



# THÈSE

PRÉSENTÉE À

## L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE  
L'INGÉNIEUR

Par **SEBASTIEN CHAUFFAILLE**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

### DOCTEUR

Spécialité « Mécanique et Ingénierie »

---

**DURABILITE DES ASSEMBLAGES COLLES :**  
**ASPECTS MECANIKES ET PHYSICO-CHIMIQUES**

---

*Soutenu le 24 Mars 2011*

Jury:	E. PAPON	Président
	J. Y. COGNARD	Rapporteur
	C. DERAÏL	Rapporteur
	J. GALY	Rapporteur
	C. DESAGULIER	Examineur
	J. JUMEL	Co-encadrant
	M.E.R. SHANAHAN	Directeur de thèse



## Remerciements

Je souhaite commencer par remercier les membres du jury, qui ont accepté d'évaluer mon travail de thèse.

Merci à Marc Deschamps, directeur du Laboratoire de Mécanique Physique, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je tiens à remercier, Martin Shanahan, mon directeur de thèse, ainsi que Julien Jumel, mon co-encadrant, pour m'avoir accueilli dans l'équipe DAMMP et soutenu dans mon travail, envers qui je suis très reconnaissant. Merci à Michal Budzik, pour son soutien et ses conseils, aussi bien sur le plan mécanique que sportif. Merci aussi au reste de l'équipe.

Je remercie également Philippe Malerne, pour son aide technique, Jean-Pierre Larivière, pour le soutien informatique, ainsi que Béatrice Desoudin, Sandrine Guit et Cathy Blanchard, pour leur gentillesse.

Un grand merci pour les camarades doctorants du LMP avec qui j'ai passé de bons moments. Emilie, Gregory, François, Djoudi, Yamina, Naoufel, Samuel et Mathieu qui m'ont accompagné pendant une bonne partie de ma thèse. Merci aussi à Tomas Bergara.

Merci à ma famille et belle-famille pour leur soutien.

Enfin, je me dois de remercier ma femme pour m'avoir supporté pendant toute la durée de ma thèse et la joie qu'elle m'offre de devenir prochainement papa.



## Résumé

L'assemblage par collage est une technique de plus en plus utilisée dans les industries aéronautique, aérospatiale et médicale. L'étude des assemblages est d'une grande importance et nécessite le développement de techniques de contrôle des performances, autant au niveau mécanique, que physico-chimique.

Dans cette étude nous abordons plusieurs problématiques liées au collage. La première approche est purement mécanique, avec la mise au point d'un essai à simple levier ou « Single Cantilever Beam adhesion test » (SCB), variante du « Wedge test » dans lequel une charge constante est appliquée à une extrémité libre d'un substrat causant un moment de flexion nécessaire à la rupture progressive du joint. A travers cet essai, différents phénomènes (pré-fissuration, plasticité, ...) ont été observés et traités afin d'analyser les énergies de ruptures dans le joint de colle.

L'une des préoccupations majeures, et seconde approche de ce projet sur l'étude des assemblages collés, est le vieillissement humide. Les effets du vieillissement sont analysés par SCB. La compréhension du vieillissement doit passer par une meilleure connaissance de la cinétique de diffusion, une technique d'impédancemétrie, dérivée de l'électrochimie, est donc proposée pour analyser la prise d'eau dans le joint collé. L'atout de cette dernière technique est de donner accès à la cinétique de diffusion *in situ* et dans des géométries proches des échantillons utilisés lors des essais mécaniques.

**Mots clés :** *Aluminium, Diffusion, Elastoplastique, Energie de rupture, Epoxy/Epoxydes, Front de fissure, Impédancemétrie, Joint de colle, Pré-fissuration, Vieillissement humide.*



## Abstract

Structural adhesives are increasingly used in the aeronautics, aerospace and medical industries, leading to the necessity to develop new tools for the assessment of adhesives, both mechanically and physico-chemically.

This study deals with two types of technique to quantify the durability of adhesive joints. The first approach is purely mechanical. We adopt a Single Cantilever Beam adhesion test (SCB) in which a constant load is applied at the free end of a flexible beam, leading to a couple inducing fracture of the adhesive joint. From this test, different phenomena have been observed (pre-crack behaviour, plasticity, ...), analysed and quantified, to give a better appraisal of adhesive fracture.

The second approach deals with adhesive ageing in water. The characterisation of water diffusion is of prime importance in many practical situations. A technique of impedancemetry, based on electrochemical techniques, is applied to the characterisation of diffusion and absorption properties of adhesives. A major asset of this technique is to be able to follow diffusion measurement *in situ*.

**Key words :** *Adhesive joint, Ageing, Aluminium, Crack front, Diffusion, Elastoplastic, Epoxy/Epoxyde, Fracture energy, Impedancemetry, Pre-crack.*



## Notations

### *Mécanique*

Symboles	Unités	Paramètres
$E$	Pa	Module d'élasticité
$\nu$	-	Coefficient de Poisson
$I$	$m^4$	Moment d'inertie
$G$	$J \cdot m^{-2}$	Taux de restitution d'énergie
$G_c$	$J \cdot m^{-2}$	Energie de rupture critique
$G_{cINIT}$	$J \cdot m^{-2}$	Energie d'initiation critique
$U$	J	Energie élastique
$a$	m	Position de fissure
$F$	N	Force
$C$	m/N	Complaisance
$M$	N. m	Moment de flexion
$x, y, z$	m	Coordonnées cartésiennes
$b$	m	Largeur de poutre flexible
$B$	m	Largeur de poutre support rigide
$h$	m	Epaisseur de poutre flexible
$H$	m	Epaisseur de poutre support rigide
$e$	m	Epaisseur de couche adhésive
$\Delta$	m	Flèche à l'origine
$l$	m	Longueur de poutre flexible
$L$	m	Longueur de poutre support rigide
$R$	m	Rayon de courbure
$\varepsilon$	-	Déformation
$k$	Pa	Rigidité
$v$	$m \cdot h^{-1}$	Vitesse de propagation de fissure
$\lambda$	$m^{-1}$	Nombre d'onde
$\sigma$	Pa	Contrainte

## *Diffusion*

<b>Symboles</b>	<b>Unités</b>	<b>Paramètres</b>
$U$	V	Potentiel
$I$	A	Courant
$f$	Hz	Fréquence
$\omega$	$s^{-1}$	Pulsation
$Z$	$\Omega$	Impédance
$Z_{Re}$	$\Omega$	Impédance réelle
$Z_{Im}$	$\Omega$	Impédance imaginaire
$Z_{Re}$	$\Omega$	Résistance
$C$	F	Capacitance
$\epsilon$	$A \cdot s \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}$	Constante diélectrique
$\epsilon_0$	$A \cdot s \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}$	Permittivité du vide
$S$	$m^2$	Surface d'exposition
$d$	m	Diamètre
$V_w$	-	Fraction volumique d'eau
$V_p$	-	Fraction volumique de polymère
$m$	g	Masse
$\rho$	$g \cdot cm^{-3}$	Densité
$\mu$	-	Prise de masse relative
$\tau$	h	Temps de diffusion relatif
$D$	$m^2 \cdot s^{-1}$	Constante de diffusion
$T$	K	Température
$E_0$	$J \cdot mol^{-1}$	Energie d'activation
$R$	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	Constante des gaz parfaits

## Sommaire

Introduction .....	17
Chapitre I. Etude bibliographique: Tour d'horizon.....	25
I.1. Introduction.....	25
I.2. Les théories de l'adhésion .....	28
I.2.1. L'adhésion physique.....	28
I.2.2. L'interphase.....	31
I.2.3. L'adhésion chimique .....	31
I.2.4. La théorie diffusionnelle .....	33
I.2.5. L'ancrage mécanique .....	33
I.3. Les adhésifs.....	35
I.3.1. Résines époxy .....	35
I.3.2. Polyuréthanes .....	36
I.3.3. Acryliques .....	37
I.3.4. Adhésifs anaérobies .....	37
I.3.5. Les additifs.....	37
I.3.6. Techniques d'assemblage.....	38
I.4. Préparation de surface.....	39
I.4.1. Traitements physiques.....	40
I.4.2. Traitements chimiques .....	40
I.4.3 Traitements électrochimiques .....	41
I.4.4. Les promoteurs d'adhésion .....	41
I.5. La rupture dans le joint collé .....	43
I.6. Vieillessement des polymères.....	45
I.6.1. Vieillessement par relaxation structurale.....	45
I.6.2. Le vieillessement par absorption-désorption de solvant.....	46
I.7. Cinétique de diffusion .....	51
I.7.1. Le modèle de Fick.....	51
I.7.2 Modèles non Fickiens .....	55
I.8. Vieillessement des assemblages collés .....	59
I.8.1. Hydrolyse des liaisons polymère / substrat.....	59
I.8.2. Cinétique de dégradation .....	60
I.8.3. Mécanismes de dégradation chimique .....	61
I.9. Contrôle mécanique des assemblages collés.....	64
I.9.1. Essai à simple recouvrement.....	64
I.9.2. Mesures en torsion .....	67

I.9.3. Pelage .....	69
I.9.4. Essais en flexion .....	70
I.9.5. Essai de traction en bout (ISO 6922-1987).....	71
I.9.6. Essai de clivage.....	72
I.9.7. Contrôle non destructif .....	73
Chapitre II. Matériaux et essais .....	79
II.1. Test de clivage asymétrique (Single Cantilever Beam test) .....	81
II.1.1. Principe.....	81
II.1.2. Méthode expérimentale .....	87
II.1.3. Test de simple levier à force constante .....	96
II.2. Fissuration « statique » .....	102
II.2.1. Principe.....	102
II.2.2. Pseudo-propagation et propagation de fissure.....	105
II.2.3. Le modèle de Dugdale pour la rupture statique.....	109
II.2.4. Contrainte de déformation au front de pseudo-fissure .....	111
II.3. Effets du traitement de surface sur les résultats de l'essai SCB .....	114
II.4. Effet de la charge .....	119
II.5. Détection de position de fissure.....	122
II.5.1. Préparation des échantillons .....	122
II.5.2. Activation thermique .....	123
II.6. Déformation élasto-plastique.....	129
II.6.1. Préparation d'échantillon.....	129
II.6.2. Traitement d'image.....	130
II.6.3. Déformation élasto-plastique de la poutre.....	131
II.6.4. Résultats et discussion .....	141
II.7. Simulation de fissure et poutre élasto-plastique .....	147
II.7.1. Matériaux.....	147
II.7.2. Méthode .....	147
II.8. Rétrécissement de la poutre .....	153
II.9. Conclusions .....	156
Chapitre III. Effets du vieillissement .....	163
III.1. Introduction .....	163
III.2. Essai à simple levier (SCB).....	165
III.2.1. Fissuration en immersion, résultats préliminaires.....	165
III.2.2. Effet de l'adsorption/désorption.....	169
III.3. Impédancemétrie .....	173

III.3.1. Principe.....	173
III.3.2. Méthode.....	176
III.4. Méthode gravimétrique .....	182
III.5. Comparaison entre gravimétrie et impédancemétrie.....	183
III.5.1. Impédancemétrie .....	183
III.5.2. Gravimétrie.....	187
III.5.3. Comparaison entre impédancemétrie et gravimétrie.....	190
III.6. Impédancemétrie dans le joint de colle .....	193
III.6.1. Méthode.....	194
III.6.2. Résultats et discussions .....	196
III.7. Conclusion.....	199
Conclusion générale .....	203
Perspectives .....	207
Annexes .....	211
Références bibliographiques .....	215
Liste de Figures .....	227
Liste de Tableaux .....	235



# **Introduction**



## Introduction

Le collage est une technique qui occupe une part de plus en plus importante dans l'industrie, que ce soit dans l'aéronautique, l'aérospatial, l'automobile ou même la médecine. Selon la définition donnée par Cognard (Cognard J. , 2000) : «La colle est un produit destiné à unir deux pièces après durcissement ». En concurrence directe avec d'autres techniques d'assemblage, telles que le rivetage ou le soudage, le collage présente de nombreux avantages, notamment la réduction du poids des structures collées, mais aussi en permettant l'assemblage de matériaux aux natures variées. Cette technique d'assemblage est utilisée depuis plusieurs milliers d'années et n'a cessé de se développer au cours du siècle dernier, faisant du collage une science relativement récente qui fait intervenir de nombreuses disciplines telles que la mécanique, la physique et la chimie.

Les domaines d'application de plus en plus larges des adhésifs demandent des performances de plus en plus élevées. Il devient donc important de définir et de décrire la durabilité des assemblages. Un assemblage durable est un assemblage qui peut résister et servir longtemps et de manière fiable. Cette définition implique des notions de temps, d'endommagement et de rupture. La rupture est un évènement plus ou moins brutal qui met fin à la vie d'un assemblage. Comme pour tout phénomène, l'étude de l'adhésion nécessite la mesure de grandeurs caractéristiques. Un paramètre couramment mesuré est la « résistance à la rupture » d'un assemblage collé. Cette valeur dépend de la configuration et du mode de sollicitation. En général le paramètre physique relatif aux assemblages collés est l' « énergie de rupture », qui correspond à l'énergie à fournir pour entraîner la séparation d'un assemblage.

Dans la plupart des applications, les assemblages collés sont exposés à l'environnement, ainsi les joints de colle en service subissent des agressions externes telles que les radiations ou la diffusion de matière généralement liquide. L'ensemble de ces phénomènes participe au vieillissement des assemblages et doit être pris en compte pour l'évaluation des performances des polymères. Nous nous intéressons particulièrement au vieillissement en milieu humide. Les processus de vieillissement et d'endommagement sont complexes et font appel à des disciplines variées. Les polymères étant perméables aux solvants, l'étude de la cinétique de diffusion est importante pour comprendre le comportement d'un joint lorsqu'un liquide diffuse dans ce dernier. Les analyses mécaniques sont nécessaires pour caractériser les effets du vieillissement sur les propriétés mécaniques et étudier les processus de vieillissement.

L'étude que nous présentons cherche dans un premier temps à mettre au point un essai

mécanique reproductible permettant de mieux comprendre la rupture d'un assemblage collé. Il existe de nombreux tests dans lesquels l'énergie nécessaire à la rupture d'un joint est stockée dans l'un des deux adhérents d'un assemblage sous forme de flexion. L'essai à simple levier ou « Single Cantilever Beam adhesion test » (SCB) est une variante asymétrique du « Boeing wedge test » dans lequel une charge constante est appliquée à une extrémité libre d'un adhérent, causant un moment de flexion nécessaire à la rupture du joint. C'est un essai très sensible à l'endommagement du joint. L'inconvénient majeur de cet essai est qu'il entraîne une fissuration instable avec une vitesse de propagation croissante à cause de l'allongement du bras de levier. Mais, il a l'avantage de fournir des informations sur l'initiation de la fissure. Le second objectif de cette étude est prendre en considération le vieillissement du joint de colle en milieu aqueux. Deux approches sont adoptées, la première consistant à analyser mécaniquement les effets du vieillissement par essai à simple levier (SCB) avec une charge constante. La seconde approche, le vieillissement étant directement lié à la diffusion de fluides, va porter sur la cinétique de diffusion. La cinétique de diffusion est primordiale pour évaluer les performances d'un matériau pour un environnement donné. La diffusion d'eau dans un polymère n'est pas seulement marquée par des changements de propriétés mécaniques, mais également par des variations des propriétés électriques. L'approche classique adoptée est l'analyse gravimétrique, mais celle-ci, bien que simple, présente un certain nombre de désavantages dans notre cas de figure. Notamment la géométrie des joints de colle ne permet pas l'analyse gravimétrique en raison des fortes incertitudes liées aux différences de densité des matériaux assemblés. Notre solution à ce problème est l'utilisation d'une technique électrochimique couramment utilisée pour les études de corrosion des métaux, et de plus en plus utilisée dans l'étude des enduits ou revêtements anticorrosion. Cette technique est l'impédancemétrie. Dans cette étude, l'impédancemétrie est, dans un premier temps comparée à la gravimétrie, puis appliquée au joint de colle.

Le travail présenté ici se compose de trois parties : Le premier chapitre est un tour d'horizon sur les adhésifs, leurs utilisations et leurs natures, mais aussi leur comportement face à l'environnement et aux sollicitations qu'ils subissent au cours de leur existence. Cette étude bibliographique présente certaines définitions et techniques visant à mieux introduire notre sujet.

Le second chapitre présente, dans un premier temps, l'aspect mécanique de notre étude, la nature et la préparation des matériaux, ainsi que les techniques et conditions d'assemblage,

avant d'introduire l'essai mécanique à simple levier ou « Single Cantilever Beam adhesion test » (SCB). Les résultats et interprétations des données seront présentés dans cette partie.

Le dernier chapitre concernera le vieillissement des joints collés sous deux approches, l'approche mécanique, en appliquant l'essai présenté dans le second chapitre, mais aussi l'approche de la cinétique de diffusion par impédancemétrie.



# Chapitre I

## *Etude bibliographique: Tour d'horizon*



## Chapitre I. Etude bibliographique: Tour d'horizon

I.1. Introduction .....	25
I.2. Les théories de l'adhésion .....	28
I.2.1. L'adhésion physique .....	28
I.2.2. L'interphase .....	31
I.2.3. L'adhésion chimique .....	31
I.2.4. La théorie diffusionnelle .....	33
I.2.5. L'ancrage mécanique .....	33
I.3. Les adhésifs .....	35
I.3.1. Résines époxy .....	35
I.3.2. Polyuréthanes .....	36
I.3.3. Acryliques.....	37
I.3.4. Adhésifs anaérobies .....	37
I.3.5. Les additifs .....	37
I.3.6. Techniques d'assemblage .....	38
I.4. Préparation de surface.....	39
I.4.1. Traitements physiques .....	40
I.4.2. Traitements chimiques .....	40
I.4.3 Traitements électrochimiques .....	41
I.4.4. Les promoteurs d'adhésion .....	41
I.5. La rupture dans le joint collé .....	43
I.6. Vieillessement des polymères .....	45
I.6.1. Vieillessement par relaxation structurale .....	45
I.6.2. Le vieillessement par absorption-désorption de solvant.....	46
I.7. Cinétique de diffusion .....	51
I.7.1. Le modèle de Fick .....	51
I.7.2 Modèles non Fickiens .....	55
I.8. Vieillessement des assemblages collés .....	59
I.8.1. Hydrolyse des liaisons polymère / substrat .....	59
I.8.2. Cinétique de dégradation.....	60
I.8.3. Mécanismes de dégradation chimique .....	61
I.9. Contrôle mécanique des assemblages collés .....	64

I.9.1. Essai à simple recouvrement .....	64
I.9.2. Mesures en torsion .....	67
I.9.3. Pelage .....	69
I.9.4. Essais en flexion .....	70
I.9.5. Essai de traction en bout (ISO 6922-1987) .....	71
I.9.6. Essai de clivage .....	72
I.9.7. Contrôle non destructif.....	73

# Chapitre I. Etude bibliographique: Tour d'horizon.

## I.1. Introduction

L'assemblage est une opération consistant à rendre solidaires deux objets. On distingue différents types d'assemblages (Barquins, 2001), qui sont :

- l'assemblage statique par juxtaposition (ex : constructions),
- l'assemblage par blocage géométrique (ex : emboitements),
- l'assemblage à force (ex : utilisation du clou),
- l'assemblage de fils (ex : entrecroisements de fils),
- l'assemblage de surfaces souples (ex : couture),
- et l'assemblage par adhésion (ex : utilisation de colles).

L'assemblage par adhésion directe entre matériaux n'a lieu que très rarement, seulement dans le cas où des matériaux présentent des surfaces extrêmement lisses et propres, permettant un contact intime entre les matériaux avec des distances très faibles. L'adhésion entre deux matériaux à surface rugueuse ne permet donc pas une adhésion directe en raison d'une diminution de la surface de contact. Les adhésifs, généralement pâteux ou initialement liquides, appliqués entre des matériaux, constituent un film assurant un contact intermédiaire et intime entre les surfaces, rendant les matériaux solidaires après durcissement.



*Figure I.1. Pattes de gecko : exemple naturel dans lequel la structure des pattes permet un contact très intime avec des surfaces lisses telles que le verre (Autumn et al., 2002)*

Le collage est l'une des premières techniques d'assemblage utilisée par l'homme (Barquins, 2001). La nature a mis à la disposition de l'homme un grand nombre de produits adhésifs naturels d'origine végétale, animale et minérale tels que la glu extraite de l'écorce de houx, la chair visqueuse du fruit du gui, le jus de gousse d'ail, le latex, la sève résineuse des conifères, le bitume et beaucoup d'autres. Les premières manifestations de l'utilisation par l'homme de

matières adhésives remontent à environ 3500 ans avant notre ère avec l'utilisation du bitume pour assembler le bois et le silex.

On voit apparaître l'association de la notion de collage à celle d'étanchéité avec l'utilisation par les Olmèques, qui vivaient il y a près de 3000 ans dans le golf du Mexique, du latex pour imperméabiliser des tissus. Cette association se retrouve chez les Phéniciens, Grecs et Romains avec l'utilisation de compositions à base de térébenthine, cire d'abeille, goudron de charbon de bois et bitume, lesquels présentaient un excellent comportement à l'humidité pour imperméabiliser les coques des bateaux. Les premières innovations pratiques viendront avec la découverte du naphta, solvant du caoutchouc, par MacIntosh en 1823, et de la vulcanisation, par Charles Goodyear en 1839. C'est un peu avant la Première guerre mondiale qu'apparaissent les premières colles fabriquées industriellement à partir de caoutchouc.

Les premières études de la réaction des phénols sur le formol datent de 1872 par Otto Bayer, puis en 1912, le chimiste Léo Bäckeland met au point un adhésif à base de résine phénolique, la Bakélite®. La notion de colle structurale apparaît dans les années 40 avec le collage métal/métal, tellement résistant que l'on se permet de faire travailler mécaniquement ces assemblages, notamment dans la construction d'avions.

Après la Seconde guerre mondiale, le collage devient une science avec l'étude des mécanismes du collage, du vieillissement et de la durabilité des assemblages collés, et divers modèles et théories sont proposés.

Actuellement, il existe de nombreuses variétés de colles et adhésifs pour diverses utilisations dans l'industrie automobile, aéronautique (Higgins, 2000) ou dentaire (Schwartz & Fransman, 2005). L'assemblage par collage présente de nombreux avantages:

- il permet d'assembler des matériaux de natures très différentes,
- de respecter l'intégrité des matériaux, l'assemblage étant continu, les efforts sont répartis uniformément, évitant ainsi les concentrations de contraintes,
- la continuité de la liaison qui assure, aux assemblages collés, une meilleure tenue en fatigue,
- la préparation ne nécessite pas d'échauffement local important et ainsi ne modifie pas les propriétés des matériaux à assembler
- absorbe les vibrations et chocs,
- améliore la résistance à la corrosion galvanique,
- améliore l'étanchéité dans les joints,

- et permet de réduire la masse de l'assemblage tout en étant efficace.

Mais cette technique connaît aussi des désavantages :

- les surfaces doivent être parfaitement propres,
- les traitements de surfaces mécaniques ou chimiques sont souvent nécessaires pour, respectivement, modifier la rugosité pour augmenter les surfaces de contact et augmenter les énergies libres de surface,
- le manque de moyens fiables de contrôle non-destructif.

## I.2. Les théories de l'adhésion

Que l'on s'intéresse à la formation de l'interface colle-solide ou à sa destruction, il est nécessaire d'en comprendre les mécanismes. Malgré une large variété d'adhésifs dans de nombreux domaines on distingue quatre types de mécanismes dans la littérature (Wake, 1978 ; Shanahan, 1991 ; Flinn, 1995 ; Chawla, 1998 ; Awajaa, 2009): (1) l'adhésion physique, (2) l'adhésion chimique, (3) l'adhésion mécanique et (4) la théorie de la diffusion ou interdiffusion.

### I.2.1. L'adhésion physique

#### I.2.1.1. La théorie de l'adsorption et du mouillage

L'efficacité d'un collage dépend fortement du contact entre l'adhésif et le matériau à assembler. En général, lors de l'application, les adhésifs se trouvent sous une forme liquide ou sont susceptibles de le devenir, dans le cas, par exemple, des thermoplastiques, qui passent de l'état solide à liquide par chauffage. Dans ce cas, les adhésifs vont s'étaler sur la surface avec plus ou moins de facilité (Huntsberger, 1967 ; Schonborn, 1969). Ce phénomène est appelé le mouillage.

Le mouillage et l'adsorption mettent en jeu des liaisons physiques faibles, type van der Waals de l'ordre d'une dizaine de  $kJ/mole$ , qui se compose de liaisons de Keesom (1912) entre deux molécules présentant chacune un dipôle permanent, de liaisons de Debye (1920) entre une molécule avec un dipôle permanent et une autre avec un dipôle induit et des liaisons de London (1930) dites dispersives, correspondant à deux dipôles instantanés. A ces liaisons s'ajoutent les liaisons donneur-accepteur (Gutmann, 1978), appelées « acide-base », qui s'établissent par pont hydrogène lors du partage d'un atome d'hydrogène entre deux composés. Ces différents types de liaisons conduisent à une énergie d'adhésion réversible faible de l'ordre d'une centaine de  $kJ/mole$ .

Ces forces secondaires sont directement liées aux énergies libres de surface et d'interface,  $\gamma$ , des surfaces en contact. Elles sont elles-mêmes liées au travail thermodynamique réversible d'adhésion,  $W_a$ , entre l'adhésif et le substrat.

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface plane, celle-ci adopte une configuration minimisant l'énergie du système, rendant compte des interactions entre liquide et solide (Figure I.2). La goutte s'étale avec un angle  $\theta$  sur la surface du solide. 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 (Chow, 1998) :

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

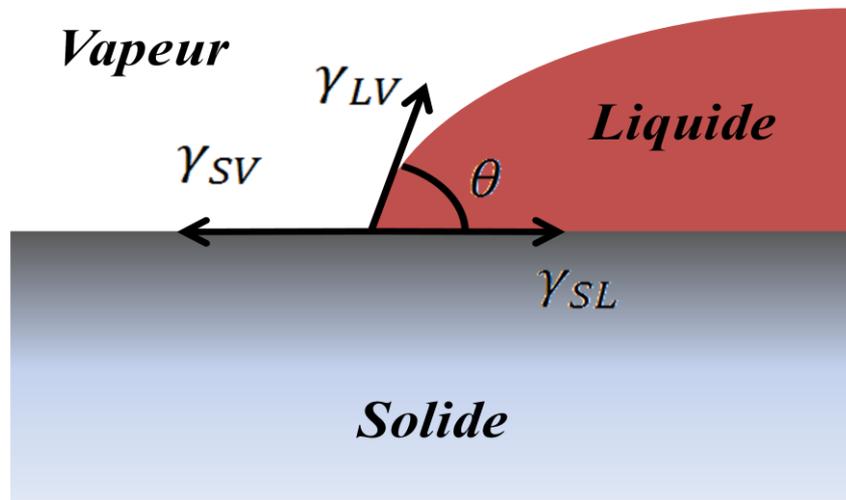


Figure I.2. Mouillage selon modèle de Young

Le travail thermodynamique réversible d'adhésion ou de Dupré,  $W_a$ , correspond au travail nécessaire pour séparer une unité de surface de deux phases constituant une interface. En l'absence d'adsorption, d'interdiffusion et d'interactions mécaniques,  $W_a$  en milieu inerte s'écrit comme la différence d'énergie libre entre les deux surfaces séparées ( $\gamma_x + \gamma_y$ ) et les surfaces assemblées ( $\gamma_{xy}$ ) :

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

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

La condition d'obtention d'une bonne adhésion dépend du contact entre les deux solides à assembler, donc du mouillage lors de la formation de l'assemblage. La tension de surface de la colle doit être inférieure à celle du substrat. Dans le cas contraire, combinant une énergie de surface faible et une importante rugosité on trouve des angles de contact élevés (Figure I.2 et I.3).

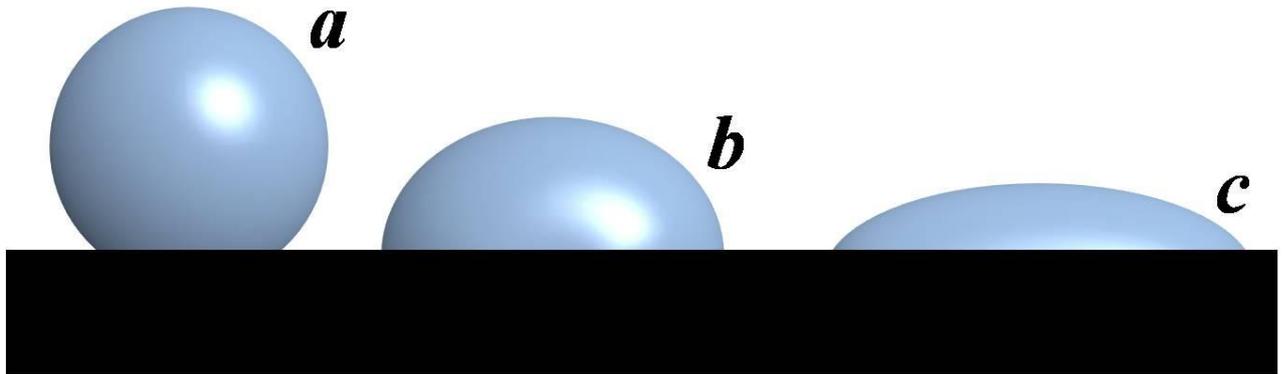


Figure I.3. Représentation schématique du mouillage. *a* : mauvais mouillage, *b* : mouillage partiel, *c* : bon mouillage.

#### ***1.2.1.2. La théorie électrostatique***

Pour des matériaux de natures différentes, il convient d'évoquer le modèle électrostatique (Deryagin & Krotova, 1948). La composante électrostatique de l'adhésion est basée sur le transfert de charges électriques lors du contact et le réajustement des niveaux de Fermi, conduisant à la formation d'une double couche électrique à l'interface, assimilable à un condensateur (Figure I.3.). La séparation des deux phases de ce condensateur à la rupture provoque une séparation de charges et une différence de potentiel qui augmente jusqu'à décharge. Dans cette théorie, l'adhésion est due à l'existence des forces attractives présentes à travers la double couche électrique. Cependant, la séparation mécanique d'assemblages dissipant de l'énergie à travers les comportements visqueux, viscoélastique ou plastique des matériaux, indique que les effets électrostatiques, lorsqu'ils sont observés sont plus souvent des effets de l'adhésion constatée.

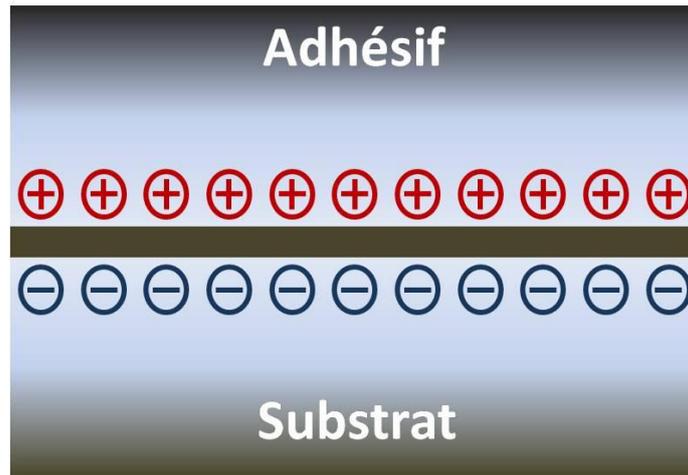


Figure I.4. Représentation schématique du modèle électrostatique.

### I.2.2. L'interphase

Dans les années 60, Bikermann (Bikermann, 1961) émet l'hypothèse de la formation d'une zone au voisinage de l'interface caractérisée par une cohésion différente de celle des matériaux en présence. Dans le cas d'une forte cohésion, la rupture a lieu à l'intérieur de l'un des solides. Dans le cas contraire, la rupture dans la zone de transition interfaciale traduit une faible cohésion. Ce modèle d'interphase, à forte ou faible cohésion, ne prétend pas expliquer les mécanismes de l'adhésion, mais met l'accent sur la nature de l'interface lorsque l'on affine l'échelle d'observation, à l'échelle moléculaire.

### I.2.3. L'adhésion chimique

L'interface peut être le siège de réactions chimiques créant des liaisons de type ioniques ou covalentes. Étant donné l'importance de l'énergie des liaisons primaires ( $\sim 200\text{-}400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) comparé aux énergies intervenant dans l'adhésion physique ( $< 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), la résistance à la rupture des assemblages doit être très forte. Mais ces liaisons sont difficilement observables à cause de la faible épaisseur des interfaces. On retrouve ce modèle chimique dans le domaine des pneumatiques, où il régit l'adhésion des fils d'acier laitonnés des couches métalliques au contact des élastomères des carcasses et bandes de roulement, par l'établissement de liaisons chimiques entre le laiton et le caoutchouc par l'intermédiaire de sulfure de cuivre suite à la vulcanisation du caoutchouc.

Il existe de nombreuses théories sur l'adhésion chimique.

Mutsuda et Komada (Mutsuda & Komada, 2005) ont reporté un mécanisme d'adhésion basé sur une réaction d'abstraction d'hydrogène, provoquant la libération de radicaux. La recombinaison de ces radicaux donne lieu à des liaisons chimiques entre les substrats.

Basin (Basin, 1984) reporte que lorsque le nombre de liaisons chimiques augmente dans une zone de contact, la force d'adhésion passe par un maximum. Une fois que ce maximum est passé, la force d'adhésion diminue à cause de l'augmentation de la taille de l'interface. Il a été montré que le mécanisme limitant correspond aux interactions chimiques entre les groupements fonctionnels à l'interface et qu'un nombre excessif de liaisons chimiques affaiblit l'interface. La force d'adhésion dépend de l'épaisseur de l'adhésif, plus elle est faible plus la contrainte à l'interface est importante. L'addition de promoteurs d'adhésion, tels que les silanes, à l'interface, améliore le comportement mécanique ainsi que la performance de l'adhésif (Yazdani et al., 2006) par formation de liaisons chimiques O-Si-métal.

Pour les systèmes copolymères, l'adhésion dépendrait en partie de l'architecture moléculaire de ces copolymères (Laurens et al., 2004). Pour une adhésion optimale, les copolymères doivent avoir des structures moléculaires similaires et des masses moléculaires importantes afin d'éviter les contraintes à l'interface.

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 (Fauquet, 1992). Un mécanisme réactionnel a été proposé consistant en l'élimination d'une molécule d'eau entre les groupements hydroxyles situés à la surface du métal (espèces OH) et la terminaison alcool de l'adhésif (Boulouri et al., 1985).

Quand les mélanges époxy/amines sont appliqués sur des surfaces métalliques (Al, Ti, Cu, ...) recouvertes de leur oxyde plus ou moins hydraté, les analyses des surfaces métalliques montrent que l'adsorption correspond à une interaction entre le doublet de l'azote et les cations métalliques et à une interaction au sens de Brønsted entre la terminaison protonée de l'amine et les groupements hydroxyles de la surface métallique. A la chimisorption est associée une dissolution partielle des couches d'oxyde entraînant une dissolution d'ion métallique. Les ions métalliques ainsi libérés peuvent réagir avec les groupements amines pour former des organométalliques (Roche et al., 2001) ce qui a pour effet de créer une structure d'interface nouvelle.

Le caractère hydrophile de certaines surfaces peut avoir une influence sur la polarité du système, par formation de groupements hydroxyle, induisant des interactions de nature électrique (Adamson, 1976).

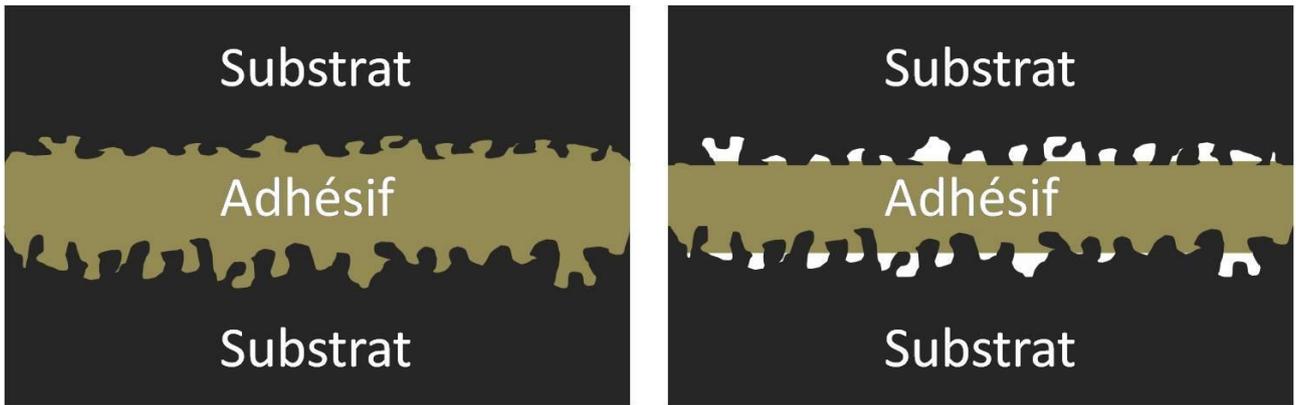
Le développement des techniques d'analyse de surface, tels que XPS et Tof-SIMS, permet d'obtenir des informations utiles sur les surface. La combinaison avec des mécaniques peut permettre d'obtenir des corrélations entre la composition chimique de la surface et les énergies d'adhésion à la surface.

#### **I.2.4. La théorie diffusionnelle**

Cette théorie, proposée par Voyutskii (Voyutskii, 1963), explique l'adhésion intrinsèque des polymères entre eux et avec eux-mêmes, ou autohésion. Lorsque deux polymères chimiquement compatibles sont en contact intime, la mobilité moléculaire, thermiquement induite, est suffisante pour que les chaînes macromoléculaires interdiffusent produisant une interphase ainsi que des liaisons chimiques. Ce phénomène est développé plus tard par de Gennes (de Gennes, 1980). La zone interfaciale est appelée interphase. Cette théorie ne peut s'appliquer que pour des matériaux ayant une mobilité et une intersolubilité suffisante.

#### **I.2.5. L'ancrage mécanique**

L'un des premiers modèles utilisés pour rendre compte de l'adhésion fut développé par Mc Bain et Hopkins en 1925, il s'agit de l'ancrage mécanique. Ce modèle résulte de la pénétration par capillarité de la colle liquide dans les pores et aspérités des surfaces rugueuses à assembler, suivi de la solidification de la colle. L'augmentation de la surface de contact réelle et l'accroissement du nombre de liaisons interfaciales expliquent l'accroissement de la résistance aux tests mécaniques. Pour obtenir une bonne surface de contact, la rugosité n'est pas le seul critère important, le mouillage, vu précédemment, intervient comme phénomène complémentaire, puisqu'il va permettre de pénétrer au mieux dans les aspérités de la surface (Figure I.5). Kim et al (Kim et al., 2010) montrent l'importance de la morphologie de surface sur la force d'adhésion en contrôlant la rugosité de surface.



*Figure I.1. Modèle de l'ancrage mécanique. La colle doit mouiller parfaitement la surface du solide (image de gauche) afin d'éviter le piégeage (image de droite) de bulles d'air.*

### I.3. Les adhésifs

Les matériaux adhésifs les plus courants dans l'industrie sont les polymères. Au niveau de la structure, les polymères se présentent comme des chaînes moléculaires généralement longues, ou macromolécules, composées principalement de liaisons covalentes carbone-carbone. Les propriétés des polymères dépendent fortement de leur structure moléculaire. Les adhésifs passent généralement par une forme plus ou moins liquide afin de favoriser les contacts moléculaires avec les surfaces plus ou moins rugueuses des matériaux. Ces polymères sont conçus pour durcir après application, soit par évaporation de solvant, soit par réaction chimique, comme la réticulation, phénomène faisant intervenir des interconnexions entre chaînes polymériques (Baldan, 2004). Ainsi, selon les applications désirées, il est possible de faire varier les caractéristiques d'un adhésif en modifiant la nature des polymères, la nature du durcisseur, par utilisation d'additifs ou de charges.

#### I.3.1. Résines époxy

Les résines époxy constituent un large groupe de polymères comportant des groupes époxyde (ou oxirane) sur leur structure moléculaire. Il s'agit d'une fonction chimique comportant un atome d'oxygène ponté sur une liaison carbone-carbone formant un cycle. Ce genre de molécule doit sa réactivité au phénomène de tension de cycle. Naturellement, les chaînes moléculaires présentent dans leur structure un angle de liaison d'équilibre d'environ  $109^\circ$ , hors dans un cycle époxyde les angles de liaisons (Figure I.6) sont de  $60^\circ$ , les atomes sont alors trop proches et les liaisons tendent à se rompre sous l'attaque d'une molécule électroniquement riche, présentée par un durcisseur, sur l'un des carbones du cycle plus pauvre en électrons. La polymérisation des résines époxy se fait grâce à cette réaction qui permet de créer des liaisons covalentes entre les monomères grâce à l'intervention de durcisseurs aminés réagissant avec les pré-polymères. Selon les proportions des deux composés le polymère aura des propriétés différentes.

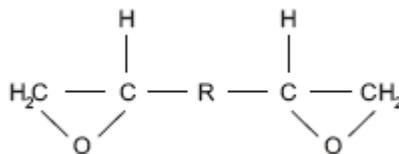


Figure I.6. Représentation d'une molécule comportant deux groupements époxy. La partie R correspond à un groupement fonctionnel. Dans le cas de la résine DGEBA, R=bisphénol A.

Les adhésifs époxy se présentent sous deux formes : mono-composante ou bi-composante. La forme mono-composante est souvent présentée sous forme de film ou de pâte contenant une résine époxyde et un durcisseur, la réticulation se fait à chaud. En ce qui concerne la forme bi-composante, la résine époxyde et le durcisseur, tous deux liquides, sont mélangés entraînant la réticulation. Le temps de durcissement pour des performances optimales peut être de 2 à 7 jours. Tous les adhésifs sont sensibles à l'état de la surface des matériaux. Cependant, les époxydes sont particulièrement sensibles dans le cas de surfaces métalliques. Les avantages sont les suivants : (a) adhésif fort et polyvalent conçu pour offrir de bonnes performances d'adhésion, (b) performant en cisaillement, (c) forte rigidité, (d) bonne résistance aux produits chimiques, (e) bonne résistance au fluage, (f) traitement facile avec faible rétrécissement, (g) bonne tolérance aux températures élevées. Les désavantages sont les suivants : (a) peu de flexibilité et faible résistance au test de pelage, (b) la force de liaison est sensible à l'humidité et à la contamination des surfaces, (c) cassant à basse température, (d) la réticulation est généralement lente et (e) une résine relativement coûteuse.

### **I.3.2. Polyuréthanes**

Les polyuréthanes constituent une large famille de polymères généralement appliqués à des températures inférieures à 65°C qui présentent une importante capacité d'élongation. Les polyuréthanes peuvent se présenter sous forme mono- ou bi-composants. Ils sont obtenus par polyaddition entre un isocyanate et des polyesters ou des polyéthers branchés comprenant plusieurs groupements hydroxyle. Ils polymérisent en 24 h à température ambiante, la réticulation est catalysée par l'humidité ambiante. Les uréthanes présentent une bonne adhésion à basse température, et, selon la composition, peuvent aussi bien être souple que rigide. Cependant, ils se montrent moins résistants à l'humidité et aux produits chimiques. Ils sont moins résistants que les époxydes (6 à 20 MPa en cisaillement). La synthèse nécessite des composés relativement toxiques.

### **I.3.3. Acryliques**

Les acryliques sont des adhésifs à deux composants, généralement méthacrylate de méthyle et acide acrylique qui co-polymérisent. La plupart de ces colles acryliques nécessitent l'utilisation de catalyseur. Dans certains cas, le catalyseur est appliqué sur l'un des substrats. Elles peuvent coller une grande variété de matériaux. Les joints obtenus ont une bonne résistance au vieillissement, au cisaillement et au pelage.

### **I.3.4. Adhésifs anaérobies**

Les adhésifs anaérobies sont des adhésifs mono-composants sans solvant composés d'esters polyacryliques durcissant en l'absence d'air. Ils se présentent sous forme liquide, ce qui facilite l'application et le mouillage. Une fois pressés entre deux surfaces et en l'absence d'air ils deviennent instables. Le métal (fer ou cuivre) initie une réaction redox qui amorce une polymérisation radicalaire (George, 2000). Les joints offrent une bonne résistance aux vibrations et une bonne étanchéité. Les adhésifs acryliques anaérobies peuvent coller une grande variété de surfaces métalliques, y compris certaines surfaces huileuses.

### **I.3.5. Les additifs**

L'utilisation des additifs a pour but de modifier les propriétés des adhésifs, aussi bien au niveau mécanique, électrique, thermique ou du vieillissement, au niveau de la mise en œuvre, du démontage ou pour réduire les coûts. Ils peuvent être d'origine naturelle, synthétique ou minérale.

L'addition de montmorillonite, un minéral composé de silicate d'aluminium, à un adhésif permet d'augmenter la perméabilité à l'eau et à l'oxygène gazeux (Osman et al., 2003). On la retrouve aussi utilisée dans la préparation de matériaux ininflammables (Gilman et al., 2000) (Das & Karak, 2009).

Dans le contexte de l'éco-conception, certains additifs peuvent être utilisés permettant la démontabilité pour la réutilisation ou le recyclage des pièces dans l'automobile ou l'aéronautique.

### I.3.6. Techniques d'assemblage

La géométrie des collages dépend, bien entendu, du cas de figure et du contexte général, mais dans de nombreux exemples, le collage se fait en recouvrement.

L'efficacité d'un collage dépend fortement de la géométrie d'assemblage. Chaque application nécessite une conception adaptée au mode de sollicitation. Généralement les adhésifs sont efficaces lorsqu'ils travaillent en cisaillement. Les efforts de traction ou de pelage sont moins bien supportés. Un autre paramètre important est la surface de recouvrement, ainsi pour un collage en bout (Figure I.7), présentant une surface restreinte, le joint a une résistance insuffisante pour la transmission des sollicitations. La résistance est très faible par rapport à celle des pièces assemblées.

Le joint à simple recouvrement permet une répartition des charges convenable, mais la distribution des contraintes n'est pas homogène (§I.9.5), ce qui a pour effet d'engendrer un moment de flexion. Pour palier ce problème, il est possible de modifier les géométries, ainsi optimiser la répartition des contraintes, comme pour le cas du joint simple recouvrement biseauté qui réduit les contraintes aux extrémités (Figure I.7). Autre exemple, plus résistant, est le joint bord à bord à double recouvrement symétrique qui permet une très bonne transmission des sollicitations, sans déformation sous les contraintes les plus élevées. Il existe de nombreuses configurations adaptées à chaque condition d'effort (Cognard, 2003).

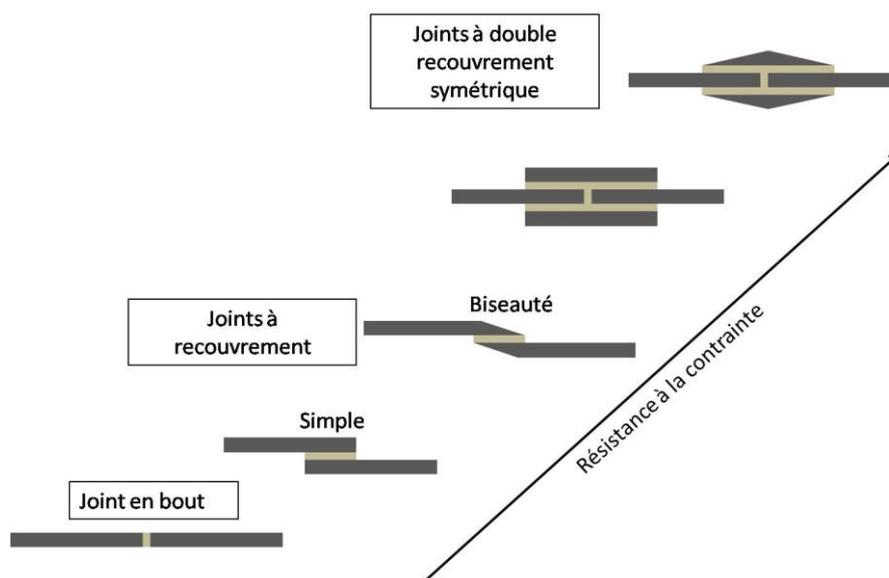


Figure I.7. Représentation schématique de différentes géométries d'assemblage (Cognard, 2003).

## I.4. Préparation de surface

La préparation de surface est une étape critique dans l'assemblage par collage. Elle a pour objectif d'éliminer les contaminants et les couches superficielles de faible cohésion (agents de démoulage des matières plastiques, composés de faible masse moléculaire, oxydes fragiles, résidus de corrosion, ...) qui influent sur les mécanismes de corrosion. Certains traitements permettent de modifier la chimie de surface afin d'augmenter la tension superficielle ou de favoriser la création de liaisons chimiques avec l'adhésif. On distingue plusieurs couches de produits défavorables au collage (Figure I.8) que l'on cherche à éliminer (Cognard, 2003).

Le choix du traitement de surface a une incidence capitale vis-à-vis du collage, aussi important que le choix de l'adhésif. L'application du traitement doit être facile à mettre en place et facile à contrôler, pour vérifier son efficacité.

Dans cette partie nous nous intéresserons aux traitements de surfaces de l'aluminium et de ses alliages.



Figure I.8. Représentation de la surface d'un métal (Cognard, 2003).

## **I.4.1. Traitements physiques**

### ***I.4.1.1 Sablage***

Le sablage est une technique de nettoyage utilisant un abrasif (oxydes durs, corindons ou alumine) projeté à grande vitesse, à l'aide d'air comprimé, sur la surface du matériau. Ce procédé permet d'éliminer les couches d'oxydes fragiles et d'en former une nouvelle par oxydation à l'air. Il permet de créer une rugosité facilitant l'ancrage mécanique et augmentant la surface de contact.

### ***I.4.1.2 Abrasion***

L'abrasion consiste à polir ou poncer, manuellement ou à l'aide de disques rotatifs de grain plus ou moins important, une surface pour éliminer les couches d'oxyde fragile. Comme pour le sablage l'abrasion permet d'obtenir des rugosités importantes augmentant la surface de contact si le mouillage est bon.

### ***I.4.1.3 Ultrasons***

Le nettoyage aux ultrasons est une technique utilisant des vibrations hautes fréquences permettant d'éliminer les contaminants généralement laissés par les traitements mécaniques ou chimiques.

### ***I.4.1.4 Dégraissage liquide ou phase vapeur***

Les dégraissages liquides et phase vapeur sont les techniques les plus utilisées pour éliminer les huiles et contaminants organiques. On utilise généralement un rinçage à l'acétone, au butanone ou (le toxique) tétrachlorométhane. En phase vapeur, on utilise le perchloroéthylène, trichloréthylène ou 1,1,1-trichloréthane. Cependant les solvants chlorés peuvent attaquer l'aluminium en dégageant des gaz toxiques.

## **I.4.2. Traitements chimiques**

Une fois les contaminants et une partie des oxydes éliminés, les traitements chimiques permettent d'éliminer les oxydes restants et de reformer une couche d'oxyde avec des propriétés adaptées. Les traitements chimiques les plus courants sont les décapages à base

d'acide sulfochromique. Les différents traitements consistent en un bain d'acide sulfurique et de dichromate de potassium, les traitements diffèrent selon les concentrations utilisées, la température et le temps d'immersion. Le traitement le plus ancien est le FPL (Forest Products Laboratory) (Critchlow, 1996) impliquant de faibles concentrations en chromate et des temps d'immersion courts.

Cependant une directive européenne vise à réduire (Directive 2000/53/EC, 2000) l'utilisation du chrome hexavalent et depuis 2007 la production de véhicules doit se faire sans chrome. Parmi les traitements chimiques, le meilleur candidat pour remplacer le traitement FPL est le traitement P2. Il s'agit d'un décapage à base d'acide sulfurique et de sulfate de fer. Prolongo et Ureña (Prolongo & Ureña, 2009) ont réalisé une étude détaillée sur l'effet des traitements de surface et leur impact sur la force des joints époxy-aluminium. Ils ont conclu que le traitement P2, à base d'acide sulfurique et de sulfate de fer, est bien plus efficace que le traitement FPL, à base de chrome hexavalent, ainsi que des traitements alcalin et de l'abrasion mécanique. Ce comportement peut s'expliquer par la formation de couches d'oxyde présentant une porosité plus importante.

### **I.4.3 Traitements électrochimiques**

Après décapage chimique, les traitements par anodisation permettent de former des couches d'oxyde dont l'épaisseur peut varier selon la solution utilisée. Les principales solutions utilisées sont à base d'acide sulfurique, d'acide phosphorique et d'acide chromique. Le substrat aluminium joue le rôle d'anode. Un film d'aluminium est produit lors de l'électrolyse. Ce dernier est partiellement dissout par l'acide créant des pores à la surface du substrat ce qui a pour effet d'augmenter la surface de contact entre l'adhésif et le substrat.

### **I.4.4. Les promoteurs d'adhésion**

Les promoteurs ou primaires d'adhésion peuvent être utilisés une fois les surfaces nettoyées. Ces promoteurs d'adhésion permettent de créer des liaisons durables entre matériaux organiques et inorganiques. Les principaux promoteurs d'adhésion sont des silanes qui présentent deux fonctionnalités (Figure I.9).

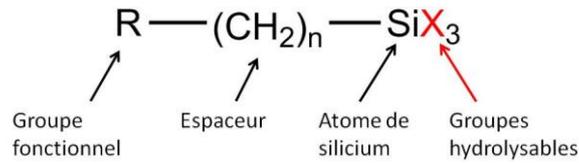


Figure I.9. Structure moléculaire d'un silane.

X correspond à la fonction hydrolysable (alkoxy, acyloxy, halogène ou amine). L'hydrolyse forme un groupement silanole qui se condense avec un groupement hydroxyle de la surface formant une liaison Si-O-Métal. Les groupes R représentent des fonctions non hydrolysables possédant les caractéristiques recherchées. Par exemple, pour un adhésif époxy, on peut prendre une fonction amine qui va réagir avec la fonction époxy de la résine (ex: diglycidyléther de bisphénol A) (Figure I.10). L'utilisation des primaires d'adhésion permet d'avoir des liaisons covalentes fortes aux interfaces, assurant un maximum de résistance à la rupture.

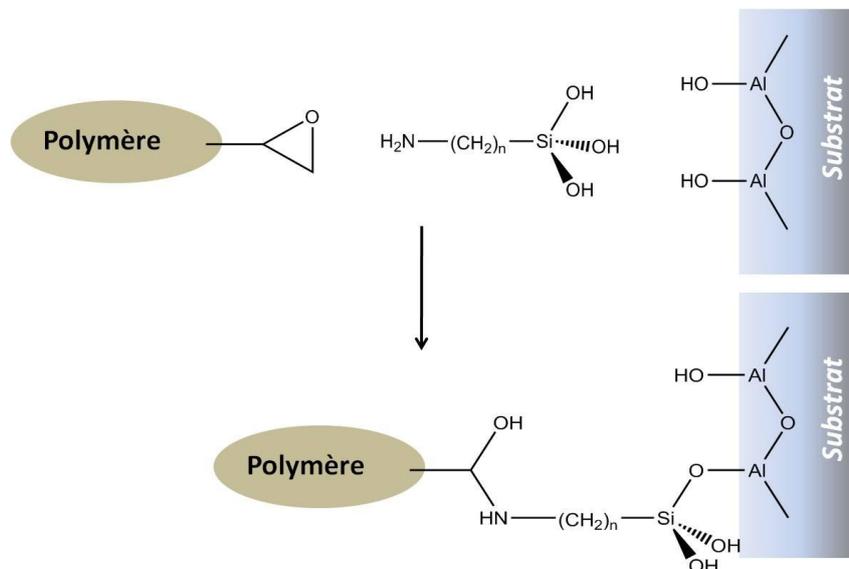


Figure I.10. Mécanisme réactionnel de l'ancrage chimique d'un silane sur une surface d'aluminium.

## I.5. La rupture dans le joint collé

La rupture d'un joint collé se fait par l'application d'une force sur l'adhésif par l'intermédiaire des substrats mettant en jeu une énergie de rupture (Cognard, 2000). La rupture se produit généralement à partir d'un défaut qui amorce une fissuration. La vitesse de propagation dépend des propriétés des matériaux, des contraintes internes et de la géométrie des solides.

On distingue trois modes de fissuration (Irwin, 1957) (Figure I.11):

- le clivage (mode I), ou mode par ouverture, qui correspond à un écartement relatif des deux surfaces de la fissure par ouverture angulaire, c'est le mode pour lequel les joints collés montrent la résistance la plus faible.
- le cisaillement longitudinal (mode II), qui fait référence à un cisaillement plan,
- le cisaillement transversal (mode III), ou mode de cisaillement anti-plan, qui correspond à un glissement transversal des deux surfaces de la fissure, en sens opposés, mais cette fois dans une direction parallèle au front de la fissure.

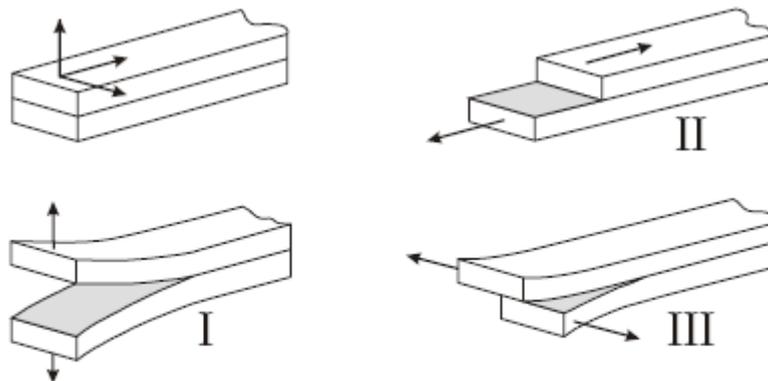


Figure I.11. Modes de fissuration (Cognard, 2000)

La fissure suit généralement un chemin dans lequel l'énergie de rupture est la plus faible, on distingue ainsi plusieurs modes de rupture. Les principaux modes sont (Figure I.11):

- la rupture cohésive dans le joint, si la rupture a lieu au cœur du joint, laissant une couche de joint sur les deux substrats,
- et la rupture adhésive à l'interface.

La rupture peut également passer d'une zone à l'autre, c'est ce qu'on appelle la rupture mixte.



Figure I.12. Modes de rupture. (a) Rupture cohésive, (b) rupture adhésive et (c) rupture mixte.

## I.6. Vieillissement des polymères

Le terme « vieillissement » est utilisé dans les domaines des sciences et ingénierie des polymères pour décrire les changements de propriétés d'un polymère ou matériau au cours du temps. Ces changements induisent des variations réversibles ou irréversibles dans les caractéristiques mécaniques, force et résistance (White, 2006) ; les caractéristiques physiques, tel que la densité ; ou les caractéristiques chimiques, modification de la structure chimique des macromolécules ou de la composition dans le matériau. Le vieillissement résulte de l'exposition à l'environnement extérieur et de son instabilité propre.

### I.6.1. Vieillissement par relaxation structurale

Les processus de relaxation structurale sont dus à l'instabilité propre du matériau. Cette instabilité correspond à une évolution du système vers un équilibre thermodynamique par relaxation de volume. Suite à la réticulation, le matériau se refroidit jusqu'à atteindre la température ambiante,  $T_a$ . La Figure I.13 montre l'évolution du volume massique,  $1/\rho$ , en fonction de la température,  $T$ . Pour une température croissante, au passage de la température de transition vitreuse,  $T_g$ , la viscosité du matériau augmente fortement, ce qui correspond à l'état caoutchoutique. L'évolution de la configuration du réseau macromoléculaire étant ainsi ralentie, le système n'a pas le temps d'atteindre l'équilibre thermodynamique, il se retrouve alors hors équilibre, figé dans un état métastable. Le système conserve une mobilité résiduelle qui permet un processus lent de relaxation structurale, ou de volume, tendant vers une conformation stable des réseaux moléculaires. L'importance de ce phénomène dépend essentiellement de la mobilité moléculaire, il peut avoir pour effet d'augmenter le module de relaxation et de fragiliser le matériau.

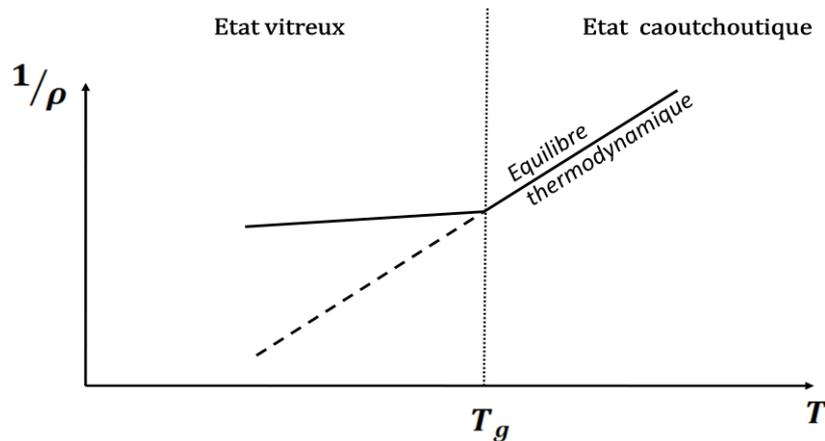


Figure I.13. Évolution du volume spécifique  $1/\rho$  d'un polymère avec la température  $T$  (Verdu, 1990).

## I.6.2. Le vieillissement par absorption-désorption de solvant

### I.6.2.1. Généralités

Lorsqu'un matériau est exposé à des solvants plus ou moins miscibles, il absorbe jusqu'à atteindre un équilibre des potentiels chimiques. Selon la polarité de l'adhésif, ce dernier va être plus ou moins sensible à la polarité du solvant, ce qui se traduit par une variation dans la solubilité. On définit le paramètre de solubilité pour une substance,  $\delta$ , comme étant la racine carrée d'une densité d'énergie cohésive. L'effet d'un solvant  $S$  sur un polymère  $P$  est d'autant plus fort que  $(\delta_P - \delta_S)$  est faible. Par exemple, pour un adhésif exposé à un solvant non ou peu soluble ( $(\delta_P - \delta_S)$  fort), tel que des gaz permanents, les conséquences sont négligeables. Par contre si le même adhésif est exposé à un solvant soluble ( $(\delta_P - \delta_S)$  faible), tel que l'eau distillée, possédant un pH légèrement acide ( $\approx 5$ ), dans le cas des colles époxy, l'absorption et la désorption entraînent la migration de petites molécules dans l'environnement, ce qui a des effets sur le comportement mécanique. L'affinité entre le polymère et le solvant se traduit par la pénétration des molécules de solvant dans le polymère entraînant des variations de masse globale. Pour un composé de masse initiale,  $m_0$ , cette variation peut s'exprimer par l'Équation I.3 où  $w$  est la prise de masse.

$$w = \frac{m(t) - m_0}{m_0} \quad \text{Équation I.3}$$

On distingue deux approches pour expliquer le caractère hydrophile d'un matériau, l'approche volumique et l'approche des interactions entre polymère et solvant. L'approche

volumique considère les espaces laissés entre les chaînes moléculaires, offrant aux molécules d'eau, lors de la diffusion, la possibilité d'occuper ces « volumes libres ». L'autre approche met en jeu des interactions entre le polymère et les molécules de solvant, par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. Ces deux approches sont complémentaires et impliquent que le polymère peut accueillir une quantité limitée de solvant, que l'on note  $w_\infty$ . En milieu atmosphérique, la quantité de solvant à l'équilibre est liée à l'humidité relative (%HR) du milieu par la relation suivante (Bistac et al., 1998) :

$$w_\infty = k(\%HR)^n \quad \text{Équation I.4}$$

où  $k$  est une constante dépendant de la nature du polymère et de la température, et  $n$  est un exposant généralement proche de 1.

Dans le solvant,  $w_\infty$  dépend du potentiel chimique de l'eau. Pour des polymères donneurs de liaisons hydrogène, tels que les époxy réticulés par des amines,  $w_\infty$  est indépendant de la température.

### ***I.6.2.2 Plastification***

La plastification touche essentiellement les polymères hydrophiles, elle intervient lorsque les molécules de solvant s'insèrent dans les réseaux macromoléculaires et rompent les liaisons secondaires entre les groupes polaires des chaînes alkyles voisines pour établir des liaisons préférentielles avec ces chaînes (Figure I.14). Dans le cas des liaisons hydrogène, les molécules d'eau, plus ou moins mobiles, peuvent adopter une configuration optimale pour établir des liaisons hydrogène, mais aussi établir d'avantage de liaisons hydrogène avec les fonctions polaires. Ces modifications entraînent une augmentation de la mobilité des chaînes moléculaires. La cohésion mécanique se retrouve alors partiellement détruite, ce qui se traduit par une diminution des modules d'Young et de cisaillement dans le matériau. Une autre conséquence est la diminution de la température de transition vitreuse,  $T_g$ .

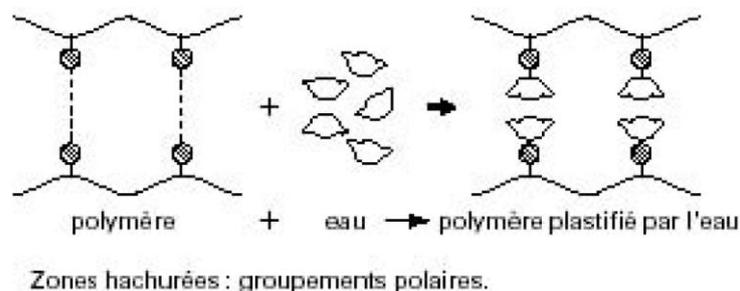


Figure I.14. Rupture de liaisons secondaires par les molécules d'eau (Bistac, Vallat, & Schultz, 1998).

### I.6.2.3 Gonflement

Lorsqu'un solvant pénètre dans un polymère, son volume tend à augmenter (Zhou & Lucas, 1999 ; El-Sa'ad et al., 1989 ; El-Sa'ad et al., 1990). Sa variation tend à prendre la valeur du volume de solvant ayant pénétré le polymère (Gan et al., 1989 ; Lee et al., 1998 ; Morel et al., 1984). Pour les temps courts de diffusion le gonflement est inférieur au volume de solvant pénétrant le matériau (Xiao & Shanahan, 1998). Car dans les premiers temps de diffusion, le polymère reste dans son état vitreux et le solvant occupe les volumes libres du polymère. Ensuite vont s'établir des liaisons hydrogène entre solvant et polymère engendrant le gonflement par désenchevêtrement de chaînes macromoléculaires (Figure I.15). Le polymère se trouve à l'état plus ou moins caoutchouteux lorsqu'il est saturé.

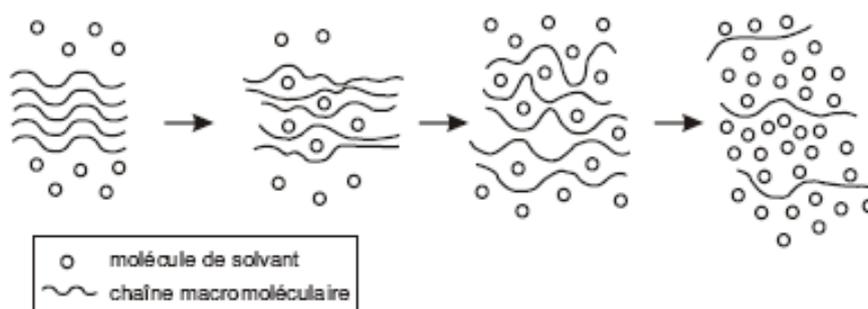


Figure I.15. Plastification par un solvant (Colombini, 2002).

Le gonflement dépend de la solubilité du solvant dans le polymère, qui va provoquer 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 entre les deux effets, il est décrit par l'équation de Flory-Rehner (Flory, 1953).

$$-\ln(1 - v_p) - v_p - xv_p^2 = \frac{\rho v_s}{M_c} \left( \sqrt[3]{v_p} - \frac{v_p}{2} \right) \quad \text{Équation I.5}$$

avec  $v_p$  la fraction volumique de polymère gonflé dans l'échantillon,  $x$  le coefficient d'interaction polymère-solvant,  $v_s$  le volume molaire du solvant, 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.

Le taux de gonflement dépend du paramètre d'interaction polymère-solvant,  $x$ , et il est influencé par la longueur entre les points de réticulation, donc par la densité du réseau. Une fois séché le polymère conserve un volume supérieur au volume initial suggérant un endommagement irréversible par hydrolyse (Gazit, 1978).

#### I.6.2.4 Phénomènes réversibles / irréversibles

La mise en évidence du phénomène de réversibilité (Xiao & Shanahan, 1998) suite au vieillissement se fait par comparaison des propriétés avant et après vieillissement du matériau. Par exemple, pour le cas du vieillissement en milieu humide, l'évaluation de la réversibilité se fait par simple pesée après désorption totale du solvant. La désorption est achevée lorsque la masse du polymère n'évolue plus entre deux pesées successives. Le vieillissement est dit réversible si la masse du matériau est la même qu'à l'état initial, sinon il est irréversible. Cependant l'analyse gravimétrique est très limitée et peut mener à des conclusions erronées, car plusieurs phénomènes de dégradation tels que l'hydrolyse ou le lessivage modifient également la masse. Pour contrôler la réversibilité, d'autres techniques complémentaires doivent être utilisées, tels que les essais mécaniques pour la réversibilité des propriétés mécaniques et différentes techniques d'analyse des propriétés chimiques.

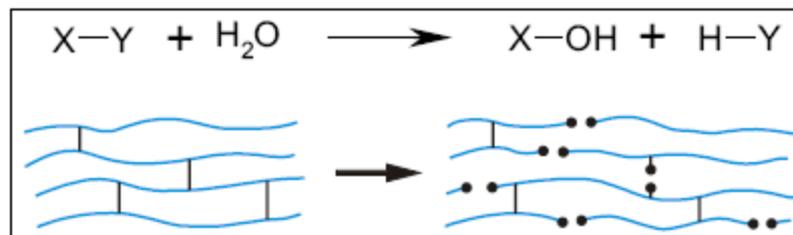


Figure I.16. Représentation de la coupure de réseau par hydrolyse (Verdu, 2000).

L'hydrolyse correspond à la décomposition d'une chaîne macromoléculaire par les ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  produits par la dissociation de l'eau (Figure I.16). Du point de vue massique, cela revient à additionner les masses d'un atome d'oxygène et deux atomes d'hydrogène au squelette macromoléculaire, d'où un gain de masse. Les phénomènes d'hydrolyse sont généralement lents à température ambiante et dépendent de la diffusion, ces effets se manifestent donc à long terme. L'hydrolyse est une réaction thermiquement activable et susceptible d'être catalysée par des agents chimiques divers (Verdu, 2000).

Mais dans certains cas les chaînes moléculaires peuvent être coupées par hydrolyse en plusieurs points laissant des fragments libres dans le réseau. Ces fragments peuvent être évacués par lessivage créant des volumes libres susceptibles d'être occupés par des molécules d'eau. La perte de fragments de polymère va se traduire par une diminution de la masse de l'échantillon (Xiao & Shanahan, 1998) et l'augmentation de la mobilité moléculaire, donc diminution de la température de transition vitreuse,  $T_g$ . En pratique, les effets de l'hydrolyse se superposent aux mécanismes physiques de l'absorption, qui, seuls, induisent un vieillissement réversible.

L'hydrolyse et le lessivage affectent les fractions volumiques de solvant maximums, la vitesse de diffusion et l'évolution de la masse (Figure I.17).

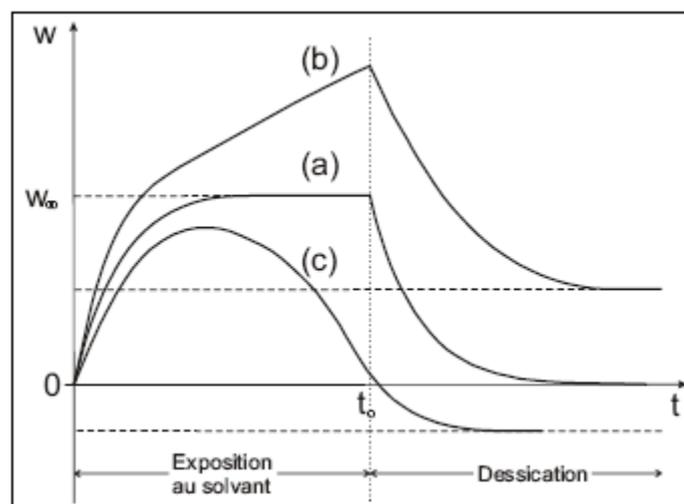


Figure I.17. Représentation de courbes de gravimétrie selon les interactions. (a) Pas d'interactions, (b) absorption résiduelle et (c) Hydrolyse et lessivage (Colombini et al., 2002).

## I.7. Cinétique de diffusion

Dans le contexte du vieillissement des matériaux, l'étude de la cinétique de diffusion est importante. Cette étude se fait généralement en suivant les variations de la quantité de solvant dans un matériau, par gravimétrie, par exemple, en suivant l'évolution de la masse,  $w(t)$ , au cours du temps.

### I.7.1. Le modèle de Fick

La diffusion est le processus de mouvement aléatoire par lequel les molécules d'un solvant sont transportées d'un point du système à un autre. Par analogie avec le processus de conduction de chaleur et en utilisant les équations de Fourier, Fick établit sa première loi décrivant la diffusion dans un milieu isotrope. La théorie mathématique de la diffusion en milieu isotrope suppose que le flux de matière,  $\vec{J}$ , est proportionnel au gradient de la concentration,  $C$  (Equation I.6) :

$$\vec{J} = -D \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(C) \quad \text{Équation I.6}$$

avec  $D$ , le coefficient de diffusion supposé constant.

La seconde loi de Fick est une loi de conservation des espèces, indiquant que la variation de la quantité d'espèces dans un volume est égale au bilan des différences des flux entrant et sortant, exprimée par :

$$\iiint_V \frac{\partial C}{\partial t} d\tau = - \iint_S \vec{J} \cdot \vec{dS} = - \iiint_V \text{div}(\vec{J}) d\tau \quad \text{Équation I.7}$$

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

Dans l'hypothèse que la diffusivité est indépendante de l'espace, la seconde équation de Fick s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad \text{Équation I.9}$$

Les solutions de cette équation différentielle peuvent être calculées pour des paramètres géométriques et des conditions aux limites bien définies. Pour une plaque mince d'épaisseur  $e$ , négligeable devant la surface, dont la masse d'eau initiale,  $m_{eau}(0)$ , est nulle, possédant un coefficient de diffusion constant,  $D$ , plongé dans un milieu de concentration  $C_0$  et à température constante,  $T$ , on trouve :

$$C(x, t) = C_\infty \left[ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \cdot \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{e}\right) \cdot \exp\left(\frac{D}{e^2} \pi^2 (2n+1)^2 t\right) \right] \quad \text{Équation I.10}$$

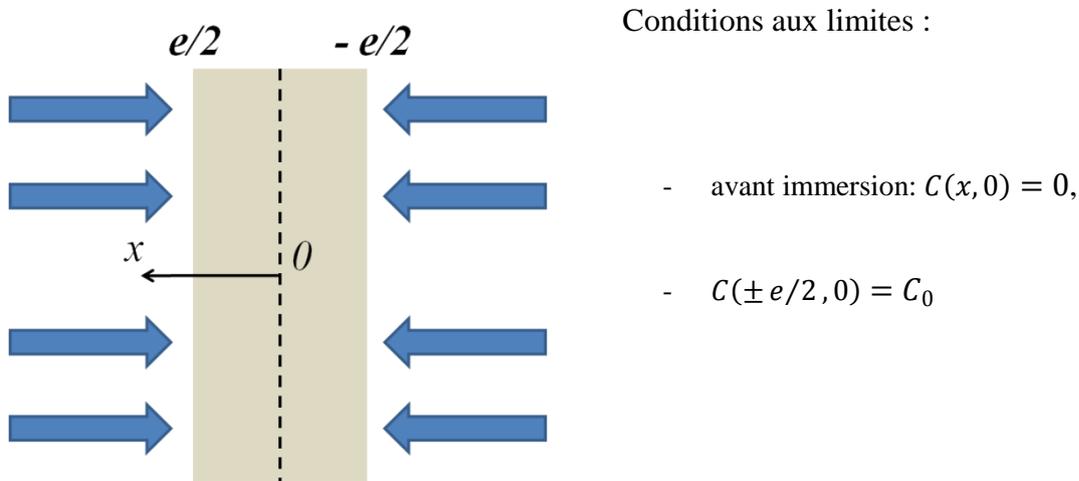


Figure I.18. Diffusion d'un solvant à travers une plaque.

Avec la connaissance du profil de concentration il est possible par la suite de calculer l'évolution de la masse au cours du temps, qui s'obtient par intégration de la concentration (Equation I.11).

$$m_{eau}(t) = \iiint_V C dx dy dz = S \int_{-e/2}^{e/2} C dx \quad \text{Équation I.11}$$

$$\mu(t) = \frac{m_{eau}(t)}{m_{eau}(\infty)} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{e^2}} \quad \text{Équation I.12}$$

avec  $\mu(t)$ , la prise de masse relative,  $m_{eau}(t)$  et  $m_{eau}(\infty)$ , les masses d'eau aux temps  $t$  et à saturation.

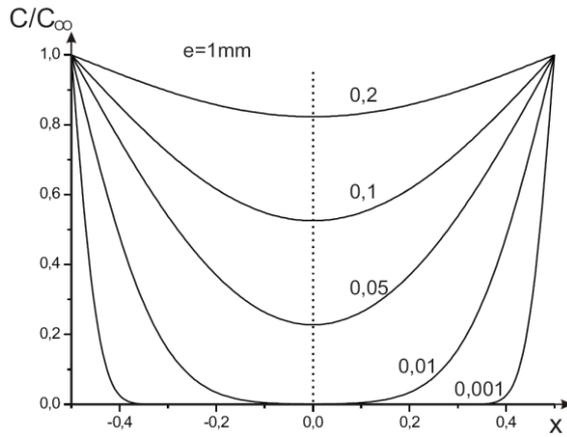


Figure I.19. Evolution du profil de concentration en fonction de l'épaisseur (Crank, 1956).

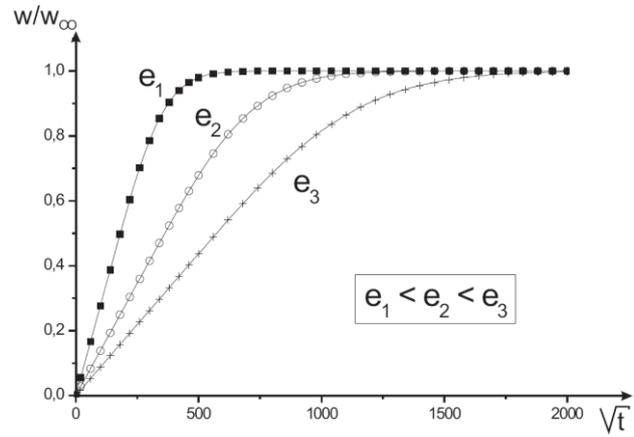


Figure I.20. Evolution de la prise de masse relative en fonction de la racine carrée du temps (Crank, 1956).

Les profils de concentration, représentés sur la Figure I.19 (Crank, 1956), ont été obtenus pour différentes valeurs de  $Dt/e^2$ . La concentration évolue fortement sur les extrémités et faiblement au cœur pour tendre vers une concentration proche de la concentration extérieure,  $C_0$ . La Figure I.20 représente l'évolution de la prise de masse relative en fonction de la racine carré du temps.

L'évolution de la prise de masse relative peut être simplifiée par un modèle de diffusion en deux phases. La première phase correspond à une diffusion linéaire en fonction de la racine carrée du temps qui a lieu au premier temps de diffusion lorsque la masse de solvant,  $m(t)$ , est inférieure à environ la moitié de la masse à saturation,  $m_\infty$ , soit  $\mu(t) \leq 0,5$ . Pour des temps longs,  $\mu(t) \geq 0,5$ , la courbe prend une forme exponentielle.

$$\text{Pour } \mu(t) = \frac{m(t)}{m_\infty} \leq 0,5 \quad \mu(t) = \frac{4}{e} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad \text{Équation I.13}$$

$$\text{Pour } \mu(t) = \frac{m(t)}{m_\infty} \geq 0,5 \quad \mu(t) = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2}{e^2} t\right) \quad \text{Équation I.14}$$

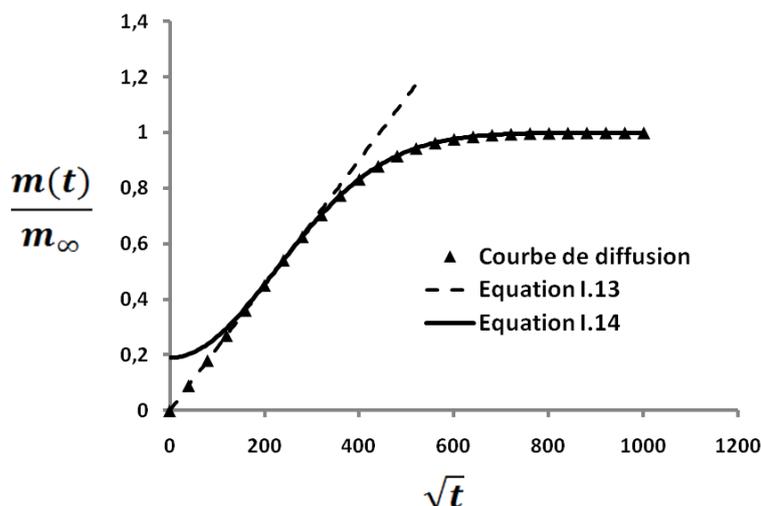


Figure I.21. Courbe de diffusion présentant un comportement fickien.

Ces équations, à partir de la valeur de la masse à saturation,  $m_{\infty}$ , permettent d'obtenir le coefficient de diffusion,  $D$ . Expérimentalement, le coefficient de diffusion dépend peu du taux d'humidité, mais varie avec la température. Le phénomène de diffusion est thermiquement activé et suit la loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 e^{-\frac{E_0}{RT}} \quad \text{Équation I.15}$$

où  $E_0$  est l'énergie d'activation du phénomène de diffusion exprimée en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $R$ , la constante thermodynamique,  $T$ , la température exprimée en K et  $D_0$  le facteur pré-exponentiel.

Les constantes de diffusion observées,  $D_{obs}$  sont souvent supérieures aux constantes de diffusion réelles (Crank, 1956),  $D_{réel}$ . Ce phénomène peut s'expliquer par des effets de bords, c'est-à-dire que le solvant ne pénètre pas uniquement par les grandes surfaces exposées. On introduit alors un facteur de correction géométrique,  $\beta$  (Shen & Springer, 1976). Dans le cas d'un disque plein de rayon  $r$  et d'épaisseur  $e$ , on trouve l'expression suivante :

$$D_{réel} = D_{obs} \cdot \beta^2 \quad \text{avec} \quad \beta = 2 + \frac{e}{r} \quad \text{Équation I.16}$$

## I.7.2 Modèles non Fickiens

La diffusion dans les polymères ne suit pas toujours le modèle de Fick. Les divergences par rapport au modèle peuvent être dues à la dépendance du coefficient de diffusion du milieu, au temps ou à la concentration locale en eau. Elles peuvent aussi être dues aux modifications du réseau ou de la transition vitreuse,  $T_g$ . Dans le cas des adhésifs epoxy, le réarrangement des chaînes influe sur la diffusion des molécules d'eau dans le réseau. On parle alors de diffusion viscoélastique (Berens & Hopfenberg, 1978).

Un des modèles les plus utilisés est le modèle dit de Langmuir (Carter & Kibler, 1978) qui considère deux phases d'eau absorbée, une phase liée et une phase mobile. Dans la première phase les molécules d'eau ont une liberté de mouvement limitée et ne diffusent plus dans le polymère, alors que dans la seconde phase les molécules sont en libre mouvement et peuvent diffuser. Les molécules, dans ce modèle de type Langmuir, peuvent passer d'une phase à l'autre. Ce phénomène a été mis en évidence par RMN (Popineau et al., 2005) et IR (Feng et al., 2004). Les études de résonance magnétique nucléaire, menées dans le cas de vieillissements dans l'eau deutérée, met en évidence les deux phases. Sur le spectre, on peut clairement voir un pic fin caractéristique de l'eau libre, et un pic comportant une base large mettant en évidence la présence d'interactions entre l'eau et le polymère.

Le modèle de Carter et Kibler (Carter & Kibler, 1978) reprend les équations de Fick en considérant une source locale de matière,  $q$  :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div} \left( D \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(C) \right) - q \quad \text{Équation I.17}$$

avec  $q$  correspondant au taux de matière se déplaçant de la phase libre à la phase liée.

On note  $C$  et  $U$ , respectivement, les concentrations en molécules en phase libre et en phase liée. La probabilité qu'une molécule passe de la phase libre à la phase liée est notée  $\alpha$ , dans le cas inverse, la probabilité est notée  $\gamma$ . Le flux de matière passant de la phase libre à la phase liée s'exprime alors par :

$$q = \frac{\partial U}{\partial t} = \gamma C - \alpha U \quad \text{Équation I.18}$$

Dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle, le modèle à une phase de Fick apparaît comme

un cas particulier du modèle à deux phases de Langmuir, avec  $\gamma = 0$ .

$$\begin{cases} \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - q \\ q = \frac{\partial U}{\partial t} = \beta C - \alpha U \end{cases} \quad \text{Équation I.19}$$

La résolution de ces équations, avec les conditions aux limites utilisées précédemment dans le modèle de Fick, nous donne les expressions des concentrations  $C(x, t)$  et  $U(x, t)$ , respectivement en phase libre et en phase liée.

$$\begin{aligned} C(x, t) &= C_0 \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \left[ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0, \text{ impair}}^{\infty} \frac{(p_n - \alpha - \beta)e^{-p_n t} - (q_n - \alpha - \beta)e^{-q_n t}}{n(p_n - q_n)} \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{e}\right) \right] \end{aligned} \quad \text{Équation I.20}$$

$$U(x, t) = C_0 \frac{\beta}{\alpha + \beta} \left[ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0, \text{ impair}}^{\infty} \frac{p_n e^{-q_n t} - q_n e^{-p_n t}}{n(p_n - q_n)} \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{e}\right) \right] \quad \text{Équation I.21}$$

avec:

$$\begin{cases} p_n = \frac{1}{2}[\alpha + \beta + \lambda_n + \sqrt{(\alpha + \beta - \lambda_n)^2 + 4\beta\lambda_n}] \\ q_n = \frac{1}{2}[\alpha + \beta + \lambda_n - \sqrt{(\alpha + \beta - \lambda_n)^2 + 4\beta\lambda_n}] \\ \lambda_n = D \left(\frac{n\pi}{e}\right)^2 \end{cases} \quad \text{Équation I.22}$$

La concentration totale de solvant dans l'échantillon,  $C_{TOT}$ , correspond alors à la somme des concentrations  $C$  et  $U$ . L'évolution du profil de concentration au cours du temps diffère légèrement du modèle fickien et varie selon l'épaisseur,  $e$ , du matériau (Figure I.22).

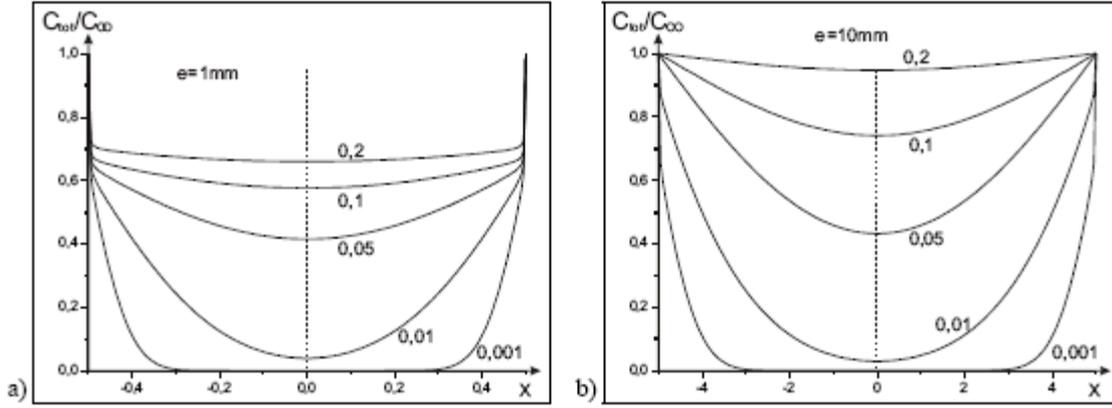


Figure I.22. Evolution du profil de concentration pour différentes valeurs de  $Dt/e^2$  pour (a)  $e = 1 \text{ mm}$  et (b)  $e = 10 \text{ mm}$  (Crank, 1956).

L'intégration de la concentration totale,  $C_{TOT}$ , nous permet d'écrire l'équation simplifiée de la prise de masse relative,  $\mu(t)$ , dans le cas où  $(\alpha, \beta) \ll (D\pi^2/e^2)$ .

$$\mu(t) = \frac{m(t)}{m_\infty} = 1 - \frac{\beta}{\alpha + \beta} e^{-\alpha t} - \frac{8}{\pi^2} \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{-(2n+1)^2 \frac{D\pi^2}{e^2} t} \quad \text{Équation I.23}$$

Cette approximation met évidence la présence d'un plateau supplémentaire et elle est valable pour des échantillons d'épaisseur  $e$  suffisamment faible ( $e \ll \pi\sqrt{D/\alpha}$  et  $e \ll \pi\sqrt{D/\beta}$ ).

Ce modèle peut se décomposer en plusieurs phases, ce qui permet de simplifier les équations. La première partie décrit une zone linéaire en fonction de la racine carrée du temps. La seconde est obtenue en ne conservant que le premier terme de la série dans l'Équation I.24. Le système d'équations ainsi obtenu décrit très bien le phénomène de diffusion à deux phases.

$$\text{Pour } \mu(t) \leq 0,5 \quad \mu(t) = \frac{m(t)}{m_\infty} = \frac{4}{e} \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \sqrt{\frac{D}{\pi} t} \quad \text{Équation I.24}$$

$$\text{Pour } \mu(t) \geq 0,5 \quad \mu(t) = \frac{m(t)}{m_\infty} = 1 - \frac{\beta}{\alpha + \beta} e^{-\alpha t} - \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \frac{8}{\pi^2} e^{-\frac{D\pi^2}{e^2} t} \quad \text{Équation I.25}$$

Le second terme peut s'écrire de la façon suivante

$$\left\{ \begin{array}{l} \chi = \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \\ \mu(t) = \frac{m(t)}{m_\infty} = \chi \underbrace{\left[ 1 - \frac{8}{\pi^2} e^{-\frac{D\pi^2}{e^2}t} \right]}_A + (1 - \chi) \underbrace{\left[ 1 - e^{-\alpha t} \right]}_B \end{array} \right. \quad \text{Équation I.26}$$

Sous cette forme on peut voir que le second terme est lui-même composé de deux parties. La première partie, A, est de type fickienne et correspond à l'eau libre selon le modèle de Carter et Kibler. L'autre partie, B, correspond à un phénomène de relaxation et de transfert des molécules d'une phase à l'autre. Ces deux phénomènes sont en compétition, mais la diffusion dans la phase libre est bien plus rapide que la relaxation.

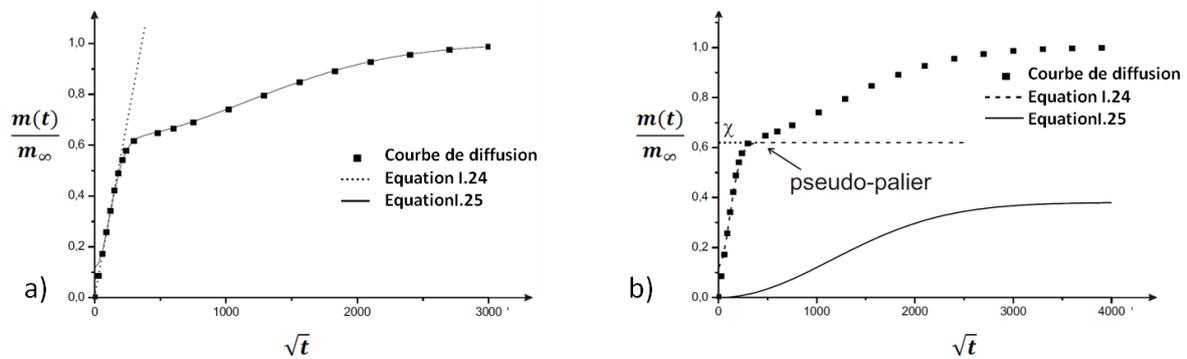


Figure I.23. Modèle de Carter et Kibler (diffusion de type Langmuir) : écriture simplifiée (Carter & Kibler, 1978)

Pour des épaisseurs importantes, la diffusion de type Langmuir se rapproche du modèle fickien.

## I.8. Vieillessement des assemblages collés

Dans la pratique, les adhésifs sont utilisés pour l'assemblage de matériaux. Dans cette partie nous nous intéresserons uniquement à un type d'assemblage, celui de métal/adhésif/métal. Des polymères dans ces conditions sont soumis aux mêmes lois de diffusion que pour le matériau massif en prenant en compte la forte diminution des surfaces d'exposition à l'environnement. L'adhésif polymère se plastifie, ses propriétés mécaniques se dégradent, donnant souvent lieu à une rupture cohésive (Kinloch, 1979 ; Parker, 1999). Cependant, la couche d'adhésif, dans cette configuration, présente différentes zones dans lesquelles la diffusion risque d'être modifiée. La zone d'interphase n'a pas les mêmes propriétés que l'adhésif massif. La surface du substrat, suivant le traitement, a une influence sur la pénétration du solvant. Enfin, l'interface, selon la nature des interactions, peut être le lieu de réactions chimiques entre l'eau et les surfaces d'oxyde, ainsi que sur les liaisons adhésif/métal.

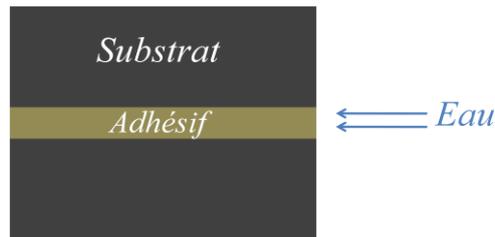


Figure I.24. Diffusion dans le joint de colle.

### I.8.1. Hydrolyse des liaisons polymère / substrat

La pénétration du solvant dans le joint adhésif, seule, n'explique pas la chute des propriétés de l'adhésif. La cinétique d'absorption n'est généralement pas suffisante comparée aux altérations observées sur les polymères. Les analyses de surface montrent, dans certains cas, une tendance accrue de rupture interfaciale entre métal et adhésif (Grant & Cooper, 1987 ; Joshi et al., 1997 ; Ritter et al., 1998 ; Vine et al., 2001), à l'interphase (Arnott & Kindermann, 1995 ; Gledhill et al., 1980) ou dans les couches d'oxyde des substrats (Chawla, 1998 ; Awajaa et al., 2009 ; Schonhorn, 1969), avec des énergies de liaison très faibles. La dégradation de l'interface entraîne une rupture adhésive, cependant dans de nombreux cas, le solvant n'atteint pas la totalité de l'interface laissant des zones dans lesquelles le mode de rupture sera similaire à celui observé pour des matériaux non vieillis (Xiao & Shanahan,

1998 ; Prolongo & Ureña, 2009). Des études ont montré que la surface de rupture interfaciale est une fonction linéaire du temps de vieillissement (Andrews & Stevenson, 1980).

### I.8.2. Cinétique de dégradation

Les molécules d'eau pénétrant à l'interface peuvent provoquer une rupture des liaisons de faible énergie entre l'adhésif et le substrat (Harjopravitno et al., 1999 ; Parker, 1994 ; Watts et al., 1990), ainsi que l'hydrolyse de liaisons covalentes (Adams et al., 1999 ; Brewis et al., 1981). La vitesse de dégradation présente une énergie d'activation du même ordre de grandeur que celle de la diffusion dans le polymère massif. L'augmentation de la surface de rupture interfaciale dépend de la cinétique de diffusion dans l'adhésif (Kaelble, 1974 ; Kinloch, 1979). Ainsi, l'on suppose que la rupture devient interfaciale quand une zone de l'adhésif atteint une concentration critique en solvant,  $C_c$ , entraînant suffisamment de ruptures de liaisons polymère / substrat lors de sollicitations (Kinloch, 1979 ; Bowditch, 1996 ; Adams et al., 1999).

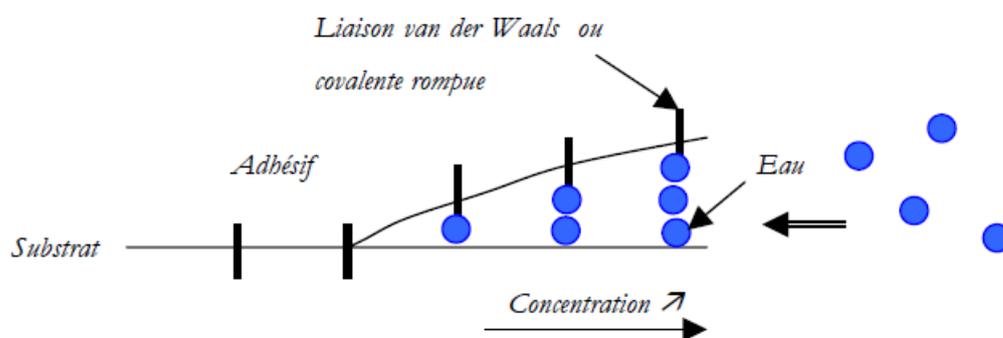


Figure I.25. Endommagement interfacial.

Pour connaître la vitesse d'accroissement d'une zone de rupture interfaciale, il faut suivre la cinétique d'avancée du front de diffusion, de concentration critique,  $C_c$ , vers le cœur de l'adhésif. La vitesse de pénétration d'un solvant à l'interface peut différer du milieu massif, elle dépend surtout de l'humidité relative et de la température de celle du milieu (Andrews & Stevenson, 1980 ; Joshi et al., 1997 ; Pethrick et al., 2002 ; Zanni-Deffarges & Shanahan, 1995).

D'autres mécanismes de pénétration et de dégradation permettent d'expliquer les phénomènes

de rupture à l'interface, tels que la diffusion à travers les porosités et micro-défauts généralement dus à des problèmes de mouillage ou de réticulation trop rapide empêchant d'occuper parfaitement les rugosités de la surface du substrat (Popineau, 2005).

Les études de vieillissement dans le polymère massique et dans le joint, par mesure, respectivement, du module de Young,  $E$ , et du module de cisaillement,  $G$ , montrent une bonne corrélation (Zanni-Deffarges & Shanahan, 1995). Cependant la cinétique de chute des propriétés diffère dans les deux cas. La perte de résistance en cisaillement est plus rapide que ce que l'on prévoit avec le module de Young mesuré dans l'adhésif massique (Lunder et al., 2004).

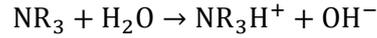
En outre, la présence de chlorure de sodium dans l'eau semble accélérer la dégradation, les ions provoquant la corrosion du substrat métallique (Brockmann et al., 1986). Dans tous les cas, une dégradation mineure de l'interface ou de l'adhésif peut entraîner une dégradation importante des propriétés mécaniques de l'assemblage (Kinloch, 1979).

### **I.8.3. Mécanismes de dégradation chimique**

Une des explications thermodynamiques de la diffusion de l'eau à l'interface métal/adhésif est que l'énergie thermodynamique d'adhésion en l'absence de solvant, calculée par la loi de Dupré, fait intervenir un travail thermodynamique positif (Kaelble, 1974 ; Chen et al., 2001 ; Bowditch, 1996 ; Horton et al., 1992). Alors qu'en présence de solvant, celui-ci peut être négatif, ce qui implique une séparation spontanée des matériaux assemblés. Un solvant tel que l'eau peut diminuer l'énergie thermodynamique d'adhésion (Cognard, 2000).

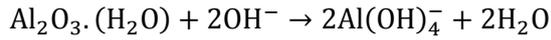
Au contact de l'eau, les oxydes métalliques des surfaces des substrats deviennent instables. Il se produit différentes réactions entre l'eau et les oxyde métalliques. La nature de ces réactions dépend de nombreux paramètres, tels que l'état des oxydes, le pH ou la présence de catalyseurs provenant des matériaux ou de l'environnement.

La présence de groupements aminés, à ou proche de l'interface, suite à des phénomènes de ségrégation, de réticulation incomplète de l'adhésif ou des excès de durcisseur, augmente le pH de l'eau par production d'ions hydroxydes (Zanni-Deffarges & Shanahan, 1995 ; Wylde & Spelt, 1998).



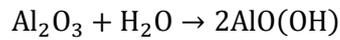
Équation I.27

L'oxyde d'aluminium, insoluble pour un pH compris entre 4 et 8, se retrouve à un pH supérieur à 8 entraînant la production d'aluminates (Parker, 1994 ; Bowditch, 1996 ; Wylde & Spelt, 1998).



Équation I.28

Les couches d'oxyde produites par prétraitement de surface ne sont pas forcément très stables et peuvent facilement être hydratées.



Équation I.29



Équation I.29

Les oxydes dissous diffusent dans l'interphase (Xu et al., 2003) avec un effet de « pompe à eau ». Les réactions d'hydrolyse ou d'hydratation de l'oxyde provoquent donc une perte de cohésion de l'interface ou de l'interphase, dégradant très fortement les propriétés d'adhésion.

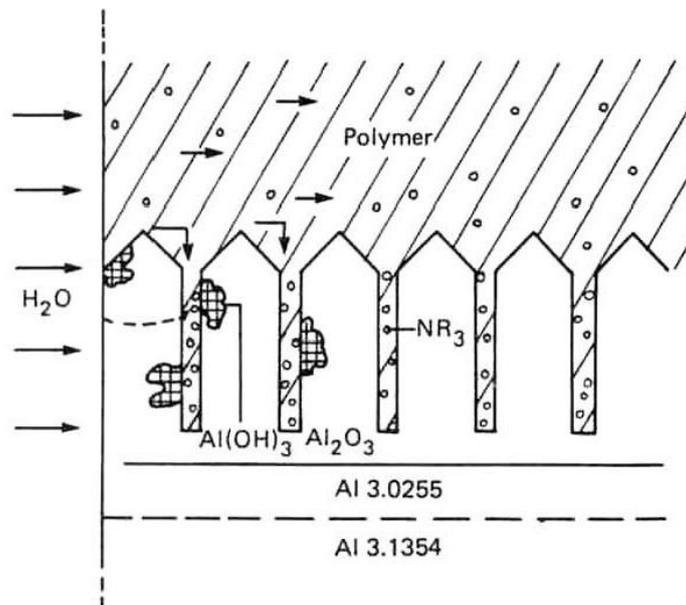


Figure I.26. Dégradation de l'interface par hydratation de l'oxyde métallique (Wylde & Spelt, 1998).

La limitation de la basicité peut ralentir les processus de dégradation d'interface.

Des réactions cathodiques se produisent lorsque les couches d'oxyde sacrificiel sont éliminées (Rider & Chalkley, 2004 ; Wylde & Spelt, 1998), laissant libre accès au métal qui s'oxyde, provoquant la séparation entre l'adhésif et l'oxyde métallique.



La dégradation d'un matériau est dite réversible lorsque celui-ci retrouve ses performances d'avant vieillissement, sinon le vieillissement est irréversible. Il se peut que dans certains cas, les propriétés mécaniques des assemblages se retrouvent améliorées (Linossier et al., 1999 ; Popineau, 2005). Aux temps courts de vieillissement, différents phénomènes dus à la pénétration de l'eau ont pour effet d'améliorer ou de conserver les propriétés mécaniques des assemblages après séchage. Cependant, à plus long terme, la dégradation est prédominante. Une explication de ce phénomène est l'existence d'une concentration critique au-delà de laquelle la dégradation est irréversible (Bowditch, 1996 ; Pethrick et al., 2002 ; Ameli et al., 2010).

## I.9. Contrôle mécanique des assemblages collés

Parmi les différentes approches permettant d'obtenir des informations ou des critères de durabilité, l'approche expérimentale, basée sur les essais mécaniques, permet de prédire le comportement des joints collés. La plupart des tests mécaniques sollicitent l'ensemble du système : substrats, adhésif et interfaces. La rupture ne se faisant pas sans déformation il paraît important de rester dans des domaines de déformation élastique. Les résultats, exprimés sous forme de force, de contrainte de rupture ou de taux de restitution critique d'énergie,  $G_c$ , sont représentatifs du comportement mécanique de l'assemblage. En général les tests destructifs favorisent (Petit et al., 2006) la rupture interfaciale substrat/adhésif par des concentrations de contrainte maximales à l'interface.

### I.9.1. Essai à simple recouvrement

Les essais de cisaillement sont probablement les essais les plus utilisés en raison de leur simplicité de mise en œuvre et du fait qu'ils permettent de reproduire des conditions de sollicitation proches de celles des joints dans leurs fonctions usuelles.

Parmi les essais de cisaillement, les plus répandus sont les essais à simple ou double recouvrement. La géométrie de l'essai du joint à simple recouvrement est présentée Figure I.27.

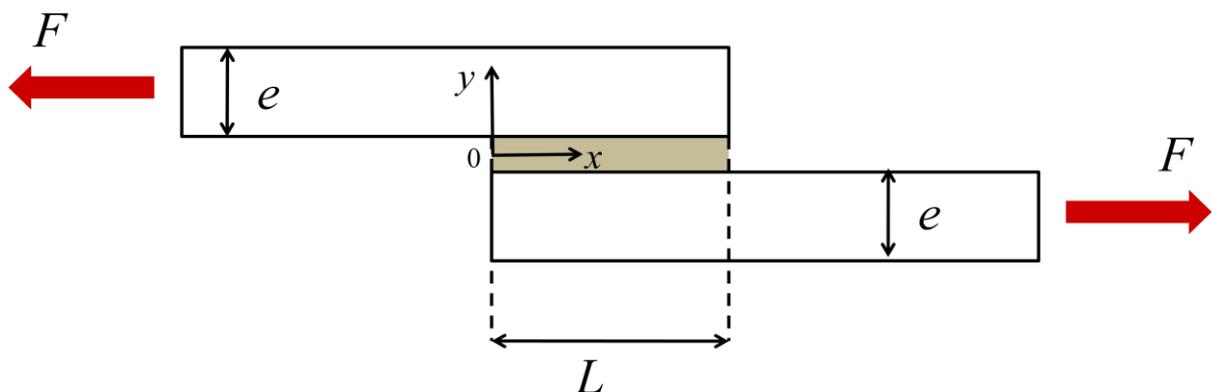


Figure I.27. Représentation schématique de la géométrie d'un joint à simple recouvrement.

L'approche la plus simple consiste à considérer que les substrats sont rigides et que seul

l'adhésif se déforme en cisaillement. Pour un échantillon de largeur  $b$ , d'épaisseur  $e$  et de longueur de recouvrement  $L$ , la contrainte de cisaillement est donnée par :

$$\tau = \frac{F}{bL} \quad \text{Équation 32}$$

Cependant la distribution de contrainte dans le joint n'est pas uniforme en raison de l'élongation des substrats qui augmente dans la zone de recouvrement à partir des extrémités. L'effet observé, représenté Figure I.28, est une forte concentration de contrainte en cisaillement proche des extrémités de la zone de recouvrement.

L'analyse de Volkersen (Volkersen, 1938) permet d'exprimer la distribution de contraintes en cisaillement  $\tau$  dans l'adhésif :

$$\tau(x) = \tau_m \frac{\omega L}{2} \left[ \frac{\cosh(\omega x)}{\sinh(\omega L/2)} + \frac{E_1 e_1 - E_2 e_2}{E_1 e_1 + E_2 e_2} \cdot \frac{\sinh(\omega x)}{\cosh(\omega L/2)} \right] \quad \text{Équation 33}$$

où  $\tau_m$  est la contrainte de cisaillement moyenne,  $E_1$  et  $E_2$  sont les modules de Young des substrats,  $e_1$  et  $e_2$ , leurs épaisseurs, et :

$$\omega = \sqrt{\frac{G}{e} \left( \frac{1}{E_1 e_1} + \frac{1}{E_2 e_2} \right)} \quad \text{Équation 34}$$

avec  $e$ , l'épaisseur de joint, et  $G$ , le module de cisaillement de l'adhésif.

Dans le cas où les substrats sont de même nature,  $E_1 = E_2$ , l'Équation I.41 peut être simplifiée en prenant  $e_1 = e_2$  (Équation 35). Dans ces conditions, le système est dit équilibré et la contrainte de cisaillement maximale  $\tau_{max}$  est donnée par :

$$\tau_{max} = \tau_m \frac{\omega L}{2} \coth\left(\frac{\omega L}{2}\right) \quad \text{Équation 36}$$

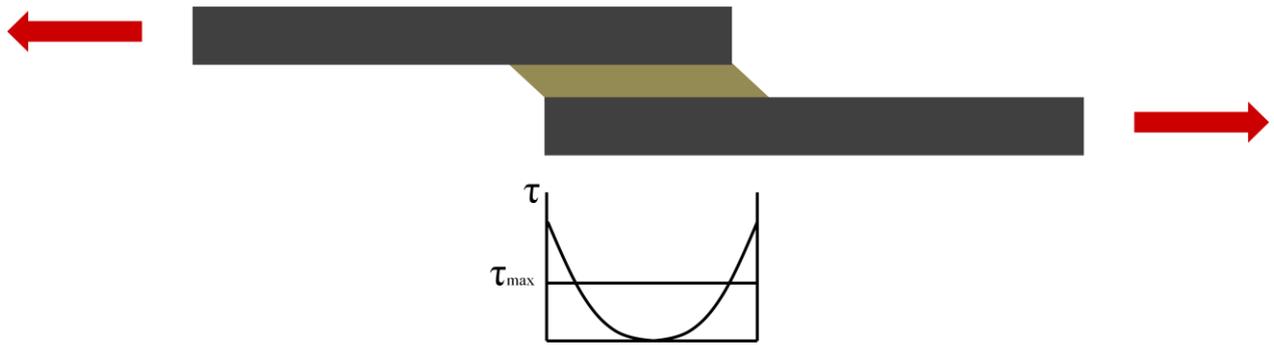


Figure I.28. Répartition des contraintes de cisaillement dans le joint à simple recouvrement (Volkersen, 1938).

Cependant, pour un joint à simple recouvrement, l'application de la force est excentrée. Il existe donc un moment de flexion  $M_f$  qui provoque la rotation du joint à l'origine de l'apparition de contraintes de pelage normales au joint qui viennent s'additionner aux contraintes de cisaillement. Goland et Reissner (Goland & Reissner, 1944) ont introduit la contrainte de pelage à l'analyse de Volkersen (Figure I.29).

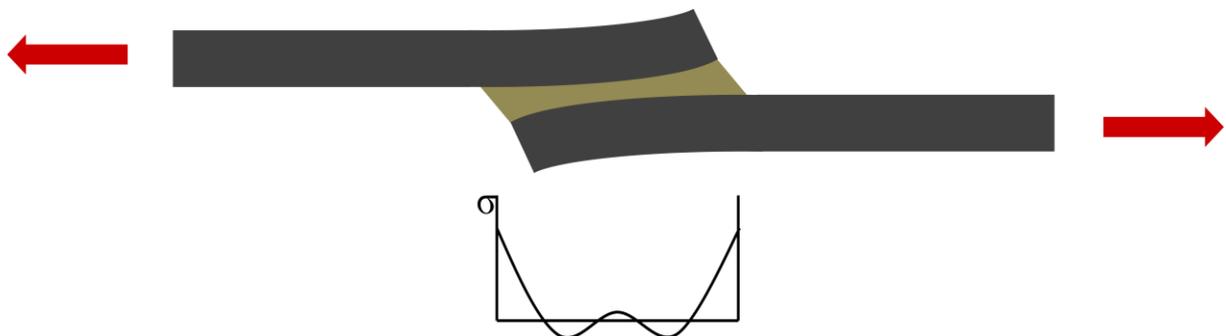


Figure I.29. Distribution de contraintes selon Goland et Reissner (Goland & Reissner, 1944).

L'analyse de Ferlund et Spelt (Ferlund & Spelt, 1994 ; Kendall, 1973) permet de définir les taux de restitution d'énergie en mode 1 et 2 :

$$G_1 \approx \frac{e \sigma_{max}^2}{2 E_a} \quad \text{Équation 37}$$

et

$$G_2 \approx \frac{e \tau_{max}^2}{2 \mu_a} \quad \text{Équation 38}$$

avec  $E_a$  et  $\mu_a$ , respectivement le module d'élasticité et le module de cisaillement de l'adhésif. On peut alors déduire la valeur critique du taux de restitution d'énergie associée à l'énergie de rupture :

$$G_c = \sqrt{G_1^2 + G_2^2} \quad \text{Équation 39}$$

### I.9.2. Mesures en torsion

Une autre méthode de caractérisation des joints adhésifs est l'utilisation des essais de torsions. Parmi les mesures de torsion, nous présentons deux essais qui sont l'essai à double torsion et l'essai de torsion annulaire. La méthode à double torsion est très utilisée pour l'étude de fractures lentes grâce à sa stabilité mécanique. Ensuite, la méthode de torsion annulaire est généralement utilisée pour étudier les réponses des adhésifs au cisaillement ou aux contraintes de traction et compression.

#### - Essai à double torsion

L'essai à double torsion a été introduit à la fin des années 60 (Outwater & Gerry, 1969 ; Kies & Clark, 1969), et a été fortement développé notamment pour l'analyse des joints de colle. La configuration d'un essai à double torsion fait intervenir l'assemblage de deux pièces rectangulaires, d'épaisseur  $e$  (Figure I.30). Ces pièces sont collées en laissant une longueur de fissure initiale,  $a_0$ . Ensuite une force  $F$  est appliquée sur la ligne de fissure produisant un couple sur chaque bras formé par pré-fissuration. L'énergie de rupture est donnée par l'expression suivante (Cho & Gent, 1985) :

$$G = \frac{1}{2} \frac{F^2}{ke} \quad \text{Équation I.39}$$

où  $k$  est la rigidité en torsion, et  $e$ , l'épaisseur des substrats.

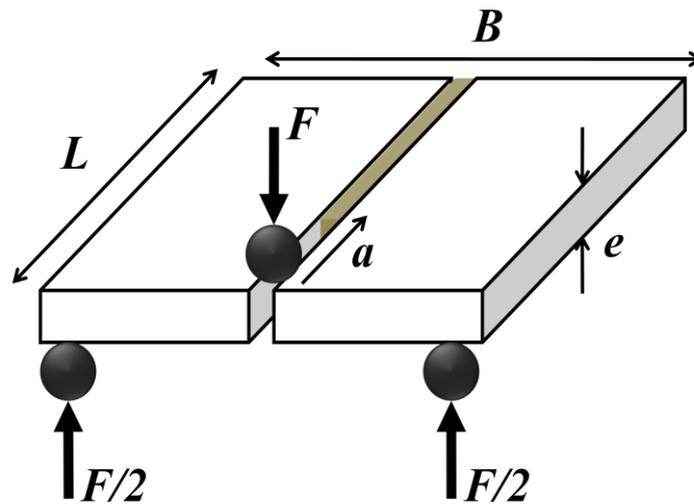


Figure I.30. Essai de double torsion (Cho & Gent, 1985).

#### - Essai de torsion annulaire

Alors que la plupart des essais de cisaillement présentent des distributions de contrainte non uniformes dans les adhésifs, l'essai de torsion annulaire permet d'obtenir une distribution de contrainte uniforme. Ce test permet de mesurer les contraintes de cisaillement ainsi que la déformation. L'essai consiste à assembler deux tubes de rayon interne  $R_i$  et externe  $R_e$  (Figure I.31), ou un tube et une plaque par un adhésif d'épaisseur  $e$  (Zanni-Deffarges & Shanahan, 1993). Ensuite, un couple  $M$  est appliqué sur l'axe du tube. Si le comportement est purement élastique, la contrainte de cisaillement  $\tau$  à une distance radiale  $R$  de l'axe central est donnée par la relation suivante :

$$\tau = \frac{2MR}{\pi(R_e^4 - R_i^4)} \quad \text{Équation I.40}$$

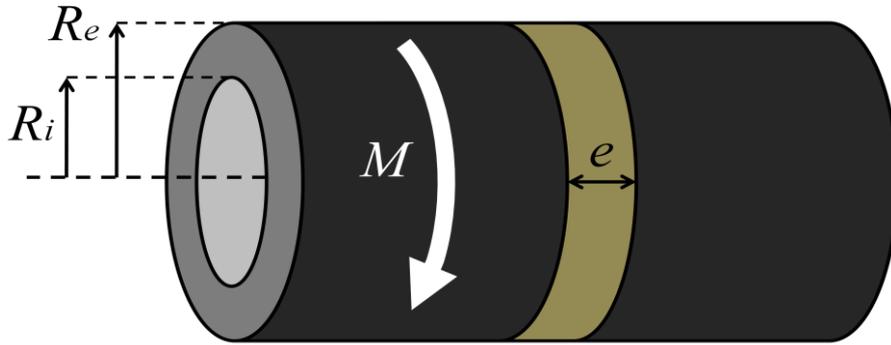


Figure I.31. Principe de test de torsion/cisaillement.

### I.9.3. Pelage

Les essais de pelage sont réputés très sévères, et sont très utilisés. Ils permettent de caractériser l'adhérence de revêtements minces. Les essais de pelage consistent à mesurer une force nécessaire au décollement d'un substrat mince assemblé à un substrat rigide.

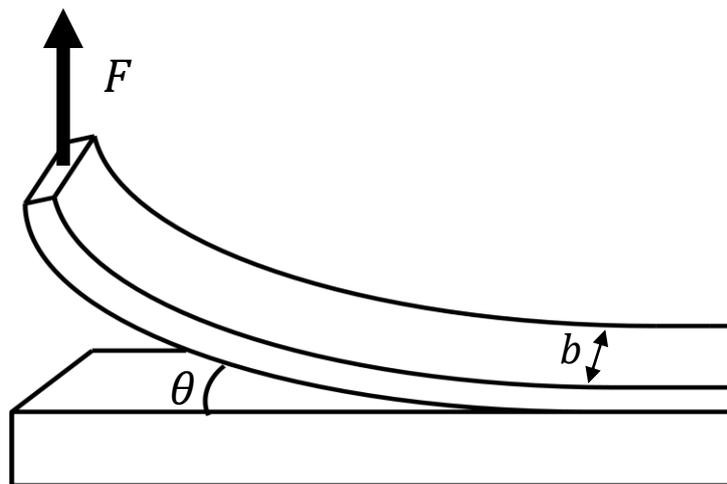


Figure I.32. Représentation schématique du pelage.

Dans le cas où les déformations sont élastiques, l'énergie de fracture d'un joint de largeur  $b$  est reliée à la force  $F$  de pelage sous un angle  $\theta$  et est exprimée par la relation suivante (Kendall, 1971) :

$$G = \underbrace{\frac{F}{b}(1 - \cos \theta)}_{\text{énergie de déplacement de la force}} - \underbrace{\frac{F^2}{2b^2 e E}}_{\text{énergie d'allongement du film mince}} \quad \text{Équation I.41}$$

avec  $e$ , l'épaisseur du substrat mince et  $E$  le Module de Young pour ce même substrat. Le premier terme de  $G$  correspond à l'énergie fournie pour déplacer la force  $F$ . Le second terme correspondant à l'énergie nécessaire pour allonger élastiquement le film. Ce dernier devient négligeable lorsque le film mince est considéré comme indéformable (ou inextensible) (Kendall, 1973) et l'équation est simplifiée pour devenir :

$$G = \frac{F}{b}(1 - \cos \theta) \quad \text{Équation I.42}$$

L'énergie de fracture peut donc être simplement obtenue par mesure de la force de pelage. Cependant, cette relation n'est valable que dans des cas de faible adhésion, car en pratique l'extension du film et les mécanismes de déformation plastique et/ou viscoélastique interviennent et les énergies de déformation peuvent devenir prédominantes.

#### I.9.4. Essais en flexion

Une autre méthode d'évaluation de l'énergie d'adhésion est l'utilisation des essais de flexion, dans lequel la rupture est induite par l'extension élastique d'un substrat au voisinage d'un film adhésif. Pour un essai de flexion trois points, un joint collé repose sur deux appuis et une force,  $F$ , est appliquée en son centre (Figure I.33). L'assemblage subit une déformation en mode II (Chai, 1988 ; Cognard J. , 2000) et par la théorie des poutres on obtient l'expression de l'énergie de fissuration suivante :

$$G = \frac{4,5l^2 F^2}{Eb^2 e^3} \quad \text{Équation I.43}$$

où  $l$  est la longueur de fissure,  $E$ , le module du substrat et  $e$ , son épaisseur.

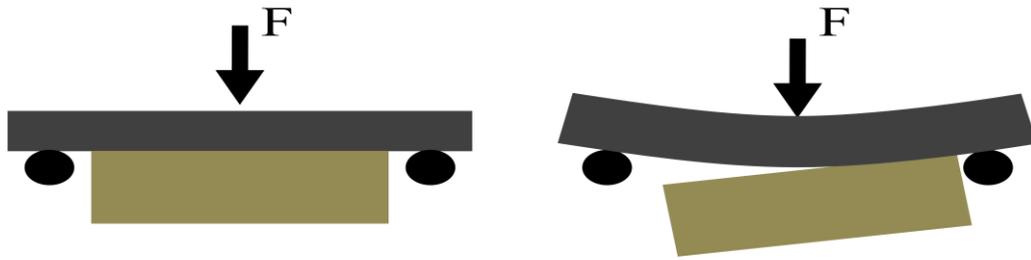


Figure I.33. Essai de flexion.

### I.9.5. Essai de traction en bout (ISO 6922-1987)

Parmi les essais mécaniques, l'essai de traction est l'un des plus fondamentaux. Il permet de déterminer de nombreux paramètres mécaniques. L'utilisation d'éprouvettes collées en bout ou « Butt Joint » permet de tester des joints adhésifs. Le principe de l'essai consiste à assembler deux cylindres bout à bout par un joint adhésif d'épaisseur  $e$  (Figure I.34). Les deux cylindres subissent ensuite une force de traction,  $F$ . La difficulté de cet essai réside dans la préparation des échantillons, mais aussi le maintien de conditions de traction axisymétriques. Sous la tension imposée, la fracture peut être initiée en différents points, notamment si la fracture naît en bordure (Cognard, 2000), l'essai devient un essai de clivage à force constante. Lorsque la fracture naît au centre de l'adhésif, la séparation se fait par cavitation. Ces phénomènes donnent lieu à des résultats dispersés.

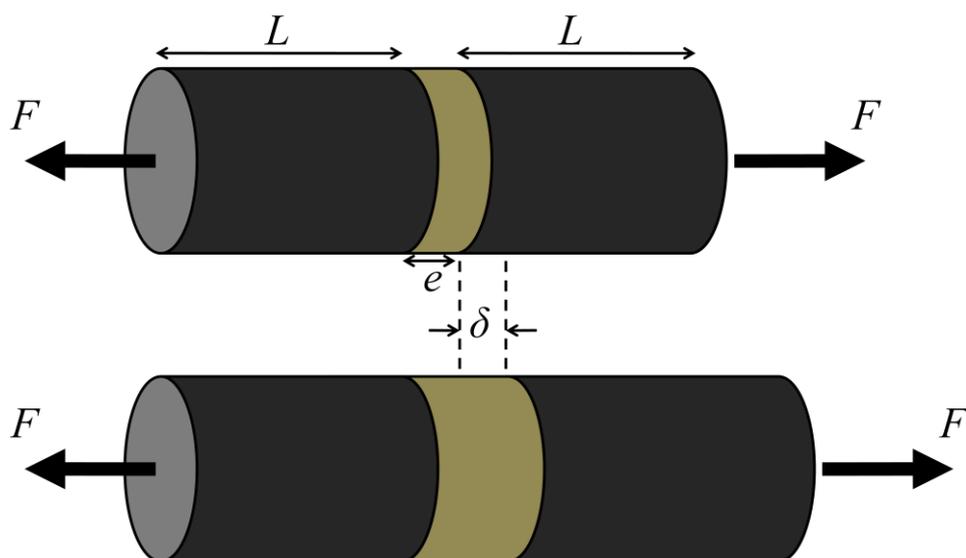


Figure I.34. Essai de traction en bout

Dans des conditions idéales, la contrainte en traction est donnée par l'expression suivante :

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \text{Équation I.44}$$

où  $A$  est l'aire de la section du cylindre.

La déformation est donnée par :

$$\delta = \frac{FL}{AE} \quad \text{Équation I.45}$$

où  $L$  est la longueur initiale et  $E$ , le module de Young.

L'énergie emmagasinée,  $U$ , est donnée par l'expression suivante (CostaMattos et al., 2010):

$$U = \frac{E_a}{2} \left( \frac{\delta}{e} \right)^2 \quad \text{Équation I.46}$$

### **I.9.6. Essai de clivage**

Parmi les contrôles destructifs de l'adhésion, le dernier que nous présentons est l'essai de clivage qui est le mode utilisé dans le cadre de ce travail. Il s'agit d'un test de mécanique de la rupture avec propagation de fissure entre deux substrats (Figure I.35). Le comportement de la propagation de fissure est généralement estimé par un test de clivage à charge ou à déplacement imposé. Ce test sera traité dans le chapitre II (II.1).

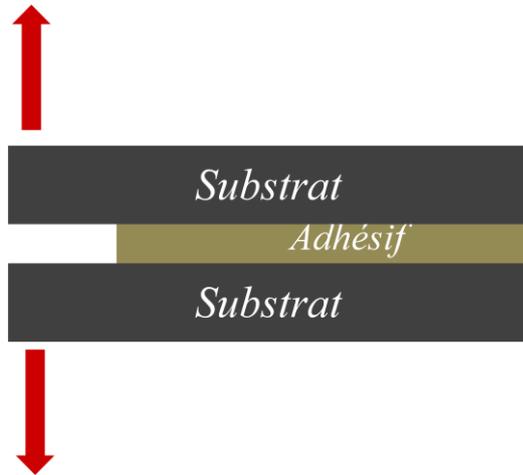


Figure I.35. Essai de clivage.

### I.9.7. Contrôle non destructif

Les contrôles non destructifs permettent d'observer les défauts dans la masse de colle (bulles, fissures, réticulation incomplète, ...). Ces défauts peuvent être détectés par quatre principaux types d'essais.

- Technique ultrasonore (Le Crom & Castaings, 2010)

Une onde ultrasonore est émise et se propage dans la matière à une vitesse bien définie. L'onde est atténuée et réfléchiée aux interfaces de défauts. Cette méthode permet de détecter l'absence de colle ou des fissures.

- Interférométrie holographique (Vallat et al., 1985)

L'interférométrie holographique consiste à irradier un échantillon avec un faisceau laser et observer l'hologramme de l'objet. L'objet est ensuite soumis à des contraintes (chaleur, pression) afin d'induire des déformations. Si le joint est homogène, chaque point se déforme de la même manière. S'il y a un défaut, on observera une figure d'interférences. Le désavantage de cette technique est le coût.

- Thermographie infra-rouge (Meola et al., 2004)

La thermographie infra-rouge est basée sur la conductivité thermique du matériau. Une pièce est chauffée et un flux de chaleur se propage dans celle-ci en fonction de son

homogénéité. Les zones de défauts sont moins conductrices. La méthode est rapide et simple, mais l'interprétation est complexe.

# **Chapitre II**

## ***Matériaux et essais***



## Chapitre II. Matériaux et essais

II.1. Test de clivage asymétrique (Single Cantilever Beam test) .....	81
II.1.1. Principe .....	81
II.1.2. Méthode expérimentale .....	87
II.1.3. Test de simple levier à force constante .....	96
II.2. Fissuration « statique » .....	102
II.2.1. Principe .....	102
II.2.2. Pseudo-propagation et propagation de fissure .....	105
II.2.3. Le modèle de Dugdale pour la rupture statique .....	109
II.2.4. Contrainte de déformation au front de pseudo-fissure .....	111
II.3. Effets du traitement de surface sur les résultats de l'essai SCB .....	113
II.4. Effet de la charge.....	119
II.5. Détection de position de fissure .....	122
II.5.1. Préparation des échantillons .....	122
II.5.2. Activation thermique .....	123
II.6. Déformation élasto-plastique .....	129
II.6.1. Préparation d'échantillon .....	129
II.6.2. Traitement d'image .....	130
II.6.3. Déformation élasto-plastique de la poutre .....	131
II.6.4. Résultats et discussion .....	141
II.7. Simulation de fissure et poutre élasto-plastique .....	147
II.7.1. Matériaux .....	147
II.7.2. Méthode .....	147
II.8. Rétrécissement de la poutre .....	153
II.9. Conclusions .....	156



## Chapitre II. Matériaux et essais

Ce chapitre porte essentiellement sur le contrôle mécanique de la rupture du joint collé par essai à simple levier ou « Single Cantilever Beam adhesion test ». Cet essai est une variante du « wedge test » faisant intervenir l'assemblage d'un substrat flexible avec un substrat support rigide. Le principe consiste à appliquer une charge constante à une extrémité libre du substrat flexible. Le moment induit au front de fissure, par application d'une charge, provoque la rupture du joint. La propagation de la fissure entraîne un déplacement du substrat au point d'application de la charge que nous mesurons. Dans cet essai, l'énergie nécessaire à la rupture n'est pas directement transmise au joint, car la transmission se fait par l'intermédiaire du substrat flexible qui emmagasine de l'énergie de déformation élastique. La première approche lorsque l'on utilise cet essai est de considérer le comportement de l'assemblage à la rupture. Cet essai, s'il n'est pas correctement réalisé, peut mener à une rupture brutale que l'on souhaite éviter. Si le contrôle de la rupture est délicat, cet essai permet d'obtenir des informations importantes sur la cinétique d'amorçage de rupture. Une étude plus poussée de ce phénomène nous permet d'apporter des corrections aux mesures faites avec un capteur de déplacement.

Un autre phénomène important, que nous aborderons, est la plasticité. Si dans certains cas, l'énergie transmise au joint de colle par l'intermédiaire du substrat est suffisante pour provoquer une rupture, sans causer de déformation irréversible du substrat, il est fréquent de rencontrer des systèmes collés, dans lesquels l'énergie nécessaire à la rupture est suffisamment importante pour introduire de la plasticité dans la déformation du substrat. On parle alors de déformation élasto-plastique. Ce phénomène constitue une limite dans l'interprétation de l'essai SCB, que nous cherchons à contourner en développant un nouveau modèle, élasto-plastique, qui nous permet d'introduire la dissipation plastique dans l'analyse de l'essai SCB.

Dans une première partie nous introduisons les différents essais de clivages, et plus particulièrement, l'essai à simple levier. Ensuite, nous faisons une description des matériaux, techniques d'assemblage, et la méthodologie de l'essai à simple levier. Dans une seconde partie nous verrons que l'essai SCB n'est pas seulement un outil de mesure de la propagation de fissure, mais il permet l'analyse de la préfissuration, avant rupture. A partir des modèles établis, nous verrons différentes applications de l'essai SCB, notamment pour étudier les

effets des traitements de surfaces appliqués aux substrats, les effets de la charge sur la préfissuration des joints collés ou une autre application, consistant à détecter les positions de fissures sur joints collés avec des adhésifs démontables.

Ensuite, nous verrons le modèle élasto-plastique développé pour prendre en considération les effets de la plasticité dans l'interprétation des mesures réalisées par l'essai SCB.

Enfin, nous finirons cette partie par l'analyse du déplacement latéral de la charge (constante) au cours de l'essai SCB.

## II.1. Test de clivage asymétrique (Single Cantilever Beam test)

### II.1.1. Principe

#### II.1.1.1. Modèle élastique et taux de restitution d'énergie

Lorsqu'un système élastique mécanique sous sollicitation subit la croissance d'une fissure (massique ou, dans notre cas, suite à une séparation adhésive), des contraintes internes sont partiellement relâchées, ce qui constitue une restitution d'énergie emmagasinée.

Après une croissance de fissure d'unité d'aire, on peut considérer qu'une quantité d'énergie,  $G$ , a été restituée. Selon ce principe, si l'énergie *nécessaire* pour faire avancer la fissure est *supérieure* à  $G$ , aucune fissuration n'aura lieu. Par contre, si l'énergie requise est égale ou *inférieure* à  $G$ , la fissuration se produira. Au seuil de fissuration,  $G = G_c$ , où  $G_c$  représente l'énergie de rupture du système dans les conditions considérées.

L'énergie élastique est donnée par l'expression suivante :

$$U = \frac{1}{2} F \Delta \quad \text{Équation II.1}$$

où  $U$  est l'énergie élastique emmagasinée,  $F$  est la force extérieure appliquée au système et  $\Delta$  est la flèche (déplacement de la force). Si la longueur de fissure est  $a$ , la différence d'énergie emmagasinée après un incrément de croissance de longueur  $\delta a$ , la différence prend la forme suivante :

$$U(a) - U(a + \delta a) = \frac{\partial U}{\partial a} \delta a \quad \text{Équation II.2}$$

qui nous permet de calculer le taux de restitution d'énergie pour une séparation de plaque :

$$G = -\frac{1}{b} \left[ \frac{\partial U}{\partial a} \right]_F = -\frac{1}{b} \left[ \frac{\partial U}{\partial a} \right]_\Delta \quad \text{Équation II.3}$$

où  $b$  représente la largeur de fissure.

La fissure est stable tant que le taux de restitution d'énergie est inférieur à une valeur critique  $G_c$  caractéristique de l'assemblage.

$$G < G_c$$

Elle se propage si cette énergie relaxée peut entretenir celle dissipée lors de la propagation.

$$G \geq G_c$$

### ***II.1.1.2. Le double levier ou Double Cantilever Beam (DCB)***

Il existe de nombreux tests d'adhésion pour lesquels l'énergie nécessaire à la rupture d'un joint collé est appliquée indirectement au joint collé par l'intermédiaire du ou des substrats. Les tests de double levier, ou « Double Cantilever Beam test » (DCB), et sa variante « Tapered Double Cantilever Beam test » (TDCB) font intervenir des énergies transmises indirectement au joint de colle par l'application de charges sur les substrats (Mostovoy & Ripling, 1966 ; Wiederhorn et al., 1968 ; Mostovoy & Ripling, 1969 ; Kanninen, 1974 ; Mai, 1976 ; El-Senussi & Webber, 1984 ; Blackman et al., 1991 ; Troczynski & Camire, 1995) ; Jethwa & Kinloch, 1997 ; Meiller et al., 1999 ; Chen et al., 2001 ; Sener et al., 2002 ; Xu et al., 2004 ; Blackman et al., 2008 ; Biel & Stigh, 2008). Ces tests sont basés sur la mécanique de la rupture linéaire. Ils permettent la détermination de la résistance à la rupture de joints adhésifs structuraux sous l'effet d'une charge appliquée en mode I. Ils donnent essentiellement des informations sur l'initiation et la résistance à la propagation de fissure.

- « *Double Cantilever Beam test* » (DCB)

Le test de DCB est la technique la plus ancienne pour mesurer l'énergie de fracture (Mostovoy & Ripling, 1969). Cette technique est largement utilisée de nos jours pour étudier l'adhésion entre substrats peu flexibles (Kollek, 2003 ; Jethwa & Kinloch, 1997 ; Wiederhorn et al., 1968 ; Mostovoy & Ripling, 1966 ; Whitney, 1985 ; Blackman et al., 1991 ; Meiller et al., 1999 ; Sener et al., 2002). Le principe consiste à coller deux blocs de module  $E$ , de largeur  $b$  et d'épaisseur  $h$ . La fissure initiale est formée soit en laissant une zone non collée, soit par pré-fissure. La fissure se propage sous une force  $F$  avec une longueur  $a$  reliée au taux de restitution d'énergie dans un système élastique par la relation suivante :

$$G_c = \frac{12F^2 a^2}{Eb^2 h^3} \quad \text{Équation II.4}$$

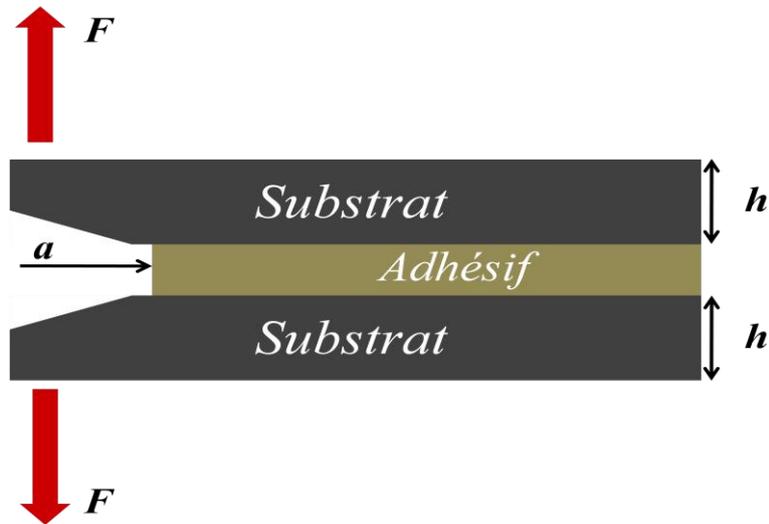


Figure II.1. Essai de clivage.

Le dimensionnement des éprouvettes est primordial. En choisissant les paramètres adaptés, ce test permet de rester dans le domaine élastique des substrats sollicités (Meiller et al., 1999 ; Sener et al., 2002). Les déformations plastiques, donc les dissipations « parasites » d'énergie, sont limitées.

L'inconvénient de ce test est que la valeur de  $G$ , et donc  $G_c$ , augmente avec la longueur de la fissure :

$$G_c = \frac{F^2}{2b} \frac{dC}{da} \quad \text{Équation II.5}$$

avec  $C$ , la complaisance ( $C = \Delta/F$ ).

- « *Tapered Double Cantilever Beam test* » (TDCB)

Certaines configurations ont été développées pour assurer une variation constante de la complaisance,  $C$ , avec la longueur de fissure ( $\partial C / \partial a = \text{const.}$ ), tel que le « *Tapered Double Cantilever Beam test* » (TDCB), norme ASTM D3433, dans lequel la section de substrat

augmente avec l'avancée de la fissure. Ainsi,  $G$  varie avec la longueur de fissure selon un facteur de forme  $m$ .

$$G_c = \frac{4F^2}{Eb^2}m \quad \text{Équation II.6}$$

et

$$m = \frac{3a^2}{h^3} + \frac{1}{h} \quad \text{Équation II.7}$$

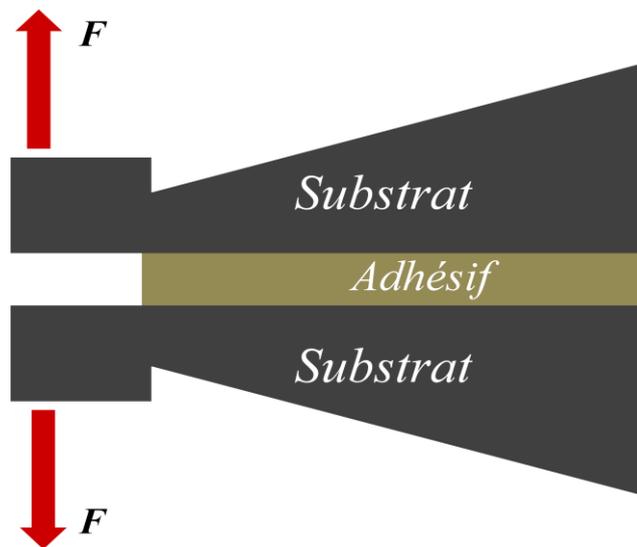


Figure II.2. « Tapered Double Cantilever Beam test » (TDCB)

- DCB en largeur

Le DCB en largeur a été développé par Mostovoy afin d'obtenir une propagation de fissure indépendante de la longueur de fissure. Pour ce test, ce n'est plus l'épaisseur, mais la largeur qui varie. Le taux de restitution d'énergie prend alors la forme suivante :

$$G_c = \frac{12F^2}{Eh^3} \left(\frac{a}{b}\right)^2 \quad \text{Équation II.8}$$

où  $b$  est la largeur variable de la fissure de longueur  $a$ .

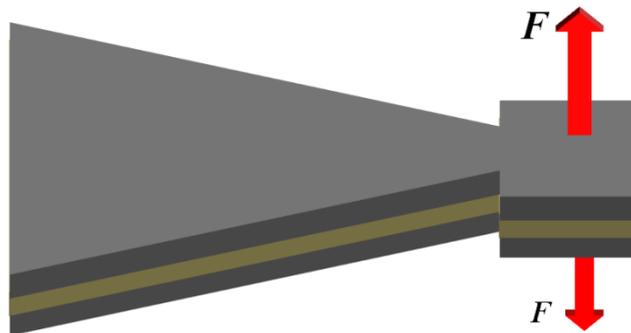


Figure II.3. Essai de clivage en largeur.

- Le test en coin ou «wedge test »

Connu sous la norme ASTM D3762, le test en coin est un essai simple et peu coûteux qui consiste à cliver un joint de colle en introduisant un coin de hauteur  $\Delta$ . Lorsque le coin pénètre dans le joint, la fissure se propage rapidement au départ puis sa vitesse diminue pour s'arrêter lorsque le taux de restitution potentiel de l'énergie élastique stockée dans le substrat flexible devient égal à l'énergie de fracture. Dans le cas du test en coin, où l'on force le ou les substrats à se courber, le substrat devient la source directe d'énergie pour propager la fissure (Sener et al., 2002 ; Cognard et al., 1986 ; Sargent, 2005 ; Blackman et al., 2003 ; Kanninen, 1973 ; Popineau et al., 2004 ; Budzik et al., 2009).

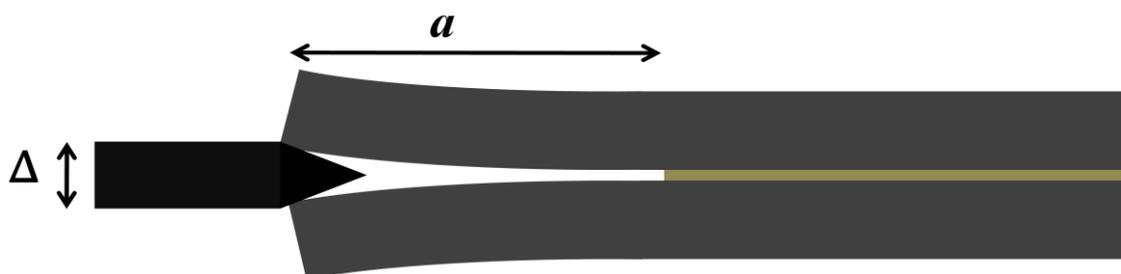


Figure II.4. Wedge test.

La mesure de l'énergie de fracture se fait en condition quasi-statique, ce qui permet d'éviter les dissipations dynamiques de l'énergie dans les substrats ou l'adhésif. Lorsque deux substrats sont identiques, le taux de restitution d'énergie est donné par :

$$G_c = \frac{3h^2 E \Delta^2}{16a^4} \quad \text{Équation II.9}$$

### II.1.1.3. Test asymétrique de simple levier ou « Single Cantilever Beam » (SCB).

La majorité des essais d'adhésion en mode I se font sur des joints collés symétriques avec des substrats de même nature (matériaux et dimensions). Dans le cadre de notre étude nous adoptons une configuration asymétrique, comportant un substrat « rigide », d'épaisseur  $H$ , et un substrat flexible, d'épaisseur  $h$ . Cette configuration asymétrique permet de tester de nombreux assemblages de matériaux aux propriétés variables, notamment dans le cas de matériaux fragiles qui risquent de casser lors de tests symétriques. Ainsi, il est possible d'étudier l'énergie de rupture dans un joint collé lorsque la rupture a lieu dans le joint ou à la surface du bloc rigide de matériau fragile d'épaisseur  $H$ , le substrat flexible étant un autre matériau non cassant.

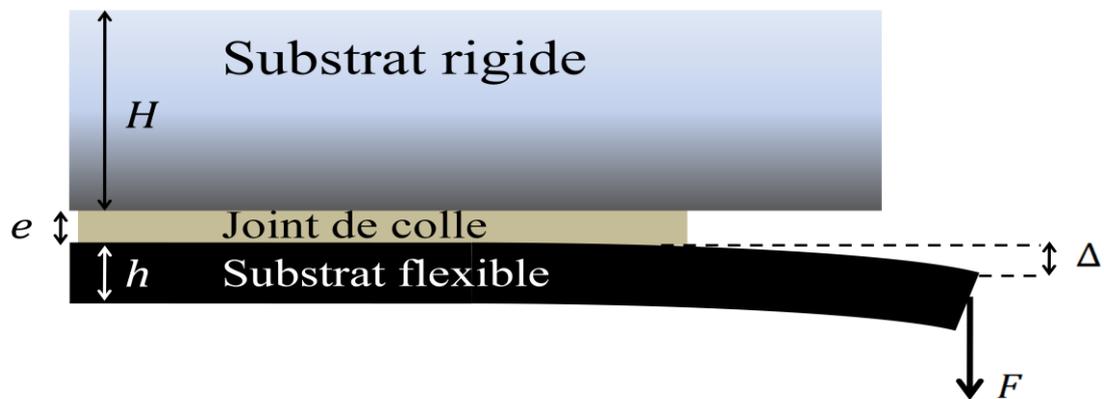


Figure II.5. Représentation schématique de l'essai à simple levier ou « Single Cantilever Beam adhesion test » (SCB)

La condition de rigidité/flexibilité des substrats est maintenue en respectant le ratio suivant :

$$\frac{E_H I_H}{E_h I_h} \gg 1 \quad \text{Équation II.10}$$

avec  $E$ , le module de Young, et  $I$ , le moment d'inertie, pour les substrats flexible,  $h$ , et rigide,  $H$ .

#### II.1.1.4. Essai de simple levier à force constante ou « Single cantilever Beam test » (SCB).

Les essais asymétriques de simple levier peuvent être effectués à vitesse constante, à déplacement constant ou à charge constante. Dans ce dernier cas, une masse,  $m$ , exerçant une force constante  $F (= mg)$  est attachée à l'extrémité du substrat flexible, s'en suit un déplacement de la charge avec l'avancée de la fissure. La force appliquée étant constante, le bras de levier s'allonge à mesure que la fissure progresse entraînant une augmentation du moment appliqué au système et de la vitesse de propagation de la fissure.

### II.1.2. Méthode expérimentale

Au cours de cette étude l'ensemble des essais SCB sont effectués sur des assembles aluminium/colle/aluminium. Les matériaux utilisés sont les suivants :

#### II.1.2.1. Matériaux

##### - Aluminium 2024 T35 (AA20424 T35)

Les séries d'aluminium 2024 sont les plus utilisées dans l'industrie aéronautique en raison d'un bon rapport masse/résistance, mais aussi de leur prix. La composition du T35 est représentée sur le Tableau II.1. L'inconvénient de cet alliage est sa faible résistance à la corrosion. Nous avons utilisé le 2024 T35 dont les caractéristiques se trouvent ci-dessous :

Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Ti	Zn	Cr
4,67 %	1,34 %	0,63 %	0,25 %	0,15 %	0,06 %	0,02 %	0,01 %

Tableau II.1. Composition de l'alliage Aluminium 2024 T35

Densité (Kg.m <sup>-3</sup> )	Module d'Young (GPa)	Seuil d'écoulement (MPa)	Contrainte de traction (MPa)	Coefficient d'expansion thermique (°C <sup>-1</sup> )
2700	73,1	260	450	22,9. 10 <sup>-6</sup>

Tableau II.2. Propriétés de l'alliage Aluminium 2024 T35

- ***Bostik Araldite Cristal***

L'adhésif utilisé est un adhésif commercial à deux composants, une résine Diglycidyl Ether de Bisphenol A (DGEBA) et un durcisseur aminé, le N(3-diméthylaminopropyl)-1,3-propylènediamine (DMAPPDA)). La masse molaire moyenne du polymère formé est de  $700 \text{ g.mol}^{-1}$ . L'épaisseur de la couche d'adhésif est contrôlée par un film PTFE d'épaisseur  $e = 0,1 \text{ mm}$ . Le durcissement se fait à température ambiante (environ  $20^\circ\text{C}$ ) sous une pression de  $100 \text{ kPa}$  pendant  $48 \text{ heures}$ , puis l'assemblage est maintenu au moins une semaine à température ambiante pour atteindre l'équilibre avant d'être testé.

### ***II.1.2.2. Préparation de surface des substrats***

Avant assemblage, différents traitements de surface ont été utilisés pour varier les propriétés des surfaces des substrats.

Dans un premier temps les substrats sont dégraissés à l'acétone afin d'éliminer toutes traces de polluant, suivi d'une abrasion à la polisseuse rotative avec papier abrasif P80 (grain de  $80 \mu\text{m}$ ) et refroidissement à l'eau. Après polissage, une première série d'échantillons (n°1) est réalisée. Les substrats sont ensuite sablés (corindon blanc BF80 (grain de  $200 \mu\text{m}$ )) et une nouvelle série d'échantillons (n°2) est préparée. Enfin trois traitements sont appliqués, un traitement chimique (n°3) appelé P2, un traitement électro-chimique (n°4) et une application de primaire d'adhésion (n°5). Avant l'assemblage, chaque substrat est rincé à l'acétone. Dans le cas du primaire, le rinçage à l'acétone est effectué avant l'application du primaire. L'ensemble des traitements de surface sont présentés dans le tableau suivant.

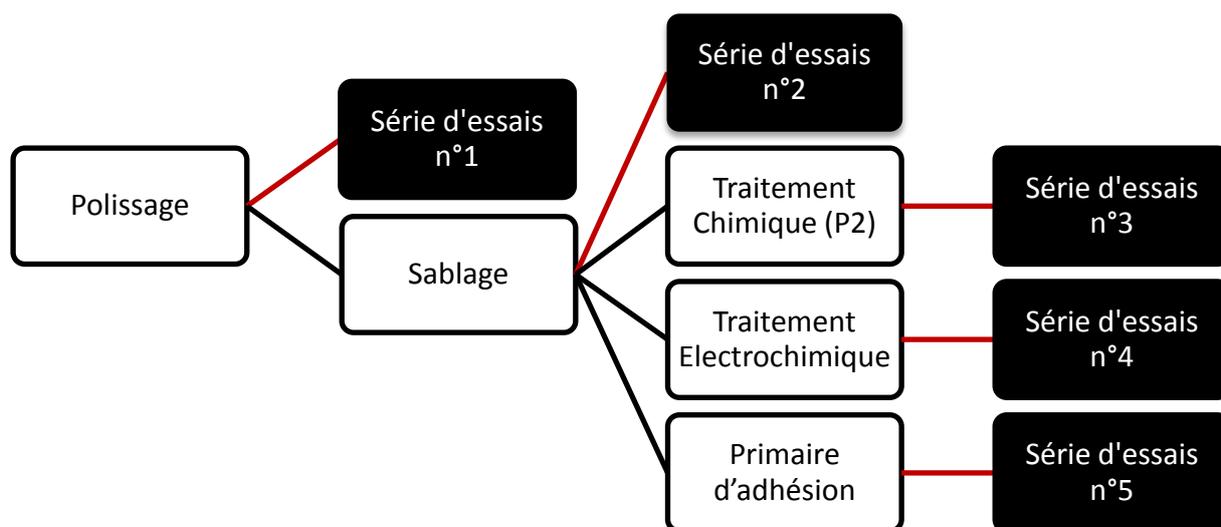


Tableau II.3. Schéma de préparation des séries d'échantillons.

- **Traitement chimique**

Les traitements chimiques les plus courants dans l'industrie sont basés sur des décapages à l'acide sulfo-chromique (Critchlow & Brewis, 1996). Cependant, depuis 2007, en raison de la toxicité, des directives européennes visent à limiter l'utilisation des chromates hexavalents (Directive 2000/53/EC). Parmi les techniques non électrochimiques, le traitement à base d'acide sulfurique et sulfate de fer proposé par Critchlow (Critchlow, 1996) semble être un bon candidat pour le remplacement des traitements à l'acide sulfochromique (ou P2). Ces traitements à base de sulfate de fer ont l'avantage d'être moins toxiques pour l'environnement et d'après les études comparatives menées sur ces traitements (Prolongo & Ureña, 2009 ; Digby & Packham, 1995) montrent que les traitements au sulfate de fer (ou P2) présentent des performances mécaniques similaires ou même meilleures que les traitements à l'acide sulfochromique. Pour cette raison, nous avons adopté le traitement P2. Le schéma de préparation est présenté dans le Tableau II.4.

L'aluminium 2024 T35 a été analysé par AFM afin d'évaluer l'aspect de surface de l'aluminium après polissage et après traitement P2. La surface de l'aluminium ayant subi le traitement P2 (Figure II.7) présente des aspérités caractéristiques générées par décapage

chimique. Par comparaison avec la Figure II.6, on peut remarquer que la surface traitée par polissage semble plus compacte, ce qui implique que la surface d'aluminium formée par traitement P2 présente une couche d'oxyde de porosité supérieure à celle formée naturellement après polissage.

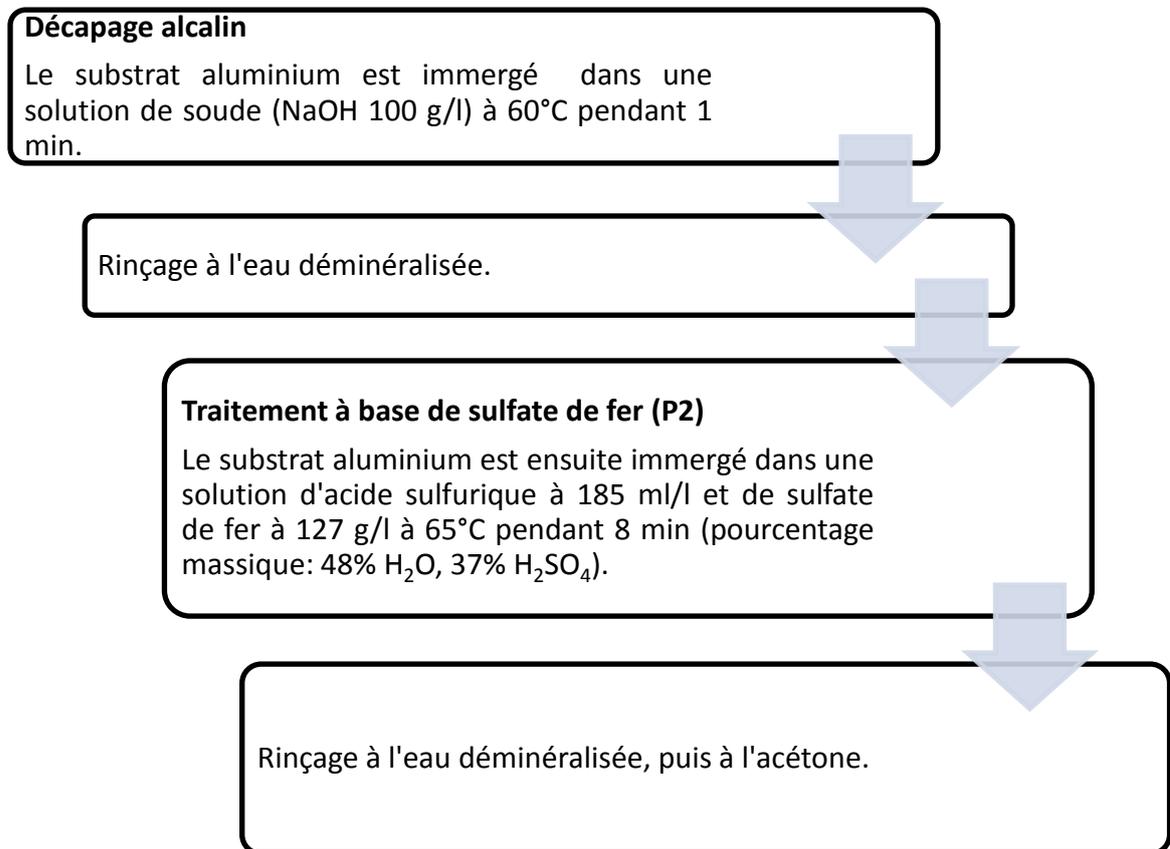


Tableau II.4. Préparation d'échantillon avec traitement P2.

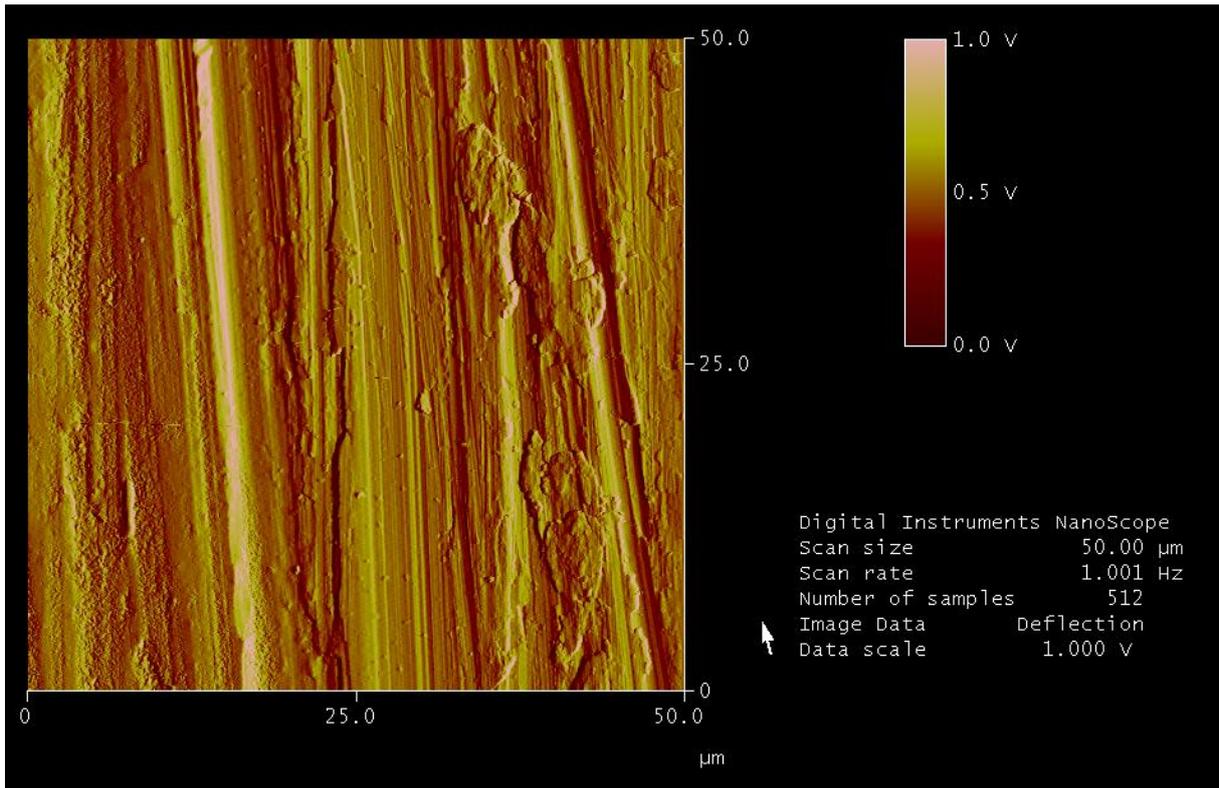


Figure II.6. Surface d'aluminium après polissage P1200 observée par AFM.

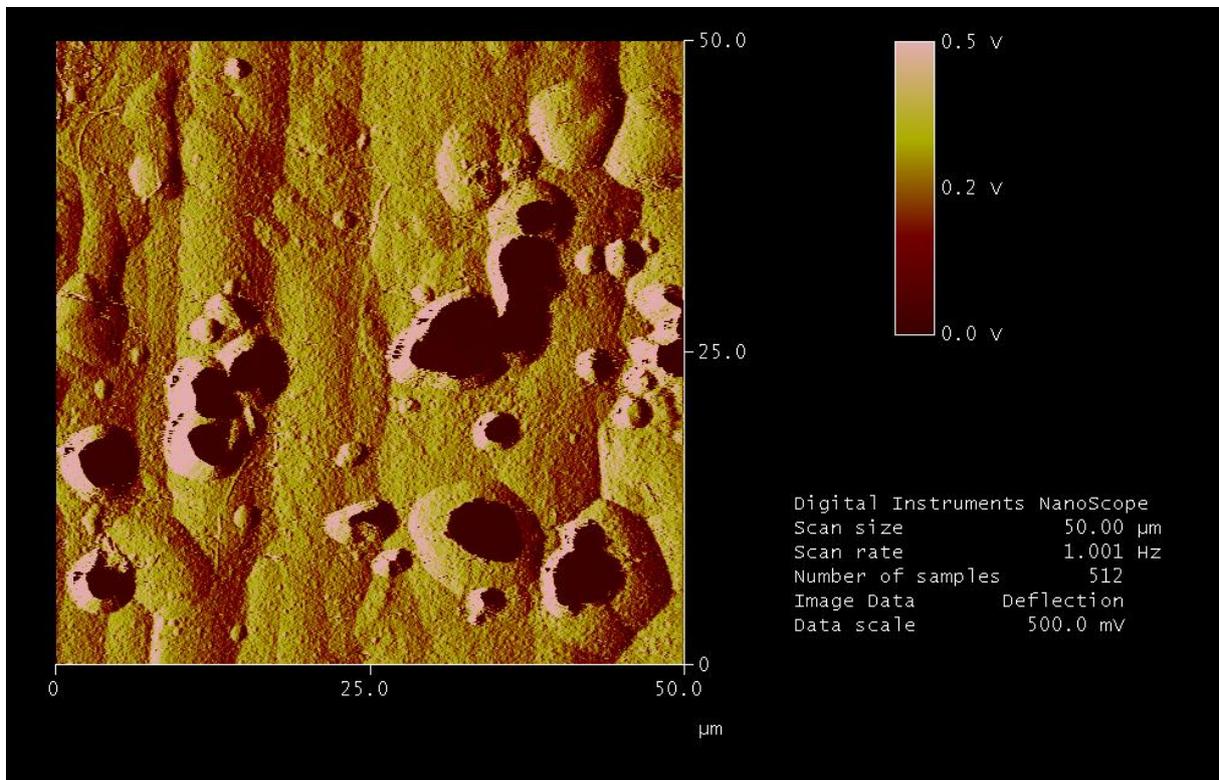
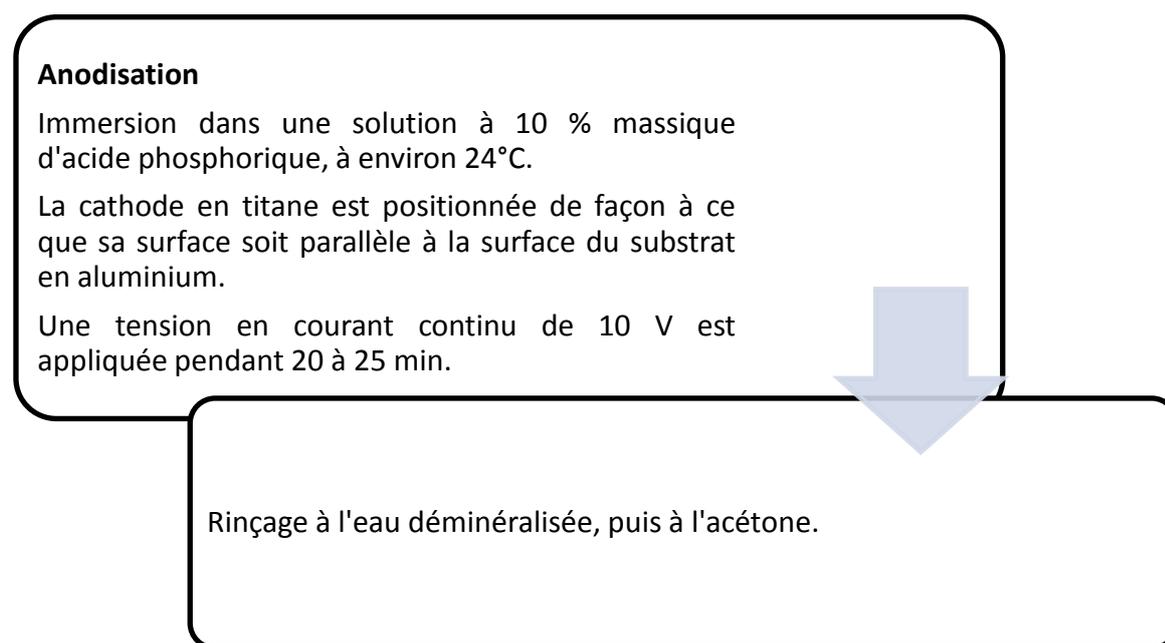


Figure II.7. Surface d'aluminium après traitement P2 observée par AFM.

- **Traitement électrochimique**

L'emploi d'acide phosphorique en tant qu'électrolyte d'anodisation conduit, en raison de son pouvoir de dissolution élevé, à la formation de couches minces et très poreuses. Cependant cette opération est très coûteuse comparé aux traitements purement chimiques. Ce traitement, breveté par Boeing, a été privilégié pour se substituer à l'anodisation chromique dans la préparation de surface du métal. L'anodisation phosphorique assure une bonne durabilité que l'on explique généralement par l'incorporation dans la couche de l'ion phosphate dont la propriété est d'inhiber les réactions d'hydratation de l'oxyde à l'interface métal-revêtement. Les couches obtenues atteignent 400 à 800 nm, pour des temps de traitement d'environ 20 à 25 min, une concentration en acide phosphorique de 10 % en masse ( $H_3PO_4$ ), une température d'électrolyte de 24 °C et une tension d'anodisation de 10 V (spécifications Boeing pour le collage). Le schéma de préparation est présenté dans le Tableau II.5.



*Tableau II.5. Préparation d'échantillon par anodisation phosphorique.*

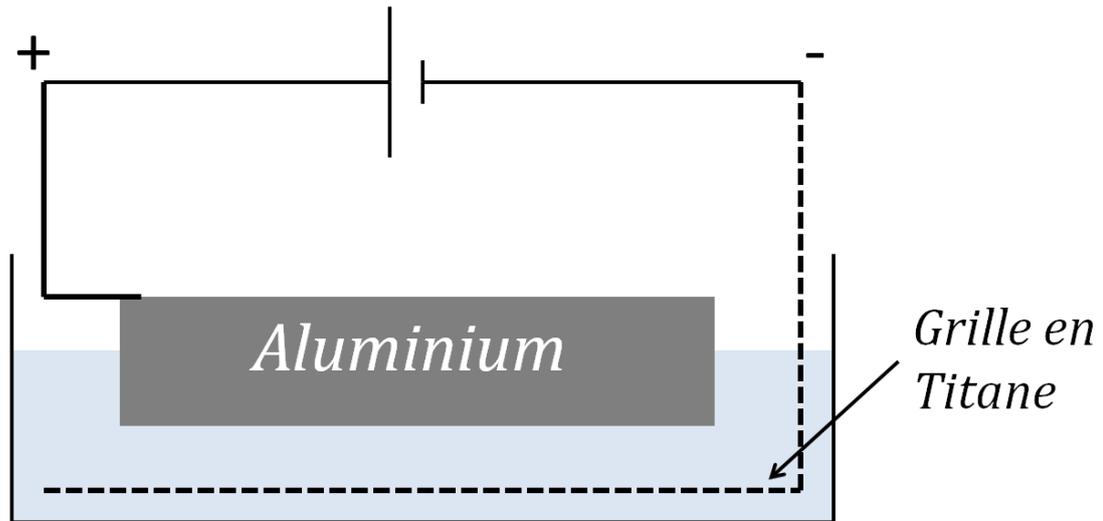


Figure II.8. Représentation schématique du montage utilisé pour l'anodisation des échantillons

- **Analyse microscopique des traitements de surface**

Les traitements de surfaces, par abrasion, chimique (P2) et électrochimique sont contrôlés par microscope optique. La Figure II.9 présente les surfaces des trois traitements à différents grossissements. Dans l'ensemble, le traitement P2 semble produire une couche d'oxyde de porosité supérieure alors que la surface traitée par anodisation phosphorique semble avoir une rugosité plus importante.

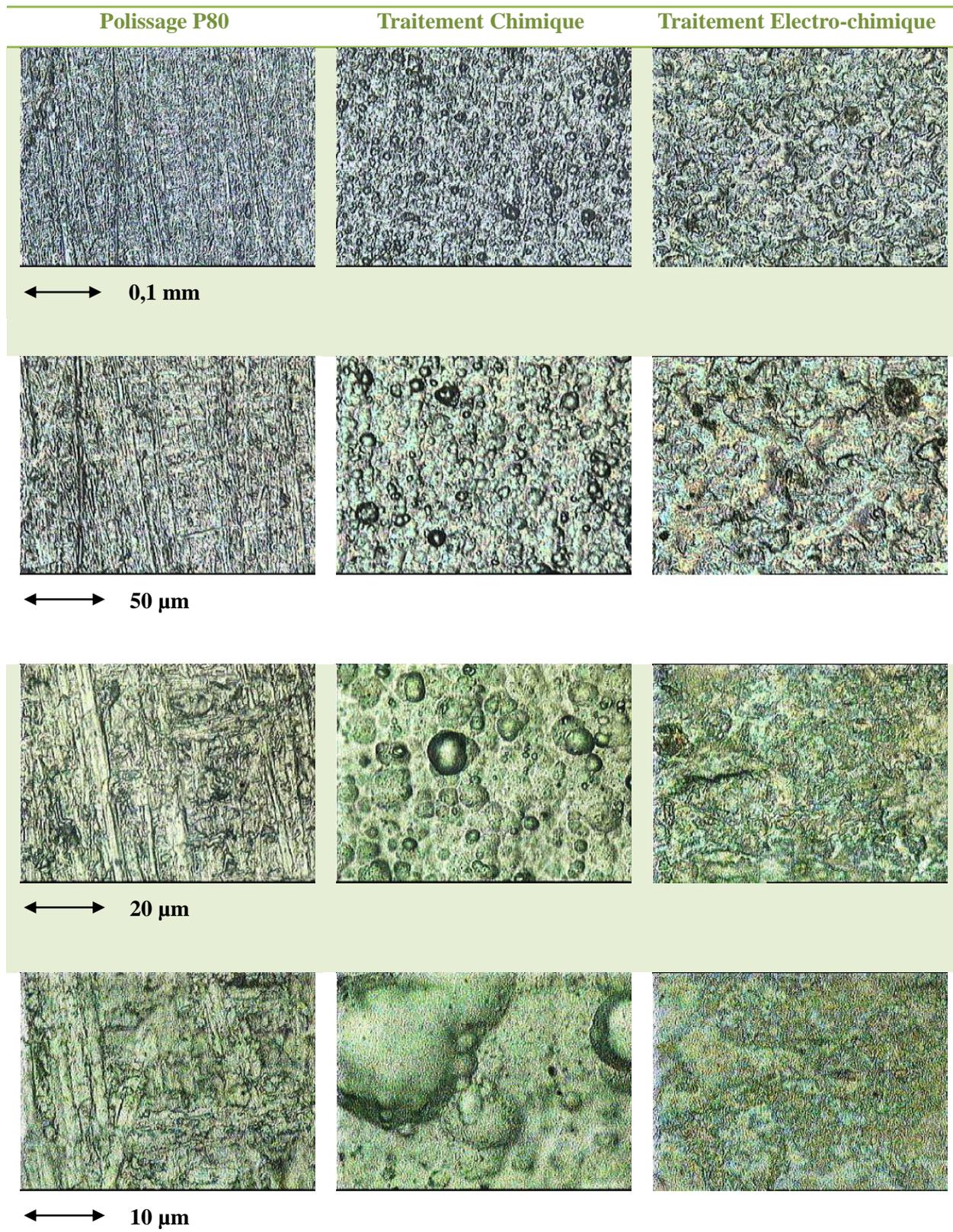


Figure II.9. Observations au microscope optique de surfaces d'alliage aluminium 2024T35 pour trois traitements de surface.

- **Primaire d'adhésion**

Le primaire d'adhésion, silane, est appliqué au pinceau sur la surface du substrat 20 minutes avant d'appliquer l'adhésif lors de l'assemblage à température ambiante.

- Assemblage

Le montage (Figure II.10) se compose d'un substrat flexible en aluminium 2024 T35 (AA2024 T35) d'épaisseur  $h = 1,6 \text{ mm}$ , de largeur  $b = 5 \text{ mm}$  et de longueur  $l = 100 \text{ mm}$  collé au substrat rigide de même nature d'épaisseur  $H = 8 \text{ mm}$ , de largeur  $B = 29 \text{ mm}$  et de longueur  $L = 103 \text{ mm}$  par un adhésif époxy (résine Diglycidyl Ether de Bisphenol A (DGEBA) avec pour durcisseur, le N(3-diméthylaminopropyl)-1,3-propylènediamine (DMAPPDA)).

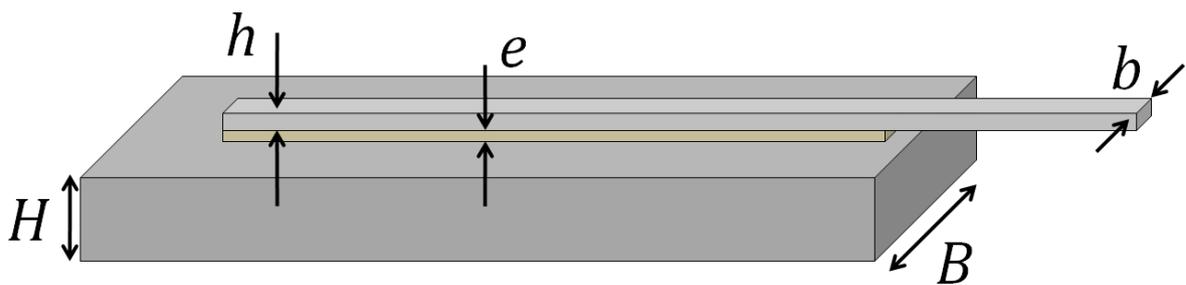


Figure II.10. Représentation d'un échantillon destiné aux essais SCB

Les rigidités des substrats flexible et rigide sont proportionnelles à  $EI_h$  et  $EI_H$ , respectivement, où  $E$  est le module de Young et  $I_h$  et  $I_H$  sont les moments d'inertie du substrat flexible et rigide. Le module des deux substrats étant le même, 73 GPa, la rigidité relative des deux composants est donnée par le rapport  $H^3/h^3 = 125$ , ce qui nous permet raisonnablement de considérer que le substrat d'épaisseur  $H$  est rigide devant le substrat fin d'épaisseur  $h$ . Lors de l'assemblage, après préparation des surfaces, le substrat flexible est collé au support rigide en laissant une extrémité libre permettant de placer un capteur de déplacement ainsi que le support pour appliquer une charge. L'épaisseur du joint de colle,  $e$ , est contrôlé par utilisation d'espaceurs en PTFE aux extrémités du joint de colle. Une fois assemblés, les échantillons sont placés à température ambiante pendant 2 heures sous une pression de 100 kPa. Les échantillons sont ensuite retirés pour éliminer les débordements de colle et sont replacés sous

pression pendant 48 heures pour une réticulation totale. Nous attendons ensuite au moins une semaine jusqu'à l'équilibre.

### II.1.3. Test de simple levier à force constante

#### II.1.3.1. Méthode

La base des essais à simple levier consiste à bloquer le substrat rigide, ou substrat support, sous lequel est collé le substrat flexible comportant une extrémité libre de façon à pouvoir fixer une masse,  $m$ , donnant une force  $F (= mg)$  (Figure II.11). Ainsi, avec la force constante appliquée au substrat flexible, on obtient un moment agissant sur le début de la partie collée. Un capteur de déplacement (LVDT Transducer Type AX/5/S, Sensitivity: 104.39 mV/V/mm, Calibration range:  $\pm 5$  mm) est positionné au-dessus la partie libre de la poutre flexible en alignement avec la charge appliquée, permettant ainsi de mesurer le déplacement de la charge en fonction du temps.

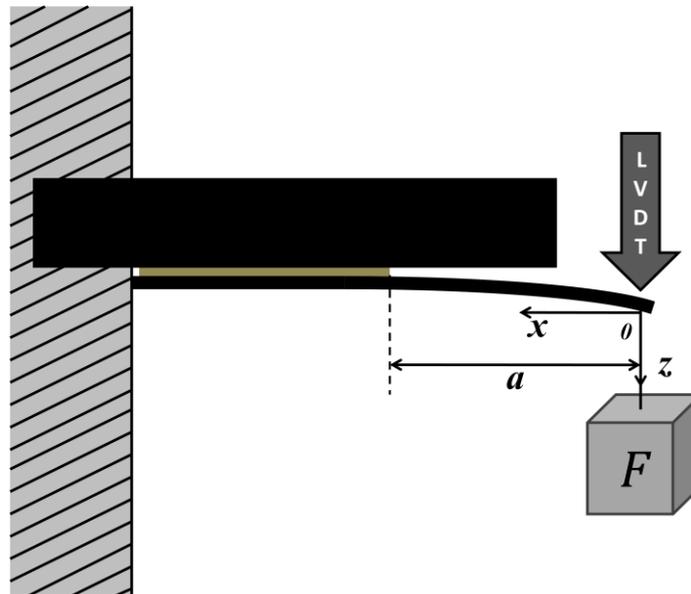


Figure II.11. Principe de l'essai SCB

Les expériences sont généralement démarrées en appliquant une charge (typiquement 500 g à 6 kg (5-60 N)) de 10 à 25 mm de la partie collée. Le déplacement de la charge mesuré par LVDT est enregistré dans le temps. Les principaux résultats sont obtenus à température ambiante ( $20^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ ).

### II.1.3.2. Théorie des poutres et résultats

L'application d'une force  $F$  sur la poutre à l'origine,  $x = 0$ , crée un moment,  $M = Fx$ , en position  $x$ . Ceci est vrai jusqu'à une limite  $x = a(t)$ , dépendante du temps,  $t$ , déterminée par la position de fissure après que celle-ci ait démarré.



Figure II.12. Représentation schématique de l'essai à simple levier (SCB)

L'équation de Bernouilli, reliant le moment appliqué,  $M$ , à la courbure locale,  $R^{-1}$ , de la poutre :

$$M = EI/R \approx EIz'' \quad \text{Équation II.11}$$

avec  $E$ , le module de Young du substrat flexible,  $I = bh^3/12$ , le moment d'inertie,  $R$ , le rayon de courbure et  $z''$  la dérivée seconde du déplacement perpendiculaire au substrat support, peut être résolue avec les conditions  $z(a) = z'(a) = 0$ . Cette équation permet de calculer le déplacement  $z$  en fonction de la position  $x$  sur la poutre, sous la forme de l'équation :

$$z(x) = \frac{F}{EI} \left[ \frac{x^3}{6} - \frac{a^2x}{2} + \frac{a^3}{3} \right] = \frac{\Delta}{2} \left[ \left( \frac{x}{a} \right)^3 - 3 \left( \frac{x}{a} \right) + 2 \right] \quad \text{Équation II.12}$$

où  $\Delta$  est la flèche, ce qui correspond à la distance normale entre l'extrémité de la poutre flexible et le plan initial.

$$\Delta = z(0) = \frac{Fa^3}{3EI} \quad \text{Équation II.13}$$

Cette équation implique que la partie collée du joint est rigide ou encastree, permettant une bonne approximation de la position de fissure. Des relations précédentes est déduit le taux de restitution d'énergie,  $G$ , lors de la propagation de fissure :

$$G + \frac{1}{b} \frac{\partial U}{\partial a} = 0 \quad \text{Équation II.14}$$

$$G = \frac{6a^2F^2}{Eb^2h^3} \quad \text{Équation II.15}$$

A force constante,  $F$ , le taux de restitution d'énergie,  $G$ , augmente en fonction du carré de la longueur de séparation des poutres,  $a$ , de même que la vitesse de propagation augmente lorsque  $G$  croît. Ainsi, on s'attend à une accélération de la propagation ( $da/dt$  positif, mais aussi  $d^2a/dt^2$ ).

La longueur de fissure,  $a$ , est obtenue à partir de l'Équation II.13 connaissant  $\Delta$  et  $F$ .

$$a = \sqrt[3]{\frac{Eb^2h^3\Delta}{4F}} \quad \text{Équation II.16}$$

Le principal désavantage de cet essai est l'augmentation rapide du taux de restitution d'énergie,  $G$ , avec l'augmentation de la longueur de fissure,  $a$ . Dans ces conditions, le choix des paramètres de charge et paramètres géométriques sont délicats, afin d'éviter une propagation rapide et instable, mais aussi, une propagation trop lente difficilement détectable en un temps raisonnable. Egalement important, le test nécessite que le substrat flexible soit maintenu dans un mode linéaire purement élastique afin que l'analyse soit valide.

La définition de la contrainte limite,  $\sigma_Y$ , du matériau constituant la poutre flexible permet de calculer de façon simple la longueur de fissure maximale,  $a_{max}$ , pour rester dans la zone de

déformation purement élastique.

$$a_{max} = \frac{bh^2\sigma_Y}{6F} \quad \text{Équation II.17}$$

Cette contrainte limite,  $\sigma_Y$ , est rencontrée à la surface de la poutre ( $y = \pm h/2$ ) et au front de fissure ( $x = a$ ), où le moment de flexion est le plus important. On suppose le même seuil d'écoulement en traction et en compression. En utilisant cette relation, on peut déterminer le taux de restitution maximal permis :

$$G_{max} = \frac{h\sigma_Y^2}{6E} = \frac{6a_{max}^2F^2}{Eb^2h^3} \quad \text{Équation II.18}$$

La détermination de la limite inférieure du taux de restitution d'énergie se fait en prenant la valeur correspondant à la vitesse de propagation la plus faible.

Typiquement, l'interprétation des résultats obtenus par ce genre de test se fait par représentation graphique de l'évolution de la longueur de fissure  $a$  en fonction du temps  $t$ . La position de fissure est calculée à partir de  $\Delta$  en utilisant l'Équation II.16. A partir de ces données, on peut ensuite tracer l'évolution de la vitesse de fissuration  $da/dt$  en fonction du temps  $t$ . Finalement, on peut calculer le taux de restitution d'énergie,  $G$ , égal à l'énergie de rupture,  $G_c$ , par application de l'Équation II.15. L'énergie de rupture est alors représentée en fonction de la vitesse de fissuration.

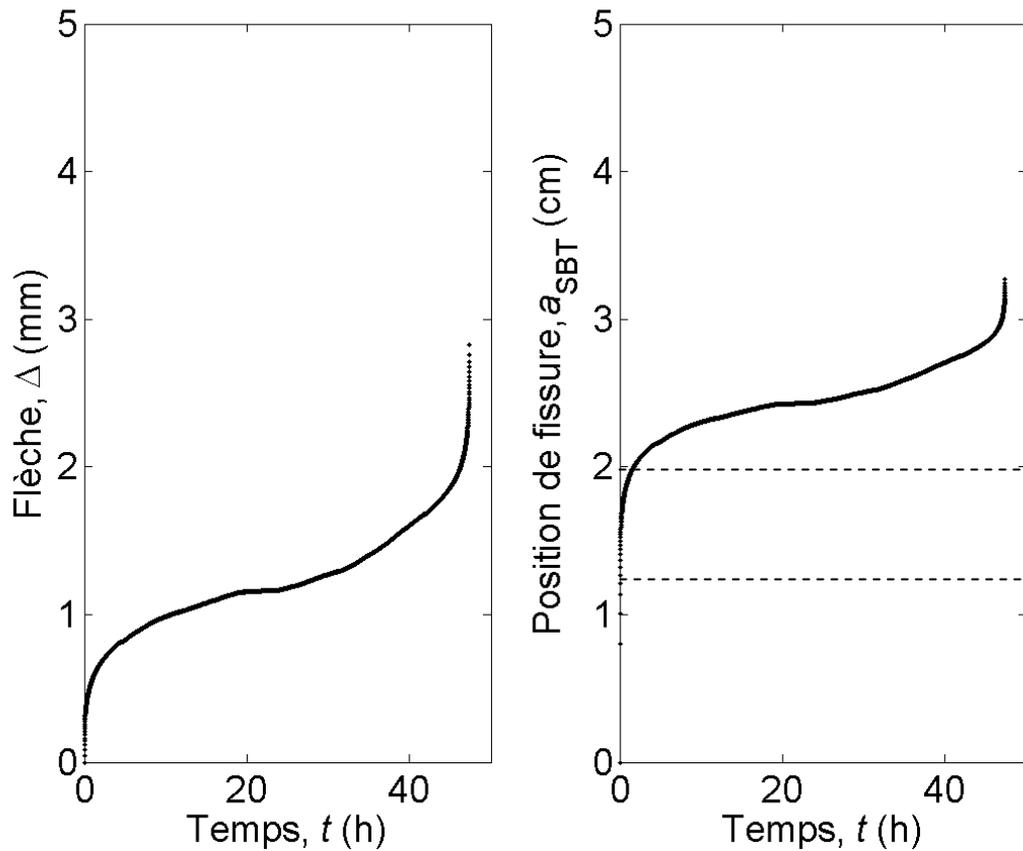


Figure II.13. (à gauche) Evolution de la flèche à l'origine  $\Delta$  en fonction du temps  $t$ , (à droite) évolution de la position de fissure,  $a_{SBT}$ , en fonction du temps  $t$ . Les lignes en pointillé (bas) correspondent à la position de fissure initiale mesurée et (en haut) à la position de fissure mesurée par SBT.

La Figure II.13 représente la flèche  $\Delta$ , et la longueur de fissure  $a$ , calculée à partir de la théorie des simples poutres, en fonction du temps. Dans cet exemple, la force appliquée,  $F$ , est de 28 N, et la longueur de fissure initiale est de 16 mm. La moitié droite de ces courbes est de la forme attendue, avec une longueur de fissure croissante avec le temps, et  $d^2a/dt^2$  est positif jusqu'à rupture. Cependant la partie gauche, correspondant à un temps inférieur à 20 heures ne correspond pas à nos attentes. On peut voir que  $da/dt$  est positif, mais  $d^2a/dt^2$  est négatif, ce qui n'est pas cohérent avec un moment croissant est une accélération de fissure normalement observée.

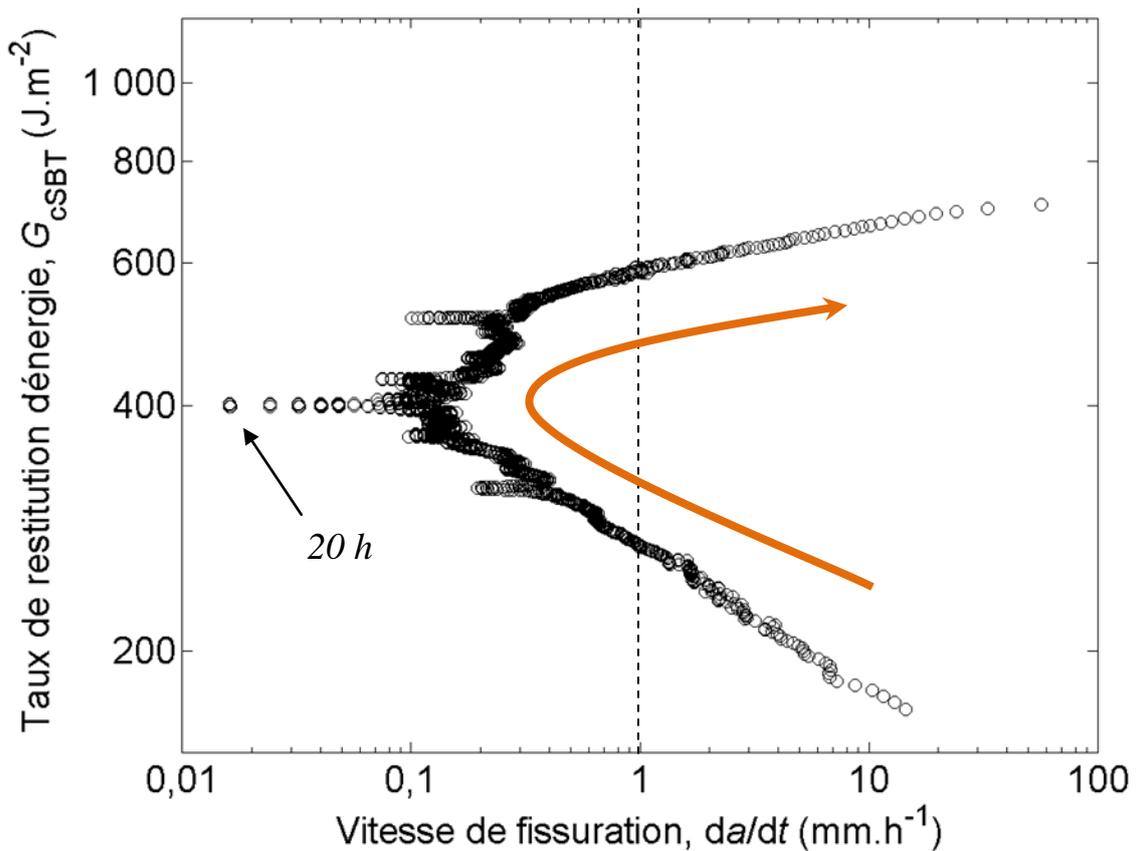


Figure II.14. Taux de restitution d'énergie,  $G_{cSBT}$ , en fonction de la vitesse de propagation de fissure. La ligne discontinue verticale à vitesse de fissuration de  $1 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$  montre bien qu'il existe deux valeurs de  $G$  pour cette vitesse.

La Figure II.14 représente le taux de restitution d'énergie apparent,  $G_{cSBT}$ , (ou énergie de rupture) en fonction de la vitesse de propagation de fissure, pour une force appliquée  $F = 28 \text{ N}$ . Sur la partie supérieure de la courbe,  $G_c$  augmente avec  $da/dt$ , ce à quoi on peut s'attendre pour ce test. Mais sur la partie inférieure, on peut constater une apparente diminution de la vitesse de propagation de fissure avec une augmentation de l'énergie de rupture. Aucune raison ne permet de justifier ce comportement vis-à-vis des propriétés de l'adhésif ou d'autres phénomènes tels que le stik-slip (Maugis & Barquins, 1988). Pour l'essentiel de la gamme, il existe deux valeurs d'énergie de rupture pour une seule vitesse de propagation.

## II.2. Fissuration « statique »

### II.2.1. Principe

Dans les essais à simple levier, jusqu'à présent, nous avons considéré que seule la partie libre de la poutre est flexible, la partie collée reste intacte et est assimilée à un système dit « encastré », infiniment rigide, de telle sorte qu'elle puisse être considérée comme indéformable. Ceci est applicable dans de nombreux cas, mais pas dans tous. C'est alors que nous introduisons le concept de fondation élastique pour décrire les efforts appliqués normalement au plan du joint d'adhésif sous l'effet d'un moment de flexion (Figure II.15). L'idée originale est proposée par Winkler (Winkler, 1867) dans le cadre d'une étude sur les ballastes dans les voies de chemins de fer. Ce concept a ensuite été utilisé dans le cas des joints collés (Gillis & Gilman, 1964 ; Kanninen, 1973 ; Kendall, 1973 ; Williams, 1993 ; Kendall, 2001 ; Sargent, 2005 ; Cotterell et al., 2006 ; Budzik et al., 2010). Nous présentons ici les bases pour l'application aux essais de simple levier.

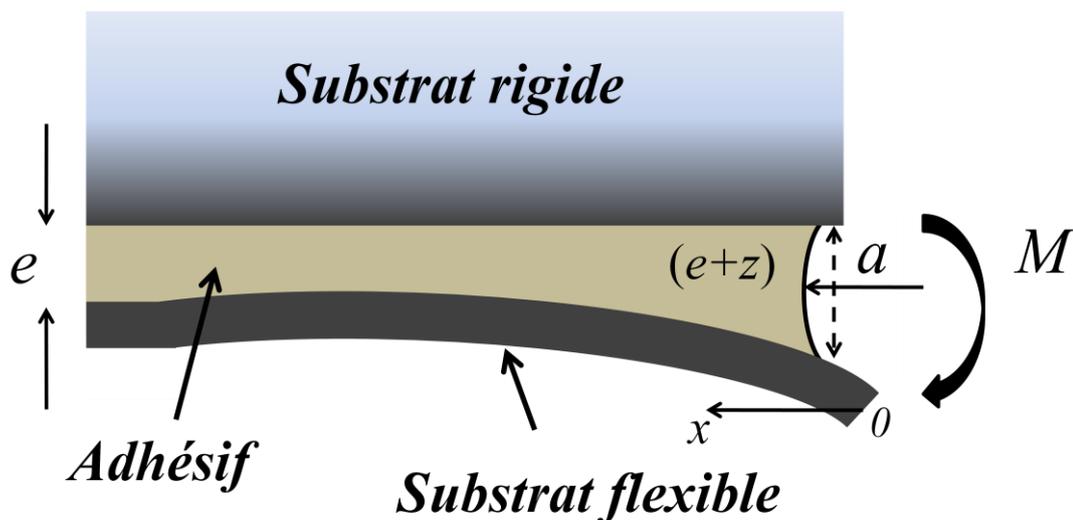


Figure II.15. Représentation schématique de l'extrémité de l'adhésif dans le modèle de fondation élastique, montrant la déformation de l'adhésif perpendiculairement au substrat support.

La charge par unité de longueur au joint adhésif intact, perpendiculairement à son plan est donnée par  $q(x) = -kz(x)$ , où  $k$  est la raideur exprimée en  $\text{N.m}^{-2}$  et  $z(x)$  est le déplacement de la poutre flexible. Nous supposons un comportement purement élastique. L'application de la théorie des poutres à l'équilibre des forces et moments de flexion donne

une équation différentielle d'ordre 4 respectivement dans la zone liée, puis dans la zone libre :

$$\frac{d^4 z}{dx^4} + \frac{kz}{EI} = 0, \quad a < x < \infty \quad \text{Équation II.19}$$

$$\frac{d^4 z}{dx^4} = 0, \quad 0 < x < a \quad \text{Équation II.20}$$

$I$  étant le moment d'inertie de la poutre. Les solutions de ces équations sont les suivantes:

$$z(x) = e^{\lambda(a-x)}[A_1 \cos \lambda(a-x) + B_1 \sin \lambda(a-x)], \quad a < x < \infty \quad \text{Équation II.21}$$

$$z(x) = A_2 x^3 + B_2 x^2 + C_2 x + D_2, \quad 0 < x < a \quad \text{Équation II.22}$$

où seulement deux constantes d'intégration sont données pour la solution de l'Équation II.19. Kanninen était le premier à obtenir les Équations II.21 et II.22 (Kanninen, 1973). La constante,  $\lambda$ , est donnée par:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt[4]{\frac{k}{EI}} \quad \text{Équation II.23}$$

Si l'adhésif subissait un effort plan, la raideur  $k$  sera donnée par  $k = E_a b / e$ , où  $E_a$  est le module de Young et  $e$  est l'épaisseur du joint de colle. Cependant, l'adhésif subit principalement une déformation plane ( $e/b \ll 1$ ), l'estimation de la raideur est alors donnée par:

$$k = \frac{(1 - \nu_A)}{(1 - 2\nu_A)(1 + \nu_A)} \cdot \frac{E_a b}{e} = \frac{m E_a b}{e} \quad \text{Équation II.24}$$

où  $\nu_A$  est le coefficient de Poisson de l'adhésif.

Les constantes  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $A_2$ ,  $B_2$ ,  $C_2$ , et  $D_2$  sont obtenues sous les conditions limites de géométrie et continuité des fonctions et dérivées d'ordre 3, donnant les expressions suivantes:

$$z(x) = 3\Delta e^{\lambda(a-x)} \left[ \frac{(1 + \nu_A) \cdot \cos \lambda(a-x) + \lambda a \sin \lambda(a-x)}{2\lambda^3 a^3 + 6\lambda^2 a^2 + 6\lambda a + 3} \right], \quad a < x < \infty \quad \text{Équation II.25}$$

$$z(x) = \Delta \left[ \frac{\lambda^3 (a-x)^3 (2a+x) + 6\lambda^2 a(a-x) + 3\lambda(2a-x) + 3}{2\lambda^3 a^3 + 6\lambda^2 a^2 + 6\lambda a + 3} \right], \quad 0 < x < a \quad \text{Équation II.26}$$

La forme de la poutre libre (zone libre) n'est pas affectée. La poutre subit un léger déplacement et une légère rotation. Lorsque  $\lambda$  tend vers l'infini, l'Équation II.26 devient :

$$z(x) = \frac{F}{EI} \left[ \frac{x^3}{6} - \frac{a^2 x}{2} + \frac{a^3}{3} \right] = \frac{\Delta}{2} \left[ \left( \frac{x}{a} \right)^3 - 3 \left( \frac{x}{a} \right) + 2 \right] \quad \text{Équation II.27}$$

Il est important de noter que la valeur de  $a$ , que l'on notera  $a_W$ , avec  $W$  pour Winkler, est appropriée pour les calculs de fondation élastique mais ne l'est pas pour le modèle SBT. L'estimation de  $a_W$  se fait à partir de  $a_{SBT}$ , ces deux valeurs étant identiques lorsque  $E_a = \infty$  ( $\lambda = \infty$ ).  $a_{SBT}$  est toujours plus grand que  $a_W$ . La théorie des poutres surestime la longueur de fissure. Il peut être démontré à partir des équations précédentes (Budzik et al., 2010) que :

$$F = EI \frac{d^3 z}{dx^3} = \frac{6EI\Delta}{a_W^3} \cdot \frac{\lambda^3 a_W^3}{(2\lambda^3 a_W^3 + 6\lambda^2 a_W^2 + 6\lambda a_W + 3)}, \quad 0 < x < a_W \quad \text{Équation II.28}$$

La surestimation de la longueur de fissure par la théorie des simples poutres est donnée par :

$$\zeta = \frac{a_W}{a_{SBT}} = \sqrt[3]{\frac{\lambda^3 a_W^3}{(2\lambda^3 a_W^3 + 6\lambda^2 a_W^2 + 6\lambda a_W + 3)}} \quad \text{Équation II.29}$$

Les légers déplacements et rotations de la section libre de la poutre que l'on trouve dans le modèle de fondation élastique sont, comparé au modèle SBT, plus proche de la réalité. Le sens du déplacement et de la rotation sont telles que le déplacement de la charge  $F$  se trouve plus important comparé aux prédictions données par SBT pour une longueur de fissure réelle.

Si l'on examine maintenant la partie gauche du graphique (Figure II.13), en supposant qu'il n'y a aucune propagation de fissure, on considère maintenant, qu'il y a une déformation du joint de colle avec le temps, particulièrement à l'extrémité du joint qui deviendra le front

de fissure. En l'absence de fissuration réelle ( $da_W/dt = 0$ ), l'effort dans l'adhésif, dû au moment de flexion local, est équivalent à une diminution du module de l'adhésif,  $E_A$ . Ceci donne lieu à un mouvement de la charge appliquée mesuré par capteur de déplacement, donnant une impression de fissuration lorsque l'on applique le modèle SBT ( $da_{SBT}/dt > 0$ , Équation II.29 dans laquelle  $a$  reste constant, mais  $\lambda$  diminue). En fait, nous avons un effet de fluage, ou de relaxation, du joint de colle, en admettant que les substrats restent dans leur limite élastique. Le comportement observé est comparable à du fluage dans lequel la vitesse de déformation diminue. C'est sur ces bases que nous allons analyser la propagation apparente ou pseudo-propagation de fissure.

### II.2.2. Pseudo-propagation et propagation de fissure

Si l'on définit  $c = \lambda a_W$ , l'Équation II.29 devient:

$$\left[ 2 - \left( \frac{a_{SBT}}{a_W} \right)^3 \right] c^3 + 6c^2 + 6c + 3 = 0 \quad \text{Équation II.30}$$

Dans le cas présent,  $a_W = a_0 = 16 \text{ mm}$ , correspondant à la position de fissure initiale réelle mesurée avant propagation. Selon notre hypothèse,  $a_W$  reste constant, et  $a_{SBT}$  évolue dans le temps à cause de la déformation de l'adhésif et non de la propagation de la fissure. L'Équation II.30 est résolue numériquement en utilisant les valeurs de  $a_{SBT}(t)$ . La Figure II.16 montre le comportement de la constante  $\lambda$  en fonction du temps dans une échelle logarithmique. L'analyse par régression linéaire montre un comportement correspondant à l'équation suivante :

$$\lambda(t) \approx 0,31 \cdot t^{-0,17} \quad \text{Équation II.31}$$

où l'Équation II.31 est valable jusqu'à 20 heures, temps auquel  $dG/dv$  devient positif correspondant au début de la propagation de la fissure.

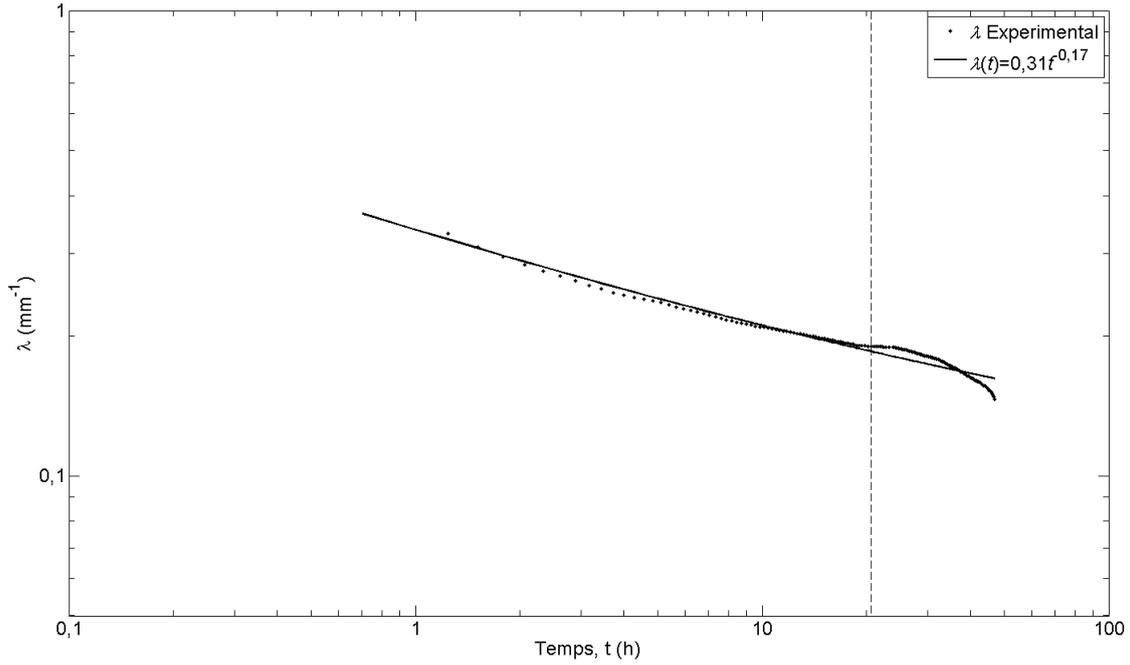


Figure II.16. Nombre d'onde,  $\lambda$ , en fonction du temps  $t$ , pendant la pré-fissuration. Pour une charge de 28 N.

Il est clair que  $\lambda$ , et donc le module de l'adhésif diminuent avec le temps, ce qui est cohérent avec du fluage ou de la relaxation. A partir de l'Équation II.29, il est possible d'évaluer la vitesse de fissuration apparente par différentiation:

$$\frac{da_{SBT}}{dt} = -\frac{a_0}{\zeta^2} \cdot \frac{d\zeta}{dt} = \frac{\zeta^2 a_0^2 (3 + 4c + 2c^2)}{2c^4} \cdot \frac{d\lambda}{dt} \quad \text{Équation II.32}$$

$d\lambda/dt$  étant obtenu graphiquement à partir de l'Équation II.31. Il est possible de reproduire la section dans la Figure II.14 dans laquelle  $dG/dv$  est négatif, sans oublier que l'énergie de fracture,  $G_{cSBT}$ , est donnée par l'Équation II.15 à partir de  $a_{SBT}$ . La droite représentée sur la Figure II.14 correspond à cette reproduction.

Si l'on prend la valeur de  $\lambda$  sur la Figure II.16, à partir des Équations II.23 et II.28, et du fait des contraintes locales exercées à l'extrémité de l'adhésif, données par  $\sigma(a_W) = mE_A z(a_W)/e$  on trouve :

$$\sigma(a_W) = \frac{3\Delta(\lambda a_W + 1)E_A}{e(2\lambda^3 a_W^3 + 6\lambda^2 a_W^2 + 6\lambda a_W + 3)} \approx \frac{2Fa_W}{b} \sqrt{\frac{3mE_A}{Eeh^3}} \quad \text{Équation II.33}$$

où la seconde approximation est valable si  $\lambda a_W \gg 1$ , ce qui est le cas pour nos résultats. Dans le cas où  $F = 28 \text{ N}$ , avec  $a_W = a_0 = 16 \text{ mm}$  et avec une valeur de module pour la résine époxy,  $E_A = 1 \text{ GPa}$  (les tests de traction sur éprouvettes haltères constituées d'adhésif massif suggèrent  $E_A = 0,6, 1$  et  $1,5 \text{ GPa}$ , respectivement pour des vitesses de tractions de  $4 \cdot 10^{-3}$ ,  $4 \cdot 10^{-2}$  et  $4 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ ). L'Équation II.33 donne une contrainte en traction de  $75 \text{ MPa}$  ( $66 \text{ MPa}$  pour  $\nu_A = 0,3$  et  $83 \text{ MPa}$  pour  $\nu_A = 0,4$ ). Dans le cas où  $F = 60 \text{ N}$ , on obtient une valeur allant de  $70 \text{ MPa}$  à  $79 \text{ MPa}$  en fonction de la valeur de  $\nu_A$ . Ceci correspond à une déformation de  $7,5 \%$ , qui est bien au-dessus des valeurs attendues à la limite élastique pour une résine époxy. Il est donc raisonnable de supposer qu'un comportement inélastique ou de fluage se produit juste après application d'une charge. Ceci permet d'expliquer une longueur de fissure apparente importante lorsque l'on utilise le modèle SBT, impliquant un faible module,  $E_A$ , de l'ordre de  $43 \text{ MPa}$ .

Il est difficile d'appliquer à la fois la charge sans introduire de choc dans le système et d'estimer la vitesse de charge. Il est nécessaire de considérer les équations développées comme des approximations proches du front de fissure, puisque le système n'obéit pas à une loi élastique linéaire. L'estimation de  $E_A$  peut changer radicalement puisque  $a_{SBT} \rightarrow a_W$  et  $E_A \rightarrow \infty$ .

Sous ses conditions de « pseudo-fissuration », le concept d'énergie de rupture prend un tout autre sens. Si l'on considère maintenant l'application de cette théorie pour un système linéaire élastique pendant fissuration, l'énergie emmagasinée étant égale à  $F\Delta/2$  et en utilisant l'Équation II.34, il est alors possible de calculer le taux de restitution d'énergie  $G_W$ .

$$G_W = -\frac{1}{b} \cdot \frac{d}{da_W} \left[ \frac{F\Delta}{2} \right] = \frac{18\lambda^4 \Delta^2 EI (\lambda a_W + 1)^2}{b(2\lambda^3 a_W^3 + 6\lambda^2 a_W^2 + 6\lambda a_W + 3)^2} \quad \text{Équation II.34}$$

Après simplification,

$$G_W = \frac{6a_W^2 F^2}{Eb^2 h^3} \left[ 1 + \frac{1}{\lambda a_W} \right]^2 \quad \text{Équation II.35}$$

L'Équation II.35 correspond à l'Équation II.15, mais avec un facteur de correction  $[1 + 1/(\lambda a_W)]^2$ , la valeur  $a_W = a_0$  ne s'appliquant que pour le cas de pseudo-fissuration. Nous obtenons ainsi le rapport des énergies de rupture entre les deux théories :

$$\eta = \frac{G_W}{G_{SBT}} = \left[ 1 + \frac{1}{\lambda a_W} \right]^2 > 1 \quad \text{Équation II.36}$$

L'Équation II.35 est utilisée pour obtenir l'énergie de rupture pour le modèle des fondations élastiques en utilisant les données de la Figure II.13. L'évolution de  $G_W$  avec la vitesse de rupture dans un mode de rupture réelle est présentée Figure II.14.

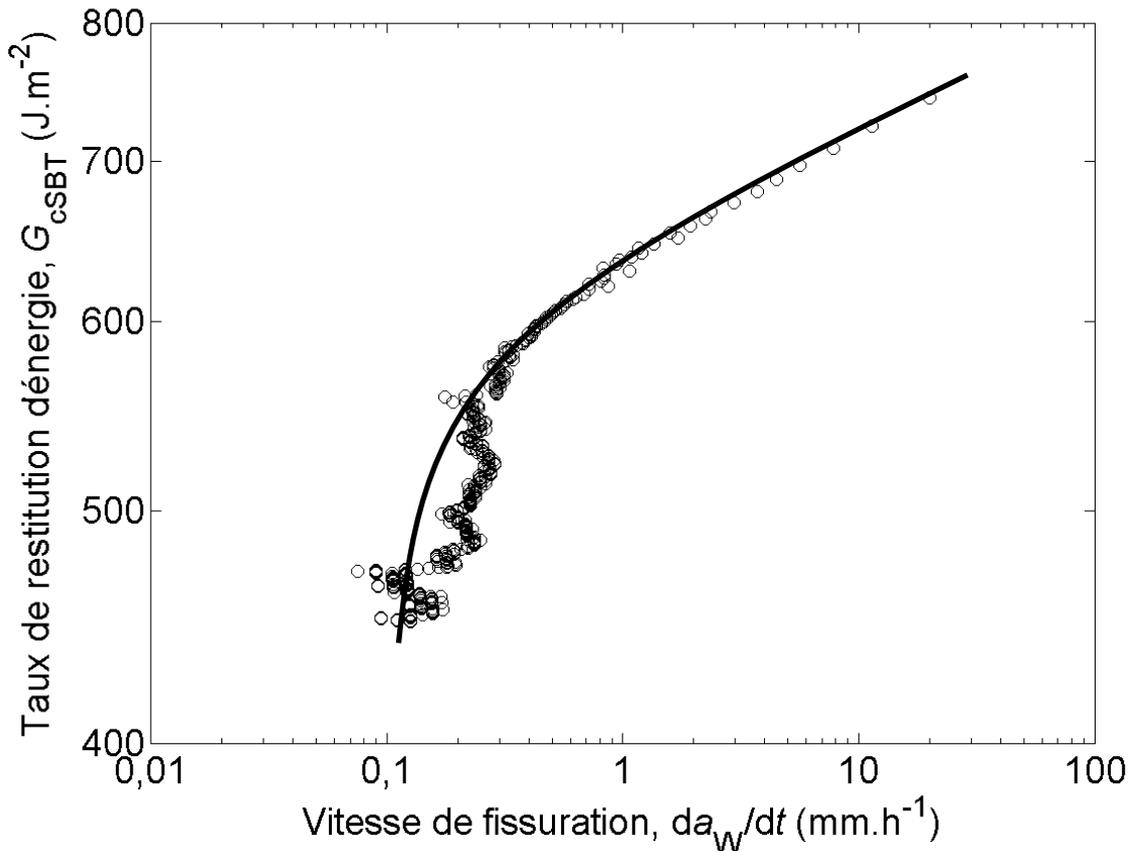


Figure II.17. Taux de restitution d'énergie,  $G_{cW}$ , en fonction de la vitesse de propagation de fissure,  $da_W/dt$ , calculés par application de la théorie de la fondation élastique.

Avec le modèle de fondation élastique, pour des valeurs de longueur de fissure corrigées, l'énergie obtenue est plus importante. Bien que l'on utilise les valeurs expérimentales avec le modèle SBT, il s'opère quelques réajustements sur l'énergie de rupture calculée (Budzik et al., 2010). En pratique, avec des systèmes relativement rigides ( $\lambda$  grand) et des longueurs de fissures importantes, la correction reste faible.

### II.2.3. Le modèle de Dugdale pour la rupture statique

Avant que la rupture ne démarre, bien que nous devions estimer le taux de restitution d'énergie de déformation,  $G$ , pour les matériaux et géométries du test, nous ne pouvons pas l'associer avec l'énergie de rupture,  $G_c$ , puisque la rupture n'a pas démarré. Nous adoptons, maintenant, une approche locale sur le modèle de Dugdale afin d'expliquer le comportement de préfissuration. Cette approche se résume à un phénomène de « fluage-fissuration », il s'agit d'une phase intermédiaire entre fluage et propagation de fissure juste avant la vraie fissuration qui a lieu au front de fissure (Barenblatt, 1962 ; Knauss, 1972 ; Chudnovsky & Moet, 1986 ; Schapery, 1965 ; Schapery, 1975 ; Flavio, 2010 ; Hoff, 1954 ; Bradley et al., 1998).

A partir des Équations II.25 et II.28, nous avons :

$$z(a_w) = \frac{(1 + \lambda a_w)}{\lambda^3} \cdot \frac{F}{2EI} = \frac{(1 + \lambda(t) a_0)}{\lambda(t)^3} \cdot \frac{F}{2EI} \quad \text{Équation II.37}$$

Le troisième terme employé dans l'Équation II.37 sert à souligner que le déplacement le long de  $z$  est fonction du temps,  $t$ , puisque  $\lambda = \lambda(t)$ , mais la longueur de fissure  $a_0$  est constante. En se basant sur le modèle de Dugdale pour les matériaux visqueux, nous pourrions estimer l'énergie de rupture à partir du déplacement au front de fissure dans la direction de la charge appliquée. Dugdale a introduit l'expression  $\sigma_r \cdot \delta$ , où  $\sigma_r$  est la limite d'élasticité et  $\delta$  est le déplacement à l'ouverture de fissure, connu sous le terme « Crack Opening Displacement » (COD) (Anderson 2005; Saxena A 1998). Notre cas est un peu plus complexe, mais nous considérons que  $E_A = E_A(t)$ , et que sa diminution correspond au fluage. Nous pouvons alors considérer l'énergie de rupture comme le travail local nécessaire pour déformer le polymère jusqu'à fissuration :

$$G_c = \int_{z_0}^{z_f} \frac{z(a_W)}{e} \cdot mE_A dz \quad \text{Équation II.38}$$

où  $z_f$  et  $z_0$  sont les valeurs de déplacement de l'adhésif respectivement au début de la rupture et au moment de la charge.  $z$  et  $E_A$  dans l'Équation II.38 sont dépendant du temps. A partir des Équations II.24, II.25 et II.37, l'Équation II.38 devient :

$$\begin{aligned} G_c &= -\frac{F^2}{Eib} \int_{\lambda_0}^{\lambda_f} \left[ \frac{3}{\lambda^3(t)} + \frac{5a_0}{\lambda^2(t)} + \frac{2a_0^2}{\lambda(t)} \right] \cdot d\lambda \\ &= \frac{F^2}{Eib} \left\{ 3 \left[ \frac{1}{\lambda_f^2} - \frac{1}{\lambda_0^2} \right] + 5a_0 \left[ \frac{1}{\lambda_f} - \frac{1}{\lambda_0} \right] + 2a_0^2 \ln \left[ \frac{\lambda_0}{\lambda_f} \right] \right\} \end{aligned} \quad \text{Équation II.39}$$

En utilisant les définitions  $c_0 = \lambda_0 a_0$  et  $c_f = \lambda_f a_0$ , respectivement pour le chargement et l'état juste avant la propagation de fissure, avec  $I = bh^3/12$ , l'Équation II.39 peut s'écrire :

$$G_c = \frac{6a_0^2 F^2}{Eb^2 h^3} \left\{ 3 \left[ \frac{c_0^2 - c_f^2}{c_0^2 c_f^2} \right] + 10 \left[ \frac{c_0 - c_f}{c_0 c_f} \right] + a \ln \left[ \frac{c_0}{c_f} \right] \right\} \quad \text{Équation II.40}$$

ce qui permet une comparaison directe avec l'Équation II.15. Le terme en accolade dans l'Équation II.40 est équivalent à un facteur multiplicateur dans l'Équation II.15. L'expression II.40 représente l'énergie de rupture au début de la fissuration. Avant que la fissure ne se propage, l'absorption d'énergie se fait principalement par déformation plastique ou viscoélastique de l'adhésif. Une fois que la fissure propage, il y a aussi absorption d'énergie par de tels processus de déformation, mais le phénomène va être différent à cause de la séparation des substrats. Il est important d'estimer une valeur de  $G_c$  à partir de l'Équation II.40, que nous nommerons  $G_{cINIT}$  pour énergie d'initiation de rupture.

Dans le cas de  $\lambda_0$ , l'Équation II.23 est exprimée par :

$$\lambda_0 = \sqrt[4]{\frac{3mE_A}{Eeh^3}} \quad \text{Équation II.41}$$

Malgré la dépendance de  $E_A$  par rapport à la vitesse de sollicitation, nous estimons le module de l'adhésif égal à  $1GPa$ . L'épaisseur de l'adhésif est estimée à  $0,1\text{ mm}$ . A partir de ces paramètres nous obtenons  $\lambda_0 = 680\text{ m}^{-1}$ . L'estimation de  $\lambda_f$  à partir de la Figure II.16 nous donne des valeurs de  $\lambda_f = 190\text{ m}^{-1}$ , pour une longueur de fissure initiale de  $16\text{ mm}$  et une force  $F = 28\text{ N}$ . Nous obtenons finalement  $G_{cINIT} = 1100\text{ J.m}^{-2}$  (Tableau II.6). Il subsiste quelques doutes à propos de la valeur de  $\lambda_0$ , puisque la déformation initiale est élastique et des déformations irréversibles peuvent intervenir.  $G_{cINIT}$  est important comparé aux valeurs dynamiques de  $G_c$  trouvées sur la Figure II.17. Il semble que l'initiation de la fissure nécessite une énergie plus importante que pour la propagation. Ceci semble prévisible, du fait que l'initiation d'une fissure fait intervenir un phénomène de germination de contraintes. Ceci est peut être comparable à la distinction faite entre coefficient de frottement statique et dynamique. Ce besoin d'énergie pour l'initiation est en accord avec les expériences de Griffith (1921) sur des tubes de verre.

Ce comportement de l'adhésif en traction au cours du temps à proximité du front de fissure ne doit pas se restreindre à la pré-fissuration, mais continue, à un degré inférieur, au cours de la fissuration. Une description plus complète de la dépendance au temps de  $z$  à une position  $x$  est donnée par :

$$\frac{dz(x,t)}{dt} = \frac{\partial z}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt} + \frac{\partial z}{\partial a} \frac{da}{dt} \quad \text{Équation II.42}$$

Cependant dans le régime de pré-fissuration, le terme  $\frac{\partial z}{\partial a} \frac{da}{dt}$  est égal à zéro. Ce processus étant concomitant avec la rupture, son importance est difficile à vérifier.

#### II.2.4. Contrainte de déformation au front de pseudo-fissure

N'étant pas certain de l'épaisseur de l'adhésif, il est préférable d'étudier le taux de variation de l'épaisseur,  $\dot{z}(a)$ . Si l'on substitue  $c = \lambda a_W = \lambda a_0$  dans l'Équation II.37, nous obtenons une expression de  $\dot{z}(a)$ , correspondant à l'extension du joint adhésif pour  $a = a_0$  perpendiculairement au plan du substrat support :

$$\frac{dz(a)}{dt} = \dot{z}(a_0, t) = -\frac{6Fa_0^3[3 + 2c(t)]}{Ebh^3c^4(t)} \cdot \frac{dc}{dt} \quad \text{Équation II.43}$$

A l'extrémité de l'adhésif,  $z(a_0)$ , la contrainte de traction locale dans l'adhésif perpendiculaire au substrat support est donnée par :

$$\sigma(a_0, t) = \frac{(1 + \lambda(t)a_0)}{\lambda^3(t)} \cdot \frac{mE_A F}{2E I e} = \frac{2F}{a_0 b} \cdot c(t)[1 + c(t)] \quad \text{Équation II.44}$$

Les évolutions de  $\dot{z}(a_0, t)$  et  $\sigma(a_0, t)$  sont représentées sur la Figure II.18. Le taux d'élongation est relativement élevé à l'application de la charge ( $10 \mu\text{ms}^{-1}$ ) et semble tendre vers une limite au-delà de 20 heures. La contrainte locale durant la période de pré-fissuration décroît de façon exponentielle en conséquence de la relaxation de l'adhésif, ce qui est prévisible si l'on considère la géométrie et les matériaux du système. Il serait donc intéressant de considérer le comportement de la contrainte sous effort constant, ce qui se fait généralement pour des matériaux polymères, mais malheureusement, ce type d'expérience ne se prête pas à ce genre de traitement, puisque la variation simultanée de contrainte et de déformation est une caractéristique intrinsèque de cet essai. Le taux d'élongation et la contrainte locale à proximité de l'extrémité de l'adhésif peuvent être obtenus connaissant l'épaisseur de l'adhésif. Ceci pourrait être utile dans les cas où la présence d'un excès de colle rend difficile l'estimation précise de l'épaisseur de l'adhésif.

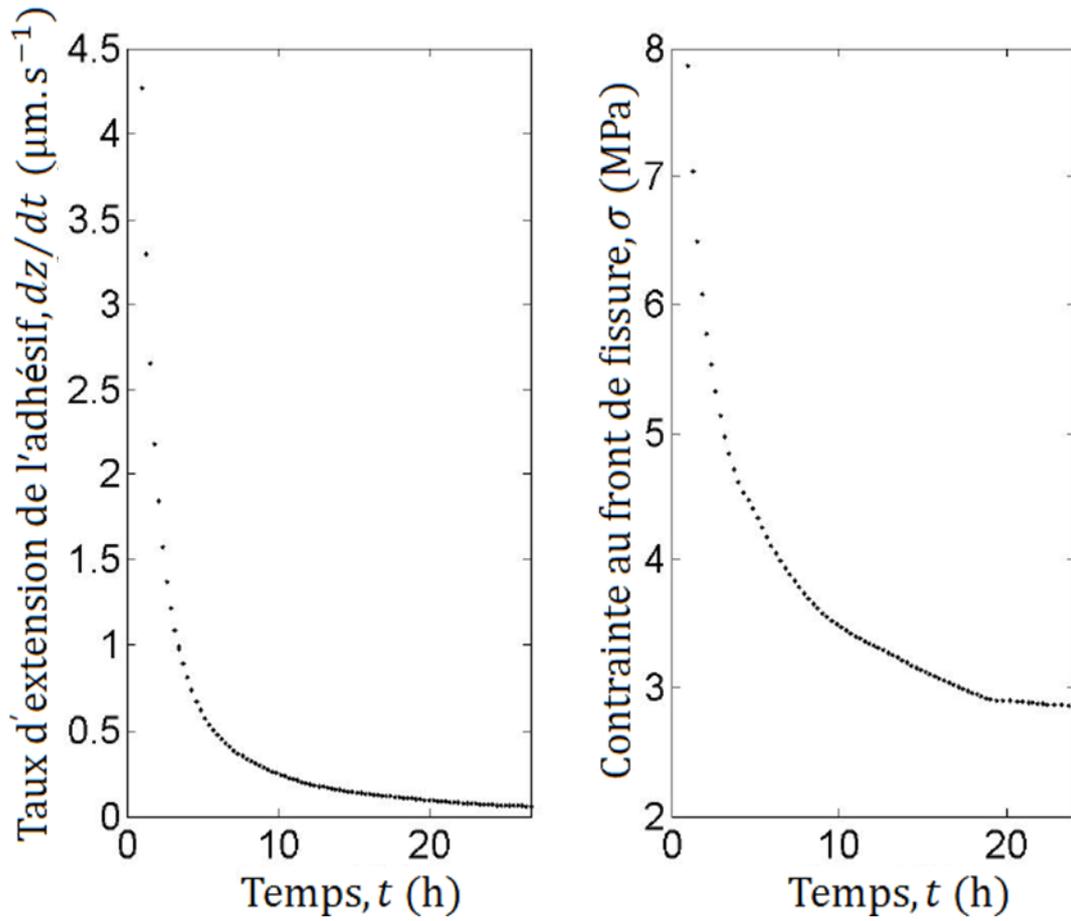


Figure II.18. Vitesse d'élongation (à gauche)  $dz/dt$ , et contrainte (à droite)  $\sigma(a_0, t)$ , à l'extrémité de la fissure ( $a = a_0$ ) en fonction du temps  $t$  pendant la pré-fissuration.

	$F$ (N)	$a_0$ (mm)	$a_{max}$ (mm)	$t_c$ (h)	$G_{cINIT}$ (J.m <sup>-2</sup> )	$\lambda_f$ (m <sup>-1</sup> )
<b>Traitement P2</b>	28	11	30	20	580	289± 2
	28	16	30	40	1100	190± 3
	46	8	20	2	1200	180± 3
	60	8	15	150	2300	160± 2

Tableau II.6. Tableau de données pour des échantillons avec un substrat flexible de largeur  $b = 5$  mm, d'épaisseur  $h = 1,6$  mm et de longueur  $l = 100$  m, et un film adhésif d'épaisseur  $e = 0,1$  mm. (traitement P2).

### II.3. Effets du traitement de surface sur les résultats de l'essai SCB

Suite aux résultats prometteurs obtenus précédemment, nous avons, par la suite, considéré les effets du traitement de surface sur les résultats de l'essai SCB. Pour cela, cinq traitements de surface sont comparés. Les protocoles des cinq traitements sont présentés en détail dans le paragraphe II.1.2. Le Tableau II.7 rappelle les différents traitements.

Identification	Traitement de surface
n°1	Polissage P80 (grain de 80 $\mu m$ )
n°2	Polissage P80 (grain de 80 $\mu m$ ) +Sablage (corindon blanc BF80 (grain de 200 $\mu m$ ))
n°3	Polissage P80 (grain de 80 $\mu m$ ) +Sablage (corindon blanc BF80 (grain de 200 $\mu m$ )) + Décapage chimique à base de sulphate de fer (P2)
n°4	Polissage P80 (grain de 80 $\mu m$ ) +Sablage (corindon blanc BF80 (grain de 200 $\mu m$ )) + Anodisation phosphorique
n°5	Polissage P80 (grain de 80 $\mu m$ ) +Sablage (corindon blanc BF80 (grain de 200 $\mu m$ )) + Primaire d'adhésion

Tableau II.7. Identification des séries d'échantillon pour les essais d'assemblage Aluminium 2024/Araldite®/ Aluminium 2024.

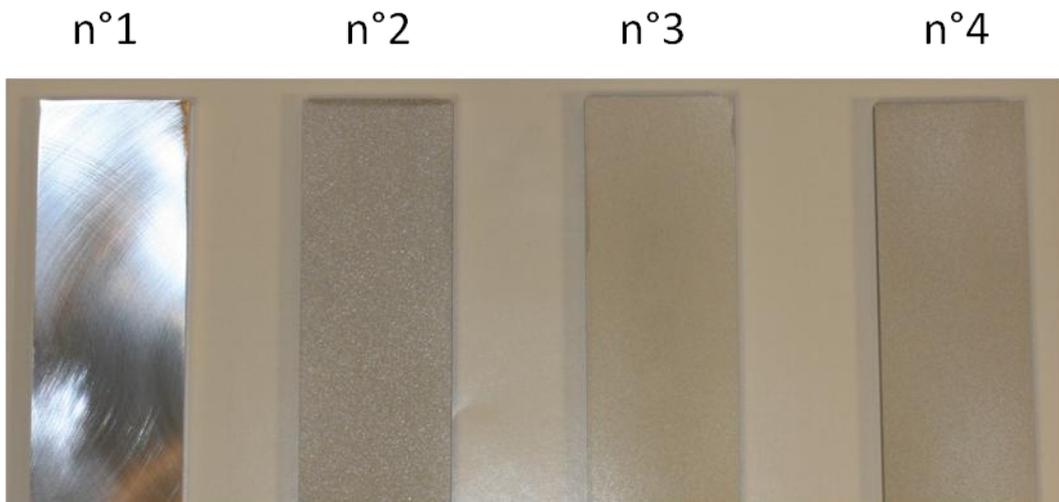


Figure II.19. Substrats après traitement de surface (Tableau II.6). (n°1 : polissage ; n°2 : sablage ; n°3 : traitement P2 ; n°4 : anodisation phosphorique).

La Figure II.19 présente l'aspect des surfaces des substrats rigides traités par polissage (n°1), sablage (n°2), traitement P2 (n°3) et anodisation phosphorique (n°4). Pour chaque traitement de surface les essais à simple levier (SCB) ont été réalisés une première fois avec différentes charges afin de déterminer une gamme de charges appropriée. La charge constante est prise légèrement en dessous de cette charge. Les charges utilisées sont présentées dans le Tableau II.7. La Figure II.20 présente l'évolution de la position de fissure,  $a_w$  en fonction du temps  $t$ . On peut voir que l'anodisation phosphorique (n°4,  $F = 30 N$ ,  $a_0 = 8 mm$ ) et le traitement chimique P2 (n°3,  $F = 28 N$ ,  $a_0 = 8 mm$ ) offrent à l'assemblage une durée de vie nettement supérieure aux autres traitements, respectivement 116 heures et 47 heures avec des profils de rupture principalement cohésifs dans l'adhésif. Le primaire d'adhésion (n°5,  $F = 10 N$ ,  $a_0 = 11 mm$ ) présente une durée de vie de 24 heures avec un faciès de rupture mixte, c'est à dire alternance entre rupture cohésive dans l'adhésif et rupture interfaciale. Pour le polissage (n°1,  $F = 11 N$ ,  $a_0 = 11 mm$ ) et le sablage (n°2,  $F = 11 N$ ,  $a_0 = 8 mm$ ) la rupture est essentiellement adhésive ou interfaciale, pour des durées de vie, respectivement, de 4 heures et 23 heures.

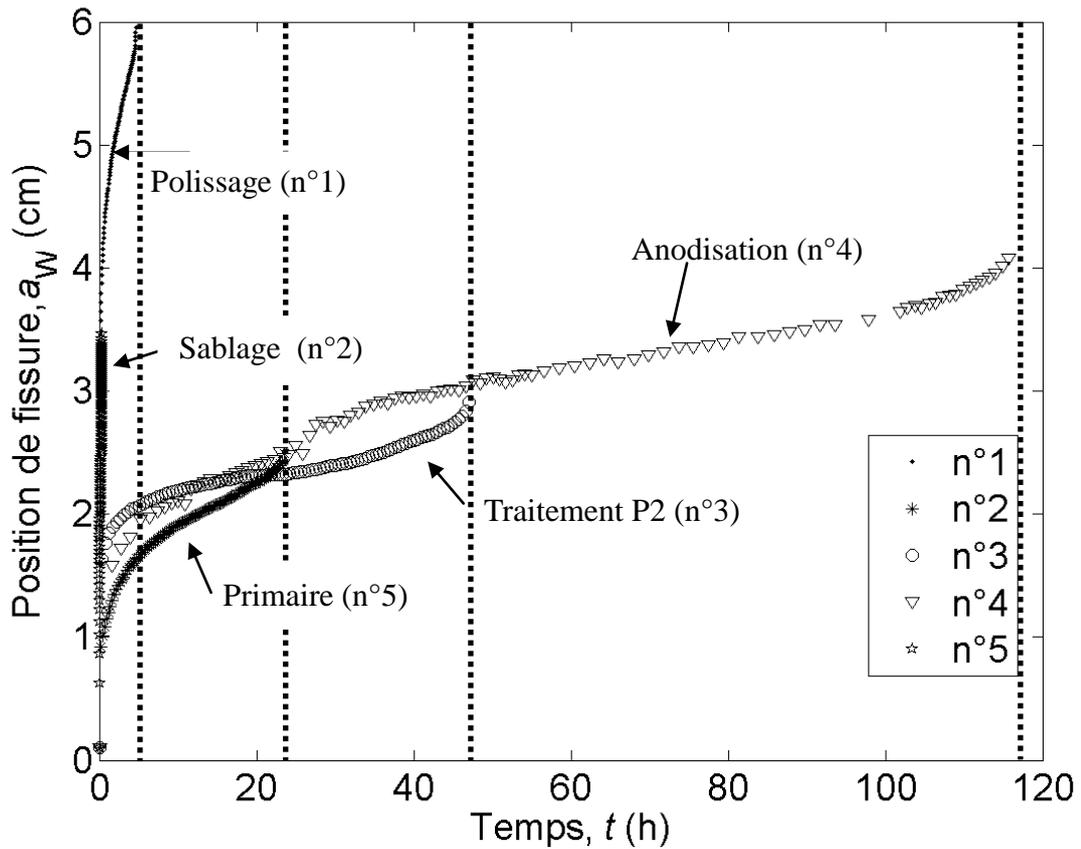


Figure II.20. Evolution de la position de fissure,  $a_W$ , en fonction du temps  $t$ , pour différents traitements de surface. Les lignes en pointillés correspondent au temps de rupture (n°1 : polissage ( $F = 11 \text{ N}$ ,  $a_0 = 11 \text{ mm}$ ); n°2 : sablage ( $F = 11 \text{ N}$ ,  $a_0 = 8 \text{ mm}$ ); n°3 : traitement P2 ( $F = 28 \text{ N}$ ,  $a_0 = 11 \text{ mm}$ ); n°4 : anodisation phosphorique ( $F = 30 \text{ N}$ ,  $a_0 = 8 \text{ mm}$ ); n°5 : primaire d'adhésion ( $F = 10 \text{ N}$ ,  $a_0 = 11 \text{ mm}$ )).

Si l'on regarde ensuite la Figure II.21, représentant l'évolution de l'énergie de rupture,  $G_{cW}$ , en fonction de la vitesse de propagation de fissure  $v = da_W/dt$ , on peut voir que l'énergie dynamique de rupture à la vitesse la plus faible,  $G_{cWmin}$ , semble être plus importante pour l'anodisation. La Figure II.21 permet de comparer les différents traitements de surface. L'ensemble des données est présenté dans le Tableau II.8 dans lequel  $F$  représente la force appliquée au système,  $a_0$  est la position de fissure initiale,  $a_{max}$  provient d'un calcul de la limite de validité du modèle élastique, et  $t_c$  est le temps d'essai. L'anodisation présente de meilleures performances, le traitement P2 peut présenter des performances légèrement inférieures. Les différences d'énergie minimale,  $G_{cWmin}$ , peuvent s'expliquer par des interactions plus favorables avec les surfaces pour les traitements chimiques et électrochimiques.

Il est surprenant de noter que le sablage donne des résultats moins intéressants que le polissage P80 (grain de 80  $\mu\text{m}$ ). La durée de vie (Figure II.20) de 5 heures pour le polissage est largement supérieure aux 30 minutes avec le sablage. Au niveau du taux de restitution d'énergie, la différence est encore plus importante. Pour  $G_{cWmin}$ , nous repérons les valeurs de 90  $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$  pour le sablage contre 400  $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$  pour le polissage (Tableau II.8).

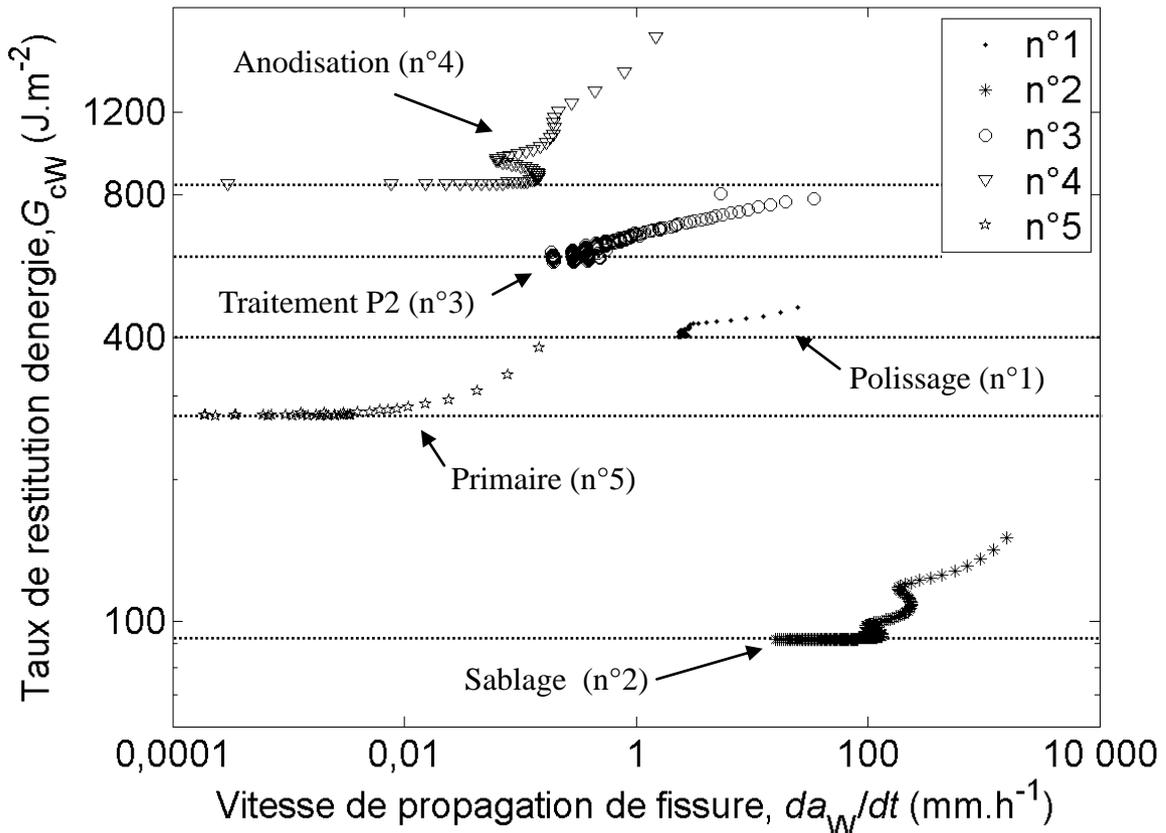


Figure II.21. Evolution du taux de restitution d'énergie,  $G_{cW}$ , en fonction de la vitesse de propagation de fissure  $da_W/dt$  ( $n^{\circ}1$  : polissage ( $F = 11 \text{ N}, a_0 = 11 \text{ mm}$ );  $n^{\circ}2$  : sablage ( $F = 11 \text{ N}, a_0 = 8 \text{ mm}$ );  $n^{\circ}3$  : traitement P2 ( $F = 28 \text{ N}, a_0 = 11 \text{ mm}$ );  $n^{\circ}4$  : anodisation phosphorique ( $F = 30 \text{ N}, a_0 = 8 \text{ mm}$ );  $n^{\circ}5$  : primaire d'adhésion ( $F = 10 \text{ N}, a_0 = 11 \text{ mm}$ )).

Les résultats de la Figure II.21 sont quelque peu surprenants. Que le traitement d'anodisation ( $n^{\circ}4$ ) donne lieu à une adhésion plus importante que pour le traitement au sulfate de fer (P2,  $n^{\circ}3$ ) et le polissage ( $n^{\circ}1$ ) n'est pas remarquable. Par contre, que les traitements avec primaire d'adhésion ( $n^{\circ}5$ ) et le sablage ( $n^{\circ}2$ ) suggèrent une résistance à séparation plus faible est assez étonnant. Les résultats de la Figure II.21 sont typiques de 4

échantillons de chaque traitement, mais l'ordre reste inchangé, concernant le polissage, le primaire et le sablage, même si des différences étaient observables « vers le haut ». Ces résultats, bien que non compris, peuvent être liés à des impuretés persistantes laissées par le traitement. Quant au primaire, aucune hypothèse ne peut être prononcée à ce jour.

	<b>F</b> (N)	<b>a<sub>0</sub></b> (mm)	<b>a<sub>max</sub></b> (mm)	<b>t<sub>c</sub></b> (h)	<b>G<sub>cWmin</sub></b> (J.m <sup>-2</sup> )
<b>n°1</b> <b>Polissage</b>	5	8	182	Pas de rupture	
	11	11	83	37	400
	11	8	83	0,5	550
	15	8	56	Rupture immédiate	
<b>n°2</b> <b>Sablage</b>	5	8	182	Pas de rupture	
	11	8	83	5	90
	11	11	83	8	104
	15	8	56	Rupture immédiate	
<b>n°3</b> <b>Traitement P2</b>	28	11	30	20	580
	28	16	30	40	700
	46	8	20	2	1200
	60	8	15	150	1400
<b>n°4</b> <b>Anodisation phosphorique</b>	20	8	46	Pas de rupture	
	28	8	33	Pas de rupture	
	30	8	30	420	850
	35	8	26	70	1000
<b>n°5</b> <b>Primaire d'adhésion</b>	10	11	91	1460	270
	20	11	46	816	670
	25	11	34	520	500
	30	11	30	2	200

Tableau II.8. Tableau de données pour des échantillons avec un substrat flexible de largeur  $b = 5 \text{ mm}$ , d'épaisseur  $h = 1,6 \text{ mm}$  et de longueur  $l = 100 \text{ m}$ , et un film adhésif d'épaisseur  $e = 0,1 \text{ mm}$ .  $F$  représente la force appliquée au système,  $a_0$  est la position de fissure initiale,  $a_{max}$  provient d'un calcul de la limite de validité du modèle élastique,  $t_c$  est le temps d'essai, et  $G_{cWmin}$  est l'énergie dynamique de rupture à la vitesse la plus faible (n°1 : polissage ; n°2 : sablage ; n°3 : traitement P2 ; n°4 : anodisation phosphorique ; n°5 : primaire d'adhésion).

## II.4. Effet de la charge

Maintenant, nous voulons observer les effets de la sollicitation sur l'essai SCB, donc des essais sont réalisés sur des échantillons avec différentes charges. Nous nous intéressons plus particulièrement au comportement des fondations élastiques.

Nous utilisons un traitement par primaire d'adhésion, les dimensions des échantillons restent les mêmes, une largeur collée,  $b$ , de 5 mm et une épaisseur,  $h$ , de 1,5 mm. La préparation est décrite dans la partie (II.1.2.1). Trois essais sont réalisés en parallèle avec des charges de 10, 20, 25 et 30 N appliquées à une distance  $a_0$  du front de fissure.

La Figure II.22 montre l'évolution de la constante d'onde,  $\lambda$ , en fonction du temps  $t$  dans une échelle logarithmique. Chaque courbe correspond à une charge donnée. Nous avons vu précédemment (§II.3.3) que la constante d'onde,  $\lambda$ , évolue avec le temps selon la fonction empirique suivante:

$$\lambda = pt^{-n} \quad \text{Équation II.45}$$

où  $p$  est une constante et  $n$  correspond à la pente de la courbe avant initiation (Figure II.22). De cette façon nous pouvons relever ses valeurs sur la Figure II.22 par régression linéaire. La Figure II.22 montre que la pente augmente avec l'augmentation de la charge appliquée, ce qui implique que  $n$  augmente avec la charge. Les valeurs sont relevées et présentées dans le Tableau II.9.

Charge, $F$ (N)	Pente, $n$ ( $\times 10^{-3}$ )	Constante $p$
10	81	0,53
20	115	0,57
25	177	0,63
30	351	0,61

Tableau II.9. Tableau de données pour des échantillons avec un substrat flexible de largeur  $b = 5$  mm, d'épaisseur  $h = 1,6$  mm et de longueur  $l = 100$  m, et un film adhésif d'épaisseur  $e = 0,1$  mm et un traitement utilisant un primaire d'adhésion.

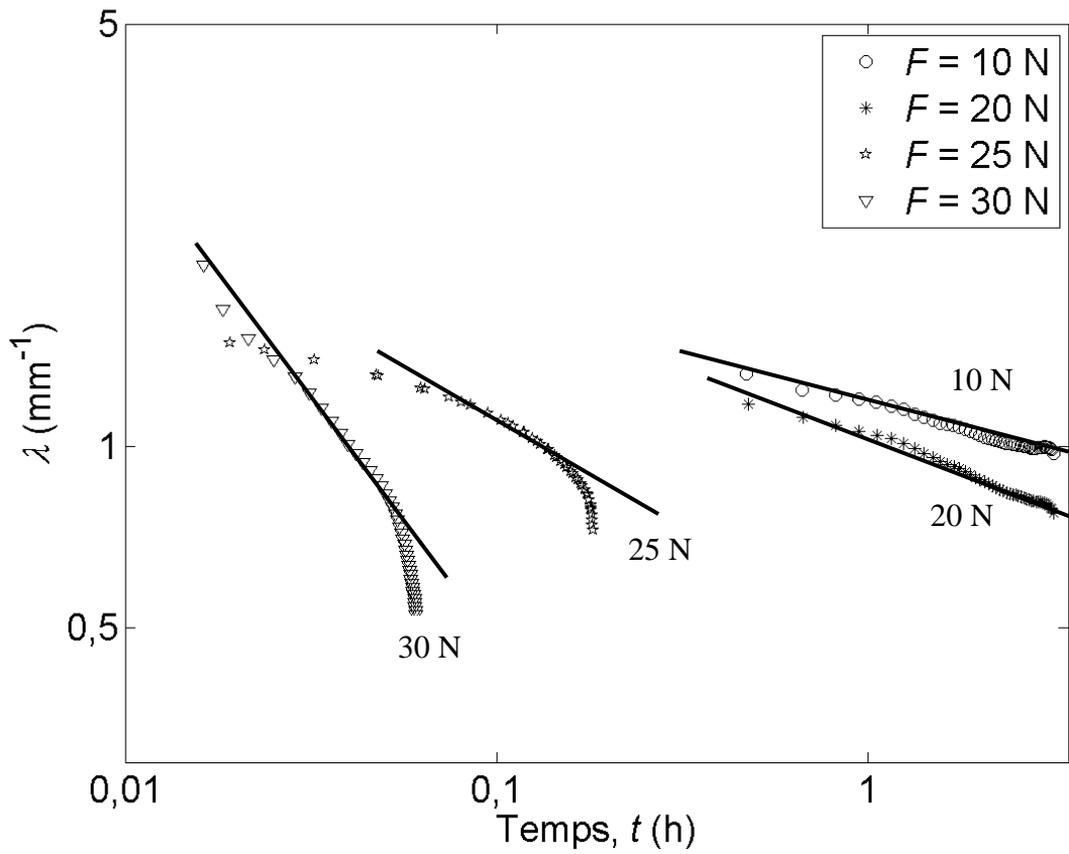


Figure II.22. Nombre d'onde,  $\lambda$ , en fonction du temps  $t$ , pendant la pré-fissuration. Pour différentes charges.

L'évolution de la pente,  $n$ , avant initiation de fissure, en fonction du temps est présentée sur la Figure II.23. L'analyse de l'évolution de  $n$  semble suivre la tendance suivante :

$$n = 6 \cdot 10^{-3} \cdot F^{5,8} + 74 \text{ mm}^{-1} \quad \text{Équation II.46}$$

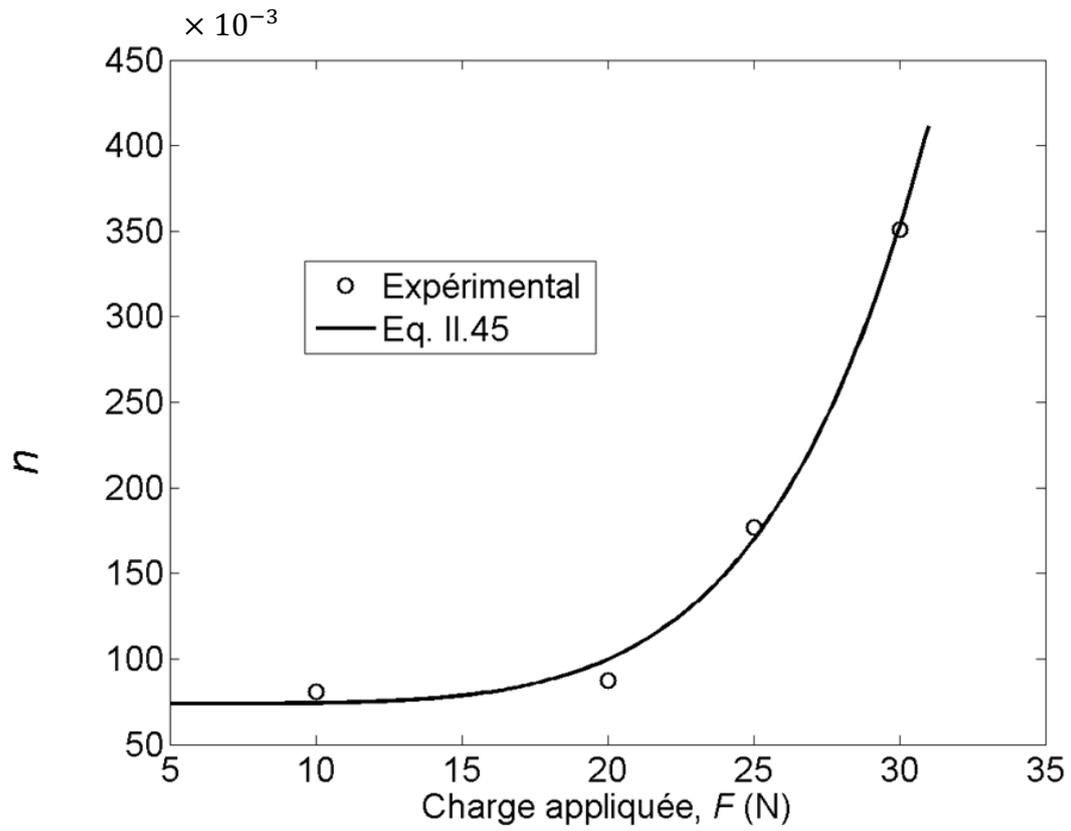


Figure II.23. Evolution de la pente,  $n$ , en fonction du temps  $t$ . Les symboles  $\circ$  représentent les données expérimentales et la courbe correspond à la tendance.

## **II.5. Détection de position de fissure**

Dans le cadre d'une collaboration avec RESCOLL, nous avons décidé d'appliquer l'essai SCB à charge constante à un système adhésif expérimental. Dans le domaine des adhésifs structuraux, de nombreux progrès ont été faits pour permettre des tenues mécaniques de plus en plus performantes. Mais dans une démarche d'éco-conception, il se pose le problème de la démontabilité des structures en fin de vie. Par exemple, dans les filières de démantèlement aéronautique, le développement d'adhésifs démontables permettra de faciliter le désassemblage des matériaux collés. Un additif développé pour être incorporé à un adhésif a été essayé.

Dans notre cas l'additif a été ajouté à l'adhésif époxy lors de la préparation des échantillons. La séparation des substrats se fait par activation thermique de l'additif. L'objectif ici est de détecter la fissure après activation thermique.

### ***II.5.1. Préparation des échantillons***

L'essai mécanique et la configuration des échantillons utilisés sont les mêmes que dans le paragraphe **II.1.1**. Les substrats en aluminium 2024 T3 sont polis au papier abrasif P80 puis subissent un traitement de surface à base de sulfate de fer (traitement P2) décrit dans le paragraphe **II.1.2**. Une partie des substrats est assemblée par un adhésif époxy EC2216 gris (3M Scotch-Weld™ Epoxy Adhesive). Dans une autre série d'échantillons, un additif sous forme de poudre est incorporé à l'adhésif EC2216. Il s'agit d'un agent d'expansion chimique, cet additif est stable à température ambiante, mais chauffé à une température définie il se décompose avec une libération de gaz, essentiellement de l'azote. Les échantillons sont préparés à température ambiante et sont laissés une semaine (temps indiqué par le fournisseur) à température ambiante pour une stabilisation optimale. L'épaisseur du joint de colle est contrôlée à environ 200  $\mu\text{m}$  par des micro-billes de verre, et un morceau de Teflon® de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est placé entre les substrats afin de bien marquer la position de fissure initiale  $a_0 = 11 \text{ mm}$ .

<b>Paramètres des échantillons</b>	
<b>Epaisseur du substrat rigide</b>	$H = 8 \text{ mm}$
<b>Epaisseur du substrat flexible</b>	$h = 1,6 \text{ mm}$
<b>Largeur du substrat rigide</b>	$B = 30 \text{ mm}$
<b>Largeur du substrat flexible</b>	$b = 5 \text{ mm}$
<b>Epaisseur de colle</b>	$e = 0,2 \text{ mm}$
<b>Position de fissure initiale imposée</b>	$a_0 = 11 \text{ mm}$

Tableau II.10. Tableau de données sur les paramètres des échantillons pour essais SCB

### II.5.2. Activation thermique

Nous effectuons une activation thermique d'environ 160°C pendant quelques secondes (entre 10 et 60 secondes), cette température correspondant à l'activation de l'additif. Les traitements thermiques sont appliqués sur échantillons avec et sans additif afin de vérifier les effets du traitement sur l'adhésif seul. Deux méthodes d'activation sont utilisées :

- La première consiste à congeler une extrémité collée de l'échantillon sur une longueur de 3 cm. L'activation thermique se fait sur l'autre extrémité à l'aide d'un décapeur thermique (Figure II.24). Le contrôle de la température se fait à l'aide d'une caméra infrarouge.

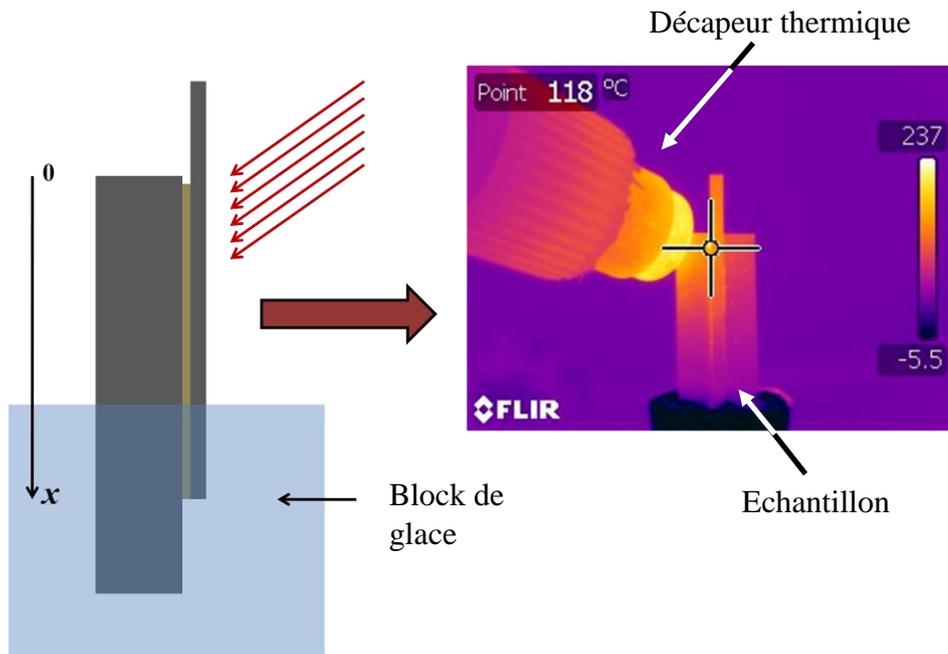


Figure II.24. A gauche, représentation schématique du montage utilisé pour obtenir un gradient de température le long du substrat flexible. A droite : image prise à l'aide d'une caméra infra-rouge au moment de l'activation.

L'analyse des données obtenues par caméra infra-rouge donne une idée de la température le long du substrat flexible.

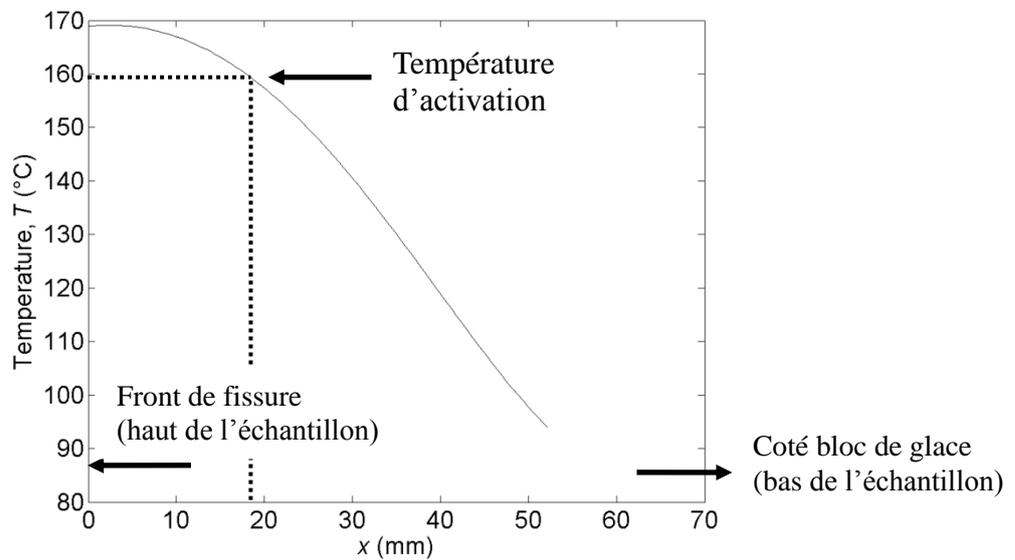
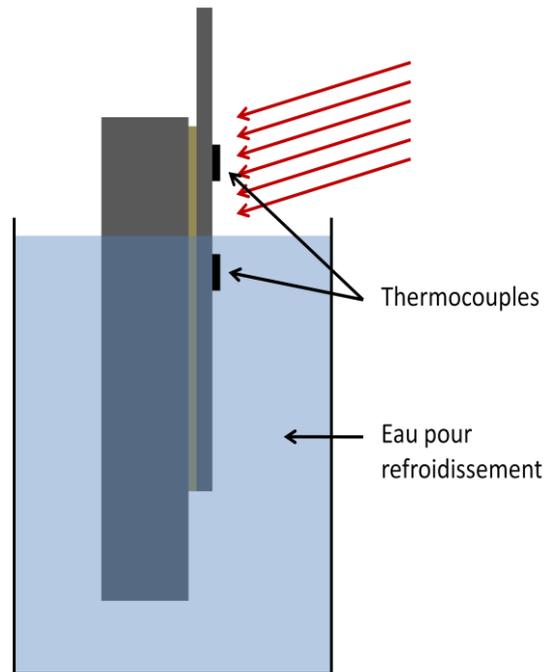


Figure II.25. Distribution de la température le long de la poutre flexible, obtenue par analyse d'image infra-rouge.

- La seconde technique consiste à immerger l'échantillon sur 6 cm dans de l'eau à température ambiante, la partie non immergée est chauffée au décapeur thermique. L'eau permet d'éviter que la température ne dépasse la température d'activation dans la zone immergée. Le contrôle de la température se fait à l'aide de thermocouples placés à la surface du substrat (Figure II.26).



*Figure II.26. Représentation schématique du montage utilisé pour activer l'additif avec contrôle de température par thermocouple.*

L'activation thermique est ainsi réalisée sur différents échantillons, avec ou sans additif. Les différentes séries d'échantillon ainsi que leur préparation sont présentées dans le Tableau II.11. Après activation thermique, les échantillons sont testés par essai SCB avec une charge constante de 10,5 N.

N°	Mode d'activation
n°1	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sans additif,</li> <li>- chauffé côté position de fissure initiale à plus 160°C, avec l'autre extrémité plongée dans la glace</li> <li>- contrôle température par caméra infrarouge (Figure II.24)</li> <li>- force appliquée : <math>F = 10,45 N</math></li> </ul>
n°2	<ul style="list-style-type: none"> <li>- avec additif,</li> <li>- chauffé côté position de fissure initiale à plus 160°C, avec l'autre extrémité plongée dans la glace</li> <li>- contrôle température par caméra infrarouge (Figure II.24)</li> <li>- force appliquée : <math>F = 10,45 N</math></li> </ul>
n°3	<ul style="list-style-type: none"> <li>- sans additif,</li> <li>- chauffé côté position de fissure initiale à plus 160°C, avec l'autre extrémité plongée dans l'eau à environ 2 cm de la position de fissure initiale</li> <li>- contrôle température par thermocouple (Figure II.26)</li> <li>- force appliquée : <math>F = 10,45 N</math></li> </ul>
n°4	<ul style="list-style-type: none"> <li>- avec additif,</li> <li>- chauffé côté position de fissure initiale à plus 160°C, avec l'autre extrémité plongée dans l'eau à environ 2 cm de la position de fissure initiale</li> <li>- contrôle température par thermocouple (Figure II.26)</li> <li>- force appliquée : <math>F = 10,45 N</math></li> </ul>

*Tableau II.11. Récapitulatif des techniques d'activation des échantillons*

La Figure II.27 présente l'évolution de la position de fissure,  $a$ , en échelle logarithmique, mesurée pour quatre échantillons en fonction du temps,  $t$ . Nous nous intéressons ici uniquement à la partie droite des courbes de la Figure II.27, avant rupture, présentant un palier. Chaque échantillon, avec ou sans additif, est préparé avec une position initiale  $a_0 = 11 \text{ mm}$ , ils subissent ensuite une activation thermique locale en appliquant les techniques décrites dans le Tableau II.11. Après activation, la position de fissure est modifiée pour les échantillons comportant un additif et elle est inchangée pour les échantillons sans additif. La technique SCB nous permet donc de comparer les positions de fissure des différents échantillons après activation thermique. Ainsi sur la Figure II.27 on peut voir les différentes positions de fissures initiales, et donc déterminer la variation de cette position par rapport à la

position initiale imposée lors de la préparation des échantillons. Cette analyse nous permet ici de contrôler les effets de l'activation thermique. Comme prévu, on peut voir que les échantillons, dans lesquels aucun additif n'a été incorporé au joint époxy, ont une position de fissure initiale,  $a_0 = 11$  mm, inchangée après activation thermique, et quelle que soit la technique d'activation (Figure II.27, n°1 et 2). Egaleme nt attendu, la position de fissure initiale,  $a_0$ , pour les échantillons avec additif, a augmenté après activation thermique. Les deux techniques d'activation ont donc causé la rupture du joint dans la zone activée. Pour la première méthode d'activation, pour laquelle l'échantillon a une extrémité plongée dans un bloc de glace, la fissure passe de  $a_0 = 11$  mm à environ 39 mm. Pour ces échantillons la rupture est majoritairement cohésive dans le joint. Pour l'autre technique, dans laquelle l'échantillon est plongé dans l'eau, la fissure passe de  $a_0 = 11$  mm à environ 31 mm. Concernant ses échantillons, avec additif, la rupture provoquée par l'activation thermique donne des surfaces de substrat nettes donne les zones activée, c'est-à-dire jusqu'à 39 mm et 31 mm, respectivement, pour l'échantillon plongé dans le bloc de glace (Figure II.27, n°3) et l'échantillon plongé dans l'eau (Figure II.27, n°4) lors de l'activation. Au-delà de 31 mm et 39 mm ces échantillons présentent une rupture cohésive dans le joint de colle, indiquant que l'activation est locale et n'a pas d'incidence notable sur la zone non chauffée ou activée.

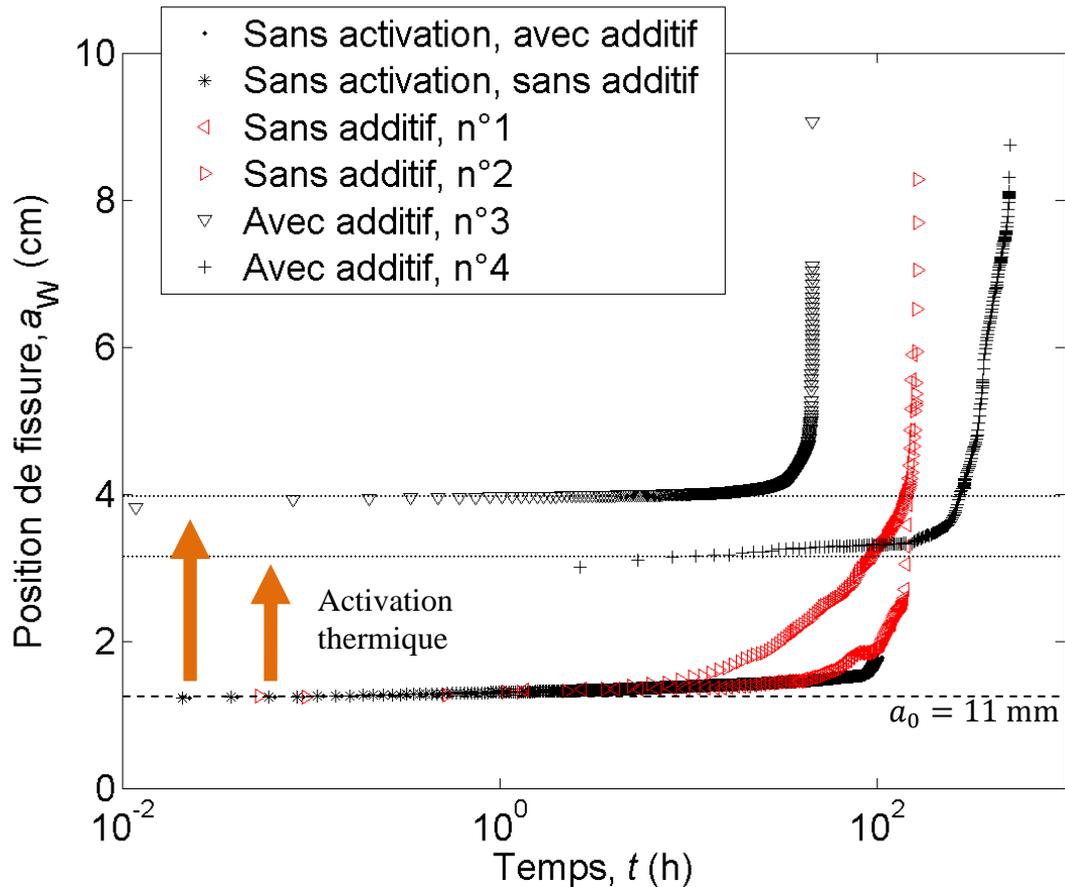


Figure II.27. Evolution de la position de fissure  $a_w$  en fonction temps  $t$  (log) pour différents modes d'activation et pour des échantillons avec ou sans additif. La charge appliquée est de 10,45 N. La ligne discontinue correspond à la position de fissure initiale  $a_0 = 11$  mm imposée lors de la préparation des échantillons n°1, n°2, n°3 et n°4, mais elle correspond aussi à la position de fissure des échantillons n°1 et n°2 après activation thermique. Les lignes en pointillés à 31 mm et 39 mm correspondent, respectivement, aux positions de fissure des échantillons n°3 et n°4, avec additif, après activation thermique. (n°1, n°2, n°3 et n°4 correspondent aux différents modes d'activation présentés dans le Tableau II.10)

Du fait de la netteté de la zone activée, et connaissant la position initiale imposée lors de la préparation, il est possible de vérifier les positions de fissure après activation. Après vérification sur les faciès de rupture, on trouve des positions de fissure de 31 mm et 39 mm, qui correspondent bien aux positions mesurées par SCB.

A travers cet exemple d'adhésif dans lequel est incorporé un additif conçu pour la démontabilité, nous avons pu voir une application de l'essai SCB pour la mesure de position de fissure. La comparaison faite entre les mesures directes sur les faciès de rupture et les mesures par SCB sont en accord.

## II.6. Déformation élasto-plastique

Bien que l'aluminium soit reconnu pour ses bonnes performances mécaniques, il arrive que lorsque l'adhésion est « trop » importante (au-delà d'une position de fissure limite et pour une charge donnée) une partie de la poutre flexible dépasse son seuil élastique. C'est cette déformation que nous traitons dans ce paragraphe, dans un domaine défini par une limite de déformation purement élastique et une autre limite de déformation purement plastique, qui est un domaine élasto-plastique.

### II.6.1. Préparation d'échantillon

L'essai mécanique et la configuration des échantillons utilisés sont les mêmes que dans le paragraphe II.1.1. Les substrats en aluminium 2024 T3 sont sablés (corindon blanc BF80 (grain de  $200 \mu\text{m}$ )) puis subissent un traitement de surface P2, à base de sulfate de fer, décrit dans le paragraphe II.1.2. Dans cette partie nous utilisons un substrat flexible de largeur  $b = 8 \text{ mm}$ . La position de fissure initiale est  $a_0 = 30 \text{ mm}$ ., la charge appliquée à l'extrémité libre du substrat flexible est de  $27 \text{ N}$ . Les paramètres sont résumés dans le Tableau II.12.

Paramètres des échantillons	
Épaisseur substrat rigide	$H = 8 \text{ mm}$
Épaisseur substrat flexible	$h = 1,6 \text{ mm}$
Largeur substrat rigide	$B = 30 \text{ mm}$
Largeur substrat flexible	$b = 8 \text{ mm}$
Épaisseur de colle	$e = 0,1 \text{ mm}$
Position de fissure initiale	$a_0 = 30 \text{ mm}$
Charge appliquée	$F = 27 \text{ N}$

Tableau II.12. Tableau de données sur les paramètres des échantillons

## II.6.2. Traitement d'image

Afin de mieux visualiser la déformation de la poutre flexible, nous avons utilisé le logiciel Matlab® pour traiter les photos du système étudié. Un protocole a été établi afin d'extraire les contours du substrat aluminium. La vidéo est réalisée avec une caméra Dinolight Digital Microscope avec un interval de 15 minutes entre chaque acquisition. L'image brute est ensuite extraite de la vidéo à l'aide de la fonction « mplay », puis elle est convertie en niveau de gris (`rgb2gray(image)`) (Figure II.28a). L'exemple présenté ici correspond au traitement d'image d'un échantillon 120 heures après application de la charge. Nous vérifions que le substrat support est bien positionné à l'horizontale, et si nécessaire l'image est redressée avec l'outil graphique de Matlab, « Imtool ». Les images traitées sont inversées pour faciliter le traitement des données.

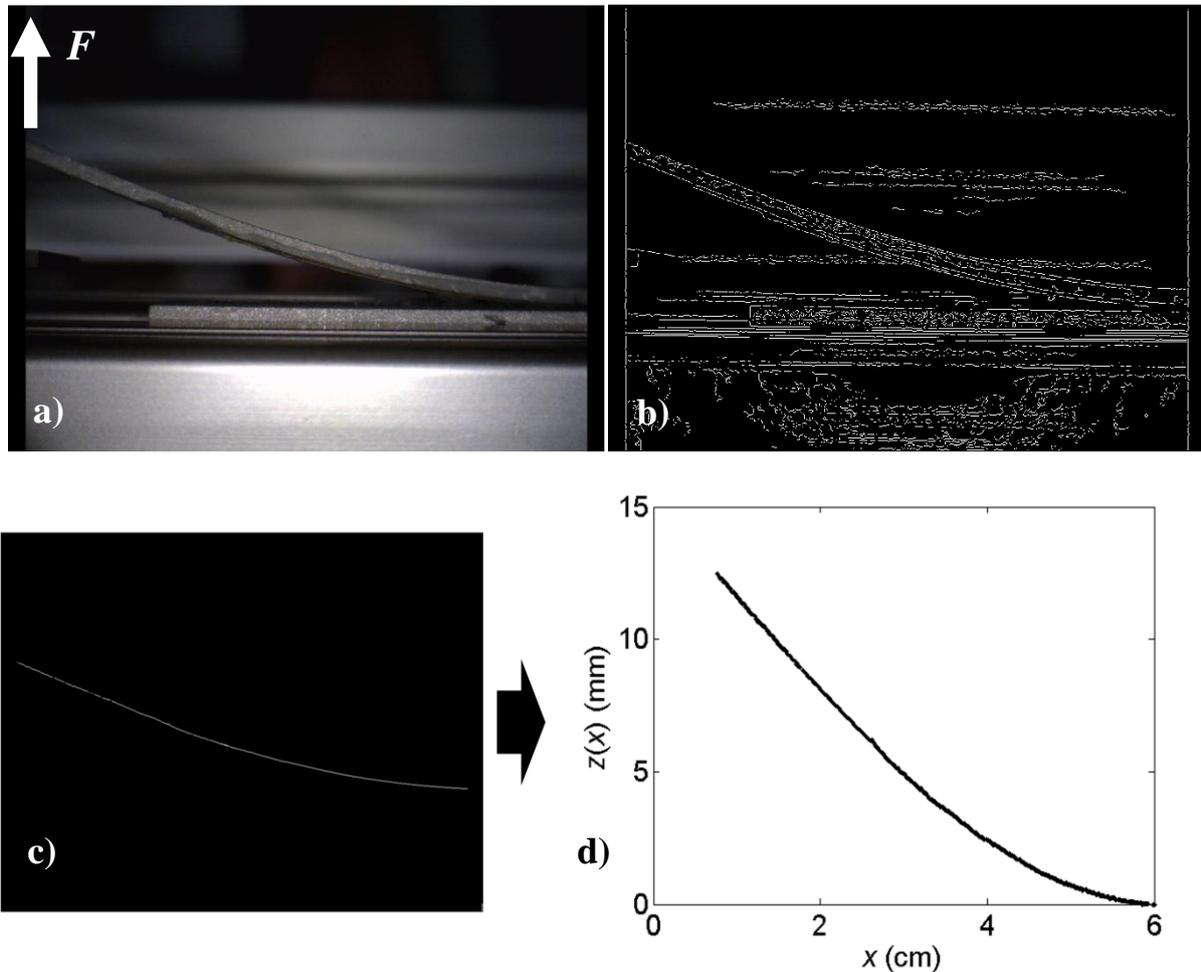


Figure II.28. a) Photo brute de l'échantillon 120 heures après application de la charge, b) Photo après détection des bords avec filtre de Canny, c) Profil supérieur de la poutre flexible et d) Tracé du profil de la poutre dans un repère cartésien.

L'étape suivante consiste à détecter les contours en utilisant la fonction « EDGE » avec un filtre de détection de Canny (BW = edge(Image,'canny')). L'image est ensuite convertie en noir et blanc, ainsi chaque pixel va correspondre à une valeur 0 ou 255 (Figure II.28b)).

Le contour du substrat flexible est isolé avec « Paint » en effaçant les perturbations autour du substrat (Figure II.28c, partie gauche). On inverse ensuite les couleurs. La dernière étape consiste à extraire les coordonnées à l'aide du logiciel ImageJ en utilisant la séquence Analyse/Tools/Save XY Coordinates afin de sauvegarder sous forme de tableau les coordonnées des points du contour du substrat. Les coordonnées sont ajustées en utilisant comme origine le point d'application de la charge en  $(x_0, y_0)$  sur l'image de référence correspondant au système avant l'application de la charge, ce qui nous permet d'obtenir la Figure II.28d.

### II.6.3. Déformation élasto-plastique de la poutre

La Figure II.29 montre le profil du substrat flexible après un essai à simple levier à force constante. Ce phénomène n'est pas sans conséquence sur l'analyse énergétique de la rupture de joint collé, puisqu'une partie de l'énergie est perdue par déformation plastique. Le modèle de simple levier est valable dans un domaine élastique  $0 < a < \frac{\varepsilon_y E b h^2}{6F} = x_Y$ . Au-delà de  $x_Y = 44 \text{ mm}$ , le substrat flexible montre un comportement plastique proche du front de fissure et aux extrémités d'épaisseur  $\pm h/2$ , où le couple induit les contraintes maximales.

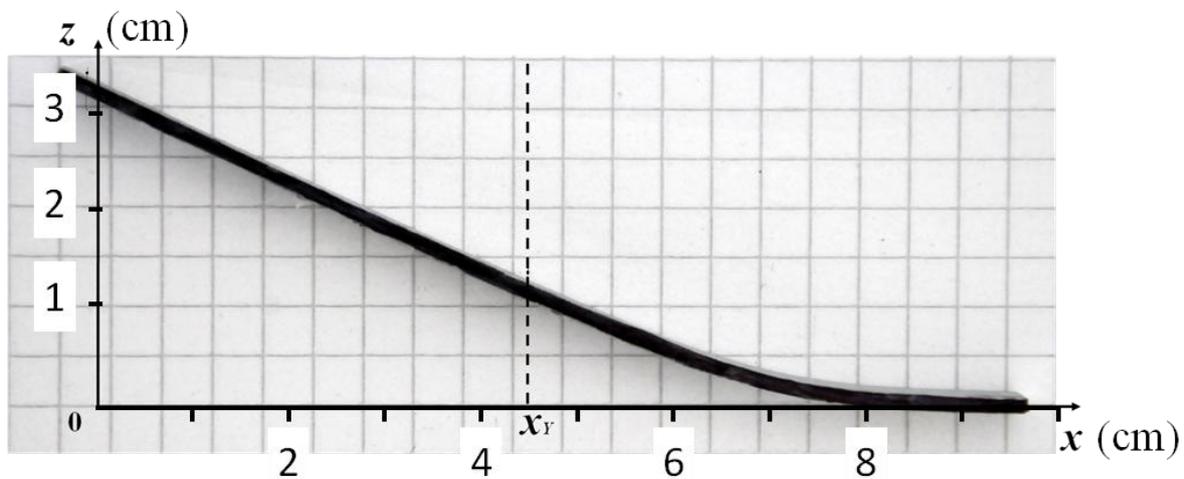


Figure II.29. Profil du substrat flexible après essai à simple levier. On peut observer une courbure de la poutre démarrant à droite de la ligne en pointillés à  $x_Y = 44 \text{ mm}$ .

### II.6.3.1. Forme de la poutre

On considère un matériau idéal élasto-plastique parfait dont la limite d'élasticité est notée  $\pm\sigma_Y$  (en tension et compression). On suppose que la cinématique de la poutre correspond à celle de Euler. La section droite reste droite, perpendiculaire à la ligne moyenne, et le champ de déplacement est linéaire dans l'épaisseur, de sorte que la déformation dans l'épaisseur est lié au rayon de courbure local par la relation

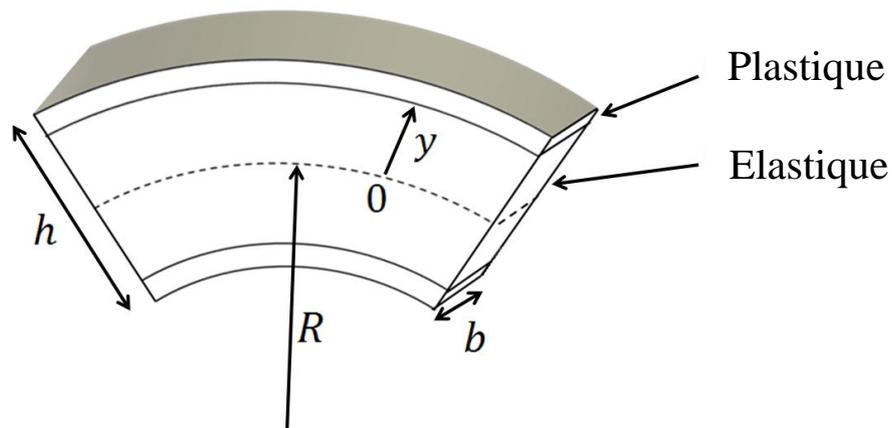


Figure II.30. Représentation schématique de la poutre fléchie.  $R$  correspond au rayon de courbure de la poutre. Deux zones sont définies dans la direction  $y$ , une zone élastique au cœur de la poutre et une zone plastique sur les bords. Les deux zones sont délimitées par les traits pleins correspondant à la contrainte  $\pm\sigma_Y$ . Au-delà, on se trouve en déformation plastique.

$$\varepsilon_Y = \frac{y}{R} = y \frac{d^2z}{dx^2} \quad \text{Équation II.47}$$

La loi de comportement du matériau est telle que (Figure II.31):

$$\sigma(y) = E\varepsilon(y), \quad \text{pour } \varepsilon < \varepsilon_Y \quad \text{Équation II.48}$$

et

$$\sigma(y) = \sigma_Y, \quad \text{pour } \varepsilon \geq \varepsilon_Y \quad \text{Équation II.49}$$

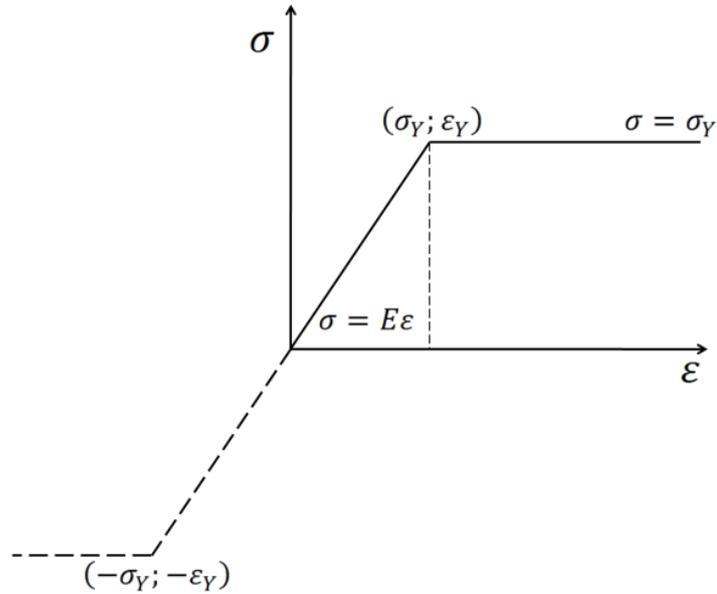


Figure II.31. Représentation graphique de l'évolution de la contrainte  $\sigma$  en fonction de la déformation  $\epsilon$ . Il y a déformation élastique jusqu'à un palier à partir de la limite  $(\sigma_Y, \epsilon_Y)$ .

Pour un système conservant toujours de l'élasticité au coeur, la transition intervient pour:

$$\frac{y_Y}{R} = \epsilon_Y = \frac{\sigma_Y}{E} \quad \text{Équation II.50}$$

où  $\pm y_Y$  est la valeur de  $y$  au-dessus de laquelle  $\epsilon > \epsilon_Y$ .

Le moment de flexion est alors donné par la relation :

$$M = 2b \left\{ \int_0^{y_Y} \sigma(y)y dy + \int_{y_Y}^{h/2} \sigma_Y y dy \right\} = b \left\{ \frac{2E y_Y^3}{3R} + \sigma_Y \left( \frac{h^2}{4} - y_Y^2 \right) \right\} \quad \text{Équation II.51}$$

soit

$$M = bE \left\{ \frac{h^2 \epsilon_Y}{4} - \frac{R^2 \epsilon_Y^3}{3} \right\} \quad \text{Équation II.52}$$

Cette évolution est limitée par deux valeurs:

- Le début de la plasticité à  $y = \pm h/2$  correspondant à un rayon de courbure de :

$$R = \frac{hE}{2\sigma_Y} \quad \text{Équation II.53}$$

soit un couple local de :

$$M_Y = \frac{b\sigma_Y h^2}{6} \quad \text{Équation II.54}$$

- et la plasticité totale, c'est à dire sur toute l'épaisseur :

$$M_{max} = \frac{b\sigma_Y h^2}{4} \quad \text{Équation II.55}$$

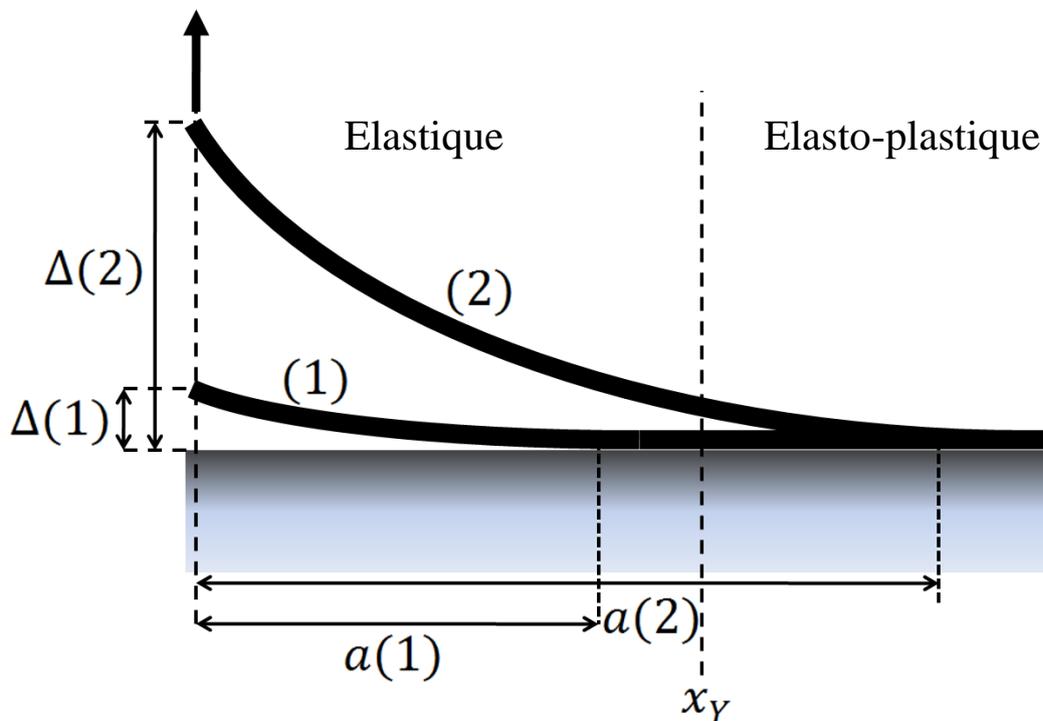


Figure II.32. Représentation schématique de l'essai SCB pour deux positions de fissure,  $a(1)$  et  $a(2)$ . La limite d'élasticité  $x_Y$  est représenté par la ligne discontinue.

Dans la partie plastique comprise dans l'intervalle  $a \geq x \geq x_Y$ , avec  $z'' = R^{-1}$  et :

$$M = Fx = bE \left\{ \frac{h^2 \varepsilon_Y}{4} - \frac{R^2 \varepsilon_Y^3}{3} \right\} \quad \text{Équation II.56}$$

nous obtenons une équation de la forme suivante :

$$z'' = \frac{\sqrt{B}}{\sqrt{A-x}} \quad \text{Équation II.57}$$

où  $A = \frac{bEh^2 \varepsilon_Y}{4F}$  et  $B = \frac{bE\varepsilon_Y^3}{3F}$ . L'intégration de l'Équation II.57 donne l'expression de la déflexion suivante :

$$z(x) = \frac{4}{3} \sqrt{B} \cdot (A-x)^{\frac{3}{2}} + k_1(A-x) + k_2 \quad \text{Équation II.58}$$

En négligeant tout phénomène de fondation élastique,  $z(a) = 0 = z'(a)$ , avec  $A = \frac{bEh^2 \varepsilon_Y}{4F}$  et  $B = \frac{bE\varepsilon_Y^3}{3F}$ , on obtient:

$$z(x) = \sqrt{B} \left\{ \frac{4}{3} \left[ (A-x)^{\frac{3}{2}} - (A-a)^{\frac{3}{2}} \right] - 2(A-a)^{\frac{1}{2}}(a-x) \right\} \quad \text{pour } x \geq x_0 \quad \text{Équation II.59}$$

Cette équation est valable pour un mode statique, avec une charge  $F$  constante et sans propagation de fissure. L'application de l'Équation II.59 n'est pas possible dans le cas du test en coin, puisque  $R(x, 0) < R(x, t)$  pour  $0 < x < a$ . Ce phénomène devient plus simple dans le cas de l'essai à simple levier puisque la force,  $F$ , diminue dans le temps avec  $R(x, 0) = R(x, t)$ .

### II.6.3.2. Energie nécessaire pour obtenir une flexion de rayon $R$

Après avoir déterminé les conditions géométriques de flexion pour les cas de déformations réversibles et irréversibles, nous nous intéressons maintenant à l'évaluation du taux de restitution d'énergie pour le système dans la partie élasto-plastique, définie par  $x_Y < x < a$  (Figure II.32, cas (2)). Dans cette partie de la poutre, nous distinguons deux zones, une zone élastique, pour laquelle  $0 < |y| \leq y_Y$ , et une zone plastique, avec  $|y| \geq y_Y$ .

Zone élastique ( $0 < |y| \leq y_Y$ )

Nous commençons par déterminer l'énergie élastique emmagasinée dans la poutre flexible par unité de longueur,  $u_1$ , définie par :

$$\begin{aligned} u_1 &= 2b \int_0^{y_Y} \int_0^\varepsilon \sigma(\varepsilon_Y) d\varepsilon dy = 2b \int_0^{y_Y} \frac{\sigma^2(y)}{2E} dy \\ &= \frac{2b}{2E} \int_0^{y_Y} \frac{E^2 y^2}{R^2} dy = \frac{bE y_Y^3}{3R^2} = \frac{bER \varepsilon_Y^3}{3} \end{aligned} \quad \text{Équation II.60}$$

Zone plastique ( $\frac{h}{2} \geq |y| \geq y_Y$ )

Ensuite, l'énergie dissipée par déformation plastique par unité de longueur,  $u_2$ , est donnée par :

$$\begin{aligned} u_2 &= 2b \int_{y_Y}^{h/2} \left\{ \frac{1}{2} \sigma_Y \varepsilon_Y + (\varepsilon - \varepsilon_Y) \sigma_Y \right\} dy = 2b \int \left\{ \varepsilon \varepsilon_Y E - \frac{\sigma_Y \varepsilon_Y}{2} \right\} dy \\ &= 2b \int \varepsilon_Y E \left\{ \varepsilon - \frac{\varepsilon_Y}{2} \right\} dy = 2b \varepsilon_Y E \int \left\{ \frac{y}{R} - \frac{\varepsilon_Y}{2} \right\} dy = 2b \varepsilon_Y E \left[ \frac{y^2}{2R} - \frac{y \varepsilon_Y}{2} \right]_{y_Y}^{h/2} \\ &= \frac{b \varepsilon_Y E}{2} \left( \frac{h^2}{2R} - h \varepsilon_Y \right) \end{aligned} \quad \text{Équation II.61}$$

Le bilan d'énergie par unité de longueur donne alors :

$$u = u_1 + u_2 = b\varepsilon_Y E \left( \frac{h^2}{4R} - \frac{k\varepsilon_Y}{2} + \frac{R\varepsilon_Y^2}{3} \right) \quad \text{Équation II.62}$$

La poutre entre dans une zone plastique pour  $x > \frac{\varepsilon_Y E b h^2}{6F} = x_Y$

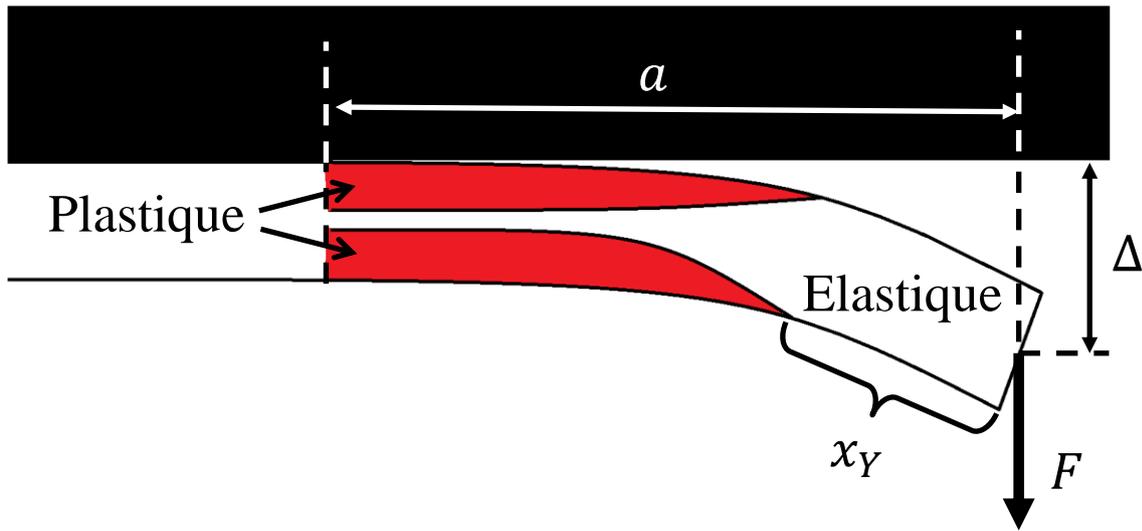


Figure II.33. Représentation schématique de la poutre en déformation élasto-plastique

Pour  $x < x_0$ , nous avons  $Fx \approx EIz''$  on obtient alors l'équation de la poutre dans le domaine élastique:

$$z = \frac{F}{EI} \left( \frac{x^3}{6} + k_3 x + k_4 \right) \quad \text{Équation II.63}$$

où  $k_3$  et  $k_4$  sont des constantes qui diffèrent de celles du modèle élastique. Elles sont calculées à partir des Équations II.57 et II.59 par continuité en prenant  $z(x_Y)$  et  $z'(x_Y)$  pour  $x = x_Y$  :

$$k_3 = \frac{2EI\sqrt{B}}{F} \left[ (A - a)^{1/2} - (A - x_Y)^{1/2} \right] - \frac{x_Y^2}{2} \quad \text{Équation II.64}$$

$$k_4 = \frac{2EI\sqrt{B}}{F} \times \left\{ \frac{2}{3} [(A - x_Y)^{3/2} - (A - a)^{3/2}] - a(A - a)^{1/2} - x_Y(A - x_Y)^{1/2} \right\} - \frac{x_Y^3}{3} \quad \text{Équation II.65}$$

Cependant, pour  $F = cste$ , la courbure reste la même, ce qui ne gêne en aucun cas le calcul de  $G$ . Si l'on considère  $a > x_Y$  au démarrage, l'énergie totale de flexion peut s'exprimer de la manière suivante:

$$U = \int_{x_Y}^a u dx + U_0 \quad \text{Équation II.66}$$

où  $U_0$  correspond à l'énergie purement élastique, avec  $x < x_Y$ . Avec les équations II.57 et II.62, l'énergie totale devient :

$$\begin{aligned} U &= U_0 + b\varepsilon_Y E \int_{x_0}^a \left\{ \frac{h^2}{4} z'' - \frac{h\varepsilon_Y}{2} + \frac{\varepsilon_Y^2}{3z''} \right\} dx \\ &= U_0 + b\varepsilon_Y E \int_{x_0}^a \left\{ \frac{h^2}{4} \frac{\sqrt{B}}{\sqrt{A-x}} - \frac{h\varepsilon_Y}{2} + \frac{\varepsilon_Y^2}{3z''} \frac{\sqrt{A-x}}{\sqrt{B}} \right\} dx \end{aligned} \quad \text{Équation II.67}$$

La variation d'énergie par unité de longueur est alors donnée par :

$$\frac{\partial U}{\partial a} = b\varepsilon_Y E \left\{ \frac{h^2}{4} \frac{\sqrt{B}}{\sqrt{A-a}} - \frac{h\varepsilon_Y}{2} + \frac{\varepsilon_Y^2}{3y''} \frac{\sqrt{A-a}}{\sqrt{B}} \right\} \quad \text{Équation II.68}$$

### II.6.3.3. Taux de restitution d'énergie

Le taux de restitution d'énergie,  $G$ , ou énergie de rupture, peut alors être calculé en faisant le bilan énergétique suivant :

$$F\delta\Delta = \frac{\partial U}{\partial a} \delta a + Gb\delta a \quad \text{Équation II.69}$$

où  $F\delta\Delta$  correspond au travail fait par la force  $F$  pour faire avancer la fissure, et  $U$  correspond à l'énergie nécessaire pour créer une fissure de longueur  $\delta a$ . L'expression du taux de restitution d'énergie peut alors s'exprimer de la manière suivante :

$$G = \frac{F}{b} \frac{\partial \Delta}{\partial a} - \frac{1}{b} \frac{\partial U}{\partial a} \quad \text{Équation II.70}$$

La flèche au point d'application de la charge est alors donnée par :

$$z(0) = \Delta = \sqrt{B} \left\{ \frac{4}{3} \left[ A^{\frac{3}{2}} - (A - a)^{\frac{3}{2}} \right] - 2a(A - a)^{\frac{1}{2}} \right\} \quad \text{Équation II.71}$$

L'Équation II.71 permet alors de calculer le terme  $\partial\Delta/\partial a$  :

$$\frac{\partial \Delta}{\partial a} = \frac{a\sqrt{B}}{\sqrt{A - a}} \quad \text{Équation II.72}$$

L'utilisation des Équations II.68, II.70 et II.72 donnent l'expression suivante :

$$G = \frac{F}{b} \frac{a\sqrt{B}}{\sqrt{A - a}} - \varepsilon_Y E \left\{ \frac{h^2}{4} \frac{\sqrt{B}}{\sqrt{A - a}} - \frac{h\varepsilon_Y}{2} + \frac{\varepsilon_Y^2}{3y''} \frac{\sqrt{A - a}}{\sqrt{B}} \right\} \quad \text{Équation II.73}$$

Puis, en prenant  $A = \frac{bEh^2\varepsilon_Y}{4F}$  et  $B = \frac{bE\varepsilon_Y^3}{3F}$ , on obtient l'expression du taux de restitution d'énergie  $G$  :

$$G = \frac{Eh\varepsilon_Y^2}{2} - \sqrt{\frac{E\varepsilon_Y^3(Eh^2\varepsilon_Y - 4aF/b)}{3}}, \text{ pour } \frac{b\sigma_Y h^2}{6F} \leq a \leq \frac{b\sigma_Y h^2}{4F} \quad \text{Équation II.74}$$

L'Équation II.74 est valable uniquement pour une zone élasto-plastique, avec pour limite inférieure  $a = \frac{b\sigma_Y h^2}{6F}$ , correspondant à la valeur en-dessous de laquelle, la zone est purement élastique. La limite supérieure, définie par  $a = \frac{b\sigma_Y h^2}{4F}$ , correspond à la valeur au-dessus de

laquelle, la zone est purement plastique.

La Figure II.34 représente le taux de restitution d'énergie,  $G$ , en fonction de la position de fissure  $a$ , pour le modèle élastique et le modèle élasto-plastique. La partie gauche de la Figure II.34 est la zone élastique,  $a \leq x_Y$ , dans laquelle seule l'Équation II.15, du modèle élastique, est valable. L'application de l'Équation II.74 dans cette zone peut donner des valeurs négatives du taux de restitution d'énergie, ce qui n'est pas possible ! L'Équation II.74 devient applicable, pour  $a \geq x_Y$ , dans la partie droite de la Figure II.34, correspondant à la partie élasto-plastique. La comparaison des deux modèles, élastique (Équation II.15) et élasto-plastique (Équation II.74), montrent une différence croissante. On peut voir que le modèle élastique sous-estime le taux de restitution d'énergie,  $G$ , dans la zone élastoplastique.

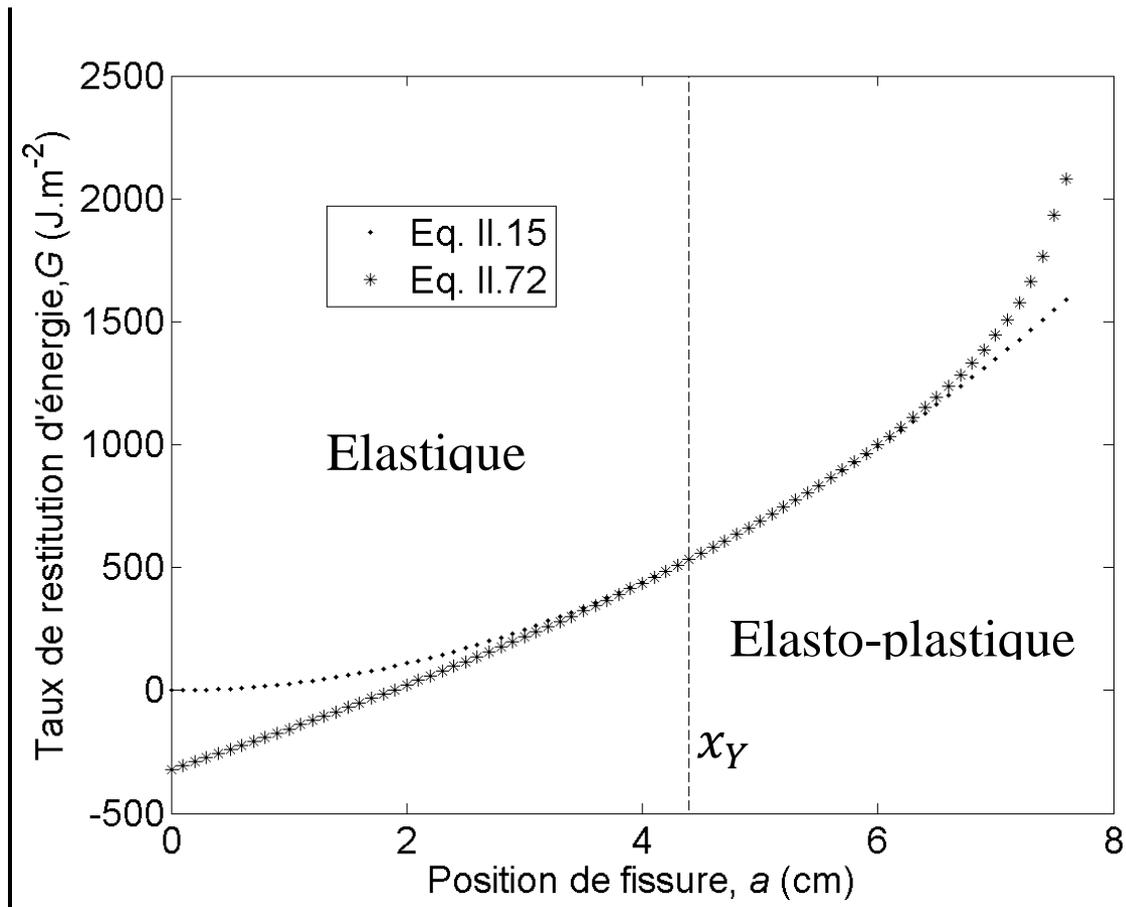


Figure II.34. Evolution du taux de restitution d'énergie  $G$  pour une charge appliquée de 27 N en fonction de la position de fissure  $a$ .

#### II.6.4. Résultats et discussion

Les Figures II.35 et II.36 représentent le profil du substrat flexible sous charge constante pour des temps et positions différents, avant (Figure II.35) et après (Figure II.36) la limite élastique  $x_\gamma = 44$  mm. Sur ces figures, la force exercée par la charge est orientée vers le haut. Sur la Figure II.35, correspondant à 1 jour après début d'essai, la position de fissure est évaluée, en utilisant le modèle SBT (Equation II.12), à 37 mm bien avant la limite de la zone élastique  $0 < a < x_\gamma = 44$  mm. On peut noter que le modèle SBT correspond bien au profil de la poutre ( $R^2 = 0.998$ ). La Figure II.36, correspondant à 5 jours après application de la charge, la position de fissure se situe dans la zone élasto-plastique  $x_\gamma = 44$  mm  $< a < x_p = 66$  mm. Le profil de la poutre est toujours cohérent avec le modèle SBT avec un comportement purement élastique (Equation II.12) pour  $0 < x < x_\gamma = 44$  mm ( $R^2 = 0.997$ ). Mais au-delà de la limite,  $x_\gamma$ , on peut voir que le profil du substrat ne suit plus l'Équation

II.12, indiquant que dans la zone  $x_Y < x < x_p$  nous entrons dans un domaine comportant de la plasticité, c'est-à-dire  $|y| \geq y_Y$  (Figure II.36). Dans cette zone le profil de la poutre correspond bien à celui décrit par l'Équation II.74 du modèle élasto-plastique ( $R^2 = 0.998$ ). La position de fissure donnée par le modèle SBT sur la Figure II.38 correspond à  $a = 37$  mm, et  $x_Y = 44$  mm. La limite élastique est en accord avec la valeur mesurée sur la Figure II.29 qui représentait le profil de la poutre flexible après essai. La mesure de la limite d'élasticité nous permet de calculer la déformation limite d'élasticité  $\varepsilon_Y = 5,4 \cdot 10^{-3}$  par l'Équation II.75.

$$\varepsilon_Y = \frac{6Fx_Y}{bEh^2} \quad \text{Équation II.75}$$

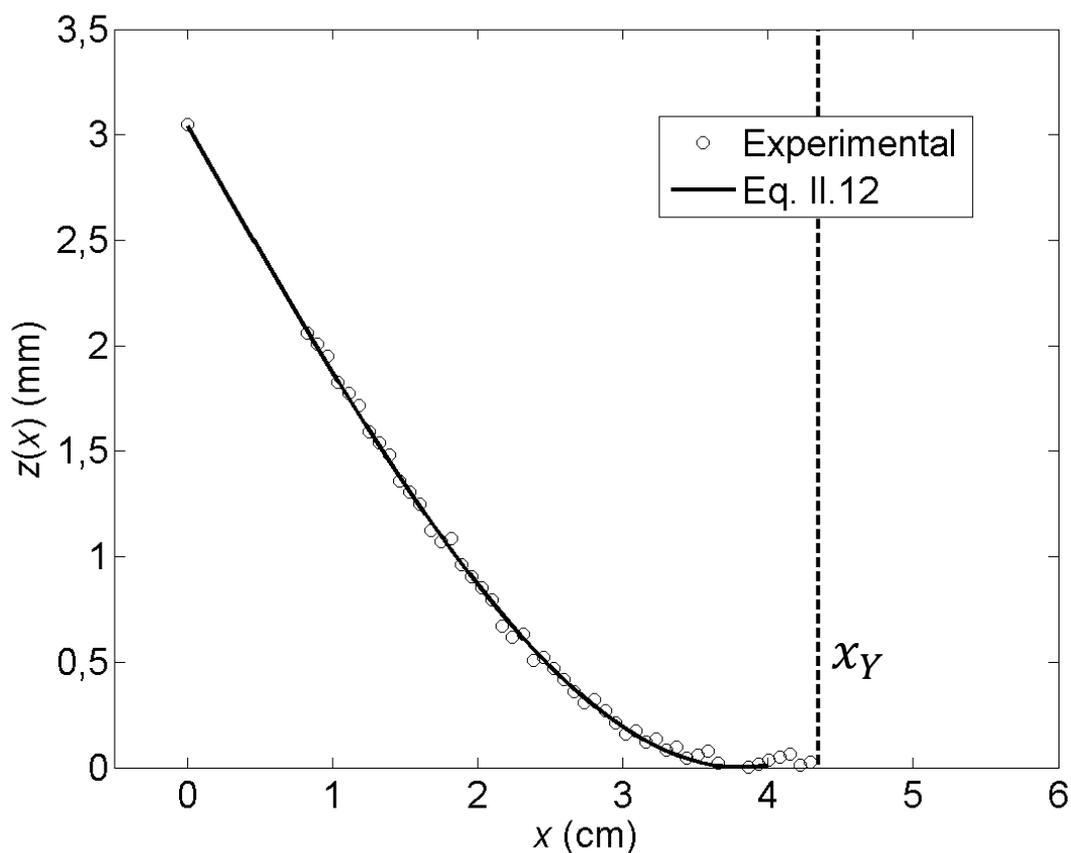


Figure II.35. Profil du substrat flexible 1 jour après application d'une charge de 27 N, avec  $a < x_Y$ . La courbe en trait plein est obtenue par régression linéaire en application de l'Équation II.12 du modèle de simple poutre.

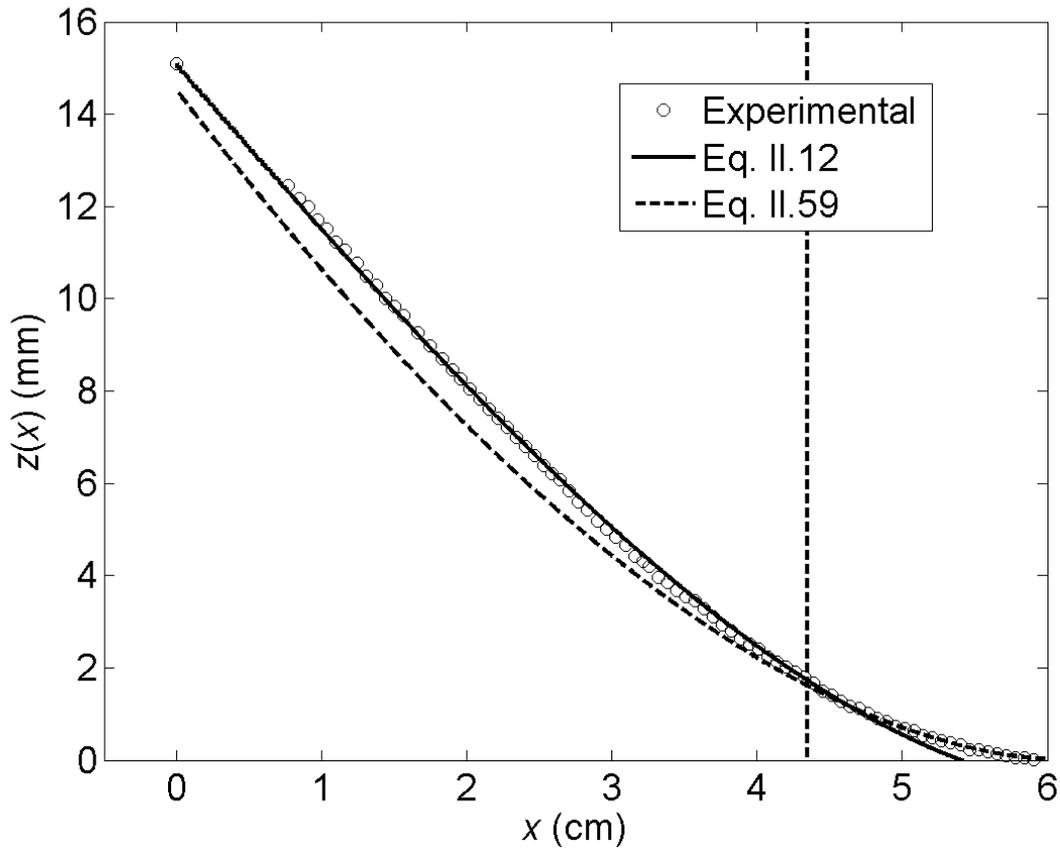


Figure II.36. Profil du substrat flexible 5 jours après application d'une charge de 27 N, avec  $x_Y < a$ . La courbe en trait plein est obtenue par régression linéaire en application de l'Équation II.12 du modèle de simple poutre. La courbe en pointillés représente l'Équation II.59 du modèle élasto-plastique. Le modèle élastique est valable pour  $0 < x < x_Y = 44$  mm, on voit bien qu'au delà de cette limite l'Équation II.12 ne correspond plus au profil de la poutre. L'Équation II.59 du modèle élasto-plastique est valable pour  $x_Y < x < x_p$ .

Afin de vérifier l'efficacité du modèle élasto-plastique, la position de fissure,  $a$ , et la limite d'élasticité,  $x_Y$ , nous définissons la somme des moindres carrés par l'équation suivante :

$$\sum_{i=1}^n [z_{exp}(x_i) - z(x_i)]^2 = \sum_{i=1}^{m(x < x_Y)} [z_{exp}(x_i) - z(x_i, a)]^2 + \sum_{\substack{j=m+1 \\ (x > x_Y)}}^n [z_{exp}(x_i) - z(x_i, a, x_Y)]^2 \quad \text{Équation II.76}$$

où  $z_{exp}$  et  $z$  sont, respectivement, la déflexion obtenue expérimentalement et calculée. L'Équation II.76 des moindres carrés, se compose de deux parties, une partie élastique, correspondant à la somme des moindres carrés entre l'Équation II.12 et la déflexion expérimentale entre  $x = 0$  et une valeur de  $x$  légèrement inférieure à  $x_Y$ . La seconde partie, modèle élasto-plastique, correspondant à la somme des moindres carrés entre l'Équation II.59 et la déflexion expérimentale pour des valeurs de  $x$  légèrement supérieures à  $x_Y$ . La somme des moindres carrés est alors représentée (Figure II.37) en fonction de la limite élastique,  $x_Y$ , et la position de fissure,  $a$ . Le minimum observé sur la Figure II.37 correspond à  $a = 57 \text{ mm}$  et  $x_Y = 44 \text{ mm}$ , ce qui correspond aux valeurs mesurées sur la Figure II.36.

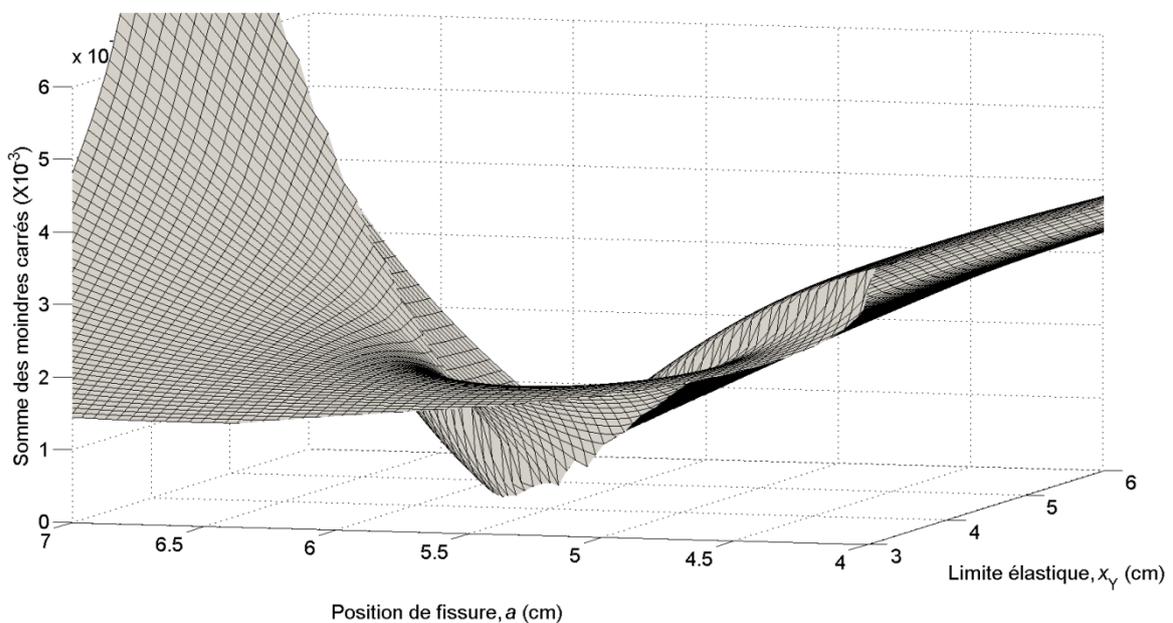


Figure II.37. Représentation graphique de la somme des moindres carrés entre la mesure expérimentale et le modèle théorique. Les valeurs de la position de fissure et de la position de la limite élastique au minimum correspondent à  $a = 57 \text{ mm}$ , et  $x_Y = 44 \text{ mm}$ .

Il est maintenant possible de mesurer la position de fissure,  $a$ , en fonction du temps par LVDT. En dessous de  $x_Y = 44 \text{ mm}$  le modèle SBT est utilisé. Ensuite, pour  $x_Y = 44 \text{ mm} < x < x_p = 66 \text{ mm}$ , le modèle élasto-plastique est appliqué. Les positions de fissure,  $a$ , obtenues par SBT et par modèle élasto-plastique sont comparées sur la Figure II.38 au dessus de  $x_Y$ . On peut voir que la position de fissure obtenue par SBT est légèrement surestimée, et l'écart entre les deux modèles augmente quand  $a$  augmente. Quelques valeurs de  $a$ , obtenues par traitement d'image, sont représentées sur la Figure II.38. On peut noter un accord

relativement acceptable avec  $a$  mesuré par LVDT, dans le modèle élastique pour  $a < x_Y = 44 \text{ mm}$ , et le modèle élasto-plastique pour  $x_Y = 44 \text{ mm} < a < x_p = 66 \text{ mm}$ .

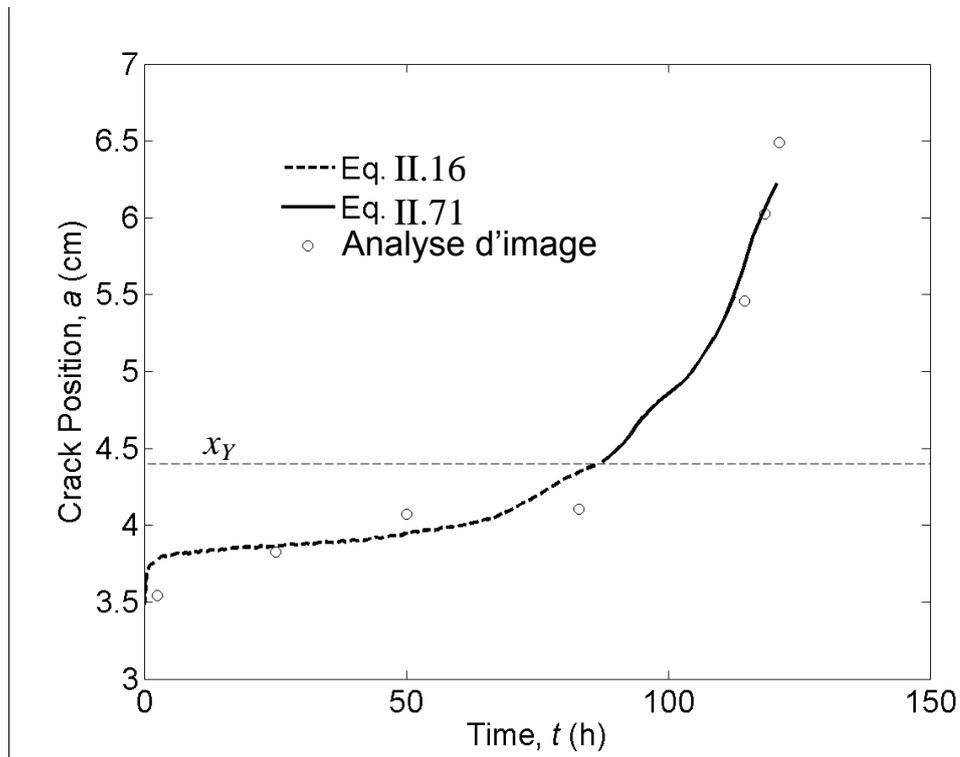


Figure II.38. Evolution de la position de fissure,  $a$ , en fonction du temps  $t$ , mesurée par LVDT et analyse d'image ( $\nabla$ ). Dans la partie inférieure à  $x_Y=44 \text{ mm}$ , la position de fissure est calculée par le modèle SBT. Dans la partie supérieure à  $x_Y=44 \text{ mm}$ , le modèle élasto-plastique est appliqué (trait plein) ( $x_Y = 44 \text{ mm} < a < x_p = 66 \text{ mm}$ ).

Nous revenons maintenant à une représentation courante de l'analyse de l'énergie de rupture ou taux de restitution d'énergie,  $G$ , en fonction de la vitesse de fissuration,  $da/dt$ . La Figure II.39 représente cette évolution obtenue par les deux modèles, SBT et élasto-plastique, au-dessus de  $G_{max}$  (Équation II.18), qui correspond à l'énergie maximale dans la zone élastique. Au-dessous de  $G_{max} = 535 \text{ J.m}^{-2}$ , l'analyse reste classique avec le modèle SBT, nous ne représentons donc que la partie supérieure à  $G_{max}$  dans laquelle nous pouvons comparer les deux modèles. On peut voir sur la Figure II.39 que les deux modèles sont relativement proches jusqu'à  $G \approx 700 \text{ J.m}^{-2}$ , ensuite on peut voir que le modèle SBT sous-estime légèrement le taux de restitution d'énergie, ce qui est en accord avec les valeurs mesurées sur la Figure II.34.

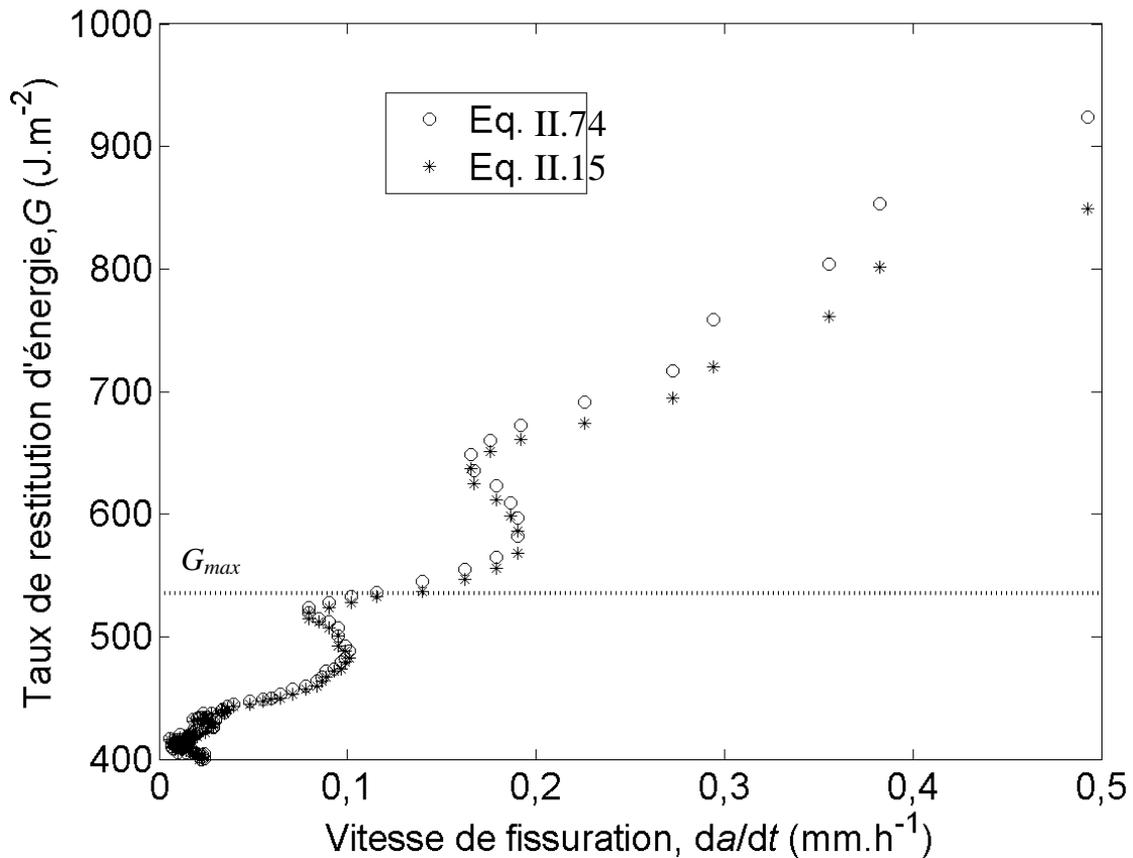


Figure II.39. Evolution du taux de restitution d'énergie,  $G$ , en fonction de la vitesse de fissuration,  $da/dt$ , calculé par le modèle élastique (o) et le modèle élasto-plastique (\*), en représentation logarithmique. La ligne discontinue est l'énergie limite,  $G_{max}$ , du modèle élastique.

Nous avons vu dans cette partie (§II.6) qu'il est possible d'analyser l'énergie de rupture d'un joint adhésif en prenant en considération les déformations élasto-plastiques qui interviennent lorsque l'adhésion est trop importante pour permettre la propagation de fissure dans le joint, mais suffisamment importante pour entraîner une déformation irréversible du substrat flexible.

## II.7. Simulation de fissure et poutre élasto-plastique

L'essai de simple levier a été utilisé dans cette partie afin d'analyser la déformation de la poutre flexible dans la configuration des essais à simple levier avec une charge constante pour des positions de fissure « artificielles » permettant une analyse d'images plus nette.

### II.7.1. Matériaux

Le montage se compose d'un substrat flexible en aluminium 2024 T35 d'épaisseur  $h = 2 \text{ mm}$ , de largeur  $b = 5 \text{ mm}$  et de longueur  $l = 100 \text{ mm}$  collé au substrat rigide de même nature d'épaisseur  $H = 8 \text{ mm}$ , de largeur  $B = 29 \text{ mm}$  et de longueur  $L = 103 \text{ mm}$  par un ruban adhésif de  $0,1 \text{ mm}$  d'épaisseur servant uniquement d'espacer pour éviter le contact direct entre les deux substrats.

### II.7.2. Méthode

La méthode d'analyse d'image est la même que dans la partie II.6. Une force constante de  $F = 25 \text{ N}$  est appliquée à l'extrémité du substrat flexible et un capteur de déplacement (LVDT Transducer Type AX/5/S, Sensitivity: 104.39 mV/V/mm, Calibration range:  $\pm 5 \text{ mm}$ ) est positionné au dessus de la partie libre de la poutre flexible en alignement avec la charge appliquée, permettant ainsi de mesurer le déplacement  $\Delta$  de la charge en fonction du temps  $t$ . La différence ici est que la position de fissure est artificielle et contrôlée par un système de blocage que l'on peut positionner à différentes valeurs de  $a$  ( $a = 2 \text{ cm}$ ,  $3 \text{ cm}$ ,  $4 \text{ cm}$ ,  $5 \text{ cm}$ ,  $6 \text{ cm}$  et  $7 \text{ cm}$ ) (Figure II.40, a)). La Figure II.40 présente la courbure des substrats flexibles au front de fissure simulé pour  $a = 4 \text{ cm}$ ,  $6 \text{ cm}$  et  $7 \text{ cm}$  après l'application d'une charge de  $25 \text{ N}$ . Il est important de noter que le modèle employé est basé sur l'équation de Bernoulli que nous rappelons ici:

$$M = EI/R = EI \frac{z''}{(1 + z'^2)^{3/2}} \quad \text{Équation II.77}$$

Pour les déformations observées dans notre cas la déformation permet de considérer  $z'$  comme étant suffisamment faible pour faire l'approximation  $M = EIz''$ . Mais dans les cas où

la déformation est trop importante,  $z'$  grand, l'approximation  $1/R \approx z''$  n'est plus strictement vrai et le modèle n'est plus applicable.

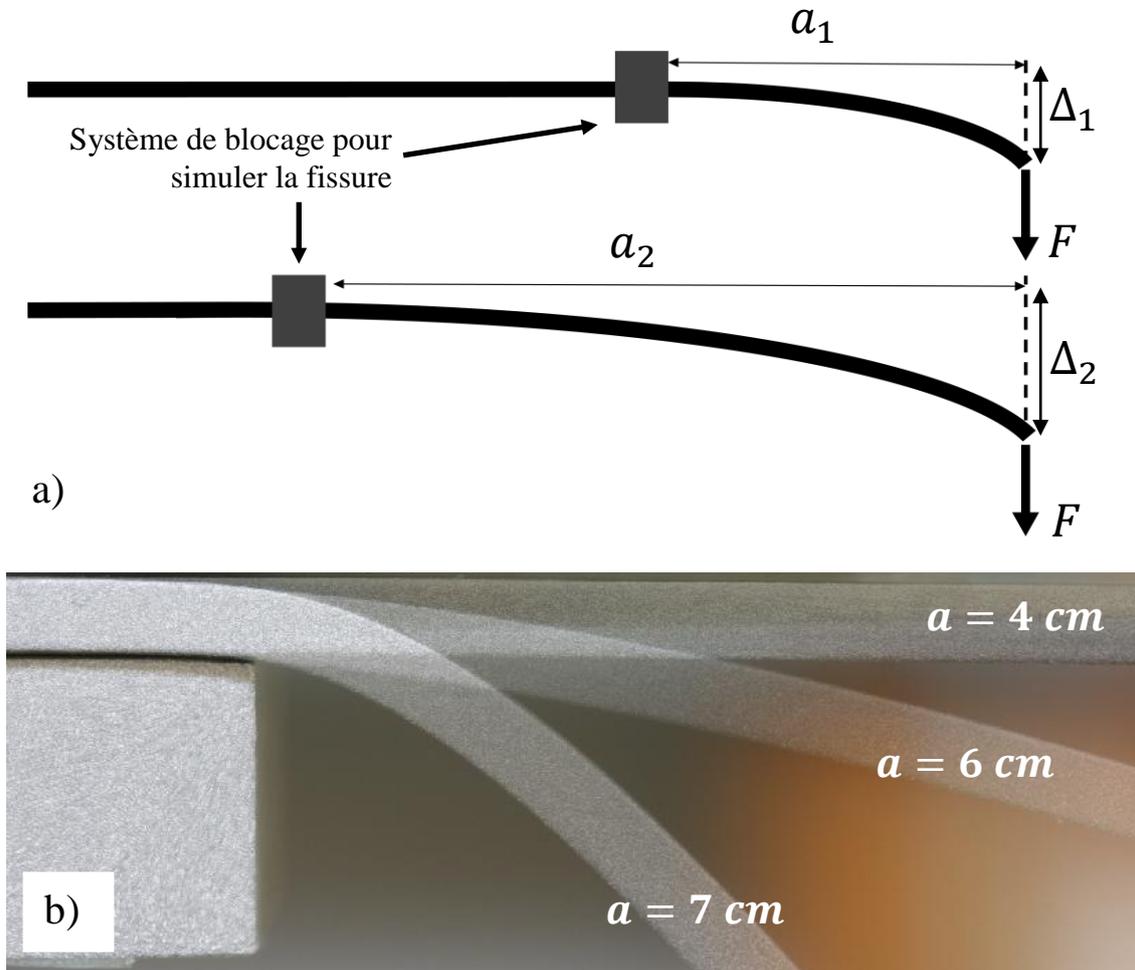


Figure II.40. (en haut) Représentation schématique du montage de simulation de fissure. Un substrat flexible est bloqué à une distance  $a$  de la force appliquée  $F$ . (en bas) Représentation de la courbure du substrat flexible pour une charge de 25 N à des positions de fissure  $a = 4, 6$  et 7 cm.

Les profils des substrats flexibles sont analysés par traitement d'image et sont reportés sur la Figure II.41. La position de la limite élastique est calculée par la relation  $x_Y = \frac{\varepsilon_Y E b h^2}{6F} = 53 \text{ mm}$ .

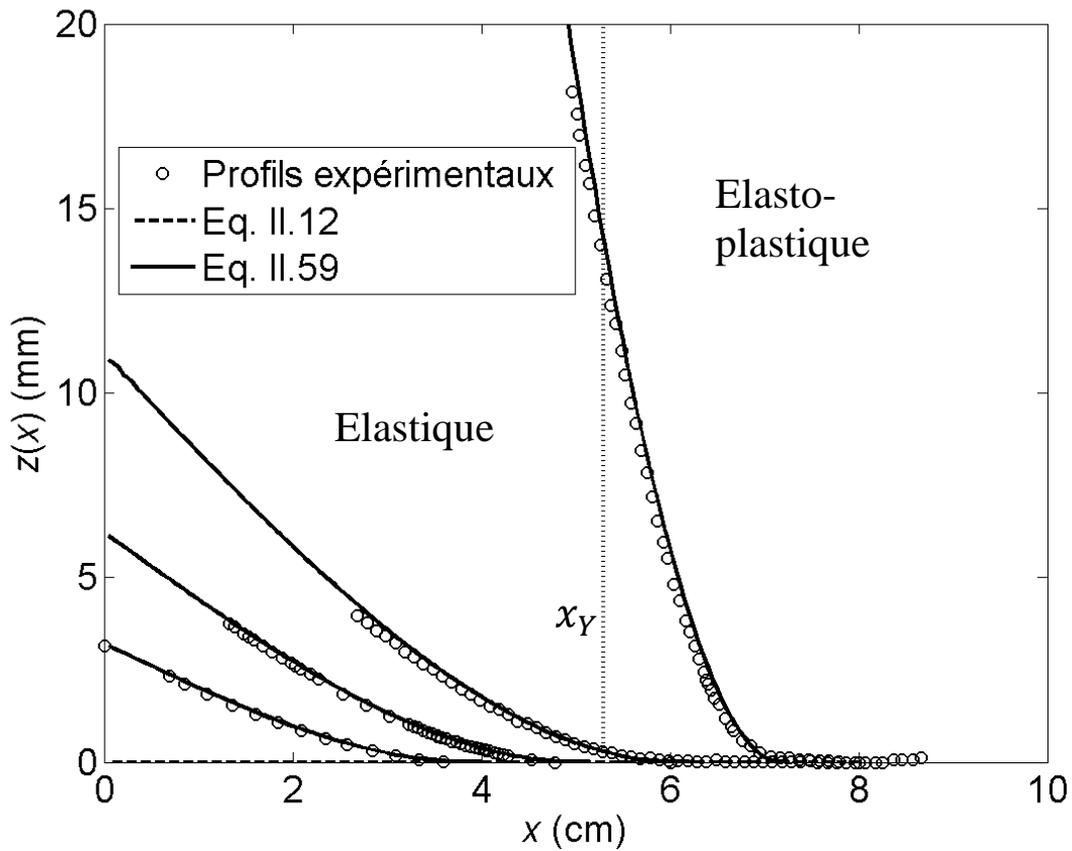


Figure II.41. Profils du substrat flexible sous une charge de 25 N pour des positions de fissure  $a = 4, 5, 6$  et 7 cm. A gauche de  $x_Y = \frac{b\sigma_Y h^2}{6F} = 53$  mm, le comportement est élastique. Au dessus de  $x_Y = 53$  mm, le comportement est élasto-plastique.

Après enlèvement de la charge, les substrats testés pour des positions de fissure inférieures à 6 cm ont retrouvé leur forme d'origine. En revanche, pour des fissures de 6 et 7 cm, on observe une déformation irréversible des substrats. Sur la Figure II.42, on peut voir que la partie du substrat inférieure à 6 cm retrouve sa forme d'origine, la déformation est permanente au-delà de 6 cm.

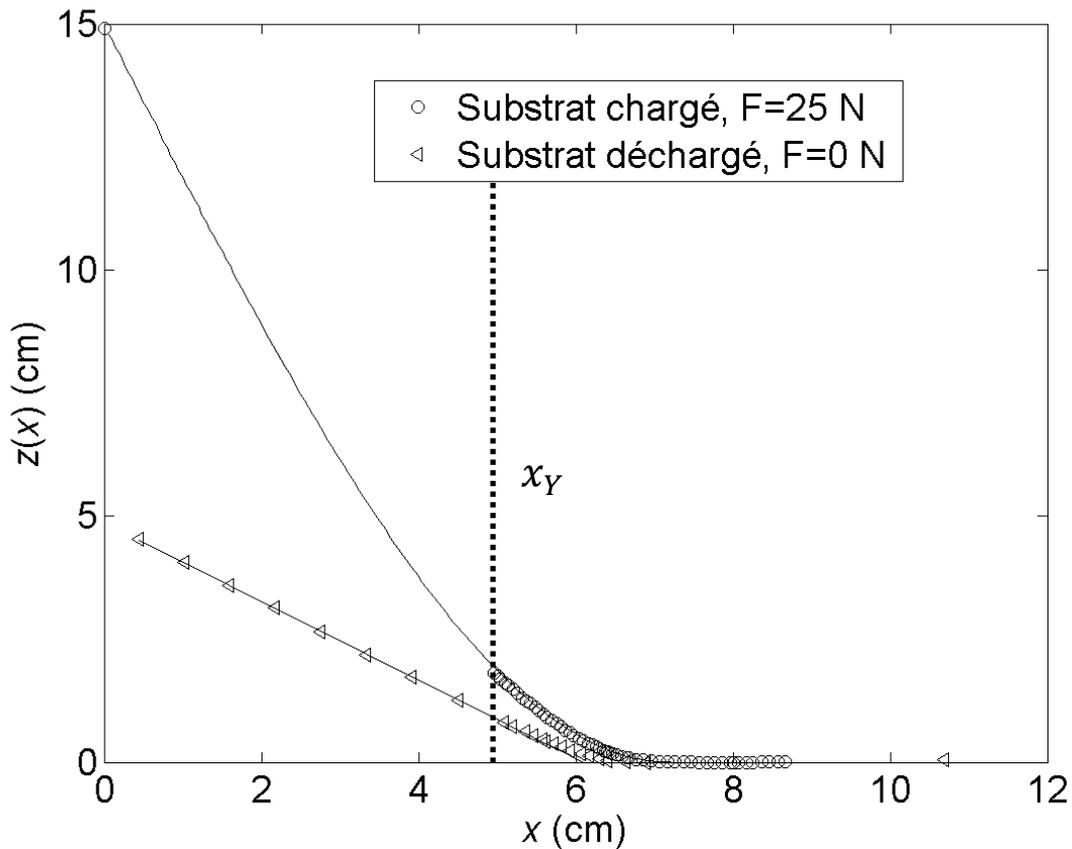


Figure II.42. Profils de la poutre pour une position de fissure de 7 cm avec application d'une charge de 25 N (ronds) et sans charge (triangle) avec déformation irréversible de la poutre.

Sur la Figure II.43, sont reportées les valeurs expérimentales de la flèche  $\Delta$  en fonction de la position de fissure imposée  $a$ , sous une force appliquée  $F = 25$  N. La comparaison avec les modèles SBT et élasto-plastique nous montrent que les données expérimentales passent du modèle SBT ( $a < x_Y = b\sigma_Y h^2 / 6F = 53$  mm) au modèle élasto-plastique  $a > x_Y = b\sigma_Y h^2 / 4F = 73$  mm. Puis, pour  $a \geq x_Y = b\sigma_Y h^2 / 4F = 73$  mm, la flèche ne correspond plus au modèle élasto-plastique, la déformation est devenue purement plastique. La Figure II.46, représente les différents phénomènes rencontrés sur la Figure II.45. Pour  $0 < a < x_Y$ , le comportement est purement élastique. Ensuite pour  $x_Y < a < x_p$ , nous entrons dans le domaine élasto-plastique, partiellement élastique et partiellement plastique. En se rapprochant de  $a = x_p$  la composante plastique est de plus en plus importante et le comportement devient purement plastique pour  $a > x_p$ .

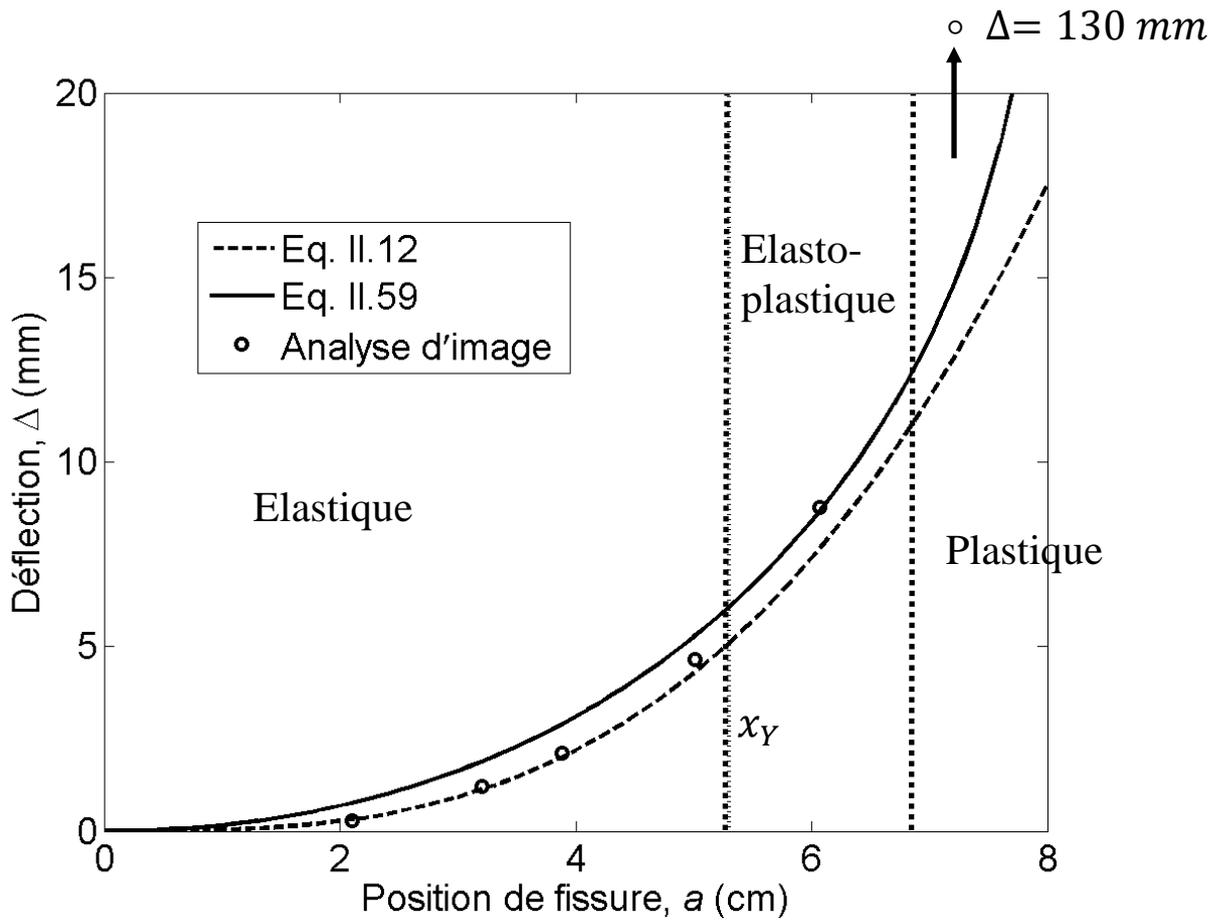


Figure II.43. Evolution de la flèche sous charge en fonction de la position de fissure  $a$ . Les courbes en trait plein et pointillés correspondent respectivement au modèle élastique (Equation II.12) et au modèle élasto-plastique (Equation II.59). On voit dans cette figure que les données expérimentales sont plus proches du modèle SBT pour les valeurs de  $a < x_Y = b\sigma_Y h^2 / 6F = 53 \text{ mm}$ , puis, pour  $a > x_Y$ , se rapproche du modèle élasto-plastique lorsque  $a$  augmente. Pour  $a = 73 \text{ mm} \geq x_p = b\sigma_Y h^2 / 4F = 73 \text{ mm}$  la flèche est de 130 mm.

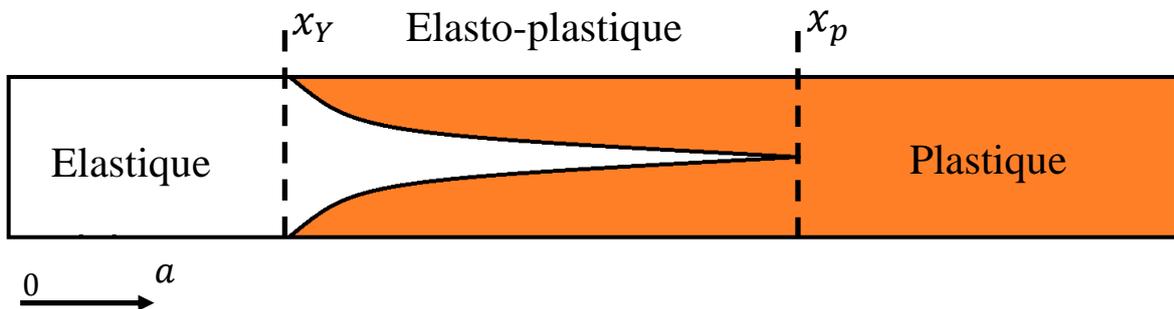


Figure II.44. Evolution du comportement de la poutre en fonction de  $a$ . On distingue trois zones : - zone purement élastique pour  $0 < a < x_Y$ , - zone élasto-plastique pour  $x_Y < a < x_p$ , et - zone purement plastique pour  $x_p < a$ .

A travers la simulation de fissure nous avons vu le comportement de la poutre au front de fissure simulé pour différentes positions de  $a$  et une charge constante  $F$ . Ceci nous a permis de distinguer les limites des modèles SBT et élasto-plastique.

## II.8. Rétrécissement de la poutre

Cette partie est consacrée au rétrécissement du substrat flexible intervenant lors des essais à simple levier (SCB). Par rétrécissement nous définissons le déplacement,  $u_x$ , de la flèche dans la direction  $x$  (Figure II.45) lorsque la poutre est fléchie.

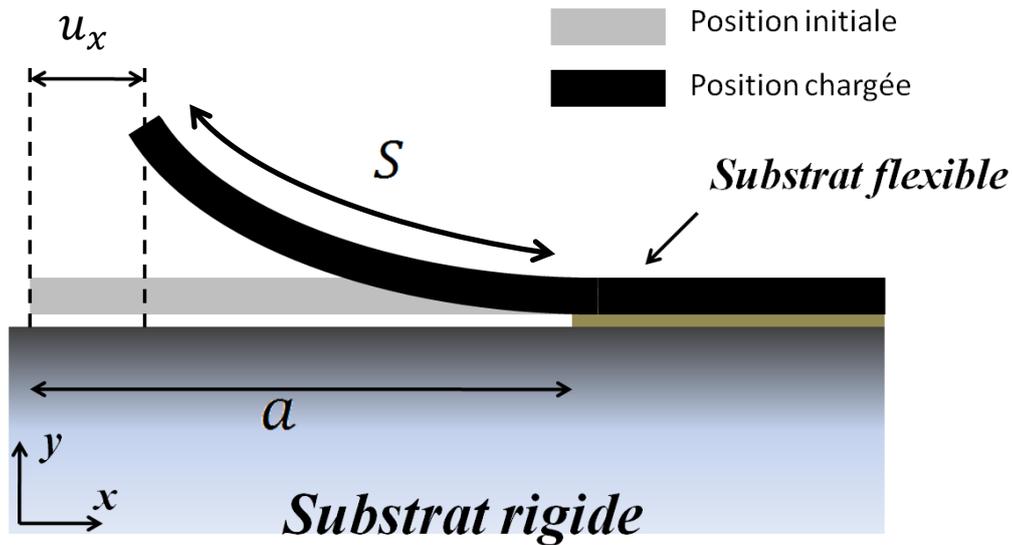


Figure II.45. Représentation schématique de l'essai à simple levier. La poutre dans sa position initiale est représentée en gris, la position au temps  $t$  est représentée en noire.

Nous rappelons les relations de la théorie des simples poutres :

$$z' = \frac{F}{EI} \left( \frac{x^2}{2} - \frac{a^2}{2} \right) \quad \text{Équation II.78}$$

$$z = \frac{F}{EI} \left( \frac{x^3}{6} - \frac{a^2 x}{2} + \frac{a^3}{3} \right) \Rightarrow y(0) = \Delta = \frac{Fa^3}{3EI} \quad \text{Équation II.79}$$

Si l'on considère que le rétrécissement de la poutre est faible,  $s \approx a$  ( $s$  correspond à la distance entre le point d'application de la charge et la position de fissure  $a$ ), on obtient la relation suivante :

$$s = a = \int_{u_x}^a \sqrt{1 + z^2} dx \quad \text{Équation II.80}$$

qui devient

$$s = a - u_x + \frac{9\Delta^2}{8a^6} \left\{ \frac{a^5}{5} \left( 1 - \left( \frac{u_x}{a} \right)^5 \right) - \frac{2a^5}{3} \left( 1 - \left( \frac{u_x}{a} \right)^3 \right) + a^5 \left( 1 - \frac{u_x}{a} \right) \right\} \quad \text{Équation II.81}$$

Le déplacement de la flèche  $\varepsilon$  étant petit devant la position de fissure,  $a \gg u_x$ , nous pouvons négliger  $u_x^2$ .

$$0 \approx -u_x + \frac{9\Delta^2}{8a} \left\{ \frac{8}{15} - \frac{u_x}{a} \right\} \quad \text{Équation II.82}$$

Ce qui nous donne l'expression de  $\varepsilon$  en fonction de la flèche à l'origine et de la position de fissure.

$$\Rightarrow u_x = \frac{24\Delta^2 a}{5(8a^2 + 9\Delta^2)} \quad \text{Équation II.83}$$

La Figure II.46 représente l'évolution de  $\varepsilon$  mesurée par traitement d'image et par capteur de déplacement, sur un essai à simple levier avec charge constante. On peut voir que le modèle correspond bien au déplacement observé par analyse d'image.

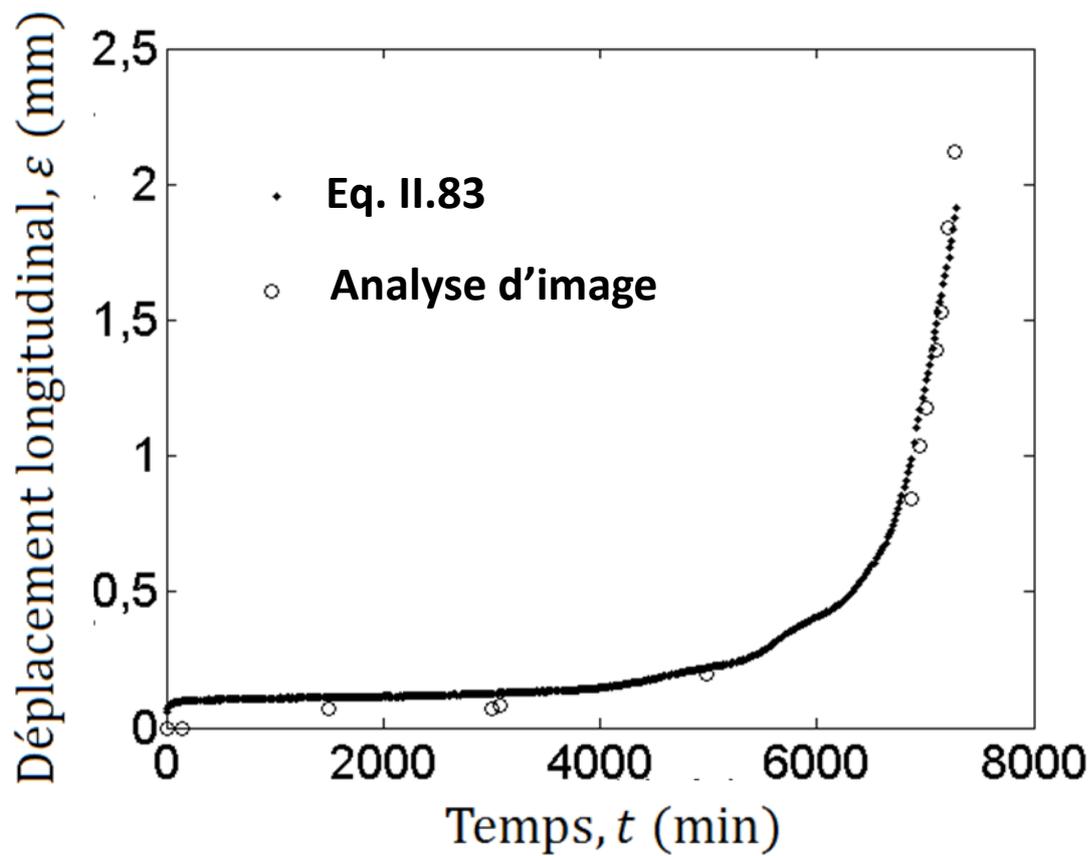


Figure II.46. Evolution du rétrécissement du substrat flexible  $\varepsilon$  en fonction du temps  $t$ , mesuré par capteur de déplacement, calculé par l'Équation II.83, et mesuré par analyse d'image.

## II.9. Conclusions

Une variante du « wedge test » a été étudiée, dans laquelle un substrat flexible est lié à un substrat rigide par un adhésif structural, et la séparation est induite par une charge constante appliquée à l'extrémité de la partie libre du substrat, menant à un moment de flexion. Nous nommons ce test à simple levier ou « single cantilever beam test » (SCB). La longueur de fissure a été déduite de la mesure du mouvement de la partie chargée de la poutre flexible. La théorie classique des poutres à été appliquée pour exploiter les données afin d'obtenir le taux de restitution d'énergie, équivalent à l'énergie de rupture, en fonction de la vitesse de séparation des substrats. Pour des temps plus longs de charge, le comportement attendu d'augmentation de la vitesse de rupture due à une longueur de bras de levier croissante, et donc le moment, a été observé, mais pour des temps plus courts, une vitesse apparente de fissuration décroissante a été observée. Le modèle simple utilisé considère que la partie liée peut être traitée comme étant rigide ; la poutre est donc encastree. Cependant, une analyse plus détaillée, utilisant le modèle de fondation élastique pour la zone intacte, révèle que la fissuration apparente, déduite du mouvement de la charge appliquée, est en fait due à un déplacement et une rotation de la poutre flexible à une longueur de fissure constante, associée à une déformation dans le temps dans l'adhésif à l'extrémité de la zone liée. L'analyse du comportement permet l'exploitation du modèle de Dugdale pour l'énergie de rupture. L'énergie de rupture statique peut être déterminée, et est associée à la déformation viscoélastique ou plastique de l'adhésif avant le début d'une réelle séparation. Dans le cas étudié, la valeur de l'énergie de rupture est plus importante que l'énergie de rupture initiale. Une analogie avec la différence entre coefficient de frottement statique et dynamique est faite.

Nous avons vu plusieurs applications de l'essai SCB, notamment dans l'analyse des effets du traitement de surface sur les résultats de l'essai, dans laquelle, l'analyse nous montre une nette distinction entre les différentes énergies de ruptures. Cependant, la distinction faite des énergies de rupture n'est pas propre au comportement des adhésifs, mais plutôt aux traitements de surface plus ou moins efficaces, donc principalement aux interactions interfaciales. Nous avons également observé que la charge avait un impact sur l'initiation de la fissure, en modifiant l'évolution de la constante d'onde dans le temps. Une autre application, plus classique a été faite dans le cadre d'une collaboration avec RESCOLL sur la détection de fissure pour un adhésif démontable. La détection de fissure se fait ici sur des échantillons préalablement chauffés sur des zones localisées du joint.

Dans une autre partie, nous avons vu un modèle développé pour interpréter les résultats d'essai SCB en prenant en considération les déformations élasto-plastiques. Ce modèle nous a permis d'apporter des corrections aux mesures SCB lorsque le moment appliqué au front de fissure est suffisant pour produire une déformation élasto-plastique du substrat. Ce modèle a été appliqué pour analyser deux systèmes, un assemblage collé et un système d'assemblage dans lequel la position de fissure est simulée.

Enfin, dans la dernière partie, nous nous sommes intéressés au déplacement longitudinal de la charge constante durant un essai SCB. Dans les analyses classiques faites par SCB, nous nous intéressons principalement au déplacement longitudinal de la charge constante. Cependant, le déplacement n'est pas unidirectionnel, puisqu'il existe un faible déplacement longitudinal qui est généralement négligé. A travers un dernier exemple, nous étudions le déplacement à l'aide du modèle décrit dans cette section. Les résultats obtenus concordent avec les déplacements mesurés par analyses d'image.



## **Chapitre III**

### ***Effets du vieillissement***



## Chapitre III. Effets du vieillissement

III.1. Introduction .....	163
III.2. Essai à simple levier (SCB) .....	165
III.2.1. Fissuration en immersion, résultats préliminaires.....	165
III.2.2. Effet de l'adsorption/désorption.....	169
III.3. Impédancemétrie .....	173
III.3.1. Principe .....	173
III.3.2. Méthode .....	176
III.4. Méthode gravimétrique .....	182
III.5. Comparaison entre gravimétrie et impédancemétrie .....	183
III.5.1. Impédancemétrie .....	183
III.5.2. Gravimétrie .....	187
III.5.3. Comparaison entre impédancemétrie et gravimétrie.....	190
III.6. Impédancemétrie dans le joint de colle .....	193
III.6.1. Méthode .....	194
III.6.2. Résultats et discussions .....	196
III.7. Conclusion .....	199



## **Chapitre III. Effets du vieillissement**

Dans ce chapitre, nous abordons le vieillissement des adhésifs et des assemblages à travers deux approches, à savoir, une approche mécanique, dans laquelle nous utilisons l'essai de clivage à simple levier présenté dans le chapitre II, et une approche utilisant l'aspect diffusionnel du vieillissement en présentant une technique électrochimique pour évaluer les prises d'eau.

### **III.1. Introduction**

Malgré les nombreux avantages des matériaux polymères dans l'industrie, la médecine, le génie civil, etc, ils restent plus ou moins perméables aux fluides (Neogi, 1996). La perméabilité est directement liée à la diffusion des fluides. L'étude de la cinétique de diffusion est donc primordiale pour évaluer les performances des matériaux, notamment leur durée de vie. Cette problématique est aussi importante pour les collages dentaires que pour les structures aéronautiques (Su et al., 1992 ; De Nève & Shanahan, 1992 ; Higgins, 2000 ; Ashcroft et al., 2001 ; Liljedahl et al., 2005 ; Doyle & Pethrick, 2009). Les variations de propriétés électriques dues à la diffusion d'eau et aux phénomènes d'eau liée et d'eau libre ont récemment été étudiées (Davis et al., 2009).

La technique la plus courante pour étudier la diffusion dans les polymères est la gravimétrie, consistant à mesurer prise de masse pendant l'immersion en fonction du temps. Cette technique est relativement simple pour les échantillons massiques. Les échantillons de polymère à étudier doivent être immergés dans le liquide, puis sont périodiquement retirés, partiellement séchés et pesés. Les deux dernières étapes sont délicates car, si les échantillons sont à l'air, ils subissent une désorption de fluide pouvant entraîner des pertes de matière, donc de masse. Dans le cas des polymères adhésifs, dans la configuration du joint collé, la procédure est difficile à employer, car la masse relative du polymère est généralement faible comparée aux substrats, et donc, la précision sur la mesure est fortement réduite. Une méthode pour contourner ce problème par l'étude des propriétés mécaniques des joints adhésifs a été proposée, mais elle requiert certaines approximations mathématiques (Zanni-Deffarges & Shanahan, 1995).

Des techniques électrochimiques sont utilisées pour étudier les propriétés de surface des matériaux, en particulier dans le cas des enduits et peintures anticorrosion (Devos et al., 2006 ; Sorensen et al., 2009 ; Negele & Funke, 1996 ; Moutarlier et al., 2005). Nekrasov fut l'un des premiers à utiliser une technique électrochimique pour étudier la prise d'eau sur enduit polymère sur surface métallique. Plus tard, Prosser (Bullet & Prosser, 1972) utilisa cette méthode pour étudier des adhésifs appliqués en enduits sur des surfaces métalliques. La mesure de l'impédance dans un système AC permet d'obtenir des informations utiles sur le comportement des matériaux (Castela & Simoes, 2003). Dans notre cas, nous considérons la variation d'impédance d'un polymère adhésif durant la prise d'eau par une technique d'impédancemétrie.

## **III.2. Essai à simple levier (SCB)**

La diffusion d'eau dans les assemblages collés est souvent accompagnée d'une diminution des propriétés mécaniques. Cette diminution des performances mécaniques est souvent attribuée à la plastification du joint polymère en milieu humide, qui correspond à une plus grande mobilité moléculaire provoquée par la présence de molécule d'eau. Dans ce cas le vieillissement est réversible, et le système retrouve ses performances mécaniques après désorption. Mais dans d'autres cas, la dégradation est suffisante pour provoquer des dommages irréversibles (Wylde & Spelt, 1998 ; Xiao & Shanahan, 1998 ; Mubashar et al., 2009).

Nous reprenons dans cette partie les essais de clivage à simple levier (SCB) avec charge constante en considérant maintenant le vieillissement du joint dans l'eau déionisée. Nous employant ici deux types d'essais, un essai en milieu humide et un essai après un processus de vieillissement en milieu humide et désorption. Ce dernier a pour objectif de contrôler le caractère réversible ou non du vieillissement dans le joint de colle.

### **III.2.1. Fissuration en immersion, résultats préliminaires**

Nous voulons maintenant tester l'essai à simple levier pour un échantillon en immersion.

Pour cela un réservoir est construit autour du substrat flexible et l'eau circule autour de l'échantillon (Annexe 2). Dans cette configuration, seul le périmètre du joint est exposé. Pour cet essai, nous utilisons deux échantillons traités par anodisation phosphorique. L'anodisation phosphorique permet d'obtenir des performances similaires au traitement chimique à base de sulfate de fer employé précédemment, donc l'utilisation de ce traitement pour comparer le comportement du joint à sec à celui du joint en immersion sur une période relativement courte (4 jours) ne pose pas de problème.

L'immersion est faite 24 heures avant application d'une charge de 21 N.

Paramètres des échantillons	
Substrats	Aluminium 2024 T35
Adhésif	DGEBA+ N(3-diméthylaminopropyl)-1,3-propylènediamine
Épaisseur substrat rigide	$H = 8 \text{ mm}$
Épaisseur substrat flexible	$h = 1,5 \text{ mm}$
Largeur substrat rigide	$B = 30 \text{ mm}$
Largeur substrat flexible	$b = 5 \text{ mm}$
Épaisseur de colle	$e = 0,1 \text{ mm}$
Position de fissure initiale	$a_0 = 16 \text{ mm}$
Charge appliquée	$F = 21 \text{ N}$

Tableau III.1. Tableau de données sur les paramètres des échantillons

Nous adoptons le calcul de Winkler (voir § II.2.1, Équation II.29). La Figure III.1 montre l'évolution de position de fissure  $a_w$  en fonction du temps  $t$ . L'échantillon immergé montre une augmentation de la position de fissure avec le temps, alors que l'échantillon non immergé reste à un palier égal à 1,7 cm (Figure III.1). La vitesse de propagation de fissure augmente légèrement pendant la propagation. Le faciès de rupture observé sur l'échantillon immergé suggère une fissuration principalement cohésive dans le joint adhésif. La Figure III.2 montre l'évolution de la flèche,  $\Delta$ , en fonction du temps  $t$ . L'extension de l'adhésif en pré-fissuration semble plus importante pour l'échantillon en immersion. Le fluage est plus rapide dans l'eau, ce qui suggère un effet de plastification au contact de l'eau qui se produit au front de fissure. Il est possible que la diffusion d'eau sous contrainte (Weitsman, 1990) puisse intervenir au front de fissure, accélérant ainsi un processus de plastification suivi d'une propagation de la fissure.

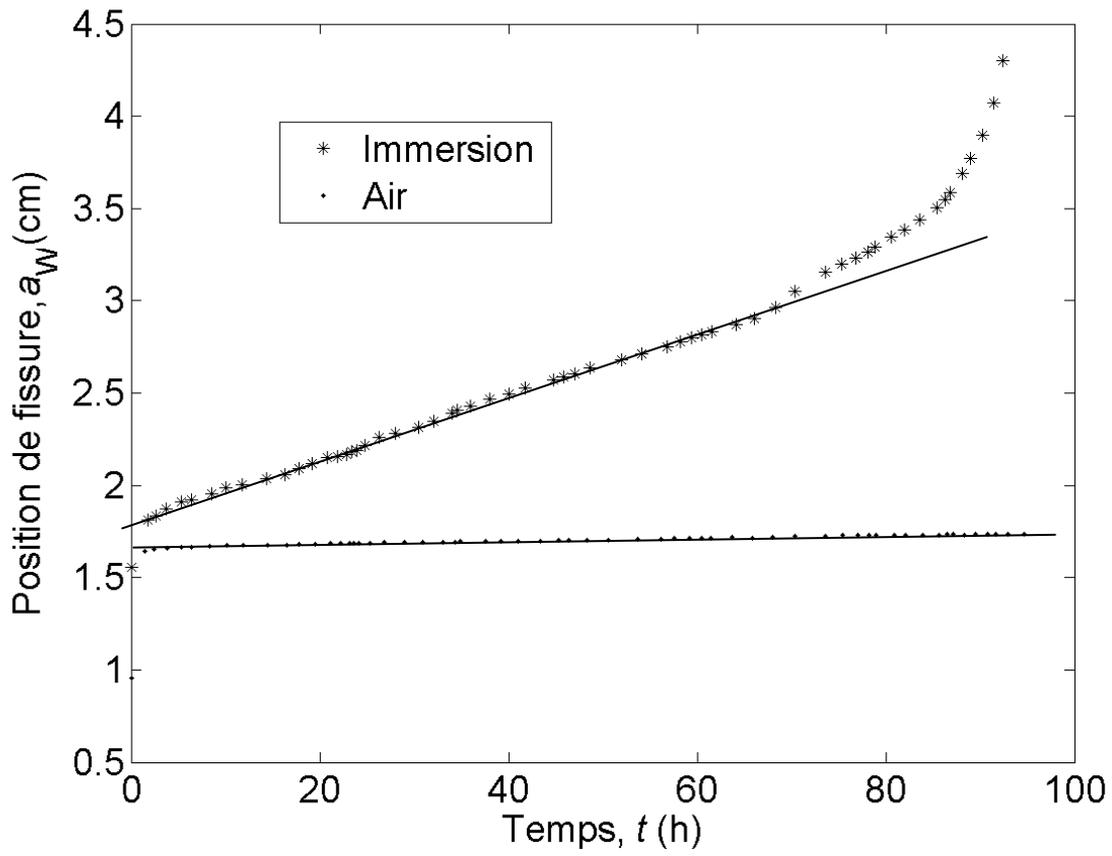


Figure III.1. Position de fissure  $a_w$  (Équation II.29) en fonction du temps  $t$ , pour un échantillon immergé comparé à un échantillon à l'air.

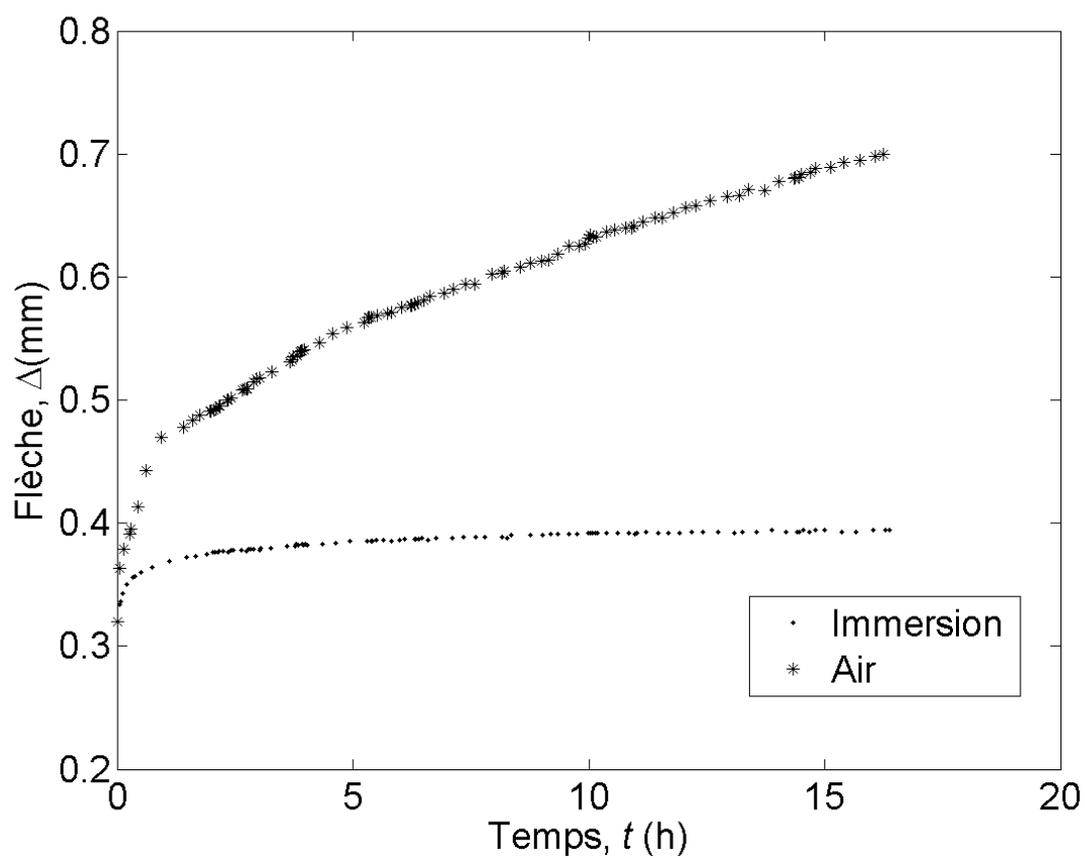


Figure III.2. Evolution de la flèche,  $\Delta$ , en fonction du temps  $t$ , pour un échantillon immergé comparé à un échantillon à l'air.

### III.2.2. Effet de l'adsorption/désorption

L'autre approche utilisée consiste à analyser les effets de l'adsorption/désorption des assemblages collés. L'objectif est de contrôler la réversibilité du vieillissement, en séchant les échantillons après différents temps d'immersion.

#### III.2.2.1. Préparation des échantillons et méthode de vieillissement

La technique de préparation des échantillons reste la même (§II.1.2). Les substrats rigides sont les mêmes, mais les substrats flexibles ont une épaisseur  $h = 2 \text{ mm}$  et une largeur  $b = 8 \text{ mm}$  au lieu de  $5 \text{ mm}$ . Les propriétés des constituants de l'assemblage sont présentées dans le Tableau III.2.

Paramètres des échantillons	
Substrats	Aluminium 2024 T35
Adhésif	DGEBA+ N(3-diméthylaminopropyl)-1,3-propylènediamine
Épaisseur substrat rigide	$H = 8 \text{ mm}$
Épaisseur substrat flexible	$h = 2 \text{ mm}$
Largeur substrat rigide	$B = 30 \text{ mm}$
Largeur substrat flexible	$b = 8 \text{ mm}$
Épaisseur de colle	$e = 0,1 \text{ mm}$
Position de fissure initiale	$a_0 = 25 \text{ mm}$
Charge appliquée	$F = 27 \text{ N}$

Tableau III.2. Tableau de données sur les paramètres des échantillons

Le processus mis en œuvre pour cet essai est présenté Figure III.3. Les échantillons, une fois prêts et stabilisés, sont immergés dans de l'eau déionisée pour différents temps de vieillissement,  $\tau$ . La diffusion se fait par les cotés du joint (Figure III.4).

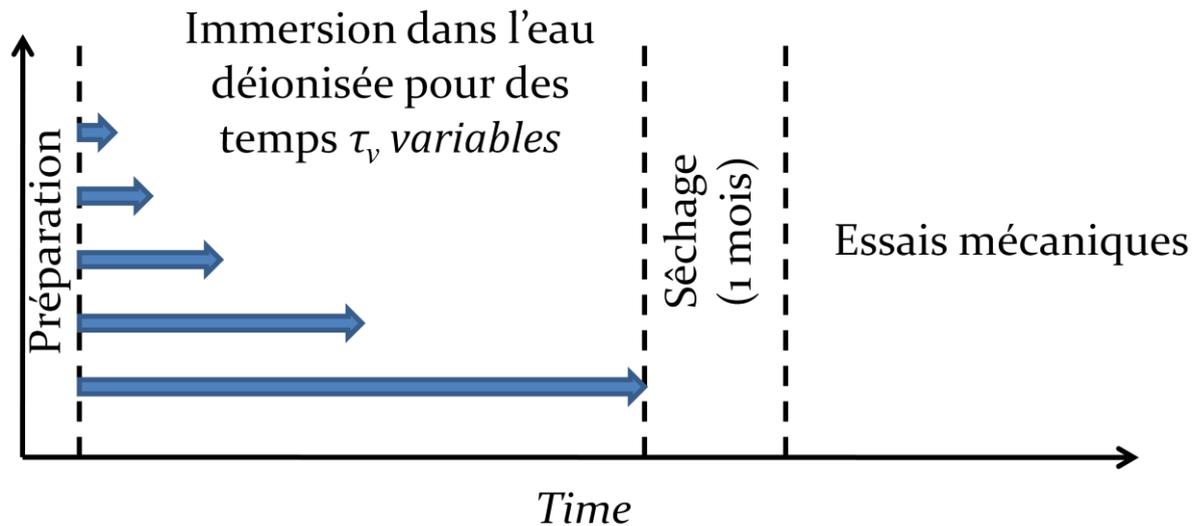


Figure III.3. Schéma de préparation et d'essai des joints adhésifs.

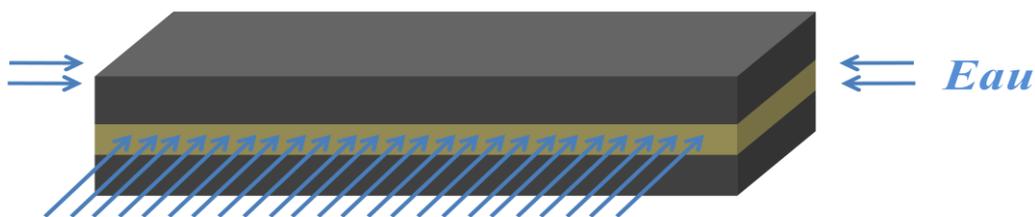


Figure III.4. Schéma de la diffusion dans le joint de colle Aluminium / Adhésif / Aluminium.

Temps de vieillissement $\tau_v$ (semaines)	0	2	10	20	30
--	---	---	----	----	----

Tableau III.3. Temps de vieillissement pour chaque série d'échantillons.

Après vieillissement, les échantillons sont séchés à température ambiante sur du papier absorbant pendant un mois. En raison des conditions expérimentales, il est possible qu'il reste de l'eau dans le polymère. Les échantillons sont, par la suite, testés par essai à simple levier (SCB) et comparés aux échantillons n'ayant subi aucun vieillissement. Ces comparaisons permettront de mettre en valeur les phénomènes de vieillissement réversibles ou irréversibles. Les échantillons sont testés avec une charge appliquée de 27 N et une position de fissure initiale  $a_0 = 25$  mm.

### III.2.2.2. Résultats et discussion

La Figure III.5 présente l'évolution de la position de fissure  $a_W$  en fonction du temps  $t$ . On observe que le temps nécessaire pour atteindre une rupture brutale diminue avec le temps de vieillissement, ce qui montre un effet du vieillissement sur l'assemblage collé. Après seulement deux semaines à température ambiante on peut noter que le vieillissement est irréversible. L'extension de l'adhésif est plus importante que sans vieillissement, indiquant un phénomène de plastification.

L'analyse des faciès de rupture montre généralement une rupture cohésive de l'adhésif pour les échantillons non vieillis et jusqu'à deux semaines. Pour un vieillissement de plus de 10 semaines le faciès de rupture devient adhésif, à l'interface joint substrat flexible. Pour trente semaines de vieillissement, on note l'apparition de zones oxydées proches des bords.

Le vieillissement a tendance à affaiblir l'interface ce qui a pour effet d'initier la rupture préférentiellement à l'interface.

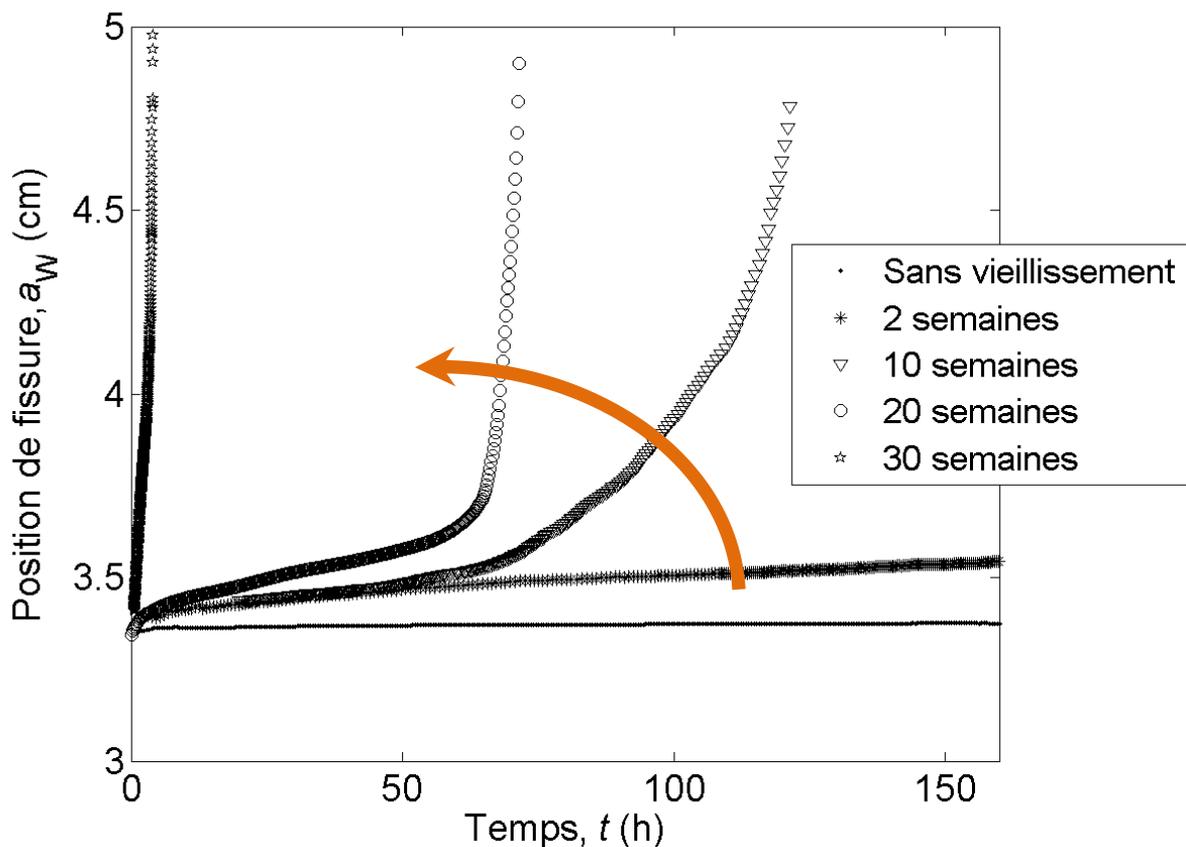


Figure III.5. Position de fissure  $a_W$  en fonction du temps  $t$ , pour différent temps de vieillissement.

La Figure III.6 présente la constante d'onde  $\lambda$  en fonction du temps en échelle logarithmique. On peut voir, d'une part, que pour un temps de vieillissement donné,  $\tau_v$ ,  $\lambda$  diminue avec le temps d'essai,  $t$ . D'autre part, plus le temps vieillissement,  $\tau_v$ , est important, plus la constante d'onde avant fissuration,  $\lambda_f$ , est faible. La constante d'onde,  $\lambda$ , étant liée au module de Young de l'adhésif,  $E_a$ , par l'Équation II.23, il est clair qu'elle diminue lorsque  $E_a$  diminue ( $\lambda \sim \sqrt[4]{E_a}$ ). Le fluage est plus rapide après le vieillissement.

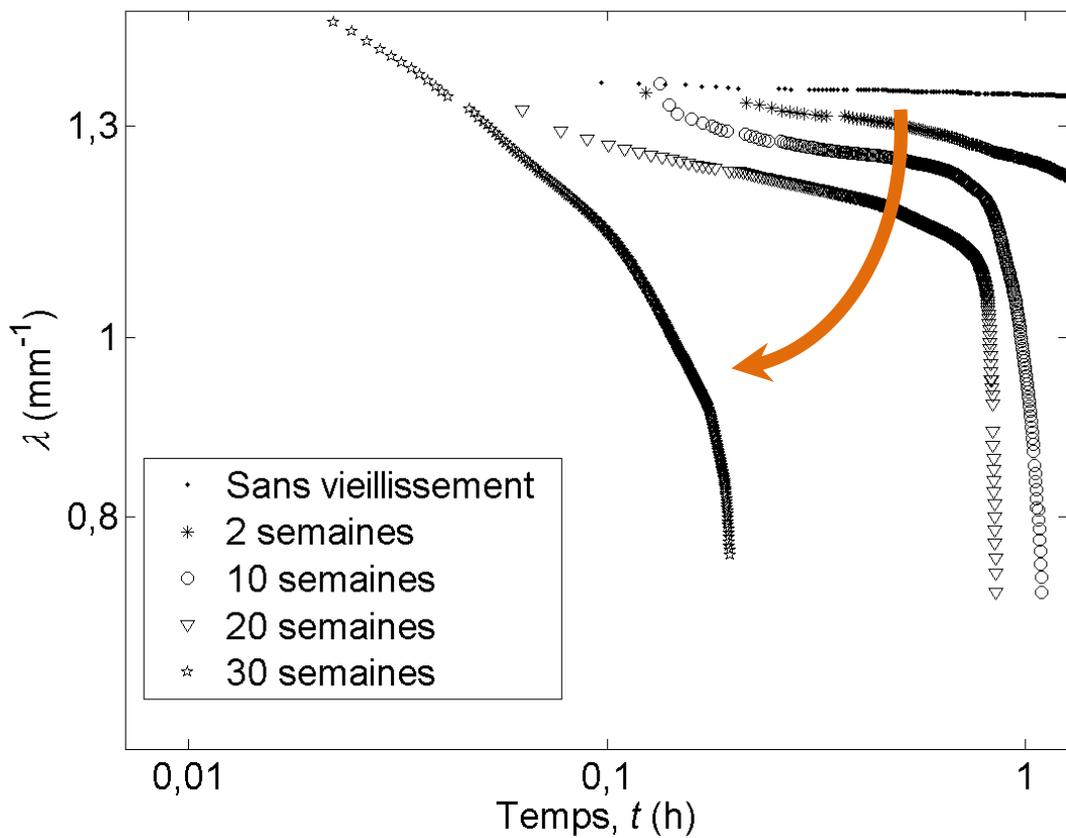


Figure III.6. Nombre d'onde  $\lambda$  en fonction du temps  $t$ , pour différents temps de vieillissement  $\tau_v$ .

### III.3. Impédancemétrie

#### III.3.1. Principe

Le principe de l'impédancemétrie consiste à appliquer un champ électrique sinusoïdal  $U(t)$  de pulsation  $\omega$  et de phase  $\varphi_U$  sur un matériau. Sous l'effet du signal transmis au système à étudier, le matériau engendre une réponse sous forme de courant alternatif,  $I(t)$ , de même fréquence que le signal de perturbation mais décalé dans le temps d'une phase  $\varphi = \varphi_U - \varphi_I$ .

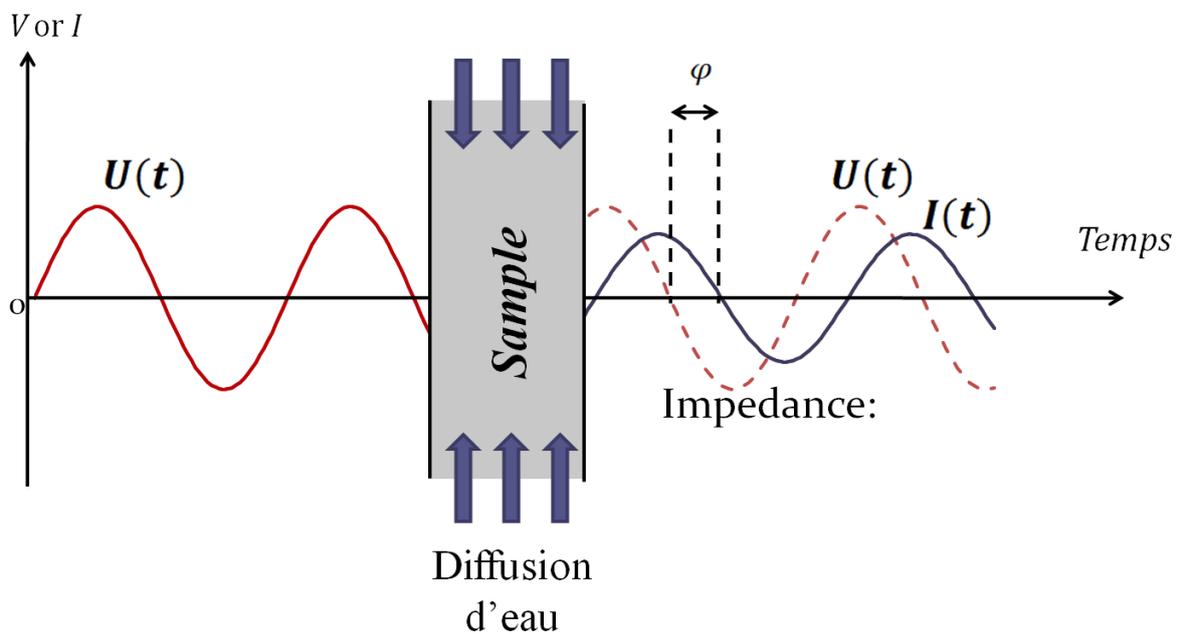


Figure III.7. Principe de fonctionnement d'une mesure d'impédancemétrie

L'impédance d'un matériau est représentée par une grandeur complexe  $Z^*$ , que l'on définit comme le rapport entre le potentiel de perturbation,  $U(t)$ , et le courant en réponse  $I(t)$ .

$$Z = \frac{U}{I} = |Z|e^{j\varphi} \quad \text{Équation III.1}$$

et

$$Z = Z_{Re} + jZ_{Im} \quad \text{Équation III.2}$$

avec  $j = \sqrt{-1}$ . Le module de l'impédance est alors donné par :

$$|Z| = \sqrt{Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2} \quad \text{Équation III.2}$$

où  $Z_{Re}$  et  $Z_{Im}$  sont, respectivement, la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance, et  $|Z|$  est le module, ou valeur absolue. Les diagrammes d'impédances sont généralement représentés par des diagrammes de Nyquist, dans lesquels on représente  $Z_{Im}$  en fonction de  $Z_{Re}$ , et les diagrammes de Bode, avec le module  $|Z|$  et le déphasage  $\varphi$  en fonction la fréquence dans une échelle logarithmique. Un matériau polymère peut être caractérisé par sa permittivité relative  $\varepsilon$ . Le lien entre la permittivité et l'impédance se fait en considérant le matériau comme une capacité complexe diélectrique. La capacité est reliée ainsi à l'impédance complexe par l'égalité suivante :

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon S}{e} \quad \text{Équation III.3}$$

et

$$Z_c = \frac{1}{j\omega C} \quad \text{Équation III.4}$$

où  $S$  est la surface en contact avec les électrodes,  $e$  est l'épaisseur du matériau et  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide.

La spectroscopie d'impédance peut être utilisée soit pour une analyse de la permittivité, soit pour la modélisation du matériau par un circuit équivalent. Cette dernière approche est utilisée pour l'étude de procédés électrochimiques ou l'analyse du comportement de revêtements anticorrosion (Zhang & Hu, 2004 ; Poelman et al., 2005 ; Lazarevic & Miskovic-Stankovic, 2005 ; Galliano & Landolt, 2002).

Une autre approche consiste à modéliser le polymère par un circuit électrique équivalent avec une résistance  $R$  en parallèle avec une capacité  $C$ .

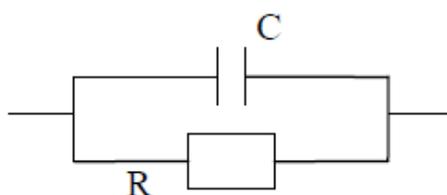


Figure III.8. Circuit RC

L'impédance  $Z_{Im}$  du polymère peut être ainsi représentée par la relation (Équation III.5), et les parties imaginaires et réelles de l'impédance peuvent être ainsi déduites en fonction de R et C.

$$\frac{1}{Z_{Im}} = \frac{1}{R} + jC\omega \quad \text{Équation III.5}$$

### ***Réponse diélectrique des interfaces polymère-métal***

Lorsqu'une électrode est en présence d'un électrolyte ou d'une résine polymère, une polarisation de l'électrode peut avoir lieu. Cette polarisation est due à l'accumulation de charges ioniques à l'interface électrolyte et résine polymère générant une couche chargée. Cette couche chargée crée une capacité et peut notamment entraîner une augmentation de permittivité des résines polymères visible à faibles fréquences. Dans l'étude des procédés électrochimiques et de suivi de corrosion, cette couche chargée formée sur une surface métallique (électrode) dans un électrolyte est représentée par une capacité  $C_{dl}$  ('Double Layer Capacity').

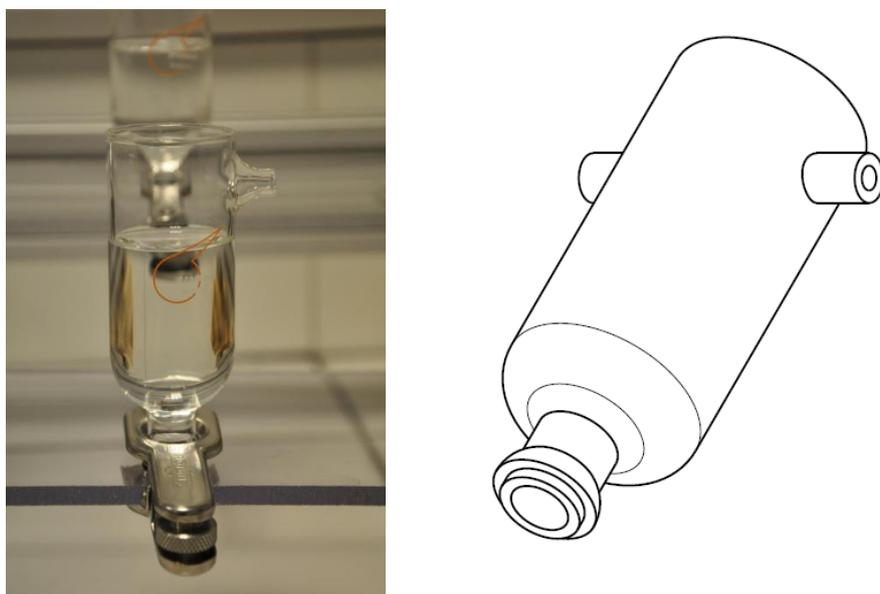
Un électrolyte en contact avec une surface métallique peut également dissoudre des éléments ioniques du métal et ces charges se transférant dans l'électrolyte peuvent générer un courant ionique. Ce courant peut être caractérisé par une résistance de transfert de charge  $R_{ct}$ .

Pour l'étude des revêtements anticorrosion en vieillissement par spectroscopie d'impédance, l'impédance de l'interface revêtement-métal est représentée par  $R_{ct}$  et  $C_{dl}$  en parallèle (Zhang & Hu, 2004 ; Lazarevic & Miskovic-Stankovic, 2005).

La réponse diélectrique du polymère ou revêtement interviendrait aux hautes fréquences de sollicitation tandis que la réponse de l'interface plutôt aux faibles fréquences.

### III.3.2. Méthode

Un montage de spectroscopie d'impédance utilisé dans le cadre de notre étude est constitué d'une cellule électrochimique (Figure III.9), un potentiostat et un analyseur de réponse en fréquence (FRA pour Frequency Response Analyzer). L'analyseur de réponse en fréquence applique un potentiel sinusoïdal en perturbation et analyse la réponse du signal, sous forme de courant sinusoïdal. La représentation schématique du montage est donnée en Figure III.10.



*Figure III.9. (à gauche) photo et (à droite) schéma de la cellule d'impédancemétrie.*

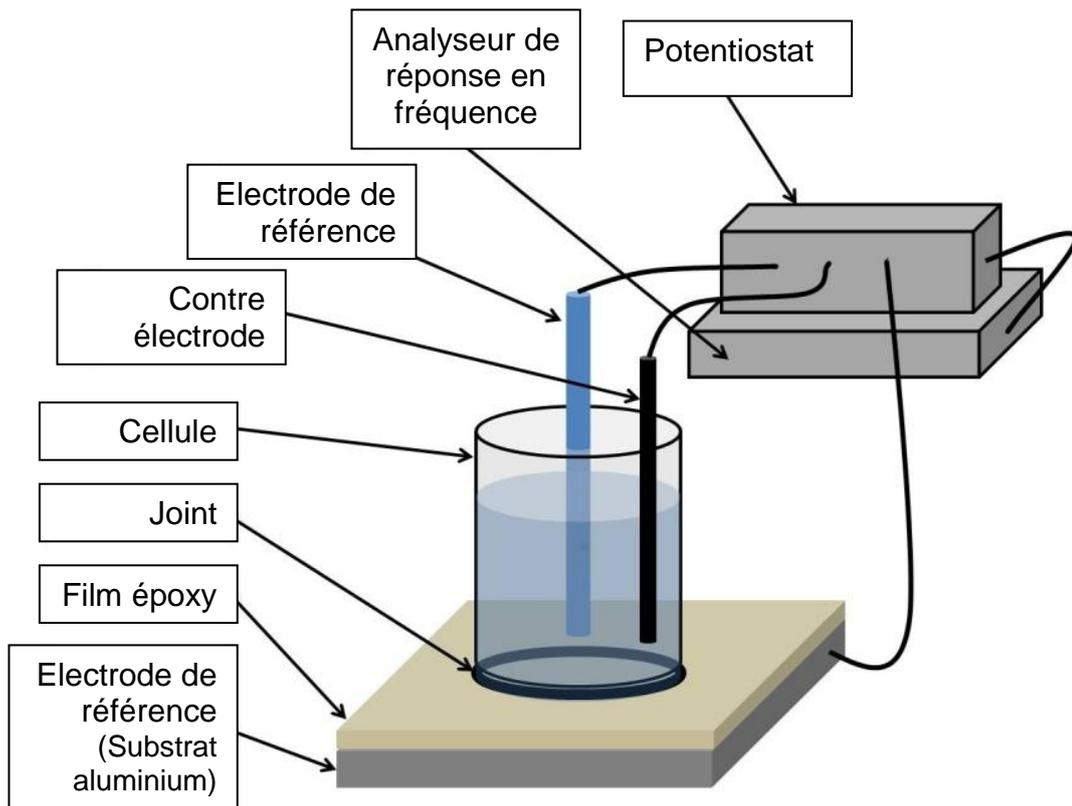


Figure III.10. Montage d'impédancemétrie

Le principe est de mettre le polymère à étudier en contact avec l'électrolyte, dans notre cas de l'eau, et de mesurer les variations de propriétés du polymère à mesure que le liquide pénètre dans le polymère. Une fine couche de polymère, ici une résine époxy (Résine DGEBA, DMAPPDM), est appliquée sur une feuille d'aluminium de 0,1 mm d'épaisseur (aluminium recuit (99,0 %) fourni par Goodfellow, Huntingdon, UK). L'épaisseur  $h$  de l'adhésif est contrôlée en appliquant la colle encore liquide, en utilisant du fil en nylon, puis en appliquant un block de PTFE sous une légère pression. Après 48 heures de réticulation à 24°C, puis une semaine à l'air pour atteindre l'équilibre thermodynamique, une cellule d'impédancemétrie (Figure III.10) est pressée contre la surface de l'adhésif avec joint torique et une pince pour maintenir le système étanche. Les cellules sont ensuite installées sur le montage d'impédancemétrie et sont remplies avec l'électrolyte (eau déionisée). Le système étudié fait intervenir un montage à trois électrodes, le substrat aluminium sert d'électrode de travail, une contre-électrode en carbone et une électrode de référence au calomel, ces deux dernières sont plongées dans l'électrolyte à 1 cm de la surface du film polymère. Les électrodes sont ensuite branchées au potentiostat (Sotlem P.G-STAT.Z1) connecté à l'analyseur de réponse en

fréquence (FRA 1250). La gamme de fréquence utilisable va de 1 à 60 kHz dans laquelle nous considérons le système comme essentiellement capacitif et la résistance du polymère,  $R_p$ , négligeable.

Au temps initial, l'adhésif est sec, mais après immersion continue, l'eau diffuse dans le polymère et peut altérer les propriétés électriques du polymère. Durant les mesures, l'électrolyte ne subit pas de modification significative, les phénomènes de lessivage dans le polymère, suite aux phénomènes d'hydrolyse, ainsi que les échanges entre l'électrolyte et l'électrode de référence sont considérés comme négligeables. Le substrat aluminium demeure inaltéré dans les temps d'analyse. Le circuit équivalent utilisé pour modéliser le système étudié ici correspond au circuit de Randles (Randles, 1947), dans lequel nous retrouvons une résistance d'électrolyte  $R_w$ , considérée comme constante, en série avec une résistance de polymère,  $R_p$ , elle-même en parallèle avec une capacitance de polymère  $C_p$  (Figure III.11).

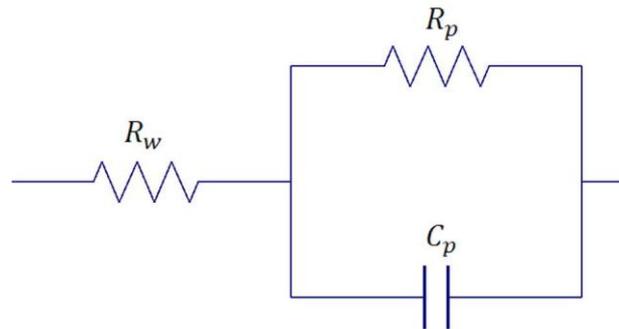


Figure III.11. Circuit équivalent

La capacitance du polymère,  $C_p = C_p(t)$ , est donnée par :

$$C_p(t) = \varepsilon(t)\varepsilon_0 S/e \quad \text{Équation III.6}$$

où  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide ( $8,8452 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ) et  $\varepsilon(t)$  est la permittivité relative ou constante diélectrique du polymère (sans unité).

Sous courant alternatif, l'impédance des deux composantes du circuit sont données par :

$$Z_{R_p} = R_p \quad \text{Équation III.7}$$

$$Z_{C_p} = -j / \omega C_p \quad \text{Équation III.8}$$

où  $\omega$  est fréquence angulaire ( $\omega = 2\pi f$ ), où  $f$  est la fréquence appliquée, et  $j = \sqrt{-1}$

L'expression de l'impédance du système RC,  $Z$ , en négligeant la résistance de l'électrolyte est de la forme suivante :

$$Z = \frac{R_p(1 - j\omega C_p R_p)}{1 + (\omega C_p R_p)^2} \quad \text{Équation III.9}$$

et le module correspondant :

$$|Z| = \frac{1}{\omega \sqrt{\frac{1}{(\omega R_p)^2} + C_p^2}} \quad \text{Équation III.10}$$

A haute fréquence :

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} (Z) = \frac{1}{\omega C_p} = \frac{h}{\omega \epsilon \epsilon_0 S} \quad \text{Équation III.11}$$

donc, dans ces conditions, la résistance du polymère,  $R_p$ , est négligeable et l'impédance dépend presque entièrement de la capacitance  $C_p$ . A haute fréquence, potentiel et courant étant décalés d'une phase  $\varphi = 90^\circ$ , on trouve l'expression suivante :

$$\theta = \arctan(-\omega C_p R_p) \approx \pi/2, \text{ or } 90^\circ \quad \text{Équation III.12}$$

A basse fréquence,  $(\omega C_p R_p)^2 \ll 1$ , et donc  $|Z| \approx R_p$ . L'Équation III.12 devient alors :

$$\begin{aligned} \log_{10}|Z| &= \log_{10} R_p - \frac{1}{2} \log_{10} [1 - (\omega C_p R_p)^2] \\ &\approx \log_{10} R_p - \frac{1}{2 \ln 10} (\omega C_p R_p)^2 \end{aligned} \quad \text{Équation III.13}$$

Après avoir établi les limites du circuit équivalent, il est nécessaire de faire le lien entre ce modèle et le phénomène de diffusion. Brasher et Kingsbury (Brasher & Kingsbury, 1954) ont suggéré une méthode pour évaluer la fraction volumique de liquide dans un polymère, modifiée plus tard par Sykes (Sykes, 2004). On utilise la loi des mélanges classiques pour la permittivité (Hartshorn et al., 1937),  $\varepsilon(t)$ , d'un polymère dans lequel l'on considère que l'eau a diffusé de façon homogène et présente une distribution aléatoire au temps  $t$ .

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_p^{V_p} \varepsilon_w^{V_w} \quad \text{Équation III.14}$$

où  $\varepsilon_p$  et  $\varepsilon_w$  ( $= 78,5$  à  $25^\circ C$ ) sont, respectivement, la permittivité relative du polymère et de l'eau,  $V_p$  et  $V_w$  représentent les fractions volumiques.  $V_p$  et  $V_w$  varient au cours de la diffusion et sont fonction du temps  $t$ . Le polymère ne contenant pas d'eau au temps  $t = 0$ , nous avons la relation suivante :

$$\frac{\varepsilon(t)}{\varepsilon(0)} = \frac{\varepsilon_p^{V_p} \varepsilon_w^{V_w}}{\varepsilon_p^{V_p(0)}} \quad \text{Équation III.15}$$

Dans cette approche, Brasher et Kingsbury négligent les phénomènes de gonflement, ils considèrent donc  $V_p$  comme constante. En considérant ceci nous avons, avec  $\varepsilon_p = \varepsilon(0)$  :

$$\frac{\varepsilon(t)}{\varepsilon(0)} = \varepsilon_w^{V_w(t)} = \frac{C_p(t)}{C_p(0)} \quad \text{Équation III.16}$$

qui donne l'expression de la fraction volumique d'eau dans le polymère

$$V_w(t) = \frac{\log_{10}[C_p(t)/C_p(0)]}{\log_{10}\varepsilon_w} \quad \text{Équation III.17}$$

Sykes prend en considération les effets de gonflement,  $V_p + V_w = 1$ , la relation précédente devient alors :

$$V_w(t) = \frac{\log_{10}[C_p(t)/C_p(0)]}{\log_{10}[\varepsilon_w/\varepsilon_p]} \quad \text{Équation III.18}$$

Le rapport  $V_{w\text{ Sykes}}/V_{w\text{ Brasher}}$  est d'environ 1,4. Cependant, ceci apporte peu de différence lorsque l'on cherche à calculer les constantes de diffusion, nous avons donc utilisé l'Équation III.17.

Ainsi, connaissant  $V_w(t)$ , et considérant que l'eau diffuse dans le polymère sans modifier son volume, il est possible de tracer l'augmentation de la masse relative du polymère due à la prise d'eau au cours du temps  $t$ . Dans cette approche simplifiée, nous considérons une concentration moyenne en eau et non un gradient de concentration dans le polymère. Cependant, nous nous retrouvons dans la même situation dans le cas de la gravimétrie. Cette simplification ne se retrouve pas lors des suivis de diffusion par contrôle mécanique (Zanni-Deffarges & Shanahan, 1995).

Les tests d'absorption effectués à 25, 36 et 56°C, pour des épaisseurs de 0,2 et 0,9 mm. Deux échantillons pour chaque température et chaque épaisseur ont été étudiés avec une surface d'exposition de 8 mm, correspondant au diamètre des cellules électrochimiques conçues pour le test.

### III.4. Méthode gravimétrique

Afin de comparer les résultats obtenus par impédancemétrie, nous utilisons une technique classique qui est la gravimétrie. Cette technique consiste à mesurer l'évolution de la masse d'un échantillon durant son exposition à un liquide.

Les échantillons pour analyse gravimétrique sont produits avec le même adhésif que précédemment, résine époxy (Résine DGEBA (diglycidyl éther of bisphénol A), un durcisseur DMAPPDM (N(3-diméthylaminopropyl)-1,3-propylènediamine)). Dans ce cas il s'agit d'échantillons massiques, sans substrat métallique, produits avec des épaisseurs  $h = 0,2$  et  $0,9 \text{ mm}$ , et des diamètres  $d = 12, 18, 20, 22$  et  $30 \text{ mm}$ . Pour préparer ses échantillons, des films d'adhésif ont été produits avec des espaceurs de diamètre  $0,2$  et  $0,9 \text{ mm}$ , comme pour les échantillons d'impédancemétrie. Des disques de différents diamètres sont produits à l'emporte-pièce. Ils ont ensuite été immergés dans l'eau à  $25, 36$  et  $56^\circ\text{C}$ , et périodiquement retirés de l'eau, superficiellement séchés, puis pesés sur une balance analytique Sartorius CPA 225D. Deux échantillons de  $20 \text{ mm}$  de diamètre et  $0,9 \text{ mm}$  d'épaisseur ont également été étudiés à  $4^\circ\text{C}$ . Les variations de masse ont été étudiées par une méthode classique afin d'analyser la cinétique de diffusion.

### III.5. Comparaison entre gravimétrie et impédancemétrie

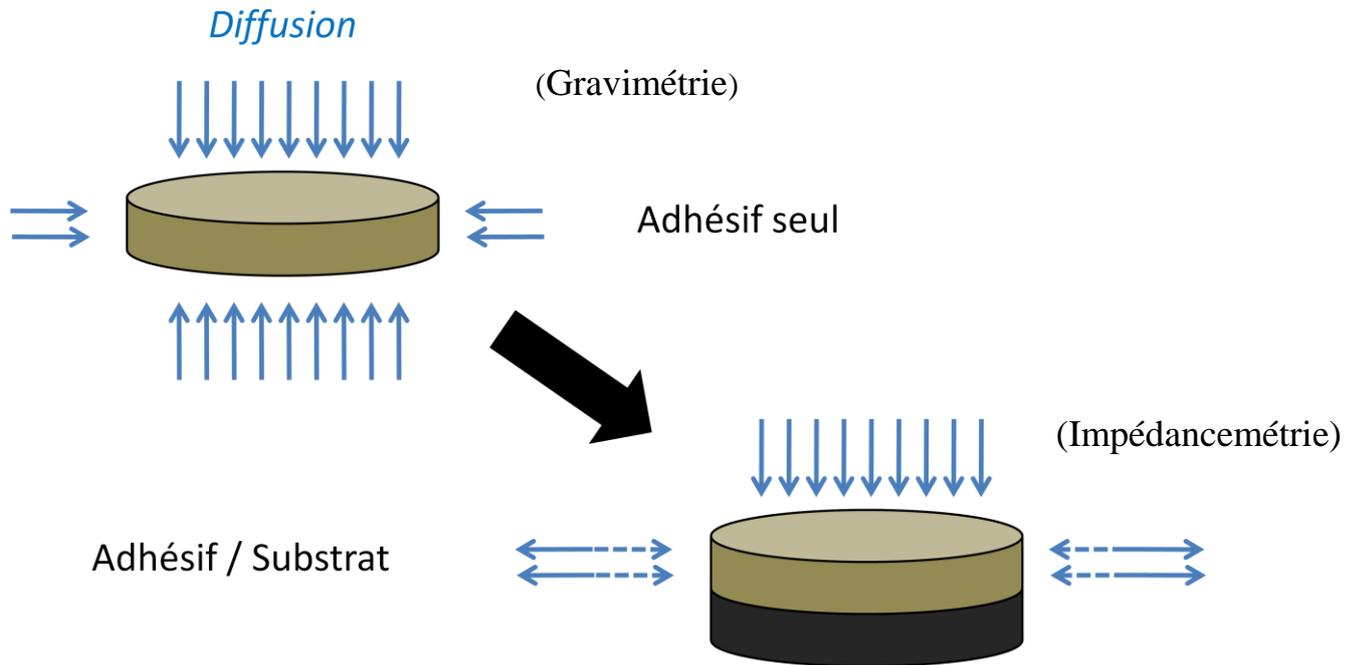


Figure III.12. Représentation des configurations utilisées pour la gravimétrie (à gauche) : avec un bloc polymère avec toutes ses faces exposées, et l'impédancemétrie (à droite) : avec seulement une face exposée.

#### III.5.1. Impédancemétrie

L'Équation III.17 prédit la fraction volumique d'eau,  $V_w(t)$ , dans le polymère, alors que dans les traitements classiques de diffusion, la fraction massique est plus appropriée. Nous écrivons donc :

$$m_w(t) = \rho_w V_w(t) V_{TOT} = \rho_w V_{TOT} \frac{\log_{10}[C_p(t)/C_p(0)]}{\log_{10} \varepsilon_w} \quad \text{Équation III.19}$$

où  $m_w(t)$  est la masse d'eau pour un polymère de volume  $V_{TOT}$ ,  $\rho_w$  est la masse volumique de l'eau.

A partir de l'Équation III.19 nous pouvons suivre une procédure standard pour le traitement du processus de diffusion en définissant la prise de masse relative,  $\mu(t)$ , qui est fonction du temps  $t$ .

$$\mu(t) = \frac{m(t) - m_0}{m_{max} - m_0} \quad \text{Équation III.20}$$

où  $m(t)$ ,  $m_0$  et  $m_{max}$  sont respectivement les masses d'échantillon au temps  $t$ , à  $t = 0$  et à l'équilibre final (sans considérer les effets de lessivage et autres effets secondaires (Xiao & Shanahan, 1998)). Le numérateur sur la partie droite de l'équation correspond à  $m_w(t)$ , et le dénominateur correspond à  $m_w(\infty)$ , l'effet attendu est que le système va tendre vers une asymptote à  $\mu(t \rightarrow \infty) = 1$ . Nous définissant la fraction massique maximale,  $W_{max}$  par :

$$W_{max} = \frac{m_{max} - m_0}{m_0} \quad \text{Équation III.21}$$

La méthode conventionnelle d'analyse est de représenter  $\mu(t)$  en fonction de  $\sqrt{t}$ , il s'agit d'une représentation normalisée du système, sachant que maints cas de diffusion rencontrés suivent le modèle fickien (Crank, 1979 ; Xiao & Shanahan, 1998). Les équations de diffusion de Fick pour un coefficient de diffusion,  $D$ , constant et appliqué à un solide dans lequel un fluide diffuse d'une face seulement nous donne les deux relations suivantes :

$$\mu(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{t}{\tau}} ; \quad \mu(t) < 0.5 \quad \text{Équation III.22}$$

et

$$\mu(t) = 1 - \frac{8}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 t}{4\tau}} ; \quad \mu(t) > 0.5 \quad \text{Équation III.23}$$

où  $\tau = h^2/(D\beta^2)$ ,  $h$  étant l'épaisseur de l'adhésif, et  $\beta$  le facteur de correction géométrique permettant de considérer les effets de bords ( $\beta = 1$  pour un plan infini). Selon la méthode de Shen et Springer (Shen & Springer, 1976),  $\beta = 1 + 4h/d$  pour un disque d'épaisseur  $h$  et de diamètre  $d$ , avec une diffusion d'un côté ainsi que sur le périmètre. Les conditions expérimentales de l'impédancemétrie nous amènent à considérer, vis-à-vis des effets de bord, une désorption relativement lente du fluide en dehors de la partie exposée du polymère. Nous

prenons donc  $\beta = 1 - 2h/d$ .

La Figure III.13 représente l'évolution de  $\mu(t)$  en fonction de  $\sqrt{t}$ , correspondant aux mesures d'impédancemétrie sur un disque adhésif de 0,9 mm d'épaisseur et de 8 mm de diamètre, adhérant sur un substrat aluminium, exposé à de l'eau déionisée à 25°C, 36°C et 56°C. Les bars d'erreur représentent l'écart-type obtenu lors des analyses par régression de l'Équation III.23. Nous pouvons voir que la courbe correspond à un comportement fickien, avec une évolution initiale linéaire de la prise de masse par rapport à  $\sqrt{t}$ , puis le taux de prise de masse diminue à l'approche de la saturation. Le temps d'expérience ici est de 1800 heures. Les coefficients de diffusion,  $D$ , calculés sont de  $6 \cdot 10^{-13}$ ,  $18 \cdot 10^{-13}$  et  $110 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , correspondant, respectivement à 25, 36 et 56°C. Les constantes de temps  $\tau$  sont de 280, 100 et 17 heures, et les prises de masse maximales sont 5,2, 4,6 et 5,3 %. Le Tableau III.4 résume les résultats obtenus.

Le taux d'absorption augmente avec la température, ce qui correspond à une diffusion activée thermiquement. Le Tableau III.4 suggère que l'équilibre est atteint pour une prise de masse,  $W_{max}$ , de environ 5 %. On note une légère variation autour de  $W_{max}$ , mais cette tendance ne peut pas être expliquée. Une explication possible pourrait être due à des phénomènes entrants en compétition entre eau liée et eau libre par exemple, ou des contraintes thermiques résiduelles.

Les résultats obtenus aux trois températures pour un disque de 0,2 mm d'épaisseur sont représentés sur la Figure III.14 et les données correspondantes sont dans le tableau III.4.

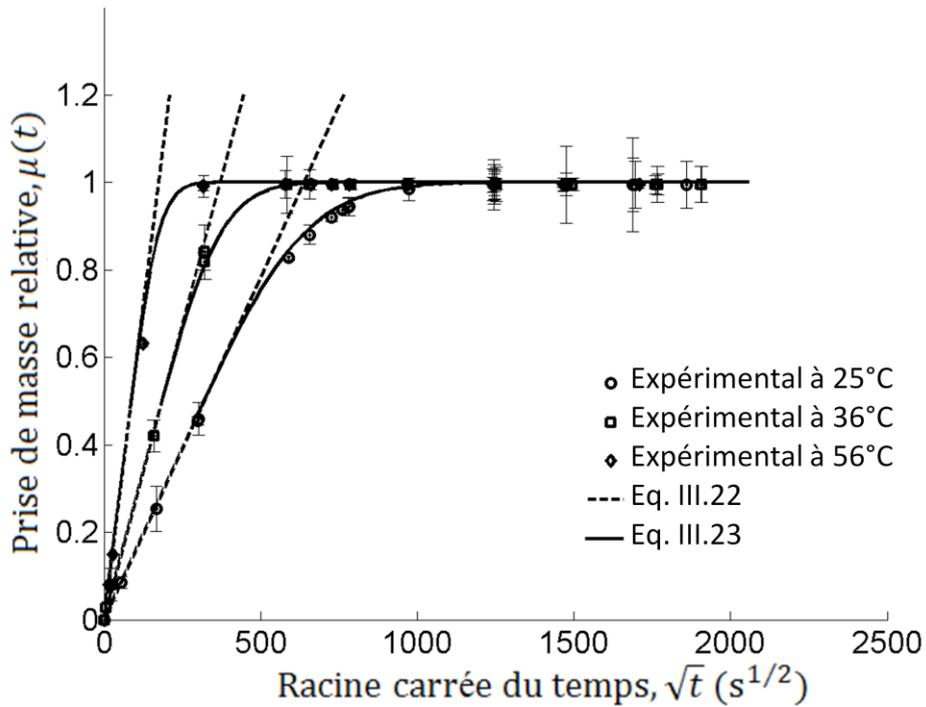


Figure III.13. Evolution de la prise de masse relative,  $\mu(t)$ , en fonction de la racine carrée du temps,  $\sqrt{t}$ , obtenue par impédancemétrie pour des températures de 25, 36 et 56°C. Le diamètre du disque est de 8 mm, et son épaisseur est de 0,9 mm.

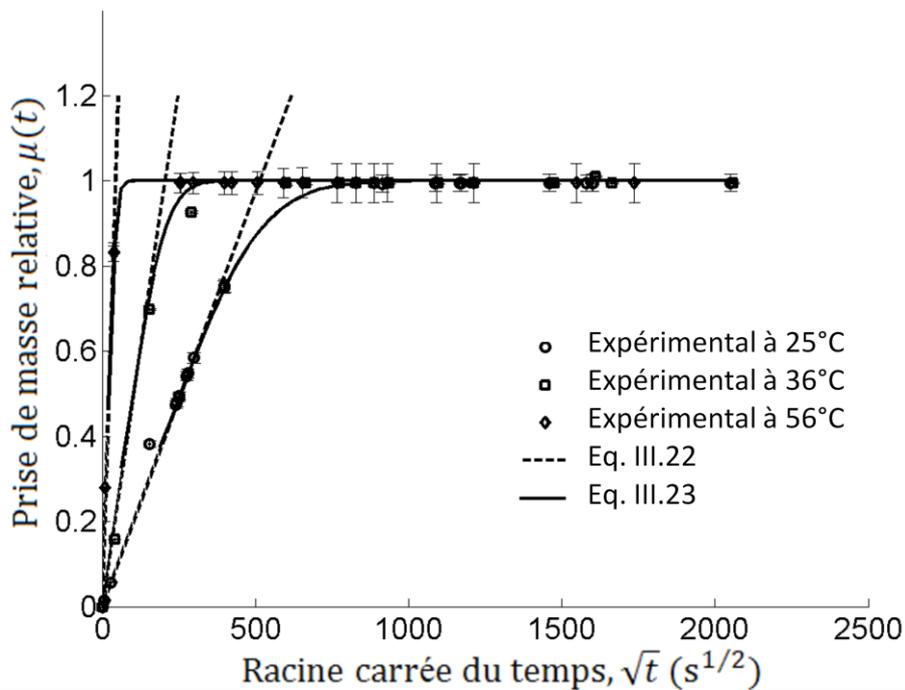


Figure III.14. Evolution de la prise de masse relative,  $\mu(t)$ , en fonction de la racine carrée du temps,  $\sqrt{t}$ , obtenue par impédancemétrie pour des températures de 25, 36 et 56°C. Le diamètre du disque est de 8 mm, et son épaisseur est de 0,2 mm.

### III.5.2. Gravimétrie

L'étude gravimétrique de la diffusion liquide dans les polymères est une technique bien établie. La différence majeure avec l'impédancemétrie, dans notre cas, est que les échantillons présentent les deux faces et les bords exposés au liquide. Pour cette raison les Équations III.22 et III.23 sont modifiées (Crank, 1979 ; Shen & Springer, 1976) pour devenir :

$$\mu(t) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{t}{\tau}} ; \quad \mu(t) < 0.5 \quad \text{Équation III.24}$$

$$\mu(t) = 1 - \frac{8}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 t}{\tau}} ; \quad \mu(t) > 0.5 \quad \text{Équation III.25}$$

avec  $\tau = h^2/(D\beta^2)$  et  $\beta = 1 + 2h/d$  pour les effets de bord.

La Figure III.15 représente l'évolution de  $\mu(t)$  en fonction de  $\sqrt{t}$ , correspondant aux mesures gravimétriques sur un disque adhésif de 0,9 mm d'épaisseur et de 20 mm de diamètre, exposé à de l'eau déionisée à 25°C, 36°C et 56°C. L'ensemble des résultats se trouvent dans le Tableau III.4. Les caractéristiques attendues observées sont une absorption linéaire par rapport à  $\sqrt{t}$  dans les premiers temps de diffusion, suivie d'une diminution asymptotique de l'adsorption. On peut voir également une augmentation du gradient avec la température due à une activation thermique. Les résultats sont représentés sur la Figure III.15 avec un essai à 4°C.

Les résultats obtenus pour un disque de 0,2 mm d'épaisseur et de 18 mm de diamètre sont représentés sur la Figure III.16 et les données correspondantes sont également dans le Tableau III.4.

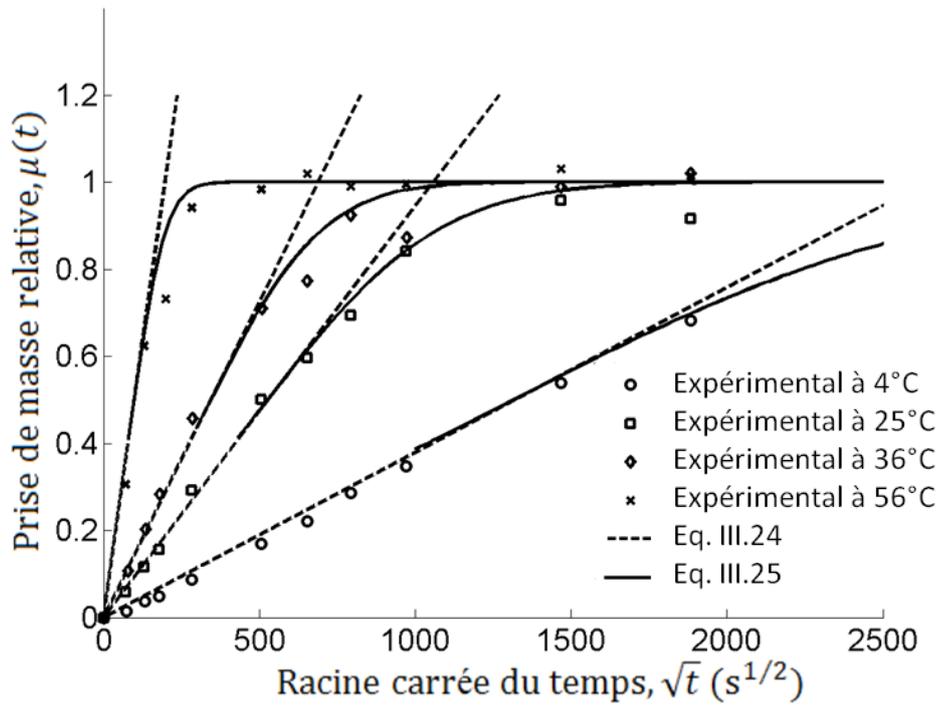


Figure III.15. Evolution de la prise de masse relative,  $\mu(t)$ , en fonction de la racine carrée du temps,  $\sqrt{t}$ , obtenue par gravimétrie pour des températures de 4, 25, 36 et 56°C. Le diamètre du disque est de 20 mm, et son épaisseur est de 0,9 mm.

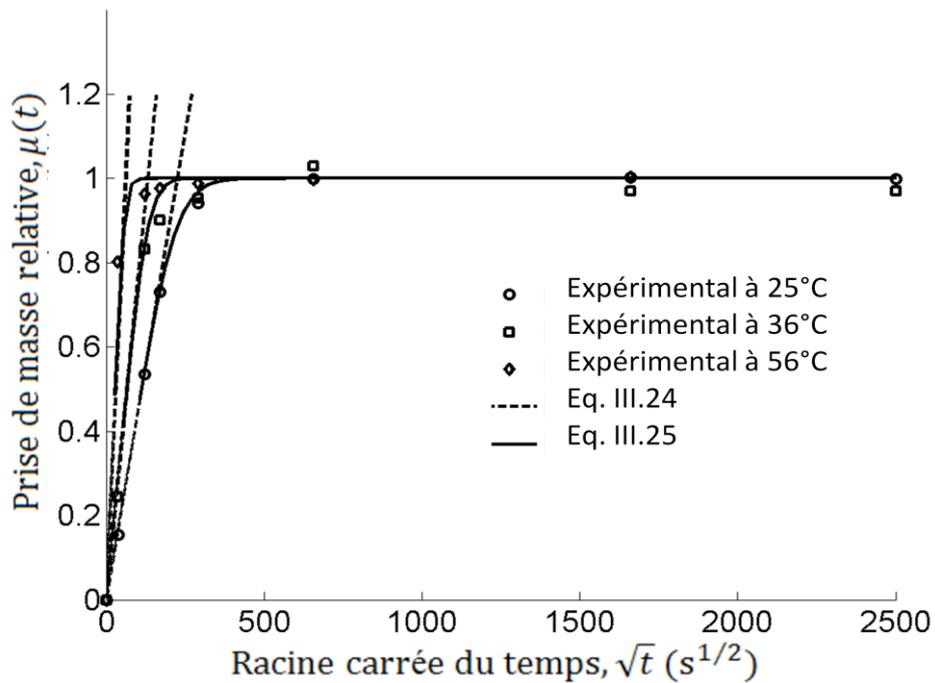


Figure III.16. Evolution de la prise de masse relative,  $\mu(t)$ , en fonction de la racine carrée du temps,  $\sqrt{t}$ , obtenue par gravimétrie pour des températures de 25, 36 et 56°C. Le diamètre du disque est de 18 mm, et son épaisseur est de 0,2 mm.

	<b>h</b> (mm)	<b>d</b> (mm)	<b>T</b> (°C)	<b>τ</b> (min)	<b>Δτ</b>	<b>D</b> (10 <sup>-13</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	<b>±ΔD</b>	<b>W%</b>	<b>ln D</b>	<b>E<sub>0</sub></b> (kJ.mol <sup>-1</sup> )	<b>±ΔE<sub>0</sub></b>
<b>EIS</b>	0,2	8	25	5600	0,3	1,1	0,7	5,5	22	128	0,7
			36	590	0,2	6,8	2	5,3			
			56	42	0,2	140	23	5,9			
	0,9	8	25	17000	0,1	6,2	1	5,2	2,3	75	3
			36	6000	0,3	18,5	3	4,6			
			56	1000	0,1	110	10	5,3			
	0,2	18	25	4490	0,1	2,2	0,4	4,5	3,6	81	0,6
			36	1400	0,1	7	1	4,7			
			56	205	0,3	48	8	4,7			
0,2	30	25	8960	0,3	0,724	0,1	6,5	2,0	80	9	
		36	2840	0,4	2,3	0,4	6,9				
		56	430	0,3	15,1	3	6,7				
<b>Gravimétrie</b>	0,9	12	25	138000	0,3	0,74	0,04	9,2	2,02	80	2
			56	6610	0,2	15,4	0,9	6,9			
			25	65600	0,4	1,7	0,09	9,2			
	0,9	18	36	20300	0,6	5,5	0,3	7,9	3,6	82	1
			56	2940	0,2	38	2	6,1			
			4	698000	0,1	0,13	0,008	-			
	0,9	20	25	94500	0,2	1,2	0,06	10,2	-3,4	65	1
			36	37000	0,2	3,1	0,2	8,5			
			56	7880	0,3	14,4	0,8	8,5			
	0,9	22	25	52900	0,1	2,2	0,1	5,8	3,1	80	1
			36	2530	0,2	45	2	5,9			

Tableau III.4. Paramètres et résultats des mesures de diffusion d'eau dans un polymère époxy obtenu par gravimétrie et impédancemétrie.

### III.5.3. Comparaison entre impédancemétrie et gravimétrie

La tendance des résultats obtenus par gravimétrie est en accord avec ceux obtenus par impédancemétrie. Les principales caractéristiques se retrouvent dans le Tableau III.4 et dans les Figures III.13, III.14, III.15 et III.16, et la tendance générale correspond à un comportement fickien.

Nous devrions observer une évolution linéaire de l'absorption avec la racine carrée du temps avec un taux décroissant au-delà d'environ la moitié de la masse maximale absorbée. La diffusion est bien fonction du temps et thermiquement activée.

En comparant les données obtenues dans le Tableau III.4, le pourcentage massique maximal d'eau absorbée,  $W_{max}$ , varie entre 4,5 et 10,2 %, ce qui correspondent aux données trouvées dans la littérature pour des résines époxydes (De'Nève & Shanahan, 1995). Néanmoins, l'écart important trouvé entre ces valeurs n'a pas d'explication claire ; d'autres facteurs externes peuvent intervenir. La prise d'eau dépend, bien sûr, du type d'adhésif, de la température, etc. Une tendance se dégage au regard des données obtenues par impédancemétrie. En effet, nous pouvons voir que les données obtenues par impédancemétrie sont légèrement inférieures à celles obtenues par gravimétrie, mais ce n'est probablement pas significatif, car cette divergence peut être due au fait que les techniques sont différentes, ou simplement due à la disparité des résultats. Il est intéressant de noter que les résultats obtenus par impédancemétrie sont moins dispersés, de 4,6 à 5,9 %.

Les coefficients de diffusion,  $D$ , et leurs écarts-types,  $\Delta D$ , présentés dans le Tableau III.4, ont été obtenus en utilisant les Équations III.24 et III.25, ainsi que les définitions de  $\tau$ . Les coefficients de diffusion augmentent avec la température. Les valeurs obtenues par impédancemétrie semblent plus importantes que celles obtenues par gravimétrie. Ce phénomène est encore plus prononcé à 56°C. Néanmoins, ces résultats sont dans des gammes attendues (Gledhill et al., 1980 ; Dewimille & Bunsell, 1982 ; Fredj et al., 2010 ; McKague et al., 1978 ; Carfagna et al., 1982 ; De'Nève & Shanahan, 1995 ; Foyet et al., 2009).

La dépendance de la diffusion à la température se remarque sur la Figure III.17, dans laquelle nous représentons  $D(t)$  en fonction de  $1/RT$  ( $mol.J^{-1}$ ). Cette figure montre que la diffusion est en accord avec la loi d'Arrhenius :

$$D(T) = D_0 e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

Équation III.26

avec  $D_0$  la constante pré-exponentielle,  $E_0$  l'énergie d'activation ( $J.mol^{-1}$ ),  $R$ , la constante des gaz parfaits ( $8,31 J.mol^{-1}K^{-1}$ ) et  $T$ , la température. Les énergies d'activation,  $E_0$ , obtenues par impédancemétrie sont de l'ordre de 130 et 75  $kJ.mole^{-1}$ , et par gravimétrie, de l'ordre de 80  $kJ.mole^{-1}$  à l'exception du disque de 20 mm de diamètre et de 0,9 mm d'épaisseur pour lequel nous trouvons  $E_0 = 65 kJ.mole^{-1}$ . Néanmoins, nous trouvons des valeurs typiques pour la diffusion d'eau dans les époxyes (De'Nève & Shanahan, 1995). Les incertitudes sont exprimées par  $\Delta E_0$ .

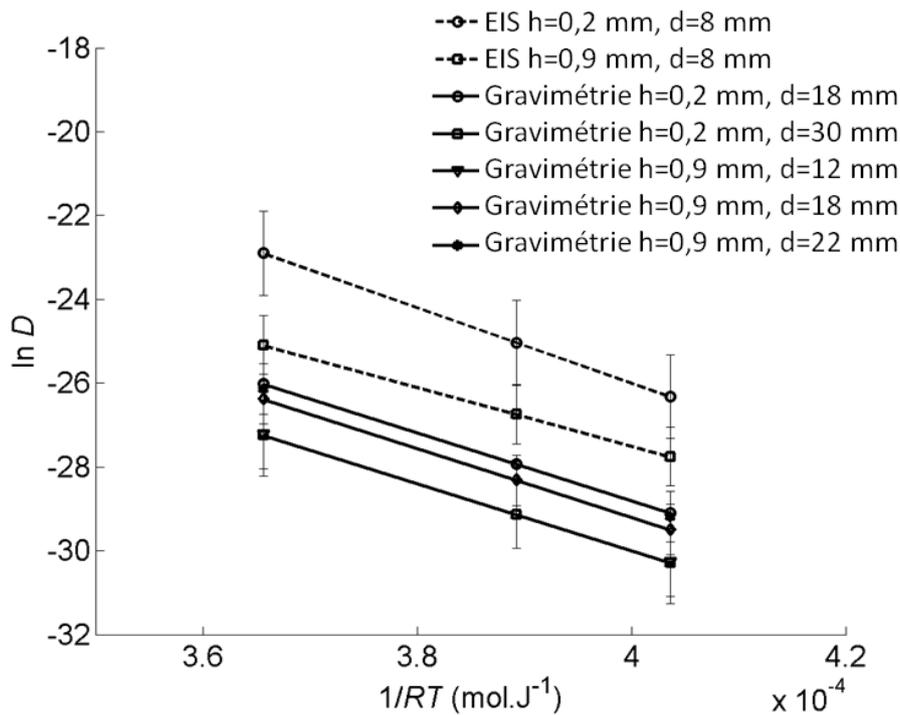


Figure III.17. Coefficients de diffusion  $\ln(D)$  en fonction de  $1/RT$  ( $mol J^{-1}$ ) pour l'impédancemétrie et la gravimétrie.

Pour résumer, on obtient un accord raisonnable entre la gravimétrie et l'impédancemétrie. Il est probable que les écarts observés entre les deux techniques proviennent d'une différence dans la configuration des échantillons, avec des surfaces d'exposition différente. Par exemple, nous mesurons une diffusion sur deux faces et sur la

bordure des échantillons pour gravimétrie alors que les échantillons d'impédancemétrie ne présentent qu'une face exposée.

### III.6. Impédancemétrie dans le joint de colle

Précédemment, nous avons étudié et comparé deux techniques, la gravimétrie et l'impédancemétrie. A travers ces techniques nous avons vu que la gravimétrie permet seulement d'analyser la diffusion dans un bloc de polymère (avec une exposition sur toutes les faces). Ensuite, l'impédancemétrie nous a permis d'analyser la diffusion sur enduit, il s'agit en fait d'une couche d'adhésif adhérant à la surface d'un substrat aluminium. Bien sûr, il est possible d'analyser ce genre de configuration par gravimétrie, mais la masse du substrat, ici de l'aluminium, est grande par rapport à la masse de l'adhésif, ce qui risque d'augmenter considérablement l'incertitude sur la mesure. De plus la préparation des échantillons risque d'endommager l'interface proche du bord. Bien que ces techniques soient efficaces, elles ne reflètent pas le comportement d'un joint collé en immersion. Nous avons donc tenté une troisième approche, qui consiste à utiliser l'impédancemétrie en utilisant la même configuration d'échantillon que celle présentée (Chapitre II) pour nos essais à simple levier (SCB).

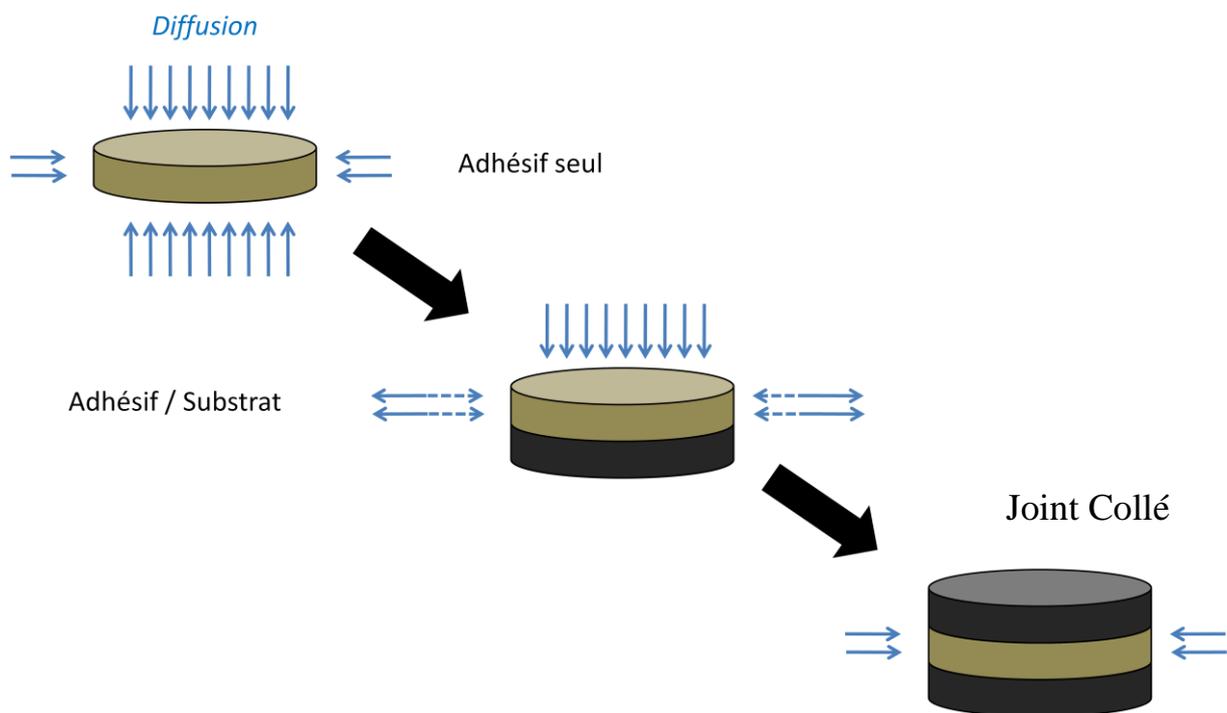


Figure III.18. Présentation schématique de trois cas de diffusion.

### III.6.1. Méthode

Le principe de la mesure d'impédancemétrie utilisée dans le joint collé reste le même (III.3.2). L'avantage de cette mesure est qu'elle permet d'observer la diffusion d'eau dans les échantillons du test SCB, ce qui n'était pas possible par une technique gravimétrique. La préparation des échantillons correspond au traitement n°3 décrit dans le paragraphe (II.1.3.1) que nous rappelons dans le Tableau III.5. La configuration utilisée correspond à un assemblage de substrats aluminium en forme de pavé collés entre eux par un adhésif de 0,5 mm d'épaisseur, de 8 mm de largeur et de 80 mm de longueur exposé à de l'eau déionisée à 25°C.

Identification	Traitement de surface
n°3	Polissage P80 + Sablage (corindon blanc BF80 (grain de 200 $\mu\text{m}$ )) + Décapage chimique P2

Tableau III.5. Traitement de surface pour préparer les échantillons utilisés pour l'impédancemétrie. La géométrie de l'échantillon correspond à la configuration des échantillons SCB.

Le vieillissement se fait par immersion des échantillons dans un électrolyte (eau déionisée) à température ambiante. Le problème de la mesure dans ces conditions est que les deux substrats qui constituent les électrodes du système sont en contact direct avec l'électrolyte créant ainsi un circuit électrique direct entre elles qui risque de perturber les mesures d'impédancemétrie. Pour éviter ce problème, le niveau d'électrolyte est abaissé pendant les mesures afin que le substrat flexible ne soit pas en contact avec l'électrolyte (Figure III.19), ce qui permet de simplifier le circuit équivalent. Le système fait intervenir un montage à trois électrodes, le substrat flexible sert d'électrode travail, le substrat rigide en contact avec la solution joue le rôle de contre-électrode et une électrode de référence au calomel. Ces deux dernières sont plongées à distance de 2 cm l'une de l'autre. Les électrodes sont ensuite branchées au potentiostat (Sotalem P.G-STAT.Z1) connecté à l'analyseur de réponse en fréquence (FRA 1250). Pour simplifier l'interprétation des données obtenues par impédancemétrie, nous considérons une variation moyenne des propriétés électriques de l'adhésif au cours de la diffusion. Cette simplification nous permet d'employer le circuit équivalent RC (Figure III.19). Dans la configuration utilisée, les mesures d'impédance se font

entre les substrats directement en contact avec l'adhésif. La gamme de fréquence utilisable va de 60 kHz à 6 kHz, gamme dans laquelle nous considérons le système comme essentiellement capacitif et la résistance du polymère,  $R$ , peut être négligée (Équation III.11).

Au temps initial, l'adhésif est sec, mais après immersion continue, l'eau diffuse dans le polymère et peut altérer ses propriétés électriques. Durant les mesures, l'électrolyte ne subit pas de modification significative, les phénomènes de lessivage dans le polymère, suite aux phénomènes d'hydrolyse, ainsi que les échanges entre l'électrolyte et l'électrode de référence sont considérés comme négligeables. Les substrats aluminium demeurent inaltérés dans les temps d'analyse. Le circuit équivalent utilisé pour modéliser le système étudié ici correspond au circuit de RC (Figure III.19), dans lequel nous retrouvons une résistance de polymère,  $R$ , en parallèle avec une capacitance de polymère  $C$  (Figure III.19). Dans le paragraphe III.3.2, nous avons considéré que la résistance d'électrolyte entre la contre électrode et le polymère était négligée. Dans le cas abordé dans ce paragraphe, l'électrolyte n'entre pas en jeu, puisque la contre électrode est en contact direct avec le polymère ; nous considérons donc que la formule employée pour calculer la prise de masse (Équation III.19) est applicable.

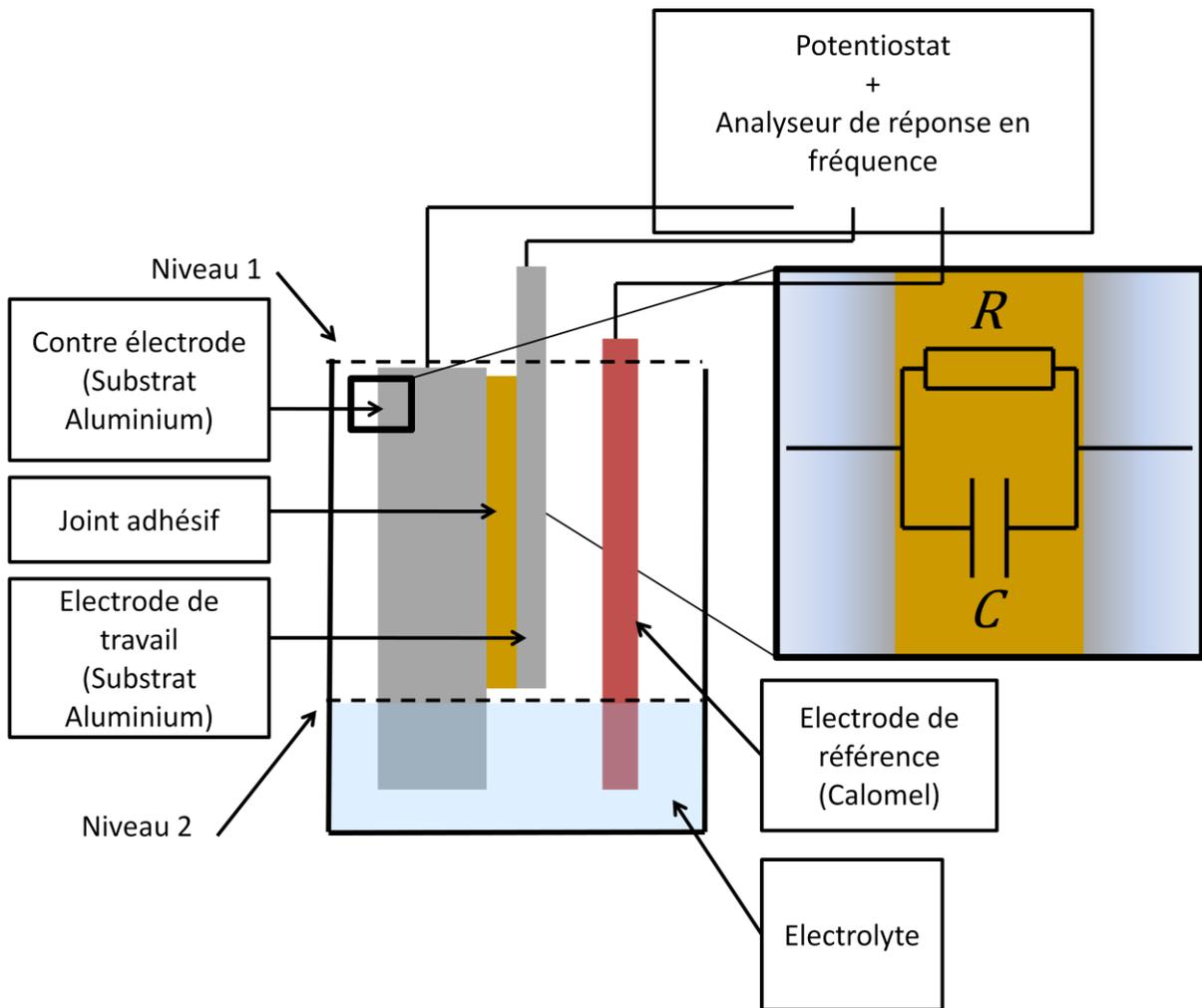


Figure III.19. Montage expérimental d'impédancemétrie pour un échantillon tel qu'utilisé pour les essais mécaniques SCB. Les lignes pointillées représentent le niveau d'eau utilisé pour le vieillissement (Niveau 1) et le niveau d'eau utilisé pour les mesures phases de mesure (Niveau 2).

### III.6.2. Résultats et discussions

La Figure III.20 présente le diagramme de Nyquist pour différents temps de vieillissement. On voit que la courbe forme un demi-cercle dont le rayon tend à diminuer avec la dégradation de l'adhésif.

L'analyse de ces courbes permet de calculer l'évolution de la capacitance  $C(t)$  en fonction du temps  $\sqrt{t}$  et est présentée sur la Figure III.21.

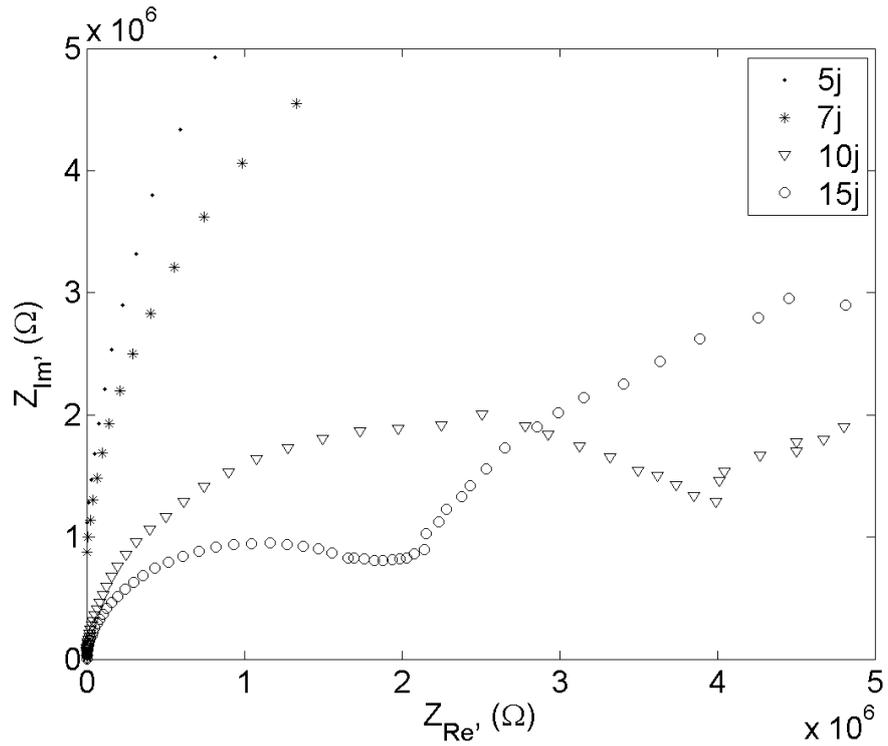


Figure III.20. Présentation des diagrammes Nyquist au cours du vieillissement.

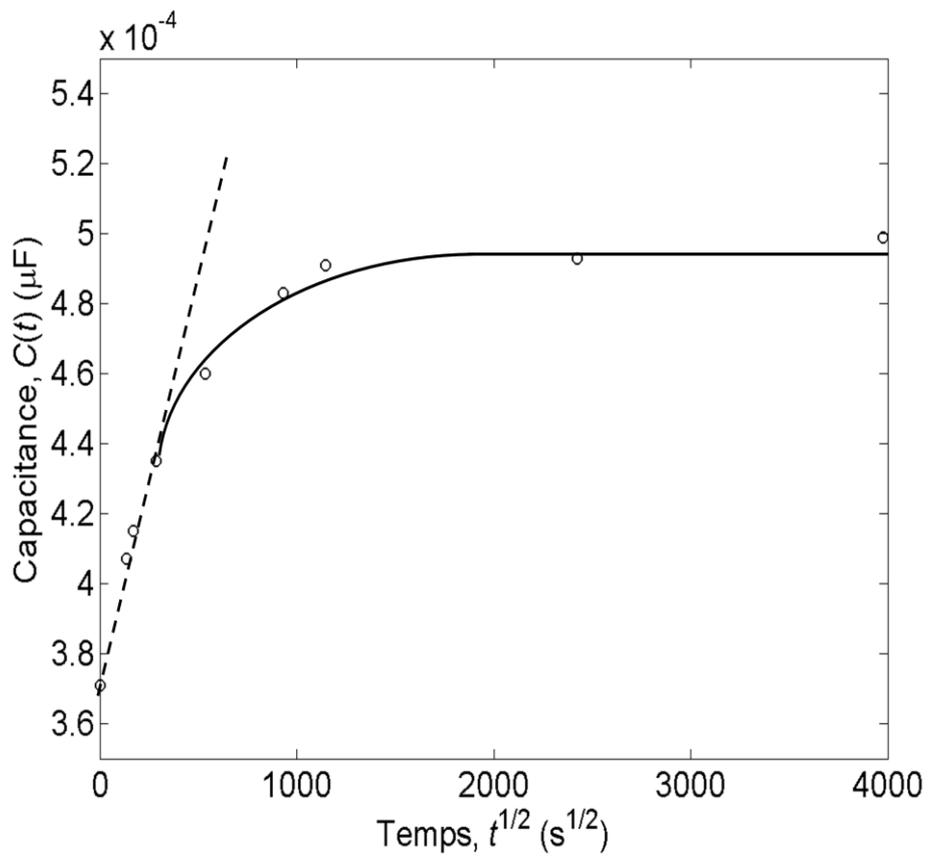


Figure III.21. Evolution de la capacitance  $C$  en fonction du temps  $t$ .

Avec l'utilisation des Équations III.22 et III.23, on peut tracer la prise de masse relative  $\mu(t)$  en fonction du temps,  $\sqrt{t}$  (Figure III.22), chaque point de la figure correspondant à une mesure. Nous pouvons voir que la courbe correspond à un comportement fickien, avec une évolution initiale linéaire de la prise de masse par rapport à  $\sqrt{t}$ , puis la vitesse de prise de masse diminue à l'approche de la saturation. Le temps d'expérience ici est de 185 jours. Le coefficient de diffusion,  $D$ , est de  $(1,3 \pm 0.1) \times 10^{-11} m^2 s^{-1}$ , cette valeur semble élevée comparé aux mesures effectuées par gravimétrie et impédancemétrie (Tableau III.4) alors que la constante de temps  $\tau$  de 10 heures et la prise de masse maximale de 7 % semblent élevées par rapport aux résultats obtenus par les techniques précédentes. Une raison possible à ses différences de constante de diffusion,  $D$ , peut être la différence de géométrie entre les différents échantillons. L'interface métal/polymère exposée à l'électrolyte durant le vieillissement peut être une zone de diffusion plus rapide que dans le polymère massique (Zanni-Deffarges & Shanahan, 1995).

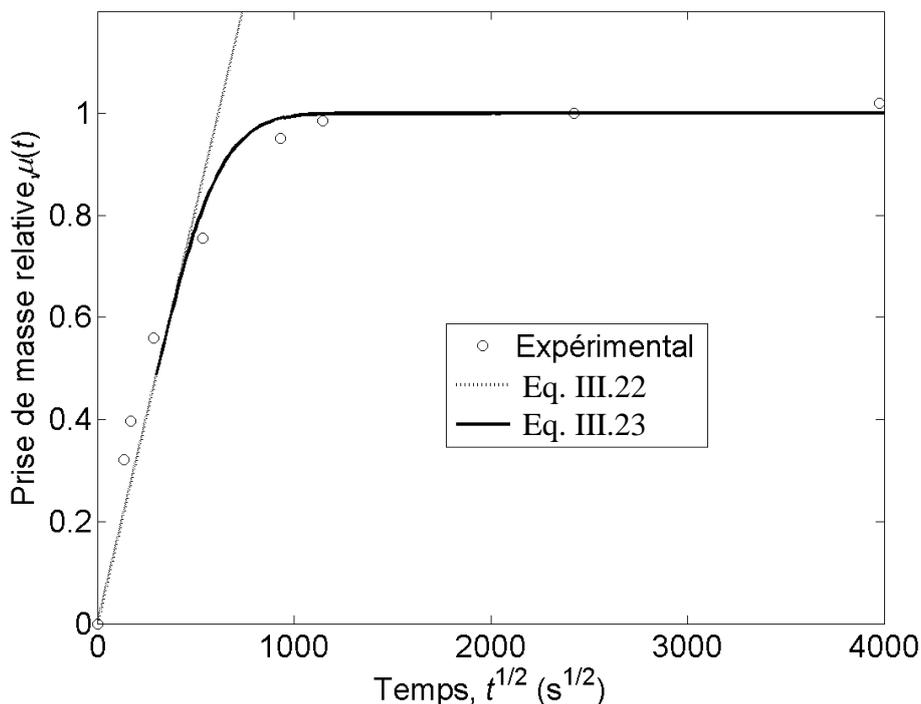


Figure III.22. Prise de masse relative  $\mu$  en fonction de la racine carrée du temps  $\sqrt{t}$ .

### III.7. Conclusion

Nous avons vu deux approches du vieillissement dans l'assemblage collé. La première approche était une approche mécanique, dans laquelle nous avons analysé le vieillissement par clivage à simple levier (SCB) avec charge constante. Nous avons vu que cet essai permettait d'évaluer la durée de vie de l'assemblage en immersion.

La seconde approche porte sur l'aspect diffusionnel du vieillissement. Bien que la gravimétrie soit une méthode relativement simple de la caractérisation de la diffusion liquide dans les échantillons massiques de polymères, elle devient délicate lorsque l'on cherche à étudier la diffusion in situ, dans l'adhésif lié. La diffusion d'eau dans une résine époxy a été étudiée parallèlement avec une technique de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), ou impédancemétrie, afin de comparer les deux techniques. La caractéristique majeure observée par les deux techniques pour une résine époxy est une diffusion fickienne, c'est-à-dire une diffusion initiale linéaire par rapport à  $\sqrt{t}$ , suivie d'un comportement asymptotique à long terme, avec une diffusion thermiquement activée. La configuration adoptée dans le cas de l'impédancemétrie est celle d'un film adhérent à un substrat aluminium, simulant ainsi un adhésif lié. Dans le cas de la gravimétrie, la configuration correspond à un film adhésif libre. Les valeurs de diffusion, de prise de masse et de dépendance à la température sont comparables d'une technique à l'autre même si un certain raffinement reste nécessaire.

En plus de ces analyses, nous avons vu une tentative d'application de la technique d'impédancemétrie sur un assemblage collé comportant la configuration géométrique d'un échantillon typiquement utilisé pour les essais de clivage à simple levier (SCB). Cet essai nous a permis d'obtenir une valeur de la constante de diffusion pour cet assemblage. Cependant les valeurs obtenues, de constante de diffusion et masse à saturation, semblent élevées comparées aux mesures faites sur les adhésifs massiques. Ces différences pourraient être expliquées en considérant les différences de comportement de l'eau pénétrant dans le cœur du polymère et à l'interface polymère/métal .



# **Conclusion générale**



## Conclusion générale

Cette étude visait deux objectifs majeurs. Le premier objectif était de concevoir un essai mécanique reproductible pour évaluer des adhésifs structuraux dans des assemblages aluminium/adhésif/aluminium. Ensuite, le second objectif a été de prendre en considération le vieillissement en milieu humide. Ce dernier objectif a nécessité deux approches, la première approche consistant à analyser les conséquences du vieillissement sur les propriétés mécaniques de l'assemblage. Cette approche a porté notre intérêt sur l'importance de la connaissance de la diffusion dans le joint de colle. La seconde approche a donc consisté à mettre en place un moyen de contrôle permettant d'analyser la diffusion avec suffisamment de précision pour suivre la prise d'eau dans assemblage directement dans l'environnement à étudier.

Dans le chapitre II de cette étude nous avons mis au point un essai à simple levier ou « Single Cantilever Beam adhesion » (SCB) pour analyser un adhésif structural. Cet essai est une variante asymétrique des essais de clivage à double levier ou « Double Cantilever Beam adhesion test » (DCB) pour lequel une charge constante est appliquée à l'extrémité du substrat flexible dans l'assemblage. Nous avons vu, qu'à partir de la théorie de simple poutre (SBT), il est possible d'estimer la position de fissure et le taux de restitution d'énergie en fonction du temps. Pourtant, l'analyse SBT se révèle insuffisante dans certains cas tel qu'il a été observé avec un taux de restitution d'énergie croissant avec une vitesse de fissuration décroissante. Mais cette technique ne se limite pas à l'observation de la rupture ou la simple mesure de la position de fissure dans un assemblage collé, elle donne aussi des informations sur le comportement de l'adhésif avant fissuration. Alors que notre attention se portait principalement sur la mesure du taux de restitution d'énergie lors de la rupture, nous avons remarqué que le taux de restitution d'énergie augmentait alors que la vitesse de propagation de fissure apparente, et non réelle, diminuait avec le temps. Des analyses détaillées nous ont permis d'exploiter ces résultats en utilisant le modèle simplifié de Dugdale pour l'énergie de rupture. L'énergie de rupture peut alors être déterminée et, est associée aux déformations viscoélastiques ou plastiques qui se produisent avant la propagation de fissure réelle.

Nous avons appliqué cette méthodologie à l'analyse des effets du traitement de surface sur les performances du collage, mais également des effets de la charge sur le comportement de l'adhésif en pré-fissuration. Une autre application de l'essai SCB a été faite dans le cadre

d'une collaboration avec RESCOLL sur la détection de la position de fissure pour un adhésif démontable ayant subi une activation thermique.

Ensuite nous avons abordé la déformation élastoplastique du substrat flexible. Dans certain cas, et selon le traitement de surface utilisé, il arrive que la sollicitation nécessaire à la rupture du joint soit suffisante pour entraîner une déformation plastique dans le substrat. Il est donc important de définir des limites afin que ces déformations ne perturbent pas les analyses. L'ensemble des tests ont été étudiés en dehors des limites de plasticité, mais de temps en temps de légères déformations plastiques sont observées en fin d'essai. Nous avons donc cherché à analyser l'essai à simple levier (SCB) autour de la limite entre les zones de déformation élastique et élasto-plastique afin d'apporter un facteur de correction dans la mesure de l'énergie de rupture en proposant un modèle adapté à ce cas de figure. Le modèle élasto-plastique a été analysé par corrélation d'image sur des échantillons collés et en simulant la position de fissure.

Le dernier point abordé dans le cadre de cette étude mécanique portait sur le déplacement longitudinal de la charge constante au cours des essais SCB. Nous avons étudié ce déplacement à l'aide d'un modèle qui s'est révélé relativement proche des résultats obtenus par analyse d'image.

Dans le chapitre III, nous avons pris en considération le vieillissement en milieu humide. Des essais mécaniques ont été réalisés afin d'analyser les effets du vieillissement, mais dans cette partie, l'accent a été mis sur l'analyse de la cinétique de diffusion. Bien que la gravimétrie soit une méthode simple de caractérisation de la diffusion de liquide dans un polymère massique, cette technique reste délicate lorsqu'il s'agit d'étudier le joint adhésif *in situ*. Nous avons étudié la diffusion d'eau dans un adhésif époxy par gravimétrie. En parallèle, nous avons utilisé une technique d'impédancemétrie, ce qui nous a permis de comparer les deux techniques. Ces dernières ont donné des résultats relativement comparables et les résultats indiquent un comportement fickien. Ces techniques sont complémentaires lorsque l'on veut étudier un adhésif. En effet, si la gravimétrie nous informe sur la cinétique de diffusion, la mesure de prise de masse est souvent faussée par des pertes de masse à long terme. Néanmoins, la gravimétrie donne des informations utiles sur la perte de matière. Alors que l'impédancemétrie donne des informations de diffusion pure, à condition que le modèle utilisé pour interpréter les données soit bien adapté.

Au delà de la comparaison, l'impédancemétrie nous a permis de simuler l'interface

métal/adhésif, ce qui était difficile par gravimétrie. La configuration utilisée se rapproche de celle du joint adhésif. Mais, dans le joint collé, la diffusion se fait par les bords et entraîne un comportement différent de la diffusion de surface. La dernière tentative a été d'effectuer des mesures d'impédancemétrie directement dans le joint de colle. Les résultats obtenus sont en accord avec un comportement fickien.

L'ensemble de ces résultats devrait permettre une meilleure compréhension des phénomènes susceptible d'altérer les mesures (extension de l'adhésif en pré-fissuration, déformation élasto-plastique du substrat flexible), ou les matériaux (utilisation d'adhésif démontable ou vieillissement humide), lors des analyses SCB, tels que ceux observés dans cette étude et d'apporter les corrections et informations nécessaires et complémentaires dans l'analyse de la rupture et du vieillissement dans les joints collés. Autant d'informations utiles dans de nombreux domaines tels que l'aéronautique, l'automobile, ou les matériaux médicaux.



## Perspectives

Nous avons mis au point un essai mécanique pour évaluer des adhésifs structuraux dans les assemblages aluminium/adhésif/aluminium, puis nous avons étudié le vieillissement dans le joint collé à travers une technique d'impédancemétrie. Mais il reste différents points à développer.

- Les essais à simple levier ou «Single Cantilever Beam adhesion tests » (SCB) avec charge constante permettrons d'étudier des adhésifs aux propriétés variées avec une meilleure prise en compte de la déformation plastique. Il serait intéressant de reprendre les essais avec des paramètres géométriques plus variés et sur des quantités d'échantillons plus importantes pour réduire les incertitudes.

- La technique d'impédancemétrie pourrait rendre possible la mesure de la cinétique de diffusion dans les joints de colle et donner des informations importantes sur l'état de l'adhésif avant d'effectuer des essais mécaniques. L'automatisation de l'impédancemétrie permettrait de simplifier la mesure et d'augmenter considérablement la précision de mesure, mais aussi d'analyser le comportement de l'adhésif en sollicitation mécanique dans un environnement humide. Il reste tout de même à élaborer une technique pour vérifier les résultats obtenus par impédancemétrie dans le cas du joint collé. Une piste envisageable serait de comparer des mesures d'impédancemétrie et des mesures infrarouges dans un assemblage aluminium/adhésif/ITO (Indium Tin Oxide). L'idée étant d'avoir un assemblage collé similaire à celui utilisé pour les essais SCB, avec un substrat flexible en aluminium, comme dans les essais courants, mais avec un substrat rigide ITO, qui est un verre transparent couramment utilisé en tant qu'électrode dans des cellules photovoltaïques. De cette façon, il serait possible de faire à la fois les mesures d'impédancemétrie et les analyses infrarouges sur le même montage.



# **Annexes**



## Annexes

### Annexe 1

#### Commandes Matlab®

- Calcul de la constante d'onde,  $\lambda$

$$\left[ 2 - \left( \frac{a_{SBT}}{a_0} \right)^3 \right] c^3 + 6c^2 + 6c + 3 = 0$$

avec

$$c = \lambda a_W$$

```
taille = max(max(size(aSBT))) ;
for indice = 1:taille,
    P3 = 2*(1-(aSBT(indice)/a0)^3) ;
    P2 = 6 ;
    P1 = 6 ;
    P0 = 3 ;
    V = roots([P3 P2 P1 P0])' ;
    lbd1(indice) = V(1) ;
    lbd2(indice) = V(2) ;
    lbd3(indice) = V(3) ;
end ;
```

- Calcul de la position de fissure dans le modèle de Winkler

$$a_W^3 + \frac{3}{\lambda} a_W^2 + \frac{3}{\lambda^2} a_W + \frac{3}{2\lambda^3} - a_{SBT}^3 = 0$$

```
taille = max(max(size(aSBT))) ;
for indice = 1:taille,
    P3 = 1 ;
    P2 = 3/lbd ;
    P1 = 3/(lbd^2) ;
    P0 = 3/(2*lbd^3)-aSBT(indice).^3 ;
    V = roots([P3 P2 P1 P0])' ;
    aw1(indice) = V(1) ;
    aw2(indice) = V(2) ;
    aw3(indice) = V(3) ;
end ;
```

Annexe 2

Représentation schématique du montage SCB en immersion

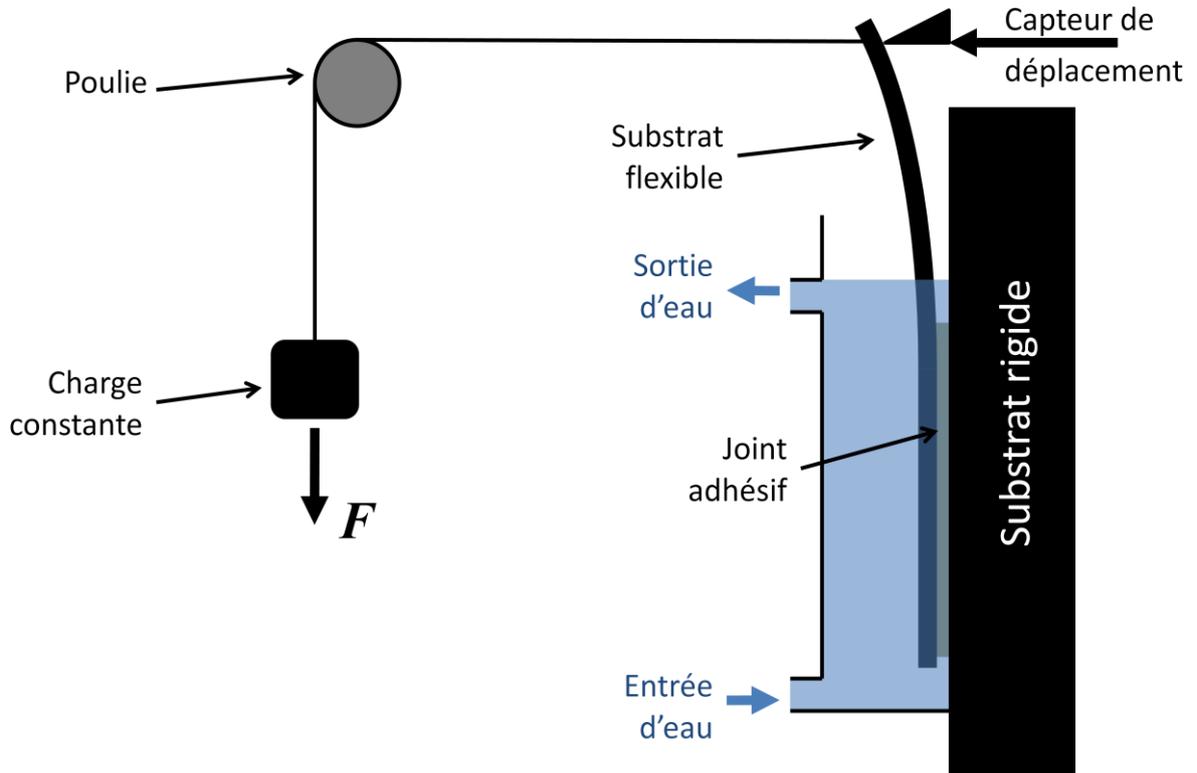


Figure A2. Représentation schématique du montage SCB dans lequel le joint adhésif est immergé dans l'eau.

# **Références bibliographiques**



## Références bibliographiques

- Adams, A., Kinloch, A., Digby, R., & Shaw, S. (1999). Dans *Durability of Organosilane Pretreated Adhesive Joints* (pp. 205-210). Cambridge.
- Adamson, A. (1976). *Physical Chemistry of Surfaces, 3rd Ed.* New York: Wiley-Interscience.
- Ameli, A., Papini, M., & Spelt, J. (2010). Fracture R-curve of a toughened epoxy adhesive as a function of irreversible degradation. *Mat. Sci. Eng.: A*, 527 (20), 5105-5114.
- Andrews, E.H., Stevenson, A. (1980). Adhesive Failure of Epoxy-Titanium Bonds in Aqueous Environments. *J. Adhesion*, 11 (1), 17-40.
- Arnott, D.R., Kindermann, M.R. (1995). Constant Displacement Rate Method for Testing Epoxy Adhesive Bonds. *J. Adhesion*, 48 (1-4), 85-100.
- Ashcroft, I., Digby, R., & Shaw, S. (2001). A comparison of laboratory-conditioned and naturally-weathered bonded joints. *J. Adhesion*, 75 (2), 175-21.
- Autumn, K., Sitti, M., Peattie, A., Hansen, W., Sponberg, S., Liang, Y., et al. (2002). Evidence for van der Waals adhesion in gecko setae. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 99 (19), 12252-12256.
- Awajaa, F., Gilbert, M., Kellya, G., Foxa, B., Pigram, P.J. (2009). Adhesion of Polymers. *Prog. Polymer Sci.*, 34 (9), 948-968.
- Baldan, A. (2004). Adhesively-bonded joints and repairs in metallic alloys, polymers and composite materials: Adhesives, adhesion theories and surface pretreatment. *J. Mat. Sci.*, 39 (1), 1-49.
- Barenblatt, G. (1962). The mathematical theory of equilibrium cracks in brittle fracture. Dans H. Dryden, T. von Karman, G. Kuerti, F. van den Dungen, & L. Howarth, *Advances in Applied Mechanics* (Vol. 7, pp. 55-129). Amsterdam: Elsevier.
- Barquins, M. (2001). Le collage : le moyen intelligent d'assembler. *Fusion*, 84, 26-36.
- Basin, V. (1984). Advances in understanding the adhesion between solid substrates and organic coatings. *Prog. Org. Coatings*, 12 (3), 213-250.
- Berens, A., & Hopfenberg, H. (1978). Diffusion and relaxation in glassy polymer powders: 2. Separation of diffusion and relaxation parameters. *Polymer*, 19 (5), 489-496.
- Biel, A., & Stigh, U. (2008). Effects of constitutive parameters on the accuracy of measured fracture energy using the DCB-specimen. *Eng. Frac. Mech.*, 75 (10), 2968-2983.
- Bikermann, J. (1961). *The science of adhesive joints*. New York: Academic press.
- Bistac, S., Vallat, M., & Schultz, J. (1998). Durability of steel/polymer adhesion in an aqueous environment. *Int. J. Adhesion Adhesives*, 18 (5), 365-369.
- Blackman, B., Dear, J., Kinloch, A., & Osiyemi, S. (1991). The calculation of adhesive fracture energies from double-cantilever beam test. *J. Mat. Sci. Letters*, 10 (5), 253-256.
- Blackman, B., Hadavinia, H., Kinloch, H., Paraschi, M., & Williams, J. (2003). The calculation of adhesive fracture energies in mode I: revisiting the tapered double cantilever beam (TDCB) test. *Eng. Frac. Mech.*, 70 (2), 233-248.
- Blackman, B., Johnsen, B., Kinloch, A., & Teo, W. (2008). The Effects of Pre-Bond Moisture on the Fracture Behaviour of Adhesively-Bonded Composite Joints. *J. Adhesion*, 84 (3), 256-276.
- Boulouri, H., Macallister, J.M.R., Pethrick, R.A., Affrosman, S. (1985). Study of epoxy resins : sensitivity of a diglycidyl ether to X-Ray electron irradiation. *Appl. Surface Sci.*, 24 (1), 18-

24.

- Bowditch, M. (1996). The durability of adhesive joints in the presence of water. *Int. J. Adhesion Adhesives*, 16 (2), 73-79.
- Bradley, W., Cantwell, W., & Kausch, H. (1998). Viscoelastic creep crack growth: A review of fracture mechanical analyses. *Mech. Time-Dep. Mat.*, 1, 241-268.
- Brasher, D., & Kingsbury, A. (1954). *J. Appl. Chem.*, 4 (2), 62-72.
- Brewis, D.M., Comyn, J., Cope, B.C., Moloney, A.C. (1981). Effect of carriers on the performance of aluminum alloy joints bonded with a structural film adhesive. *Polym. Eng. Sci.*, 21 (12), 797-803.
- Brockmann, W., Hennemann, O., Kolek, H., & Matz, C. (1986). Adhesion in bonded aluminium joints for aircraft construction. *Int. J. Adhesion Adhesives*, 6 (3), 115-143.
- Budzik, M., Jumel, J., Imielinska, K., & Shanahan, M. (2010). Effect of Adhesive Compliance in the Assessment of Soft Adhesives with the Wedge Test. in press.
- Budzik, M., Jumel, J., Imielinska, K., & Shanahan, M. (2009). Fracture in Composite/Aluminium Joints of Variable Adhesive Properties. *J. Adhesion*, 85 (10), 736-754.
- Bullet, T., & Prosser, J. (1972). The measurement of adhesion. *Prog. Org. Coatings*, 1 (1), 45-71.
- Carfagna, C., Apicella, A., & Nicolais, L. (1982). Effect of the prepolymer composition of amino-hardened epoxy resins on the water sorption behavior and plasticization. *J. Appl. Polym. Sci.*, 27 (1), 105-112.
- Carter, H., & Kibler, K. (1978). Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion In Composite Resins. *J. Composite Mater.*, 12 (2), 118-131.
- Castela, A., & Simoes, A. (2003). Water sorption in freestanding PVC films by capacitance measurements. *Prog. Org. Coatings*, 46 (2), 130-134.
- Chai, H. (1988). Shear fracture. *Int. J. Frac.*, 37 (2), 137-159.
- Chawla, K. (1998). *Composite Materials: Science and Engineering, 2nd Ed.* New York: Springer.
- Chen, B., Dillard, D.A., Dillard, J.G., Clark, J.R. (2001). Crack Path Selection in Adhesively-Bonded Joints: The Role of Material Properties. *J. Adhesion*, 75 (4), 405-434.
- Cho, K., & Gent, A. (1985). An improved torsional method for determining the fracture toughness of stiff materials and of adhesive joints. *Int. J. Frac.*, 28 (4), 239-244.
- Chow, T. (1998). Wetting of rough surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 10 (27), L445.
- Chudnovsky, A., & Moet, A. (1986). A theory for crack layer propagation in polymers. *J. Elastomers Plastics.*, 18 (1), 50-55.
- Cognard, J. (1986). The Mechanics of the Wedge Test. *J. Adhesion*, 20 (1), 1-13.
- Cognard, J. (2000). Science et Technologies du Collage. Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.
- Cognard, P. (2003). Collage des matériaux – Mécanismes. Classification des colles. *Techniques de l'Ingénieur*, BM 7 615.
- Cognard, P. (2003). Collage des métaux – Généralités. Caractéristiques. *Techniques de l'Ingénieur*, BM 7 620.
- Colombini, D., Martinez-Vega, J.J., Merle, G. (2002). Dynamic mechanical investigations of

the effects of water sorption and physical ageing on an epoxy resin system. *Polymer*, 43 (16), 4479-4485.

Costa Mattos, H., Sampaio, E., & Monteiro, E. (2010). Static failure analysis of axially loaded aluminium–epoxy butt joints. *Int. J. Adhesion Adhesives*, 30 (8), 774-780.

Cotterell, B., Hbaieb, K., Hadavinia, J., & Tropsa, V. (2006). The root rotation in double cantilever beam and peel tests. *Mech. Mat.*, 38 (7), 571-584.

Crank, J. (1956). *Mathematics of Diffusion*. Oxford: Oxford University Press.

Critchlow, G., Brewis, D. (1996). Review of surface pretreatments for aluminium alloys. *Int. J. Adhesion Adhesives*, 16 (4), 255-275.

Das, G., Karak, N. (2009). Vegetable oil-based flame retardant epoxy/clay nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.*, 94 (11), 1948-1954.

Davis, G., Pethrick, R., & Doyle, J. (2009). Detection of moisture in adhesive bonds using electrochemical impedance and dielectric spectroscopies. *J. Adhes. Sci. Tech.*, 23 (4), 507-528.

De Gennes, P.-G. (1980). Dynamics of fluctuations and spinodal decomposition in polymer blends. *J. Chem. Phys.*, 72 (9), 4756-4763.

De Nève, B., & Shanahan, M. (1992). Effects of humidity on an epoxy adhesive. *Int. J. Adhesion Adhesives*, 12 (3), 191-196.

De'Nève, B., Shanahan, M.E.R. (1995). Physical and chemical effects in an epoxy resin exposed to water vapour. *J. Adhesion*, 49 (3), 165-176.

Deryagin, B.V., Krotova, N.A. (1948). *Doklady Akademir Nank SSSR*, 61, 849-852.

Devos, O., Gabrielli, B., & Tribollet, B. (2006). Simultaneous EIS and in situ microscope observation on a partially blocked electrode application to scale electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 51 (8-9), 1413-1422.

Dewimille, B., & Bunsell, A. (1982). The modelling of hydrothermal aging in glass fibre reinforced epoxy composite. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 15 (10), 2079-2091.

Digby, R., & Packham, D. (1995). Pretreatment of aluminium: topography, surface chemistry and adhesive bond durability. *Int. J. Adhesion Adhesives*, 15 (2), 61-71.

Directive2000/53/EC. (2000). Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on end-of-life vehicles. *L269*, 34-43.

Doyle, G., & Pethrick, R. (2009). Environmental effects on the ageing of epoxy adhesive joints. *Int. J. Adhesion Adhesives*, 29 (1), 77-90.

El-Sa'ad, L., Darby, M.I., Yates, B. (1989). Moisture absorption characteristics of rubber particulate filled epoxy adhesives. *J. Mat. Sci.*, 24 (5), 1653-1659.

El-Sa'ad, L., Darby, M.I., Yates, B. (1990). Moisture absorption by epoxy resins: The reverse thermal effect. *J. Mat. Sci.*, 25 (8), 3577-3582.

El-Senussi, A., & Webber, J. (1984). On the Double Cantilever Beam Technique for Studying Crack Propagation. *J. Appl. Phys.*, 56 (4), 885-889.

Fauquet, C. (1992). *Etude expérimentale d'une interface modèle aluminium/adhésif époxy*. Université Paris 6.

Feng, J., Berger, K., & Douglas, E. (2004). Water vapor transport in liquid crystalline and non-liquid crystalline epoxies. *J. Mat. Sci.*, 39 (10), 3413–3423.

Ferlund, G., & Spelt, J. (1994). Mixed-Mode Energy Release Rates for Adhesively Bonded

- Beam Specimens. *J. Comp. Tech. Res.*, 16 (3), 234-243.
- Flavio, V. (2010). Modeling failure of heterogeneous viscoelastic solids under dynamic/impact loading due to multiple evolving cracks using a two-way coupled multiscale model. *Mech. Time-Dep. Mat.*, 14 (2), 125-151.
- Flory, P. (1953). *Principles of Polymer Chemistry*. New York: Cornell University press.
- Foyet, A., Wu, T., Van der Ven, L., Kodentsov, A., de With, G., & van Benthem, R. (2009). Influence of mixing ratio on the permeability of water and the corrosion performance of epoxy/amine coated un-pretreated Al-2024 evaluated by impedance spectroscopy. *Prog. Org. Coatings*, 64 (2-3), 138-141.
- Fredj, N., Cohendoz, S., Feaugas, X., & Touzain, S. (2010). Evidencing antagonist effects of water uptake and leaching processes in marine organic coatings by gravimetry and EIS. *Prog. Org. Coatings*, 67 (3), 287-295.
- Galliano, F., & Landolt, D. (2002). Evaluation of corrosion protection properties of additives for waterborne epoxy coatings on steel. *Prog. Org. Coatings*, 44 (3), 217-225.
- Gan, S., Gillham, J.K., Prime, R.B. (1989). A methodology for characterizing reactive coatings: Time–temperature–transformation (TTT) analysis of the competition between cure, evaporation, and thermal degradation for an epoxy-phenolic system. *J. Appl. Polym. Sci.*, 37 (3), 803-816.
- Gazit, S. (1978). Dimensional changes in glass-filled epoxy resin as a result of absorption of atmospheric moisture. *J. Appl. Polym. Sci.*, 22 (12), 3547–3558.
- George, B. (2000). New elements for the understanding of the anaerobic adhesives reactivity. *Int. J. Adhesion Adhesives*, 20 (3), 245-251.
- Gillis, P., & Gilman, J. (1964). Double-Cantilever Cleavage Mode of Crack Propagation. *J. Appl. Phys.*, 35 (3), 647-658.
- Gilman, J.W., Jackson, C.L., Morgan, A.B., Harris, R., Manias, E., Giannelis, E.P. (2000). Flammability properties of polymer- ayered-silicate nanocomposites, poly- propylene and polystyrene nanocomposites. *Chem. Mater.*, 12 (7), 1866-1873.
- Gledhill, R.A., Kinloch, A.J., Shaw, S.J. (1980). A Model for Predicting Joint Durability. *J. Adhesion*, 11 (1), 3-15.
- Goland, M., & Reissner, E. (1944). The stresses in cemented joints. *J. appl. mech.*, A17-A26.
- Grant, J.W., Cooper, J.N. (1987). Cone-and-Plate Shear Stress Adhesive Test. *J. Adhesion*, 62 (2), 155-167.
- Harjopravitno, W., Hadavinia, H., & Kinloch, A. (1999). *Epoxy-Moulded products : Studying and Increasing the Interfacial Adhesion*. Cambridge.
- Hartshorn, L., Megson, N., & Rushton, E. (1937). The Structure and Electrical Properties of Protective Films. *J. Soc. Chem. Ind.*, 56, 266-270.
- Higgins, A. (2000). Adhesive Bonding of Aircraft Structures. *Int. J. Adhes. Adhes.*, 20 (5), 367-376.
- Hoff, N. (1954). Approximate analysis of structures in the presence of moderately large creep deformations. *Quart. Appl. Mathematics*, 12 (1), 49-55.
- Horton, T., Spinks, G.M., Isles, N.A. (1992). Structural adhesive performance in marine environments. *Polymer International*, 28 (1), 9-17.
- Huntsberger, J. (1967). Dans R. Patrick, *Treatise on Adhesion and Adhesives* (p. 119). New

York: Marcel Dekker.

Irwin, G. (1957). Analysis of stresses and strains near the end of crack transversing a plate. *J. Appl. Mech.*, 24 (3), 361-364.

Jethwa, J., & Kinloch, A. (1997). The Fatigue and Durability Behaviour of Automotive Adhesives. Part I: Fracture Mechanics Tests . *J. Adhesion*, 61 (1-4), 71-95.

Joshi, S.B., Gray, T.F., Banks, W.M., Hayward, D., Gilmore, R., Yates, L.W., Pethrick, R.A. (1997). Environmental Ageing of Adhesively-Bonded Joints. II. Mechanical Studies. *J. Adhesion*, 62 (1-4), 317-335.

Joshi, S.B., Gray, T.F., Banks, W.M., Hayward, D., Gilmore, R., Yates, L.W., Pethrick, R.A. (1997). Environmental Ageing of Adhesively-Bonded Joints. II. Mechanical Studies. *J. Adhesion*, 16 (1-4), 317-335.

Kaelble, D. (1974). A relationship between the fracture mechanics and surface energetics failure criteria. *J. Appl. Polym. Sci.*, 18 (6), 1869-1889.

Kanninen, M. (1974). A dynamic analysis of unstable crack propagation and arrest in the DCB test. *Int. J. Frac.*, 10 (3), 415-430.

Kanninen, M. (1973). An augmented double cantilever beam model for studying crack propagation and arrest. *Int. J. Frac.*, 9 (1), 83-92.

Kendall, K. (1971). The adhesion and surface energy of elastic solids. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 4 (8), 1186.

Kendall, K. (1973). The Shapes of Peeling Solid Films . *J. Adhesion*, 5 (2), 105-117.

Kendall, K. (2001). *Molecular adhesion and its Applications*. New York: Kluwer Academic/Plenum.

Kies, J., & Clark, B. (1969). Dans P. Pratt, *Fracture* (p. 483). London: Chapman and Hall.

Kim, W., Yun, I., Lee, J., Jung, H. (2010). Evaluation of mechanical interlock effect on adhesion strength of polymer-metal interfaces using micro-patterned surface topography. *Int. J. Adhes. Adhes.* , 30 (6), 408-417.

Kinloch, A. (1979). Interfacial Fracture Mechanical Aspects of Adhesive Bonded Joints—A Review. *J. Adhesion*, 10 (3), 193-219.

Knauss, W. (1972). On the steady propagation of a crack in viscoelastic sheet: experiments and analysis. Dans H. Kausch, J. Hassel, & R. Jaffee, *Deformation and Fracture of High Polymers* (pp. 501-540). New York: Plenum.

Kollek, H. (2003). Some aspects of chemistry in adhesion on anodized aluminium. *Int. J. Adhesion Adhesives*, 5 (2), 75-80.

Laurens, C., Creton, C., Léger, L. (2004). Adhesion Promotion Mechanisms at Isotactic Polypropylene/Polyamide 6 Interfaces: Role of the Copolymer Architecture. *Macromolecules*, 37 (18), 6814-6822.

Lazarevic, Z., & Miskovic-Stankovic, V. (2005). Determination of the protective properties of electrodeposited organic coating on aluminium and modified aluminium surfaces. *Corrosion Science* , 47 (3), 823-834.

Le Crom, B., & Castaings, M. (2010). Guided wave modes to interfere the shear stiffness of adhesive bond layers. *Journal of Acoustics*.

Lee, D.G., Kwon, J.W., Cho, D.H. (1998). Hygrothermal effects on the strength of adhesively bonded joints. *J. Adhes. Sci. Tech.*, 12 (11), 1253-1275.

- Liljedahl, C., Crocombe, A., Wahab, M., & Ashcroft, I. (2005). The effect of residual strains on the progressive damage modelling of environmentally degraded adhesive joints. *J. Adhes. Sci. Tech.*, 19 (7), 525-547.
- Linossier, I., Gaillard, F., Romand, M., & Nguyen, T. (1999). A Spectroscopic Technique for Studies of Water Transport Along the Interface and Hydrolytic Stability of Polymer/Substrate Systems . *J. Adhesion*, 70 (3-4), 221-239.
- Lunder, O., Lapique, F., Johnsen, B., Nisancioglu, K. (2004). Effect of pre-treatment on the durability of epoxy-bonded AA6060 aluminium joints . *Int. J. Adhesion Adhesives*, 24 (2), 107-117.
- Mai, Y. (1976). Contoured double cantilever beam specimens for fracture toughness measurement of adhesive joints. *J. Mat. Sci.*, 11 (3), 570-573.
- Maugis, D., & Barquins, M. (1988). Stick-slip and peeling of adhesive tapes. Dans K. Allen, *Adhesion 12* (pp. 205-222). London: Elsevier Appl. Sci.
- McKague, E., Reynolds, J., & Halkias, J. (1978). Swelling and glass transition relations for epoxy matrix material in humid environments. *J. Appl. Polym. Sci.*, 22 (6), 1643-1654.
- Meiller, M., Roche, A., & Sautereau, H. (1999). Tapered double cantilever beam test used as a practical adhesion test for metal/adhesive/metal systems. *J. Adhes. Sci. Tech.*, 13 (7), 773-788.
- Mostovoy, S., & Ripling, E. (1966). Fracture toughness of an epoxy system. *J. Appl. Polym. Sci.*, 10 (9), 1351-1371.
- Mostovoy, S., & Ripling, E. (1969). Influence of water on stress corrosion cracking of epoxy bonds. *J. Appl. Polym. Sci.*, 13 (6), 1083-1111.
- Meola, C., Carlomagno, G., Squillace, A., & Giorleo, G. (2004). The use of infrared thermography for nondestructive evaluation of joints. *Infrared Phys. Tech.*, 46 (1-2), 93-99.
- Morel, E., Bellenger, V., Verdu, J. (1984). Dans *Relations Structure-Hydrophilie des Réticulats Epoxyde-Amine* (pp. 598-614). Paris: Pluralis.
- Moutarlier, M., Gigandet, M., Normand, B., & Pagetti, J. (2005). EIS characterisation of anodic films formed on 2024 aluminium alloy, in sulphuric acid containing molybdate or permanganate species. *Corrosion Science* , 47 (4), 937-951.
- Mubashar, A., Ashcroft, I., Critchlow, G., & Crocombe, A. (2009). Moisture absorption–desorption effects in adhesive joints. *Moisture absorption–desorption effects adhes. joints*, 29 (8), 751-760.
- Mutsuda, M., Komada, H. (2005). Direct bonding between poly(oxy-2,6-dimethyl-1,4-phenylene) and rubber with radicals. *J. Appl. Polym. Sci.*, 95 (1), 53-59.
- Negele, O., & Funke, W. (1996). Internal stress and wet adhesion of organic coatings. *Prog. Org. Coatings*, 28 (4), 285-289.
- Neogi, P. (1996). *Diffusion in Polymers Vol. 30*. New York: Marcel Dekker.
- Osman, M., Mittal, V., Morbidelli, M., Suter, U.W. (2003). Polyurethane Adhesive Nanocomposites as Gas Permeation Barrier. *Macromolecules* , 36 (26), 9851-9858.
- Outwater, J., & Gerry, D. (1969). On the Fracture Energy, Rehealing Velocity and Refracture Energy of Cast Epoxy Resin. *J. Adhesion*, 1 (4), 290-298.
- Parker, B. (1994). Adhesive bonding of fibre-reinforced composites. *Int. J. Adhesion Adhesives*, 14 (2), 137-143.
- Pethrick, R.A., Boinard, P., Banks, W.M. (2002). Use of dielectric spectroscopy to assess

- adhesively bonded composite structures, Part II: Dielectric study . *J. Adhesion*, 78 (12), 1015-1026.
- Petit, J., Baziard, Y., Nassiet, V., & Hassone-Rhabbour, B. (2006). Durabilité des assemblages collés : Approche prédictive. *Techniques de l'ingénieur* , BM 7 667.
- Poelman, M., Olivier, M., Gayarre, N., & Petitjean, J. (2005). Electrochemical study of different ageing tests for the evaluation of a cathoretic epoxy primer on aluminium. *Prog. Org. Coatings*, 54 (1), 55-62.
- Popineau, S., Gautier, B., Slangen, P., & Shanahan, M. (2004). A 3D effect in the wedge adhesion test : Application of speckle interferometry. *J. Adhesion*, 80 (12), 1173-1194.
- Popineau, S., Rondeau-Mouro, C., Sulpice-Gaillet, C., Shanahan, M.E.R. (2005). Free/bound water absorption in an epoxy adhesive. *Polymer*, 46 (24), 10733-10740.
- Prolongo, S., & Ureña, A. (2009). Effect of surface pre-treatment on the adhesive strength of epoxy–aluminium joints. *Int. J. Adhesion Adhesives*, 29 (1), 23-31.
- Randles, J. (1947). *Disc Faraday Soc* , 1, 11-19.
- Rider, A., & Chalkley, P. (2004). Durability of an off-optimum cured aluminium joint. *Int. J. Adhesion Adhesives*, 4 (2), 95-106.
- Ritter, J.R., Fox, J.R., Hutko, D.I., Lardner, T.J. (1998). Moisture-assisted crack growth at epoxy–glass interfaces. *J. Mat. Sci.*, 33 (18), 4581-4588.
- Roche, A.A., Barthes-Labrousse, M.G., Bouchet, J., Debontridder, F. (2001). L'interphase epoxy/metal: De l'adsorption des monomères a la formation de l'interphase. *Vide: Science, Technique et Applications* , 302, 89-93.
- Sargent, J. (2005). Durability studies for aerospace applications using peel and wedge tests. *Int. J. Adhesion Adhesives*, 25 (3), 247-256.
- Schapery, R. (1965). A method of viscoelastic stress analysis using elastic solutions. *J. Franklin Institute*, 279 (4), 268-289.
- Schapery, R. (1975). A theory of crack initiation and growth in viscoelastic media. *Int. J. Frac.*, 11 (1), 141-159.
- Schonborn, H. (1969). Adhesion: Fundamentals and Practice. London: McLaren and Son.
- Schwartz, S., & Fransman, R. (2005). Adhesive Dentistry and Endodontics: Materials, Clinical Strategies and Procedures for Restoration of Access Cavities: A Review. *J. Endodontics* , 31 (3), 151-165.
- Sener, J., Ferracin, T., Caussin, L., & Delannay, F. (2002). On the precision of the wedge-opened double cantilever beam method for measuring the debonding toughness of adhesively bonded plates. *Int. J. Adhesion Adhesives*, 22 (2), 129-137.
- Shanahan, M. (1991). *Rubber World* , 28-36.
- Shen, C., & Springer, G. (1976). Moisture absorption and desorption of composite materials. *J. Composite Mater.*, 10 (1), 2-20.
- Sorensen, P., Kiil, S., Dam-Johansen, K., & Weinell, C. (2009). Anticorrosive coatings: a review. *J. Coat. Tech. Res.*, 6 (2), 135-176.
- Su, N., Mackie, R., & Harvey, W. (1992). The effects of ageing and environment on the fatigue life of adhesive joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives* , 12 (2), 85-93.
- Sykes, J. (2004). A variant of the Brasher-Kingsbury equation. *Corrosion Science* , 46 (3), 515-517.

- Troczynski, T., & Camire, J. (1995). On use of double cantilever beam for coatings and adhesion tests. *Eng. Frac. Mech.*, 51 (2), 327-332.
- Vallat, M., Smigielski, P., Martz, P., & Schultz, J. (1985). The application of coherent optics to the study of adhesive joints. II: Holographic interferometry. *J. Appl. Polym. Sci.*, 30 (10), 3953-3959.
- Verdu, J. (2000). Action de l'eau sur les plastiques. *Techniques de l'ingénieur*, AM3165.
- Verdu, J. (1990). Vieillissement physique des plastiques. *Techniques de l'Ingénieur*, A3 150.
- Vine, K., Cawley, P., Kinloch, A.J. (2001). The Correlation of Non-Destructive Measurements and Toughness Changes in Adhesive Joints during Environmental Attack. *J. Adhesion*, 77 (2), 125-161.
- Voiutskii, S. (1963). *Autohesion and adhesion of high polymers*. New York: Wiley and Sons.
- Volkersen, O. (1938). Die nietkraftverteilung in zugbeanspruchten mit konstanten laschenquerschnitten. *Luftfahrtforschung*, 15, 41-47.
- Wake, W. (1978). Theories of adhesion and uses of adhesives: a review. *Polymer*, 19 (3), 291-308.
- Watts, J.F., Blunden, R.A., Hall, T.J. (1990). The failure mode of adhesively bonded aluminium following aqueous exposure. *Surface and Interface Analysis*, 16 (1-12), 227-235.
- Weitsman, Y. (1990). Solvent relaxation around excited 2-methoxy-6-chloro-9-aminoacridine in aqueous solvents. *J. Phys. Chem.*, 94 (2), 961-968.
- White, J. (2006). Polymer ageing: physics, chemistry or engineering? Time to reflect. *C.R. Chimie*, 9 (11-12), 1396-1408.
- Whitney, J. (1985). Stress analysis of the double cantilever beam specimen. *Composites Sci. Tech.*, 23 (3), 201-219.
- Wiederhorn, S., Shorb, A., & Moses, R. (1968). Critical Analysis of the Theory of the Double Cantilever Method of Measuring Fracture-Surface Energies. *J. Appl. Phys.*, 39 (3), 1569-1572.
- Williams, J. (1993). Root Rotation and Plastic Work Effects in the Peel Test. *J. Adhesion*, 41 (1-4), 225-239.
- Winkler, E. (1867). *Die Lehre von der Elasticität und Festigkeit*. Prague: Verlag H. Dominicus.
- Wylde, J., & Spelt, J. (1998). Measurement of adhesive joint fracture properties as a function of environmental degradation. *Int. J. Adhesion Adhesives*, 18 (4), 237-246.
- Xiao, G.Z., Shanahan, M.E.R. (1998). Irreversible effects of hygrothermal aging on DGEBA/DDA epoxy resin. *J. Appl. Polym. Sci.*, 69 (2), 363-369.
- Xiao, G.Z., Shanahan, M.E.R. (1998). Swelling of DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal ageing. *Polymer*, 39 (14), 3253-3260.
- Xu, S., Dillard, D., & Dillard, J. (2003). Environmental aging effects on the durability of electrically conductive adhesive joints. *Int. J. Adhesion Adhesives*, 23 (3), 235-250.
- Xu, S., Guo, S., & Dillard, D. (2004). Evaluation of the long-term durability of high-performance polyimide adhesives for bonding titanium. *J. Adhesion*, 80 (12), 1153-1172.
- Yazdani, H., Morshedian, J., Khonakdar, H.A. (2006). Effects of silane coupling agent and maleic anhydride-grafted polypropylene on the morphology and viscoelastic properties of polypropylene-mica composites. *Polymer Composites*, 27 (5), 491-496.

- Zanni-Deffarges, M., Shanahan, M. (1993). Evaluation of adhesive shear modulus in a torsional joint: influence of ageing. *Int. J. Adhesion Adhesives*, 13 (1), 41-45.
- Zanni-Deffarges, M., Shanahan, M. (1995). Diffusion of water into an epoxy adhesive: comparison between bulk behaviour and adhesive joints. *Int. J. Adhesion Adhesives*, 15 (3), 137-142.
- Zhang, J., Hu, J. (2004). Studies of water behavior and impedance models of epoxy-coated metals in NaCl solution by EIS, Progress in Organic Coatings. *Prog. Org. Coat.*, 51 (2), 145-151.
- Zhou, J., Lucas, J.P. (1999). Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy. *Polymer*, 40 (20), 5505-5512.



# Liste de Figures



## Liste de Figures

Figure I.1. Pattes de gecko : exemple naturel dans lequel la structure des pattes permet un contact très intime avec des surfaces lisses telles que le verre (Autumn et al., 2002) .....	25
Figure I.2. Mouillage selon modèle de Young .....	29
Figure I.3. Représentation schématique du mouillage. a : mauvais mouillage, b : mouillage partiel, c : bon mouillage.....	30
Figure I.4. Représentation schématique du modèle électrostatique. ....	31
Figure I.5. Modèle de l'ancrage mécanique. La colle doit mouiller parfaitement la surface du solide (image de gauche) afin d'éviter le piégeage (image de droite) de bulles d'air. ....	34
Figure I.6. Représentation d'une molécule comportant deux groupements époxy. La partie R correspond à un groupement fonctionnel. Dans le cas de la résine DGEBA, R=bisphénol A. 35	
Figure I.7. Représentation schématique de différentes géométries d'assemblage (Cognard, 2003).....	38
Figure I.8. Représentation de la surface d'un métal (Cognard, 2003). ....	39
Figure I.9. Structure moléculaire d'un silane. ....	42
Figure I.10. Mécanisme réactionnel de l'ancrage chimique d'un silane sur une surface d'aluminium. ....	42
Figure I.11. Modes de fissuration (Cognard , 2000) .....	43
Figure I.12. Modes de rupture. (a) Rupture cohésive, (b) rupture adhésive et (c) rupture mixte. ....	44
Figure I.13. Évolution du volume spécifique $1\rho$ d'un polymère avec la température T (Verdu, 1990). ....	46
Figure I.14. Rupture de liaisons secondaires par les molécules d'eau (Bistac, Vallat, & Schultz, 1998).....	48
Figure I.15. Plastification par un solvant (Colombini, 2002).....	48
Figure I.16. Représentation de la coupure de réseau par hydrolyse (Verdu, 2000).....	49
Figure I.17. Représentation de courbes de gravimétrie selon les interactions. (a) Pas d'interactions, (b) absorption résiduelle et (c) Hydrolyse et lessivage (Colombini et al., 2002). ....	50
Figure I.18. Diffusion d'un solvant à travers une plaque. ....	52
Figure I.19. Evolution du profil de concentration en fonction de l'épaisseur (Crank, 1956). .	53
Figure I.20. Evolution de la prise de masse relative en fonction de la racine carrée du temps (Crank, 1956). ....	53
Figure I.21. Courbe de diffusion présentant un comportement fickien.....	54
Figure I.22. Evolution du profil de concentration pour différentes valeurs de $Dte^2$ pour (a) $e = 1\text{ mm}$ et (b) $e = 10\text{ mm}$ (Crank, 1956). ....	57
Figure I.23. Modèle de Carter et Kibler (diffusion de type Langmuir) : écriture simplifiée (Carter & Kibler, 1978) .....	58
Figure I.24. Diffusion dans le joint de collé.....	59
Figure I.25. Endommagement interfaciale. ....	60
Figure I.26. Dégradation de l'interface par hydratation de l'oxyde métallique (Wylde & Spelt, 1998).....	62
Figure I.27. Représentation schématique de la géométrie d'un joint à simple recouvrement. 64	
Figure I.28. Répartition des contraintes de cisaillement dans le joint à simple recouvrement (Volkersen, 1938). ....	66
Figure I.29. Distribution de contraintes selon Goland et Reissner (Goland & Reissner, 1944). ....	66
Figure I.30. Essai de double torsion (Cho & Gent, 1985).....	68

Figure I.31. Principe de test de torsion/cisaillement. ....	69
Figure I.32. Représentation schématique du pelage. ....	69
Figure I.33. Essai de flexion. ....	71
Figure I.34. Essai de traction en bout. ....	71
Figure I.35. Essai de clivage. ....	73
Figure II.1. Essai de clivage. ....	83
Figure II.2. « Tapered Double Cantilever Beam test » (TDCB) ....	84
Figure II.3. Essai de clivage en largeur. ....	85
Figure II.4. Wedge test. ....	85
Figure II.5. Représentation schématique de l'essai à simple levier ou « Single Cantilever Beam adhesion test » (SCB). ....	86
Figure II.6. Surface d'aluminium après polissage P1200 observée par AFM. ....	91
Figure II.7. Surface d'aluminium après traitement P2 observée par AFM. ....	91
Figure II.8. Représentation schématique du montage utilisé pour l'anodisation des échantillons. ....	93
Figure II.9. Observations au microscope optique de surfaces d'alliage aluminium 2024T35 pour trois traitements de surface. ....	94
Figure II.10. Représentation d'un échantillon destiné aux essais SCB. ....	95
Figure II.11. Principe de l'essai SCB ....	96
Figure II.12. Représentation schématique de l'essai à simple levier (SCB) ....	97
Figure II.13. (à gauche) Evolution de la flèche à l'origine $\Delta$ en fonction du temps $t$ , (à droite) évolution de la position de fissure, $a_{SBT}$ , en fonction du temps $t$ . Les lignes en pointillé (bas) correspondent à la position de fissure initiale mesurée et (en haut) à la position de fissure mesurée par SBT. ....	100
Figure II.14. Taux de restitution d'énergie, $G_{cSBT}$ , en fonction de la vitesse de propagation de fissure. La ligne discontinue verticale à vitesse de fissuration de $1 \text{ mm.h}^{-1}$ montre bien qu'il existe deux valeurs de $G$ pour cette vitesse. ....	101
Figure II.15. Représentation schématique de l'extrémité de l'adhésif dans le modèle de fondation élastique, montrant la déformation de l'adhésif perpendiculairement au substrat support. ....	102
Figure II.16. Nombre d'onde, $\lambda$ , en fonction du temps $t$ , pendant la pré-fissuration. Pour une charge de 28 N. ....	106
Figure II.17. Taux de restitution d'énergie, $G_cW$ , en fonction de la vitesse de propagation de fissure, $daWdt$ , calculés par application de la théorie de la fondation élastique. ....	108
Figure II.18. Vitesse d'élongation (à gauche) $dzdt$ , et contrainte (à droite) $\sigma a_0, t$ , à l'extrémité de la fissure ( $a = a_0$ ) en fonction du temps $t$ pendant la pré-fissuration. ....	113
Figure II.19. Substrats après traitement de surface (Tableau II.6). (n°1 : polissage ; n°2 : sablage ; n°3 : traitement P2 ; n°4 : anodisation phosphorique). ....	115
Figure II.20. Evolution de la position de fissure, $aW$ , en fonction du temps $t$ , pour différents traitements de surface. Les lignes en pointillés correspondent au temps de rupture (n°1 : polissage ; n°2 : sablage ; n°3 : traitement P2 ; n°4 : anodisation phosphorique ; n°5 : primaire d'adhésion). ....	116
Figure II.21. Evolution du taux de restitution d'énergie, $G_cW$ , en fonction de la vitesse de propagation de fissure $daWdt$ (n°1 : polissage ; n°2 : sablage ; n°3 : traitement P2 ; n°4 : anodisation phosphorique ; n°5 : primaire d'adhésion). ....	117
Figure II.22. Nombre d'onde, $\lambda$ , en fonction du temps $t$ , pendant la pré-fissuration. Pour différentes charges. ....	120
Figure II.23. Evolution de la pente, $n$ , en fonction du temps $t$ . Les symboles $\circ$ représentent	

les données expérimentales et la courbe correspond à la tendance.....	121
Figure II.24. A gauche, représentation schématique du montage utilisé pour obtenir un gradient de température le long du substrat flexible. A droite : image prise à l'aide d'une caméra infra-rouge au moment de l'activation. ....	124
Figure II.25. Distribution de la température le long de la poutre flexible, obtenue par analyse d'image infra-rouge.....	124
Figure II.26. Représentation schématique du montage utilisé pour activer l'additif avec contrôle de température par thermocouple.....	125
Figure II.27. Evolution de la position de fissure $aW$ en fonction temps $t$ (log) pour différents modes d'activation et pour des échantillons avec ou sans additif. La charge appliquée est de 10,45 N. La ligne discontinue correspond à la position de fissure initiale $a_0 = 11 \text{ mm}$ imposée lors de la préparation des échantillons n°1, n°2, n°3 et n°4, mais elle correspond aussi à la position de fissure des échantillons n°1 et n°2 après activation thermique. Les lignes en pointillés à 31 mm et 39 mm correspondent, respectivement, aux positions de fissure des échantillons n°3 et n°4, avec additif, après activation thermique. (n°1, n°2, n°3 et n°4 correspondent aux différents modes d'activation présentés dans le Tableau II.10).....	128
Figure II.28. a) Photo brute de l'échantillon 120 heures après application de la charge, b) Photo après détection des bords avec filtre de Canny, c) Profil supérieur de la poutre flexible et d) Tracé du profil de la poutre dans un repère cartésien.....	130
Figure II.29. Profil du substrat flexible après essai à simple levier. On peut observer une courbure de la poutre démarrant à droite de la ligne en pointillés à $xY = 44 \text{ mm}$ . ....	131
Figure II.30. Représentation schématique de la poutre fléchie. $R$ correspond au rayon de courbure de la poutre. Deux zones sont définies dans la direction $y$ , une zone élastique au cœur de la poutre et une zone plastique sur les bords. Les deux zones sont délimitées par les traits pleins correspondant à la contrainte $\pm\sigma_Y$ . Au-delà, on se trouve en déformation plastique. ....	132
Figure II.31. Représentation graphique de l'évolution de la contrainte $\sigma$ en fonction de la déformation $\varepsilon$ . Il y a déformation élastique jusqu'à un palier à partir de la limite ( $\sigma_Y, \varepsilon_Y$ ). ....	133
Figure II.32. Représentation schématique de l'essai SCB pour deux positions de fissure, $a_1$ et $a_2$ . La limite d'élasticité $xY$ est représenté par la ligne discontinue. ....	134
Figure II.33. Représentation schématique de la poutre en déformation élasto-plastique.....	137
Figure II.34. Evolution du taux de restitution d'énergie $G$ pour une charge appliquée de 27 N en fonction de la position de fissure $a$ . ....	141
Figure II.35. Profil du substrat flexible 1 jour après application d'une charge de 27 N, avec $a < xY$ . La courbe en trait plein est obtenue par régression linéaire en application de l'Équation II.12 du modèle de simple poutre. ....	142
Figure II.36. Profil du substrat flexible 5 jours après application d'une charge de 27 N, avec $xY < a$ . La courbe en trait plein est obtenue par régression linéaire en application de l'Équation II.12 du modèle de simple poutre. La courbe en pointillés représente l'Équation II.59 du modèle élasto-plastique. Le modèle élastique est valable pour $0 < x < xY = 44 \text{ mm}$ , on voit bien qu'au delà de cette limite l'Équation II.12 ne correspond plus au profil de la poutre. L'Équation II.59 du modèle élasto-plastique est valable pour $xY < x < xp$ . ....	143
Figure II.37. Représentation graphique de la somme des moindres carrés entre la mesure expérimentale et le modèle théorique. Les valeurs de la position de fissure et de la position de la limite élastique au minimum correspondent à $a = 57 \text{ mm}$ , et $xY = 44 \text{ mm}$ . ....	144
Figure II.38. Evolution de la position de fissure, $a$ , en fonction du temps $t$ , mesurée par LVDT et analyse d'image ( $\nabla$ ). Dans la partie inférieure à $xY=44 \text{ mm}$ , la position de fissure est calculée par le modèle SBT. Dans la partie supérieure à $xY=44 \text{ mm}$ , le modèle élasto-plastique est appliqué (trait plein) ( $xY = 44 \text{ mm} < a < xp = 66 \text{ mm}$ ). ....	145

Figure II.39. Evolution du taux de restitution d'énergie, $G$ , en fonction de la vitesse de fissuration, $dadt$ , calculé par le modèle élastique (o) et le modèle élasto-plastique (.), en représentation logarithmique. La ligne discontinue est l'énergie limite, $G_{max}$ , du modèle élastique.....	146
Figure II.40. (en haut) Représentation schématique du montage de simulation de fissure. Un substrat flexible est bloqué à une distance $a$ de la force appliquée $F$ . (en bas) Représentation de la courbure du substrat flexible pour une charge de 25 N à des positions de fissure $a = 4, 6$ et $7$ cm. ....	148
Figure II.41. Profils du substrat flexible sous une charge de 25 N pour des positions de fissure $a = 4, 5, 6$ et $7$ cm. A gauche de $xY = b\sigma Yh26F = 53$ mm, le comportement est élastique. Au dessus de $xY = 53$ mm, le comportement est élasto-plastique. ....	149
Figure II.42. Profils de la poutre pour une position de fissure de 7 cm avec application d'une charge de 25 N (ronds) et sans charge (triangle) avec déformation irréversible de la poutre. ....	150
Figure II.43. Evolution de la flèche sous charge en fonction de la position de fissure $a$ . Les courbes en trait plein et pointillés correspondent respectivement au modèle élastique (Equation II.12) et au modèle élasto-plastique (Equation II.59). On voit dans cette figure que les données expérimentales sont plus proches du modèle SBT pour les valeurs de $a < xY = b\sigma Yh26F = 53$ mm, puis, pour $a > xY$ , se rapproche du modèle élasto-plastique lorsque $a$ augmente. Pour $a = 73$ mm $\geq xp = b\sigma Yh24F = 73$ mm la flèche est de 130 mm.....	151
Figure II.44. Evolution du comportement de la poutre en fonction de $a$ . On distingue trois zone : - zone purement élastique pour $0 < a < xY$ , - zone élasto-plastique pour $xY < a < xp$ , et - zone purement plastique pour $xY < a$ . ....	151
Figure II.45. Représentation schématique de l'essai à simple levier. La poutre dans sa position initiale est représentée en gris, la position au temps $t$ est représentée en noire. ....	153
Figure II.46. Evolution du rétrécissement du substrat flexible $\varepsilon$ en fonction du temps $t$ . ....	155
Figure III.1. Position de fissure $aW$ (Équation II.29) en fonction du temps $t$ , pour un échantillon immergé comparé à un échantillon à l'air. ....	167
Figure III.2. Evolution de la flèche, $\Delta$ , en fonction du temps $t$ , pour un échantillon immergé comparé à un échantillon à l'air. ....	168
Figure III.3. Schéma de préparation et d'essai des joints adhésifs.....	170
Figure III.4. Schéma de la diffusion dans le joint de colle Aluminium / Adhésif / Aluminium. ....	170
Figure III.4. Temps de vieillissement pour chaque série d'échantillons. ....	170
Figure III.5. Position de fissure $aW$ en fonction du temps $t$ , pour différent temps de vieillissement.....	171
Figure III.6. Nombre d'onde $\lambda$ en fonction du temps $t$ , pour différent temps de vieillissement $\tau v$ . ....	172
Figure III.7. Principe de fonctionnement d'une mesure d'impédancemétrie.....	173
Figure III.8. Circuit RC.....	175
Figure III.9. (à gauche) photo et (à droite) schéma de la cellule d'impédancemétrie.....	176
Figure III.10. Montage d'impédancemétrie .....	177
Figure III.11. Circuit équivalent.....	178
Figure III.12. Représentation des configurations utilisées pour la gravimétrie (à gauche) : avec un bloc polymère avec toutes ses faces exposées, et l'impédancemétrie (à droite) : avec seulement une face exposée. ....	183
Figure III.13. Evolution de la prise de masse relative, $\mu(t)$ , en fonction de la racine carré du temps, $t$ , obtenu par impédancemétrie pour des température de 25, 36 et 56°C. Le diamètre du	

disque est de 8 mm, et son épaisseur est de 0,9 mm. ....	186
Figure III.14. Evolution de la prise de masse relative, $\mu(t)$ , en fonction de la racine carré du temps, $t$ , obtenu par impédancemétrie pour des température de 25, 36 et 56°C. Le diamètre du disque est de 8 mm, et son épaisseur est de 0,2 mm. ....	186
Figure III.15. Evolution de la prise de masse relative, $\mu(t)$ , en fonction de la racine carré du temps, $t$ , obtenu par gravimétrie pour des température de 4, 25, 36 et 56°C. Le diamètre du disque est de 20 mm, et son épaisseur est de 0,9 mm. ....	188
Figure III.16. Evolution de la prise de masse relative, $\mu(t)$ , en fonction de la racine carré du temps, $t$ , obtenu par gravimétrie pour des température de 25, 36 et 56°C. Le diamètre du disque est de 18 mm, et son épaisseur est de 0,2 mm. ....	188
Figure III.17. Coefficients de diffusion $\ln(D)$ en fonction de $1/RT$ (mole $J^{-1}$ ) pour l'impédancemétrie et la gravimétrie. ....	191
Figure III.18. Présentation schématique de trois cas de diffusion. ....	193
Figure III.19. Montage expérimental d'impédancemétrie pour un échantillon tel qu'utilisé pour les essais mécaniques SCB. Les lignes pointillées représentent le niveau d'eau utilisé pour le vieillissement (Niveau 1) et le niveau d'eau utilisé pour les mesures phases de mesure (Niveau 2). ....	196
Figure III.20. Présentation des diagrammes Nyquist au cours du vieillissement. ....	197
Figure III.21. Evolution de la capacitance $C$ en fonction du temps $t$ . ....	197
Figure III.22. Prise de masse relative $\mu$ en fonction de la racine carrée du temps $t$ . ....	198



# Liste de Tableaux



## Liste de Tableaux

Tableau II.1. Composition de l'alliage Aluminium 2024 T35.....	87
Tableau II.2. Propriétés de l'alliage Aluminium 2024 T35 .....	87
Tableau II.3. Schéma de préparation des séries d'échantillons.....	89
Tableau II.4. Préparation d'échantillon avec traitement P2. ....	90
Tableau II.5. Préparation d'échantillon par anodisation phosphorique.....	92
Tableau II.6. Tableau de données pour des échantillons avec un substrat flexible de largeur $b = 5\text{ mm}$ , d'épaisseur $h = 1,6\text{ mm}$ et de longueur $l = 100\text{ m}$ , et un film adhésif d'épaisseur $e = 0,1\text{ mm}$ . (traitement P2).....	113
Tableau II.7. Identification des séries d'échantillon pour les essais d'assemblage Aluminium 2024/Araldite®/ Aluminium 2024. ....	114
Tableau II.8. Tableau de données pour des échantillons avec un substrat flexible de largeur $b = 5\text{ mm}$ , d'épaisseur $h = 1,6\text{ mm}$ et de longueur $l = 100\text{ m}$ , et un film adhésif d'épaisseur $e = 0,1\text{ mm}$ . (n°1 : polissage ; n°2 : sablage ; n°3 : traitement P2 ; n°4 : anodisation phosphorique ; n°5 : primaire d'adhésion).....	118
Tableau II.9. Tableau de données pour des échantillons avec un substrat flexible de largeur $b = 5\text{ mm}$ , d'épaisseur $h = 1,6\text{ mm}$ et de longueur $l = 100\text{ m}$ , et un film adhésif d'épaisseur $e = 0,1\text{ mm}$ et un traitement utilisant un primaire d'adhésion.....	119
Tableau II.10. Tableau de données sur les paramètres des échantillons pour essais SCB.....	123
Tableau II.11. Récapitulatif des techniques d'activation des échantillons .....	126
Tableau II.12. Tableau de données sur les paramètres des échantillons.....	129
Tableau III.1. Tableau de données sur les paramètres des échantillons .....	166
Tableau III.2. Tableau de données sur les paramètres des échantillons .....	169
Tableau III.3. Temps de vieillissement pour chaque série d'échantillons.....	170
Tableau III.4. Paramètres et résultats des mesures de diffusion d'eau dans un polymère époxy obtenu par gravimétrie et impédancemétrie. ....	189
Tableau III.5. Traitement de surface pour préparer les échantillons utilisés pour l'impédancemétrie. La géométrie de l'échantillon correspond à la configuration des échantillons SCB. ....	194