quad (\text{V.11})$$

$$w_D^{x\%} = w_{min} + (1 - w_{min}) \exp\left(-\frac{D_d \pi^2}{e^2} t\right) \quad (\text{V.12})$$

La valeur de  $D_d$  mesurée pour les échantillons vieillis à 45°C est de l'ordre de  $6,5 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$ . La désorption est donc plus rapide que la sorption puisque le coefficient de diffusion équivalent, en prenant aussi une diffusion fickienne pour l'absorption d'eau, est de l'ordre de  $3,8 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$ . Le rapport des coefficients de diffusion est environ égal à 2.

#### V.4.2.2 Cyclage

Des cyclages ont été effectués pour voir comment évoluait la valeur minimale de  $w_D^{x\%}$  en fonction du nombre de cycles (FIG. V.45). Ainsi après désorption, les échantillons ont été replacés en vieillissement jusqu'à atteindre à nouveau  $x\%$  de masse globale, puis à nouveau, ils ont été séchés, et ainsi de suite ...

<sup>11</sup>[XIAO et SHANAHAN, 1997]

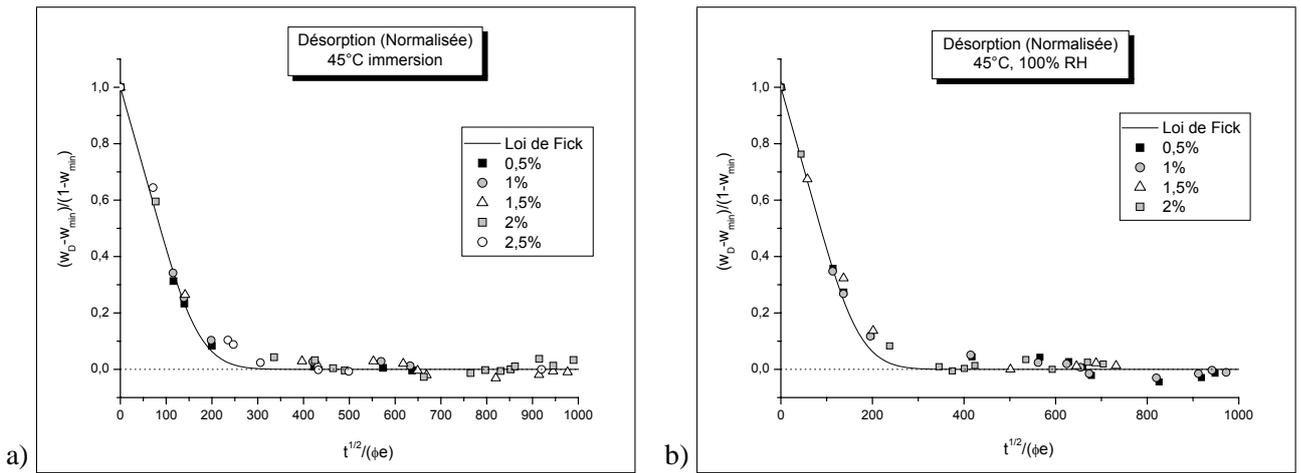


FIG. V.44 – Courbes de désorption normalisées obtenues après un vieillissement à 45°C en immersion [a] et à 100% d’humidité relative [b] - loi de Fick

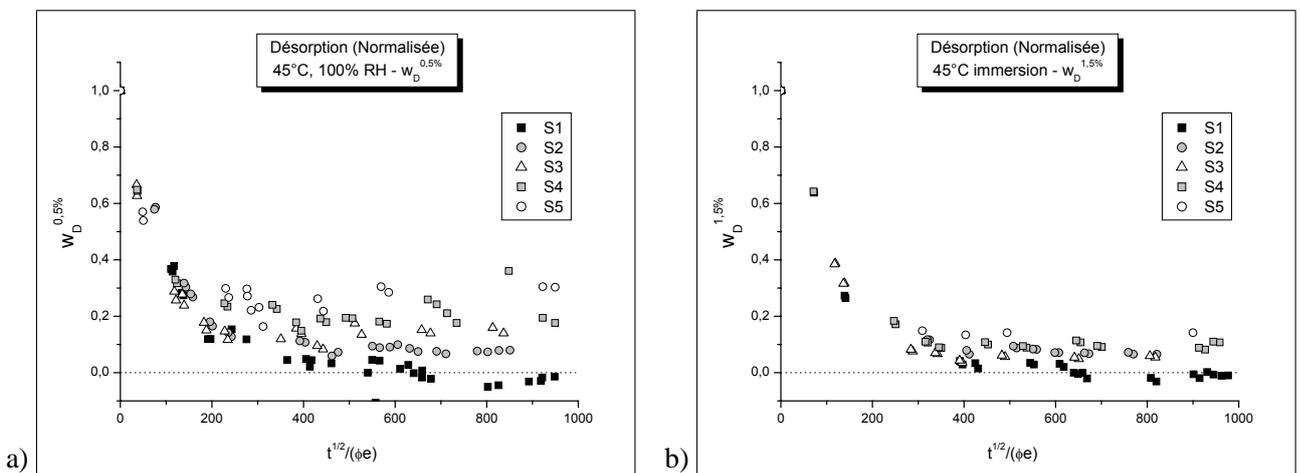


FIG. V.45 – Courbes de désorption en fonction du nombre de cycle :  $w_D = 0,5$  [a] et  $w_D = 1,5$  [b]

Quand le nombre de cycle augmente, la valeur de  $w_{min}$  augmente elle aussi (FIG. V.46). Le nombre de cycles réalisés, limités à cause du temps disponible pour ce travail, ne permet pas de déterminer si cette évolution de  $w_{min}$  se poursuit au-delà de 0,2%, ou bien si elle se stabilise. Il est vraisemblable que cette eau résiduelle soit celle qui a participé à des réactions chimiques d’hydrolyse.

### V.4.3 Thermo-mécanique - effet de la désorption

Les essais thermo-mécaniques ont été reproduits sur les échantillons séchés après vieillissement afin de visualiser l’évolution des propriétés mécaniques après séchage d’échantillons ayant subi des vieillissements plus ou moins importants.

Deux échantillons sont mis à vieillir en même temps, en immersion, à une température  $T_0$  (35, 45 ou 70°C), pendant un temps donné. Une fois retirés, le premier est immédiatement testé en DMTA ou au pendule de torsion, alors que l’autre est placé en étuve à  $T_0$ . Une fois sa masse stabilisée, il est à son tour testé.

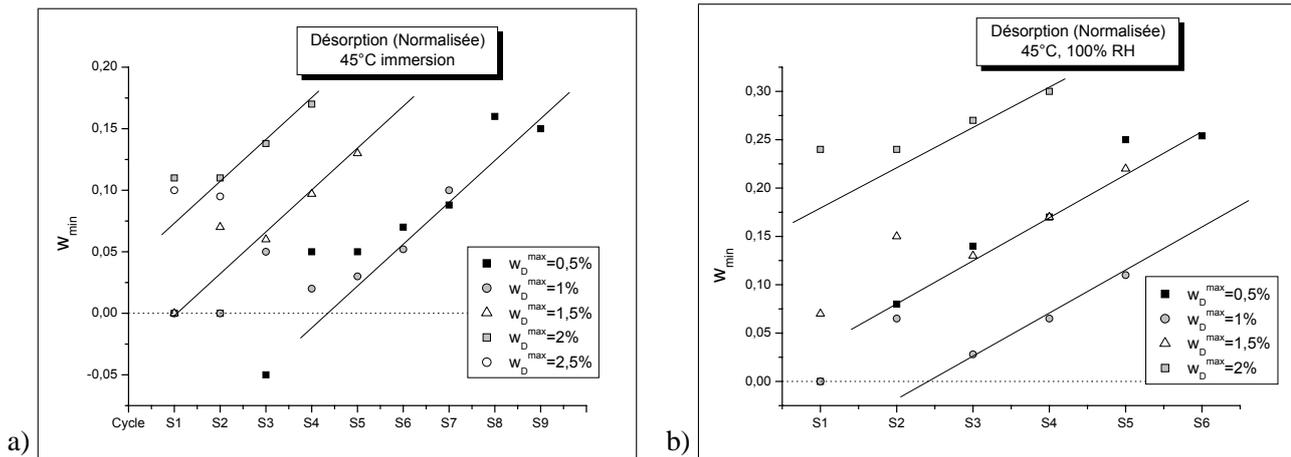


FIG. V.46 – Évolution en fonction du nombre de cycle de  $w_{min}$  pour l'immersion [a] et la vapeur [b]

#### V.4.3.1 Transition vitreuse

Après la phase de séchage, il s'avère que le pic de  $\tan(\delta)$  ne revient pas tout à fait au même niveau que le pic du matériau sain (FIG. V.47). Ceci est d'autant plus marqué que le vieillissement est important.

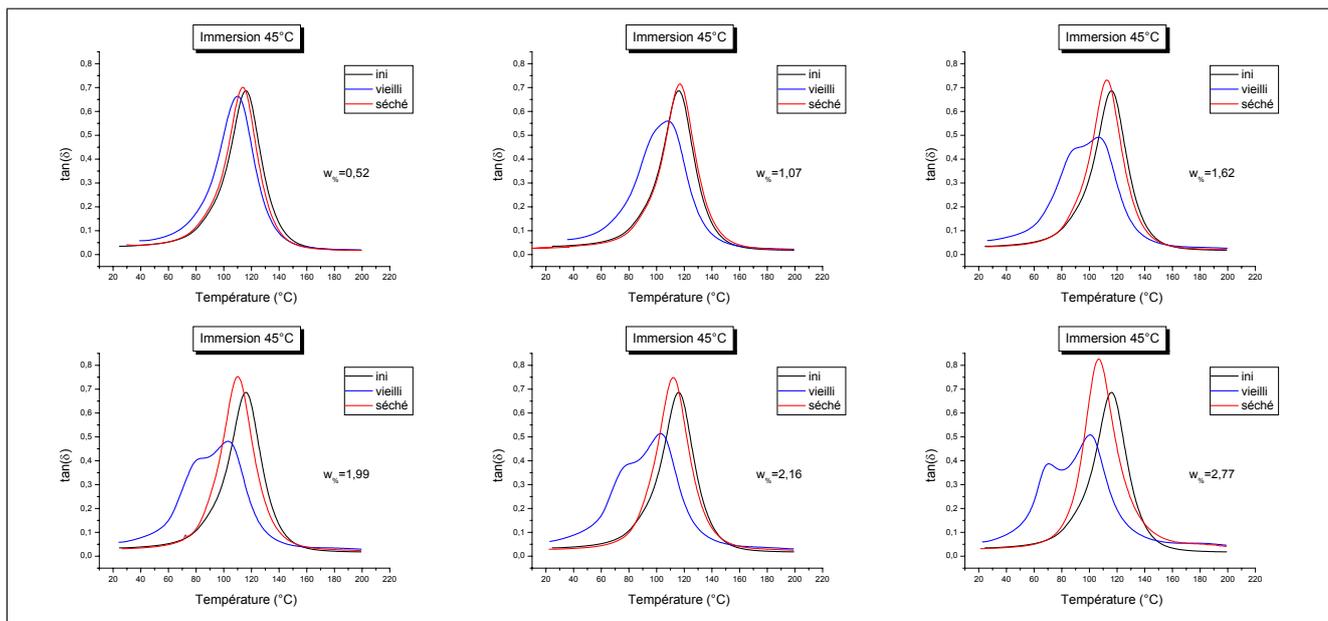


FIG. V.47 – Évolution du pic de  $\tan(\delta)$  après séchage en fonction du vieillissement

Il est intéressant de remarquer que les pics de  $\tan(\delta)$  après vieillissement ont des tailles plus importantes que les pics des échantillons non vieillis. La présence d'eau résiduelle après désorption permet une meilleure "lubrification moléculaire", ce qui permet la réticulation des chaînes de polymère qui n'auraient pas encore réagi. Cela rend la transition plus propre, plus nette<sup>12</sup>.

Des résultats des courbes de la figure V.47, il est possible de tracer l'évolution des pics de  $\tan(\delta)$  en fonction de la quantité d'eau après vieillissement  $w\%$  (FIG. V.48 [a]). La température de transition vitreuse de l'échantillon séché évolue de la même manière que celle de l'échantillon vieilli. Elle est linéaire, décroissante, pour  $w\% \leq 3$ , puis elle se stabilise autour de 107°C.

<sup>12</sup>[BOCKENHEIMER et al., 2004]

D'après les analyses gravimétriques effectuées en désorption, il s'avère que la désorption n'est pas totale et qu'il reste une part d'eau résiduelle dans le matériau. Ces résultats sont cohérents, puisque la présence d'eau fait chuter la valeur de la température de transition.

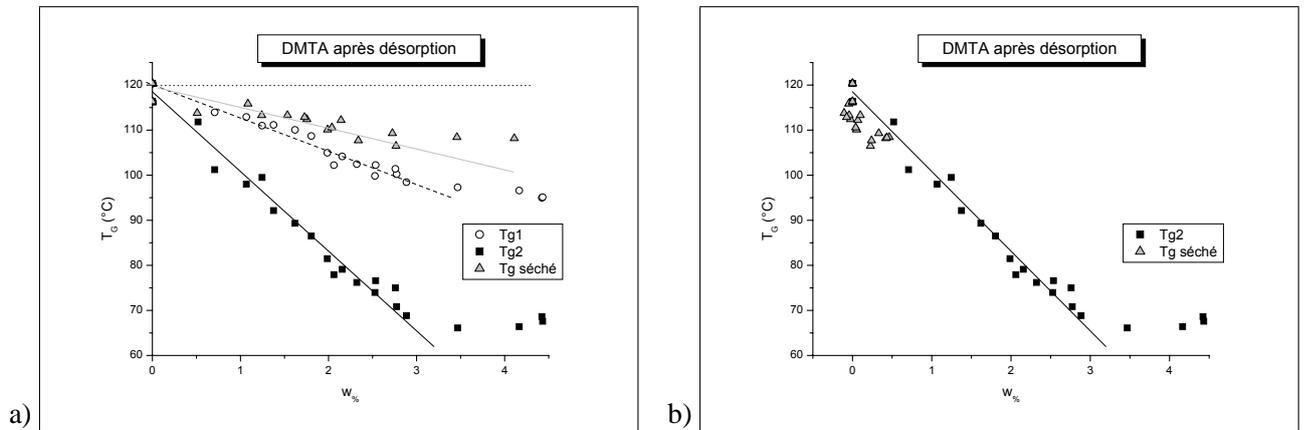


FIG. V.48 – Évolution de la  $T_G$  des échantillons séchés

En représentant à présent l'évolution de la  $T_G$  du matériau séché en fonction de la masse d'eau résiduelle après séchage (FIG. V.48 [b]), il est possible de voir que l'évolution du pic de  $\tan(\delta)$  du matériau séché est bien proportionnelle à cette fraction d'eau résiduelle encore présente dans le matériau au moment où il est testé.

V.4.3.2 Module

Les modules d'Young ou de cisaillement diffèrent eux aussi après séchage des modules obtenus sur matériaux sains. Les graphiques de la figure V.49 montre cette évolution avec le choix d'une échelle logarithmique en ordonnée. Après séchage, les courbes du module de l'échantillon se trouvent dans une position intermédiaire entre celles des échantillons sains et vieillis.

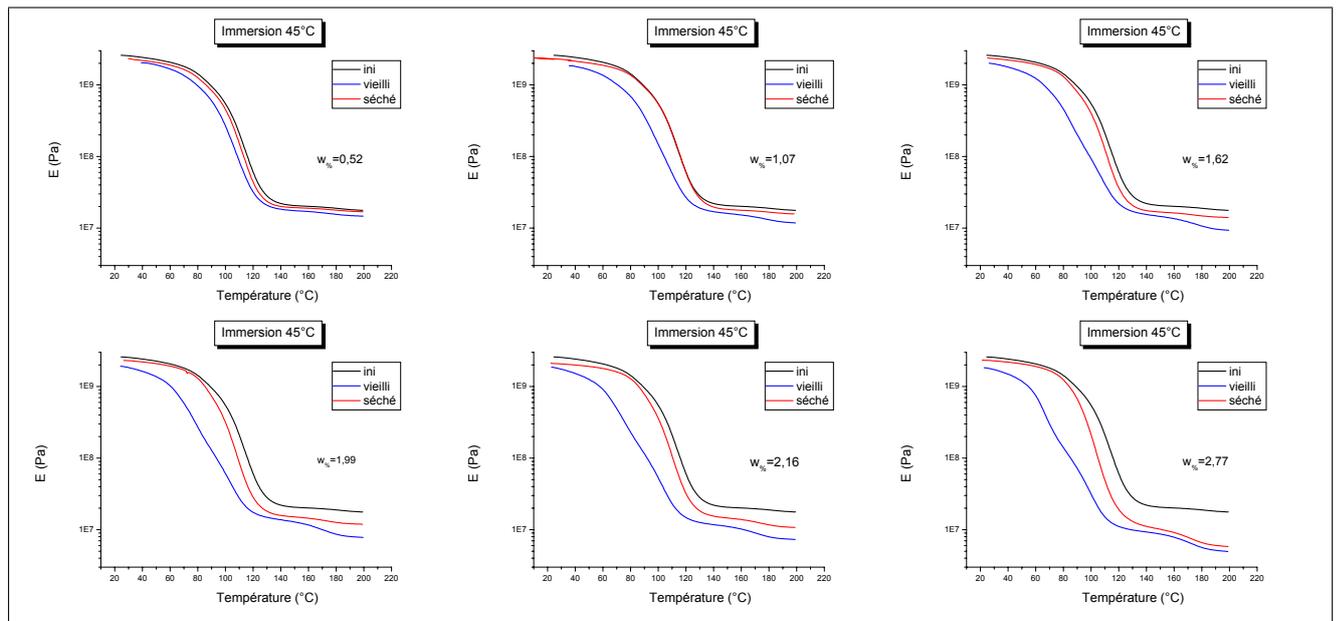


FIG. V.49 – Évolution du module d'Young après séchage en fonction du vieillissement

En dessous de la  $T_G$ , les différences entre les modules sains et séchés sont assez faibles (FIG. V.50). Le maté-

riau recouvre pratiquement ses propriétés mécaniques initiales. Ainsi, dans la gamme de température à laquelle l'adhésif sera utilisé pour son application industrielle (entre  $-25$  et  $60^{\circ}\text{C}$ ), les propriétés mécaniques ne sont pratiquement pas affectées. Le vieillissement peut être considéré comme réversible. Mais au-delà de la transition vitreuse, ce n'est plus le cas et les écarts deviennent significatifs. Pour les échantillons pratiquement saturés ( $w_{\%} = 2.77$  sur la figure V.49), le comportement du matériau séché est comparable à celui du matériau vieilli.

D'après les remarques effectuées sur le séchage partiel que subit l'échantillon au cours de l'analyse DMTA (FIG. V.35), il est assez logique de retrouver ces phénomènes au dessus de la  $T_G$ . A  $160^{\circ}\text{C}$ , les mesures effectuées sur le matériau dit "vieilli" sont en fait très proches de celles effectuées sur le matériau séché.

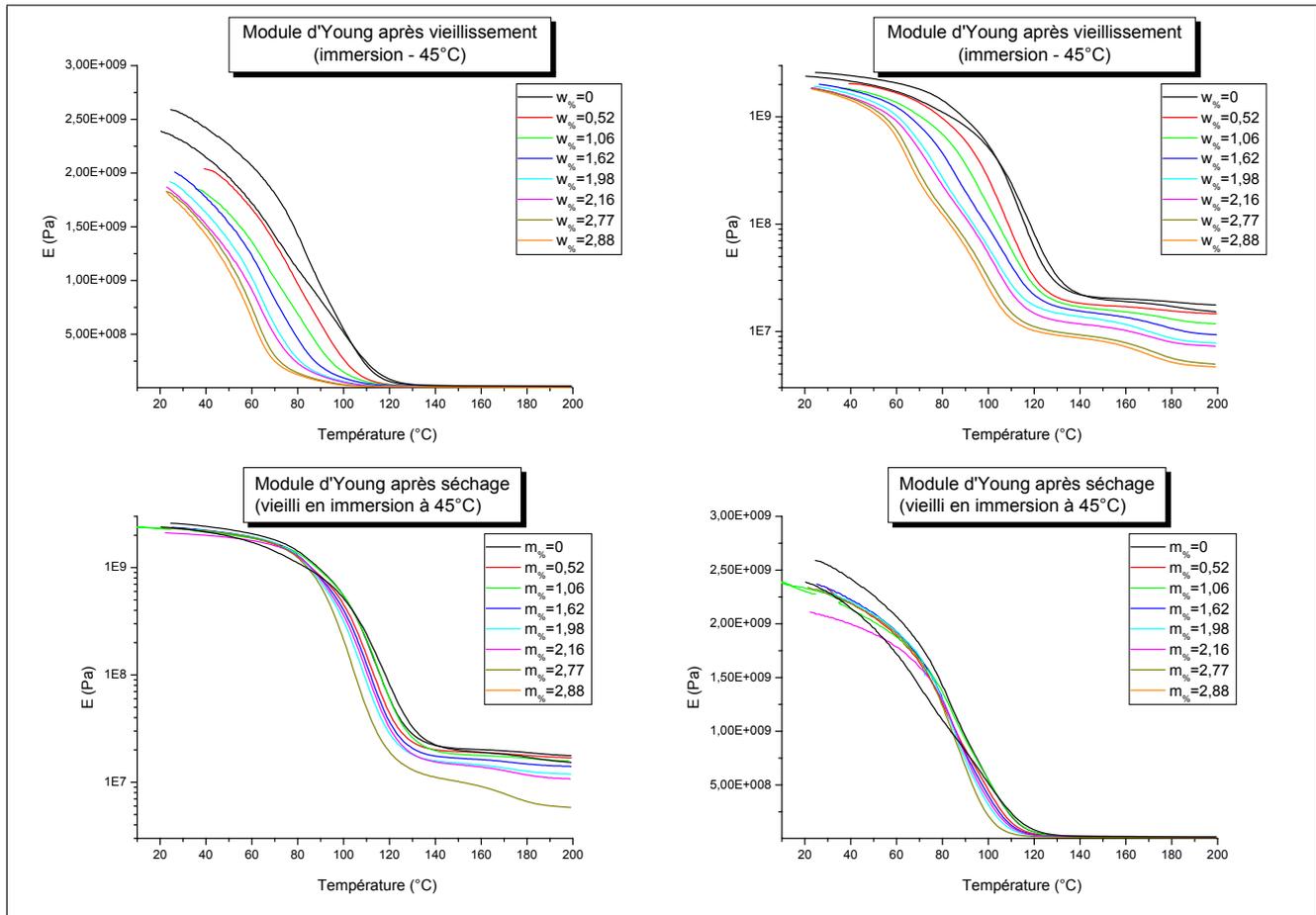
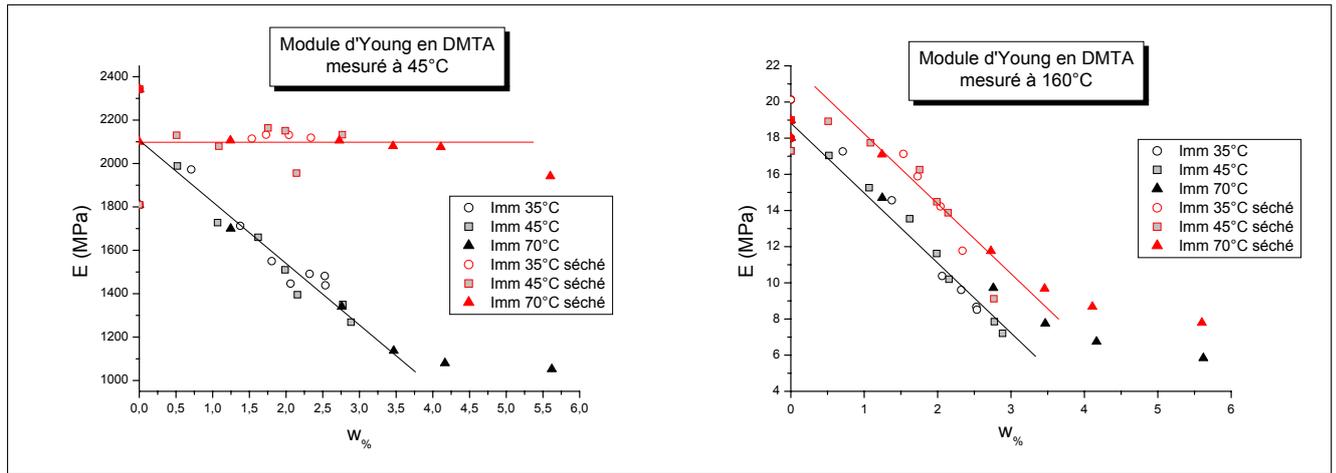


FIG. V.50 – Évolution du module d'Young après désorption (vieillissement à  $45^{\circ}\text{C}$  en immersion)

De la même manière que pour les échantillons vieillis, il est possible de tracer l'évolution des modules d'Young (ou de cisaillement) en fonction du vieillissement à une température donnée (FIG. V.51). Les mesures  $45^{\circ}\text{C}$ , en dessous de la  $T_G$  du matériau, confirment bien que la désorption peut être considérée comme réversible. Le module de l'échantillon séché revient quasiment au niveau du module du matériau sain. Au-delà de la transition, ce n'est plus le cas. L'évolution du module mesuré à  $160^{\circ}\text{C}$  est comparable à celle du matériau vieilli. Les valeurs sont simplement translatées de 2 ou 3 MPa.

Après désorption, au-delà de la transition vitreuse, les valeurs des modules sur le plateau caoutchoutique diminuent donc d'autant plus que le vieillissement a été important. Comme la valeur du module sur le plateau caoutchoutique est directement liée à la masse entre nœuds de réticulations  $M_c$  (EQU. III.10), il est possible de déterminer comment cette masse évolue avec la pénétration de l'eau. Cependant, il faut tenir compte de la présence des charges minérales dans la formulation de l'adhésif  $\beta$  qui ne participent pas aux réactions d'hydrolyse.



**FIG. V.51** – Évolution du module d'Young en fonction de la quantité d'eau absorbée, avant et après séchage, mesurée à 45 et 160°C

Le module de la colle chargée est le module "composite" d'un mélange d'adhésif (M) avec une fraction  $\nu_F$  de charges minérales (F). L'écriture en série de ce module se met sous la forme suivante<sup>13</sup> :

$$E_{tot} = \frac{E_M E_F}{\nu_F^{1/3} E_M + (1 - \nu_F^{1/3}) E_F} \quad (\text{V.13})$$

Les mesures expérimentales effectuées sur les échantillons de colle  $\beta$  et  $\beta_{NC}$  ont permis de déterminer les masses volumiques respectives des adhésifs (EQU. III.12). Connaissant la fraction massique de charges dans la formulation  $\beta$ , il est ainsi possible de remonter à la masse volumique des charges  $\rho_F$  considérées comme égales, et à la fraction volumique de charges  $\nu_F$  (EQU. V.14). Ces données sont en accord avec les recherches bibliographiques effectuées<sup>14</sup> qui donnent une masse volumique pour ce type de charges comprise entre 2, 4 et 2, 8  $g/cm^3$ .

$$\begin{cases} \rho_{charges} = \rho_F = 2,45 \text{ g/cm}^3 \\ \nu_F = 12,5\% \end{cases} \quad (\text{V.14})$$

Le module des charges est très supérieur à celui de la matrice. L'équation V.13 se simplifie donc et se met sous la forme :

$$E_M = \frac{(1 - \nu_F^{1/3}) E_{tot} E_F}{E_F - \nu_F^{1/3} E_{tot}} \approx (1 - \nu_F^{1/3}) E_{tot} \quad (\text{V.15})$$

Dès lors, l'équation III.10 peut se récrire sous la forme suivante :

$$M_c \approx \frac{3\rho RT}{(1 - \nu_F^{1/3}) E_{tot}} \quad (\text{V.16})$$

Il est alors possible de tracer l'évolution de la masse en nœuds de réticulation en fonction du vieillissement subi par les échantillons (FIG. V.52). Entre les échantillons sains et les échantillons ayant été saturés ( $w\% \approx 3$ ), la valeur de la masse entre nœuds de réticulation peut doubler. La méthode de calcul employée peut être critiquable,

<sup>13</sup>[DE'NÈVE et SHANAHAN, 1995]

<sup>14</sup>[NAUDIN et CLOZZA, 1987], [WATERMAN et ASHBY, 1991]

puisque un modèle simple de loi des mélanges pour décrire le module "composite" de l'adhésif chargé est très simplificateur. Ainsi, ce calcul ne permet pas d'accéder à la proportion de mailles coupées. Il n'en reste pas moins que l'objectif qui était de montrer l'augmentation importante de  $M_c$  est atteint. Les chaînes sont coupées par la présence des molécules d'eau.

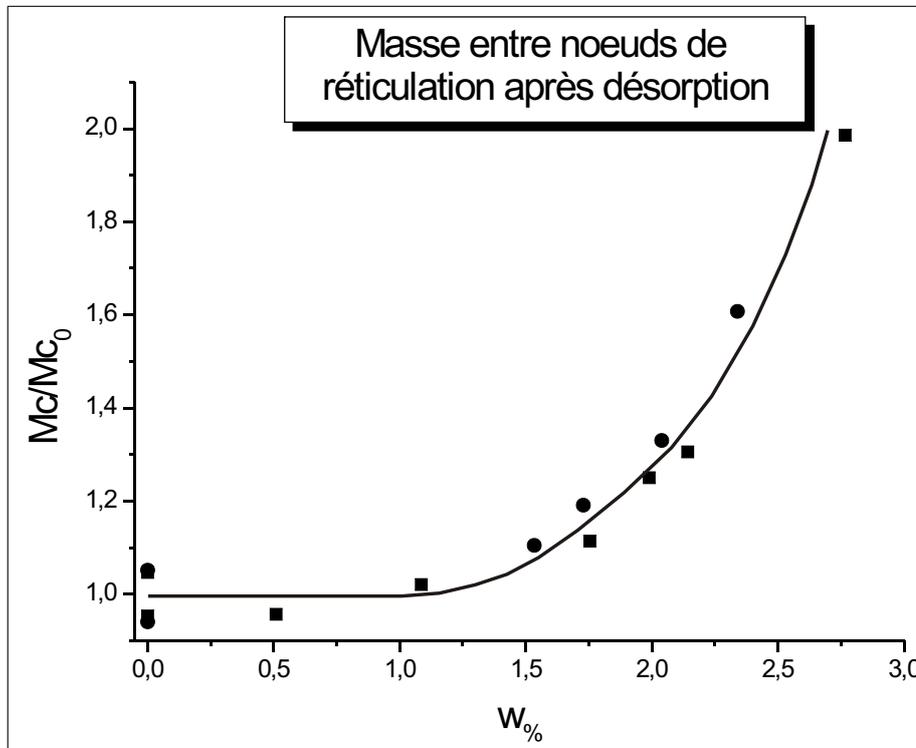


FIG. V.52 – Évolution de la masse entre nœuds de réticulation,  $M_c$ , comparée à la masse initiale  $M_{c_0}$

## V.5 Couplage diffusion / mécanique

Les études de vieillissement réalisées dans ce chapitre ont toutes considéré des échantillons qui ne subissaient aucun effort extérieur. Or, l'assemblage peut être soumis à des sollicitations au cours de son fonctionnement, tout en subissant les agressions climatiques extérieures. Il est donc intéressant de savoir comment ces contraintes appliquées peuvent modifier, ou pas, la diffusion d'eau dans le polymère.

### V.5.1 Crazing ou craquelures

La traction sur une éprouvette haltère cause un phénomène de micro-fissurations de celle-ci (FIG. III.11 [b], page 63). Les vides créés sont susceptibles d'accueillir des molécules d'eau supplémentaires.

Les éprouvettes haltères testées à rupture ont été découpées, tout près de la zone où s'est produite la rupture. Les échantillons de  $13 \times 6 \times 2,5 \text{ mm}^3$  ont été placés à vieillir en immersion à  $45^\circ\text{C}$  avec des échantillons de référence découpés dans des éprouvettes non testées (FIG. V.53). Les résultats des pesées successives sont assez comparables. Les pentes à l'origine sont identiques et seule la masse à saturation diffère légèrement (environ 8% d'écart).

L'interaction entre les molécules d'eau et le polymère est donc bien l'initiateur du mécanisme de diffusion<sup>15</sup>. Les vides ne se remplissent que dans un deuxième temps. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus dans

<sup>15</sup>[POPINEAU et al., 2005]

les milieux poreux, où la diffusion est plus rapide dans les petits capillaires que dans les gros, d'après la loi de Fourier.

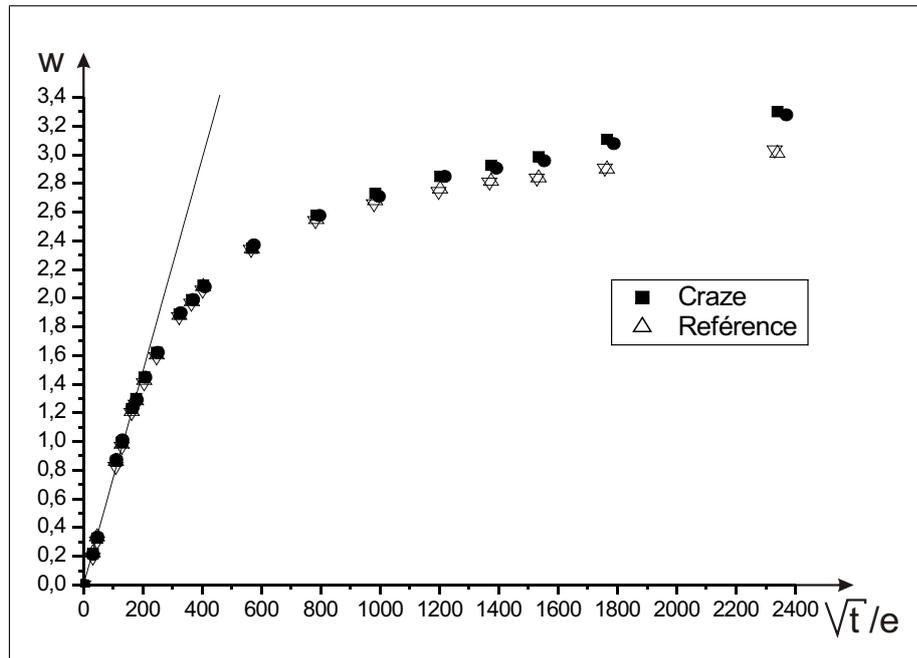


FIG. V.53 – Influence du crazing sur les courbes de gravimétrie

## V.5.2 Vieillesse sous contrainte

L'expérience décrite ci-dessus permet de mesurer les conséquences d'un endommagement sur la pénétration d'eau. De manière similaire, les essais sur éprouvettes haltères vieilles avaient permis de mesurer les conséquences du vieillissement sur l'endommagement. Dans les deux cas, l'influence de l'un de ces phénomènes sur l'autre s'était avérée relativement faible. Mais ces différentes expériences ne traitent pas du couplage possible entre les deux phénomènes, qui peut accélérer ces phénomènes et conduire à une détérioration beaucoup plus rapide que prévue<sup>16</sup>.

Un premier montage a été utilisé afin de mesurer l'évolution de la courbe de gravimétrie d'un échantillon soumis à un effort constant (FIG. V.54). Ce montage est constitué de deux supports fixes, reliés par trois tiges, le long desquelles peut se déplacer un troisième support. Les éprouvettes sont placées dans les mors situés sur le support mobile et le support fixe respectivement. Le support mobile est placé sur le rebord d'un récipient d'eau à 45°C. Une masse est posée sur le dernier support fixe ( $m = 5 \text{ kg}$ ). Une force constante  $m * g$  est donc appliquée en permanence à l'échantillon. Selon la section de l'échantillon choisi, la contrainte sera ainsi plus ou moins importante. Pour une éprouvette haltère ( $S = 5 \text{ mm}^2$ ), la contrainte est de 10 MPa, alors que pour les plaques utilisées en gravimétrie ( $S = 10 \text{ mm}^2$ ), la contrainte est de 5 MPa.

Les échantillons sont mis ainsi à vieillir et les courbes de gravimétrie sont relevées (FIG. V.55). L'évolution de  $w(t)$  est donnée en fonction de  $\sqrt{t}/(\phi e)$  de manière à pouvoir comparer les essais réalisés sur des géométries différentes. Les mesures effectuées sur les plaques (5 MPa) et les éprouvettes haltères (10 MPa) sont superposées. Elles sont aussi superposables aux courbes de référence jusqu'à  $w(t) \approx 2$ . Puis, la masse augmente de manière linéaire en fonction de  $\sqrt{t}$ . L'application d'une force constante sur l'échantillon provoque un fluage

<sup>16</sup>[LAFARIE-FRENOT et al., 2006]

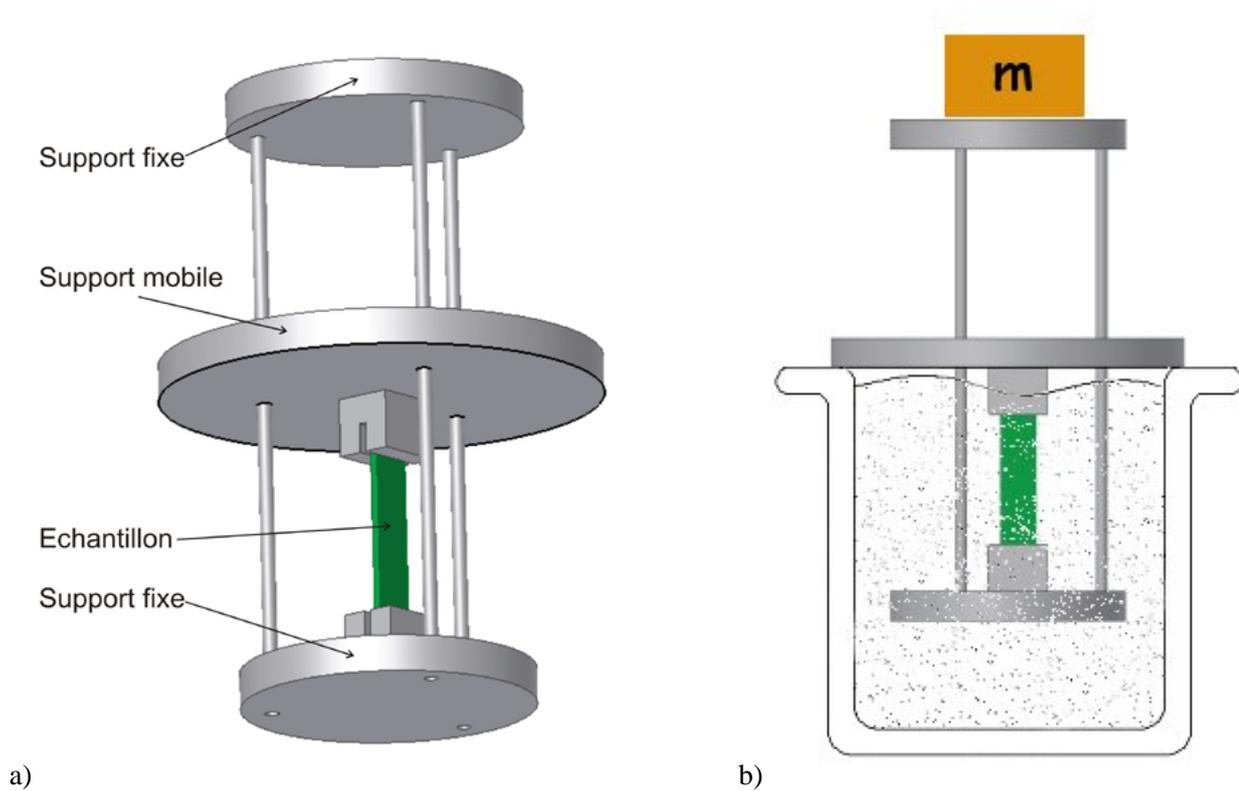


FIG. V.54 – Montage utilisé pour le vieillissement sous contraintes

de l'éprouvette. L'éprouvette s'allonge dans le sens de l'effort appliqué, dans le sens de la longueur ici, alors que l'épaisseur et la largeur diminuent (effet de striction). Les échantillons ayant subi les vieillissements sous contrainte finissent par se micro-fissurer et rompre pour des valeurs de  $w(t)$  inférieures à 3,5 %.

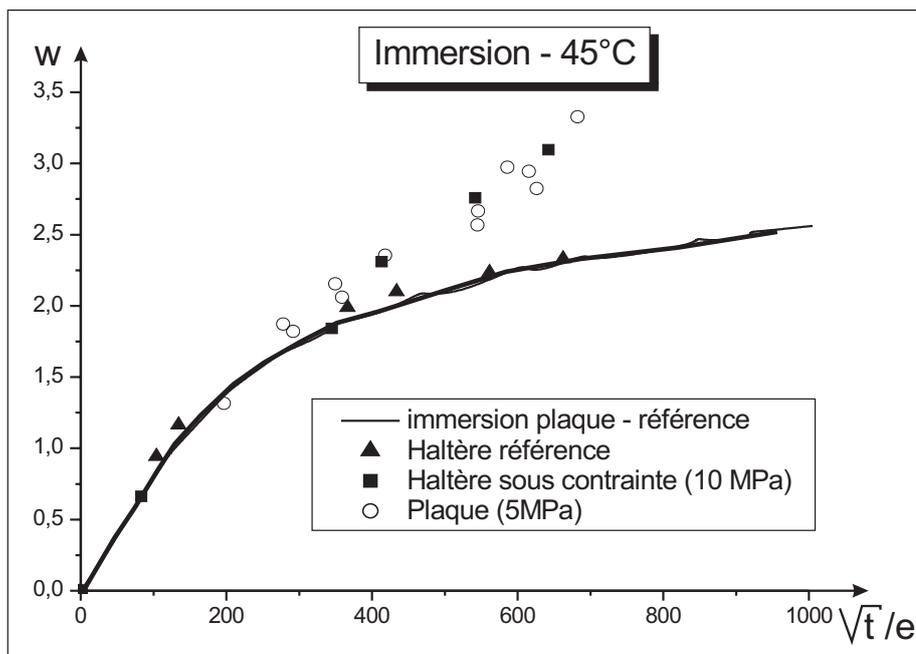


FIG. V.55 – Courbes de gravimétrie pour les échantillons sous contraintes

La première partie de la courbe (FIG. V.55) est identique pour les échantillons soumis à une contrainte et pour les échantillons de référence. La diffusion initiale est donc indépendante de la sollicitation extérieure. Cela correspond à la partie linéaire de la courbe de diffusion, celle de la phase liée aux sites polaires du polymère. Les courbes obtenues sont ainsi superposées jusqu'à  $w(t) \approx 2\%$ , ce qui correspond justement à la "saturation" de la phase liée.

À ce seuil d'environ 2% d'eau dans le polymère, la chute de propriétés mécaniques est d'environ 30%. Les efforts appliqués restent inférieurs au seuil d'élasticité du matériau sain (FIG. III.12), mais ils se rapprochent de celui des matériaux vieillis. Cela entraîne une microfissuration du matériau après vieillissement.

La seconde partie de la courbe est pratiquement linéaire jusqu'à 3,5%. Cette valeur est supérieure à la valeur de  $w_\infty$  mesurée pour ces conditions de vieillissement. Cet écart indique qu'une partie de l'eau qui a pénétré dans le matériau a une origine différente de celle due aux modèles de diffusion présentés précédemment. La seule présence des microfissures ne suffit pas à accélérer la cinétique (FIG. V.53), même si la valeur de  $w_\infty$  peut être légèrement augmentée. Dans le cas présent, ces microfissures sont soumises à un effort extérieur et leur taille va pouvoir augmenter, d'autant plus qu'au fur et à mesure que l'eau va diffuser, les propriétés mécaniques du matériau vont être amoindries. La cinétique de diffusion qui en découle s'en trouve accélérée.

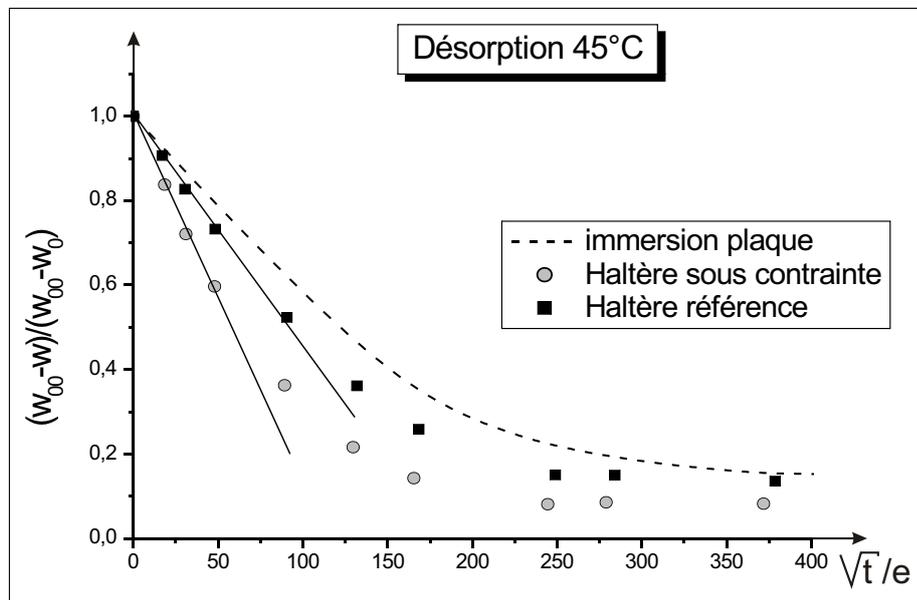


FIG. V.56 – Courbes de désorption obtenues pour les échantillons vieillis sous contraintes

Les éprouvettes testées au préalable sont alors séchées dans des étuves à 45°C. Les courbes gravimétriques de désorption sont enregistrées et représentent l'évolution de  $(w_\infty - w(t)) / (w_\infty - w_0)$  en fonction de  $\sqrt{t}/e$  (FIG. V.56). Les écarts obtenus entre les courbes de désorption des éprouvettes haltères référence et les plaques sont dues à une désorption 2D dans le cas des éprouvettes haltères.

Dans le cas des éprouvettes vieillis sous contrainte, la désorption est plus rapide que celle observée pour les éprouvettes de référence. L'eau présente dans les microfissures peut diffuser rapidement vers l'extérieur et s'ajoute donc à l'eau diffusant dans la matrice.

## V.6 Bilan

L'étude du vieillissement hygrothermique sur les adhésifs massiques a mis en évidence une cinétique de diffusion de type Langmuir, c'est-à-dire à deux phases. La première phase est caractérisée par des molécules d'eau

qui diffusent dans le polymère en se liant aux sites polaires de celui-ci, alors que la seconde phase est constituée de molécules d'eau qui n'ont pas d'interactions directes avec la matrice.

Ce type de diffusion peut être modélisé à l'aide de quatre coefficients :  $D$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $w_\infty$ . Les trois premiers dépendent de la température selon une loi de type Arrhénius. Le dernier varie linéairement en fonction de la température et de l'humidité. Il est alors possible de décrire la diffusion dans l'adhésif quelles que soient les conditions de vieillissement appliquées au matériau.

Le vieillissement se traduit mécaniquement par une baisse des propriétés mécaniques et de la transition vitreuse. Ces chutes sont en fait proportionnelles à la quantité d'eau présente dans le matériau.

La désorption suit une loi de Fick, mais elle n'est pas entièrement réversible. Cependant, en dessous de la température de transition vitreuse, les propriétés mécaniques sont pratiquement entièrement recouvrées.

Il est donc possible de prévoir a priori, compte tenu des conditions de vieillissement d'un adhésif massique, les évolutions des propriétés mécaniques de celui-ci.

---

## Chapitre VI

# Vieillessement des assemblages collés

---

### Sommaire

---

<b>VI.1</b>	<b>Gravimétrie</b> . . . . .	<b>172</b>
<b>VI.2</b>	<b>Essais mécaniques</b> . . . . .	<b>173</b>
VI.2.1	Propriétés mécaniques locales . . . . .	173
VI.2.1.1	Écriture du modèle . . . . .	173
VI.2.1.2	Méthodologie . . . . .	174
VI.2.2	Essais de Torsion . . . . .	175
VI.2.2.1	Propriétés mécaniques . . . . .	175
VI.2.2.2	Évolution des faciès de rupture . . . . .	176
VI.2.2.3	Évolution de la zone de rupture adhésive . . . . .	178
VI.2.3	Essais Arcan . . . . .	179
VI.2.3.1	Essais de cisaillement . . . . .	179
VI.2.3.2	Modèle de Fick . . . . .	181
VI.2.3.3	Évolution des faciès de rupture . . . . .	182
VI.2.4	Essais de cisaillement simple . . . . .	182
<b>VI.3</b>	<b>Analyse microstructurale</b> . . . . .	<b>183</b>
VI.3.1	Effet de l'eau sur la microstructure . . . . .	183
VI.3.1.1	Observation MEB . . . . .	183
VI.3.1.2	Calcul thermodynamique . . . . .	185
VI.3.2	Essais in situ au MEB . . . . .	186
VI.3.2.1	Substrats en aluminium . . . . .	186
VI.3.2.2	Substrats en acier . . . . .	187
VI.3.2.3	Bilan . . . . .	187
<b>VI.4</b>	<b>Réversibilité</b> . . . . .	<b>188</b>
VI.4.1	Bilan des essais mécaniques . . . . .	188
VI.4.2	Faciès de rupture . . . . .	188
<b>VI.5</b>	<b>Bilan</b> . . . . .	<b>189</b>

---

Les résultats obtenus sur les échantillons massiques ont permis de déterminer les lois de diffusion dans le polymère, ainsi que l'impact de cette diffusion sur les propriétés mécaniques de l'adhésif. Ces résultats vont pouvoir à présent être utilisés dans une certaine mesure pour les assemblages collés. En effet, la diffusion et ses effets dans les zones d'interphase ne sont pas connus<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>[SUNG, 1990]

## VI.1 Gravimétrie

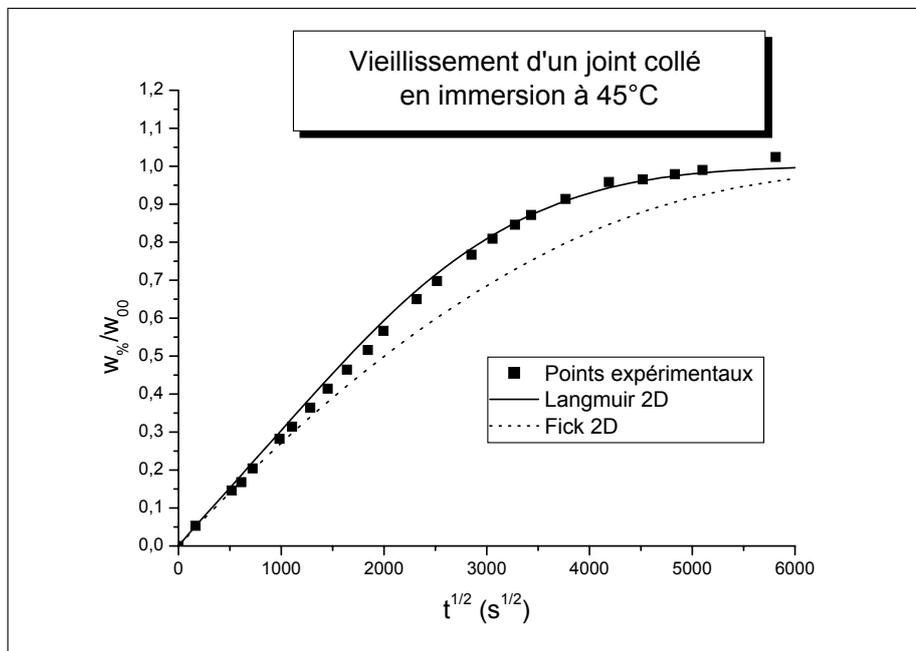
Des essais gravimétriques ont pu être réalisés sur les assemblages "allégés" (FIG. IV.26 page 123). Ils avaient pour objectif de déterminer si la diffusion dans un assemblage serait très différente de la diffusion dans le polymère seul.

L'échantillon élaboré a été vieilli en immersion à 45°C. En parallèle, des feuilles d'aluminium de dimensions égales à celles de l'assemblage ont elles aussi été vieilles et pesées régulièrement. La feuille d'aluminium s'oxyde avec le vieillissement, son aspect miroir disparaît en même temps qu'une pellicule blanche se développe à sa surface.

La masse initiale de colle est donnée par la masse initiale de l'assemblage,  $m_0$ , à laquelle est retranchée deux fois la masse de la feuille d'aluminium non vieilli,  $m_{alu}^0$ . La masse de colle vieilli est obtenue en retranchant  $2 * m_{alu}^0$  à la masse de l'assemblage à l'instant  $t$ ,  $m(t)$ . Pour tenir compte de l'oxydation des surfaces extérieures des feuilles d'aluminium, il faut aussi retrancher à  $m(t)$  la variation de masse de la feuille d'aluminium mis à vieillir en parallèle,  $m_{alu}(t) - m_{alu}^0$ .

L'écriture du paramètre qui permet de suivre et de tracer la courbe de gravimétrie,  $w_{JC}$ , s'écrit donc comme la variation de la masse de colle (EQU. VI.1). Cette équation suppose que les deux faces intérieures des feuilles d'aluminium, celles en contact avec le polymère, ne s'oxydent pas avec le vieillissement.

$$\begin{aligned}
 w_{JC}(t) &= \left( \frac{m(t) - 2 * m_{alu}^0 - (m_{alu}(t) - m_{alu}^0)}{m_0 - 2 * m_{alu}^0} - 1 \right) * 100 \\
 &= \left( \frac{m(t) - m_{alu}^0 - m_{alu}(t)}{m_0 - 2 * m_{alu}^0} - 1 \right) * 100
 \end{aligned}
 \tag{VI.1}$$



**FIG. VI.1** – Courbe de gravimétrie obtenue pour un assemblage "allégé" (FIG. IV.26)

La représentation de  $w_{JC}$  en fonction de  $\sqrt{t}$  est comparée avec les modèles de Fick et de Langmuir à deux dimensions (FIG. VI.1), pour lesquels les paramètres déterminés sur les échantillons massiques sont utilisés.

Ces deux modèles et les courbes qui en découlent supposent donc que la diffusion n'a lieu que dans le polymère. Le modèle de Fick n'est pas le plus adapté compte tenu des résultats obtenus, alors que la diffusion à deux phases de Carter et Kibler permet de parfaitement reproduire la courbe expérimentale.

Ces résultats confirment donc la pertinence du modèle de diffusion pour des géométries différentes. Ils confirment que les mesures gravimétriques sur des assemblages sont réalisables, mais surtout que la diffusion ne concerne que le polymère puisque les points expérimentaux sont bien confondus avec les modèles qui supposent une absence de diffusion aux interfaces ou dans l'interphase.

À partir de ces résultats, il est donc envisageable de supposer que les modèles de diffusion déterminés sur les éprouvettes massiques sont transposables aux assemblages. Les résultats obtenus au chapitre IV vont donc pouvoir être réutilisés.

## VI.2 Essais mécaniques

Les essais mécaniques choisis sont tout naturellement les mêmes que ceux qui avaient servi à caractériser la structure à l'état initial, à savoir principalement les essais ARCAN, en cisaillement ainsi que les essais de torsion sur les cylindres. Les épaisseurs de colle sont alors de l'ordre de  $300 \mu m$  pour toutes les éprouvettes.

Seul le vieillissement à  $45^\circ C$  en immersion a été étudié. C'est une des conditions pour laquelle le vieillissement est le plus rapide, sans conduire a priori à des phénomènes d'hydrolyse, et l'humidité est parfaitement contrôlée. Les pesées étant malheureusement impossibles, les courbes de gravimétrie sont inaccessibles.

Les éprouvettes qui ont été testées n'étaient pas des assemblages mixtes. Les substrats étaient donc soit en aluminium, soit en acier. Il a ainsi été possible de mesurer les différences de comportement vis-à-vis de l'humidité entre les deux types de métaux.

Pour chacun des essais, les modules et les contraintes à rupture ont été mesurés après un certains temps de vieillissement et comparés aux valeurs de référence présentées au chapitre III. Les évolutions des propriétés mécaniques sont alors représentées en fonction de  $\sqrt{t}$ . Les faciès de rupture ont eux aussi été analysés.

### VI.2.1 Propriétés mécaniques locales

Pour rappel, les essais menés sur les échantillons massiques après vieillissement ont clairement montré une évolution linéaire des différentes propriétés mécaniques macroscopiques (modules, contrainte à rupture, température de transition vitreuse, ...) en fonction de la quantité d'eau absorbée,  $w\%$ . Les propriétés macroscopiques évoluent donc linéairement avec le pourcentage d'eau présent dans le polymère.

#### VI.2.1.1 Écriture du modèle

Pour l'écriture d'un modèle propre, il est nécessaire de raisonner en considérant les propriétés microscopiques, locales du matériau. En faisant une analogie avec les résultats décrits ci-dessus, un choix de proportionnalité entre les propriétés locales et la concentration en eau en un point donné a été fait (FIG. VI.2).

En posant  $P$ , l'une des propriétés mécaniques, la propriétés locale  $\delta P$  en un point M de l'adhésif est donc donnée par (EQU. VI.2) :

$$\delta P(M, t) = (P_0 - P_\infty) \left( 1 - \frac{C(M, t)}{C_\infty} \right) + P_\infty \quad (\text{VI.2})$$

avec  $P_0$  la propriété initiale à  $t = 0$  (déterminée sur l'adhésif non vieilli),  $P_\infty$  la propriété obtenue pour des temps qui tendent vers l'infini (déterminée sur l'adhésif saturé).  $C_\infty$  est une constante dont la valeur est indépendante des conditions climatiques : elle vaut environ 3%, comme vu précédemment.

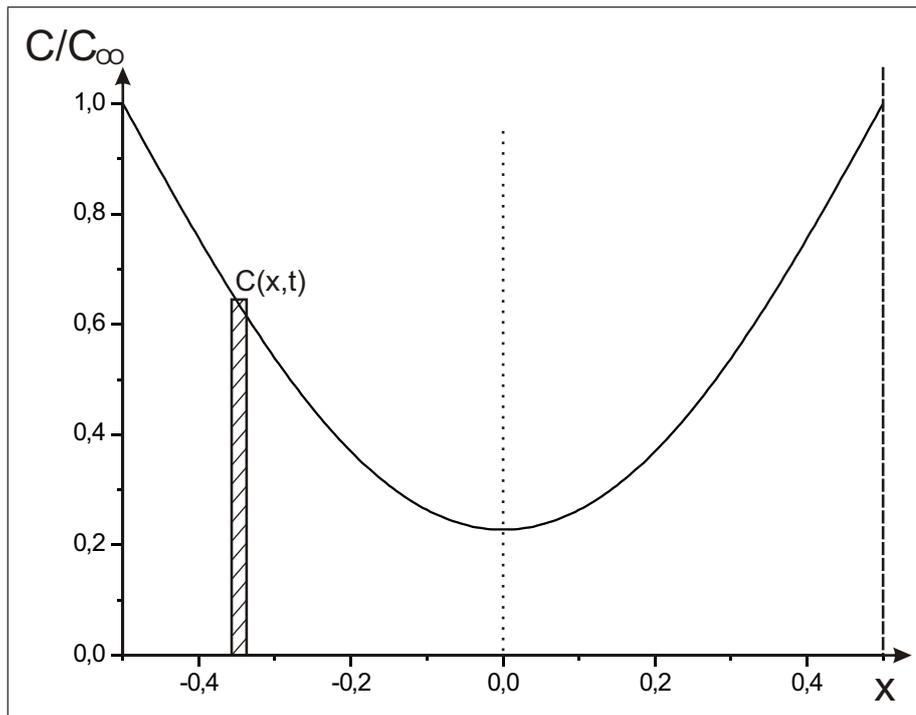


FIG. VI.2 – Profil de concentration pour un vieillissement et un temps donné

En intégrant l'équation VI.2 sur tout le volume du joint de colle, il est alors possible de remonter à la valeur de la propriété macroscopique  $P$  :

$$\begin{aligned}
 P(M, t) &= \frac{1}{V} \iiint_V \left[ (P_0 - P_\infty) \left( 1 - \frac{C(M, t)}{C_\infty} \right) + P_\infty \right] dV \\
 &= (P_0 - P_\infty) \left( 1 - \frac{1}{V} \iiint_V \left[ \frac{C(M, t)}{C_\infty} \right] dV \right) + P_\infty
 \end{aligned}
 \tag{VI.3}$$

Dans le cas d'une plaque (1D ou 3D), ou des éprouvettes ARCAN (2D), cette intégration conduit à une proportionnalité directe entre la propriété  $P$  et la masse globale en eau,  $w\%$ . Mais ce n'est par contre pas le cas dans avec une géométrie radiale.

### VI.2.1.2 Méthodologie

Ce modèle très simple, qui fonctionne parfaitement dans les cas des éprouvettes massives, va être transposé aux assemblages. Il suppose que la diffusion dans le joint est uniforme dans le polymère et que les effets des interfaces sont négligeables. C'est une hypothèse forte que les résultats des essais de gravimétrie réalisés sur les assemblages allégés présentés ci-dessus tendent à confirmer (FIG. VI.1).

Les paramètres de la loi de diffusion déterminés sur les échantillons massives vont être utilisés pour déterminer la concentration locale en tout point de l'échantillon. L'intégration de cette concentration sur le volume du joint va donc permettre de tracer la courbe donnant l'évolution de  $P(t)$ . Le paramètre  $P_0$  étant fixé par les essais réalisés sur les éprouvettes non vieilles, la courbe de  $P(t)$  pourra être ajustée uniquement à l'aide du paramètre  $P_\infty$ . Si toutefois, il s'avérait impossible, en jouant sur la valeur de  $P_\infty$  de reproduire l'allure des courbes expérimentales, il faudrait alors revoir l'hypothèse ci-dessus, et prendre en compte une diffusion dans l'interface différente de celle dans la masse.



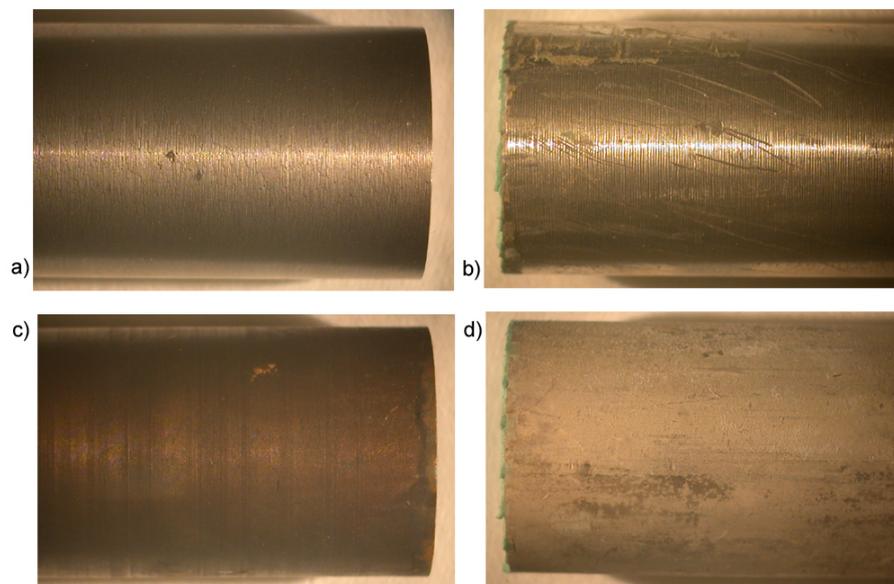
**FIG. VI.3** – Hypothèse du modèle : la diffusion dans l'interphase ne diffère pas de celle dans le cœur du joint

## VI.2.2 Essais de Torsion

Les joints réalisés entre deux cylindres ont une géométrie radiale. L'écriture des lois de diffusion ne peut donc pas se mettre sous une forme simplifiée. Il faut utiliser les formes complètes qui font appel aux fonctions de Bessel.

### VI.2.2.1 Propriétés mécaniques

Les éprouvettes, aluminium/aluminium ou acier/acier, sont placées en immersion dans des bacs séparés. Elles sont retirées régulièrement et testées dans les mêmes conditions que les éprouvettes non vieilles. Quand elles sont retirés des bains, il apparaît très clairement que les substrats métalliques se sont oxydés (FIG. VI.4).



**FIG. VI.4** – Visualisation de l'oxydation des substrats avant [a,b] et après vieillissement [c,d] : acier [a,c] et aluminium [b,d]

Les acquisitions permettent de représenter l'évolution du module de cisaillement et de la contrainte maximale supportée par l'assemblage en fonction de la racine du temps de vieillissement. Les résultats sont rassemblés sur la figure VI.5. Les dispersions sont assez importantes, mais les tendances se détachent clairement. La diffusion de l'eau dans le polymère provoque une chute, que ce soit pour le module de torsion [a] ou pour la contrainte à rupture [b]. La dispersion obtenue sur les mesures de module est due d'une part à l'erreur plus grande sur la mesure, mais aussi aux variations d'épaisseur entre les joints.

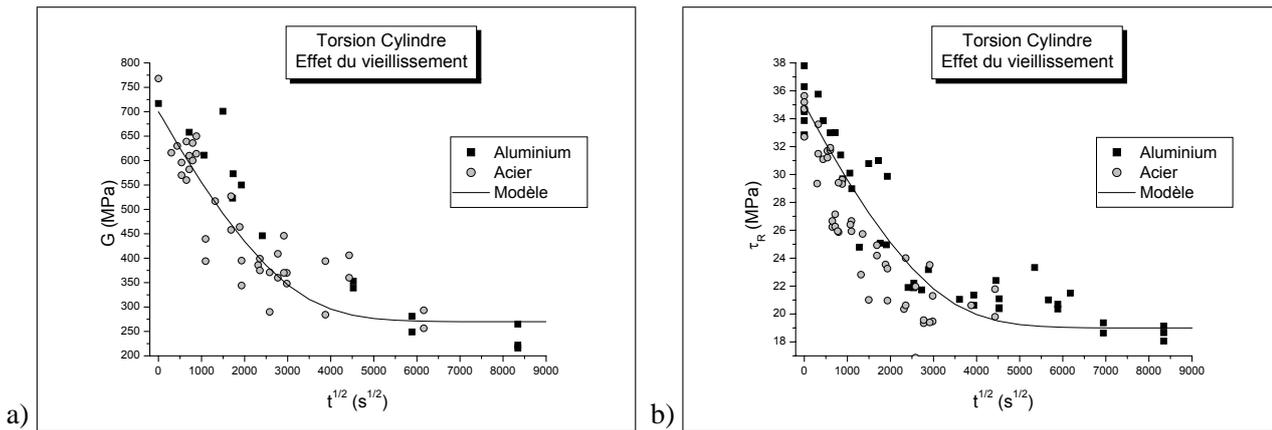


FIG. VI.5 – Évolution du module [a] et de la contrainte à rupture [b] mesurés en torsion sur cylindres vieillis

Les résultats obtenus avec les substrats en acier semblent peut-être très légèrement inférieurs à ceux obtenus avec les substrats en aluminium. Les courbes modèles qui sont tracées permettent de reproduire fidèlement les évolutions enregistrées expérimentalement. Les valeurs des paramètres  $P_0$  et  $P_\infty$  qui ont été choisies sont données dans le tableau VI.1.

Propriété	$P_0$ (MPa)	$P_\infty$ (MPa)	$\Delta P = (1 - P_\infty/P_0) * 100$ (%)
Module de cisaillement $G$	$700 \pm 50$	$270 \pm 30$	$60 \pm 7$
Contrainte à rupture $\tau_R$	$35 \pm 3$	$19 \pm 2$	$45 \pm 9$

TAB. VI.1 – Paramètres de la loi d'évolution des propriétés mécaniques en torsion

$\Delta P$  donne l'écart en pourcents entre les propriétés initiales et les propriétés à saturation. Les pertes de propriétés mécaniques à saturation sont assez importantes, elles sont proches de 50%. Il faut noter qu'elles sont très légèrement différentes entre les modules et les contraintes à la rupture. Ainsi la chute de contrainte à rupture n'est que de 45% alors qu'elle est proche de 60% pour le module de torsion.

### VI.2.2.2 Évolution des faciès de rupture

Après chaque essai, il est possible de visualiser le faciès de rupture. Celui-ci peut être comparé à celui de référence obtenu après rupture d'un assemblage non vieilli. L'objectif est de savoir comment ce faciès évolue après que l'eau a diffusé. La rupture purement cohésive obtenue avec l'adhésif  $\beta$  sur des assemblages non vieillis (FIG. III.19 [a,b]) signifie que la rupture est localisée dans l'adhésif.

Le vieillissement affaiblit non seulement le polymère mais aussi les interfaces. Ainsi, la zone de rupture peut être amenée à se déplacer du cœur du joint vers la surface métallique.

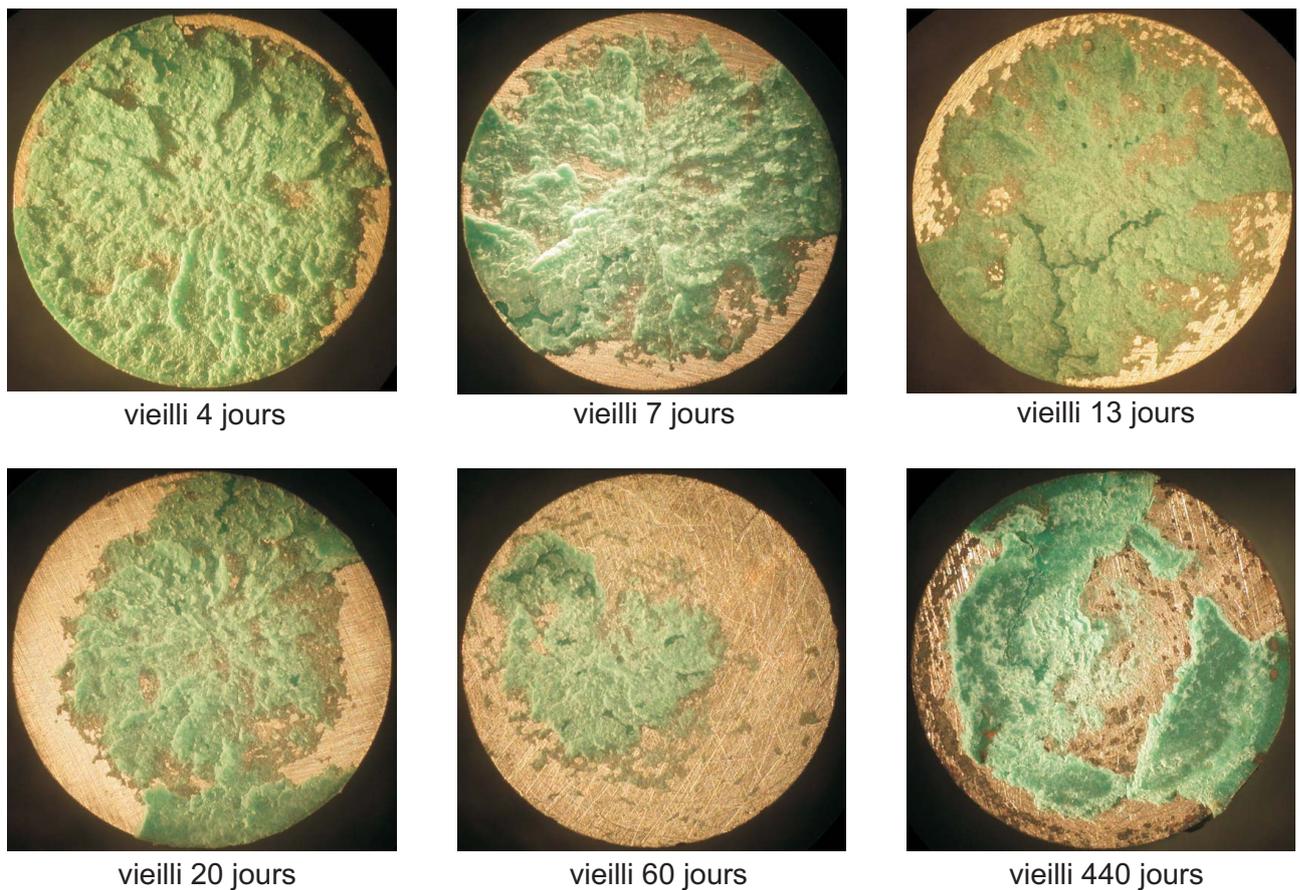
Pour les essais réalisés sur des éprouvettes en aluminium (FIG. VI.6), il semble que le faciès de rupture reste cohésif après différents temps de vieillissement. L'affaiblissement du joint est donc uniquement due à chute de propriétés du polymère.

Dans le cas de l'acier, les observations sont très différentes. Ainsi, dès les premiers temps de vieillissement, une couronne extérieure de rupture adhésive apparaît où le métal est à nu (FIG. VI.7). Cette zone croît avec la pénétration d'eau et pour les longs temps d'immersion, la rupture devient pratiquement essentiellement adhésive. Les clichés de la figure VI.7 ne montrent qu'un seul des deux faciès pour chaque condition de vieillissement. À la différence des essais réalisés sur l'adhésif  $\beta_{NC}$  (FIG. III.19 page 70), le faciès complémentaire n'est symétrique que sur la couronne extérieure. Au centre, il reste de la colle sur les deux parties du cylindre.



**FIG. VI.6** – Évolution des faciès de rupture après vieillissement pour des substrats en aluminium

Il faut noter que si le métal est à nu, il n'est en revanche pas du tout oxydé de la même façon que s'il avait été en contact direct avec de l'eau. Il n'a pas la couleur noire caractéristique qui avait été observée sur les éprouvettes tout juste sorties des bains d'immersion.



**FIG. VI.7** – Évolution des faciès de rupture après vieillissement pour des substrats en acier

L'apparition de ce type de rupture pose problème. Un tel faciès peut en effet être une conséquence de la rupture, comme cela avait été observé dans le cas des essais sur l'adhésif  $\beta_{NC}$ , mais il peut aussi signifier que les liaisons interfaciales entre le polymère et le métal ont été rompues par la diffusion d'eau. Dans ce cas, il est

vraisemblable que ces effets seront irréversibles.

### VI.2.2.3 Évolution de la zone de rupture adhésive

Une analyse d'image permet d'approximer pour toutes les éprouvettes testées la zone de rupture adhésive à une couronne circulaire, de taille  $r_e - r_i(t)$  (FIG. VI.8). La taille de cette couronne croît avec le temps. La quantité d'eau qui a diffusé dans cette zone est proportionnelle à la surface de cette zone<sup>2</sup>. Cela conduit à :

$$\begin{aligned} \frac{w(t)}{w_\infty} &= \frac{\pi r_e^2 e - \pi r_i^2(t) e}{\pi r_e^2 e} = \frac{r_e^2 - r_i^2(t)}{r_e^2} \\ &= \frac{1}{2r_e \alpha_0 \sqrt{D_a t}} \end{aligned} \quad (\text{VI.4})$$

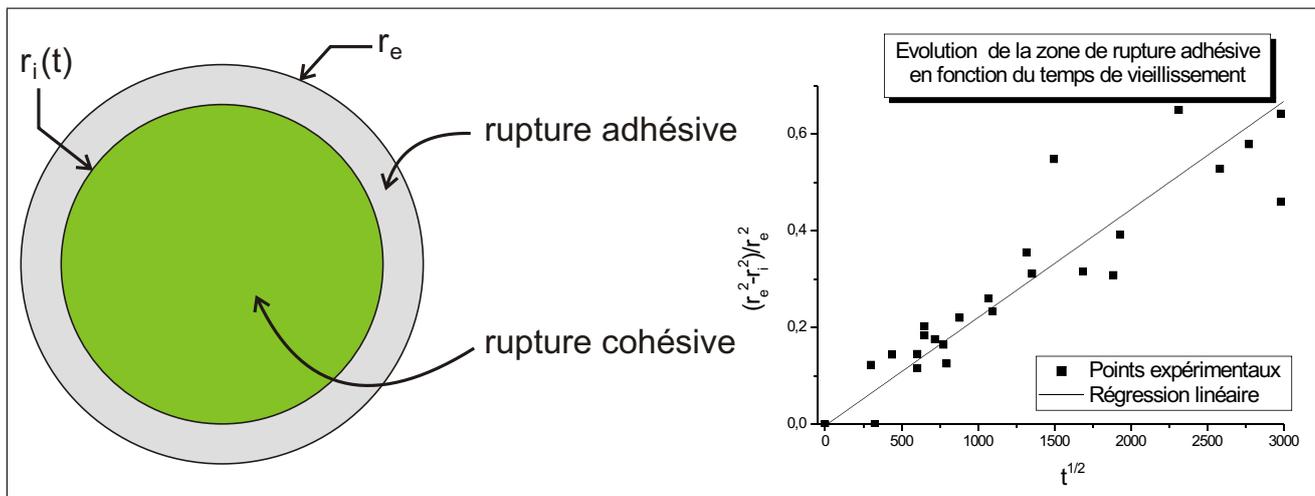


FIG. VI.8 – Évolution de la zone de rupture adhésive

Le graphique de la figure VI.8 donne justement l'évolution de  $(r_e^2 - r_i^2(t)) / r_e^2$ . Celle-ci est linéaire pour les temps courts. D'après la seconde partie de l'équation VI.6, qui est la partie linéaire d'une loi de Fick obtenue pour une géométrie radiale, il est ainsi possible de remonter à un coefficient de diffusion équivalent  $D_a$  :

$$D_a = (1,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s} \quad (\text{VI.5})$$

Il est possible de comparer ce coefficient avec celui obtenu pour les lois de diffusion dans l'adhésif, en multipliant le coefficient de diffusion de Langmuir  $D_L$  par  $\chi^2$  pour remonter à la valeur du coefficient si la diffusion était Fickienne :

$$D_F = D_L \chi^2 = (1,3 \pm 1) \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s} \quad (\text{VI.6})$$

La valeur du coefficient de diffusion  $D_a$  mesuré à partir de l'analyse de la zone adhésive est ainsi pratiquement du même ordre que celui mesuré sur la pénétration d'eau dans le polymère, ce qui semble signifier que la diffusion à l'interface se fait bien à la même vitesse que dans l'adhésif. Ce résultat est très différent de celui trouvé par Zanni-Deffarges et Shanahan ([ZANNI-DEFFARGES et SHANAHAN, 1995]), qui avaient ainsi mesuré un coefficient  $D_a$  près de 5 fois supérieur à celui mesuré dans l'adhésif.  $D_a$  est souvent assimilé à la diffusion dans l'interphase ou à l'interface. Les mesures effectuées ici confirment que la diffusion semble homogène dans le joint.

<sup>2</sup>[DE'NÈVE et SHANAHAN, 1992], [ZANNI-DEFFARGES et SHANAHAN, 1995]

En reprenant les lois de diffusion déterminées pour l'adhésif massique, il est possible de calculer à présent la concentration dans la zone où la rupture passe de cohésive à adhésive. À un temps donné  $t$  correspond une valeur  $r_i(t)$  qui est mesurée sur les faciès de rupture, et donc une concentration locale  $C(r_i(t), t)$  dont l'évolution est donnée dans le tableau VI.2.

$t^{1/2}(s^{1/2})$	100	200	300	400	500	600
$r_i(t)(mm)$	9,85	9,7	9,54	9,39	9,24	9,09
$C(r_i(t), t) / C_\infty$	0,37	0,38	0,39	0,395	0,4	0,405

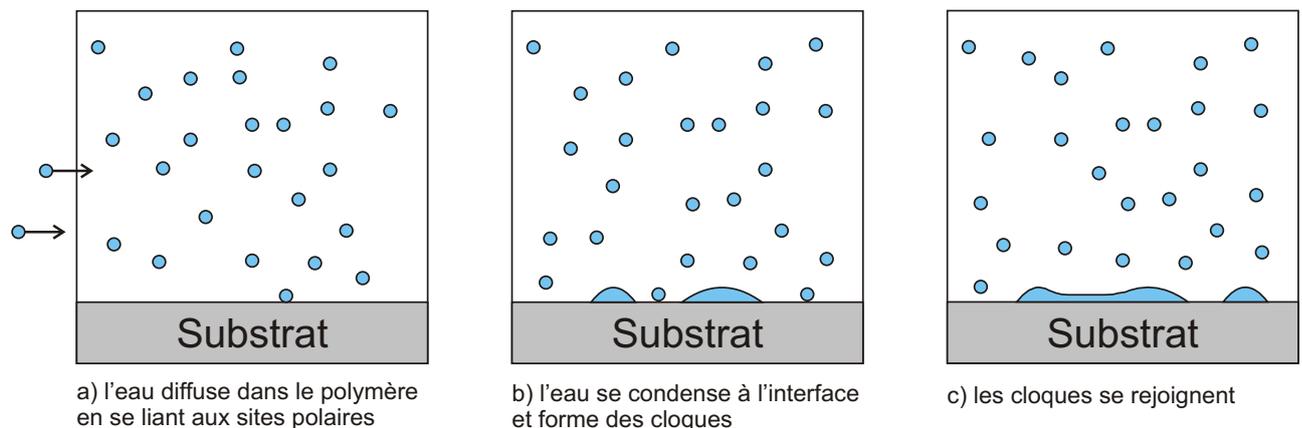
**TAB. VI.2** – Valeur de la concentration à la limite rupture adhésive/cohésive

La concentration est à peu près constante le long de la limite de rupture adhésive/cohésive. Il semblerait donc qu'à partir d'une certaine concentration critique dans le joint,  $C_c$ , le faciès de rupture passe d'un type cohésif à adhésif. Sachant que  $C_\infty \approx 3$ , la valeur locale de la concentration est donc de l'ordre de :

$$C_c \approx 1,1 \pm 0,1 \%$$

Cette valeur est très proche d'autres trouvées dans la littérature au sujet des adhésifs époxydes, bien que traitant essentiellement de liaison aluminium/polymère<sup>3</sup>.

La diffusion de l'eau se fait dans le polymère. Lorsque les molécules atteignent l'interface métallique, elles s'y condensent. La pression osmotique élevée qui se développe conduit à la formation de cloques, qui se rejoignent jusqu'à la rupture totale de l'interface adhésif/substrat<sup>4</sup> (FIG. VI.9).



**FIG. VI.9** – Condensation des molécules d'eau à l'interface entraînant une rupture adhésive ([COGNARD, 1990])

### VI.2.3 Essais Arcan

Le montage ARCAN définit un joint qui subit une diffusion à deux dimensions. Compte tenu des dimensions de ce joint, l'écriture simplifiée du modèle de Langmuir ne pourra pas s'appliquer et il faudra prendre en compte l'écriture globale.

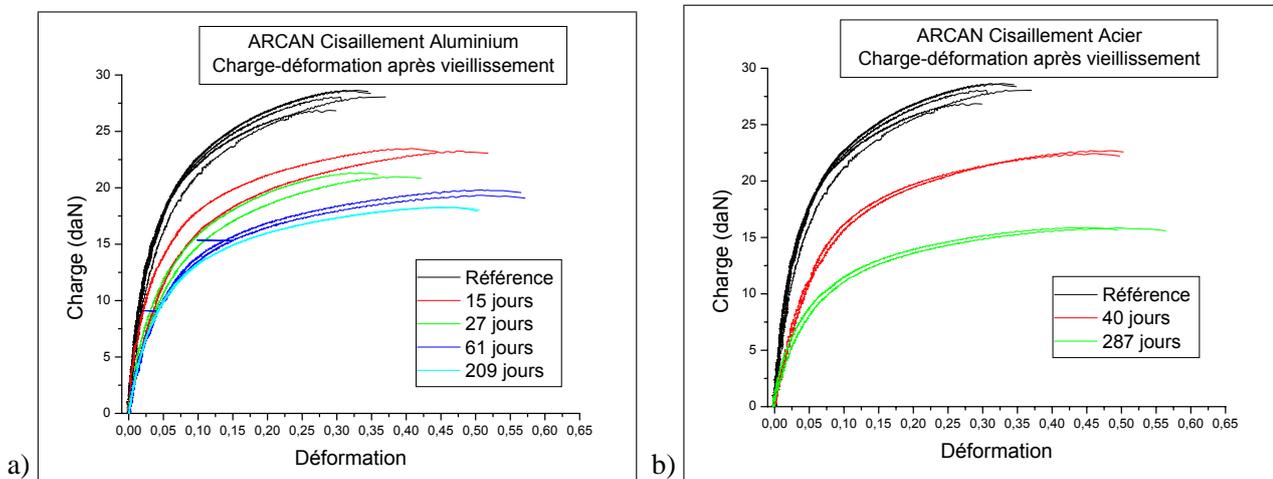
#### VI.2.3.1 Essais de cisaillement

Pour les essais réalisés sur le montage ARCAN, les éprouvettes ont été plongées en immersion à 45°C et retirées par paires à des temps différents. Les résultats ont été dépouillés analytiquement afin de remonter aux valeurs

<sup>3</sup>[POPINEAU, 2005], [WATTS et al., 1990], [BREWIS et al., 1981], [PETHRICK et al., 2002]

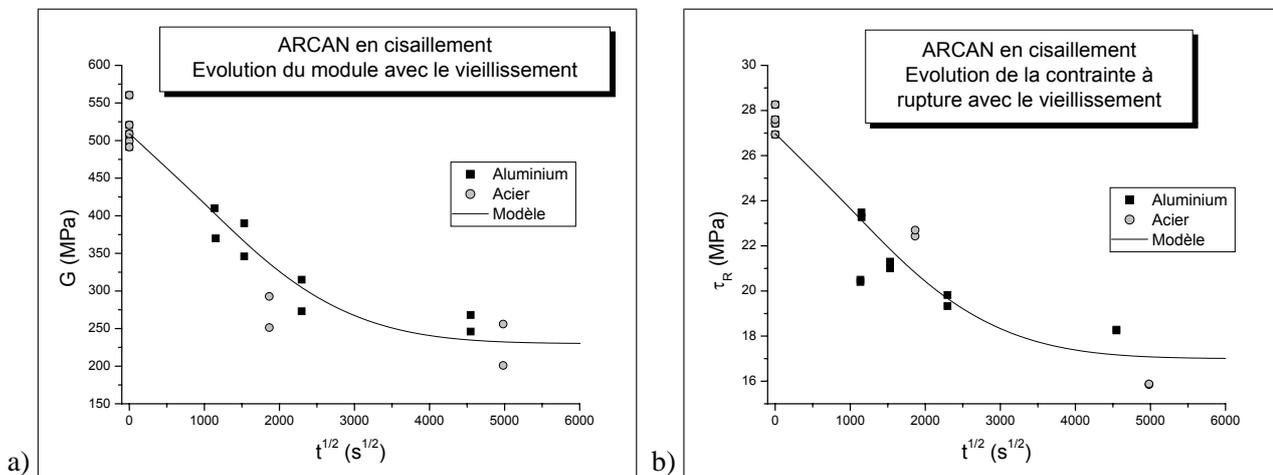
<sup>4</sup>[COGNARD, 1990], [PETIT et al., 2005]

des modules et des contraintes à rupture (en MPa). La figure VI.10 présente les résultats des courbes obtenus avec l'aluminium [a] et l'acier [b], après différentes durées d'immersion. Comme cela avait été observé pour les éprouvettes haltères (FIG. V.36), la pénétration de l'eau se traduit par une chute du module de cisaillement et de la contrainte à rupture, mais aussi par une légère augmentation de la déformation à la rupture.



**FIG. VI.10** – Courbes charge-déformation obtenues en cisaillement sur le montage ARCAN après vieillissement

Il est alors possible de représenter sur un graphique la variation de chaque propriété choisie en fonction de  $\sqrt{t}$  (FIG. VI.11). Cette évolution est bien entendu décroissante pour la valeur du module de cisaillement et de la contrainte maximum enregistrée.



**FIG. VI.11** – Évolution du module [a] et de la contrainte à rupture [b] mesurés en cisaillement sur le montage ARCAN

Les résultats obtenus pour l'aluminium et l'acier sont relativement proches. Les courbes en trait plein sont directement obtenues à partir de l'équation VI.3 :

$$P(M, t) = (P_0 - P_\infty) \left( 1 - \frac{w_\%(t)}{w_\infty} \right) + P_\infty \quad (\text{VI.7})$$

La valeur de  $w_\%$  est celle obtenue à partir des courbes de gravimétrie en immersion (TAB. V.3). La détermination ou plutôt l'ajustement des valeurs de  $P_0$  et  $P_\infty$  suffit donc pour tracer une courbe qui modélise la chute de propriétés mécaniques. Les valeurs choisies pour  $P_0$  et  $P_\infty$  sont précisées dans le tableau VI.3.

Propriété	$P_0$ (MPa)	$P_\infty$ (MPa)	$\Delta P = (1 - P_\infty/P_0) * 100$ (%)
Module de cisaillement $G$	$510 \pm 30$	$230 \pm 30$	$55 \pm 8$
Contrainte à rupture $\tau_R$	$27 \pm 1$	$17 \pm 1,5$	$37 \pm 8$

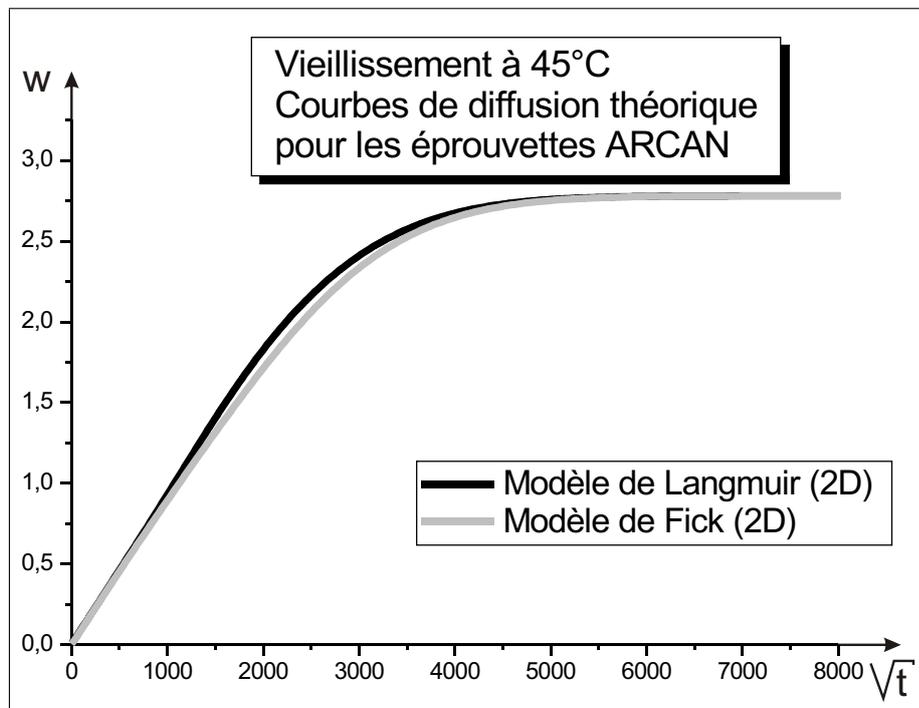
**TAB. VI.3** – Paramètres de la loi d'évolution des propriétés mécaniques

Les pertes de propriétés mécaniques à saturation sont là aussi proches de 50%. Elles sont du même ordre de grandeur que celle obtenues pour les essais de torsion, bien qu'étant très légèrement plus faibles. La chute est visiblement plus importante dans le cas du module de cisaillement que pour la contrainte à rupture. Cependant, il faut modérer ces observations. En effet, les calculs analytiques qui permettent la détermination de  $G$  ne tiennent pas compte de la rotation de l'éprouvette. Il est donc vraisemblable que les variations de module mesurées analytiquement sont légèrement supérieures à la réalité. Cependant, ces effets avaient déjà été observés en torsion.

Le modèle permet donc à nouveau de décrire convenablement les résultats expérimentaux obtenus après vieillissement.

### VI.2.3.2 Modèle de Fick

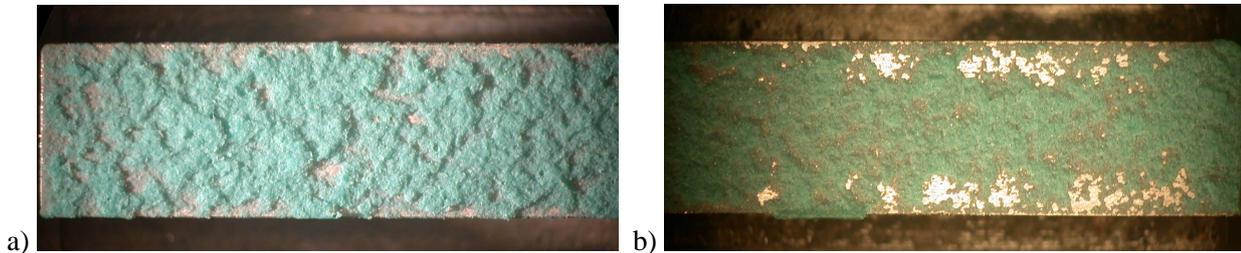
Pour les épaisseurs de diffusion très faibles, les modèles de Fick et de Langmuir diffèrent considérablement (FIG. IV.12). Ce n'est par contre plus le cas quand les épaisseurs de diffusion deviennent suffisantes. Ainsi, il est possible en considérant la géométrie du joint ARCAN de tracer les courbes de gravimétrie théoriques qui seraient obtenues avec les deux modèles (FIG. VI.12). Les résultats sont très proches. Il sera ainsi possible, quand les épaisseurs de diffusion seront suffisamment importantes, de considérer une diffusion Fickienne pour simplifier les calculs quand il s'agira de modéliser le comportement des éprouvettes ARCAN après vieillissement.



**FIG. VI.12** – Comparaison entre les modèles de Fick et de Langmuir pour la géométrie ARCAN

### VI.2.3.3 Évolution des faciès de rupture

Les faciès de rupture obtenus après vieillissement pour les éprouvettes cisailées sur ARCAN sont identiques à ceux obtenus en torsion (FIG. VI.13). Quand le substrat sur lequel l'adhésif a réticulé est celui en aluminium, la rupture reste cohésive, alors qu'elle devient adhésive, sur les bords des joints, quand le substrat est celui en acier.



**FIG. VI.13** – Faciès de rupture obtenu après vieillissement en cisaillement sur ARCAN : aluminium (60 jours) [a] et acier (15 jours) [b]

### VI.2.4 Essais de cisaillement simple

Des essais de cisaillement simple ont été réalisés en interne par RENAULT (cf. ANNEXE B). Des échantillons ont été soumis à un vieillissement à 70°C et 100% d'humidité relative pendant 7, 14 jours. Ces éprouvettes étaient élaborées à l'aide de deux substrats identiques, à savoir de l'aluminium (AlSi<sub>7</sub>Mg) et différentes nuances d'acier (HE450M et XC 10/10 ayant subi ou non un traitement thermique). Après vieillissement, ces éprouvettes ont été retirées et testées jusqu'à rupture. Les valeurs des contraintes maximales ont été enregistrées pour chacun de ces essais (TAB. VI.4).

Substrats	H0	H7	H14
AlSi <sub>7</sub> Mg	744)	700	633
HE450M	7785	613	530
XC 10/10	763/905	710/796	628/679
XC 10/10 TH	942/900	816/693	681/648

**TAB. VI.4** – Valeur des contraintes à rupture après vieillissement des éprouvettes de simple cisaillement (en MPa)

La loi de diffusion pour ces conditions de vieillissement n'a pas été déterminée expérimentalement directement. Les valeurs des coefficients du modèle doivent donc être calculés à l'aide des équations modèles. Ainsi, la valeur de  $w_{\infty}$  est prise égale à 3% d'après l'équation EQU. V.8 et les valeurs des coefficients de diffusion sont calculés à partir du tableau TAB. V.6. La valeur de contrainte à rupture à saturation a été fixée à 40% de la contrainte à rupture initiale, en se basant sur les résultats obtenus en cisaillement sur Arcan (FIG. VI.11).

Les résultats sont rassemblés sur le graphique de la figure FIG. VI.14. Pour les temps de vieillissement considérés, seul les premiers millimètres du joint adhésif près des bords libres sont affectés par la diffusion de l'eau. Ainsi, les points expérimentaux obtenus restent dans le domaine linéaire de la courbe modèle de chute de propriétés mécaniques.

Le modèle élaboré permet donc de modéliser correctement des résultats obtenus dans des conditions autres que celles qui ont servi à fixer les valeurs de paramètres du modèle. Ces essais servent donc de validation au modèle.

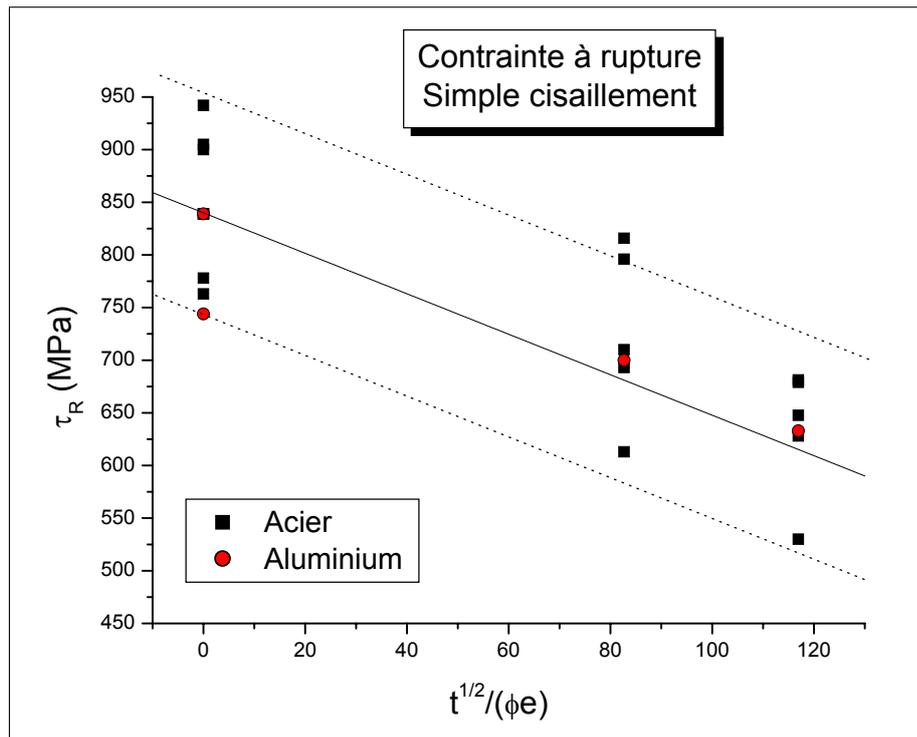


FIG. VI.14 – Évolution de la contrainte à rupture mesurée après vieillissement sur les éprouvettes de simple cisaillement

### VI.3 Analyse microstructurale

Les différences de faciès de rupture obtenus sont très importantes. Pour autant, les écarts sur les résultats mécaniques obtenus ne sont pas très importants puisque les points expérimentaux sont pratiquement superposés (FIG. VI.5 et FIG. VI.11). Pour répondre aux interrogations que suscitent ces deux observations, des analyses microscopiques ont été effectuées.

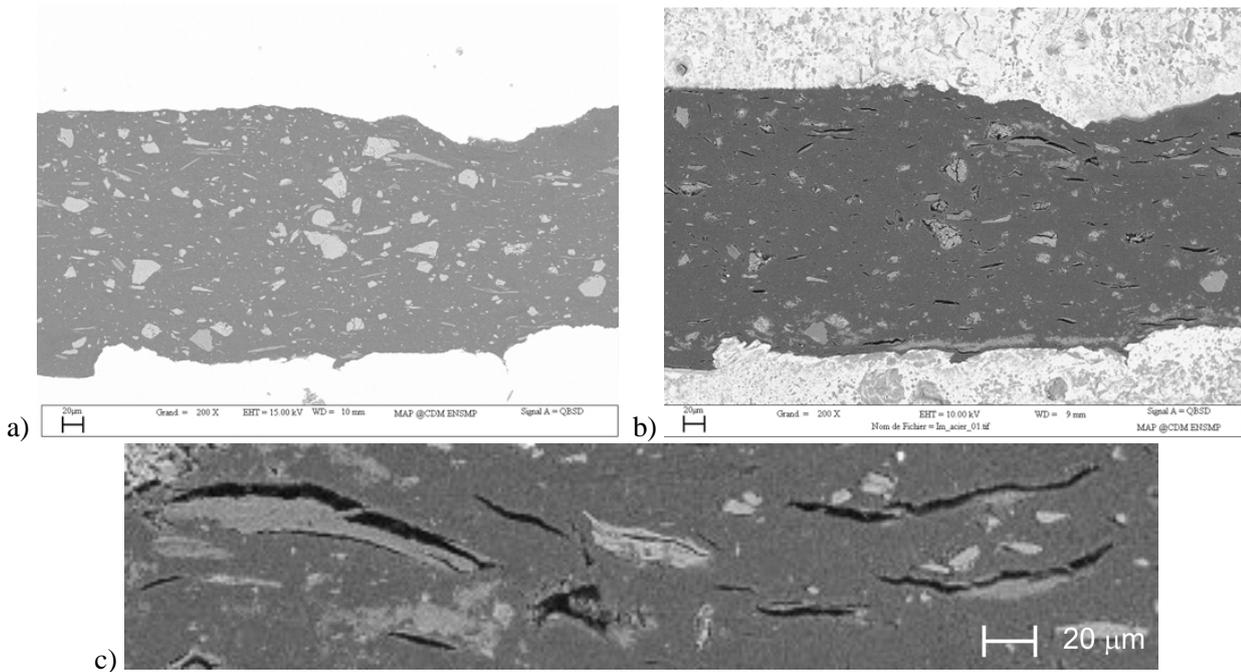
#### VI.3.1 Effet de l'eau sur la microstructure

##### VI.3.1.1 Observation MEB

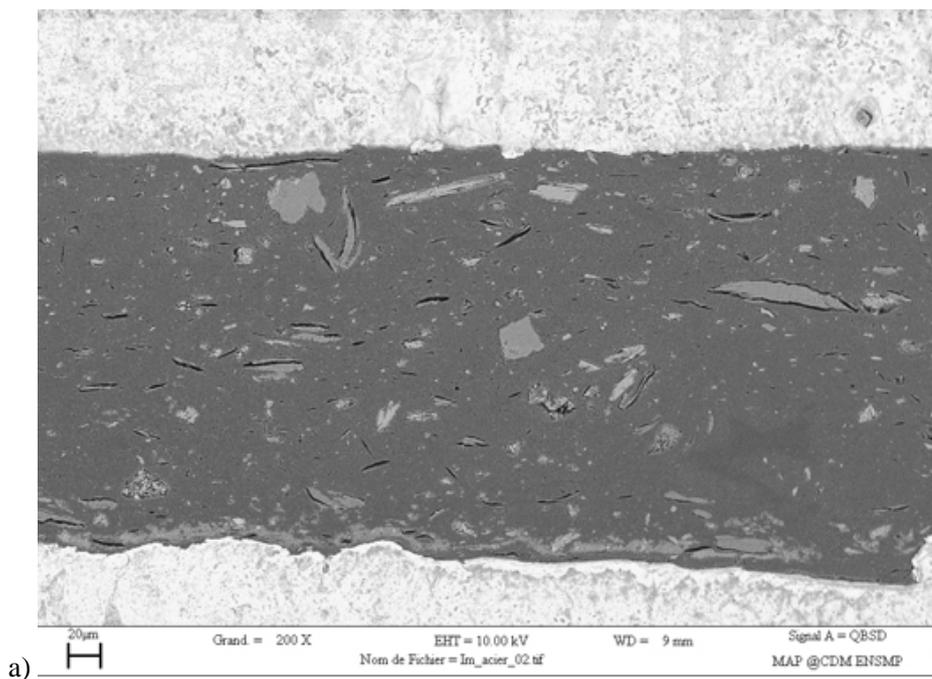
Des observations au microscope électronique à balayage peuvent permettre de visualiser des éventuelles modifications des assemblages placés en immersion.

Des échantillons ont été placés en immersion à 45°C après avoir été observés au microscope électronique. Ces clichés de référence ont permis de vérifier que les charges n'étaient pas endommagées avant l'immersion. Après vieillissement pendant 40 jours, ils ont été retirés et observés à nouveau (FIG. VI.15). Ils ont pour cela juste été repolis à 1 micromètre afin d'éliminer tout dépôt superficiel puis remétallisés. L'effet de l'eau est nettement visible. Les charges de talc sont toutes ouvertes. Cet effet pouvait éventuellement être prévu par le modèle thermodynamique (cf. 185) et la description du modèle en feuillet du talc le laissait envisager.

Cet effet est clairement visible pour tous les échantillons observés après vieillissement. Cependant, il semble moins important dans le cas des joints élaborés entre deux substrats en aluminium que pour ceux réalisés entre deux substrats en acier (FIG. VI.16 et FIG. VI.17). Si les ouvertures sont bien visibles après vieillissement, elles sont beaucoup moins marquées que pour les substrats en acier. Cela pourrait éventuellement expliquer pourquoi les propriétés mécaniques mesurées sur les éprouvettes en acier sont très légèrement inférieures à celles en aluminium (FIG. VI.5).



**FIG. VI.15** – Effet du vieillissement sur la microstructure (substrats en acier) : non vieillis [a] et vieillis [b,c]



**FIG. VI.16** – Effet du vieillissement sur la microstructure : substrats en acier

Les charges de talc sont toutes ouvertes, les feuillets sont clairement séparés. De plus, il y a une décohésion très visible autour des charges de talc ou de Wollastonite (FIG. VI.18).

Les effets de l'eau sont donc très visibles autour des renforts de l'adhésif. Cependant, ce n'est absolument pas le cas entre les substrats métalliques et le polymère, ou en tout cas, de manière beaucoup moins visible pour le grossissement considéré.

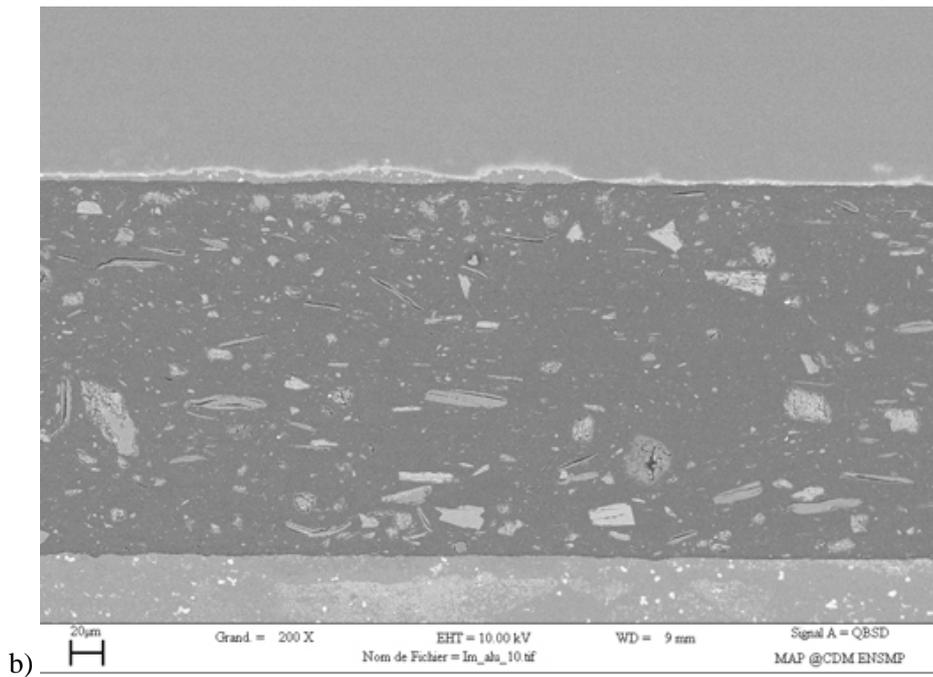


FIG. VI.17 – Effet du vieillissement sur la microstructure : substrats en aluminium

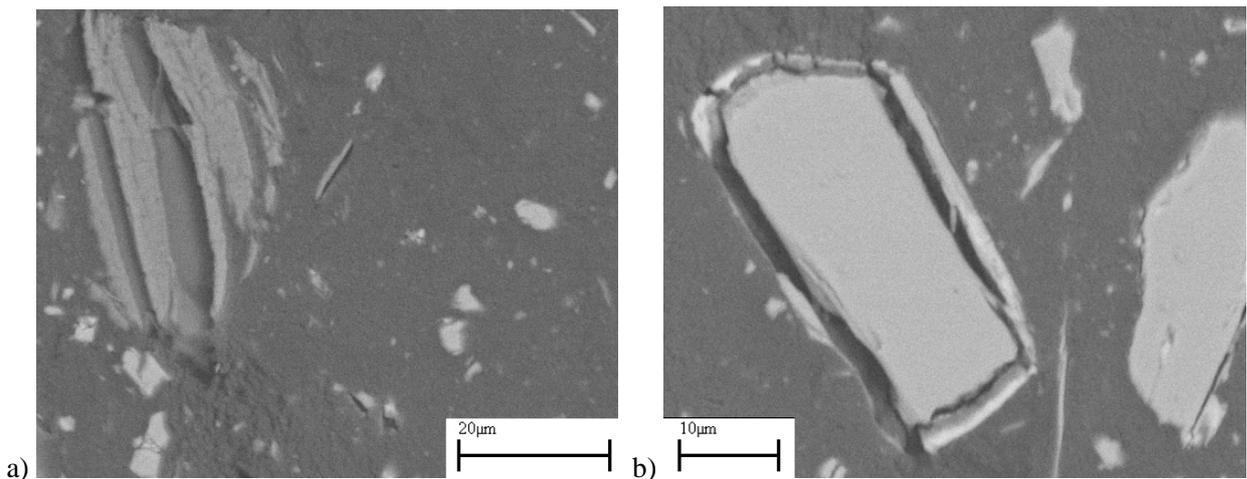


FIG. VI.18 – Effet du vieillissement sur la microstructure

### VI.3.1.2 Calcul thermodynamique

Un calcul thermodynamique peut suggérer quel est l'effet de l'eau sur les interfaces entre les feuillets de talc et les interfaces talc / adhésif. D'après les énergies de surface théoriques de l'adhésif époxy, du talc et de l'eau (TAB. VI.5)<sup>5</sup>, il est possible de déterminer les énergies d'adhésion en présence et en l'absence d'eau des systèmes talc / talc (noté TT) et talc / époxy (noté TE).

En l'absence d'eau, l'énergie d'adhésion entre deux feuillets de talc  $W_{TT}$  est égale à  $390 \pm 40 \text{ mJ/m}^2$ , alors que celle entre le talc et l'adhésif,  $W_{TE}$ , est égale à  $150 \pm 4 \text{ mJ/m}^2$ . Lorsque de l'eau est ajoutée, ces énergies diminuent. Ainsi  $W_{TLT}$  passe à  $60 \pm 14 \text{ mJ/m}^2$  alors que  $W_{TLE}$ , qui est égale à  $-32 \pm 8 \text{ mJ/m}^2$ , devient négative. Cela suppose une décohésion spontanée de la charge minérale.

<sup>5</sup>[MALANDRINI et al., 1997]

Énergies de surface	$\gamma_S^D$	$\gamma_S^P$	$\gamma_S$
<b>Eau</b>	21.8	51	72.8
<b>Epoxy</b>	41.2	5	46,2
<b>Talc</b>	61	134 ± 18	195 ± 18

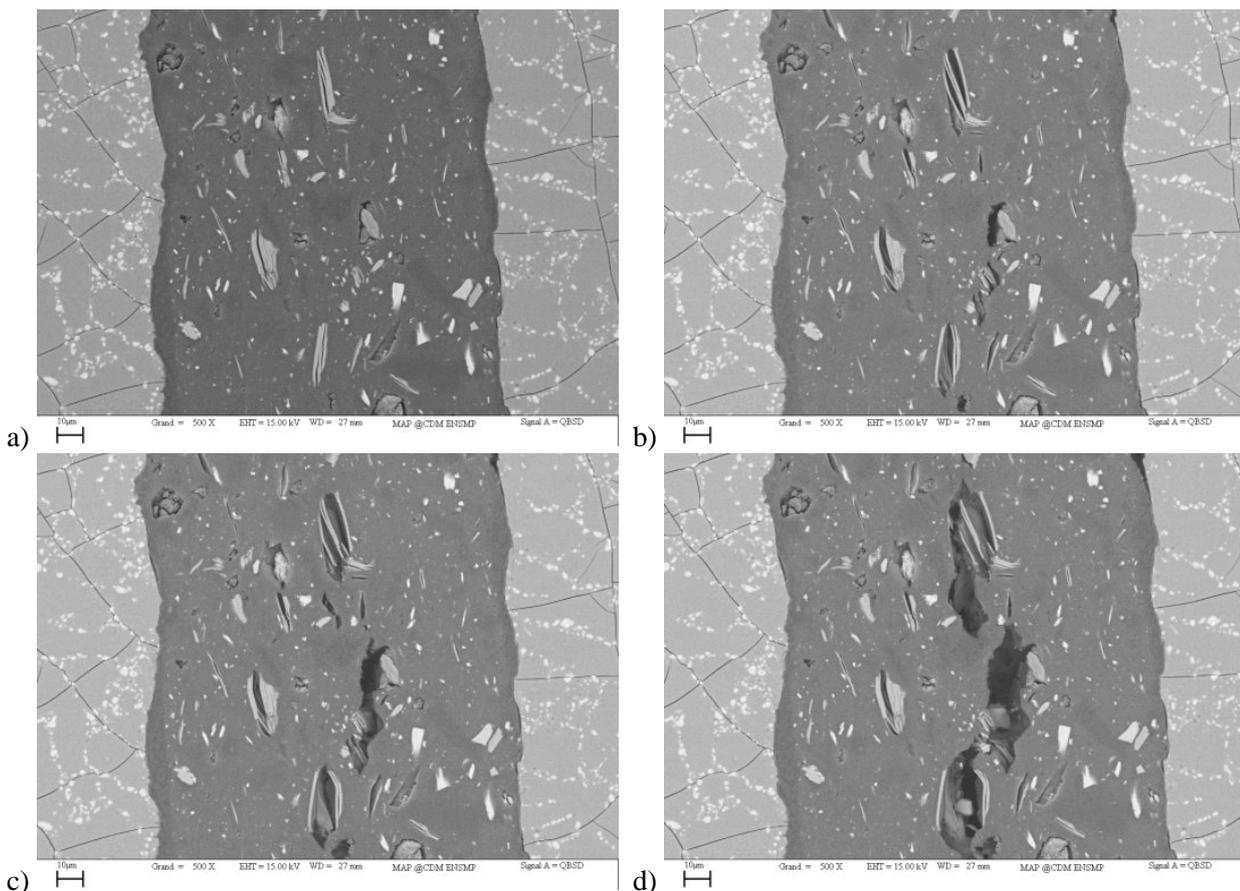
**TAB. VI.5** – Énergies libres de surface théorique en mJ/m<sup>2</sup> ([KINLOCH, 1979], [MALANDRINI et al., 1997])

### VI.3.2 Essais in situ au MEB

De la même manière que cela avait été réalisé sur les éprouvettes non vieilles de traction et de cisaillement, des essais in situ ont été réalisés après vieillissement au MEB. Les échantillons sont réalisés et polis progressivement jusqu'à 1 micromètre. Ils sont ensuite placés en immersion à 45°C pendant plusieurs mois. Puis, ils sont retirés et juste repolis au 1 micromètre avant d'être métallisés pour l'observation MEB.

#### VI.3.2.1 Substrats en aluminium

Les observations menées sur les joints en aluminium mettent en évidence un comportement après vieillissement très proche de celui des joints de référence (FIG. VI.19). Comme décrit ci-dessus, les charges de talc sont déjà ouvertes sans que la moindre contrainte soit appliquée ([a]). La fissure persiste à passer par les charges les plus volumineuses.



**FIG. VI.19** – Traction in situ au MEB : substrats en aluminium

Une différence existe toutefois entre les essais vieillis et non vieillis. Outre la pré-fissuration des charges de talc, la rupture est beaucoup moins rapide après vieillissement. Le matériau est moins fragile et la déformation

à rupture est augmentée. La rupture reste cohésive, ce qui avait déjà été observé après les essais mécaniques de torsion par exemple.

### VI.3.2.2 Substrats en acier

Les clichés réalisés sur les éprouvettes sont très semblables à ceux obtenus avec l'aluminium (FIG. VI.20). Les ouvertures de charges de talc avant le début de l'essai semblent toutefois légèrement plus importantes ([a]). La fissure se propage là encore dans l'adhésif, à travers les charges minérales.

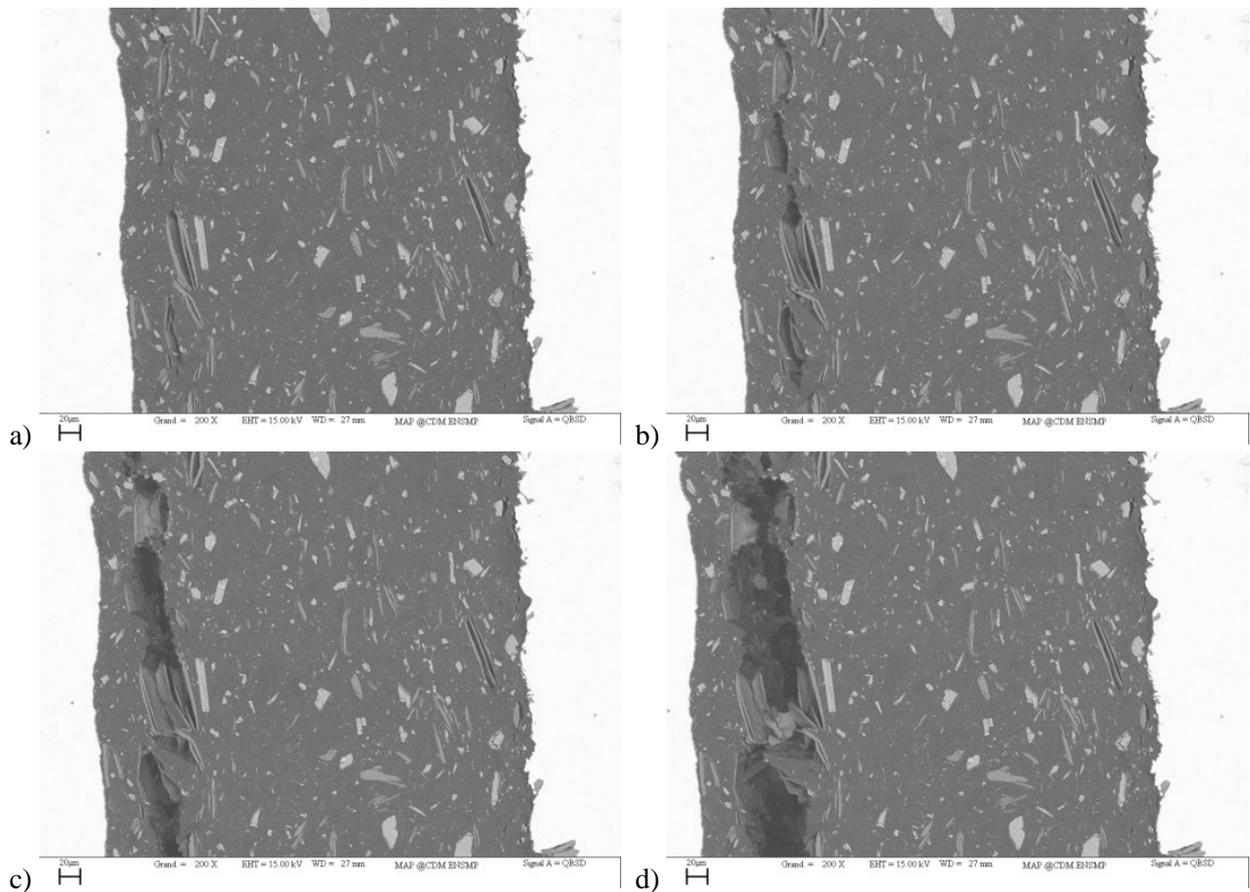


FIG. VI.20 – Traction in situ au MEB : substrats en acier

Ces observations ne permettent donc pas d'expliquer les différences obtenues sur les faciès de rupture. Comme cela avait été observé dans le cas de essais menés sur l'adhésif  $\beta_{NC}$ , il semble que le faciès soit une conséquence de la rupture.

### VI.3.2.3 Bilan

Le bilan provisoire qui peut être tiré des différents essais menés sur les assemblages collés ayant été soumis à un vieillissement humide est contrasté. D'une part, les comportements mécaniques enregistrés peuvent être correctement prévus par un modèle de diffusion très simple, basé sur les mesures effectuées sur les éprouvettes massiques, consistant à supposer une diffusion homogène dans le joint et une perte des propriétés mécaniques directement proportionnelle à la concentration locale en eau. Ce modèle s'applique aussi bien aux deux types de substrats utilisés, dont les évolutions des propriétés sont pratiquement superposées.

Cependant, les évolutions des faciès de rupture sont troublantes. En effet, quand les joints sont élaborés entre deux substrats en acier, l'humidité entraîne le passage d'une rupture de type cohésive à une rupture de type

adhésive, alors que la rupture reste cohésive quand les substrats sont en aluminium. La frontière entre les deux modes de fissuration semble être dépendante d'une concentration critique locale en eau  $C_c$ . Les essais mécaniques et les observations microscopiques réalisés n'ont pas permis jusque là de comprendre cette évolution, qui ne se traduit pas mécaniquement par des divergences de comportement flagrantes.

## VI.4 Réversibilité

Des cylindres en acier et en aluminium ont été sollicités en torsion après un séchage suffisamment long pour que la désorption soit quasi-totale. Les essais sur échantillons massiques avaient montré que le vieillissement pouvait être considéré comme réversible en-dessous de la température de transition vitreuse. Mais dans le cas des assemblages, l'interface avec le substrat est susceptible de modérer ces conclusions.

Les essais réalisés sur les cylindres en acier sont particulièrement importants pour essayer de mieux comprendre les évolutions des faciès de rupture.

### VI.4.1 Bilan des essais mécaniques

Le nombre de cylindres testés est limité, mais les tendances se dégagent de manière significative (FIG. VI.21). Après désorption, les propriétés mécaniques des joints sont pratiquement recouvrées, comme pour les éprouvettes massiques<sup>6</sup>. Les contraintes à rupture sont elles environ 15% inférieures à celles mesurées avant le vieillissement ([b]).

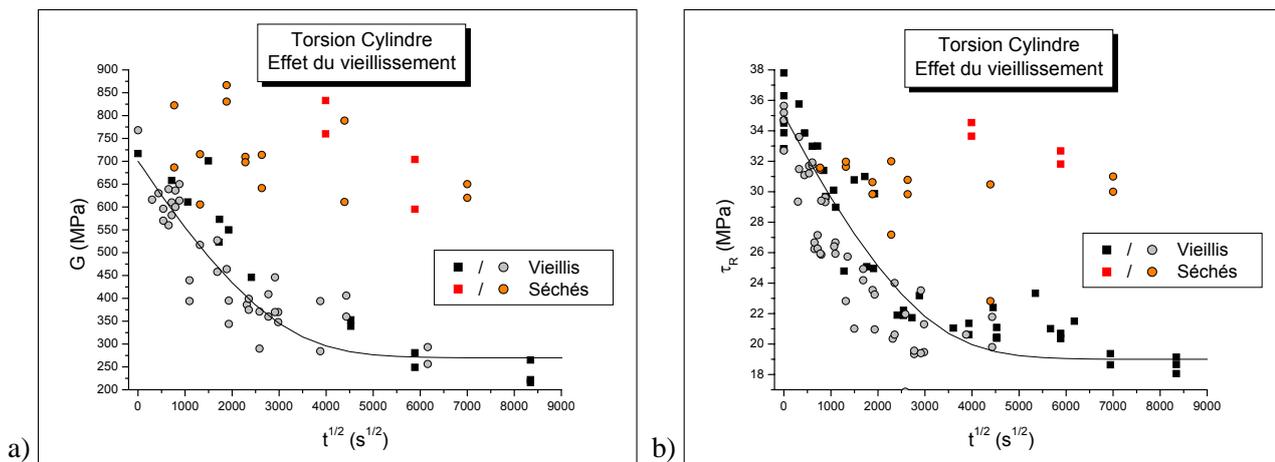


FIG. VI.21 – Évolution du module [a] et de la contrainte à rupture [b] mesurés en torsion sur cylindres vieillis, avant et après désorption

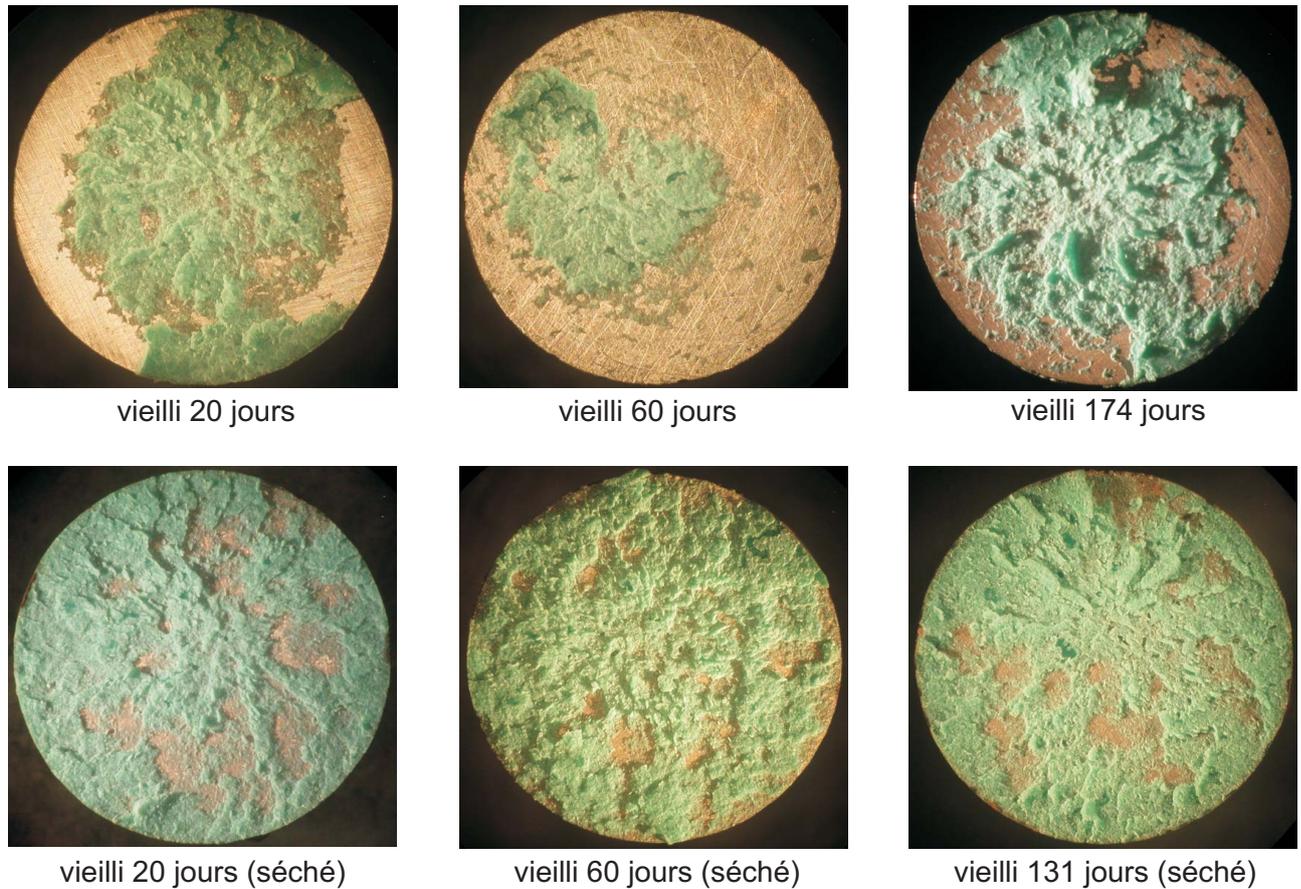
Comme les ruptures restent cohésives après vieillissement dans le cas de cylindres en aluminium, il n'est pas surprenant de retrouver des résultats après désorption identiques à ceux obtenus pour les matériaux massiques. Mais les résultats obtenus après séchage sont valables pour les substrats en aluminium (carrés) et pour les substrats en acier (ronds). La nature du substrat n'influence donc pas la notion de réversibilité des propriétés mécaniques.

### VI.4.2 Faciès de rupture

Suite aux observations effectuées sur les éprouvettes en acier après vieillissement, les visualisations des faciès de rupture après désorption étaient très attendues. Les résultats obtenus pour les éprouvettes en aluminium ne

<sup>6</sup>[DE'NÈVE et SHANAHAN, 1995]

diffèrent pas de ceux obtenus après vieillissement puisque les ruptures restent cohésives. Par contre, les faciès des éprouvettes de torsion en acier redeviennent intégralement cohésives après désorption (FIG. VI.22).



**FIG. VI.22** – Évolution des faciès de rupture après vieillissement et désorption pour des substrats en acier

Cette réversibilité des faciès de rupture pour les substrats en acier indique clairement que les liaisons inter-faciales ne sont pas rompues après vieillissement quand la rupture est localisée à la surface métallique. Ces résultats permettent de comprendre pourquoi les chutes de propriétés mécaniques obtenues avec les deux types de substrats et avec deux types de rupture différentes restent cependant équivalentes.

## VI.5 Bilan

La compréhension des différences de faciès de rupture entre acier et aluminium n'est pas simple. Dans le cas de l'acier, la rupture devient adhésive dans la zone où l'eau a diffusé. Dans le cas des substrats en aluminium, la rupture reste certes cohésive, mais à bien y regarder, elle est localisée plus proche de l'interface métallique que pour les essais réalisés avant vieillissement (FIG. VI.6).

La diffusion de l'eau semble donc dans tous les cas favoriser une rupture proche de l'interface. Les effets d'épaisseur mis en évidence dans le chapitre III, ont permis de conclure sur l'existence d'un endommagement de l'adhésif dans cette zone, d'autant plus important que l'épaisseur du joint est faible, lié aux différences de propriétés mécaniques des matériaux assemblés (coefficients de dilatation, modules, coefficients de Poisson, ...). Il est donc vraisemblablement un peu plus important lorsque les substrats sont en acier, puisque non seulement le coefficient de dilatation est plus faible, mais aussi parce que le module d'Young est 3 fois plus élevé.

La pénétration de l'eau dans le polymère n'est cependant pas influencée par cet endommagement comme le confirment les essais effectués sur les éprouvettes ayant des microcraquelures ("crazes"), qui se comportent de la même manière que les éprouvettes saines. Ainsi les cinétiques de chute de propriétés mécaniques peuvent parfaitement être décrites par le modèle supposant une diffusion homogène dans le joint. L'eau ne diffuse pas plus rapidement près des substrats dans les systèmes étudiés. Par contre, le liquide produit une ouverture sensible des charges de talc, c'est-à-dire qu'il se comporte comme un paramètre d'endommagement supplémentaire.

Les énergies d'adhésion entre les substrats et le polymère n'ont pas été mesurées précisément. Mais des essais préliminaires en pelage<sup>7</sup>, qui prenaient en compte les pertes d'énergie par déformation plastique des feuilles métalliques pelées<sup>8</sup>, ont permis de quantifier les valeurs des énergies d'adhésion de l'adhésif avec des feuilles d'aluminium et d'acier. Il s'avérait ainsi que l'énergie d'adhésion mesurée entre l'adhésif et l'aluminium est 5 fois plus élevée que celle entre l'adhésif et l'acier (EQU. VI.8).

$$\left\{ \begin{array}{l} G_a^{Alu} \approx 1,4 \text{ kJ/m}^2 \\ G_a^{Acier} \approx 0,34 \text{ kJ/m}^2 \end{array} \right. \quad (\text{VI.8})$$

L'énergie d'adhésion peut être considérée comme un nombre de liaisons entre le polymère et le substrat par unité de surface, l'énergie de chacune des liaisons étant égale par ailleurs. Quand la fissure va s'amorcer, au niveau des charges de talc dans le polymère, elle va progresser jusqu'aux interfaces. Dans le cas de l'acier, la faiblesse plus importante de la zone d'interface, associée à une énergie d'adhésion plus faible, va se traduire par une fissure qui ne pourra que difficilement repartir au cœur du joint.

<sup>7</sup>[MARIO, 2003]

<sup>8</sup>[BRACHO-TROCONIS et SHANAHAN, 1998], [GUIU, 2002]

**Troisième partie**

**MODÉLISATION NUMÉRIQUE :  
COUPLAGE VIEILLISSEMENT  
MÉCANIQUE**



---

## Chapitre VII

# Modélisation numériques des essais mécaniques compte tenu du vieillissement

---

### Sommaire

---

<b>VII.1</b>	<b>Utilisation des éléments finis</b> . . . . .	<b>194</b>
VII.1.1	Présentation . . . . .	194
VII.1.2	Calcul de validation . . . . .	194
<b>VII.2</b>	<b>Modélisation de l'adhésif</b> . . . . .	<b>195</b>
VII.2.1	Les grandes classes de comportement . . . . .	196
VII.2.2	Cas élastique . . . . .	196
	VII.2.2.1 Comportement élastique . . . . .	196
	VII.2.2.2 Comportement visco-élastique . . . . .	198
VII.2.3	Modèle pour les comportements non linéaires . . . . .	198
	VII.2.3.1 Modèle élasto-plastique . . . . .	198
	VII.2.3.2 Lois d'écrouissage . . . . .	199
VII.2.4	Critères d'écoulement plastique . . . . .	199
	VII.2.4.1 Critère de von Mises . . . . .	199
	VII.2.4.2 Critère de Drucker-Prager . . . . .	200
VII.2.5	Rôle de la microstructure . . . . .	202
<b>VII.3</b>	<b>Modélisation numérique des essais vieillis</b> . . . . .	<b>203</b>
VII.3.1	Intérêt des éléments finis . . . . .	203
	VII.3.1.1 Cas de géométries "complexes" . . . . .	204
	VII.3.1.2 Cas des sollicitations non uniformes . . . . .	204
VII.3.2	Modélisation de la diffusion . . . . .	204
	VII.3.2.1 Présentation . . . . .	204
	VII.3.2.2 Méthode d'intégration . . . . .	205
	VII.3.2.3 Comparaison avec les méthodes analytiques . . . . .	205
VII.3.3	Prise en compte du gonflement . . . . .	206
VII.3.4	Calculs sur structures vieillis . . . . .	208
	VII.3.4.1 Essais de torsion . . . . .	209
	VII.3.4.2 Essais Arcan en cisaillement . . . . .	209
<b>VII.4</b>	<b>Bilan</b> . . . . .	<b>211</b>

---

Les résultats mécaniques (chapitre III) combinés aux mesures de vieillissement (chapitre V et VI) doivent à présent permettre de modéliser numériquement différents types d'essais, comme ceux réalisés au laboratoire qui permettront de valider la démarche numérique, mais surtout des essais sur des géométries différentes comme celle de la traverse finale.

## VII.1 Utilisation des éléments finis

Les éléments finis sont un outil numérique de plus en plus utilisé aujourd'hui dans l'industrie. Ils permettent de passer d'essais sur des géométries simples à des essais beaucoup plus complexes, et ils ne coûtent que du temps de calcul. Il est possible, en faisant tourner le modèle établi d'un matériau, de vérifier qu'il réagit bien selon les prévisions.

### VII.1.1 Présentation

L'analyse par éléments finis est un outil numérique qui peut être utilisé pour calculer les forces, les allongements, les déformations, les contraintes dans l'intégralité d'un assemblage. La géométrie de la structure est représentée par une série de nœuds qui composent un réseau tri-dimensionnel (FIG. VII.1). Un chargement est simulé par l'application de contraintes, de forces ou de déplacements sur certains nœuds du maillage. Les contraintes et les déplacements résultants sont calculés pour tous les nœuds en résolvant les équations (ou lois constitutives) qui décrivent le comportement des matériaux, en maintenant une continuité de déplacement entre tous les nœuds.

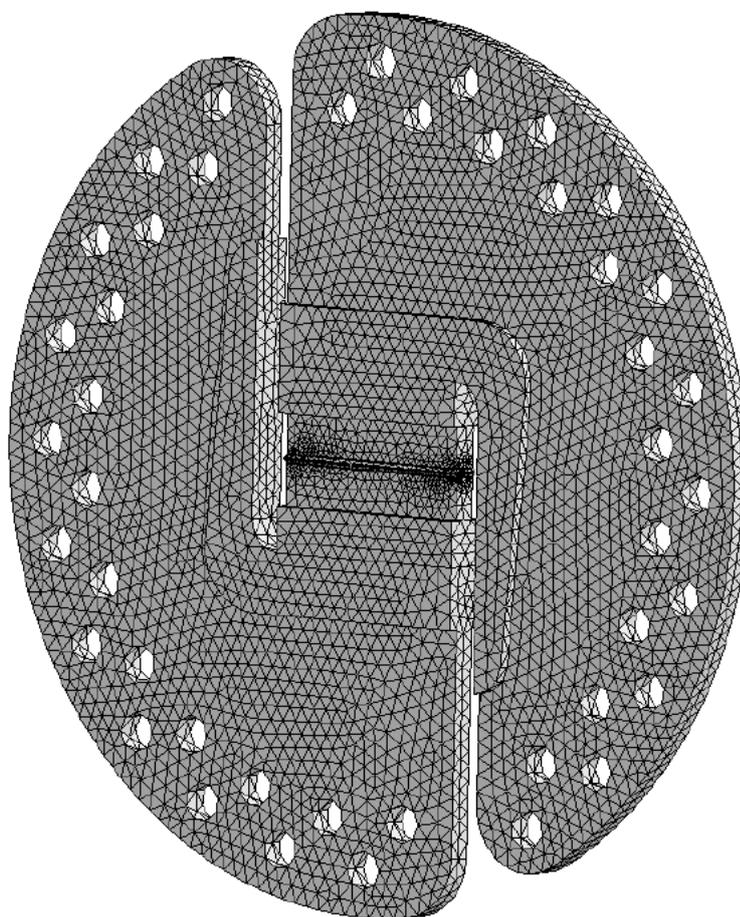


FIG. VII.1 – Exemple de maillage obtenu pour le montage AR-CAN

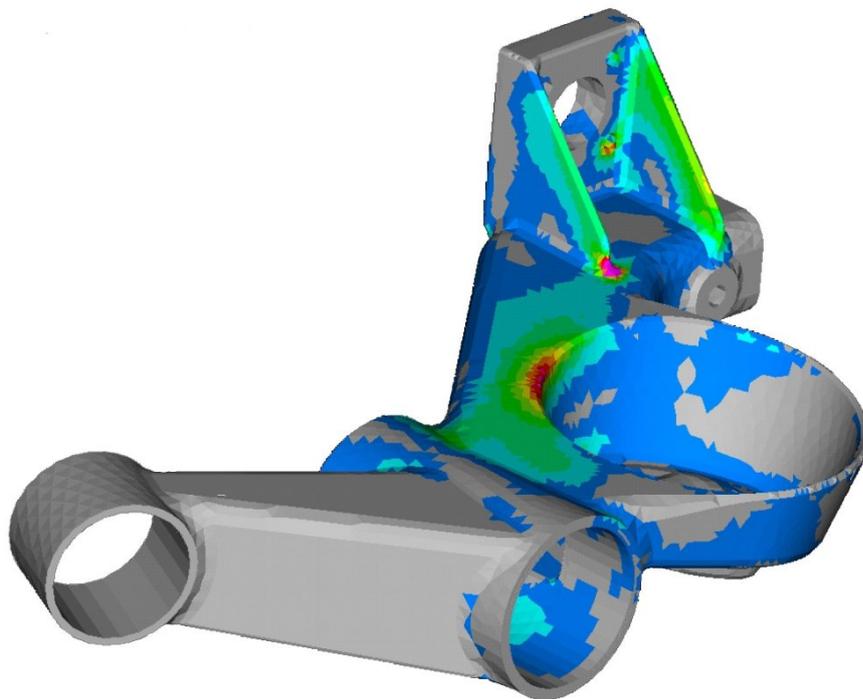
### VII.1.2 Calcul de validation

La mise en œuvre d'une simulation numérique nécessite initialement une définition quasi-complète de la structure étudiée et de son environnement direct. Cela suppose donc une définition des formes, dimensions et ma-

tériaux qui constituent l'assemblage ainsi que des conditions aux limites en efforts et en déplacement, des conditions initiales, ...

C'est dans cette perspective que s'inscrit un calcul de validation. Il suppose une bonne fiabilité des résultats de calcul obtenus, ce qui suppose donc un modèle de comportement apte à reproduire de façon suffisamment précise le comportement mécanique de la pièce. Cela se traduit d'une part par un modèle de comportement élaboré et d'autre part par une représentation fine de la géométrie, qui seront l'un comme l'autre coûteux en ressources informatiques.

Ce calcul va faire apparaître les résultats en contrainte, déformation, ..., de la structure étudiée en fonction de sollicitations choisies. Il permet ainsi de visualiser le comportement de la structure selon les efforts (les conditions limites) qui lui sont appliquées. La figure VII.2 montre ainsi l'exemple d'un dessin de bras en aluminium proposé pour l'élaboration de la traverse par collage structural. Les zones rouges indiquent la présence de faiblesses qui peuvent conduire à la rupture de la structure.



**FIG. VII.2** – Exemple d'un modèle de bras avec localisation de la zone de faiblesse (en rouge)

L'outil numérique permet donc une assistance à la conception et à la réalisation de structure en permettant de modifier les géométries a priori compte tenu de l'utilisation qui en sera faite a posteriori, afin de s'assurer de la bonne tenue dans le temps de la structure. Il est ainsi possible de déterminer la géométrie d'une pièce, le choix le plus efficace des matériaux qui la constituent pour répondre au cahier des charges.

## VII.2 Modélisation de l'adhésif

Afin de pouvoir s'appuyer sur les résultats des calculs, il est nécessaire que les écritures des lois de comportement, tout en restant suffisamment simples pour limiter les temps de calcul, puissent reproduire de manière précise les comportements de matériaux de la structure.

Une courbe contrainte déformation d'un matériau se caractérise en général par deux parties (FIG. VII.3) :

- Une région avec un comportement élastique linéaire, pour les faibles déformations. La limite d'élasticité est atteinte pour une contrainte  $\sigma_y$ . Dans un modèle élastoplastique, cette limite marque le début de la région plastique.
- Une région de déformation non linéaire qui tend vers un plateau, jusqu'à la rupture du matériau.

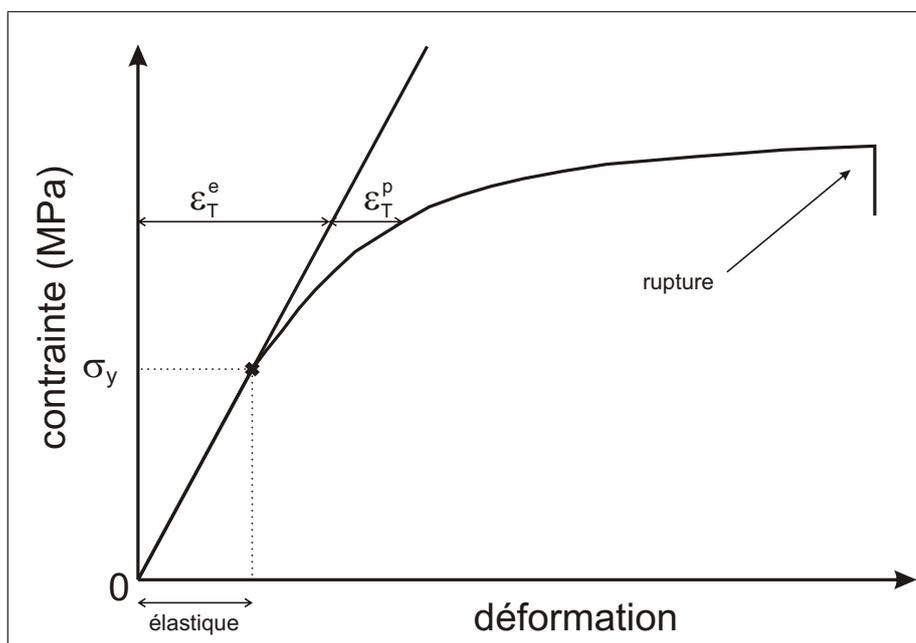


FIG. VII.3 – Exemple de courbe contrainte / déformation obtenue pour un adhésif époxyde

Par manque de temps, il a malheureusement fallu se limiter à des calculs élastiques. L'écriture de la loi de comportement des joints de colle s'est en effet avérée complexe du fait de la taille des maillages utilisés qui ont conduit à l'utilisation de ressources numériques importantes et à des temps de calcul élevés. Cependant, les grandes lignes qui ont conduit à l'écriture de la loi, les principales caractéristiques de celle-ci, vont être présentées ci-dessous. L'écriture complète de la loi de comportement sera plus amplement détaillée dans la thèse de Sébastien Joannès<sup>1</sup>.

## VII.2.1 Les grandes classes de comportement

L'allure qualitative de la réponse des matériaux à quelques essais simples permet de les ranger dans des classes bien définies. Ces comportements "de base", qui peuvent être représentés par des systèmes mécaniques élémentaires, sont l'élasticité (ressort [a]), la plasticité (patin [d]) et la viscosité (amortisseur linéaire [b] ou non linéaire [c]) (FIG. VII.4).

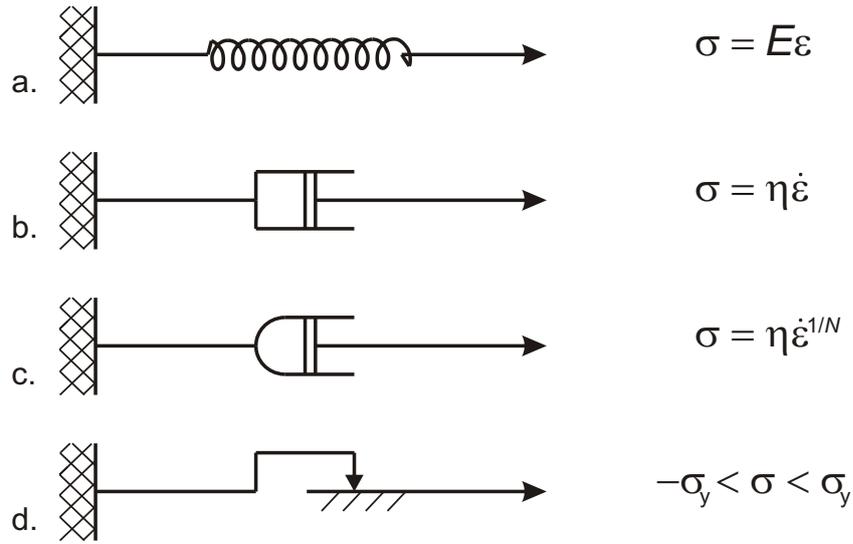
Ces éléments peuvent être combinés entre eux pour former des modèles rhéologiques plus complexes. Par exemple, l'association d'un ressort et d'un patin en série produit un comportement *élastique parfaitement plastique*.

## VII.2.2 Cas élastique

### VII.2.2.1 Comportement élastique

Dans le cas où le comportement peut être considéré comme élastique linéaire (système équivalent à un ressort), la contrainte  $\sigma_{ij}$  et la déformation  $\epsilon_{kl}$  sont reliées par l'équation VII.6.

<sup>1</sup>[JOANNÈS, 2007]



**FIG. VII.4** – Les "briques de base" pour la représentation des comportements ([BESSON et al., 2001])

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl} \quad (\text{VII.1})$$

où  $C_{ijkl}$  sont les composantes du tenseur de rigidité, inverse de la matrice de souplesse. Pour des matériaux isotropes, les valeurs des coefficients du tenseur sont toutes directement reliées au module d'Young  $E$  et au coefficient de Poisson  $\nu$  du matériau.

Les symétries des tenseurs de contrainte et de déformation font qu'il est généralement plus simple de se ramener à une matrice 6\*6 en utilisant les notations de Voigt. Les  $C_{ijkl}$  et  $s_{ijkl}$  deviennent  $C'_{ij}$  et  $s'_{ij}$  par la transformation des indices suivante :

$$[\sigma] = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad [\epsilon] = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \epsilon_1 & \frac{1}{2}\epsilon_6 & \frac{1}{2}\epsilon_5 \\ \frac{1}{2}\epsilon_6 & \epsilon_2 & \frac{1}{2}\epsilon_4 \\ \frac{1}{2}\epsilon_5 & \frac{1}{2}\epsilon_4 & \epsilon_3 \end{bmatrix} \quad (\text{VII.2})$$

Dans le cas de l'adhésif  $\beta$ , les essais mécaniques ont mis en évidence un comportement isotrope transverse (où l'axe d'isotropie est l'axe "z", dans le sens de l'épaisseur). La matrice de rigidité se met alors sous la forme simplifiée suivante<sup>2</sup> :

$$[C] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2(C_{11} - C_{12}) \end{bmatrix} \quad (\text{VII.3})$$

Les propriétés élastiques du matériau sont reliées par les relations suivantes :

<sup>2</sup>[CHEVALIER, 1988]

$$\begin{cases} E_1 = E_2 \\ \nu_{13} = \nu_{23} \\ G_{23} = G_{13} \\ G_{12} = \frac{E_1}{2(1+\nu_{12})} \end{cases} \quad (\text{VII.4})$$

La matrice [C] se met donc finalement sous la forme suivante :

$$[C] = \begin{bmatrix} 1/E_1 & -\nu_{12}/E_1 & -\nu_{13}/E_1 & 0 & 0 & 0 \\ -\nu_{12}/E_1 & 1/E_1 & -\nu_{13}/E_1 & 0 & 0 & 0 \\ -\nu_{13}/E_3 & -\nu_{13}/E_3 & 1/E_3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/G_{13} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1/G_{13} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2(1 + \nu_{12})/E_1 \end{bmatrix} \quad (\text{VII.5})$$

Les essais sur les éprouvettes haltères permettent d'identifier le module  $E_1$ , ainsi que les valeurs du coefficient de Poisson  $\nu_{12}$ . Les éprouvettes étant en effet réalisées entre deux plaques de PTFE, l'anisotropie transverse est bien présente dans l'épaisseur des éprouvettes.

### VII.2.2.2 Comportement visco-élastique

Les adhésifs et plus généralement les polymères ont des comportements visco-élastiques (un amortisseur linéaire est ajouté au ressort). Leurs propriétés vont varier au cours du temps de l'essai réalisé. En deçà de la transition vitreuse, ces variations sont faibles à l'échelle de temps de la plupart des essais. Mais lorsque la température se rapproche de la  $T_G$ , l'importance de la visco-élasticité sera plus importante. Les propriétés du matériau sont ainsi dépendantes des vitesses de sollicitation.

## VII.2.3 Modèle pour les comportements non linéaires

### VII.2.3.1 Modèle élasto-plastique

À partir d'un certain niveau limite de contrainte et de déformation, la relation entre contrainte et déformation n'est plus linéaire. L'écart à la linéarité élastique a pour origine une déformation plastique (c'est l'image du patin à frottement sec et seuil constant).

Ainsi, la déformation totale  $\epsilon$  peut être décomposée en une composante élastique  $\epsilon^e$  et une composante plastique  $\epsilon^p$  (FIG. VII.3) :

$$\epsilon = \epsilon^e + \epsilon^p \quad (\text{VII.6})$$

Les calculs des contraintes d'éléments 3D ayant un comportement visco-élastique nécessitent l'utilisation de critères multiaxiaux, directement reliés aux paramètres matériaux définissant à partir de quelle contrainte se déclenche l'écoulement plastique. La notion de limite d'élasticité en traction ou en compression cède la place à un critère de plasticité, définissant à partir de quels états de contrainte, correspondant à tous les modes de sollicitation possible, le régime plastique pourra être atteint. La réponse peut être donnée par la détermination d'une fonction, à valeurs scalaires, du tenseur de contraintes  $f(\sigma)$  telle que, par convention,  $f(\sigma)$  prenne des valeurs négatives tant que la réponse est purement élastique et s'annule dans le régime plastique. Cette "fonction de charge" est alors utilisée pour formuler un critère de plasticité à partir du signe de ses valeurs<sup>3</sup>.

<sup>3</sup>[FRANÇOIS et al., 1995]

Au-delà de cette valeur, la plasticité du matériau est caractérisée par le niveau de saturation de la contrainte et la vitesse à laquelle ce niveau est atteint (FIG. VII.5). Afin de décrire cette partie plastique, il faut définir des écrouissages.

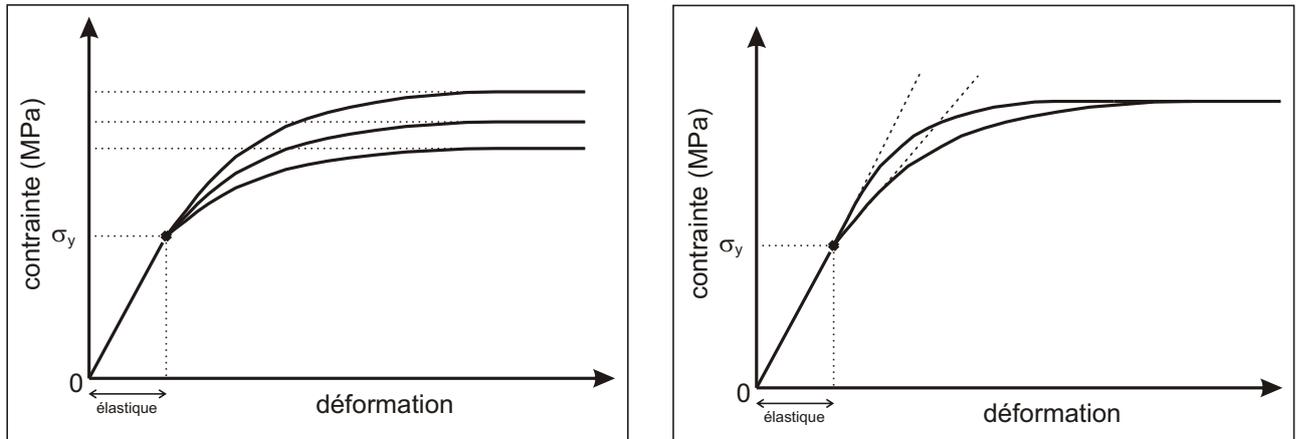


FIG. VII.5 – Exemples de courbes d'écrouissages obtenues pour un matériau élasto-plastique

### VII.2.3.2 Lois d'écrouissage

Dans toute transformation réelle, l'énergie mécanique fournie au matériau n'est qu'en partie restituée par celui. Une partie de l'énergie est en effet dissipée sous forme de chaleur, ou de modification de la structure interne du matériau (dislocations, fissurations, ...).

Cette modification interne conduit à un nouvel état dans lequel les propriétés mécaniques peuvent évoluer. Les lois d'écrouissages sont les règles qui caractérisent l'évolution des variables d'écrouissage au cours de la déformation inélastique. Les principales classes d'écrouissage sont l'écrouissage isotrope et cinématique. Ainsi, la fonction de charge est affectée d'une variable tensorielle  $\mathbf{X}$  qui définit le centre du domaine d'élasticité (écrouissage cinématique) et d'une variable scalaire  $\mathbf{R}$  qui définit son rayon.

## VII.2.4 Critères d'écoulement plastique

### VII.2.4.1 Critère de von Mises

Le critère le plus simple, qui n'utilise que le second invariant des contraintes, définit un seuil de contrainte effective  $J$  au-delà duquel la déformation devient un cisaillement pur. Cette contrainte effective est définie en fonction des contraintes principales  $\sigma_i$  ( $i=1,2$  ou  $3$ ) par<sup>4</sup> :

$$J = \sqrt{3 J_2} = \left\{ \frac{1}{2} \left[ (\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2 \right] \right\}^{1/2} \quad (\text{VII.7})$$

Le paramètre  $J_2$  est la trace du déviateur des contraintes  $\mathcal{S}$  ( $\mathcal{S} = \underline{\underline{\sigma}} - 1/3 \text{Tr}(\underline{\underline{\sigma}}) \underline{\underline{I}}$ ). La fonction de charge de von Mises s'écrit simplement en fonction de  $\sigma_0$ , la limite initiale d'élasticité en traction simple :

$$f(\underline{\underline{\sigma}}) = J - \sigma_0 \quad (\text{VII.8})$$

En prenant en compte les écrouissages isotrope et cinématique, la fonction de charge se met alors sous la forme suivante :

<sup>4</sup>[DEAN et al., 2004]

$$f(\underline{\sigma}, \underline{X}, R) = J(\underline{\sigma} - \underline{X}) - \sigma_0 - R \quad (\text{VII.9})$$

Le critère de von Mises ainsi défini est indépendant de la contrainte appliquée. Il est déterminé sur un essai de traction. La représentation de  $\sigma_e$  (ou  $J_2$ ) en fonction de  $\sigma_m$  ( $=I_1 = Tr(\underline{\sigma})$ ) donne une droite horizontale<sup>5</sup> (FIG. VII.6). Il est indépendant de la pression hydrostatique.

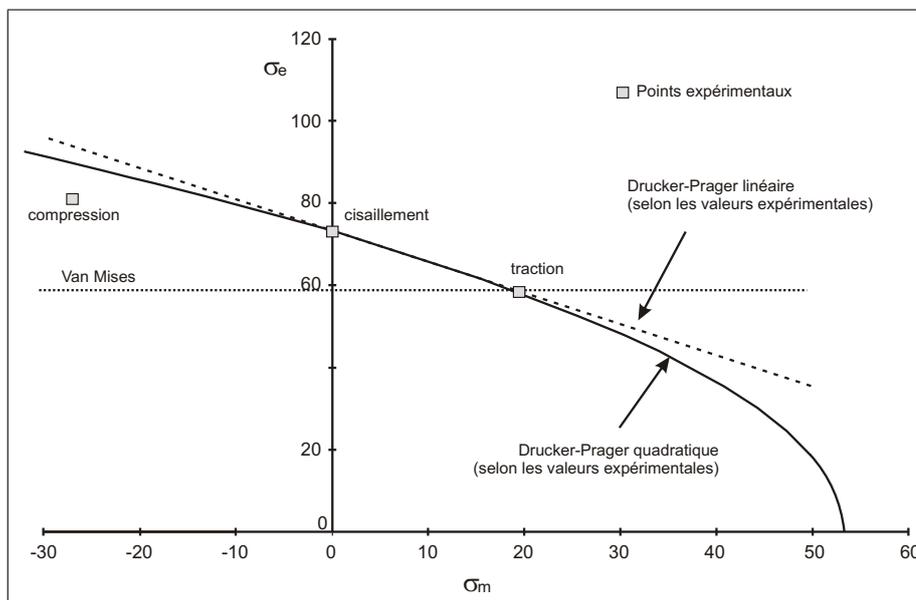


FIG. VII.6 – Représentation de la limite d’élasticité en fonction de l’état de contrainte appliquée ([DEAN et al., 2004])

#### VII.2.4.2 Critère de Drucker-Prager

Du fait du confinement des joints collés et de la liaison du polymère avec les substrats, les états de contraintes dans le joint sont complexes et le critère de von Mises ne suffit pas à décrire le comportement du joint (FIG. VII.7). Il est nécessaire de prendre en compte la pression hydrostatique<sup>6</sup>. Les critères résultants expriment le fait qu’une contrainte hydrostatique de compression rend plus difficile la déformation plastique. Une des conséquences de leur formulation est qu’ils introduisent une dissymétrie traction-compression.

Le critère linéaire de Drucker-Prager est une extension du critère de von Mises. La partie hydrostatique est rajoutée. Il relie ainsi  $f(\underline{\sigma})$  à  $I_1$  via un paramètre  $\alpha$  (EQU. VII.10). La détermination de  $\alpha$  peut s’effectuer en sollicitant le matériaux de deux manières différentes pour avoir deux états de contraintes distincts.

$$f(\underline{\sigma}) = J - \frac{\sigma_0 - \alpha I_1}{1 - \alpha} \quad (\text{VII.10})$$

La limite d’élasticité en traction reste  $\sigma_0$  et la limite d’élasticité en compression est  $-\sigma_0/(1-2\alpha)$ . Le coefficient  $\alpha$  dépend du matériau et est bien entendu compris entre 0 et 1/2.  $\alpha = 0$  permet de retrouver le critère de von Mises.

En prenant en compte les écrouissages isotrope et cinématique, la fonction de charge se met alors sous la forme suivante :

<sup>5</sup>[DEAN et al., 2004]

<sup>6</sup>[DEAN et al., 1996]

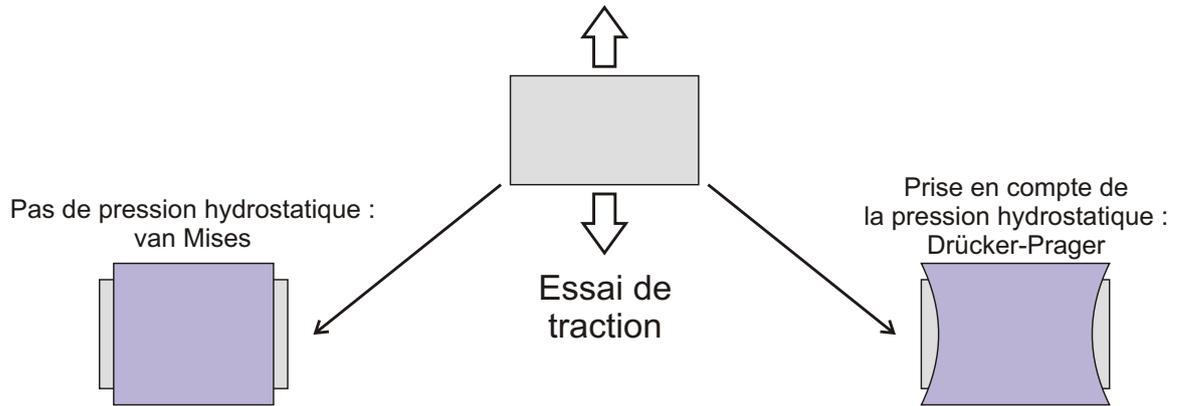


FIG. VII.7 – Prise en compte de la pression hydrostatique pour la modélisation d'un joint collé

$$f(\underline{\sigma}, \underline{X}, R') = J(\underline{\sigma} - \underline{X}) - \beta R' - (\beta - 1) I_1(\underline{\sigma} - \underline{X}) \quad (\text{VII.11})$$

avec  $\beta = 1/(1 - \alpha)$  et  $R' = \sigma_0 + R/\beta$ .

La représentation graphique de différents couples  $(I_1, J)$  déterminés expérimentalement (FIG. VII.8) met en évidence d'une part que le critère linéaire de Drucker-Prager est plus adapté que le critère de von Mises, mais d'autre part qu'il n'est pas pour autant parfaitement satisfaisant.

Le critère de Drucker-Prager peut se généraliser à des ordres supérieurs (linéaire, quadratique, ...). Ainsi la forme quadratique peut s'écrire de la manière suivante :

$$f^2(\underline{\sigma}, \underline{X}, R') = J^2(\underline{\sigma} - \underline{X}) - \beta R'^2 + (\beta - 1) I_1(\underline{\sigma} - \underline{X}) R' \quad (\text{VII.12})$$

Cette nouvelle fonction est plus adaptée aux mesures expérimentales (FIG. VII.8), mais il est vraisemblablement possible de se rapprocher du comportement du matériau en augmentant encore le degré. Ainsi la fonction de charge généralisée se met sous la forme suivante :

$$f^a(\underline{\sigma}, \underline{X}, R') = J^a(\underline{\sigma} - \underline{X}) - \beta R'^a + (\beta - 1) I_1(\underline{\sigma} - \underline{X}) R'^{a-1} \quad (\text{VII.13})$$

La dernière courbe de la figure VII.8 présente les résultats obtenus avec l'équation VII.13 pour laquelle les valeurs de coefficients  $a$ ,  $\beta$  et  $R'$  ont été optimisés :

- $a \approx 8.75$
- $\beta \approx 12.3$
- $R' = \sigma_0 \approx 12.3$

Les surfaces de plasticité sont ainsi définies (FIG. VII.8). Le critère généralisé déclenche la plasticité plus tôt que les critères linéaire et quadratique. Il permet ainsi de mieux modéliser les comportements des joints collés.

L'écriture du potentiel thermodynamique  $\psi$  permet de déduire les valeurs des variables d'écroutissage. Les calculs sont présentés dans la thèse de Sébastien Joannès<sup>7</sup>.

$$\begin{cases} \dot{X} = \frac{2}{3} C \dot{\alpha} \\ \dot{X} = \frac{2}{3} C \epsilon^p - D X \dot{p} \end{cases} \quad (\text{VII.14})$$

<sup>7</sup>[JOANNÈS, 2007], [BESSON et al., 2001], [LEMAITRE et CHABOCHE, 1988]

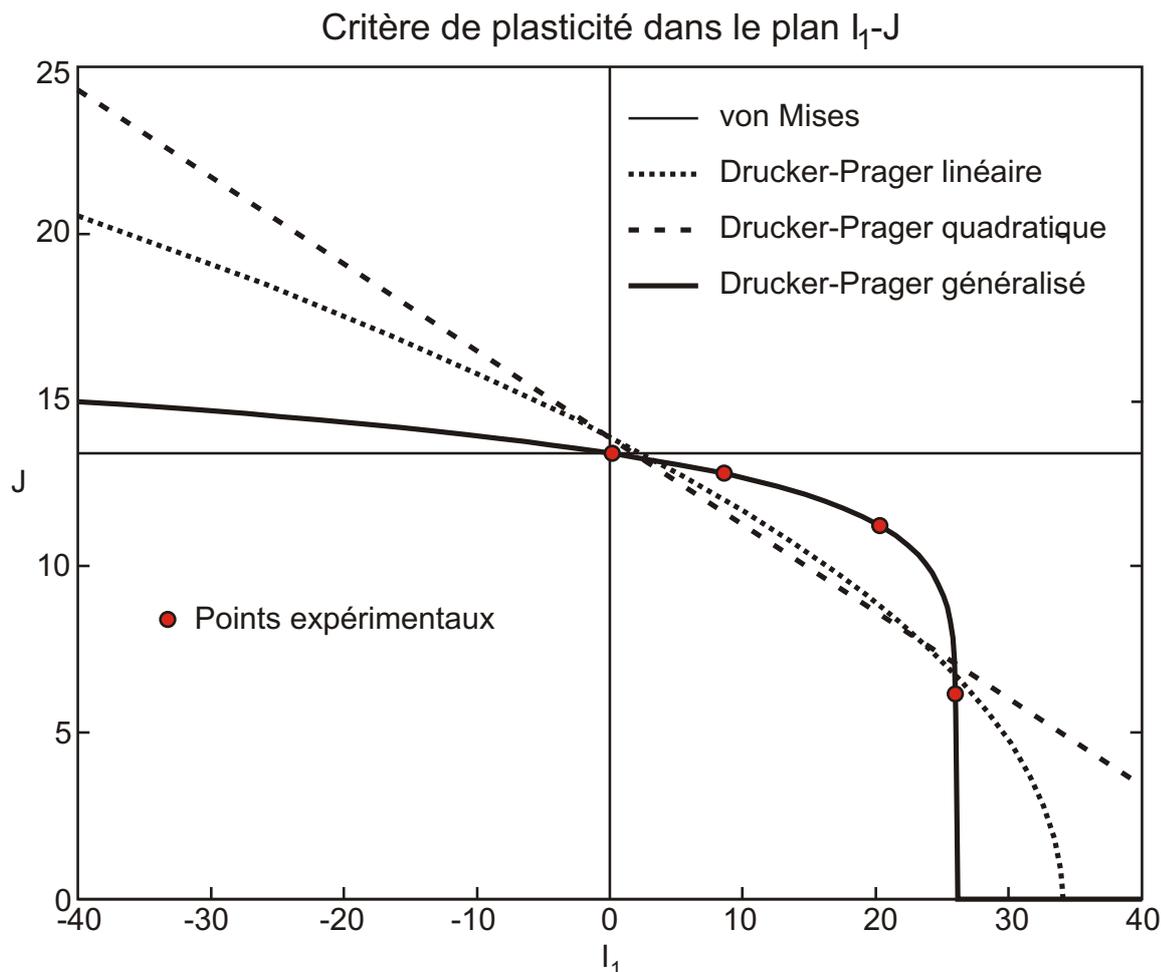


FIG. VII.8 – Représentation de quelques couples  $(I_1, J)$  déterminés expérimentalement

avec  $\alpha$  la variable tensorielle associée à la variable d'écouissage  $\mathcal{X}$  et  $p$  la déformation plastique cumulée. La variable d'écouissage  $R$  est considérée dans un premier temps comme indépendante de  $p$ .

Ainsi, à une dimension (traction simple), l'équation VII.14 se simplifie et se met sous une forme reliant directement la contrainte  $\sigma$  à la déformation plastique  $e^p$ , via l'intermédiaire de deux paramètres  $C$  et  $D$  (EQU. VII.15).

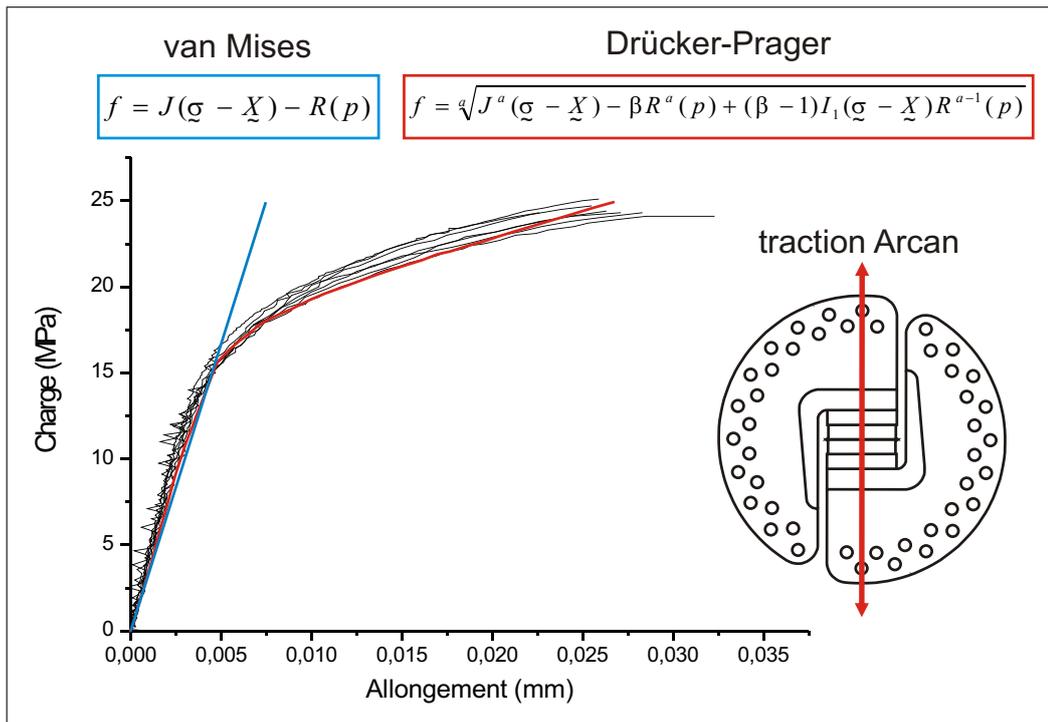
$$\sigma = \sigma_0 + \frac{C}{D} (1 - \exp(-D e^p)) \quad (\text{VII.15})$$

Un calcul numérique a été effectué en traction sur un maillage du montage Arcan, pour un joint de  $300 \mu\text{m}$ , avec différents critères. Quand le critère de von Mises ne parvient pas à se déclencher quand la limite d'élasticité est atteinte, le critère de Drucker-Prager généralisé permet lui de parfaitement reproduire le comportement en traction du montage Arcan (FIG. VII.9).

Les paramètres  $C$  et  $D$  ont été directement identifiés sur les courbes de traction. L'objectif était ici de montrer qu'il était possible de modéliser le comportement de l'adhésif utilisé avec un critère de Drucker-Prager généralisé, quand un modèle de von Mises ne parvient pas à reproduire la partie plastique.

### VII.2.5 Rôle de la microstructure

La microstructure de l'adhésif  $\beta$  lui confère des propriétés très particulières, comme une dépendance très importante de l'épaisseur. Cette variation des propriétés élastiques a été attribuée à un degré d'endommagement



**FIG. VII.9** – Modélisation de l'essai de traction Arcan en utilisant les critères de von Mises et de Drucker-Prager

qui était d'autant plus important que l'épaisseur de colle est faible.

Il aurait été intéressant de s'attacher à modéliser chaque constituant de l'adhésif séparément pour remonter ainsi d'une part à la loi de comportement du joint de colle  $\beta$ , mais aussi pour reproduire les différents phénomènes se développant au sein de la microstructure en cours d'essais. Cependant, l'utilisation industrielle de l'adhésif nécessite de considérer le matériau en un seul bloc.

Le phénomène d'endommagement peut être pris en compte à l'aide de 4 variables d'endommagement, ajustée selon l'épaisseur de colle, qui viennent faire chuter les propriétés élastiques de l'adhésif<sup>8</sup>. Le modèle d'endommagement est basé sur la théorie des invariants<sup>9</sup>.

## VII.3 Modélisation numérique des essais vieilliss

### VII.3.1 Intérêt des éléments finis

Les modèles analytiques présentés dans les chapitres précédents ont permis de valider l'hypothèse supposant que les pertes de propriétés mécanique de l'assemblage collé sont essentiellement dues à la diffusion de l'eau dans le polymère dont la cinétique n'est pas modifiée par rapport à celle déterminée sur les échantillons masqués.

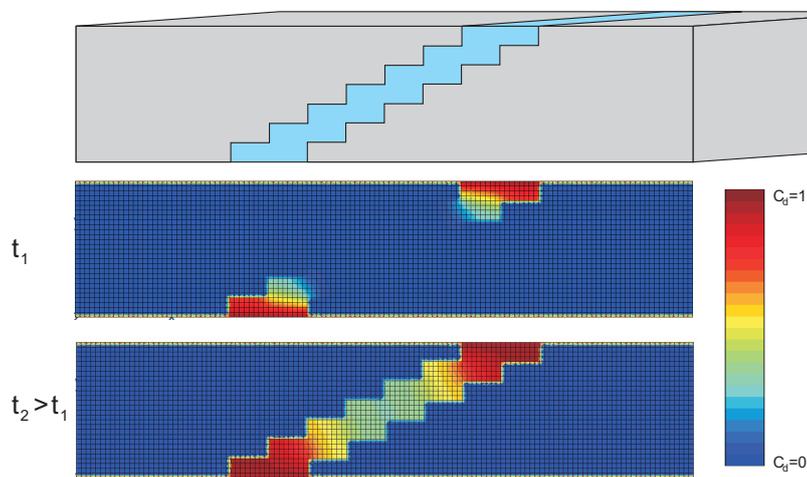
Il est ainsi possible de prédire quelles seront les performances d'un joint après un temps et des conditions de vieillissement donnés. Mais ceci n'est possible qu'avec des géométries simples et des sollicitations relativement "uniformes".

<sup>8</sup>[JOANNÈS, 2007]

<sup>9</sup>[THIONNET et al., 2003], [BONNET, 2005]

### VII.3.1.1 Cas de géométries "complexes"

Pour des géométries complexes, il ne sera pas possible d'écrire simplement les lois de concentrations dans l'adhésif en fonction du temps de vieillissement. C'est le cas par exemple pour la géométrie d'assemblage présentée sur la figure VII.10. Les profils de concentration et les valeurs de  $w\%$  au cours du temps deviennent délicats à déterminer quand bien même la géométrie n'est que peu complexifiée.



**FIG. VII.10** – Exemple de géométrie d'assemblage en bout pour laquelle un calcul analytique de la diffusion est complexe (valeurs de  $C_d$  à deux instants  $t_1$  et  $t_2$ )

Une difficulté supplémentaire peut se présenter dans le cas d'un assemblage entre un substrat métallique et un composite. L'eau va diffuser non seulement dans l'adhésif, mais aussi dans la résine polymère qui constitue le composite, avec des coefficients de diffusion différents<sup>10</sup>.

### VII.3.1.2 Cas des sollicitations non uniformes

Dans le cas de sollicitations complexes, telles que celles qui peuvent résulter d'un essai de cisaillement plan par exemple, certaines zones vont subir des contraintes plus importantes. Cela va entraîner des déformations plastiques localisées qui seront responsables de la rupture plus ou moins rapide de l'assemblage.

Dans le cas des assemblages vieillis, les différences de concentration en eau dans le polymère se traduisent par un gradient de propriétés mécaniques. Celui-ci va se coupler aux différences de contraintes locales et cela va donc se traduire par une évolution de la contrainte à rupture par exemple qui peut être différente de celles présentées dans le chapitre VI.

## VII.3.2 Modélisation de la diffusion

Les éléments finis permettent de simuler la diffusion d'un solvant dans une structure par l'intermédiaire d'un paramètre  $C_d$ . Ce paramètre peut au choix représenter la concentration effective  $c(x, t)$  ou la concentration normalisée  $c(x, t)/c_\infty$ .

### VII.3.2.1 Présentation

À partir d'un maillage donné, des conditions initiales sont fournies : la valeur de la concentration dans la structure à l'instant  $t = 0$  est fixée. Par la suite sont aussi fixées les conditions limites. Celles-ci sont les lieux

<sup>10</sup>[POPINEAU, 2005]

(les nœuds du maillage) qui vont être en contact avec une concentration différente de celle dans la structure (FIG. VII.11).

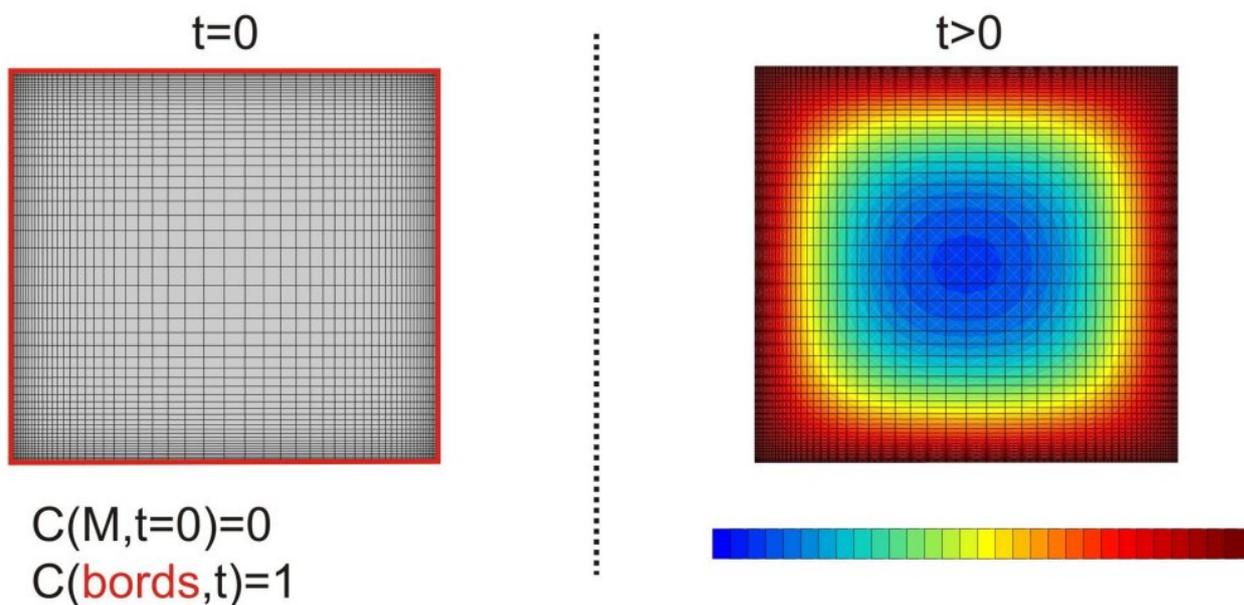


FIG. VII.11 – Modélisation de la diffusion à travers une section carrée

Les éléments finis permettent donc de modéliser des systèmes plus complexes avec une concentration non nulle dans le matériau à l'instant  $t = 0$  par exemple, ou avec des concentrations différentes de part et d'autre d'une paroi par exemple, ou bien encore des systèmes où la concentration extérieure peut varier au cours du temps. De la même manière, il est aussi possible de reproduire la désorption d'un échantillon vieilli.

### VII.3.2.2 Méthode d'intégration

Le modèle de diffusion implémenté dans le code de calcul ZeBuLoN est celui de Fick. Les modèles plus complexes comme celui de Langmuir ne sont généralement pas codés dans les logiciels usuels. Compte tenu des différences relativement faibles obtenues en utilisant ces deux modèles, quand les épaisseurs caractéristiques de diffusion sont suffisamment importantes, il est donc possible de se contenter du modèle de Fick pour les calculs numériques à suivre.

Un coefficient de diffusion est attribué à chaque matériau de la structure. Il est nul pour les substrats métalliques (ou pour tous les matériaux à travers lesquels les solvants ne diffusent pas) et vaut  $D_F = D_L * \phi^2$  pour l'adhésif.

Les équations de diffusion exactes sont alors résolues en chaque point de gauss du maillage, pour chaque pas de temps prédéfini. Elles donnent accès à la valeur de la concentration en tout point du maillage à chaque instant  $t$  choisi. Pour remonter à la valeur de  $w\%$ , il suffit de moyenner ces valeurs.

### VII.3.2.3 Comparaison avec les méthodes analytiques

Il est possible de comparer, pour des géométries simples, les résultats obtenus par les méthodes éléments finis avec ceux obtenus par les calculs analytiques. Deux exemples sont présentés ci-dessous, pour une géométrie cylindrique et une géométrie carrée (FIG. VII.12) pour des diffusions de type Fick. Les traits continus sont obtenus par calculs analytiques alors que les points sont, eux, obtenus par les calculs éléments finis. Les deux méthodes conduisent à des résultats analogues et sont bien comparables.

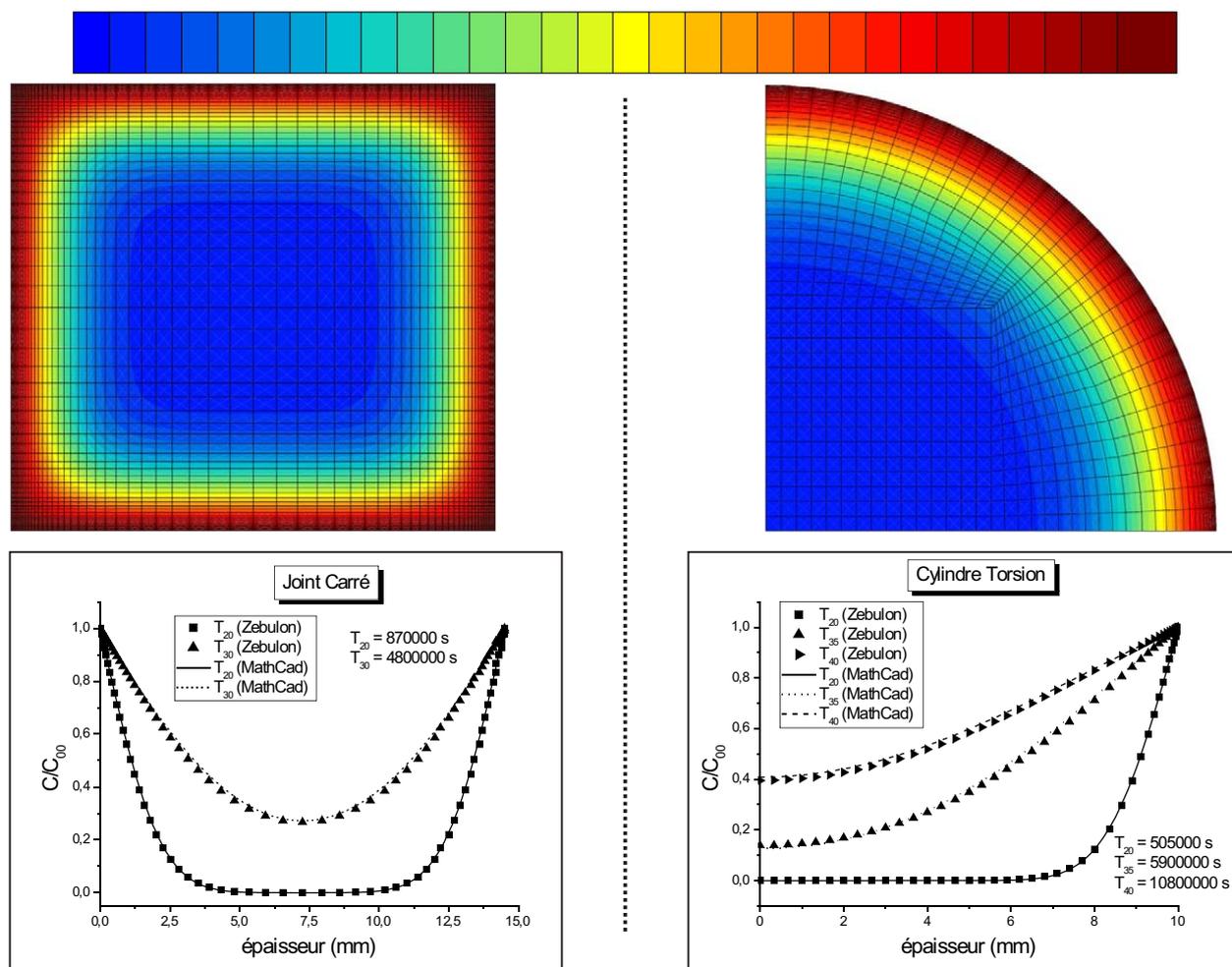


FIG. VII.12 – Comparaison entre les résultats de diffusion obtenus sous ZeBuLoN et sous MathCad

### VII.3.3 Prise en compte du gonflement

Les calculs éléments finis permettent en outre de prendre en compte les phénomènes de gonflement différentiel qui découlent de la diffusion de l'eau dans le polymère. Ceux-ci peuvent conduire à la création de nouvelles contraintes dans le joint qui peuvent influencer sur la rupture de celui-ci. Des calculs ont été menés sur des géométries de traction avec des maillages suffisamment fins pour visualiser les surcontraintes en bord de joint et leur évolution avec le vieillissement (FIG. VII.13).

Afin de prendre en compte l'effet du gonflement provoqué par la diffusion d'eau dans le polymère, un calcul thermique a été effectué. Les lois de la diffusion thermique sont équivalentes à celles de la diffusion. La loi de Fourier remplace la loi de Fick. La température remplace la pénétration de l'eau dans le polymère. L'essai simule une évolution de température de  $0$  à  $1^\circ\text{C}$ . Le coefficient de diffusion thermique est alors ajusté de manière à ce que les courbes de diffusion thermique soient équivalentes aux courbes gravimétriques obtenues en immersion à  $45^\circ\text{C}$ .

Au matériau polymère est attribué un coefficient de dilatation non nul permettant de modéliser le gonflement. Ce coefficient est nul pour les substrats. Les propriétés mécaniques du polymère sont elles aussi affectées proportionnellement par l'évolution de température comme elles le seraient par la pénétration de l'eau.

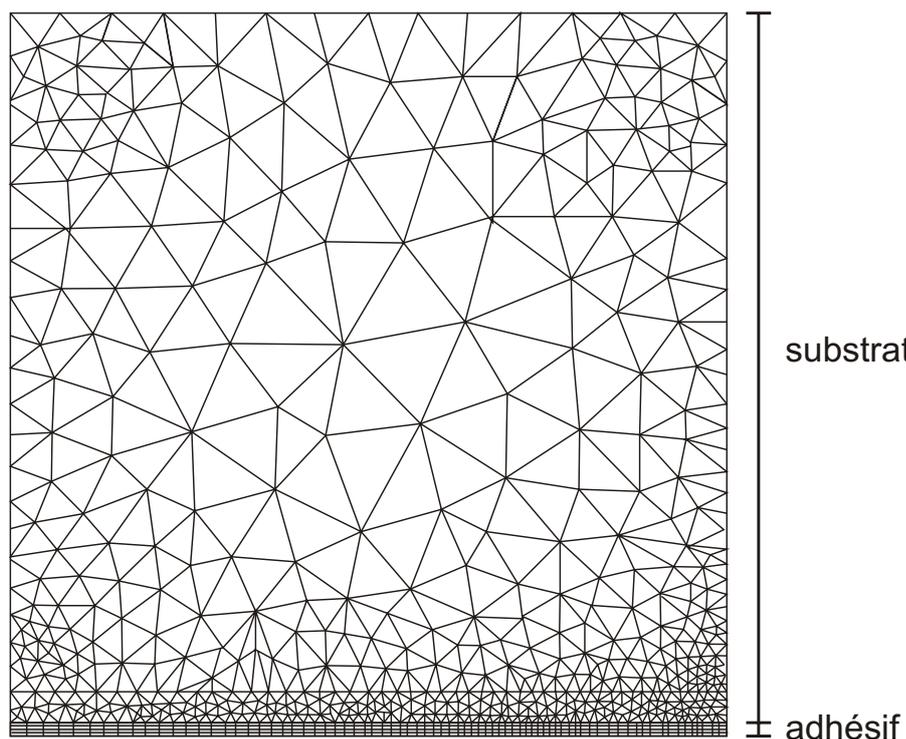


FIG. VII.13 – Raffinement du maillage dans l'adhésif

Un calcul élastique de traction est alors effectué. Une contrainte est appliquée (ici égale à 5 MPa) et la contrainte de traction  $\sigma_{22}$  est mesurée dans l'adhésif en tous points. Elle est représentée le long d'une ligne parallèle aux substrats, très proche de celui-ci, du cœur du joint (noté "0" sur l'axe des abscisses) au bord libre (FIG. VII.14). Les trois courbes présentées ici sont obtenues pour des temps de vieillissement croissants. La singularité de contrainte près du bord libre est clairement visible.

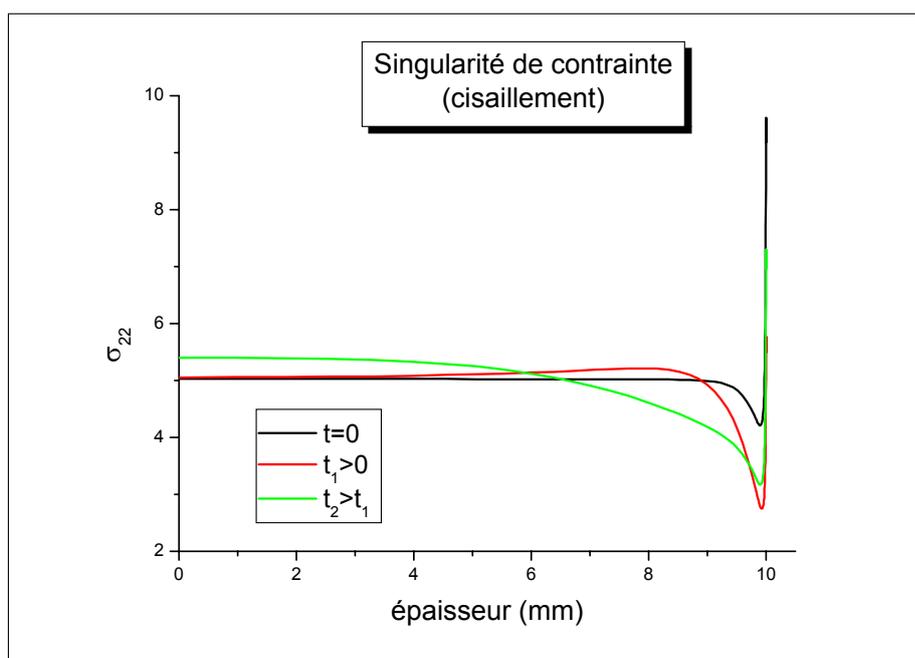


FIG. VII.14 – Évolution de la singularité de contrainte en bords de joint avec le vieillissement

La pénétration d'eau modifie la courbe de référence. Le niveau de la surcontrainte près du bord libre est augmentée pour les premiers temps de vieillissement, puisque la contrainte moyenne doit rester égale à 5 MPa. La contrainte dépasse aussi la valeur nominale de 5 MPa plus profondément dans le joint de colle. Pour les temps de vieillissement plus longs, cet effet diminue et les courbes obtenues pour les échantillons saturés en eau sont superposées à celles de référence ( $t=0$ ).

Aux chutes de propriétés mécaniques résultant de la diffusion de l'eau dans le polymère s'ajoute une contrainte mécanique due au gonflement différentiel, associé aux singularités de contraintes en bords de joint. Ces deux effets cumulés créent des perturbations près de l'interface métallique. La contrainte (ici de traction  $\sigma_{22}$ ) s'en trouve ainsi modifiée.

Un calcul plus poussé qu'une simple loi élastique, avec une loi de comportement plus complexe, représentant plus précisément le comportement du joint collé, serait intéressant. Il permettrait de comparer les essais sur les assemblages vieillis et sur les assemblages sains. Il est ainsi possible que la pénétration de l'eau dans l'assemblage modifie le chemin de la fissure et ainsi conduise à des différences de rupture<sup>11</sup>.

### VII.3.4 Calculs sur structures vieilles

Quelques calculs ont été menés sur le code éléments finis ZeBuLoN, en parallèle des essais mécaniques réalisés au laboratoire. Ils ont malheureusement été limités à la partie élastique des matériaux.

Les cartographies obtenues à partir des calculs de diffusion donnent, à un instant "t", la valeur de  $C_d$  en tout point du maillage. Il suffit alors d'affecter les propriétés élastiques en chaque point, compte tenu de la valeur de  $C_d$ . Ainsi, les fichiers ".mat" définissant les propriétés de chacun des matériaux sont affectés d'un paramètre  $C_d$  si ces matériaux sont modifiés par la diffusion. Chacun des modules élastiques est alors écrit en fonction de  $f(C_d)$  :

$$\begin{aligned} P(C_d) &= (P_0 - P_\infty) (1 - C_d) + P_\infty \\ &= P_0 [(1 - \delta) (1 - C_d) + \delta] \\ &= P_0 f(C_d) \end{aligned} \tag{VII.16}$$

avec  $\delta = P_\infty/P_0$  le rapport entre les propriétés à saturation et les propriétés initiales.  $\delta$  peut être considéré comme identique pour chacune des propriétés du matériau. Au regard des résultats de vieillissement, la valeur choisie pour  $\delta$  est 0,6.  $\nu$  est par contre considéré comme indépendant de la diffusion de solvant dans le matériau. Ainsi, la matrice de rigidité après vieillissement  $[C]$  s'écrit directement en fonction de la matrice de rigidité déterminée pour l'état non vieilli  $[C]^0$  (EQU. VII.17).

$$[C] = \frac{1}{f(C_d)} * \begin{bmatrix} 1/E_1^0 & -\nu_{12}/E_1^0 & -\nu_{13}/E_1^0 & 0 & 0 & 0 \\ -\nu_{12}/E_1^0 & 1/E_1^0 & -\nu_{13}/E_1^0 & 0 & 0 & 0 \\ -\nu_{13}/E_3^0 & -\nu_{13}/E_3^0 & 1/E_3^0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/G_{13}^0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1/G_{13}^0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2(1 + \nu_{12})/E_1^0 \end{bmatrix} = \frac{1}{f(C_d)} * [C]^0 \tag{VII.17}$$

<sup>11</sup>[CROCOMBE et al., 2006]

Les valeurs de  $D$  sont elles prises pour les conditions de température voulue, en considérant une diffusion de type Fick ( $D = \phi^2 D_L$ ). Les calculs présentés ci-dessous simulent un vieillissement en immersion à 45°C.

#### VII.3.4.1 Essais de torsion

La partie des cylindres de torsion modélisée est celle comprise entre les deux tiges sur lesquelles le capteur LVDT est placé (cf. FIG. II.11 page 41). Elle est donc composée de deux parties cylindriques en métal, de 20 mm de diamètre et 15 mm de longueur, reliées par un joint de colle de 300  $\mu\text{m}$ .

Le calcul de diffusion est mené en parallèle sur les anneaux de colle pour différents temps. Il fournit ainsi une cartographie en trois dimensions de la concentration en eau dans le polymère à chaque pas de temps du calcul. Pour chacun de ces pas de temps, la cartographie est ré-introduite dans le maillage complet de l'éprouvette et le calcul élastique de torsion après vieillissement est effectué, dans les conditions expérimentales (FIG. VII.15). Il donne accès à l'évolution de la rigidité totale de l'éprouvette en fonction du temps de vieillissement.

Celle-ci est comparée aux rigidités mesurées expérimentalement sur les cylindres de torsion. Les résultats obtenus sont relativement dispersés du fait que les épaisseurs de joints collés ne sont jamais tout à fait égales à 300  $\mu\text{m}$ . Les différents faisceaux de courbes présentés indiquent le niveau des résultats numériques qui seraient obtenus pour des épaisseurs variant de 200 à 400  $\mu\text{m}$ .

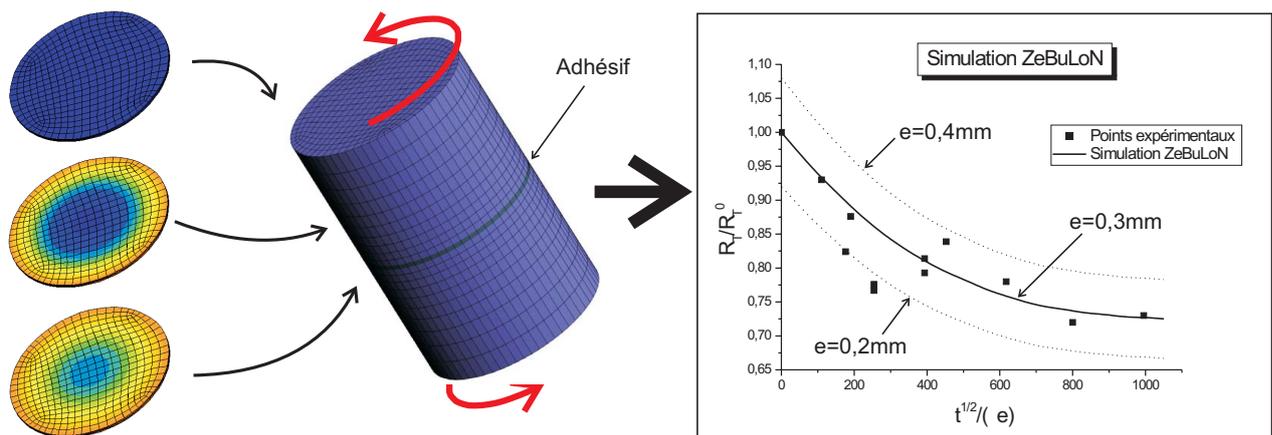
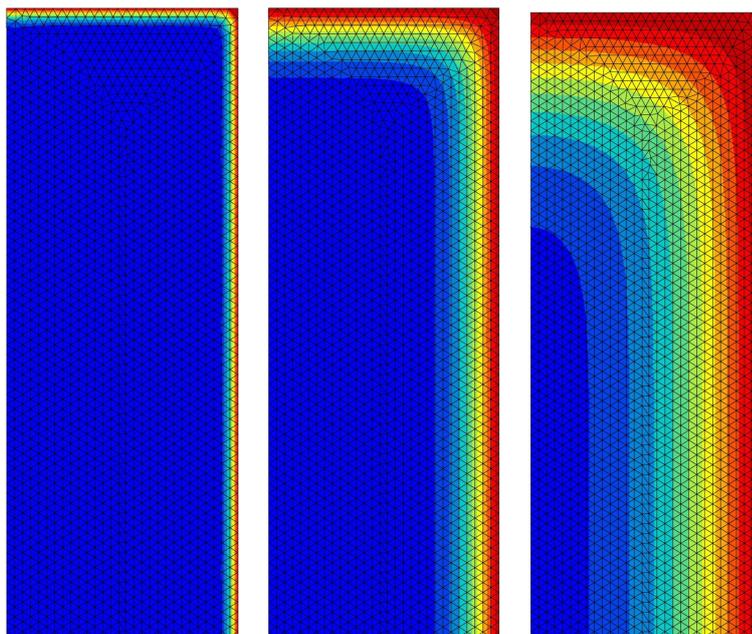


FIG. VII.15 – Calcul de la rigidité en torsion  $R_T$  en fonction du vieillissement sous ZeBuLoN

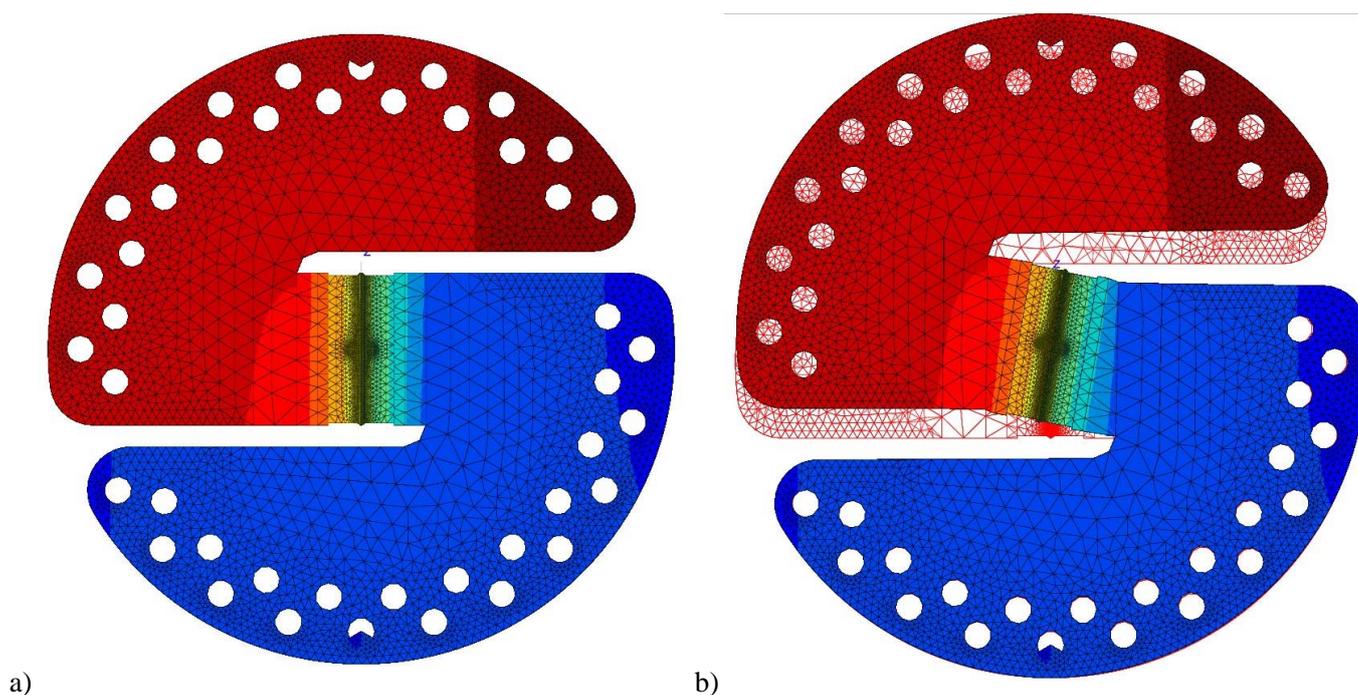
#### VII.3.4.2 Essais Arcan en cisaillement

De la même manière que pour les essais de torsion, le calcul de diffusion est mené en parallèle sur les éléments colle du maillage complet du montage Arcan (FIG. VII.16). Il permet d'obtenir une cartographie en 3 dimensions de la concentration en chaque point du maillage.

Ces données sont alors utilisées pour simuler les éprouvettes vieilles. Le montage Arcan est maillé intégralement et un calcul élastique de cisaillement est effectué pour une carte de diffusion, correspondant à un temps de diffusion donné. Les deux goupilles sur lesquelles l'effort de traction est appliqué sont bien visibles au niveau du plus haut et du plus bas des trous. La figure VII.17 [a] donne la visualisation du déplacement selon "z" (vertical). La déformation est bien localisée au niveau de l'éprouvette collée au centre du montage. Dans le cas de la figure VII.17 [b], la déformation est amplifiée. Le maillage initial est visible en rouge. Cette image met bien en évidence le phénomène de rotation de l'éprouvette.



**FIG. VII.16** – Modélisation de la diffusion dans une éprouvette Arcan sous ZeBuLoN : visualisation de la concentration locale

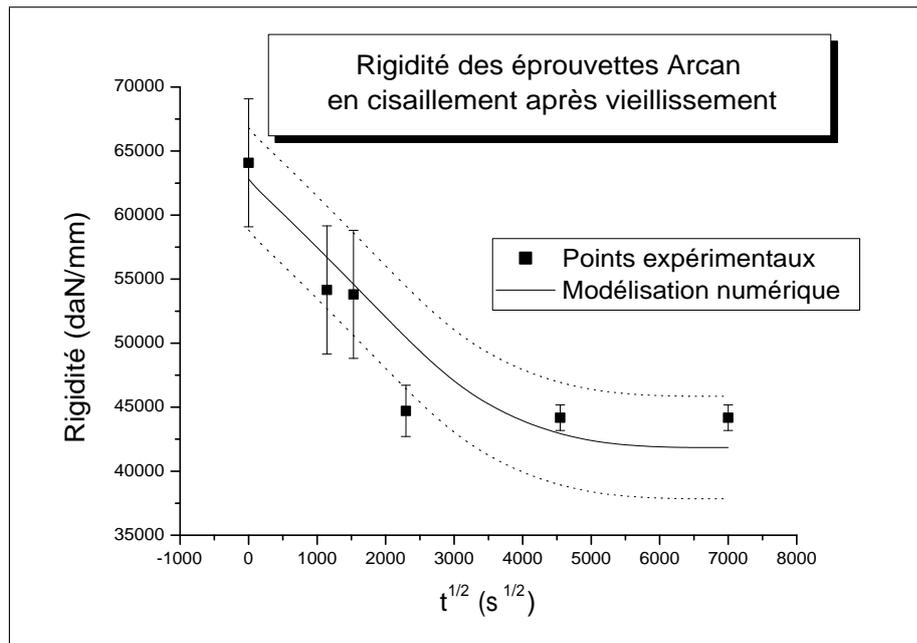


**FIG. VII.17** – Visualisation du déplacement selon z (vertical) sans [a] et avec amplification [b]

En sortie du calcul, la valeur de la rigidité est récupérée<sup>12</sup>. Il est alors possible de représenter sur un même graphique les valeurs de la rigidité calculée numériquement en fonction de la racine carrée du temps et de les comparer aux valeurs expérimentales (FIG. VII.18).

La courbe en trait plein représente le résultat du calcul numérique, alors que les deux courbes en pointillés donnent les marges d'erreur. En effet, le calcul est effectué pour une épaisseur de colle de  $300 \mu\text{m}$ , avec un

<sup>12</sup>[JOANNÈS, 2007]



**FIG. VII.18** – Évolution de la rigidité mesurée en cisaillement sur le montage Arcan après vieillissement

module identifié pour cette épaisseur, alors que les joints collés testés ont des épaisseurs variant entre 320 et 390  $\mu\text{m}$ . Les quelques points expérimentaux obtenus se situent bien dans le faisceau de courbe donné par la modélisation.

## VII.4 Bilan

La microstructure très particulière de l'adhésif  $\beta$  est responsable de l'ensemble de ses propriétés mécaniques. Elle va ainsi conduire à un comportement anisotrope transverse du joint, à une dépendance forte de ses propriétés élastiques vis-à-vis de l'épaisseur de colle considérée, à des propriétés mécaniques qui diffèrent grandement de celles mesurées sur éprouvettes haltères massives, à une rupture qui reste localisée dans l'adhésif.

Malgré la complexité de ces phénomènes, il est possible de décrire le comportement du joint de manière précise tout en utilisant une loi de comportement qui reste assez simple (ce qui signifie que les temps de calcul ne seront pas trop longs). Ainsi, le comportement peut être décrit à l'aide de seulement 15 paramètres à identifier : 5 paramètres sont nécessaires pour décrire l'anisotropie transverse, 5 paramètres pour la plasticité (3 paramètres supplémentaires seraient nécessaires si un écrouissage isotrope devait être introduit), un paramètre pour la rupture, et enfin 4 paramètres pour l'endommagement.

Le vieillissement peut lui aussi être pris en compte par l'intermédiaire de deux paramètres ( $D$  et  $\delta$ ).

Les essais numériques effectués après vieillissement présentés ici permettent de reproduire le comportement élastique des essais expérimentaux. L'apport du numérique en comparaison des méthodes analytiques présentées dans les chapitres IV et V est ici certes limité du fait de la simplicité des géométries et de la restriction au domaine élastique. Mais le potentiel des éléments finis est certain.

Il aurait certainement été intéressant de se pencher sur le chemin de la fissure dans l'adhésif. Il aurait pour cela fallu réaliser un maillage de microstructure et des substrats (FIG. III.45 page 90) en attribuant des propriétés élastiques aux substrats ainsi qu'aux charges minérales, et un comportement élasto-plastique identifié sur l'adhésif  $\beta_{NC}$  au polymère. Il aurait alors été possible de déterminer si la pénétration de l'eau pouvait amener la fissure à se rapprocher des interfaces métalliques.



# **CONCLUSION ET PERSPECTIVES**



L'objectif de l'étude était de s'intéresser au collage acier/aluminium dans le but d'être capable de dimensionner un train arrière de voiture. Il était notamment important de mesurer et quantifier l'influence du vieillissement hygrothermique, connu comme l'un des facteurs les plus endommageants pour les joints collés. Il a pour cela été nécessaire de s'intéresser séparément aux différents matériaux composant cette structure.

∞

Les essais réalisés parallèlement sur l'adhésif massique et sur les joints collés non vieillis ont permis de mettre en évidence l'importance de la microstructure de l'adhésif. La présence de charges minérales dans sa formulation donne à l'adhésif un comportement tout à fait particulier. Celui-ci est dû en particulier à la présence de charges de talc, possédant une structure en feuillets, avec des énergies de cohésion inter-feuillets extrêmement faibles.

Au cours de l'élaboration des joints, ces charges vont s'orienter parallèlement aux surfaces des substrats, conduisant à un comportement anisotrope transverse de la colle, mais aussi à des propriétés élastiques très fortement dépendantes de l'épaisseur de colle présente dans les joints. Les différences de coefficients de dilatation entre les trois constituants du joint conduisent à la création de contraintes autour des charges qui provoquent un endommagement de l'adhésif, d'autant plus important que l'épaisseur de colle est faible.

De plus, la très faible cohésion des feuillets de talc suppose que ces charges se comportent comme des microfissures au sein de l'assemblage. Au cours d'un essai mécanique, la taille de ces fissures augmente et participent à la rupture finale du joint. Ainsi au final, la fissure passe par un maximum de charges de talc, en particulier quand la taille de celles-ci est grande. La conséquence directe sur la rupture est que celle-ci se trouve localisée dans la colle. Pour un joint identique réalisé avec une formulation dépourvue de charges, si la fissuration débute effectivement au cœur de l'adhésif, une fois que les fissures atteignent les surfaces métalliques, c'est le long de celles-ci qu'elles vont se propager, conduisant à des faciès de rupture adhésifs. Ainsi, la présence de charges minérales de talc est un mal pour un bien, puisque même si les propriétés du joints sont affaiblies, la rupture reste cohésive.

La taille des charges de talc incluses dans la formulation de l'adhésif est très variable. Les performances mécaniques seraient certainement accrues si les charges étaient plus petites. Un bon compromis devrait pouvoir être trouvé de manière à conserver une rupture cohésive tout en se rapprochant des propriétés mécaniques des éprouvettes haltères.

∞

Les mesures gravimétriques ont permis l'obtention des lois de diffusion pour les différentes conditions de température et d'humidité données. Le modèle de diffusion est de type Langmuir. L'eau est présente sous forme de deux phases, l'une liée aux groupements polaires du polymère qui diffuse dans la matrice, et l'autre libre, sans interactions avec le polymère, présente sous forme de clusters. Les différentes courbes de gravimétrie ont permis l'établissement d'une loi de diffusion modèle, dépendant uniquement de la température et des conditions d'humidité, avec laquelle il est possible de reproduire toutes les acquisitions expérimentales.

La diffusion d'eau dans le polymère, pour les températures auxquelles la structure sera amenée à travailler ( $T < 45^\circ\text{C}$ ), se traduit par une chute des propriétés mécaniques de celui-ci. Cette affectation est en fait directement proportionnelle à la concentration en eau dans le matériau. À partir des profils de concentration déterminés à partir des courbes de gravimétrie, il est donc possible de prédire à tout instant et pour toutes les conditions de vieillissement quelle sera l'évolution des propriétés d'un joint collé. En effet, les modèles de diffusion déterminés sur les adhésifs massiques s'appliquent parfaitement pour décrire l'évolution des propriétés mécaniques des joints collés. Les liaisons entre l'adhésif et le métal sont suffisamment fortes pour que la diffusion à l'interface puisse être considérée comme identique à celle au cœur du joint, quelle que soit la nature du substrat utilisé.

Malgré tout, les essais menés sur les substrats en acier et en aluminium conduisent à des résultats quelque peu différents. Ainsi, quand la rupture reste cohésive après vieillissement pour les joints en aluminium, elle devient

en partie adhésive, là où l'eau a diffusé, pour les joints en acier, sans toutefois que les propriétés mécaniques diffèrent d'un joint à l'autre. Il semble donc que les faciès obtenus soient une conséquence de la rupture du joint. L'affinité plus faible de l'adhésif pour l'acier semble expliquer le fait que le faciès puisse évoluer de la sorte.

Un traitement de surface de type silane pourrait vraisemblablement renforcer l'affinité du polymère pour les surfaces métalliques et ainsi permettre de conserver des faciès de rupture après vieillissement quel que soit le substrat utilisé.

Les essais effectués sur les assemblages après désorption semblent confirmer ces conclusions. Les faciès de torsion sont identiques à ceux obtenus sur les échantillons non vieillis, quelle que soit la nature du métal utilisé. Après désorption, s'il reste quelques traces d'eau dans le polymère, les propriétés mécaniques sont recouvrées lorsque les échantillons sont testés en dessous de la température de transition vitreuse.

∞

Les différents essais mécaniques ont permis l'écriture d'une loi de comportement permettant de décrire l'anisotropie de l'adhésif et son comportement élasto-visco-plastique.

Le vieillissement qui affecte grandement les propriétés mécaniques des assemblages peut être pris en compte de manière transparente. Celui-ci se limite cependant à des cinétiques de diffusion de type fickienne, mais cela n'affecte pas énormément les résultats des calculs compte tenu des dimensions des structures.

Ainsi, il est à présent possible par calcul de reproduire différents types d'essais réalisés expérimentalement sur des géométries variées<sup>13</sup> ou bien même de prévoir le comportement de structures virtuelles. C'est dans cette optique que cet outil prend toute sa mesure et qu'il a permis à RENAULT de concevoir un prototype du bras arrière (cf. figures ci-dessous).

∞

Quelques clichés de la réalisation du prototype de train arrière sont présentés ci-dessous. Les intérêts d'une telle conception sont multiples. Il s'agit tout d'abord de l'assemblage d'uniquement trois composants, contre une vingtaine généralement sur les conceptions acier, qui nécessitent une vingtaine de mètres de points de soudure. Les performances sont équivalentes à celles des trains existants. Les économies de poids sont elles aussi conséquentes puisque l'utilisation de l'aluminium permet une économie de 3,5 kg sur le poids total de la traverse, soit un gain d'environ 25%.

---

<sup>13</sup>[JOANNÈS, 2007]



**FIG.B** - Train arrière de voiture assemblée par collage structural



# **ANNEXES**



---

## Annexe A

# Formules chimiques des principales familles d'adhésifs

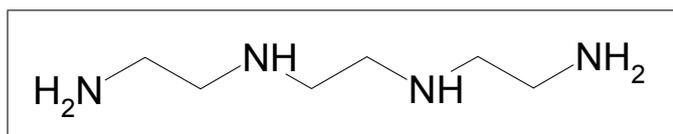
---

### A.1 Epoxydes

La résine DGEBA présentée dans ce rapport (cf. page 29) est la résine la plus courante. La nature des durcisseurs utilisés est par contre assez variable<sup>1</sup>.

#### A.1.1 Polyamines aliphatiques ou aromatiques

Il s'agit de molécules portant en bout de chaîne deux ou plusieurs radicaux amine ( $-NH_2$ ), comme le TETA (triéthylènetétramine) par exemple pour les polyamines aliphatiques (FIG. A.1) ou le DDA (cf. page 29), le DDM (diaminodiphénylméthane) ou le DDS (diaminodiphénylsulfone) pour les polyamines aromatiques (cf. page 11).



**FIG. A.1** – Formule chimique du durcisseur polyamine TETA ([BARDONNET, 1992])

#### A.1.2 Anhydrides d'acides

Cette classe de durcisseurs est de loin la plus employée dans le domaine de la construction électrique en moyenne et haute tensions du fait de l'excellent comportement au vieillissement thermique qu'ils confèrent aux résines. Les formules chimiques des principaux anhydrides d'acides rencontrés dans la pratique sont présentées sur la figure A.2.

---

<sup>1</sup>[BARDONNET, 1992]

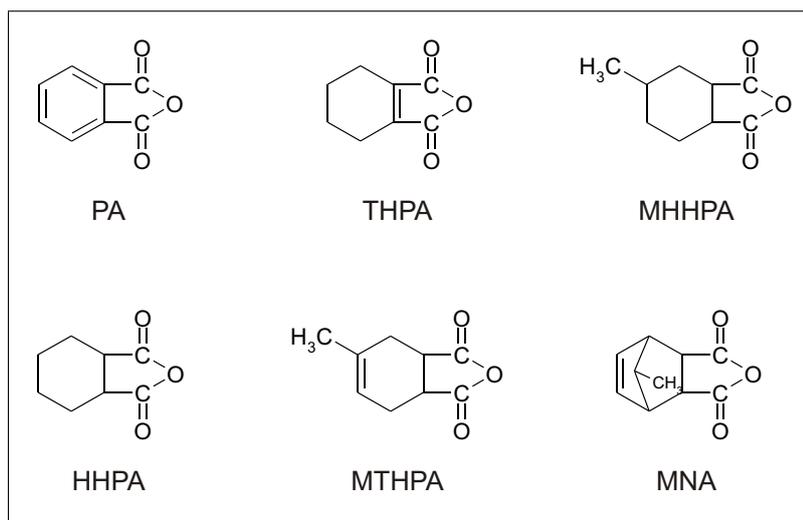


FIG. A.2 – Formules chimiques des principaux durcisseurs anhydrides d'acides ([BARDONNET, 1992])

## A.2 Polyuréthanes

La réaction de synthèse des polyuréthanes est présentée ci-dessous.

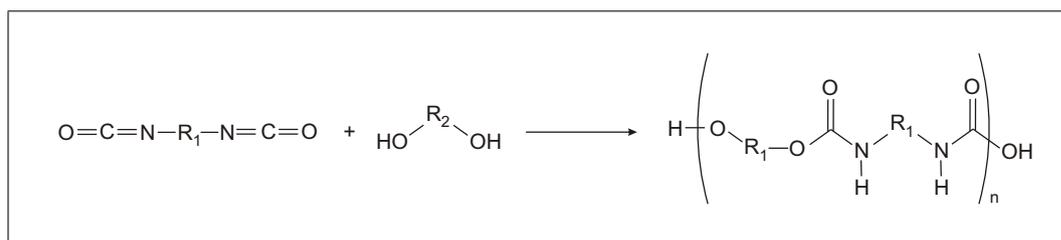


FIG. A.3 – Synthèse des polyuréthanes

## A.3 Acryliques

Les cyanoacrylates polymérisent par voie anionique. En présence d'une base forte, un anion stabilisé par résonance est formé. Une réaction en chaîne se produit jusqu'à épuisement du monomère de base (Fig. A.4).

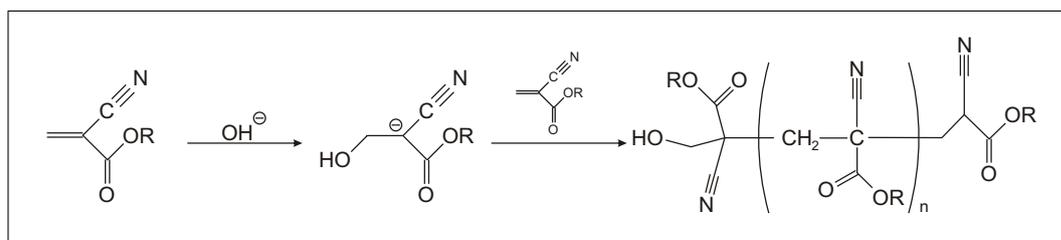


FIG. A.4 – Synthèse des cyanoacrylates

Les méthacrylates polymérisent eux par voie radicalaire. Un amorceur (thermique, redox., ...) se décompose pour donner un radical ( $A^\bullet$ ). C'est la phase d'amorçage. Il réagit avec les monomères et la polymérisation

début. C'est la phase de propagation. Le polymère formé reste actif tant qu'un agent de terminaison ( $T^\bullet$ ) n'est pas introduit.

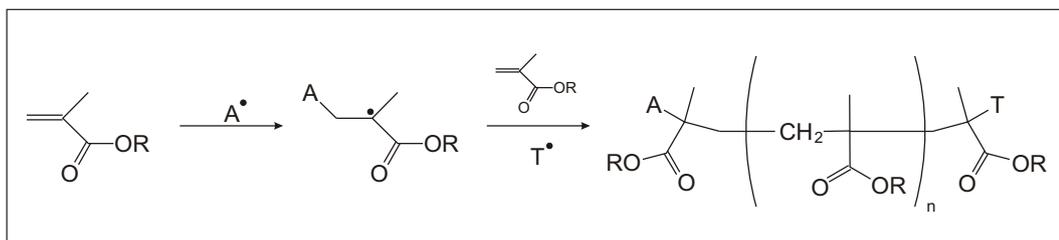
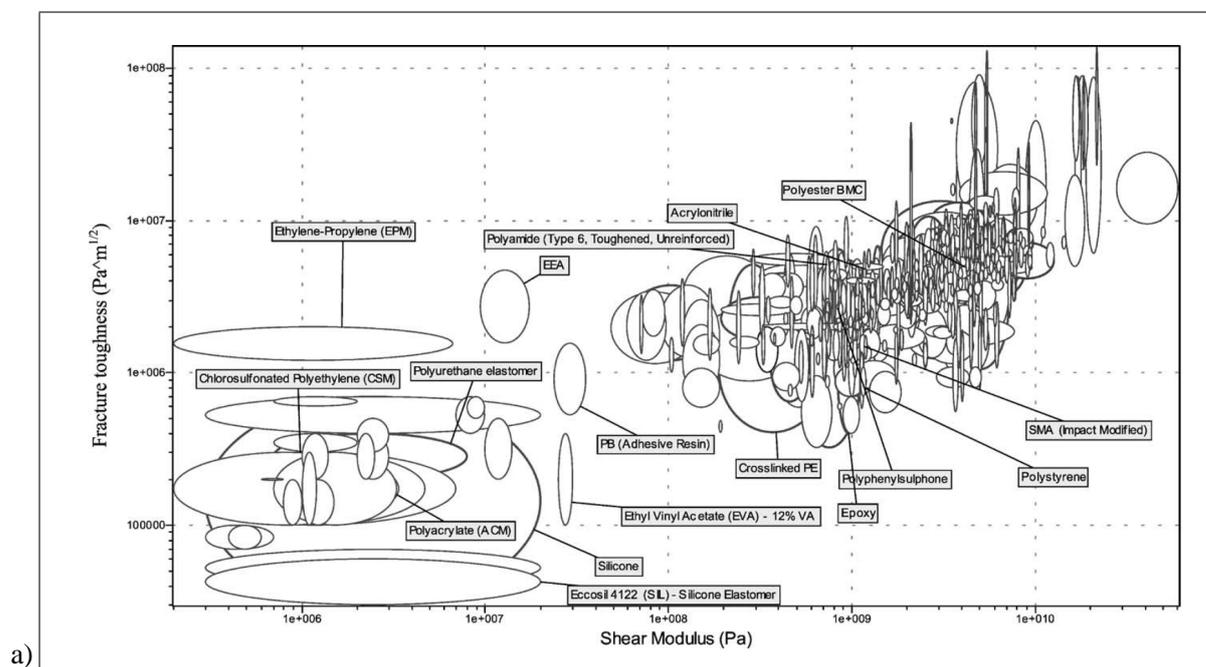


FIG. A.5 – Synthèse des méthacrylates

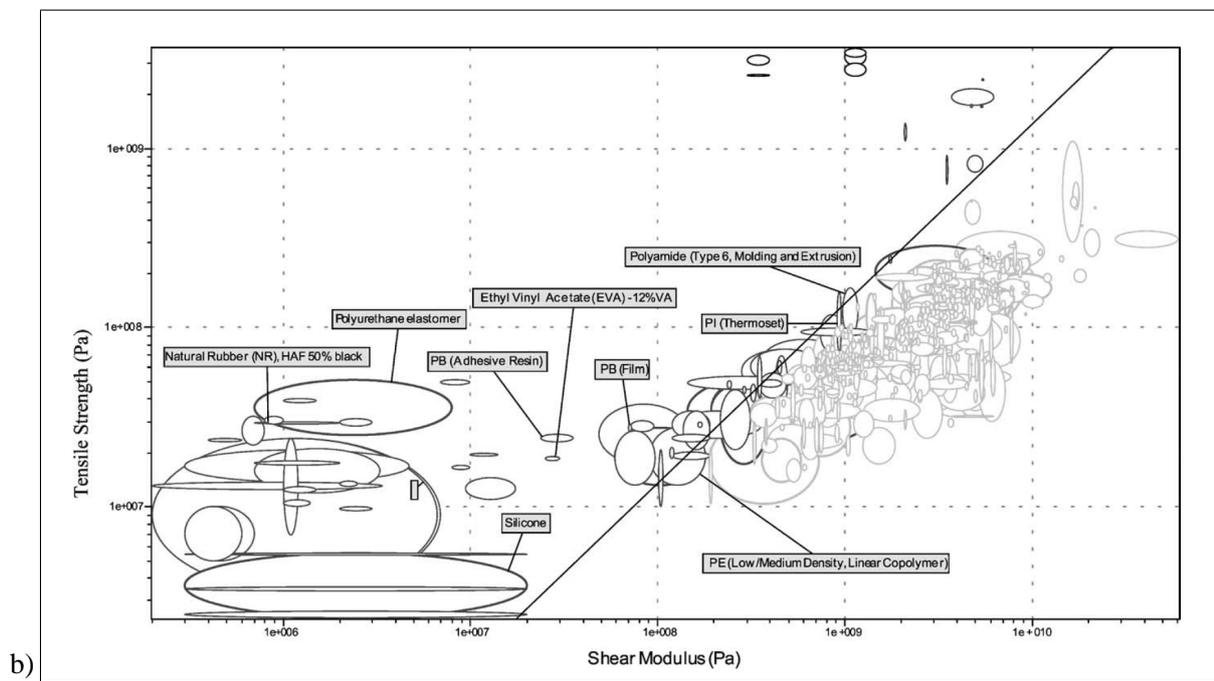
## A.4 Spécificités comparées

Les performances des différentes familles d'adhésifs sont résumées sur les figures A.6 [a] et [b]<sup>2</sup>. Les colles époxydes présentent de nombreux avantages par rapport aux autres systèmes, qui justifie la prédominance des résines époxydes dans le domaine du collage structural, quel que soit le secteur industriel considéré :

- excellente adhérence sur tous les substrats
- bonnes propriétés mécaniques
- bonne tenue en température



<sup>2</sup>[SUÁREZ et al., 2003]



**FIG. A.6** – Module de cisaillement - contrainte à rupture [a] et résistance à la traction [b] ([SUÁREZ et al., 2003])

---

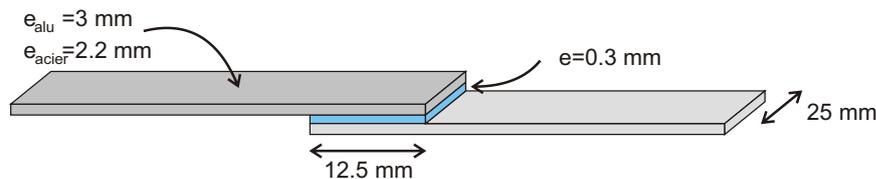
## Annexe B

# Résultats des essais préliminaires RENAULT

---

Pour les essais préliminaires visant à mesurer les tenues des différents assemblages, avant et après vieillissement, trois traitements de surface de l'aluminium ont été comparés, ainsi que deux cycles de vieillissement différents.

Les éprouvettes réalisées et testées sont des joints à simple recouvrement dont la géométrie est précisée sur la figure ci-dessous. La vitesse de traction est fixée à  $10 \text{ mm/min}$ .



**FIG. B.1** – Géométrie des éprouvettes à simple recouvrement utilisées pour les essais préliminaires

### B.1 Traitements de surface

L'objectif de ces essais sur l'aluminium traité est de discriminer quels sont les traitements de surface qui permettront une tenue dans le temps optimale.

#### B.1.1 Émerisage

Il s'agit d'un ponçage au papier de verre (P80) qui permet d'éliminer la couche d'oxyde superficielle et d'augmenter la rugosité. La surface de collage est donc accrue et la potentialité d'ancrage mécanique améliorée. Le ponçage est réalisé de manière à ne favoriser aucune direction. Le substrat est ensuite soumis aux ultrasons pendant 2 minutes afin de décoller les impuretés de sa surface, puis il est dégraissé à l'heptane, et enfin séché à l'air ambiant avant collage.

#### B.1.2 Anodisation non colmatée (OAC)

Ce traitement par anodisation améliore encore la résistance à la corrosion de l'aluminium : l'anodisation est réalisée sous une différence de potentiel croissant de  $4 \text{ V/min}$  jusqu'à  $40 \text{ V}$ , pendant 30 à 35 min, dans un bain

contenant 60 à 100 g/L de  $CrO_3$  à une température de 35°C environ, puis la pièce est soigneusement rincée à une température de 20°C.

La couche ainsi créée peut aussi être colmatée par une immersion de 8 min dans un bain à 100 ppm d'oxyde chromique  $CrO_3$  à une température de 80 à 85°C avant séchage (le traitement est alors appelé anodisation colmatée)<sup>1</sup>.

### B.1.3 Alodine 2040

Le traitement Alodine 2040 est une technologie qui n'utilise pas l'élément chrome Cr (IV) qui est reconnu pour sa toxicité. Il est basé sur un complexe titane-zirconium<sup>2</sup>. Celui-ci est lié à la surface de l'aluminium par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène (FIG. B.2). Il peut aussi se lier à un adhésif ou une peinture. La couche formée est très stable et permet un très bon comportement à la corrosion et au vieillissement humide.

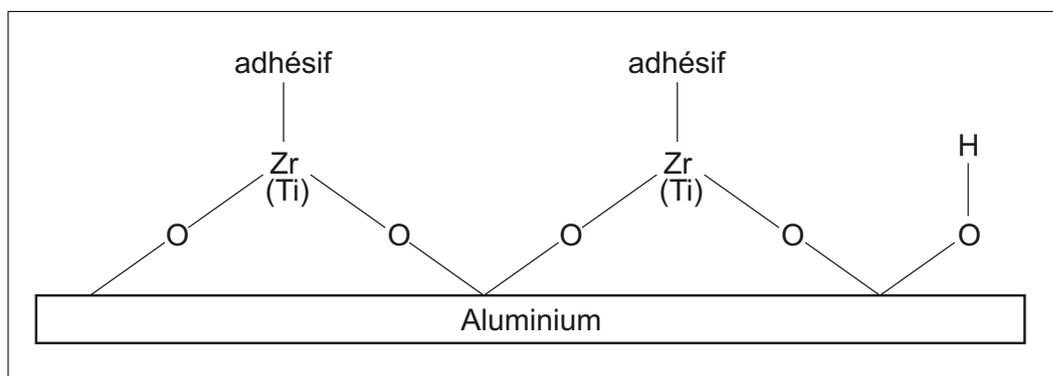


FIG. B.2 – Liaison des complexes TiZr avec l'aluminium et l'adhésif

## B.2 Essais de vieillissement

Les deux tests présentés ci-dessous ont pour objectif de déterminer à quelles atmosphères de vieillissement le joint de colle sera le plus sensible. La pénétration de l'eau dans le polymère va abaisser les propriétés mécaniques du polymère. Elle peut aussi dans certains cas attaquer l'interface polymère / substrat. Mais Minford<sup>3</sup> a montré que la durabilité d'assemblage d'aluminium pouvait être beaucoup plus courte quand les joints étaient soumis à un vieillissement salin.

### B.2.1 Cataplasme humide

Les éprouvettes sont enfermées dans un sac plastique avec un coton imbibé d'eau (distillée), et placées à 70°C en étuve. L'humidité relative dans le sac plastique est ainsi stable et proche de 100%. La durée du vieillissement peut varier. H0 correspond à l'éprouvette de référence non vieillie. H7, H14 et H21 sont les trois temps de vieillissements utilisés, pour 7, 14 et 21 jours en étuve respectivement.

### B.2.2 ECC1

En plus du test usuel de vieillissement "cataplasme humide" utilisé pour l'homologation des colles structurales, des essais ECC1 ont été réalisés (Essai de Corrosion Cyclique 1). Il s'agit d'un test utilisé en corrosion par

<sup>1</sup>[COGNARD, 2003]

<sup>2</sup>[MAYER, 2002]

<sup>3</sup>[MINFORD, 1982]

RENAULT. Les éprouvettes sont placées dans une enceinte de corrosion automatique où elles sont exposées à une succession d'agressions dans des atmosphères contrôlées, simulant des conditions naturelles de pollution par des ions chlorures, d'exposition en atmosphère chaude et humide et en atmosphère chaude et sèche.

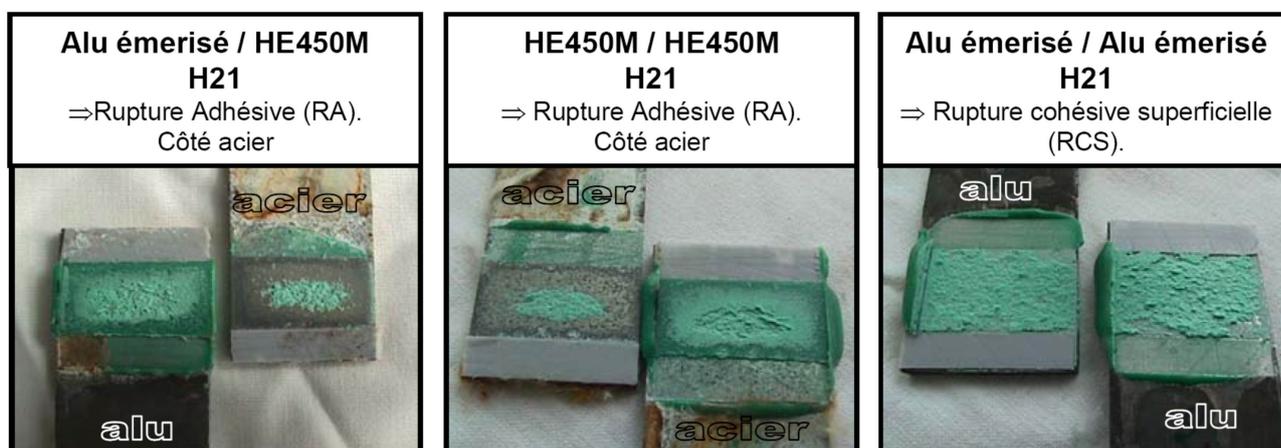
Les phases successives du cycle ECC1 sont les suivantes :

- Pollution NaCl à 1%, pH=4, 35°C - 30 minutes
- Chasse (élimination du brouillard salin par de l'air) - 5 minutes
- Rinçage des parois : 35°C - 5 minutes
- Chasse - 5 minutes
- Séchage forcé : 35°C, 20% HR - 100 minutes
- Séchage : 35°C, 55% HR - 95 minutes
- Cycle humide/sec (5 fois)
  - Humidité : 35°C, 90% HR - 80 minutes
  - Séchage : 35°C, 55% HR - 160 minutes

### B.3 Résultats

Les essais réalisés permettent à la fois de mesurer les charges maximales à la rupture et de les comparer selon les traitements de surfaces réalisés, mais aussi de comparer les différents faciès de rupture.

Ces essais ont permis de mettre en évidence que les essais de vieillissement en immersion étaient plus agressifs (en particulier pour H21) que les essais en atmosphère saline ECC1. Les faciès de rupture obtenus (FIG. B.3) indiquent une rupture cohésive près de la surface de l'acier pour les joints acier/acier et les joints mixtes acier/aluminium, alors que la rupture reste adhésive dans le cas de joints aluminium/aluminium.



**FIG. B.3** – Évolution des faciès de rupture obtenus après le vieillissement H21 : collage aluminium/acier, acier/acier et aluminium/aluminium

Ces observations se traduisent mécaniquement par une résistance accrue des joints collés aluminium/aluminium, quand bien même le traitement de surface est un simple émerisage. Le niveau de rupture obtenu quand l'un des substrats est en acier est indépendant de la nature du second substrat. L'interface acier est donc plus sensible au vieillissement que l'interface aluminium.

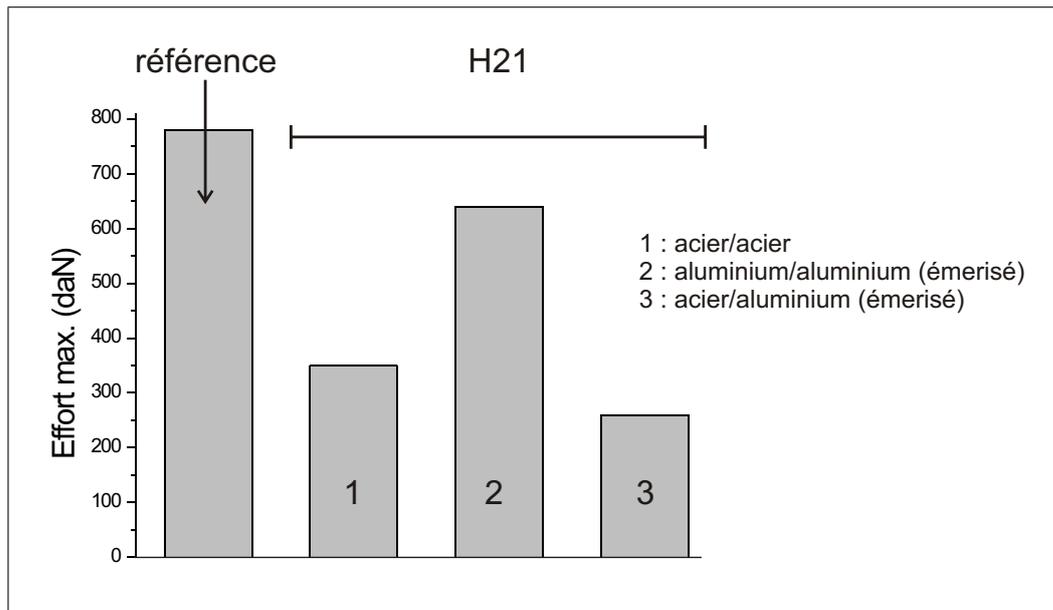


FIG. B.4 – Effort maximal supporté par les joints collés après H21

Des essais complémentaires ont été menés en atmosphère saline sur des assemblages mixtes ayant subi différents traitements de surface (FIG. B.5). L'objectif est de déterminer si cette atmosphère peut conduire à des ruptures catastrophiques des assemblages. Les résultats obtenus montrent que quel que soit le traitement de surface, les chutes de propriétés mécaniques sont semblables. Les faciès de rupture restent cohésive pour chacun des traitements de surface.

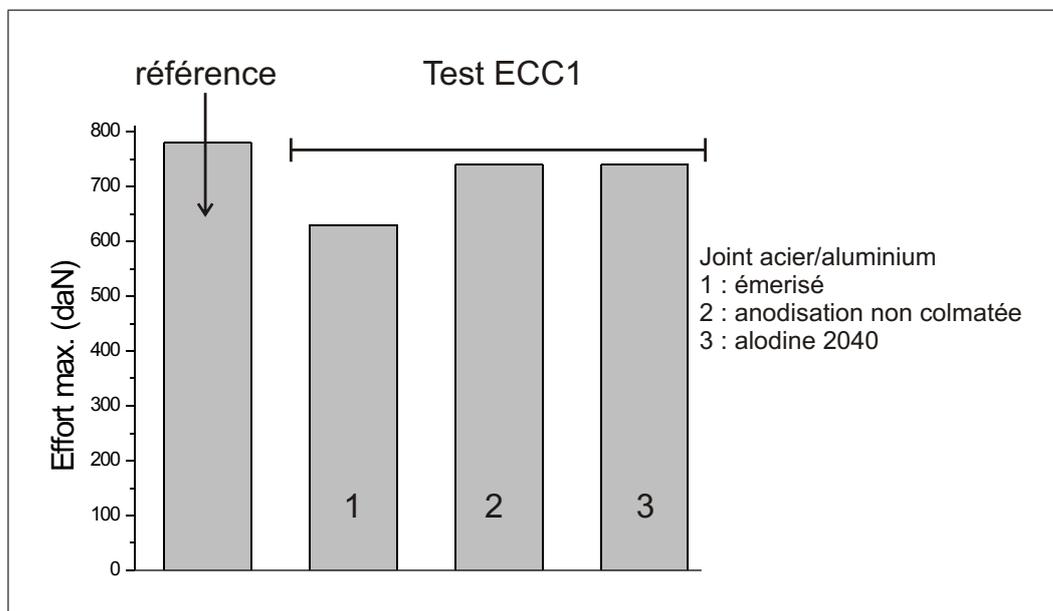


FIG. B.5 – Effort maximal supporté par les joints collés après H21

Il semble donc que le sel n'a pas d'influence<sup>4</sup> sur la rupture. Pour ces raisons, il a donc été décidé de se limiter pour l'aluminium à un simple émerisage.

<sup>4</sup>[CHIPOT et VALLAT, 2001]

---

## Annexe C

# Calcul de diffusion

---

Les lignes suivantes vont détailler les calculs qui permettent d'écrire les équations de diffusion présentés dans le chapitre IV.

### C.1 Equation de Fick

Comme vu précédemment (cf. page 102), la seconde loi de Fick s'écrit en coordonnées cartésiennes sous la forme suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (\text{C.1})$$

#### C.1.1 Cas à une dimension (1D)

Le cas le plus simple est quand la géométrie de l'éprouvette permet de considérer que la diffusion n'a lieu que selon une unique direction. C'est le cas quand une des dimensions de l'échantillon est très petites devant les deux autres. Cela revient alors à assimiler que l'échantillon est un plan infini<sup>1</sup>. L'équation EQU. C.1 se simplifie alors sous la forme suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (\text{C.2})$$

Plusieurs méthodes sont alors possible pour résoudre cette équation, en particulier l'utilisation des transformées de Fourier, ou bien la séparation des variables. Cette seconde méthode est décrite dans les lignes qui suivent. Elle suppose que la solution de l'équation EQU. C.2 peut se mettre sous la forme :

$$C(x, t) = X(x) \cdot T(t) \quad (\text{C.3})$$

ce qui conduit, en remplaçant l'expression ci-dessus dans l'équation EQU. C.2, à :

$$X \frac{dT}{dt} = DT \frac{d^2 X}{dx^2} \rightarrow \frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = \frac{D}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} \quad (\text{C.4})$$

---

<sup>1</sup>[CRANK, 1956]

Le terme de gauche est une fonction qui ne depend que de  $t$  alors que celui de droite ne depend que de  $x$ . Les deux sont donc constants et egal à  $-\lambda^2 D$ . Ainsi, on en deduit que la forme la plus générale de  $C(x, t)$  est la suivante :

$$C(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} (A_n \sin(\lambda_n x) + B_n \cos(\lambda_n x)) e^{-\lambda_n^2 D t} \quad (\text{C.5})$$

où les  $A_n$  et  $B_n$  sont des constantes d'intégration qui dépendent des conditions initiales du problème, tout comme  $\lambda_n$ . Ainsi, dans la cas d'une diffusion à une dimension à travers éprouvette plane, de largeur  $2e$  (FIG. IV.7, page 103), avec une concentration nulle dans l'éprouvette à  $t = 0$  et une concentration  $C_0$  aux bords libres pour  $t > 0$ , les termes  $A_n$  sont nuls ( $C$  est symétrique par rapport à 0). En considérant en plus que la concentration finale dans l'échantillon quand le temps  $t$  tendra vers l'infini sera égale à la concentration extérieure  $C_0$ , l'écriture de  $C(x, t)$  devient :

$$C(x, t) = C_0 + \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cos(\lambda_n x) e^{-\lambda_n^2 D t} \quad (\text{C.6})$$

Les conditions initiales conduisent aux deux équations suivantes :

$$C(e, t) = C_0 \longrightarrow \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cos(\lambda_n e) e^{-\lambda_n^2 D t} = 0 \quad (\text{C.7a})$$

$$C(x, 0) = 0 \longrightarrow C_0 + \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cos(\lambda_n x) = 0 \quad (\text{C.7b})$$

L'équation C.7a se traduit simplement par le fait que  $\cos(\lambda_n e) = 0$ , soit :

$$\lambda_n = \frac{(2n+1)\pi}{2e} \quad (\text{C.8})$$

Afin de résoudre l'équation C.7b, il faut multiplier chaque membre par  $\cos(\lambda_p x)$  :

$$\cos\left(\frac{(2p+1)\pi}{2e}x\right) \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cos\left(\frac{(2n+1)\pi}{2e}x\right) = -C_0 \cos\left(\frac{(2p+1)\pi}{2e}x\right) \quad (\text{C.9})$$

Les fonctions  $\cos(\lambda_p x)$  sont orthogonales, c'est-à-dire :

$$\int_{-e}^e \cos\left(\frac{(2n+1)\pi}{2e}x\right) \cos\left(\frac{(2p+1)\pi}{2e}x\right) dx = \begin{cases} 0 & \text{si } p \neq n \\ e & \text{si } p = n \end{cases} \quad (\text{C.10})$$

Ainsi, en intégrant l'équation C.9, il vient :

$$B_p = -\frac{C_0}{e} \int_{-e}^e \cos\left(\frac{(2p+1)\pi}{2e}x\right) dx = -C_0 * (-1)^p \frac{4}{(2p+1)\pi} \quad (\text{C.11})$$

D'où finalement :

$$C(x, t) = C_0 \left[ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \cos\left(\frac{(2n+1)\pi}{2e}x\right) \exp\left(-D \frac{(2n+1)^2 \pi^2}{4e^2} t\right) \right] \quad (\text{C.12})$$

### C.1.2 Cas à deux dimensions (2D)

Dans le cas d'une diffusion dans un milieu à deux dimensions de taille  $e_x$  et  $e_y$ , l'équation de diffusion est la suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) \quad (\text{C.13})$$

Les conditions aux limites du problème sont à peu près identiques à celles à une seule dimension :

$$\begin{cases} C(x, y, 0) = 0 & \forall -e_x < x < e_x \text{ et } -e_y < y < e_y \\ C(e_x, y, t) = C(x, e_y, t) = C_0 & \forall t > 0 \end{cases} \quad (\text{C.14})$$

Le principe de résolution est identique à celui suivi dans le cas 1D, à savoir qu'il suppose une séparation des variables du problème. Ainsi, la concentration dans l'éprouvette se met sous la forme :

$$C(x, y, t) = X(x) \cdot Y(y) \cdot T(t) \quad (\text{C.15})$$

En réintroduisant l'équation C.14 dans l'équation C.13, il vient une somme de trois termes dépendant de  $t$ ,  $x$  et  $y$  respectivement :

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = D \left( \frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} \right) = K \quad (\text{C.16})$$

Chacun de ces termes est donc égale à une constante, ce qui permet d'écrire que les fonctions  $T$ ,  $X$  et  $Y$  se mettent sous la forme suivante :

$$\begin{cases} T(t) = A_T \exp(-\lambda^2 t) \\ X(x) = A_{X,n} \cos(\alpha_n x) + B_{X,n} \sin(\alpha_n x) \\ Y(y) = A_{Y,n} \cos(\beta_n y) + B_{Y,n} \sin(\beta_n y) \end{cases} \quad (\text{C.17})$$

avec  $A_T$ ,  $A_{X,n}$ ,  $B_{X,n}$ ,  $A_{Y,n}$  et  $B_{Y,n}$  des constantes d'intégration déterminées à l'aide des condition initiales du problème. Pour les mêmes raisons que le cas à une dimension, la symétrie du problème impose que :

$$\begin{cases} A_{X,n} = A_{Y,n} = 0 \\ \alpha_n = \frac{(2n+1)\pi}{2e_x} \text{ et } \beta_n = \frac{(2n+1)\pi}{2e_y} \end{cases} \quad (\text{C.18})$$

Ainsi, la concentration dans un problème à deux dimensions s'écrit sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} C_{2D}(x, y, t) = C_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} B_{X,n} B_{Y,k} \cos\left(\frac{(2n+1)\pi}{2e_x} x\right) \cos\left(\frac{(2k+1)\pi}{2e_y} y\right) \\ * \exp\left[-D \frac{(2n+1)^2 \pi^2}{4e_x^2} t\right] \exp\left[-D \frac{(2k+1)^2 \pi^2}{4e_y^2} t\right] \end{aligned} \quad (\text{C.19})$$

La première condition de l'équation C.14 se résout en utilisant les fonctions orthogonales déjà mentionnées ci-dessus et en multipliant chaque membre de l'équation par  $\cos(\alpha_n x)$  et  $\cos(\beta_n y)$ . Il vient ainsi :

$$B_{n,k} = B_{X,n}B_{Y,k} = -C_0(-1)^{n+k} \frac{16}{\pi^2} \frac{1}{(2n+1)(2k+1)} \quad (\text{C.20})$$

Ainsi, il vient :

$$C_{2D}(x, y, t) = C_0 \left[ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{n+k} \frac{16}{\pi^2} \frac{1}{(2n+1)(2k+1)} \cos\left(\frac{(2n+1)\pi}{2e_x}x\right) \cos\left(\frac{(2k+1)\pi}{2e_y}y\right) \right. \\ \left. * \exp\left(-D \frac{(2n+1)^2 \pi^2}{4e_x^2} t\right) \exp\left(-D \frac{(2k+1)^2 \pi^2}{4e_y^2} t\right) \right] \quad (\text{C.21})$$

Cette expression se met finalement tout simplement sous la forme de la multiplication d'un terme en  $x$  et d'un terme en  $y$ . En posant  $\tilde{c} = C/C_0$ , il vient :

$$\tilde{C}_{2D}(x, y, t) = \frac{C_{2D}(x, y, t)}{C_0} = 1 - \left(1 - \tilde{C}_{1D}(x, t)\right) * \left(1 - \tilde{C}_{1D}(y, t)\right) \quad (\text{C.22})$$

Soit,

$$\left(1 - \tilde{C}_{2D}(x, y, t)\right) = \left(1 - \tilde{C}_{1D}(x, t)\right) * \left(1 - \tilde{C}_{1D}(y, t)\right) \quad (\text{C.23})$$

De la même manière, cette relation peut se généraliser à trois dimensions :

$$\left(1 - \tilde{C}_{3D}(x, y, z, t)\right) = \left(1 - \tilde{C}_{1D}(x, t)\right) * \left(1 - \tilde{C}_{1D}(y, t)\right) * \left(1 - \tilde{C}_{1D}(z, t)\right) \quad (\text{C.24})$$

Ces écritures analytiques ont été comparées à des résultats de modélisation à deux dimensions effectuées sous ZEBULON (FIG. VII.12 page 206). Les points obtenus à l'aide de l'équation EQU. C.23 sont bien superposés aux résultats des calculs par éléments finis.

### C.1.3 Passage de la concentration en eau à la masse d'eau

La valeur de la masse partielle d'eau est obtenue par intégration de la concentration massique  $C(x, y, z, t)$ . Ainsi,  $w$  est défini par :

$$\tilde{w}(t) = \frac{w(t)}{w_{\infty}} = \frac{1}{V} \int_V \tilde{c} dV \\ 1 - \left(1 - \frac{1}{e_x} \int_{e_x} \tilde{C}_{1D}(x, t) dx\right) * \left(1 - \frac{1}{e_y} \int_{e_y} \tilde{C}_{1D}(y, t) dy\right) * \left(1 - \frac{1}{e_z} \int_{e_z} \tilde{C}_{1D}(z, t) dz\right) \\ 1 - (1 - m_x(t)) * (1 - m_y(t)) * (1 - m_z(t)) \quad (\text{C.25})$$

ce qui permet d'écrire l'équation IV.38 (page 114) :

$$1 - \tilde{w}_{3D}(t) = (1 - \tilde{w}_x(t)) (1 - \tilde{w}_y(t)) (1 - \tilde{w}_z(t))$$

La détermination de la quantité d'eau ayant pénétré dans une éprouvette peut donc s'obtenir directement à partir de mesures effectuées sur des éprouvettes modèles pour lesquelles la diffusion peut être considérée à une seule dimension.

# Bibliographie

- [ABEL et al., 2006a] ABEL M.-L., ALLINGTON R.D., DIGBY R.P., PORRITT N., SHAW S.J., ET WATTS J.F. (2006a). *Understating the relationship between silane application conditions, bond durability and locus failure*. International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 26, pp 2–15.
- [ABEL et al., 2006b] ABEL M.-L., JOANNIC R., FAYOS M., LAFONTAINE E., SHAW S.J., ET WATTS J.F. (2006b). *Effect of solvent nature on the interaction of  $\gamma$ -glycidoxypropyl trimethoxy silane on oxidised aluminium surface : a study by solution chemistry and surface analysis*. International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 26, pp 16–27.
- [ADAMS et al., 1992] ADAMS R.D., COPPENDALE J., MALLICK V., ET AL-HAMDAN H. (1992). *The effect of temperature on the strength of adhesive joints*. International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 12, pp 185–190.
- [ADAMS et HARRIS, 1987] ADAMS R.D. ET HARRIS J.A. (1987). *The influence of local geometry on the strength of adhesive joints*. International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 7, pp 69–80.
- [ADAMS R.D., 2004] ADAMS R.D. (2004). *The durability of adhesive joints and why they still break*. In : SWISS BONDING'04.
- [ANDREWS et STEVENSON, 1980] ANDREWS E.H. ET STEVENSON A. (1980). *Adhesive failure of epoxy-titanium bonds in aqueous environments*. Journal of Adhesion, vol. 11, pp 17–40.
- [ARCAN et al., 1987] ARCAN L., ARCAN M., ET DANIEL I. (1987). *SEM fractography of pure and mixed mode interlaminar fracture in graphite / epoxy composites*. ASTM Special Technical Publication, vol. 948, pp 41–67.
- [ARNOTT et KINDERMANN, 1995] ARNOTT D.R. ET KINDERMANN M.R. (1995). *Constant displacement rate method for testing epoxy adhesive bonds*. Journal of Adhesion, vol. 48, pp 85–100.
- [BARDONNET, 1992] BARDONNET P. (1992). *Résines époxydes - Composants et propriétés*. Techniques de l'Ingénieur, vol. A 3 465.
- [BARRÈRE et DAL MASO, 1997] BARRÈRE C. ET DAL MASO F. (1997). *Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés*. Revue de l'Institut Français du Pétrole, vol. 52, pp 761–769.
- [BASCOM et PATRICK, 1974] BASCOM W.D. ET PATRICK R.L. (1974). *Surface chemistry of bonding metals with polymer adhesives*. Adhesive Age, vol. 17, pp 25–32.
- [BELLENGER et al., 1989] BELLENGER V., VERDU J., ET MOREL E. (1989). *Solubility parameters of amine-crosslinked aromatic epoxies*. Journal of Materials Science, vol. 24, pp 63–68.
- [BENTADJINE, 2000] BENTADJINE S. (2000). *Mécanisme de formation et propriétés physico-chimiques et mécaniques des interphases époxy-diamine/métal*. Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. Soutenue.
- [BENTADJINE et al., 2000] BENTADJINE S., PETIAUD R., ROCHE A.A., ET MASSARDIER V. (2000). *Organo-metallic complex characterization formed when liquid epoxy-diamine mixture are applied onto metallic substrates*. Polymer, vol. 42, pp 6271–6282.
- [BERENS et HOPFENBERG, 1978] BERENS A.R. ET HOPFENBERG H.B. (1978). *Diffusion and relaxation in glassy polymer powders : 2. Separation of diffusion and relaxation parameters*. Polymer, vol. 19, pp 489–496.

- [BESSON et al., 2001] BESSON J., CAILLETAUD G., CHABOCHE J.L., ET FOREST S. (2001). *Mécanique non linéaire des matériaux*. Hermès.
- [BIKERMAN, 1967] BIKERMAN J.J. (1967). *Causes of poor adhesion : weak boundary layers*. Industrial and Engineering Chemistry, vol. 59, pp 40–44.
- [BOCKENHEIMER et al., 2004] BOCKENHEIMER C., FATA D., ET POSSART W. (2004). *New aspects of aging in epoxy networks. II. Hydrothermal aging*. Journal of Applied Polymer Science, vol. 91, pp 369–377.
- [BOCKENHEIMER et al., 2000] BOCKENHEIMER C., VALESKE B., ET POSSART W. (2000). *The influence of mechanical pretreatment on the polymer structure of adhesive bonds*. In : EURADH'2000.
- [BONNET, 2005] BONNET B. (2005). *Comportement au choc de matériaux composites pour applications automobiles*. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. Soutenue - <http://pastel.paristech.org/bib/>.
- [BOUCHET et al., 1999] BOUCHET J., ROCHE A.A., ET HAMELIN P. (1999). *Internal stresses, Young's modulus and practical adhesion of organic coatings applied onto 5754 aluminium alloy*. Thin Solid Films, vol. 355-356, pp 270–276.
- [BOULOURI et al., 1985] BOULOURI H., MACALLISTER J.M.R., PETHRICK R.A., ET AFFROSSMAN S. (1985). *Study of epoxy resins : sensitivity of a diglycidyl ether to X-Ray electron irradiation*. Applied Surface Science, vol. 24, pp 18–24.
- [BOWDITCH, 1996] BOWDITCH M.R. (1996). *The durability of adhesive joints in the presence of water*. International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 16, pp 73–79.
- [BRACHO-TROCONIS et SHANAHAN, 1998] BRACHO-TROCONIS C.B. ET SHANAHAN M.E.R. (1998). *Adhesion and crosslink in epoxy resin/steel assemblies*. Journal of Adhesion, vol. 65, pp 187–205.
- [BRETTON et VILLOUTREIX, 2005] BRETTON C. ET VILLOUTREIX G. (2005). *Familles dadhésifs et caractérisation dun collage structural*. Techniques de l'Ingénieur, vol. AM 3 560.
- [BREWIS et al., 1981] BREWIS D.M., COMYN J., COPE B.C., ET MOLONEY A.C. (1981). *Effect of carriers on the performance of aluminum alloy joints bonded with a structural film adhesive*. Polymer Engineering and Science, vol. 21, pp 797–803.
- [BREWIS et al., 1980] BREWIS D.M., COMYN J., ET TEGG J.L. (1980). *The uptake of water vapour by an epoxide adhesive formed from the diglycidyl ether of disphenol-A and di-(1-aminopropyl-3-ethoxy) ether*. Polymer, vol. 21, pp 134–138.
- [BROCKMANN, 1987] BROCKMANN H. (1987). *Chemical aspects of adhesion between metals and polymers*. Journal of Adhesion, vol. 22, pp 71–76.
- [BROWNING, 1981] BROWNING C.E. (1981). Polymer Engineering and Science, vol. 18, pp 75–83.
- [BRUNEAUX, 2004] BRUNEAUX M.A. (2004). *Durabilité des assemblages collée : modélisation mécanique et physico-chimique*. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées. Soutenue - <http://pastel.paristech.org/bib/>.
- [BRYANT et DUKES, 1965] BRYANT R.W. ET DUKES W.A. (1965). *The measurement of shear strenght of adhesive joints in torsion*. British Journal of Applied Physics, vol. 16, pp 101–108.
- [BUCHAN et RAE, 1946] BUCHAN S. ET RAE W.D. (1946). Trans. Inst. Rubber. Int., vol. 20, pp 205.
- [CARRE et SCHULTZ, 1984] CARRE A. ET SCHULTZ J. (1984). *Polymer-aluminium adhesion II : Role of the adhesive and cohesive properties of the polymer*. Journal of Adhesion, vol. 17, pp 135–156.
- [CARTER et KIBLER, 1978] CARTER H.G. ET KIBLER K.G. (1978). *Langmuir-type model for anomalous moisture diffusion in composite resins*. Journal of Composite Materials, vol. 12, pp 118–131.
- [CARTER et al., 1988] CARTER R.O., DICKIE R.A., ET HOLUBKA J.W. (1988). *Infrared studies of interfacial reactions of dicyandiamide crosslinked Epoxy systems on electrogalvanized steel*. Polymeric Materials Science Engineering, vol. 58, pp 55–59.
- [CHATEAUMINOIS et al., 1995] CHATEAUMINOIS A., CHABERT B., SOULIER J.P., ET VINCENT L. (1995). *Dynamic mechanical analysis of epoxy composites plasticized by water : artifact and reality*. Polymer Composites, vol. 16, pp 288–296.

- [CHEN et DILLARD, 2001] CHEN B. ET DILLARD D.A. (2001). *The effect of the T-stress on crack path selection in adhesively bonded joints*. International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 21, pp 357–368.
- [CHEVALIER, 1988] CHEVALIER Y. (1988). *Comportements élastique et viscoélastique des composites*. Techniques de l'Ingénieur, vol. A 7 750.
- [CHIPOT et VALLAT, 2001] CHIPOT E. ET VALLAT M.F. (2001). *Mécanismes de vieillissements d'assemblages d'aluminium collés*. In : JADH'01.
- [COGNARD, 1990] COGNARD J. (1990). *Le Vide, les Couches Minces*, vol. 251.
- [COGNARD, 1991] COGNARD J. (1991). *The metal / polymer interphase in adhesive joints*. International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 11, pp 114–116.
- [COGNARD, 2002a] COGNARD J. (2002a). *Science et Technologie du Collage*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.
- [COGNARD, 2006] COGNARD J. (2006). *Some recent progress in adhesion technology and science*. C.R. Chimie, vol. 9, pp 13–24.
- [COGNARD et al., 2005] COGNARD J.-Y., SOHIER L., GINESTE B., ET DAVIES P. (2005). *Development of an improved adhesive test method for composite assembly design*. Composites Science and Technology, vol. 65, pp 359–368.
- [COGNARD, 2002b] COGNARD P. (2002b). *Collage des matériaux - Caractéristiques, mise en œuvre des colles*. Techniques de l'Ingénieur, vol. BM 7 616.
- [COGNARD, 2002c] COGNARD P. (2002c). *Collage des métaux - Mécanismes, Classification des colles*. Techniques de l'Ingénieur, vol. BM 7 615.
- [COGNARD, 2003] COGNARD P. (2003). *Collage des métaux - Généralités, Caractéristiques*. Techniques de l'Ingénieur, vol. BM 7 620.
- [CRANK, 1956] CRANK J. (1956). *Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press.
- [CROCOMBE et al., 2006] CROCOMBE A.D., HUA Y.X., LOH W.K., WAHAB M.A., ET ASHCROFT I.A. (2006). *Predicting the residual strength for environmentally degraded adhesive lap joints*. International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 26, pp 325–336.
- [CUNLIFFE et al., 2001] CUNLIFFE A.V., EVANS S., TOD D.A., TORRY S.A., ET WYLIE P. (2001). *Optimum preparation of silane for steel pre-treatment*. International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 21, pp 287–296.
- [DAMMONT et KWEI, 1967] DAMMONT F.R. ET KWEI T.K. (1967). *Dynamic mechanical properties of aromatic, aliphatic, and partially fluorinated epoxy resins*. Journal of Polymer Science, vol. 5, pp 761–769.
- [DE BRUYNE et HOUWINK, 1951] DE BRUYNE N.A. ET HOUWINK R. (1951). Adhesion and Adhesives, vol. 91.
- [DE GENNES, 1971] DE GENNES P.G. (1971). *Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles*. Journal of Chemical Physics, vol. 55, pp 572–579.
- [DE VRIES et al., 1989] DE VRIES J.E., HAACK L.P., HOLUBKA J.W., ET DICKIE R.A. (1989). *Interfacial chemistry of epoxy-modified poly(vinylchloride) adhesive on cold-rolled and galvanised steels*. Journal of Adhesion Science and Technology, vol. 3, pp 203–211.
- [DEAN et al., 2004] DEAN G., CROCKER L., READ B., ET WRIGHT L. (2004). *Prediction of deformation and failure of rubber-toughened adhesive joints*. International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 24, pp 295–306.
- [DEAN et al., 1996] DEAN G.D., DUNCAN B.C., ADAMS R.D., THOMAS R., ET VAUGHN L. (1996). *Comparison of bulk and joint specimen - tests for determining the shear properties of adhesives*. Technical Report 9, National Physical Laboratory.
- [DEBNATH et al., 2004] DEBNATH S., RANADE R., WUNDER S.L., MCCOOL J., BOBERICK K., ET BARAN G.R. (2004). *Interface Effects on Mechanical Properties of Particle-Reinforced Composites*. Dental Materials, vol. 20, pp 667–686.

- [DE'NÈVE et SHANAHAN, 1992] DE'NÈVE B. ET SHANAHAN M.E.R. (1992). *Effects of humidity on an epoxy adhesive*. International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 12, pp 191–196.
- [DE'NÈVE et SHANAHAN, 1993] DE'NÈVE B. ET SHANAHAN M.E.R. (1993). *Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra*. Polymer, vol. 34, pp 5099–5105.
- [DE'NÈVE et SHANAHAN, 1995] DE'NÈVE B. ET SHANAHAN M.E.R. (1995). *Physical and chemical effects in an epoxy resin exposed to water vapour*. Journal of Adhesion, vol. 49, pp 165–176.
- [DERRIEN et GILORMINI, 2007] DERRIEN K. ET GILORMINI P. (2007). *The effect of applied stresses on the equilibrium moisture content in polymers*. Scripta Materialia, vol. 56, pp 297–299.
- [DERYAGIN et KROTOVA, 1948] DERYAGIN B.V. ET KROTOVA N.A. (1948). Doklady Akademii Nauk SSSR, vol. 61, pp 849.
- [DEVELAY, 1992] DEVELAY R. (1992). *Propriétés de l'aluminium et de ses alliages*. Techniques de l'Ingénieur, vol. COR 325.
- [DOLEV et ISHAI, 1981] DOLEV G. ET ISHAI O. (1981). *Mechanical Characterization of Adhesive Layer in-situ and as Bulk Material*. Journal of Adhesion, vol. 12, pp 283–294.
- [DUKES et BRYANT, 1969] DUKES W.A. ET BRYANT R.W. (1969). *The effect of adhesive thickness on joint strength*. Journal of Adhesion, vol. 1, pp 48–53.
- [DUNDURS, 1969] DUNDURS J. (1969). *Discussion of edge-bonded dissimilar orthogonal elastic wedges under normal and shear loading*. Journal of Applied Mechanics, vol. 36, pp 650–652.
- [EYRAUD et ACCARY, 1992] EYRAUD C. ET ACCARY A. (1992). *Analyses thermique et calorimétrique différentielles*. Techniques de l'Ingénieur, vol. P 1 295.
- [FAUQUET, 1992] FAUQUET C. (1992). *Etude expérimentale d'une interface modèle aluminium/adhésif époxy*. Thèse de Doctorat, Université Paris 6. Soutenue.
- [FENG et al., 2004] FENG J., BERGER K.R., ET DOUGLAS E.P. (2004). *Water vapor transport in liquid crystalline and non-liquid crystalline epoxies*. Journal of Materials Science, vol. 39, pp 3413–3423.
- [FOWKES, 1967] FOWKES F.M. (1967). *Surfaces and Interfaces*. J.J. Burke, Syracuse University.
- [FOX, 1956] FOX T.G. (1956). *Influence of diluent and copolymer composition on the glass temperature of a polymer system*. Bulletin of American Physical Society, vol. 1, pp 123.
- [FRANÇOIS et al., 1995] FRANÇOIS D., PINEAU A., ET ZAOUI A. (1995). *Comportement Mécanique des Matériaux*, vol. 2. Hermes.
- [GAILLARD et al., 1992] GAILLARD F., HOCQUAUX H., ROMAND M., ET VERCHERE D. (1992). *Study by FTIR spectroscopy of the interfacial zone between zinc-coated steels and epoxy adhesives*. In : EURADH'92.
- [GENT, 1974] GENT A.N. (1974). *Energy dissipation in stretching filled rubbers*. Journal of Polymer Science, vol. 18, pp 1397–1406.
- [GILLESPIE et RIDEAL, 1956] GILLESPIE T. ET RIDEAL E. (1956). *The deformation and strength of napkin-ring metal-adhesive-metal joints*. Journal of Colloid Science, vol. 11, pp 732–747.
- [GIRAUD, 1979] GIRAUD J-M. (1979). *Mesure de l'humidité locale dans les composites à matrice organique*. In : Contrat DRET 78/460.
- [GLEDHILL et KINLOCH, 1974] GLEDHILL R.A. ET KINLOCH A.J. (1974). *Environmental failure of structural adhesive joints*. Journal of Adhesion, vol. 6, pp 315–330.
- [GOOD, 1976] GOOD R.J. (1976). *On the definition of adhesion*. Journal of Adhesion, vol. 8, pp 1–9.
- [GUIU, 2002] GUIU A. (2002). *Assemblages multicouches de polymères semi-cristallins : adhésion et vieillissement*. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. Soutenue - <http://pastel.paristech.org/bib/>.
- [HADAL et al., 2004] HADAL R.S., DASARI A., ROHRMANN J., ET MISRA R.D.K. (2004). *Effect of wallastonite and talc on the micromechanisms of tensile deformation in polypropylene composites*. Materials Science and Engineering, vol. A 372, pp 296–315.

- [HAHN, 1984] HAHN H.T. (1984). *Residual stress in the interfacial bond zone of curing adhesives by a sensitive strain measurement technique*. Journal of Adhesion, vol. 17, pp 21–32.
- [HAIDARA, 2001] HAIDARA H. (2001). *Mécanismes fondamentaux du mouillage et de l'adhésion*. In : JADH'2001.
- [HALARY et al., 1989] HALARY J-L., CUKIERMAN S., ET MONNERIE L. (1989). *Relations entre structure chimique et propriétés mécaniques dans les réseaux époxydes*. Bulletin de la Société Chimique de Belgique, vol. 98, pp 623–634.
- [HALARY et LAUPRÊTRE, 2006] HALARY J-L. ET LAUPRÊTRE F. (2006). *De la macromolécule au matériau polymère*. Belin.
- [HALIOUI et LIEURADE, 1991] HALIOUI M. ET LIEURADE H.P. (1991). *Les joints collés à simple recouvrement - les facteurs du comportement mécanique*. Matériaux et Techniques, pp 17–32.
- [HARRIS et BEEVERS, 1999] HARRIS A.F. ET BEEVERS A. (1999). *The effect of grit-blasting on surface properties for adhesion*. International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 19, pp 445–452.
- [HIGGINS, 2000] HIGGINS A. (2000). *Adhesive bonding of aircraft structures*. International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 20, pp 367–376.
- [HILDEBRAND et SCOTT, 1964] HILDEBRAND J.H. ET SCOTT R.L. (1964). *The solubility of non electrolytes*. Dover.
- [HONG et BOERIO, 1995] HONG S.G. ET BOERIO F.J. (1995). *Adhesive bonding of clean and oil-contaminated electrogalvanised steel substrates*. Journal of Adhesion, vol. 49, pp 133–149.
- [HONG et al., 1992] HONG S.G., CAVE N.G., ET BOERIO F.J. (1992). *The modification of epoxy/metal interphases by adsorbed contaminants*. Journal of Adhesion, vol. 36, pp 265–279.
- [HUANG et al., 1998] HUANG S.J., DURNING C.J., ET FREEMAN B.D. (1998). *Modeling weakly non-linear two-stage sorption kinetics in glassy polymer*. Journal of Membrane Science, vol. 143, pp 1–11.
- [IVANOVA et al., 2000] IVANOVA K.I., PETHRICK R.A., ET AFFROSSMAN S. (2000). *Investigation of hydrothermal ageing of a filled rubber toughened epoxy resin using dynamic mechanical thermal analysis and dielectric spectroscopy*. Polymer, vol. 41, pp 6787–6789.
- [IVANOVA et al., 2001] IVANOVA K.I., PETHRICK R.A., ET AFFROSSMAN S. (2001). *Hygrothermal aging of rubber-modified and mineral-filled dicyandiamide-cured DGEBA epoxy resin. II. Dynamic mechanical thermal analysis*. Journal of Applied Polymer Science, vol. 82, pp 3477–3485.
- [JACK CHU et ROBERTSON, 1995] JACK CHU F-D. ET ROBERTSON R.E. (1995). *The effect of adherends on the curing of an epoxy adhesive*. Journal of Adhesion, vol. 53, pp 149–166.
- [JEANDRAU, 1993] JEANDRAU J.P. (1993). *Technologie du collage structural pour les application en mécanique*. Publications CETIM - Etablissement de Saint-Etienne.
- [JOANNÈS, 2007] JOANNÈS S. (2007). Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. Soutenance 2007 - <http://pastel.paristech.org/bib/>.
- [JOHNSEN et al., 2004] JOHNSEN B., LAPIQUE F., ET BJØRGUM A. (2004). *The durability of bonded aluminium joints : a comparison of AC and DC anodising pretreatments*. International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 24, pp 153–161.
- [JOSHI et al., 1997] JOSHI S.B., GRAY W.M., HAYWARD D., YATES L.W., ET PETHRICK R.A. (1997). *Environmental ageing of adhesively-bonded joints. II. Mechanical studies*. Journal of Adhesion, vol. 62, pp 317–335.
- [KAELBLE, 1970] KAELBLE D.H. (1970). *Dispersion-polar surface tension properties of organics solids*. Journal of Adhesion, vol. 2, pp 66–81.
- [KINLOCH, 1979] KINLOCH A.J. (1979). *Interfacial fracture mechanical aspects of adhesive bonded joints - a review*. Journal of Adhesion, vol. 10, pp 193–219.
- [KINLOCH, 1987] KINLOCH A.J. (1987). *Adhesion and Adhesives*. Chapman and Hall.

- [KINLOCH et al., 2000] KINLOCH A.J., LITTLE M.S.G., ET WATTS J.F. (2000). *The role of the interphase in the environmental failure of adhesive joints*. Acta Material, vol. 48, pp 4543–4553.
- [KNOLLMAN et HARTOG, 1985] KNOLLMAN G.C. ET HARTOG J.J. (1985). *Experimental determination of the variation in shear modulus through the interfacial zone of an adhesive*. Journal of Adhesion, vol. 17, pp 251–272.
- [KNOLLMANN, 1985] KNOLLMANN G.C. (1985). *Variation of shear modulus through the interfacial bond zone of an adhesive*. International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 5, pp 137–141.
- [KOLLEK, 1985] KOLLEK H. (1985). *Some aspect of chemistry in adhesion on anodised aluminium*. International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 5 (n°2), pp 75–80.
- [KRÜGER et al., 2004] KRÜGER J.K., POSSART W., BACTAVATCHALOU R., MÜLLER, U. BRITZ T., SANC-TUARY R., ET ALNOT P. (2004). *Gradient of the mechanical modulus in glass-epoxy-metal joints as mesured by Brillouin microscopy*. Journal of Adhesion, vol. 80, pp 585–599.
- [LAFARIE-FRENOT et al., 2006] LAFARIE-FRENOT M.C., ROUQUIÉ S., HO N.Q., ET BELLENGER V. (2006). *Comparison of damage development in C/epoxy laminates during isothermal ageing or thermal cycling*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 37, pp 662–671.
- [LANGE et al., 1997] LANGE J., TOLL, S. MÅNSON J-A.E., ET HULT A. (1997). *Residual stress build-up in the thermoset films cured below their ultimate glass transition temperature*. Polymer, vol. 38, pp 809–815.
- [LEE et al., 1998] LEE D.G., KWON J.W., ET CHO D.H. (1998). *Hygrothermal effects on the strength of adhesively bonded joints*. Journal of Adhesion Science and Technology, vol. 12, pp 1254–1275.
- [LEE, 1994] LEE L-H. (1994). *Molecular bonding and adhesion at polymer-metal interphases*. Journal of Adhesion, vol. 46, pp 15–38.
- [LEMAITRE et CHABOCHE, 1988] LEMAITRE J. ET CHABOCHE J.L. (1988). *Mécanique des matériaux solides*. Dunod.
- [LILLEHEDEN, 1994] LILLEHEDEN L. (1994). *Mechanical properties of adhesives in situ and in bulk*. International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 14, pp 31–37.
- [LOH et al., 2005] LOH W.K., CROCOMBE A.D., ABDEL WAHAB M.M., ET ASHCROFT I.A. (2005). *Modelling anomalous moisture uptake, swelling and thermal characteristics of rubber toughened epoxy adhesive*. International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 25, pp 1–12.
- [LOOS et SPRINGER, 1979] LOOS A.C. ET SPRINGER G.S. (1979). *Moisture absorption of graphite-epoxy composites immersed in liquids and in humid air*. Journal of Composite Materials, vol. 13, pp 131–147.
- [MAGALHÃES et al., 2005] MAGALHÃES A.G., DE MOURA M.F.S.F., ET GONCALVES J.P.M. (2005). *Evaluation of stress concentration effects in single-lap joints of laminate composite material*. International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 25, pp 313–319.
- [MALANDRINI et al., 1997] MALANDRINI H., CLAUSS F., PARTYKA S., ET DOUILLARD J.M. (1997). *Interactions between talc particles and water and organic solvents*. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 194, pp 183–193.
- [MARIO, 2003] MARIO O. (2003). *Adhésion aluminium/résine époxydique : effets des conditions de réticulation et de vieillissement*. Technical report, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- [MARSH et al., 1998] MARSH J., MINEL L., ET BARTHÉS-LABROUSSE, M.G. GORSE D. (1998). *Interaction of epoxy model molecules with aluminium, anodised titanium and copper surfaces : an XPS study*. Applied Surface Science, vol. 133, pp 270–286.
- [MAYER, 2002] MAYER B. (2002). *Adhesive bonding of pretreated and coated substrates*. Society of Automotive Engineers, vol. .
- [MC BAIN et HOPKINS, 1925] MC BAIN J.W. ET HOPKINS D.G. (1925). *On adhesives and adhesive action*. Journal of Physical Chemistry, vol. 29, pp 188–204.
- [MCADAMS et GANNON, 1986] MCADAMS L.V. ET GANNON J.A. (1986). *Encyclopedia of polymer science and technology*, vol. 6.

- [MCKAGUE et al., 1978] MCKAGUE E.L. JR., REYNOLDS J.D., ET HALKIAS J.E. (1978). *Swelling and glass transition relations for epoxy matrix material in humid environments*. Journal of Applied Polymer Science, vol. 22, pp 1643–1654.
- [MERZLYAKOV et MCKENNA, 2006] MERZLYAKOV M. ET MCKENNA, G.B. SIMON S.L. (2006). *Cure-induced and thermal stresses in a constrained epoxy resin*. Composites, vol. Part A 37, pp 585–591.
- [MINFORD, 1982] MINFORD J.D. (1982). *Handbook of aluminum bonding technology and data*.
- [MORGAN et O'NEIL, 1978] MORGAN R.J. ET O'NEIL J.E. (1978). *The durability of epoxies*. Polymers and Plastics Tech. eng., vol. 10, pp 49–116.
- [MORGAN et al., 1980] MORGAN R.J., O'NEIL J.E., ET FANTER D.L. (1980). *The effect of moisture on the physical and mechanical integrity of epoxies*. Journal of Material Science, vol. 15, pp 751–764.
- [MORRIS, 1996] MORRIS A.E.P. (1996). *Aspects de l'adhésion élastomère / métal poreux*. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. Soutenue.
- [NADAĬ, 1931] NADAĬ A. (1931). *Plasticity : a mechanical of the plastic state of matter*. Mc Graw Hill.
- [NAUDIN et CLOZZA, 1987] NAUDIN C-A. ET CLOZZA C. (1987). *Charges*. Techniques de l'Ingénieur, vol. A 3 220.
- [OBREIMOFF, 1930] OBREIMOFF J.W. (1930). *The splitting strength of mica*. Proceedings of the Royal Society of London, vol. A127, pp 290–297.
- [OCHI et al., 1989] OCHI M., YAMASHITA K., YOSHIZUMI M., ET SHIMBO M. (1989). *Internal stress in epoxyde resin networks containing bsphenyl structure*. Journal of Applied Polymer Science, vol. 38, pp 789–799.
- [ONDA et al., 1996] ONDA T., SHIBUICHI S., SATOH N., ET TSUJII K. (1996). *Super-Water-Repellent Fractal Surfaces*. Langmuir, vol. 12, pp 2125–2127.
- [OWENS et WENDT, 1969] OWENS D.H. ET WENDT R.C. (1969). *Estimation of the surface free energy of polymers*. Journal of Applied Polymer Science, vol. 13, pp 1741–1747.
- [PACKHAM, 1986] PACKHAM D.E. (1986). *Preparation of metallic surfaces with microfibrinous topography and their effect on adhesion of hot-melt and thermoset adhesives*. International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 6, pp 225–228.
- [PETHRICK et al., 2002] PETHRICK R.A., BOINARD P., ET BANKS W.M. (2002). *Use of dielectric spectroscopy to assess adhesively bonded composite structures*. Journal of Adhesion, vol. 78, pp 1001–1038.
- [PETIT et al., 2005] PETIT J-A., BAZIARD Y., NASSIET V., ET HASSOUNE-RHABBOUR B. (2005). *Durabilité des assemblages collés*. Techniques de l'Ingénieur, vol. BM 7 666.
- [PLUEDDEMANN, 1981] PLUEDDEMANN E.P. (1981). *Principles of interfacial coupling in fibre-reinforced plastics*. International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 1, pp 305–310.
- [POPINEAU, 2005] POPINEAU S. (2005). *Durabilité en milieu humide d'assemblages structuraux collés tupe aluminium/composite*. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. Soutenue - <http://pastel.paristech.org/bib/>.
- [POPINEAU et al., 2005] POPINEAU S., RONDEAU-MOURO C., SULPICE-GAILLET C., ET SHANAHAN M.E.R. (2005). *Free/bound water absorption in an epoxy adhesive*. Polymer, vol. 46, pp 10733–10740.
- [POPINEAU et SHANAHAN, 2006] POPINEAU S. ET SHANAHAN M.E.R. (2006). *Simple model to estimate adhesion of structural bonding during humid ageing*. International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 26, pp 363–370.
- [POSSART et al., 2006] POSSART W., KRÜGER J.K., WEHLACK C., MÜLLER U., PETERSEN C., BACTAVATCHALOU R., ET MEISER A. (2006). *Formation and structure of epoxy network interphases at the contact to native surfaces*. C.R. Chimie, vol. 9, pp 60–79.
- [PROLONGO et al., 2006] PROLONGO S.G., DEL ROSARIO G., ET UREÑA A. (2006). *Comparative study on the adhesive properties of different epoxy resins*. International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 26, pp 125–132.

- [QIAN et AKISANYA, 1998] QIAN Z. ET AKISANYA A.R. (1998). *An experimental investigation of failure initiation in bonded joints*. Acta's Material, vol. 46, pp 4895–4904.
- [RANDALL et BELL, 1986] RANDALL G.S. ET BELL J.P. (1986). *Epoxy adhesion to metal*. Advances in Polymer Science, vol. 75, pp 33–71.
- [RATTANA et al., 2002] RATTANA A., HERMES J.D., ABEL M.-L., ET WATTS J.F. (2002). *The interaction of a commercial dry film adhesive with aluminium and organosilane treated aluminium surfaces : a study by XPS and ToF-SIMS*. International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 22, pp 205–218.
- [RAVEH et al., 1991] RAVEH A., MAROUANI D., YDGAR R., KLEMBERG-SAPIEHA J.E., ET BETTELHEIN A. (1991). *Aging effects of epoxy resin on joining of aluminium plates*. Journal of Adhesion, vol. 36, pp 109–124.
- [RIDER, 2006] RIDER A.N. (2006). *Factors influencing the durability of epoxy adhesion to silane pretreated aluminium*. International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 26, pp 67–78.
- [RIDER et CHALKLEY, 2003] RIDER A. ET CHALKLEY P. (2003). *Durability of an off-optimum cured aluminium joint*. International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 24, pp 95–106.
- [ROCHE et al., 2002] ROCHE A.A., BOUCHET J., ET BENTADJINE S. (2002). *Formation of epoxy-diamine/metal interphases*. International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 22, pp 431–441.
- [RUSHFORTH et al., 2004] RUSHFORTH M.W., BOWEN P., MCALPINE E., ZHOU X., ET THOMPSON G.E. (2004). *The effect of surface pretreatment and moisture on the fatigue performance of adhesively-bonded aluminium*. Journal of Materials Processing Technology, vol. 153-154, pp 359–365.
- [SAFAVI-ARDEBILI et SINCLAIR, 1997] SAFAVI-ARDEBILI V. ET SINCLAIR, A.N. SPELT J.K. (1997). *Experimental investigation of the interphase in an epoxy-aluminium system*. Journal of Adhesion, vol. 62, pp 93–111.
- [SANDORFF et TAJIMA, 1979] SANDORFF P.E. ET TAJIMA Y.A. (1979). *The experimental determination of moisture distribution in carbon/epoxy laminates*. Composites, vol. 48, pp 37–38.
- [SCHINDEL-BIDINELLI, 1992] SCHINDEL-BIDINELLI E.H. (1992). *Pratique du collage industriel*. Lavoisier Tec & Doc.
- [SERPE et al., 1997] SERPE G., CHAUPART N., ET VERDU J. (1997). *Ageing of polyamide 11 in acid solutions*. Polymer, vol. 38, pp 1911–1917.
- [SHANAHAN, 1991] SHANAHAN M.E.R. (1991). *Adhesion and wetting : similarities and differences (physical phenomena)*. Rubber World, vol. , pp 28–36.
- [SHANAHAN et al., 1986] SHANAHAN M.E.R., CARRE A., MOLL S., ET SCHULTZ J. (1986). *Une nouvelle interprétation de l'hystérèse de mouillage des polymères*. Journal de Chimie Physique, vol. 5, pp 351–354.
- [SHEN et SPRINGER, 1975] SHEN C.H. ET SPRINGER G.S. (1975). *Moisture and desorption of composite materials*. Journal of Composite Materials, vol. 10, pp 2–20.
- [SHIN et al., 2007] SHIN D.H., BANG C.H., KIM J.H., HAN K.H., HONG Y.C., UHM H.S., PARK D.K., ET KIM K.H. (2007). *Modification of metal surface by microwawe plasma at atmospheric pressure*. Surface and Coatings Technoloy, vol. 201, pp 4939–4942.
- [SUÁREZ et al., 2003] SUÁREZ J.C., DIEZ DE ULZÚRRUN I., BIEZMA M.V., RUIZ ROMÁN J.M., MARTÍNEZ M.A., DEL REAL J.C., ET LÓPEZ F. (2003). *Case studies in adhesives selection*. Journal of Materials Processing Technology, vol. 143-144, pp 219–224.
- [SUNG, 1990] SUNG N-H. (1990). *Moisture effects on adhesive joints*. ASM International, Engineered Materials Handbook, vol. 3, pp 622–627.
- [TAI et SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1993] TAI R.C.L. ET SZKLARSKA-SMIALOWSKA Z. (1993). *Effect of fillers on the degradation of automotive epoxy adhesive in aqueous solutions*. Journal of Materials Science, vol. 28, pp 6199–6204.
- [TEYSSÈDRE et LACABANNE, 1997] TEYSSÈDRE G. ET LACABANNE C. (1997). *Caractérisation des polymères par analyse thermique*. Techniques de l'Ingénieur, vol. AM 3 274.

- [THIONNET et al., 2003] THIONNET A., MARTIN C., ET BARADAS S. (2003). *Mécanique et comportement des milieux continus : Applications et théorie des invariants*. Ellipses.
- [TIMOSHENKO, 1936] TIMOSHENKO S.P. (1936). *Théorie de l'élasticité*. Béranger.
- [URBACZEWSKI-ESPUCHE et al., 1991] URBACZEWSKI-ESPUCHE E., GALY J., GÉRARD J-F., PACAULT J-P., ET SAUTEREAU H. (1991). *Influence of chain flexibility and crosslink density on mechanical properties of epoxy / amine networks*. Polymer engineering and science, vol. 31, pp 1572–1580.
- [VALANÇON et al., 2003] VALANÇON C., ROY A., GRANDIDIER J-C., ET GACOUGNOLLE J-L. (2003). *Modélisation du couplage entre la diffusion de l'eau et l'état des contraintes dans les joints collés*. In : JADH'03.
- [VAN DEN BRAND et al., 2004] VAN DEN BRAND J., VAN GILS S., BEENTJES P.C.J., TERRYH H., SIVEL V., ET DE WIT J.H.W. (2004). *Improving the adhesion between epoxy coatings and aluminium substrates*. Progress in Organic Coatings, vol. 51, pp 339–350.
- [VENABLES, 1983] VENABLES J.D. (1983). *Adhesion and Durability of Metal/Polymer Bonds*. Adhesion, vol. 7, pp 87–93.
- [VENABLES, 1984] VENABLES J.D. (1984). *Review - Adhesion and durability of metal-polymer bonds*. Journal of Materials Science, vol. 19, pp 2431–2453.
- [VERDU, 1990] VERDU J. (1990). *Vieillissement physique des plastiques*. Techniques de l'Ingénieur, vol. A 3 150.
- [VERDU, 2002] VERDU J. (2002). *Vieillissement chimique des plastiques : aspects généraux*. Techniques de l'Ingénieur, vol. AM 3 151.
- [VERDU et al., 1981] VERDU J., BALLARA A., ET BELLENGER V. (1981). *Vieillissement photochimique des résines époxydes*. Thèse de Doctorat. Contrat DRET 8C/409.
- [VINCENT, 2003] VINCENT M. (2003). *Orientation des fibres courtes dans les pièces en thermoplastique renforcé*. Techniques de l'Ingénieur, vol. AM 3 729.
- [VOLKERSEN, 1965] VOLKERSEN O. (1965). *Recherches sur la théorie des assemblages collés*. Construction métalliques, vol. 4, pp 3–13.
- [VOYUTSKII, 1957] VOYUTSKII S.S. (1957). Rubber Chemical Technology, vol. 30, pp 531.
- [WARD, 1983] WARD I.M. (1983). *Mechanical properties of solid polymers*. John Wiley and Sons.
- [WATERMAN et ASHBY, 1991] WATERMAN N.A. ET ASHBY M.F. (1991). *Materials Selector*. Elsevier Applied Science.
- [WATTS et al., 1990] WATTS J.F., BLUNDEN R.A., ET HALL T.J. (1990). *The failure mode of adhesively bonded aluminium following aqueous exposure*. Surface and Interface Analysis, vol. 16, pp 227–235.
- [WEITSMAN, 1980] WEITSMAN Y. (1980). *Residual thermal stresses in a symmetric double-lap joint*. Journal of Thermal Stresses, vol. 3, pp 521–535.
- [WESTMANN, 1975] WESTMANN R.A. (1975). *Geometrical effects in adhesive joints*. International Journal of Engineering Science, vol. 13, pp 369–391.
- [WILLIAMS, 1975] WILLIAMS J.H.JR. (1975). *Stresses in adhesive between dissimilar adherends*. Journal of Adhesion, vol. 7, pp 97–107.
- [WILLIAMS et al., 1955] WILLIAMS M.L., LANDEL R.F., ET FERRY J.D. (1955). *The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids*. Journal of the American Chemical Society, vol. 77, pp 3701–3707.
- [WISNOM et al., 2006] WISNOM M.R., GIGLIOTTI M., ERSOY N., CAMPBELL M., ET POTTER K.D. (2006). *Mechanisms generating residual stresses and distortion during manufacture of polymer-matrix composite structures*. Composites, vol. A 37, pp 522–529.
- [WRIGHT, 1989] WRIGHT W.W. (1989). *Tetraglycidylidiaminodiphenylmethane-based epoxy resin systems for aerospace applications. A review. I*. Composites Polymers, vol. 2, pp 275–324.
- [XIAO et SHANAHAN, 1997] XIAO G.Z. ET SHANAHAN M.E.R. (1997). *Water absorption and desorption in an epoxy resin with degradation*. Journal of Polymer Science, vol. 35, pp 2659–2670.

- [XIAO et SHANAHAN, 1998a] XIAO G.Z. ET SHANAHAN M.E.R. (1998a). *Irreversible effects of hygrothermal aging on DGEBA/DDA epoxy resin*. Journal of Applied Polymer Science, vol. 69, pp 363–369.
- [XIAO et SHANAHAN, 1998b] XIAO G.Z. ET SHANAHAN M.E.R. (1998b). *Swelling of DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal ageing*. Polymer, vol. 39, pp 3253–3260.
- [YANG et al., 2002] YANG Q-S., QIN Q-H., ET ZHENG D-H. (2002). *Analytical and numerical investigation of interfacial stresses of FRP-concrete hybrid structure*. Composite Structures, vol. 57, pp 221–226.
- [YU et al., 2006] YU Y., ASHCROFT I.A., ET SWALLOWE G. (2006). *An experimental investigation of residual stresses in an epoxy-steel laminate*. International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 26, pp 511–519.
- [ZANNI et SHANAHAN, 1992] ZANNI A. ET SHANAHAN M.E.R. (1992). *Ageing of a structural epoxy adhesive*. Key Engineering Materials, vol. 72-74, pp 287–294.
- [ZANNI-DEFFARGES, 1994] ZANNI-DEFFARGES M.P. (1994). *Assemblage d'acier inoxydables par un adhésif structural époxydique : effet du vieillissement hygrothermique*. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. Soutenue.
- [ZANNI-DEFFARGES et SHANAHAN, 1995] ZANNI-DEFFARGES M-P. ET SHANAHAN M.E.R. (1995). *Diffusion of water into an epoxy adhesive : comparison between bulk behaviour and adhesive joints*. International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 15, pp 137–142.