



**HAL**  
open science

# Contribution à l'étude de la durabilité des structures collées soumises à des efforts mécaniques après vieillissement humide.

Romain Léger

► **To cite this version:**

Romain Léger. Contribution à l'étude de la durabilité des structures collées soumises à des efforts mécaniques après vieillissement humide.. Sciences de l'ingénieur [physics]. ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers, 2010. Français. NNT : . tel-00518367

**HAL Id: tel-00518367**

**<https://theses.hal.science/tel-00518367>**

Submitted on 17 Sep 2010

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THESE

Pour l'obtention du grade de

## DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE MECANIQUE ET D'AEROTECHNIQUE

(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

*Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et  
Aéronautique*

*Secteur de recherche: Mécanique des solides, des matériaux, des structures et des surfaces*

Présentée par:

**Romain LEGER**

Le 5 Juillet 2010

\*\*\*\*\*

### **Contribution à l'étude de la durabilité des structures collées soumises à des efforts mécaniques après vieillesissement humide.**

\*\*\*\*\*

Directeurs de Thèse : Jean-Claude GRANDIDIER & Annette ROY

\*\*\*\*\*

#### **JURY**

Robert D. ADAMS	Professor Emeritus, Department of Mechanical Engineering, University of Bristol, England	Président
Jacques RENARD	Maître de Recherche, Centre des Matériaux Mines de Paris, Evry	Rapporteur
Eric PAPON	Professeur, Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques Université de Bordeaux	Rapporteur
Peter DAVIES	Ingénieur IFREMER, Département Essais et Recherches Technologiques, Plouzané	Examineur
Frédéric JACQUEMIN	Professeur, Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique Université de Nantes, Saint-Nazaire	Examineur
Jean-Claude GRANDIDIER	Professeur, Département de Physique et de Mécanique des Matériaux, ENSMA, Institut PPRIME, Poitiers	Examineur
Annette ROY	Responsable Recherche et Développement, CRITT Matériaux Poitou-Charentes, Rochefort	Examineur







## Remerciements

Après un peu plus de trois années de thèse passées devant des machines d'essais à tenter d'extraire le maximum d'informations d'un matériau parfois récalcitrant ou devant un ordinateur à tenter de modéliser toujours plus finement le comportement d'assemblage complexe, la rédaction des remerciements semble être un jeu d'enfants. Il n'en est rien ! Autant pour la rédaction du manuscrit, on s'appuie sur un plan logique et précis qui a été validé avec les encadrants, autant ici on part d'une feuille blanche. Résultat, après une demi-heure, je me demande toujours par où commencer ?

Mes premiers remerciements vont à Messieurs Alain Lemoine et Henri Samyn, respectivement ancien et actuel directeur du CRITT Matériaux de Rochefort qui ont accepté de m'accueillir en thèse et de la financer, à Mr José Mendez et Mme Marie-Christine Lafarie, anciens directeurs de la branche DPMM de l'Institut P' (ancien LMPM) qui m'ont accueilli dans leurs locaux et m'ont offert un cadre de travail idéal et l'accès aux outils indispensables à la réalisation de cette thèse. Je remercie également l'ANRT, le FEDER et ArcelorMittal pour leur soutien financier.

Mes remerciements vont également à mes encadrants Jean-Claude Grandidier, directeur de la branche DPMM de l'Institut P' et Annette Roy, responsable Recherche et Développement au CRITT Matériaux qui ont toujours été disponibles pour moi. Je mesure également la chance que j'ai eu de pouvoir travailler avec ces personnes qui n'ont jamais été avares de conseils et de soutiens alors que leurs activités respectives leur prenaient déjà un temps considérable. Je remercie également l'illustre Jean-Louis Gacougnolle qui n'a jamais hésité à venir m'expliquer la physico-chimie des polymères alors qu'il aurait tout aussi bien pu aller s'occuper de ses petits enfants.

Je remercie également les membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon travail et mon manuscrit pour le moins volumineux, je le conçois ! Merci à Bob Adams, Jacques Renard, Eric Papon, Peter Davies et Frédéric Jacquemin d'avoir fait le déplacement des quatre coins de la France et de l'Angleterre ! J'ai beaucoup apprécié notre discussion qui m'aura permis de pointer les problèmes majeurs à corriger.

Nombreuses sont les personnes étant intervenues de près ou de loin dans mes travaux et qui méritent mes remerciements les plus sincères. Il serait trop long de tous les nommer, aussi pour n'oublier personne, je vais remercier tout le personnel du CRITT Matériaux, du LMPM et du centre de recherches d'ArcelorMittal à Montataire qui m'ont aidé à réaliser mes essais, préparer mes éprouvettes ou débayer mes calculs.

Ces trois années passées au CRITT et au LMPM n'auraient pas été les mêmes sans l'extraordinaire ambiance qu'il y règne. En conséquence, je tiens à remercier tout les thésards, les IE, les maîtres de conf., les chercheurs, les stagiaires et tous ceux avec qui j'ai passé de bons moments à la pause café ou lors de mémorables soirées Poitevines.

Pour finir ce terrible exercice, il ne me reste plus qu'à remercier mes parents, mon grand-père, qui a corrigé mes fautes d'orthographe, et toute ma famille qui ont toujours été là pour me soutenir et me conseiller dans les moments difficiles. Merci également à tous mes amis en Dordogne avec qui j'ai pu décompresser quand la pression était trop forte.

Je ne pourrais clore cette page de remerciements sans mentionner le restaurant Bleu Sel et la pizzeria en bas de chez moi, sans qui je serais peut être mort de faim au beau milieu de ma rédaction. Merci à eux.

## Résumé

### **Contribution à l'étude de la durabilité des structures collées soumises à des efforts mécaniques après vieillissement humide.**

Une étude sur la durabilité d'assemblages collés en milieu chaud et humide est proposée dans ce manuscrit. L'objectif a été de construire un outil numérique capable de prédire le comportement mécanique après vieillissement des assemblages collés en vue de leurs dimensionnements.

A cette fin, une importante étude expérimentale a été menée sur un adhésif structural de type époxy chargé élastomère et des assemblages collés simple recouvrement acier/époxy/acier, destinés à des applications du secteur automobile. Les résultats de ces essais ont permis le développement d'un modèle de diffusion non linéaire physiquement motivé, capable de prédire la pénétration de l'eau dans l'adhésif pour une température donnée et les contraintes qui en résultent. Ces dernières ont été obtenues grâce à une loi de comportement thermohydromécanique couplée, développée spécialement pour l'adhésif structural. Toutes ces lois ont été intégrées dans un modèle éléments finis capable de simuler l'essai de traction/cisaillement sur l'assemblage avec ou sans vieillissement. L'impact du vieillissement sur la tenue de l'adhésif et/ou de l'interface dans l'assemblage a été discuté pour améliorer la compréhension des observations expérimentales.



## **Abstract**

### **A contribution to the study of durability of bonded structures submitted to mechanical loads after humid aging.**

The study presented in this manuscript deals with the durability of bonded joints in warm and humid environment. The aim of this work was to build a numerical tool able to predict the mechanical behaviour of aged bonded joints to validate their design.

In order to achieve this, an important experimental study is carried out on an epoxy filled with elastomer adhesive and steel/epoxy/steel single lap joints intended for the automotive industry. A physically justified non linear diffusion model able to predict the ingress of water and relative stress and strain in the bulk adhesive, and a coupled thermo-hydro-mechanical behaviour law for the bulk adhesive have been built on the basis of these experimental results. These laws have been integrated in a finite element model able to create a tensile/shear load on the bonded joint before or after aging. The effect of aging on adhesive and/or interface in the assembly is then discussed to improve the understanding of experiments.

## Sommaire

I. Introduction : Contexte et Problématique	1
II. Dimensionnement des assemblages collés	10
III. Comportement mécanique et vieillissement des adhésifs structuraux	52
IV. Etude expérimentale d'adhésifs structuraux	90
V. Modélisation du comportement thermo-hydro-mécanique de l'adhésif structural lors de son vieillissement humide	156
VI. Etude de la tenue mécanique d'un assemblage collé en vieillissement humide	205
VII. Conclusion	287
VIII. Annexes	295

<b>Notes :</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>-Une table des matières détaillée est donnée au début de chaque chapitre.</li><li>-Chaque chapitre possède sa propre bibliographie et sa liste de figures.</li><li>-Dans chaque chapitre, la numérotation des figures commence à zéro. Aussi, pour faire référence à une figure, on précise le chapitre et le numéro de la figure. Par exemple, la figure 5 du chapitre IV, sera référencée Figure IV.5. Si aucune indication concernant le chapitre n'est donnée, il s'agit de la figure présente dans le chapitre en cours de lecture.</li><li>-Les équations sont quant à elles, numérotées en fonction de leur ordre d'apparition et du chapitre où elles apparaissent. Par exemple, l'équation 12 du chapitre II est notée (II.12).</li></ul>
----------------	--



# CHAPITRE I

Introduction  
Contexte et Problématique



## I. Contexte et Problématique

Assembler entre eux des éléments en vue d'obtenir des structures complexes est une pratique courante et, ce, depuis des millénaires. Les premières techniques d'assemblages reposent sur des moyens artisanaux. La ligature, le coincement, le collage font partie de ces procédés « naturels » employés par l'Homme pour façonner les premiers outils ou plus tard pour la construction d'habitat. Le collage traditionnel dont il est question ici n'a bien sûr rien à voir avec les méthodes actuelles, il s'agissait plutôt d'un collage très souple et peu résistants aux conditions environnantes utilisant des substances naturelles comme le caoutchouc ou la sève des arbres, le tout allié à la ligature pour maintenir en place un élément d'une structure simple. Bien plus tard, grâce à la maîtrise des métaux, cette technique du collage a été remplacée dans les esprits par des procédés bien plus résistants et durables comme le boulonnage, le rivetage ou le soudage des structures.

Aujourd'hui, avec l'apparition de nouveaux alliages métalliques plus performants et l'utilisation toujours plus importante des matériaux composites, le collage est utilisé pour assembler des structures complexes. L'un des avantages majeurs du collage est, en premier lieu, grâce à une très grande variété d'adhésifs, la possibilité d'assembler la plupart des matériaux existants : métaux, polymères, caoutchouc, composites à matrice organique, composites à matrice céramique, verres, bois, béton, ... En second lieu, la suppression des techniques de boulonnage et rivetage qui nécessitent un usinage, et des perçages sources de surcontraintes néfastes à la solidité de la structure et qui, de plus, augmentent les temps de production est un avantage non négligeable. Enfin, le collage, s'effectuant sur des surfaces relativement importantes, participe aussi à une plus grande rigidité des structures, tout en permettant par la suppression des boulons, rivets ou cordons de soudure remplacés par quelques mètres linéaires de colle, une diminution de la masse de la structure. Cette dernière remarque permet, sur des structures importantes comme un avion de ligne par exemple, d'espérer des gains de plusieurs tonnes. Un élément qui plaide aussi en faveur du collage est l'arrivée sur le marché de nouveaux adhésifs très performants. Les premiers collages industriels, dits souples se contentaient de lier deux pièces entre elles au moyen d'un adhésif aux caractéristiques mécaniques très faibles, si bien que la colle encaissait tous les efforts mécaniques et cassait trop rapidement. Au début du 20<sup>ème</sup> siècle, avec l'arrivée sur le marché des premières colles industrielles dites « structurales », des époxy pour la plupart, possédant

d'importantes caractéristiques mécaniques intrinsèques, les assemblages collés offraient une résistance bien meilleure aux sollicitations grâce à l'adhésif qui transférait une partie des efforts aux pièces qu'il liait.

L'étude de la tenue structurelle dans le temps des assemblages collés, tenant compte des conditions de fonctionnement (température, humidité, fatigue, fluage,...) est un des axes de développement majeurs du CRITT MPC (Centre Régional d'Innovation et de Transfert de Technologie Matériaux Poitou-Charentes) depuis plus de 10 ans. De nombreuses thèses<sup>1-5</sup> et stages sur ce thème ont été co-encadrés par le CRITT et le LMPM (Laboratoire de Mécanique et de Physique des Matériaux) durant ces dernières années. En effet, malgré le très grand intérêt du collage dans de nombreux secteurs industriels (notamment celui du transport), son utilisation pour des applications structurales reste freinée par le manque d'outils pour calculer et garantir la tenue mécanique d'une pièce collée en fonctionnement.

De part son positionnement auprès des entreprises régionales et nationales, le CRITT Matériaux, porteur de cette thèse, se doit d'être force de proposition et de conseil. Sur la thématique du collage structural, outre l'optimisation de l'adhérence, le CRITT souhaite mettre en place un outil numérique d'aide au dimensionnement des assemblages qui prenne en compte non seulement les caractéristiques initiales intrinsèques des constituants, mais également l'évolution dans le temps de l'adhésif et des champs de contraintes. Les nombreuses études menées par le passé avec le LMPM ainsi que sa compétence reconnue dans le domaine de la simulation numérique, ont naturellement conduit au lancement d'une nouvelle collaboration autour de cette thèse.

Au lancement de la thèse plusieurs laboratoires et entreprises ont manifesté un intérêt certains pour les travaux entrepris. Le CRITT Matériaux, dans sa volonté de transfert technologique et scientifique, a décidé d'un commun accord avec le LMPM, d'axer les recherches et les applications sur les configurations d'assemblages soumises d'une part, par l'Institut de Recherches en Génie Civil et Mécanique (GeM) de l'Université de Nantes et d'autre part par le centre *Research and Development in Automotive Applications* d'ArcelorMittal de Montataire. Ces deux entités, avec lesquelles les contacts ont été réguliers, encadraient également des thèses sur des sujets et des matériaux connexes<sup>6,7</sup>.

Une des activités du GeM est centrée sur l'étude des procédés de fabrication et sur les couplages forts qui existent entre le procédé, la structure du matériau et les propriétés d'usage des pièces réalisées. L'étude de l'évolution du comportement des matériaux composites en

milieu humide dédiés au collage structural dans le secteur du nautisme est justement le cœur de la thèse de Youssef<sup>7</sup>.

ArcelorMittal assemble des tôles d'acier par collage structural et fournit les plus grands constructeurs automobiles dans le monde. La société se doit de maîtriser les paramètres industriels de mise en œuvre d'un assemblage par collage acier/polymère/acier en assurant la tenue de telles structures dans le temps. La thèse de Calvez<sup>6</sup> porte sur l'étude de l'adhésion chimique et de sa dégradation lors des tests réalisés par ArcelorMittal. Le CRITT MPC et le LMPM proposent de construire un outil théorique et numérique d'aide aux dépouillements des essais sur structures de qualification du centre ArcelorMittal de Montataire. Cet outil permettra également de confronter les résultats obtenus par le GeM sur les matériaux composites à ceux du CRITT MPC sur les assemblages collés.

Dans le secteur du nautisme, le collage structural est relativement récent. En effet, l'assemblage des panneaux composites ou bois des bateaux de plaisance étaient jusqu'à présent réalisé par restratification. Cette technique permettait de réaliser des assemblages très résistants mais avait pour défaut majeur d'être coûteuse en temps et en matière, tout en étant très nocive pour les employés réalisant cette opération. Le collage offre une alternative intéressante du point de vue du gain en productivité et en sécurité. La matière nécessaire à l'assemblage étant moindre, on gagne en poids, donc en consommation d'énergie et en performance. La problématique majeure dans ce secteur est le vieillissement des matériaux et donc des assemblages par collage en milieu chaud et humide. Le surdimensionnement des assemblages a souvent permis de se passer d'une étude complète du vieillissement des structures, sans malgré tout augmenter la durée de vie des bateaux. Les couplages forts qui existent entre les différents types de sollicitations (mécanique, thermique, hydrique,...) en sont une des causes principales. Aujourd'hui les fabricants de navires de plaisance ont pris conscience de l'intérêt fondamental de telles études et les demandes de soutien à la mise en place de nouveau process intégrant le collage structural sont importantes.

Dans le domaine automobile plus précisément, le collage fait son apparition pour la fixation du pare brise ou des éléments intérieurs de « décoration ». Mais ce collage n'est pas réellement structural, on utilise des mastics aux propriétés mécaniques assez faibles plus pour assurer une étanchéité que pour participer à l'intégrité de la structure. L'assemblage de pièces de sécurité est toujours réalisé par soudage. La raison principale est que les constructeurs doivent assurer la qualité et surtout la sécurité de leurs produits et ceci est d'autant plus vrai dans le secteur aéronautique. Le manque de connaissances des mécanismes régissant le



collage ainsi qu'un doute subsistant sur la durabilité de tels assemblages ont fait que ce procédé a mis beaucoup de temps à s'imposer. Un élément déclencheur dans l'emploi du collage pour les structures de sécurité fut la formulation de tout nouveaux adhésifs structuraux dit « crash ». Ces derniers, grâce à l'intégration en leur sein de particules d'élastomères possèdent non seulement une résistance accrue aux sollicitations mécaniques mais sont en plus très ductiles ce qui leur permet de résister aux chocs répétés ou d'absorber une plus grande quantité d'énergie en cas de crash de la structure. Cette prouesse technologique permet alors aux constructeurs d'envisager un emploi plus important du collage dans leurs automobiles et surtout l'utilisation de nouveaux matériaux. En effet, si jusqu'alors l'intégralité du châssis était fait d'acier, on constate qu'aujourd'hui l'aluminium a fait sa place (le toit des BMW Série 7 collés au reste du châssis en acier), tout comme les pièces en polymères (les ailes en Noryl des Renault Clio collées au châssis en acier) et en composites (carrosseries arrière des Aston Martin DB9 assemblées par collage au châssis aluminium) qui sont souvent assemblées par collage structural. De plus, dans le contexte économique actuel, la réduction du poids d'une voiture qui est synonyme de la diminution de sa consommation énergétique, est un argument de vente majeur qui pousse les constructeurs à développer l'emploi de cette technique d'assemblage.

La question de la durabilité d'une liaison collée est un thème majeur dans le secteur automobile. De nombreuses études sont menées pour comprendre les mécanismes rencontrés lors de la rupture d'une liaison collée suite à l'application d'une sollicitation répétée (phénomène de fatigue mécanique) ou suite à une exposition prolongée à un milieu agressif (phénomène de vieillissement physico chimique). Classiquement les constructeurs cherchent à valider leur procédé de collage sur des échantillons collés, car il est coûteux de réaliser des essais sur un châssis complet. Ces éprouvettes sont censées être représentatives de la structure, c'est-à-dire qu'elles sont conçues pour que les efforts mécaniques et les phénomènes physico-chimiques qui s'y produisent soient les mêmes que dans la structure complète. Pour ce qui est des sollicitations appliquées, les concepteurs choisissent en général d'imposer des efforts supérieurs à ce que devra réellement supporter l'assemblage pendant sa durée de vie. Des vieillissements en milieux extrêmement agressifs sont appliqués aux éprouvettes pendant de très longues périodes, et il faut que la charge à rupture de ces dernières reste toujours supérieure à un certain seuil. La validation du procédé d'assemblage par collage structural qui nécessite la résistance à un certain niveau de charge pour différentes conditions de vieillissement, repose sur un critère mécanique.

Dans le cas du vieillissement des assemblages collés en milieu humide, la problématique industrielle est généralement de chercher à identifier les modifications apportées à l'adhésif ou aux pièces à assembler par l'eau qui peut diffuser. L'eau est responsable de nombreux phénomènes physico chimiques, tels que l'oxydation, l'hydrolyse, la cavitation ou le gonflement, qui peuvent mener à la ruine de l'assemblage. Le but des bureaux d'études est alors de se prémunir de ces phénomènes en adaptant le procédé. On peut changer l'adhésif pour en prendre un moins sensible au milieu, on peut changer la nuance des matériaux à assembler qui sont trop enclins à s'oxyder par exemple, ou on peut modifier les traitements de surface pour améliorer l'adhésion entre les pièces.

D'un point de vue purement scientifique, le challenge de la durabilité du collage est un peu différent de celui de l'industriel. Bien sûr la compréhension des mécanismes physico chimiques de diffusion, de dégradation de l'adhésif et de l'interface est impérative afin d'appréhender le phénomène de vieillissement des matériaux, mais c'est aussi l'aspect couplage multiphysique qui doit être abordé. En effet, comment expliquer que, prises à part, des sollicitations mécaniques, thermiques ou hydriques aient peu d'influence sur la tenue d'une structure alors que couplées elles sont catastrophiques.

Ce manuscrit est divisé en plusieurs chapitres. Dans une première partie axée principalement sur la littérature, les principaux travaux concernant le dimensionnement des structures collées sont abordés (Chap.II). Il s'agit de mettre en évidence les points clés de l'étude de tels assemblages du point de vue de la mécanique, la difficulté à déterminer l'état de contraintes dans un joint de colle et son dimensionnement, l'intérêt de la mécanique de la rupture, mais également la complexité d'intégrer l'effet de l'environnement dans un tel problème. Cette partie permet de poser plus clairement la problématique scientifique et la stratégie de l'étude envisagée. La seconde partie de ce manuscrit se consacre à la présentation des adhésifs structuraux en général et à leur comportement face à une sollicitation mécanique, thermique et/ou hydrique (Chap.III). L'effet de l'eau est plus particulièrement étudié et discuté en cette fin de chapitre. Dans la partie suivante, on s'attache à présenter l'étude expérimentale réalisée sur l'adhésif massif (Chap.IV). La problématique de la diffusion de l'eau avec son effet sur la tenue mécanique est discutée et analysée en vue de sa modélisation qui intervient dans le chapitre suivant (Chap.V). La construction d'un modèle hydrothermomécanique est décrite en détail et justifiée par les observations réalisées dans la partie précédente. Les simulations sont alors confrontées aux expériences et ainsi validées.

La suite du manuscrit concerne l'assemblage collé. Les résultats des essais mécaniques sur assemblages collés avant et après vieillissement sont présentés (Chap.VI). La diffusion de l'eau dans le joint de colle fait alors l'objet d'une discussion. La dernière partie aborde la modélisation de l'essai de traction/cisaillement sur une éprouvette simple recouvrement ainsi que l'effet du vieillissement sur le résultat de cet essai.

**Bibliographie :**

1. Roy, A.; Thèse, Université de Poitiers: Poitiers, 1994.
2. Gontcharova-Benard, E.; Thèse, Université de Poitiers, 1997.
3. Baur, P.; Thèse, Université de Poitiers: Poitiers, 2002.
4. Fuseau, C.; Thèse, Université de Poitiers, 1998.
5. Valançon, C.; Thèse, Université de Poitiers: Poitiers, 2005.
6. Calvez, P.; Thèse, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, 2009.
7. Youssef, G.; Thèse, Université de Nantes: Saint Nazaire, 2009.

## CHAPITRE II

### Dimensionnement des assemblages collés



<b>II. Dimensionnement des assemblages collés .....</b>	<b>10</b>
1. Tenue mécanique d'un assemblage collé.....	11
<b>1.1. Adhésion.....</b>	<b>11</b>
<b>1.2. Sollicitation et Rupture.....</b>	<b>12</b>
<b>1.3. Comportement mécanique .....</b>	<b>14</b>
1.3.1. Traction-cisaillement.....	14
1.3.2. Essai Arcan.....	15
1.3.3. Torsion .....	16
<b>1.4. Essai de traction cisaillement : Influence de la géométrie.....</b>	<b>17</b>
1.4.1. Longueur de recouvrement.....	17
1.4.2. Epaisseur et module du joint de colle.....	17
1.4.3. Epaisseur et module des substrats .....	18
1.4.4. Autres paramètres intéressants .....	19
2. Détermination de l'état de contraintes dans un assemblage collé .....	20
<b>2.1. Méthodes analytiques.....</b>	<b>20</b>
<b>2.2. Méthodes numériques et éléments finis.....</b>	<b>29</b>
3. Approche de la mécanique de la rupture .....	34
<b>3.1. Généralités .....</b>	<b>35</b>
<b>3.2. Essais mécaniques .....</b>	<b>35</b>
3.2.1. DCB.....	35
3.2.2. L'essai du coin .....	36
3.2.3. Pelage .....	37
3.2.4. Flexion 3 points.....	37
<b>3.3. Méthodes numériques – Modèles Zones Cohésives.....</b>	<b>38</b>
4. Intégrer les effets de l'environnement à la modélisation.....	40
<b>4.1. Phénomènes transitoires et gradients.....</b>	<b>41</b>
<b>4.2. Multiplication des zones de ruptures possibles.....</b>	<b>41</b>
5. Discussion .....	43
6. Bibliographie de la partie II.....	45
7. Liste des figures de la partie II.....	46

## II. Dimensionnement des assemblages collés

Connaître la charge à rupture d'une structure collée est une information indispensable pour un industriel qui souhaite dimensionner et/ou certifier ses produits. Cette donnée permet de s'assurer du bon respect du cahier des charges. Toutefois, dans un contexte d'optimisation des structures, il est encore plus intéressant de connaître précisément l'état de contrainte en tout point de la structure lors d'une sollicitation. En effet, cette information offre la possibilité d'agir localement sur la géométrie ou sur le matériau pour diminuer une surcontrainte, retarder la rupture et par conséquent augmenter la durée de vie, on parle de dimensionnement et d'optimisation.

Depuis le début du 20<sup>ème</sup> siècle de nombreuses techniques expérimentales ont été proposées par des industriels ou des laboratoires de recherche afin de déterminer la résistance d'un assemblage collé à différents types de sollicitations. Pour des raisons de coût, il est très contraignant, même pour un industriel, de réaliser des essais sur des structures complètes. Aussi, il est très courant d'étudier des échantillons de petites tailles afin de dégager les principales propriétés qui pourront être appliquées aux grandes structures. Mais la question est de savoir si les résultats obtenus sur échantillons de laboratoire sont représentatifs du comportement réel d'une structure industrielle particulièrement complexe.

Les méthodes analytiques et numériques se sont alors rapidement révélées être un outil indispensable pour aider au dépouillement des essais expérimentaux, mais aussi pour permettre d'en limiter le nombre. On peut, en effet, pour un moindre coût réaliser un grand nombre de calculs pour évaluer les points sensibles d'une structure et ainsi proposer des corrections en modifiant certains paramètres. On peut également réaliser des études paramétriques pour évaluer l'impact des variations de géométrie et/ou des propriétés des matériaux sur l'état de contraintes dans l'assemblage et ainsi limiter le nombre d'essais mécaniques à réaliser pour caractériser la structure.

## 1. Tenue mécanique d'un assemblage collé

Le comportement d'un assemblage collé soumis à une sollicitation mécanique dépend grandement de la qualité du collage qui a été effectué. Plus l'adhésion entre les substrats et la colle est importante, plus les propriétés mécaniques ont des chances d'être élevées (tout dépend des matériaux employés). Il existe une très grande variété d'essais permettant de caractériser un joint collé, chacun donnant accès à des paramètres bien précis.

### 1.1. Adhésion

Pour qu'un polymère puisse adhérer à un substrat, il faut qu'il y ait adhésion entre les deux. Ce phénomène très complexe détermine l'efficacité du collage et donc la résistance mécanique de l'assemblage. De nombreuses théories sont proposées pour expliquer l'adhésion. Les plus couramment évoqués sont l'ancrage mécanique et l'adhésion spécifique (Figure 1).

L'ancrage mécanique repose sur l'hypothèse de pénétration de l'adhésif dans les irrégularités et les cavités en surface d'un substrat<sup>1</sup>. La rugosité des substrats s'avère d'ailleurs être un des paramètres principaux pour l'obtention d'un collage performant.

L'adhésion spécifique repose quant à elle sur des phénomènes physico chimiques plus variés. Substrats et adhésif peuvent posséder des charges électriques opposées provoquant ainsi une attraction électrostatique<sup>2</sup>. En surface du substrat, l'adhésif peut venir former des liaisons covalentes particulièrement résistantes. Les matériaux en contact peuvent également inter diffuser générant un gradient de propriétés matériaux à l'interface<sup>3</sup>. L'adhérence finale résulte de l'action de tous ces phénomènes.

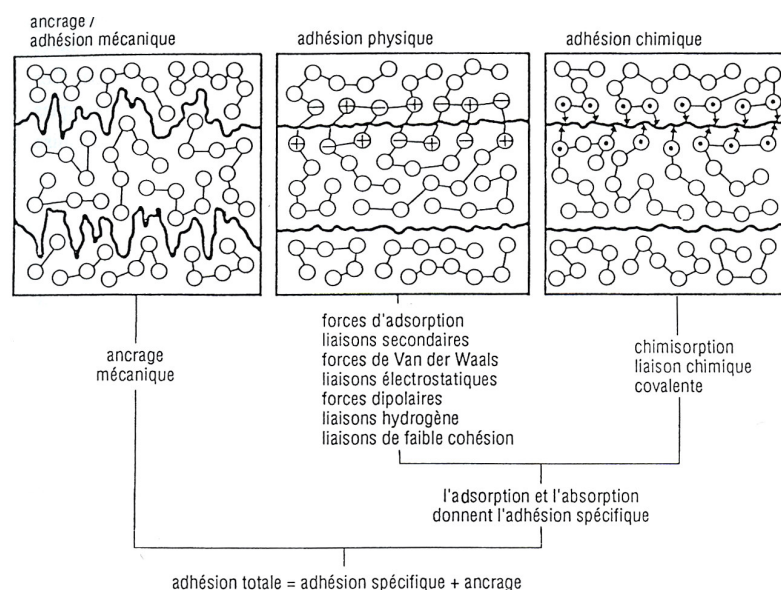
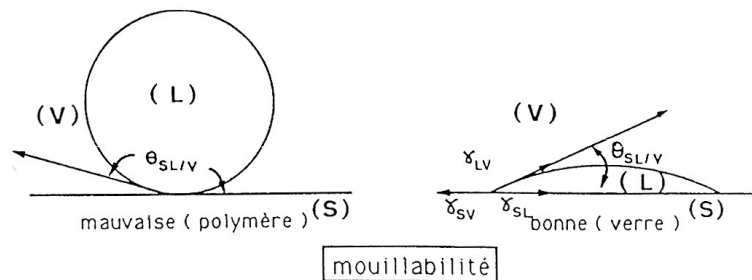


Figure 1 - L'adhérence est le résultat de plusieurs phénomènes d'adhésion<sup>4</sup>



Pourtant avoir un substrat avec un état de surface propice au collage ou activer une surface pour former des liaisons fortes n'est pas systématiquement gage de résistance élevée. En effet, si l'adhésif s'étale mal sur le substrat, les liaisons formées, si fortes soient-elles, seront peu nombreuses et la résistance globale faible. La capacité d'un adhésif à s'étaler sur un substrat, à le « mouiller », est un autre paramètre important (Figure 2). Un bon mouillage est caractéristique d'une énergie interfaciale importante (formation de nombreuses liaisons de type Van der Waals et/ou hydrogènes) et d'une zone de contact spécifique élevée. Plus l'adhésif s'étale facilement plus l'ancrage mécanique et l'adhésion spécifique sont importants.



**Figure 2 - Modèle d'Young de l'interface solide/liquide. Phénomène de mouillabilité.**  $\gamma_{sv}$  : énergie de surface du solide en présence de vapeur liquide;  $\gamma_L$  : tension superficielle du liquide;  $\gamma_{sl/v}$  : énergie interfaciale;  $\theta_{sl/v}$  : angle de contact du liquide sur le solide<sup>5</sup>

Young et Dupré proposent une équation (II.1) permettant de calculer l'énergie d'adhésion  $W_A$  en connaissant la tension superficielle du liquide  $\gamma_L$  (de l'adhésif) et l'angle de contact  $\theta_{SL}$  mesuré à l'aide d'un goniomètre et éventuellement la pression d'étalement  $P_e$ . Cette énergie d'adhésion correspond au travail nécessaire à la séparation d'une unité de surface solide/liquide. On constate que plus  $\theta_{SL}$  est petit autrement dit plus le liquide s'étale plus l'énergie d'adhésion est grande.

$$W_A = \gamma_L(1 + \cos \theta_{SL}) + P_e \quad (\text{II.1})$$

Un collage performant nécessite donc un couple de matériaux pour lesquels le mouillage est important et l'état de surface des substrats suffisamment rugueux pour augmenter la surface spécifique de contact. Augmenter l'adhérence d'un assemblage revient à augmenter le nombre et la qualité des liaisons chimiques entre les différents composants.

## 1.2. Sollicitation et Rupture

Un assemblage collé dans une structure industrielle peut être sollicité mécaniquement de nombreuses manières (Figure 3). Ces sollicitations peuvent être classées en fonction de l'état de contraintes qu'elles génèrent dans la couche de colle. Le cisaillement qui consiste à appliquer à un substrat un effort axial de traction, permet d'obtenir une répartition des

contraintes de cisaillement assez homogènes. La traction, obtenue en tirant un substrat perpendiculairement au plan de collage, génère principalement des contraintes de traction mais également un peu de cisaillement à cause de l'effet Poisson sur la colle. Pour obtenir du clivage, on considère que les substrats sont très rigides par rapport à la colle et ne se déforment pas. On tire alors sur l'extrémité d'un substrat tout en bloquant l'autre. On obtient un moment de flexion générant un état de contrainte assez complexe dans l'adhésif. Le pelage quant à lui se rapproche fortement du clivage à l'exception près qu'un des substrats peut se déformer. Sur une structure industrielle, ces sollicitations n'apparaissent jamais seules et on rencontre plutôt une superposition de ces efforts ce qui rend l'étude très complexe. Il est reconnu que les efforts de traction provoquent des ruptures prématurées des assemblages, notamment par ouverture des microcavités existantes dans la couche de colle ou à l'interface (bulle d'air dans l'adhésif, mauvais collage,...). Dans la majorité des cas de conception, on cherche à obtenir une sollicitation de cisaillement pure.

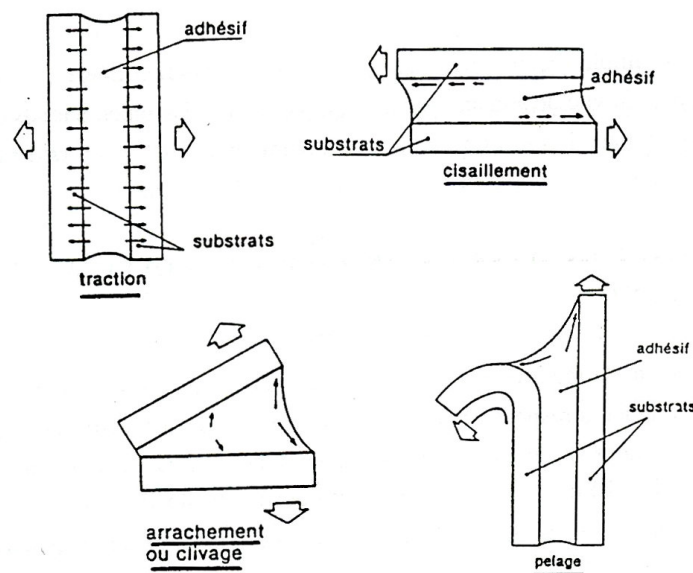
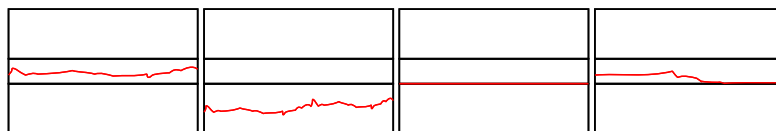


Figure 3 - Mode de sollicitation d'un joint collé

La rupture dans un assemblage collé est également très complexe du fait de la nature hétérogène de l'assemblage collé métal/adhésif/métal par exemple (Figure 4). La rupture peut s'effectuer dans la colle ou dans un des substrats, on parle alors de rupture *cohésive*. Mais on peut également casser à l'interface entre la colle et un des substrats, soit par décollement soit par rupture de l'interphase qui est la zone de transition entre l'adhésif et le substrats et qui possède ses propriétés propres, on parlera alors de rupture *interfaciale* ou *adhésive*. Dans certains cas, la rupture peut s'amorcer dans la colle et se propager à l'interface ou dans le substrat, on parle de mode *mixte* de rupture.



**Figure 4 - Modes de rupture d'un assemblage collé (cohésive dans la colle, cohésif dans le substrat, interfaciale, mixte)**

### 1.3. Comportement mécanique

Il existe de très nombreux essais mécaniques permettant de tester les assemblages collés. La finalité d'un essai est très variable. Solliciter un assemblage peut permettre la mise en évidence des mécanismes de déformations ou de rupture d'assemblages plus ou moins représentatifs d'une structure complexe. Un essai mécanique peut également être destiné à obtenir des données intrinsèques à l'adhésif, aux substrats ou à l'interface. Le critère de choix d'un essai donné dépend en grande partie de la géométrie de l'assemblage testé et des paramètres que l'on souhaite déterminer. Malheureusement la nature complexe d'un assemblage collé rend le dépouillement de telles expériences particulièrement difficile. Une étude numérique complémentaire est souvent menée en parallèle pour aider l'interprétation des résultats expérimentaux. On décide de présenter plus en détail trois essais qui sont régulièrement réalisés par les industriels et les laboratoires pour caractériser leurs assemblages collés : traction/cisaillement, Arcan, torsion. Il en existe, bien évidemment, beaucoup d'autres mais il serait trop fastidieux de les détailler tous.

#### 1.3.1. Traction-cisaillement

L'essai de traction-cisaillement (T/C) ou de cisaillement-plan est un « grand classique » (Figure 5). Il est régulièrement employé dans le domaine automobile sur les joints simple recouvrement (SLJ) comme essai de validation d'un couple adhésif/substrat. Il est en effet représentatif des conditions géométriques d'assemblage de tôles dans une voiture et il est simple de mise en œuvre. Toute la difficulté dans l'interprétation des résultats de cet essai vient du fait que les substrats ne sont pas alignés et qu'en appliquant une sollicitation de traction, on génère un moment de flexion et donc la rotation d'une partie de l'assemblage. Si les substrats sont souples ou minces, un phénomène de pelage apparaît générant des contraintes supplémentaires (Figure 5). Le champ de contraintes ainsi obtenu dans la couche de colle est tridimensionnel, il est donc impossible de donner une valeur de la contrainte à rupture uniquement à partir de la force enregistrée. Cet essai ne permet pas d'obtenir les propriétés de l'adhésif in situ par exemple, sauf en utilisant des substrats très épais. Généralement les essais de T/C sont menés à titre comparatif (variation de la force à rupture

pour divers traitements de surface, changement du mode (faciès) de rupture avant/après vieillissement) ce qui nécessite une étude numérique complémentaire pour les dépouillements. Dans le paragraphe suivant, les modèles analytiques et numériques permettant de modéliser ce type d'essais seront présentés. Cette configuration sera étudiée plus en détail dans ce manuscrit, car elle correspond à la norme de validation des assemblages dans le secteur automobile.

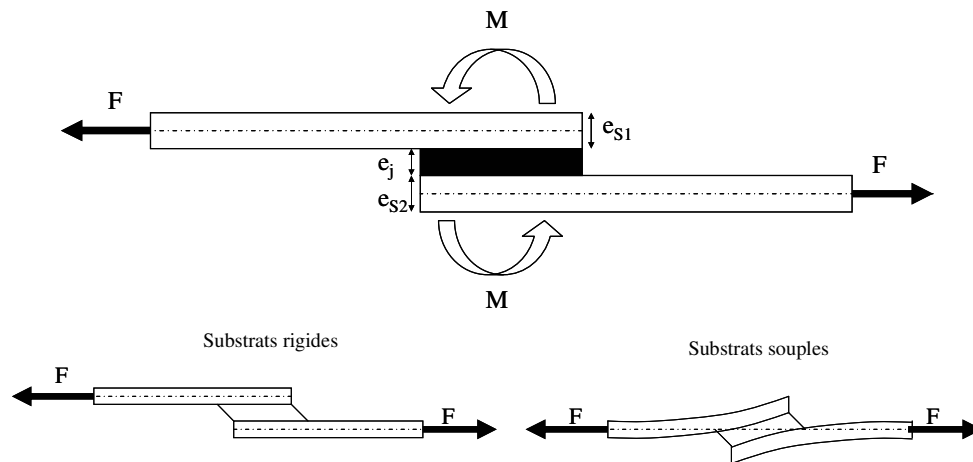


Figure 5 - Moment de flexion créée par le désalignement des substrats dans l'essai de T/C ( $M=Ft/2$  et  $t=e_j+(e_{s1}+e_{s2})/2$ ) et effet de clivage

### 1.3.2. Essai Arcan

L'essai ARCAN a été développé<sup>6</sup> et amélioré<sup>7</sup> pour palier le défaut de l'essai de T/C où on ne peut pas découpler l'effet du cisaillement de l'effet de traction à cause du pelage qui apparaît. Cet essai permet de contrôler l'angle de sollicitation par rapport au plan du recouvrement (Figure 6). On peut ainsi imposer un cisaillement pur, une traction pure ou une combinaison connue des deux effets, combinaison qui ne varie pas avec l'effort contrairement au T/C. Cet essai parfois couplé à une étude numérique<sup>8</sup> permet d'obtenir les caractéristiques de l'adhésif in-situ et de les comparer aux propriétés de l'adhésif massif. Cependant les exigences nécessaires à la mise en place d'un tel essai sont relativement sévères. Le système de fixation étant composé de plusieurs pièces, le positionnement et l'alignement de ces dernières doit être précis afin d'obtenir des résultats exploitables. De surcroît, il est nécessaire de préparer des éprouvettes très spécifiques avec un « bec » en extrémité de recouvrement qui permet de diminuer les surcontraintes à cet endroit<sup>7</sup>.

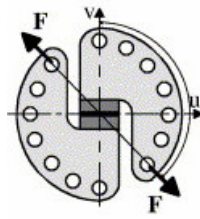


Figure 6 - Principe de l'essai Arcan et les différents points de fixation permettant de faire varier l'axe de sollicitation<sup>7</sup>

### 1.3.3. Torsion

L'essai de torsion est un peu moins courant car peu représentatif des liaisons collées couramment rencontrées dans l'industrie. Pourtant s'il est bien mis en œuvre, il permet d'obtenir un champ de contraintes de cisaillement assez homogène dans la couche d'adhésif. Les résultats sont bien plus faciles à interpréter que ceux d'un essai de traction/cisaillement et on peut donner une valeur de la contrainte à rupture in situ sans passer par une étude numérique fastidieuse. Cet essai de torsion est utilisé en général pour caractériser l'adhésif dans des assemblages de cylindres collés bout à bout ou emmanchés auxquels on applique un moment de torsion<sup>9,10</sup> ou des collages cylindre/plan (ou Napkin-ring)<sup>11,12</sup> qui sont sollicités en torsion au travers d'un bras de levier (Figure 7).

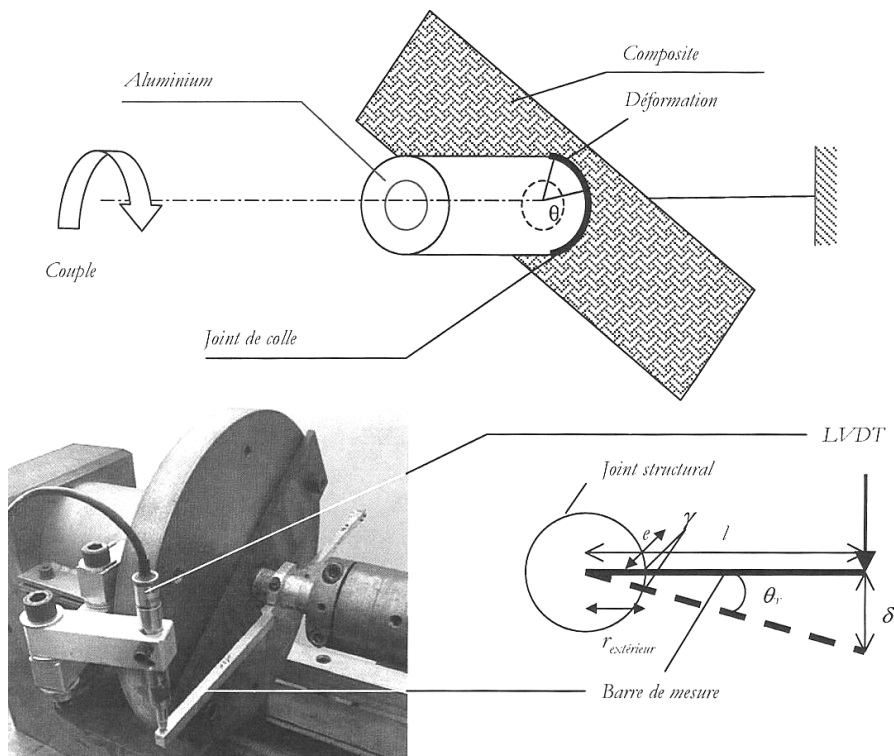


Figure 7 - Essai de torsion sur un assemblage cylindre/plaque<sup>12</sup>

## 1.4. Essai de traction cisaillement : Influence de la géométrie

Comme il a été souligné précédemment, les résultats expérimentaux concernant l'essai de T/C (Figure 5) sont très difficiles à interpréter et à confronter du fait de l'importance de la configuration géométrique et des matériaux constituant le joint collé. L'influence de chaque paramètre est primordiale et donc à prendre en compte. On peut modifier l'épaisseur des composants du joint ainsi que leur module (ce qui revient à changer la rigidité), et on peut changer la longueur de recouvrement.

### 1.4.1. Longueur de recouvrement

Quand la longueur de recouvrement augmente, les contraintes de pelage et de cisaillement aux extrémités des recouvrements augmentent. L'effort est principalement transféré par les bords du joint où les contraintes augmentent avec le recouvrement alors que le centre du joint n'est plus contraint. Ceci explique que la force à rupture atteigne un maximum pour une certaine longueur de recouvrement qualifiée d'optimale. En fait, au-delà de cette longueur, les maxima de contraintes continuent d'augmenter, mais le cœur du joint n'est plus sollicité pour transférer l'effort mécanique. En faisant le bilan, la force à rupture a tendance à stagner. En revanche la contrainte moyenne de cisaillement à rupture a elle tendance à diminuer avec l'augmentation de la surface de recouvrement (Figure 8).

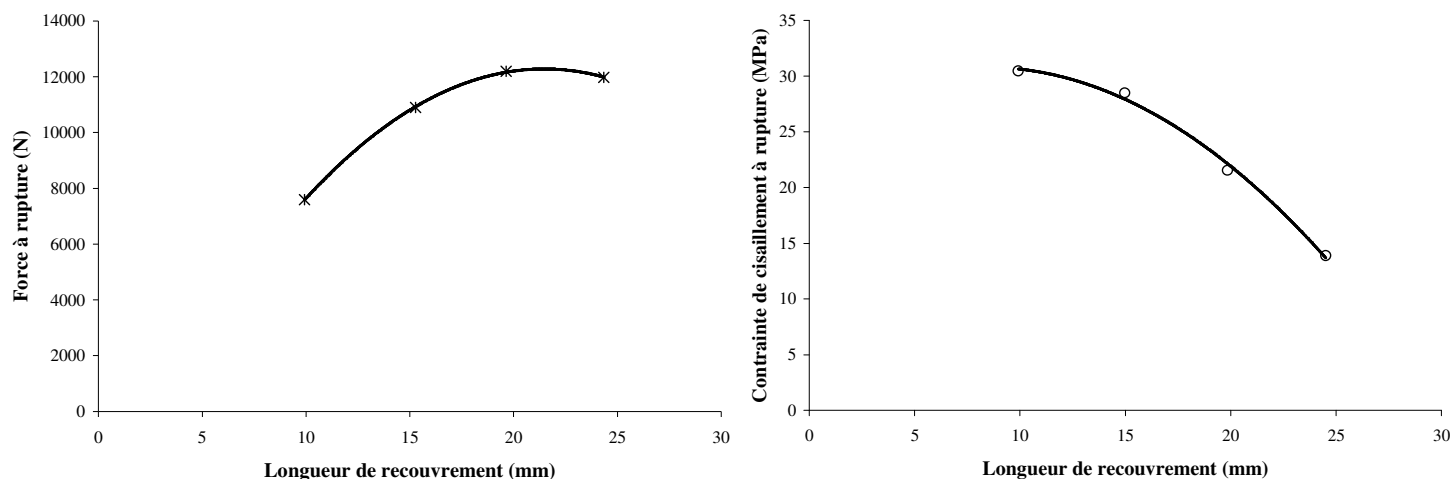
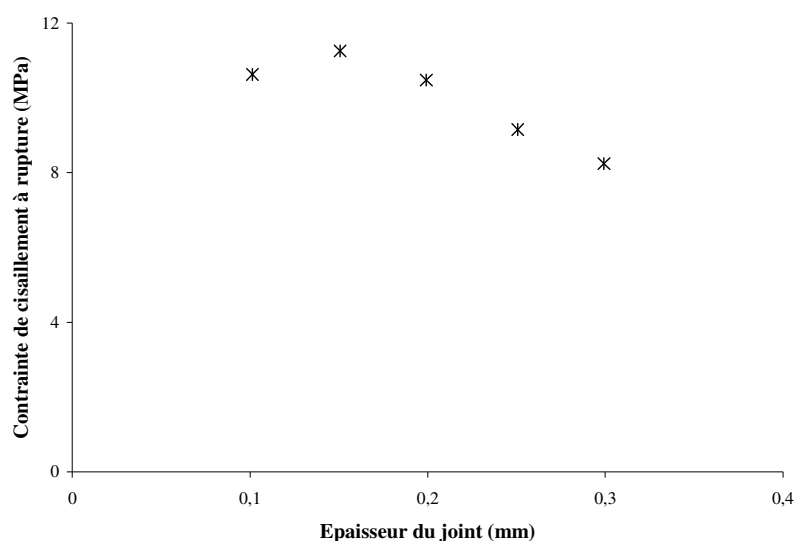


Figure 8 - Influence de la longueur de recouvrement d'un SLJ sur la force à rupture et la contrainte de cisaillement à rupture en T/C (figures issues de <sup>13</sup>)

### 1.4.2. Epaisseur et module du joint de colle

L'épaisseur du joint de colle est également à choisir avec soin. D'un point de vue purement géométrique, un joint de colle trop faible voit des gradients de contraintes de pelage

importants se former provoquant des ruptures précoces. Tandis qu'une épaisseur trop importante fait apparaître des contraintes d'arrachement élevées dues à l'augmentation de l'excentricité des lignes d'application des efforts et la probabilité d'y voir naître un défaut structural est plus grande. D'un point de vue pratique, la couche d'adhésif doit également être suffisante pour « absorber » les tolérances de surfaces des substrats et les dilatations différentielles. Dans les cas où les substrats sont de nature différente, l'épaisseur doit également être suffisante pour accommoder les déformations des différents substrats. Il faut donc trouver une épaisseur optimale qui permette de satisfaire ces contraintes. Il est couramment admis qu'une épaisseur d'adhésif de 0,1 à 0,2 mm est suffisante pour le collage des tôles minces avec peu de dilatation thermique (Figure 9).



**Figure 9 - Influence de l'épaisseur du joint de colle sur la contrainte de cisaillement à rupture d'un joint sollicité en T/C (figure issue de <sup>13</sup>)**

Augmenter le module de la colle n'est pas systématiquement synonyme d'amélioration de la résistance du joint. En effet, une colle plus rigide va engendrer des contraintes d'arrachement plus importantes aux extrémités des recouvrements et au niveau des interfaces. Ce sont donc ces dernières qui vont rompre et non plus l'adhésif. Il faut choisir la colle et son module en gardant à l'esprit qu'une rupture cohésive est toujours préférable.

#### 1.4.3. Épaisseur et module des substrats

Plus les substrats sont épais plus le moment fléchissant est important du fait de l'augmentation de l'excentricité, et par conséquent plus les contraintes d'arrachement sont grandes. Mais, plus ils sont épais, plus ils sont rigides ce qui atténue l'effet de clivage. Ces deux phénomènes antagonistes (augmentation/diminution du phénomène de clivage) sont en compétition, et selon la longueur de recouvrement, l'un est plus influent que l'autre. Pour de

faibles recouvrements, augmenter l'épaisseur des supports est néfaste, alors que cela est bénéfique pour de grandes longueurs de recouvrement où le clivage est important (Figure 10). Augmenter le module des substrats revient à diminuer l'effet de clivage et donc à favoriser le cisaillement. Cognard<sup>14</sup> montre que la contrainte de cisaillement critique  $\tau_c$  d'un assemblage équilibré est proportionnelle à la racine carrée du module des substrats.

$$\tau_c \propto 2\sqrt{E_{substrat}} \quad (\text{II.2})$$

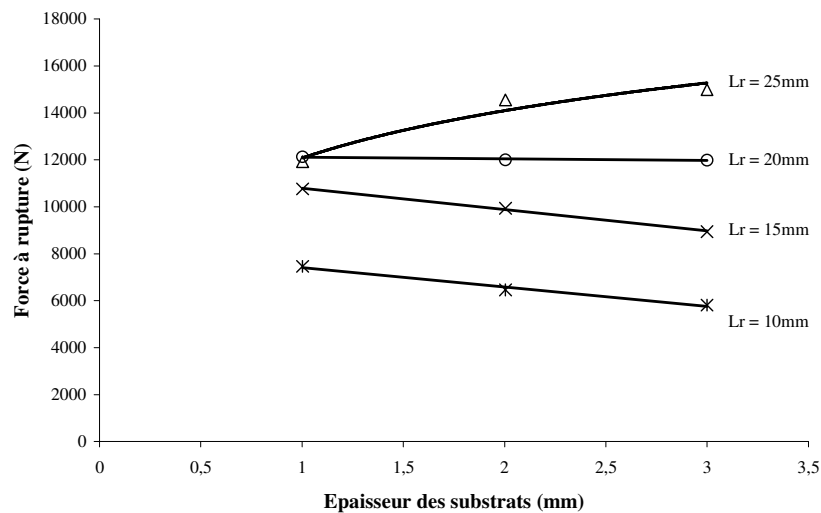


Figure 10 - Influence de l'épaisseur des substrats sur la force à rupture d'un joint collé sollicité en T/C (figure issue de <sup>13</sup>)

#### 1.4.4. Autres paramètres intéressants

D'autres paramètres tels que la présence d'un bourrelet de colle ou le biseautage des supports peuvent modifier la force à rupture d'un joint collé. Adams a montré <sup>15</sup> que la présence d'un bourrelet permettait de diminuer fortement les surcontraintes présentes aux extrémités du recouvrement grâce à une meilleure répartition de ces dernières. Le biseautage des supports quant à lui permet de diminuer l'effet du clivage dans l'adhésif aux extrémités de recouvrement. La combinaison de ces deux techniques permet d'accroître significativement la résistance de l'assemblage.



## 2. *Détermination de l'état de contraintes dans un assemblage collé*

Le dimensionnement d'une structure collée est l'étape majeure de la conception. Un bon dimensionnement permettra d'obtenir une durée de vie meilleure, une transmission des efforts plus importante et une masse plus faible par exemple. Le cahier des charges définit les exigences de la structure finale en terme de sollicitation admissible et de durabilité par exemple. Le travail du concepteur est de traduire ces impératifs à l'échelle de chaque matériau constituant le collage. Connaissant très précisément les caractéristiques mécaniques des substrats et de l'adhésif, les sollicitations imposées et la géométrie, le dimensionnement d'un assemblage consiste à déterminer l'état de contrainte en tout point afin de s'assurer du bon respect des consignes. Si les limites mécaniques des matériaux sont dépassées, le concepteur peut alors proposer de modifier la configuration matériau/géométrie afin de supporter les sollicitations imposées et les exigences de l'industriel.

Les premières études de dimensionnement ont été réalisées au début du 20<sup>ème</sup> siècle, il s'agissait à l'époque de calculs relativement simples avec des hypothèses fortes permettant d'estimer approximativement l'état de contrainte dans l'adhésif. Les calculs analytiques se sont complexifiés avec le temps en intégrant des observations expérimentales qui étaient jusqu'alors négligées. Au début des années 80 avec l'utilisation croissante de l'informatique, les méthodes numériques se sont fortement développées. Les systèmes les plus complexes peuvent maintenant être résolus rapidement offrant une description toujours plus fine de l'état de contraintes dans la structure collée.

Cette partie a pour but de présenter les principaux travaux de la littérature concernant la détermination analytique et/ou numérique de l'état de contrainte dans un assemblage collé afin de dégager les aspects majeurs à prendre en compte lors d'une étude de dimensionnement.

### 2.1. **Méthodes analytiques**

Comme mentionné précédemment, les géométries des structures collées peuvent être très complexes. Toutefois, dans un contexte de résolution analytique des problèmes, l'étude de l'état de contrainte est menée sur des géométries relativement simples comme le joint simple recouvrement (Figure 11).

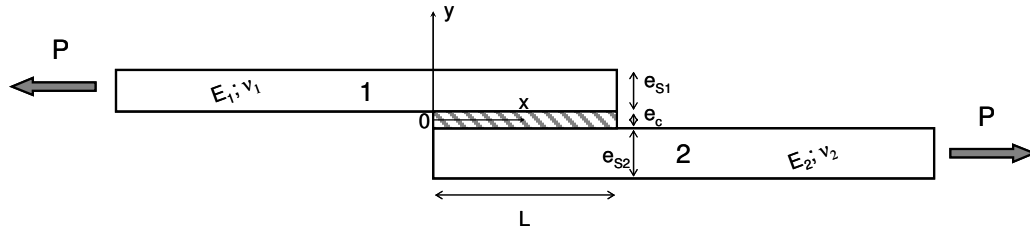


Figure 11 - Géométrie du joint simple recouvrement ( $L$  : longueur de recouvrement,  $e_{s_i}$  : épaisseur du substrat  $i$ ,  $e_c$  : épaisseur du joint de colle,  $E_i$  et  $\nu_i$  : module d'Young et coefficient de Poisson du substrat  $i$ ,  $E$  et  $\nu$  : module d'Young et coefficient de Poisson de la colle,  $P$  : effort de traction aux extrémités)

Volkersen<sup>16</sup> est un des premiers auteurs à proposer une méthode de calcul unidimensionnelle très simple qui permet d'obtenir l'état de contraintes  $\tau(x)$  dans l'adhésif. Il fait l'hypothèse que l'adhésif est sollicité uniquement en cisaillement et les substrats en traction pure. Le moment de rotation provoqué par le désalignement des substrats est négligé. Les matériaux sont supposés élastiques et les contraintes ne varient pas dans l'épaisseur et dans la largeur du joint. Malgré la simplicité des équations à résoudre (II.3) et les hypothèses très discutables qui sont proposées, cette méthode donne un état de contrainte de cisaillement de la colle proche de ce qui est obtenu aujourd'hui avec les meilleurs outils numériques et rend compte des surcontraintes observées expérimentalement aux extrémités du recouvrement (Figure 12).

$$\tau(x) = \tau_{moyen} \frac{\lambda L}{2} \left( \frac{ch\lambda x}{sh \frac{\lambda L}{2}} + \frac{E_1 e_1 - E_2 e_2}{E_1 e_1 + E_2 e_2} \frac{sh\lambda x}{ch \frac{\lambda L}{2}} \right) \quad (II.3)$$

$$\text{avec : } \tau_{moyen} = \frac{P}{Lb} \text{ et } \lambda = \left( \frac{G(E_1 e_1 + E_2 e_2)}{E_1 e_1 E_2 e_2 e_c} \right)^{1/2}$$

où  $\tau_{moyen}$  est le cisaillement moyen,  $G$  est le module de cisaillement de la colle et  $b$  la largeur de l'éprouvette. Les autres paramètres sont décrits sur la Figure 11.

La répartition des contraintes de cisaillement dépend donc en partie des propriétés des substrats et de la colle. Ainsi avec un assemblage dit « équilibré » pour lequel  $E_1 e_1 = E_2 e_2$ , on obtient un état de contrainte symétrique avec un cisaillement maximum au bord du recouvrement et un minimum au centre, alors qu'avec un assemblage non équilibré il existe une surcontrainte de cisaillement plus importante du côté du substrat le plus rigide. Pour le joint équilibré, la contrainte maximale selon Volkersen vaut :

$$\tau_{\max} = \frac{\tau_{\text{moyen}}}{2} \frac{\lambda L}{th \frac{\lambda L}{2}} \quad (\text{II.4})$$

On constate que pour  $\lambda L$  très petit devant 1, c'est-à-dire pour une longueur de recouvrement très faible,  $\tau_{\max} = \tau_{\text{moyen}}$ . Dans ces conditions la liaison ne disperse pas l'effort qui se concentre partout de la même manière n'offrant qu'une faible résistance. A l'inverse pour  $\lambda L$  grand devant 1, on montre que  $\tau_{\max} = \tau_{\text{moyen}} \lambda L / 2$ . La contrainte maximale et donc la charge critique dépendent de la longueur de recouvrement. On peut d'ailleurs montrer que pour  $L = 2/\lambda$  la charge critique  $P_c = \tau_{\max} b L$  ne dépend plus du recouvrement, on définit ainsi une longueur de recouvrement optimale.

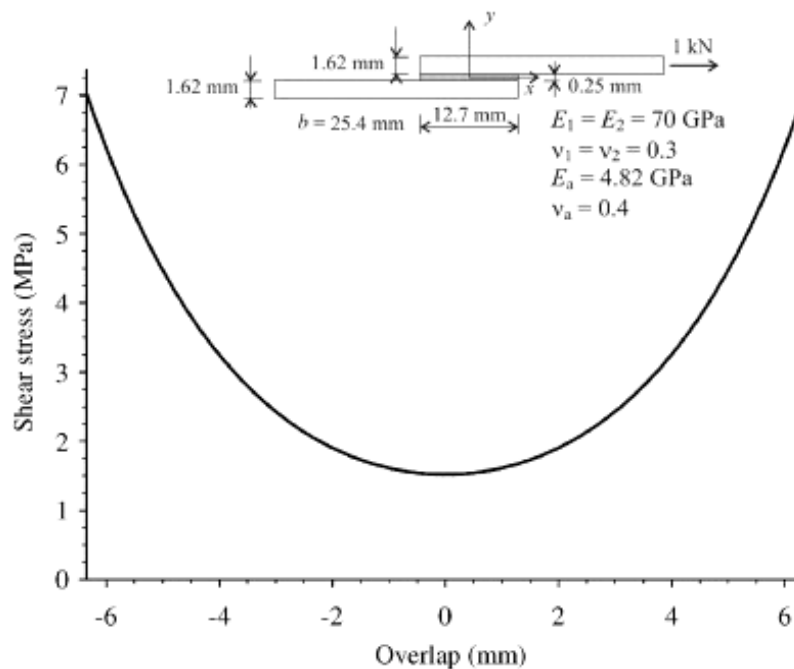


Figure 12 - Répartition des contraintes de cisaillement dans la colle obtenue par Da Silva et al. à l'aide du modèle de Volkersen<sup>17</sup> pour un assemblage aluminium/époxy/aluminium symétrique

Demarkles<sup>18</sup> améliorera les expressions précédentes en intégrant le cisaillement subi par les substrats. Mais ces analyses ne prennent pas en compte le moment de flexion engendré par l'excentration des substrats négligeant ainsi l'apparition de contraintes normales de pelage qui peuvent expliquer les phénomènes expérimentaux observés.

Goland et Reissner<sup>19</sup> proposent une autre série d'équations permettant de calculer assez simplement l'état de contraintes dans la colle en tenant compte de la déformation subie en flexion par les substrats. Ici encore ils supposent les substrats et la colle parfaitement élastiques et raisonnent en déformations planes. Les contraintes longitudinales dans l'adhésif sont négligées et le cisaillement est supposé invariable dans l'épaisseur du joint. Le problème de l'étude réside dans le fait que le moment fléchissant n'a pas le même effet sur l'état de

contrainte en fonction de la charge. Pour une faible charge, les substrats fléchissent peu et le moment est constant :  $M_f = P(e_s + e_c)/2$ . Alors que pour des charges importantes, les substrats vont se déformer fortement, les lignes d'action des forces vont s'aligner et le moment finira par devenir nul. Goland et Reissner définissent alors un facteur de moment fléchissant noté  $k$  qui lie le moment  $M_f$  et la charge et un facteur de force  $k'$  liant effort tranchant  $T$  et charge :

$$M_f = k \frac{(e_s + e_c)}{2} P$$

$$T = k' \frac{2e_s}{L} P$$

où  $e_s$  correspond à l'épaisseur des substrats pour un assemblage symétrique et le facteur  $k$  vaut :

$$k = \frac{1}{1 + 2\sqrt{2} \tanh\left(\frac{\Lambda L}{4\sqrt{2}}\right)} \text{ avec } \Lambda = \frac{\sqrt{12(1-\nu^2)} \sqrt{P/e_s E_s}}{e_s} \quad (\text{II.5})$$

$k'$  vaut :

$$k' = k \frac{L}{2e_s} \sqrt{\frac{3(1-\nu_s^2)}{E_s e_s b}} \quad (\text{II.6})$$

Les contraintes de cisaillement  $T$  et de pelage  $S$  sont calculées le long du recouvrement :

$$T(x) = -\frac{P}{4bL} \left[ \frac{\beta L}{2e_s} (1+3k) \frac{\cosh \frac{\beta x}{e_s}}{\sinh \frac{\beta L}{2e_s}} + 3(1-k) \right] \text{ avec } \beta^2 = 8 \frac{G}{E_s} \frac{e_s}{e_c} \quad (\text{II.7})$$

et

$$S(x) = \frac{P e_s}{4L^2 b \Delta} \left[ \left( R_2 \lambda^2 \frac{k}{2} + \lambda k' \cosh \lambda \cos \lambda \right) \cosh \frac{2\lambda x}{L} \cos \frac{2\lambda x}{L} + \left( R_1 \lambda^2 \frac{k}{2} + \lambda k' \sinh \lambda \sin \lambda \right) \sinh \frac{2\lambda x}{L} \sin \frac{2\lambda x}{L} \right] \quad (\text{II.8})$$

avec  $\Delta = \frac{1}{2} (\sinh 2\lambda + \sin 2\lambda)$ ,  $R_1 = \cosh \lambda \sin \lambda + \sinh \lambda \cos \lambda$ ,

$$R_2 = \sinh \lambda \cos \lambda - \cosh \lambda \sin \lambda, \quad \lambda = \gamma \frac{L}{2e_s} \text{ et } \gamma^4 = 6 \frac{E_c e_s}{E_s e_c}$$

Sur la Figure 13 est tracée l'allure de l'état de contraintes obtenu par Da Silva et al. en appliquant le modèle de Goland et Reissner pour un assemblage collé aluminium/époxy/aluminium symétrique :

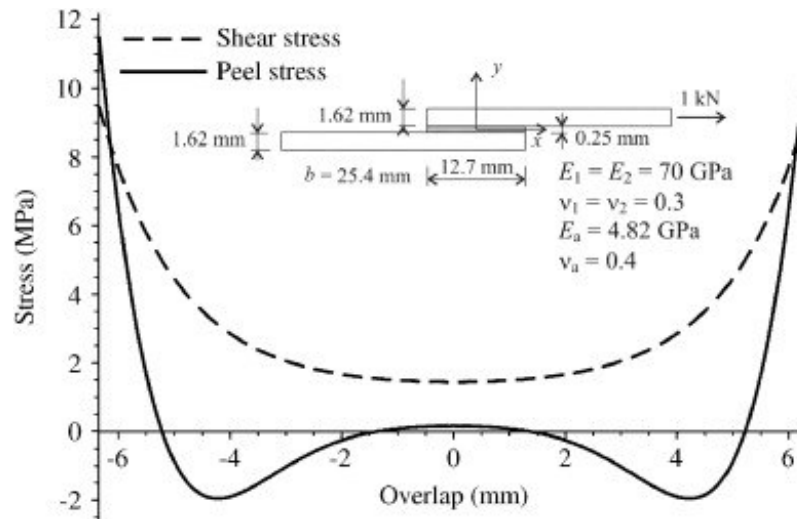


Figure 13 - Allure des contraintes de pelage et de cisaillement obtenue avec le modèle de Goland et Reissner<sup>17</sup>

Si on compare les Figure 12 et Figure 13 donnant l'état de contraintes pour un même assemblage et une même sollicitation, on constate que Goland et Reissner obtiennent un cisaillement plus important aux extrémités du recouvrement du fait de la prise en compte de la rotation du recouvrement qui favorise le cisaillement.

Hart-Smith a également contribué de manière significative au développement de la description de l'état de contrainte dans les joints de colle<sup>20</sup>. En proposant de découper l'étude du joint en 5 parties (les extrémités des substrats, les parties des substrats formant le recouvrement et la couche de colle) contre 3 pour Goland et Reissner, il offre une meilleure description des contraintes dans les substrats et dans la colle en définissant un nouveau facteur de moment  $k$  :

$$k = \frac{1}{1 + \Lambda \frac{L}{2} + \Lambda^2 \frac{L^2}{24}} \text{ avec } \Lambda = \frac{\sqrt{12(1-\nu^2)} \sqrt{P/e_s E_s}}{e_s} \quad (\text{II.9})$$

On constate qu'ici lorsque la charge augmente fortement  $k$  tend vers 0 ce qui évite que les contraintes de cisaillement deviennent exagérément grandes aux extrémités comme c'était le cas pour Goland et Reissner pour qui  $k$  tendait vers  $1/1 + 2\sqrt{2}$ . Cette relation analytique proposée par Hart-Smith donne un résultat très proche de ce qui est obtenu par éléments finis (Figure 14).

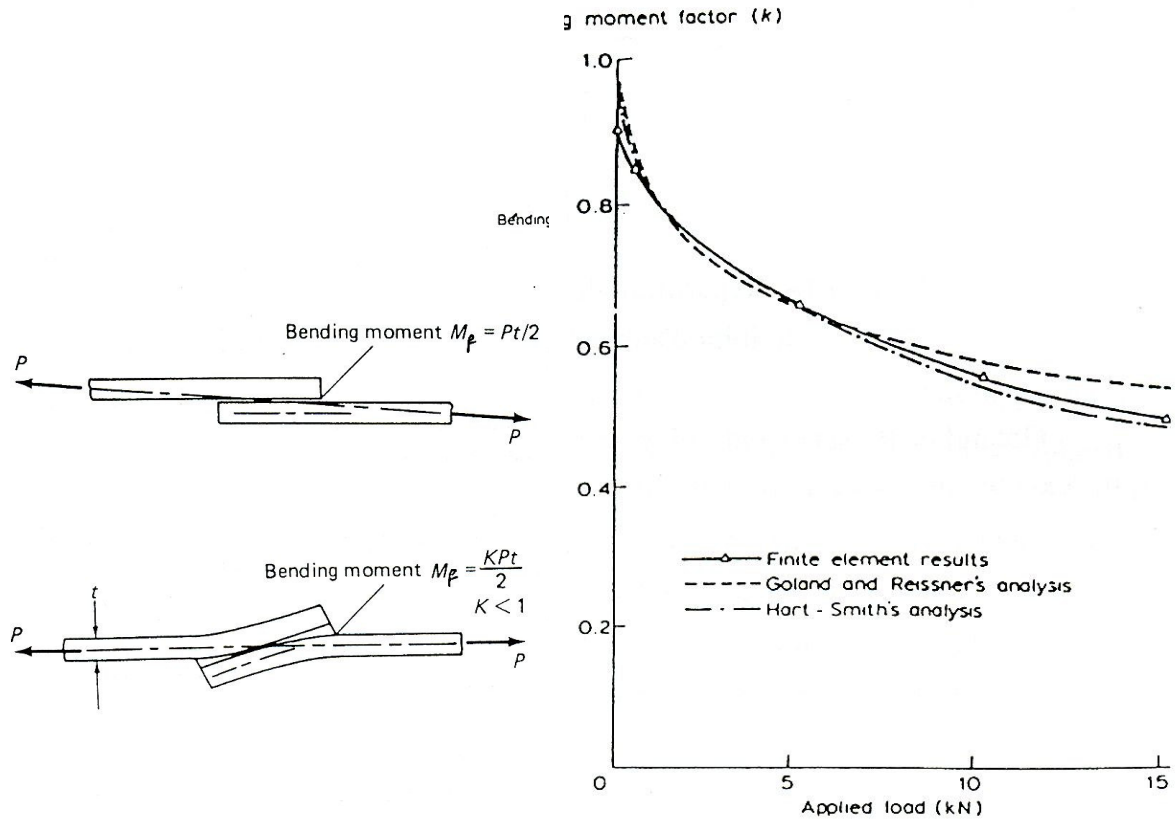


Figure 14 – Comparaison entre les facteurs de moment fléchissant analytiques proposés par Goland et Reissner, par Hart-Smith et les résultats numériques de Harris et al.<sup>21</sup>

Hart-Smith propose également de considérer l'adhésif en cisaillement comme un matériau élastique parfaitement plastique et non plus simplement élastique. Il existe donc pour la colle un seuil de contrainte d'écoulement en cisaillement  $\tau_p$  qui est égal à la contrainte à rupture expérimentale et une zone plastifiée à chaque extrémité du recouvrement de longueur totale  $(L - d)/2$  constante (Figure 15):

$$L - d = \frac{2}{\eta} \sqrt{\tau_p e \left( \frac{\gamma_e}{2} + \gamma_p \right)} \quad \text{avec} \quad \eta = \sqrt{\frac{G}{e} \left( \frac{1}{e_1 E_1} + \frac{1}{e_2 E_2} \right)} \quad (\text{II.10})$$

où  $\gamma_e$  et  $\gamma_p$  correspondent respectivement à la déformation élastique de l'adhésif en cisaillement et à la déformation plastique de l'adhésif en cisaillement.

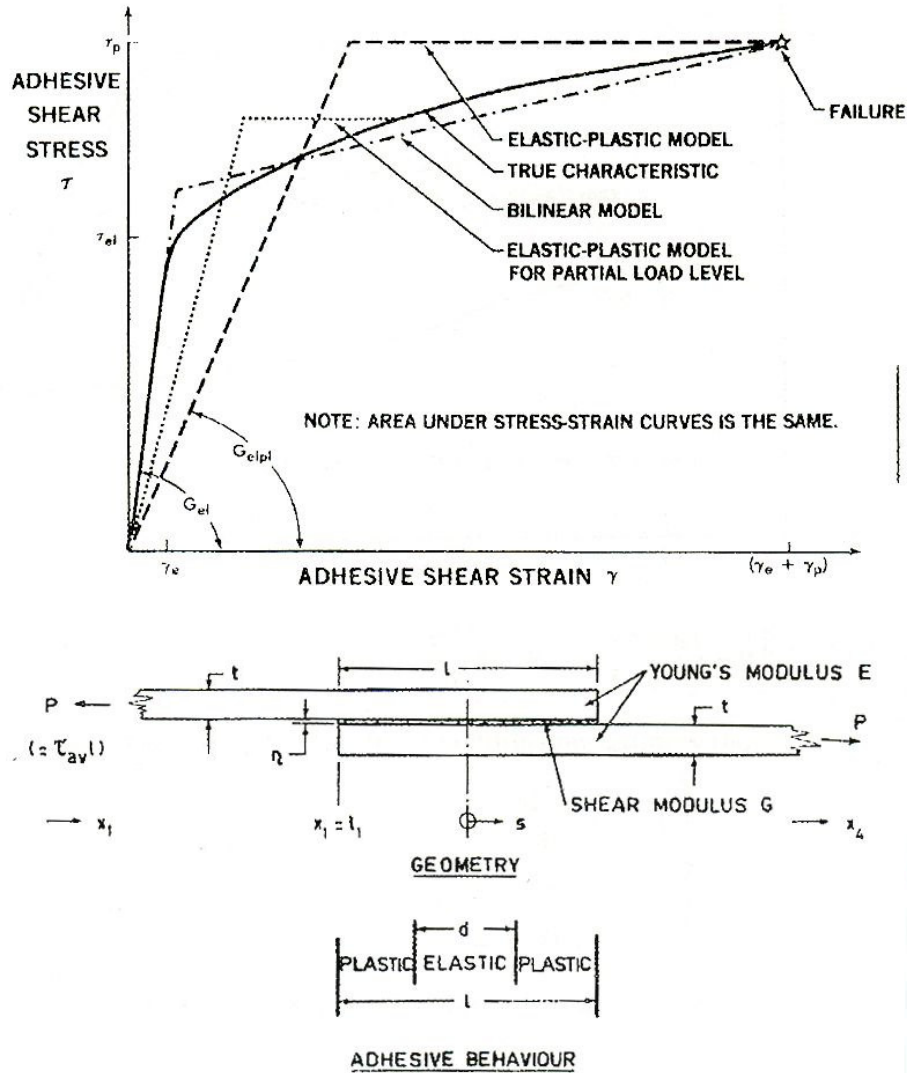


Figure 15 - Comportement élastique parfaitement plastique utilisé par Hart-Smith et identification de la zone plastifiée dans le joint collé<sup>20</sup>

La longueur de recouvrement optimale est alors obtenue dès lors que la contrainte équivalente au cœur de la zone non plastifiée atteint zéro, ce qui semble correspondre à certaines constatations expérimentales<sup>22</sup>. Hart-Smith propose enfin de décrire les contraintes de cisaillement et de pelage dans la portion non plastifiée du joint de colle :

$$T(x) = A_T \cosh(2\lambda'(x - L/2)) + C_T \quad (\text{II.11})$$

$$\text{avec } A_T = \frac{\lambda' \left[ 1 + 3 \left( 1 + \frac{e}{e_1} \right) k \right]}{b \sinh(\lambda' L) \left[ 1 + 3 \left( 1 + \frac{e}{e_1} \right) P \right]}, \quad C_T = \frac{P}{bL} - \frac{A_T}{\lambda' L} \sinh(\lambda' L) \quad \text{et} \quad \lambda' = \frac{\eta}{2} \sqrt{1 + 3 \left( 1 + \frac{e}{e_1} \right)}.$$

$k$  est pris dans l'équation II.9,  $\eta$  dans l'équation II.10.

$$S(x) = A_s \cosh \left[ \sigma \left( x - \frac{L}{2} \right) \right] \cos \left[ \sigma \left( x - \frac{L}{2} \right) \right] + B_s \sinh \left[ \sigma \left( x - \frac{L}{2} \right) \right] \sin \left[ \sigma \left( x - \frac{L}{2} \right) \right] \quad (\text{II.12})$$

$$\text{avec } \sigma = \sqrt[4]{\frac{6E(1-\nu^2)}{eE_1e_1^3k_b}}, A_s = \frac{12EM_0}{eE_1e_1^3\sigma^2e^{\frac{\sigma L}{2}}} \left[ \cos \left( \frac{\sigma L}{2} \right) - \sin \left( \frac{\sigma L}{2} \right) \right], B_s = \frac{\sin \left( \frac{\sigma L}{2} \right) + \cos \left( \frac{\sigma L}{2} \right)}{\cos \left( \frac{\sigma L}{2} \right) - \sin \left( \frac{\sigma L}{2} \right)} A_s$$

$k_b$  correspond à la raideur en flexion des substrats en composite.

Les trois modèles analytiques présentés dans cette section constituent le socle de la plupart des études qui ont été réalisées par la suite. De nombreux auteurs ont proposé des améliorations à ces modèles, en choisissant des hypothèses plus raisonnables ou en considérant des géométries ou des matériaux plus représentatifs des structures industrielles. Plusieurs réalités physiques ont été ignorées jusqu'à présent, comme par exemple le cisaillement nul aux bords libres de l'adhésif et la variation de la contrainte de pelage dans l'épaisseur du joint de colle.

Allman<sup>23</sup> tient compte de ces remarques dans son étude. Il montre par un calcul considérant les matériaux élastiques que les maxima des contraintes de cisaillement se trouvent près des extrémités de recouvrement (Figure 16) et qu'ils sont supérieurs de 11% à ce qu'ont montré Goland et Reissner. Il précise également que la distance entre le bord du recouvrement et le maximum de la contrainte de cisaillement dépend du rapport entre la rigidité des substrats et de l'adhésif. Renton et Vinson<sup>24</sup> proposent quant à eux un modèle dédié au collage des substrats composites pour lesquels ils tiennent compte des déformations normales dans les substrats et de la nullité du cisaillement aux extrémités du recouvrement. Toutefois, ils négligent les variations des contraintes de pelage dans l'épaisseur de la couche de colle. Ils montrent que les contraintes axiales dans les substrats ne sont pas toujours de type traction. Il y a en effet des zones de compression (dues à la flexion) et donc des gradients de contrainte importants. Pour les contraintes normales, les maxima en traction se situent aux extrémités du recouvrement ce qui est particulièrement néfaste pour les substrats composites et qui explique les délaminations régulièrement observées pour ce type de collage. Tsai et al<sup>25</sup> en intégrant les déformations en cisaillement des substrats proposent une amélioration des travaux de Volkersen et Goland et Reissner pour les contraintes de cisaillement dans la colle. Ils montrent que le nouvel état de contrainte donne des résultats plus satisfaisants que ceux de ces derniers. Ils proposent également une formule simple liant les deux états de contrainte :



$$\frac{\max \tau_c (Tsai)}{\max \tau_c (Goland)} = \frac{\frac{\alpha \lambda L}{2e_s} (1 + 3k) \coth \left( \frac{\alpha \lambda L}{2e_s} \right) + 3(1 - k)}{\frac{\lambda L}{2e_s} (1 + 3k) \coth \left( \frac{\lambda L}{2e_s} \right) + 3(1 - k)} \quad (II.13)$$

avec  $\lambda$  défini dans l'équation II.1, et  $\alpha^2 = \left( 1 + \frac{G}{e_s} \left( \frac{e_{s1}}{3G_1} + \frac{e_{s2}}{3G_2} \right) \right)^{-1}$ .

Delale et Erdogan<sup>26</sup> incluent un modèle Zener à la loi de comportement de l'adhésif pour simuler l'effet de la viscoélasticité tandis que les substrats restent élastiques. Ils montrent que les contraintes de pelage ont tendance à se relaxer plus lentement que les contraintes de cisaillement ce qui les rend particulièrement néfastes pour la tenue de la structure en fatigue par exemple.

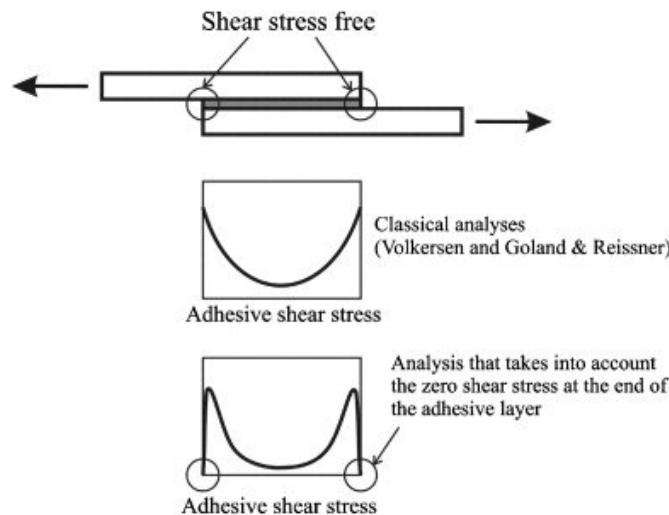


Figure 16 – Distribution des contraintes de cisaillement avec ou sans prise en compte de l'effet de bords libres<sup>17</sup>

Adams et Peppiatt<sup>27</sup> ont étudié l'aspect tridimensionnel des contraintes créées par l'effet Poisson au travers d'un calcul purement élastique négligeant l'effet du moment de flexion. Ils montrent que dans la largeur, les contraintes normales sont maximales au cœur et nulles au bords, tandis que les contraintes de cisaillement sont nulles à cœur et maximales aux bords (Figure 17). Les zones critiques pour le pelage et le cisaillement sont donc situées aux extrémités de recouvrement respectivement au centre de la largeur du joint et aux coins.

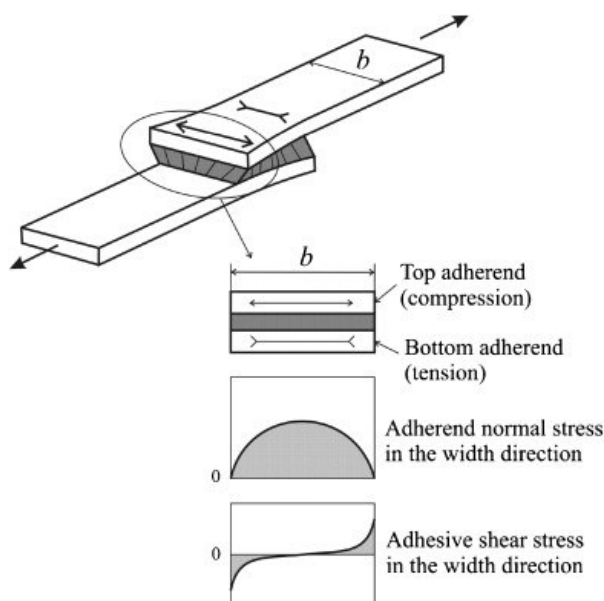


Figure 17 - Déformation d'un joint simple recouvrement sous l'effet des contraintes dans sa largeur<sup>27</sup>

Cette revue bibliographique qui ne se veut pas exhaustive montre toute la difficulté qu'il y a à déterminer précisément l'état de contraintes dans un assemblage collé. Soit beaucoup d'hypothèses fortes sont appliquées et le résultat reste éloigné de la réalité mais peut faire office de prédimensionnement, soit un maximum de réalités physiques est inclus mais dans ce cas les équations obtenues sont particulièrement complexes et sans l'aide d'outils informatiques il est impossible de les résoudre. Evidemment, ceci enlève tout intérêt à leur utilisation, car un modèle analytique doit permettre d'obtenir rapidement une estimation de l'état de contrainte à des fins de dimensionnement ce qui explique encore à l'heure actuelle le succès des modèles de Volkersen et Goland et Reissner qui ont pourtant plus de 50 ans. Le constat final est que les études par éléments finis deviennent alors indispensables pour prédire rapidement les états de contrainte et les durées de vie d'assemblages structuraux toujours plus complexes.

## 2.2. Méthodes numériques et éléments finis

Comme pour les méthodes analytiques, les premiers calculs par éléments finis (EF) ont été réalisés en 2D avec des éléments très simples (triangulaire ou rectangulaire et linéaire) et pour des comportements purement élastiques. Avec l'amélioration des méthodes EF, les modèles deviennent plus complexes : 3D, augmentation des degrés de liberté, couplages mécanique – thermique, intégration des critères de rupture... L'objectif est de se rapprocher au mieux du comportement réel.

Adams et Peppiatt<sup>28</sup> font partie des premiers à avoir employé cette technique pour la confronter aux méthodes analytiques existantes. Avec un modèle 2D très simple faisant

intervenir des éléments triangulaires en élasticité plane, ils ont trouvé un état de contraintes proche de celui proposé par Goland et Reissner, validant ainsi la méthode EF (Figure 18). Par la suite, ils ont également modélisé un bourrelet d'adhésif sur un joint simple recouvrement toujours avec les conditions décrites précédemment. Ils montrent que les maxima des contraintes de cisaillement et de pelage sont considérablement diminués grâce à ce supplément de matière qui permet un transfert des contraintes (Figure 18 FE model with spew).

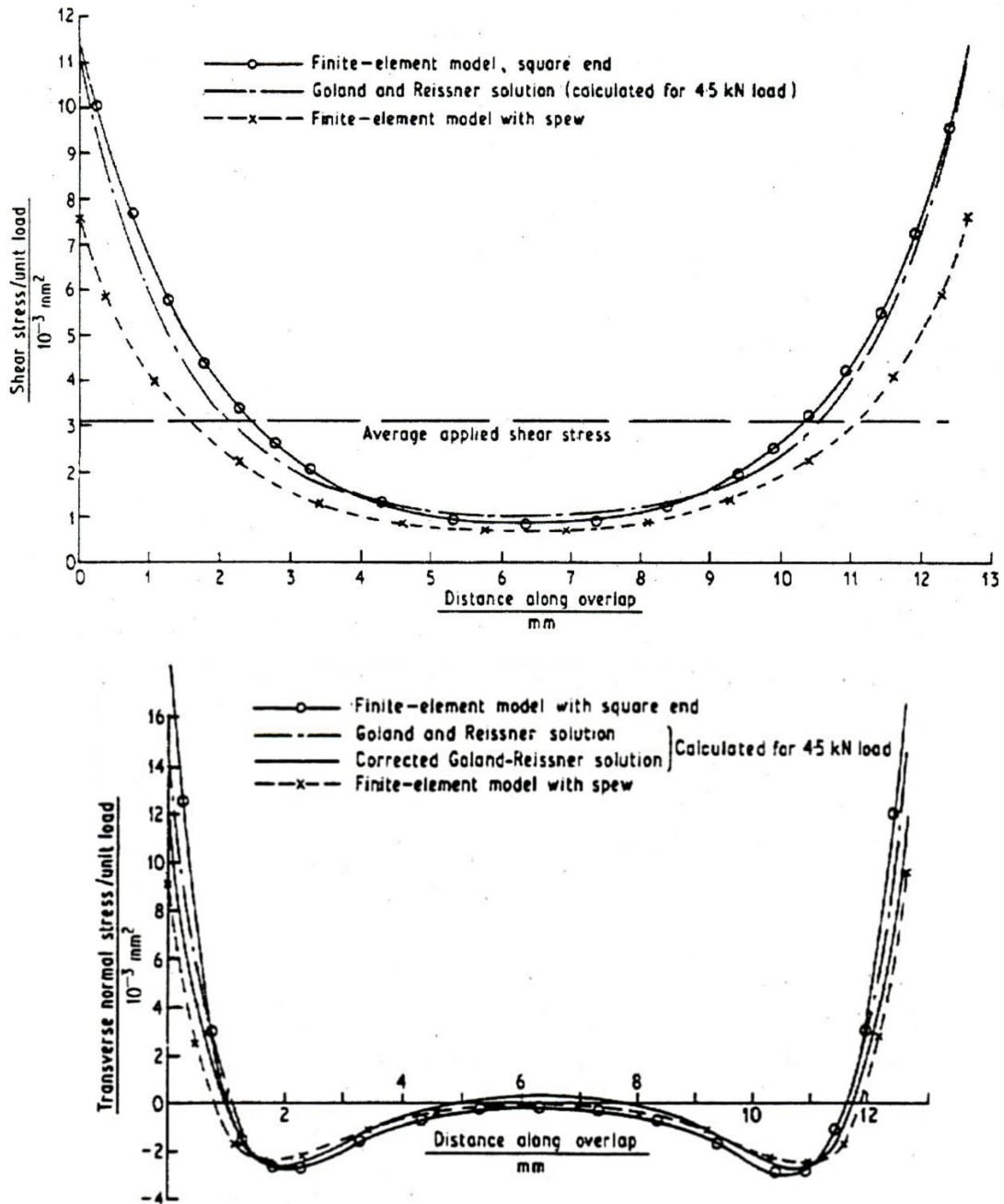


Figure 18 - Etat de contraintes de cisaillement (shear) et de pelage (transverse normal) dans la couche d'adhésif d'un SLJ. Confrontation entre les résultats d'études analytiques et EF<sup>28</sup>

Au prix d'un modèle très finement maillé et d'un temps de calcul très important, Penado et Dropek<sup>29</sup> mettent en évidence les variations de contraintes de pelage et de cisaillement dans l'adhésif le long du recouvrement pour trois positions différentes dans l'épaisseur : à proximité de l'interface supérieure, au centre et à proximité de l'interface inférieure (Figure 19). On s'aperçoit alors que pour obtenir des résultats satisfaisants, le raffinement du maillage est inévitable notamment pour décrire correctement les forts gradients de contraintes existants. Des zones de singularités apparaissent dans l'assemblage où il y a des discontinuités géométriques et/ou matériaux. Les contraintes y deviennent exagérément grandes. Connaître les contraintes dans ces zones est très complexe avec des éléments traditionnels qui donnent souvent des valeurs de contraintes infinies. Certains auteurs choisissent de développer de nouveaux éléments finis dont l'objectif est double, décrire précisément les contraintes dans l'adhésif et limiter les singularités numériques qui apparaissent souvent aux interfaces au niveau des surfaces libres à cause de la non continuité des contraintes à ces endroits. Aizzavadeh et al<sup>30</sup> développent par exemple un élément d'interface possédant des degrés de liberté en déplacement et en contrainte ce qui permet de respecter la continuité des contraintes et des déplacements aux interfaces tout en limitant les singularités.

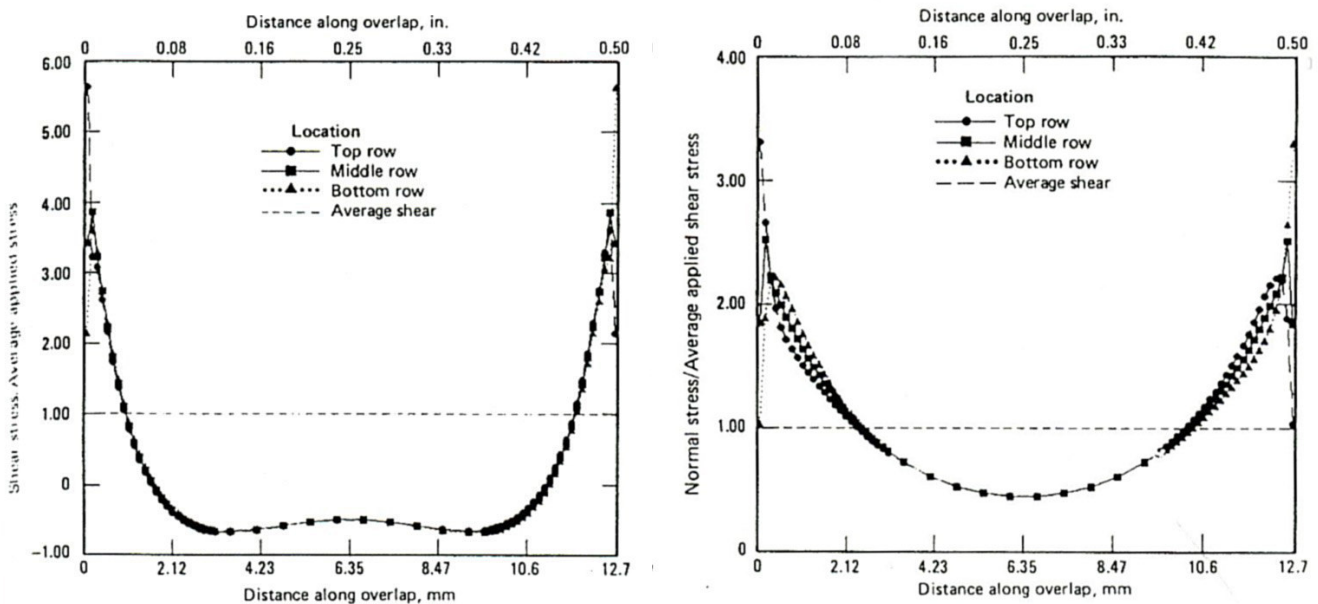


Figure 19 - Etat de contraintes de pelage et de cisaillement dans un SLJ pour différentes positions dans l'épaisseur du joint<sup>29</sup>

Les besoins des bureaux d'études augmentant en terme de description de l'état de contraintes dans l'adhésif pour des sollicitations toujours plus variées, des études tridimensionnelles notamment sont entreprises. Tsai et Morton<sup>31</sup> développent ainsi un modèle

éléments finis en 3D qui puisse prendre en compte la totalité des effets non linéaires géométriques (notamment les grandes déformations et les courbures des substrats décrites par Hart-Smith<sup>20</sup>) sur l'état de contrainte calculé. Le maillage reste assez grossier (6 éléments dans l'épaisseur des substrats, 2 dans l'épaisseur du joint) et la nullité du cisaillement en bords libres n'est pas respectée. Ils mettent cependant en évidence les variations de contraintes à l'approche des flancs de l'éprouvette. En effet, les contraintes les plus élevées se trouvent au cœur de l'éprouvette, et diminuent significativement à l'approche des flancs (Figure 20). Adams et Davies<sup>32</sup> réalisent une étude similaire sur un modèle 3D avec des substrats composites. La prise en compte de la courbure anticlastique des substrats (générée par le coefficient de Poisson) leur permet de mettre en évidence la contraction transverse des substrats lors de l'application d'un chargement de type T/C. Cette contraction est régulièrement observée lors d'essais expérimentaux sur des assemblages de tôles minces.

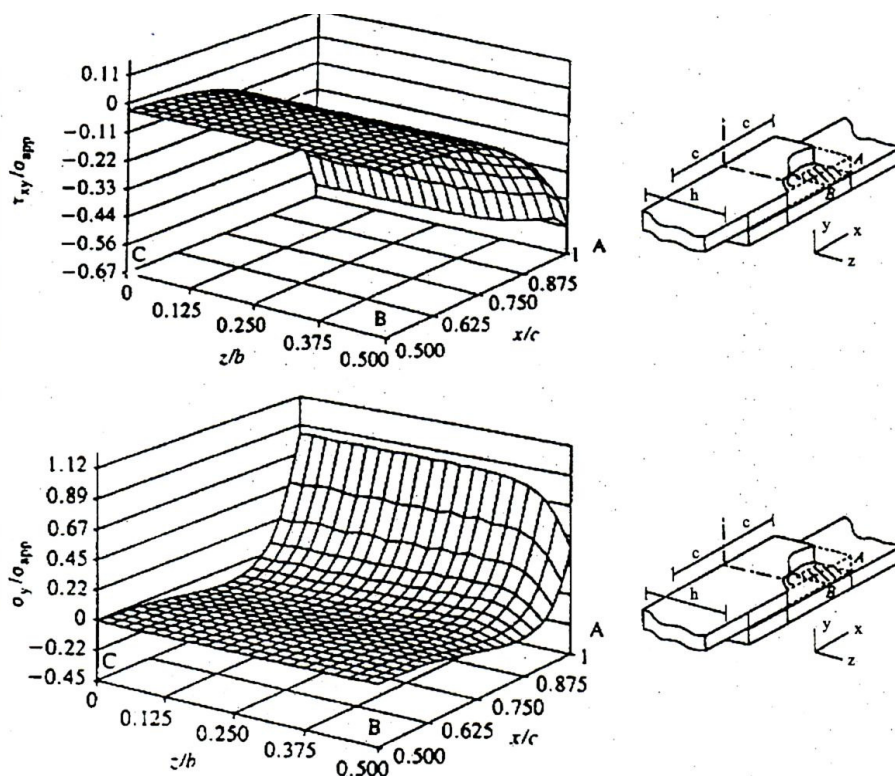


Figure 20 - Etat de contrainte de cisaillement et de pelage 3D pour une sollicitation de traction<sup>31</sup>

Les études par éléments finis permettent en outre, d'intégrer des lois de comportement variées. Une tendance dans la littérature est de proposer des études toujours plus complexes afin de se rapprocher des conditions réelles d'utilisation des assemblages collés. Sans vouloir faire un catalogue des publications parues à ce jour sur le sujet, voici quelques exemples intéressants d'application de l'outil EF.

Harris et al<sup>21</sup> proposent par exemple, une étude par EF pour évaluer la charge à rupture de plusieurs assemblages d'aluminiums et d'époxy. L'analyse suppose des substrats élastoplastiques pour lesquels un critère de Von Mises est utilisé pour en déterminer le seuil élastique et des adhésifs également élastoplastiques mais pour lesquels le critère de plasticité intègre l'effet de la pression hydrostatique. Les critères de rupture choisis dépendent de la nature de l'adhésif. S'il est renforcé par des nodules d'élastomères ou des charges minérales, un critère de déformation maximale est adopté, s'il ne l'est pas un critère de contrainte maximale suffit. Pandey et al<sup>33</sup> réalisent quant à eux une étude non linéaire intégrant un comportement élasto viscoplastique de l'adhésif. Ce dernier est considéré comme élastique tant que la contrainte seuil (qui dépend de la pression hydrostatique) n'est pas atteinte et viscoplastique selon une relation de Ramberg-Osgood au-delà. D'une manière générale, ils mettent en évidence le fait qu'il existe une redistribution des surcontraintes présentes aux extrémités de recouvrement vers le cœur de la couche d'adhésif pour des maintiens en charge. Zgoul et al<sup>34</sup> proposent de modéliser la réponse d'un assemblage collé avec un adhésif dont les propriétés dépendent de la vitesse de sollicitation et de la pression hydrostatique. Sheppard et al<sup>35</sup> proposent une méthode de détermination de la force à rupture d'un assemblage collé basée sur la taille d'une zone d'endommagement. Dans un premier temps, il est nécessaire de collecter des données expérimentales sur plusieurs configurations géométriques d'un assemblage aluminium/epoxy/aluminium. La force  $F_1$  nécessaire à la création de microfissures aux extrémités de contraintes est relevée ainsi que la force à rupture  $F_R$ . Un modèle EF en 2D relativement fin est construit ce qui permet de déterminer l'état de contrainte pour la force  $F_1$  pour chaque configuration d'assemblage. La contrainte maximale observée dans ces conditions permet alors de construire un critère de rupture de Von Mises. Ensuite, la force à rupture est appliquée au modèle EF et le nombre d'éléments vérifiant le critère est compté. Pour chaque configuration, ce nombre varie légèrement mais permet de définir une taille moyenne de la zone d'endommagement pour le type d'assemblage étudié. Il suffit alors de vérifier si la force nécessaire pour créer la zone d'endommagement correspond à la force expérimentale à rupture.

Le problème majeur des études par EF où on souhaite intégrer de nombreux paramètres est qu'en général, elles nécessitent une préparation préalable conséquente (identification des propriétés des composants, choix du type de modèle EF,...). Du point de vue de l'industriel, l'outil EF doit offrir un gain de temps avant tout par rapport à une étude analytique. Proposer des techniques numériques permettant de réduire les temps de calculs tout en conservant une description précise de l'état de contrainte est particulièrement

intéressant. Par exemple, Andruet et al<sup>36</sup> proposent deux études, une 2D et une 3D, dans lesquels les éléments finis utilisés sont très simplifiés. Au lieu d'utiliser des éléments finis quadratiques de type CPE4 (éléments 2D en déformations planes) ou C3D20 (élément 3D quadratique) pour Abaqus avec de nombreux degrés de libertés, ils choisissent des éléments de type poutres (B21 dans Abaqus) ou plaques (S3 ou S4 dans Abaqus) pour représenter les substrats et/ou l'adhésif. De plus grâce au développement de nouvelles fonctions d'interpolation et à la réduction de degrés de liberté, le temps de calcul des modèles 2D et 3D est fortement réduit tout en conservant un résultat proche de celui obtenu pour une description plus lourde.

On se rend compte au travers du petit nombre d'exemples d'application cités que les possibilités de modélisation sont particulièrement nombreuses. Aussi il est nécessaire de bien réfléchir avant de se lancer dans une telle étude à ce qu'on souhaite obtenir et quels sont les moyens à disposition pour y arriver. Plus on intègre de données dans un modèle pour déterminer l'état de contrainte, plus les ressources nécessaires et les temps de calculs sont importants.

La connaissance de l'état de contrainte dans une structure collée est un préalable à une étude de durabilité. En effet, en intégrant par exemple des critères de rupture, on peut évaluer la durée de vie d'une liaison collée. Comme on l'a vu précédemment, la rupture peut intervenir dans la colle, le substrat ou l'interphase/interface. Pour étudier la rupture d'un assemblage, deux méthodes sont couramment employées. Soit on identifie les propriétés mécaniques de chacun des éléments de l'assemblage pour alimenter un modèle EF auquel on intègre un critère de rupture en contrainte dans le but de modéliser finement la structure et identifier la zone de fragilité comme on vient de le voir. Soit on réalise des expériences très spécifiques de mécanique de la rupture, qui permettent de quantifier la rupture interfaciale par exemple, afin d'alimenter des modèles éléments finis spéciaux pour simuler le phénomène de propagation de fissure. On peut également coupler ces deux méthodes.

### ***3. Approche de la mécanique de la rupture***

L'étude des assemblages collés du point de vue de la mécanique de la rupture est très courante. Elle consiste à étudier le comportement et la façon dont casse un assemblage collé contenant un ou plusieurs défauts (bulle dans l'adhésif, mauvais collage,...). Les essais mécaniques vont permettre d'obtenir la charge à rupture, mais aussi de suivre la propagation

d'une fissure. Les données récoltées permettront de calculer la durée de vie d'un assemblage en fonction de la sollicitation appliquée et la zone la plus probable de rupture.

### 3.1. Généralités

Lorsqu'on sollicite un assemblage collé, on lui fournit une certaine énergie  $U_T$  qui se décompose ainsi dans le cadre de la mécanique linéaire élastique :

$$U_T = U_e + U_p \quad (\text{II.14})$$

où  $U_e$  est l'énergie stockée sous forme élastique par l'adhésif et  $U_p$  l'énergie potentielle disponible pour faire propager un défaut. Une fissure peut avancer d'une longueur  $da$  si l'énergie fournie est supérieure à l'énergie nécessaire pour créer la surface  $dA = da.b$  ( $b$  étant la largeur de l'assemblage):

$$dU_p \geq G.dA \quad (\text{II.15})$$

$G$  est l'énergie de fracture nécessaire pour créer une unité de surface. On verra par la suite que les essais mécaniques visent à obtenir ce paramètre.

Si l'on considère le caractère plastique des adhésifs, les précédentes équations ne sont plus valables. En effet, l'énergie fournie au système n'est plus décomposable de la même manière mais comme ceci :

$$U_T = U_e + U_K + U_D \quad (\text{II.16})$$

$U_K$  est l'énergie relative à la cinétique de propagation de la fissure.  $U_D$  correspond à l'énergie dissipée plastiquement par la colle en pointe de fissure, énergie qui ne sera plus disponible pour la faire propager. L'énergie de fracture est donc :

$$G = \frac{d(U_T - U_e)}{dA} = \frac{dU_D}{dA} + \frac{dU_K}{dA} \quad (\text{II.17})$$

On appelle généralement  $dU_D/dA$  la résistance à la fracture et on le note  $R$ . Il s'agit en fait de l'énergie de fracture à l'équilibre  $G_0$  obtenue lorsque la fissure ne se propage pas, c'est-à-dire lorsque  $dU_K/dA = 0$ .

### 3.2. Essais mécaniques

#### 3.2.1. DCB

L'essai DCB (double cantilever beam) consiste à tirer perpendiculairement et de manière constante sur un assemblage collé possédant, soit une pré fissure, soit une zone volontairement non collée, et à suivre la progression de la fissure (Figure 21).



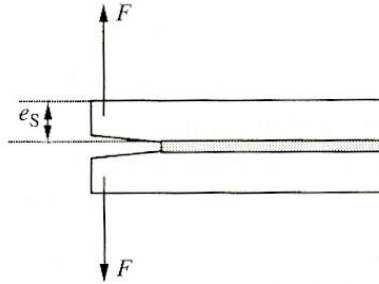


Figure 21 - Principe de l'essai DCB<sup>14</sup>

Mostovoy<sup>37</sup> a calculé l'énergie de fracture :

$$G = \frac{12F^2 l_0^2}{Eb^2 e_s^3} \quad (\text{II.18})$$

où  $F$  est l'effort appliqué,  $l_0$  la longueur dont la fissure s'est accrue,  $E$ ,  $e_s$  et  $b$  respectivement le module, l'épaisseur et la largeur des substrats.

### 3.2.2. L'essai du coin

Cet essai consiste à insérer un coin dans la partie non collée de l'assemblage. On applique à ce coin un déplacement imposé et on mesure l'avancement de la fissure (Figure 22). L'énergie de fracture peut être calculé ainsi :

$$G = \frac{3h^2 E_1 e_{s1}^3 E_2 e_{s2}^3}{8l^4} \left( \frac{E_1 e_{s1}^3 C_2^2 + E_2 e_{s2}^3 C_1^2}{(E_1 e_{s1}^3 C_2^3 + E_2 e_{s2}^3 C_1^3)^2} \right) \quad (\text{II.19})$$

où  $h$  est l'épaisseur du coin,  $E_i$  et  $e_{si}$  respectivement les modules et épaisseurs des substrats  $i$  et  $l$  la longueur de la fracture.  $C_i$  sont des constantes définies comme suit :

$$C_i = 1 + 0.64 \frac{e_{si}}{L} \quad (\text{II.20})$$

avec  $L$  la longueur des lames. Si par contre  $L > h$  et si les substrats sont identiques :

$$G = \frac{3h^2 E e_s^3}{16l^4} \quad (\text{II.21})$$

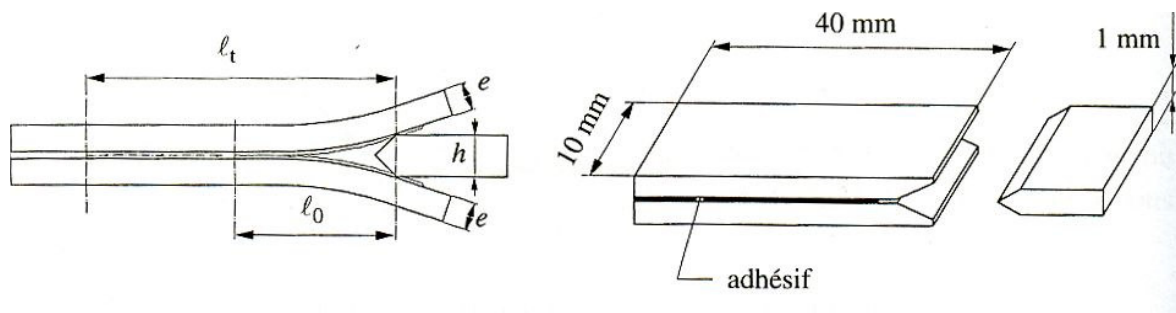


Figure 22 - Principe de l'essai du coin<sup>14</sup>

### 3.2.3. Pelage

L'essai de pelage (Figure 23) nécessite qu'un au moins des substrats soit flexible afin de pouvoir appliquer la sollicitation de traction dans la direction voulue (le plus couramment 90 ou 180°).

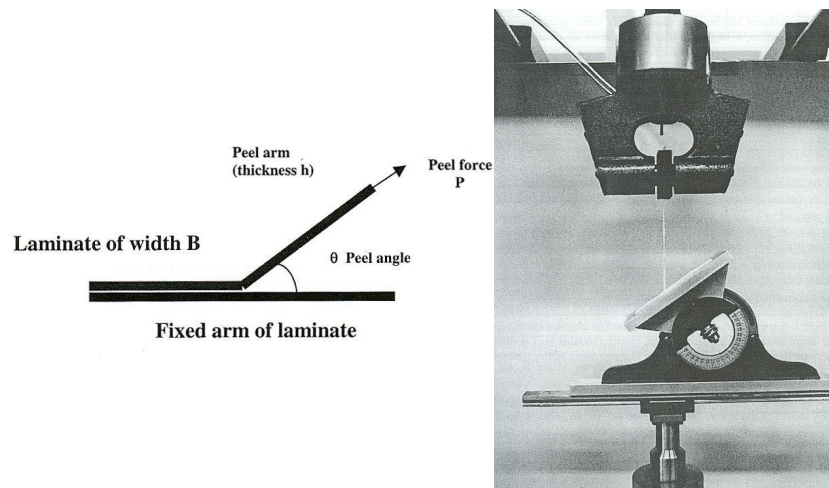


Figure 23 – Schéma et exemple pratique d'un essai de pelage à 45° entre un substrat flexible et une tôle métallique.

Kendall<sup>38</sup> a montré que pour une vitesse de fracture constante :

$$G = \frac{F}{b}(1 - \cos \theta) - \frac{F^2}{2btE} \quad (\text{II.22})$$

où  $F$  est la force de pelage,  $b$  la largeur du joint,  $\theta$  l'angle de pelage,  $t$  et  $E$  respectivement l'épaisseur et le module du film pelé. Le premier terme de cette équation représente l'énergie fournie par le déplacement de la force lors de l'avancée de la fissure, alors que le second terme constitue l'énergie mise en jeu pour déformer de manière élastique le substrat pelé. Dans le cas où ce substrat est considéré comme inextensible on a alors :

$$G = \frac{F}{b}(1 - \cos \theta) \quad (\text{II.23})$$

On peut également utiliser cette formule quand l'angle de pelage est supérieur à 45°.

### 3.2.4. Flexion 3 points

La flexion 3 points consiste à appliquer à un assemblage un effort perpendiculaire au plan de recouvrement. Dans ce cas, un seul des substrats est sollicité. La flèche qui lui est imposée par l'effort  $F$  le décolle du second substrat ce qui provoque une fissure (Figure 24).

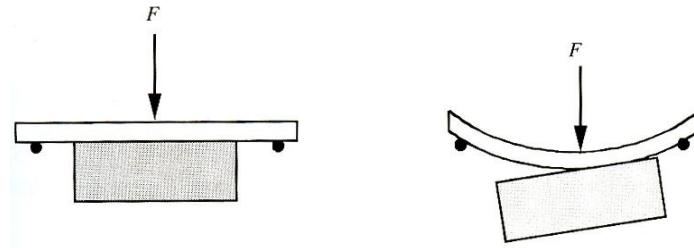


Figure 24 - Principe de l'essai de flexion 3 points sur un assemblage collé<sup>14</sup>

Chai<sup>39</sup> considère que l'assemblage travaille en mode II. Pour un système élastique selon la théorie des poutres, il montre que :

$$G = \frac{4.5(IF)^2}{Eb^2e_s^3} \quad (\text{II.24})$$

où  $F$  est la force appliquée,  $l$  la longueur de fracture,  $E$  et  $e_s$  respectivement le module et l'épaisseur du substrat fléchi,  $b$  la largeur du joint.

### 3.3. Méthodes numériques – Modèles Zones Cohésives

Le taux de restitution d'énergie est une grandeur importante à connaître quand on s'intéresse à la fissuration d'un assemblage collé. Pour de très nombreuses sollicitations,  $G$  est parfaitement connu et il est facile à mesurer. Mais ce taux de restitution est un paramètre global qui n'est pas suffisant pour décrire localement le phénomène de fissuration. Aussi les simulations numériques de propagation de fissure sont très difficiles à réaliser.

Pour palier ce manque de description, les modèles zones cohésives sont développés ci-après. Ce sont des modèles d'interfaces dont le rôle est de décrire la fissuration dans une zone choisie, tout en limitant les singularités. Ces zones (souvent les interfaces) sont constituées d'une couche d'éléments spéciaux sans épaisseur ou très fins devant les autres constituants, auxquels on attribue une loi de « traction/séparation » qui décrit les forces cohésives de traction pour un déplacement normal des nœuds en tête de fissure ainsi que les forces cohésives de cisaillement dans le plan. A partir d'un certain niveau d'ouverture  $\delta'$ , la résistance chute et peut devenir nulle. Il existe de nombreuses lois cohésives offrant une possibilité de description importante (exemple simple Figure 25). Dans sa thèse Bruneaux présente de manière exhaustive plusieurs de ces lois<sup>40</sup>.

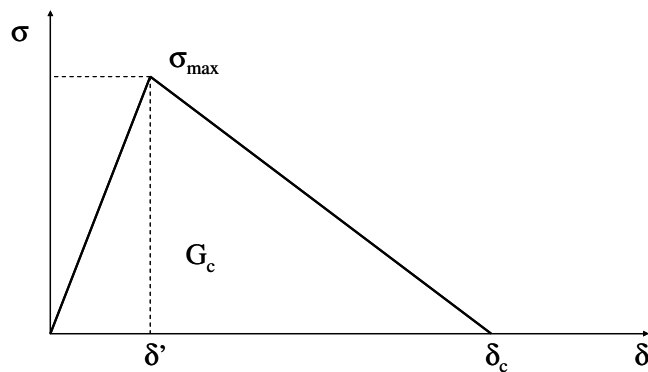


Figure 25 - Loi de traction/séparation simple ( $\delta$  le déplacement des nœuds)

D'autres travaux exploitent le principe de zones cohésives pour étudier la fissuration des joints collés. Blackman et al<sup>41</sup> comparent les résultats expérimentaux sur éprouvette TDCB (éprouvette proche de la DCB conçue par Mostovoy en 1967 pour avoir un taux de restitution d'énergie constant lors de la propagation de la fissure à force constante) aux résultats numériques issus d'un modèle EF spécifique. Pour cela, ils définissent une loi de traction/séparation polynomiale. En faisant varier  $\sigma_{max}$  (tout en conservant le  $G_c$  mesuré expérimentalement), ils déterminent son niveau optimal pour corrélérer les essais et la simulation (Figure 26). Valoroso et al<sup>42</sup> simulent un essai de type « end-notched flexure » qui consiste à appliquer un effort de flexion sur un assemblage en recouvrement possédant une pré-fissure à l'interface. Une zone cohésive est modélisée à l'interface où on applique plusieurs lois de traction/séparation (bilinéaire, exponentielle, polynomiale) qui offrent une bonne corrélation avec l'expérience.

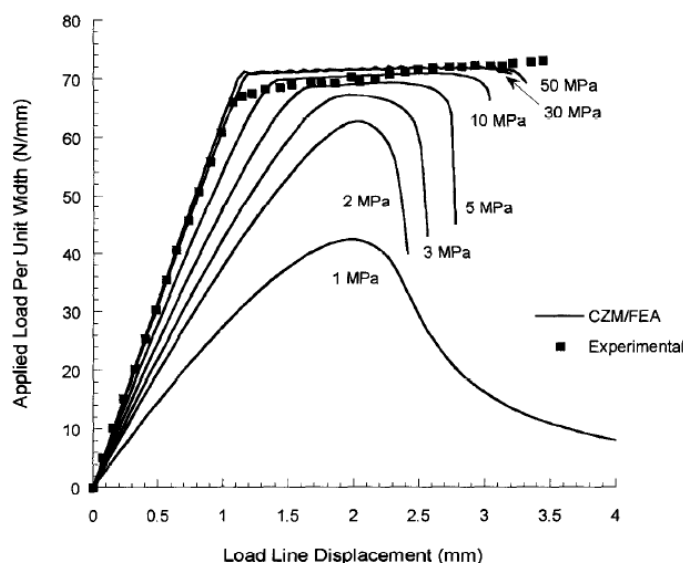


Figure 26 - Effet de la valeur de  $\sigma_{max}$  sur la courbe simulée par EF de traction/séparation pour un essai sur TDCB<sup>41</sup>

Une étude originale de Feraren et al<sup>43</sup> propose d'évaluer la modification de l'avancement du front de fissure lorsqu'un défaut est présent sur sa trajectoire. Une zone cohésive est utilisée pour représenter le défaut (Figure 27) et plusieurs calculs sont réalisés en choisissant trois lois de traction/séparation différentes censées représenter trois adhésifs fragile, ductile et intermédiaire. Ils mettent ainsi en évidence que la propagation s'accélère au passage du défaut.

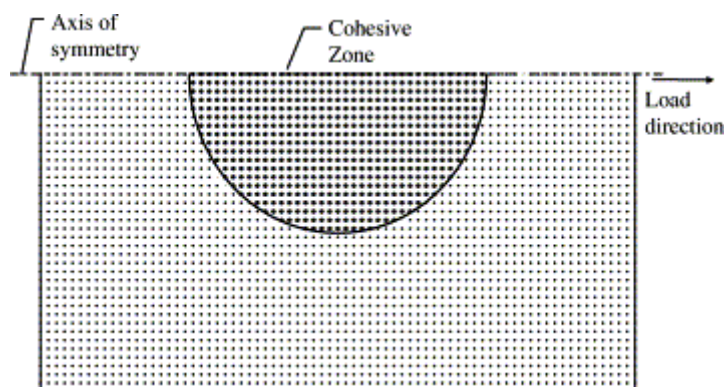


Figure 27 - Modélisation du défaut par Feraren et al<sup>43</sup>

Cette approche de la zone cohésive pour l'étude de la durabilité des assemblages collés offre en général de très bonnes corrélations pour des modèles EF assez légers, mais nécessite la mise en place d'essais mécaniques très spécifiques. De plus des difficultés apparaissent lorsque la rupture est mixte (fissure interfaciale qui devient cohésive), les zones cohésives avec un plan de fissuration prédéfinis montrent leurs limites. Il existe pour ces cas particuliers, la méthode XFEM qui permet de modéliser un changement d'orientation du trajet de fissuration à proximité d'une interface<sup>44</sup>. Ces derniers cas nécessitent toutefois d'être renseignés sur le comportement en fissuration.

#### 4. *Intégrer les effets de l'environnement à la modélisation*

Comme il vient d'être présenté, les outils permettant de dimensionner une liaison collée sont nombreux. Les méthodes analytiques d'un emploi relativement simple donnent rapidement des résultats exploitables. Cependant, si avec une méthode spécifique on surestime les contraintes, avec une autre on peut les sous-estimer et il faut être très prudent dans leur utilisation. A l'inverse, les éléments finis vont donner, moyennant des ressources informatiques importantes, une description de l'état de contraintes et des zones de rupture, bien plus précise pour des géométries particulièrement complexes. Cela étant, il est primordial

de compléter ces outils en tenant compte des effets de l'environnement sur ce dimensionnement. Les conséquences d'un vieillissement environnemental peuvent être nombreuses et sont souvent néfastes. Dans de nombreuses applications, un industriel va avoir tendance à surdimensionner la liaison ou y adjoindre quelques points de soudure pour s'assurer de sa bonne tenue dans le temps ce qui ne va pas dans le sens de la recherche de la performance ou de la simplification du procédé d'assemblage.

#### 4.1. **Phénomènes transitoires et gradients**

La diffusion de la chaleur ou d'un solvant est un phénomène transitoire vers un état d'équilibre en température ou en concentration. Or les propriétés physico-chimiques et mécaniques d'un matériau changent avec la température ou la présence d'un solvant et ces facteurs font apparaître dans un assemblage des gradients de propriétés. De plus, le changement de température ou de concentration aura tendance à faire gonfler ou comprimer les substrats et l'adhésif. Comme ils n'ont pas les mêmes coefficients de dilatation thermique, les déformations seront contrariées, occasionnant l'apparition de contraintes qui peuvent atteindre des valeurs importantes. Le cas de la diffusion de l'eau s'inscrit dans ce schéma et, si les substrats sont métalliques, seul l'adhésif gonfle, les substrats rigides deviennent alors générateurs de contraintes dans la colle. Appréhender la durabilité dans ce contexte est un challenge scientifique, car il faut capter tous ces couplages et identifier les gradients en vue d'une analyse fine de l'état de contraintes. La prise en compte de ces transitoires nécessite donc l'identification des propriétés en diffusion de l'adhésif et le couplage avec la température ou la contrainte par exemple. Il faut alors être capable d'identifier les lois physico-chimiques qui régissent ces phénomènes et les intégrer à un modèle éléments finis complets.

#### 4.2. **Multiplication des zones de ruptures possibles**

On l'a dit l'eau qui a diffusé dans l'adhésif modifie ses propriétés, ainsi que celles des substrats s'ils y sont sensibles. Les interfaces (ou interphases) sont aussi touchées. Les matériaux ne sont plus homogènes, et sont souvent fragilisés par la diffusion d'eau. Ainsi par exemple pour un simple recouvrement, l'eau diffuse aux bords libres et plastifie l'adhésif, or c'est dans cette zone que les contraintes sont les plus élevées lors d'un essai de T/C. De même, le mode de rupture peut changer avec la diffusion de l'eau passant alors d'un mode cohésif à un mode interfacial<sup>12,45</sup>.

De nombreux auteurs s'intéressent à l'effet de la diffusion de l'eau sur l'état de contraintes dans l'assemblage. Weitsman<sup>46</sup> par exemple, développe un modèle analytique permettant de calculer l'état de contrainte lors de la diffusion d'eau dans l'adhésif. Il montre que les contraintes peuvent devenir très importantes à proximité des bords libres. Cet état de contrainte s'ajoute à celui imposé par la sollicitation mécanique. La contrainte à rupture peut alors être dépassée. Mario<sup>10</sup> montre que la surcontrainte observée en T/C aux extrémités de recouvrement évolue en fonction du temps de vieillissement passant par une valeur maximale avant de décroître. On peut définir une période critique pour laquelle la contrainte est suffisamment importante pour créer une amorce de rupture dans l'adhésif gorgé d'eau. Plusieurs auteurs<sup>47,48</sup> identifient expérimentalement une loi de traction/séparation dépendante de la concentration en eau pour plusieurs couples de matériaux et utilisent une approche zone cohésive pour simuler la perte de rigidité pour différentes conditions de vieillissement.

## 5. *Discussion*

Cette analyse bibliographique a permis de mettre en avant deux types d'approches différentes pour évaluer la durabilité des assemblages collés soumis à des vieillissements environnementaux. L'approche en contrainte dont l'objectif est de déterminer, de manière analytique ou numérique, l'état de sollicitation de la liaison collée et l'approche plus récente de la mécanique de la rupture. De nombreux travaux analytiques ont été réalisés et permettent d'obtenir très simplement une estimation des contraintes. Toutefois les hypothèses qui sont faites, sont parfois trop fortes et impliquent des erreurs non négligeables, et intégrer les couplages avec l'environnement n'est pas réalisable.

Du point de vue numérique, l'avantage des EF est de pouvoir modéliser et analyser n'importe quel type de liaisons collées tout en affinant autant qu'on le souhaite le maillage du modèle afin de mettre en évidence un phénomène en particulier. La possibilité de réaliser des calculs couplés (thermique et mécanique par exemple) est également un argument de poids en faveur de cette technique. Toutefois il convient d'être prudent quant au nombre d'éléments employés et à la quantité et la complexité des lois de comportement qui sont introduites et qui peuvent considérablement augmenter le temps de calcul. Il faut souligner que plus on souhaite introduire de sciences dans le modèle, plus le nombre d'essais mécaniques nécessaires à l'établissement de lois de comportements pour chaque composant est important. Il est également indispensable, dans le cas d'une étude complexe, de construire un modèle EF très détaillé qui permettra de modéliser précisément les gradients de contraintes et de propriétés qui apparaîtront.

On observe couramment que le vieillissement hydrothermique provoque un changement de mode de rupture de l'assemblage, lorsqu'il est sollicité mécaniquement, passant de cohésif à interfacial et s'accompagnant d'une chute de la résistance globale. La problématique industrielle, dans un tel cadre, est de réussir à déterminer, pour un vieillissement donné, quel est le phénomène de premier ordre provoquant cette perte de résistance : dégradation de la colle, surcontraintes dues aux couplages ou affaiblissement de l'interface par corrosion. De plus, la question de la prédiction de l'effet du vieillissement sur la durabilité se pose.

Pour répondre à ces questions, il est nécessaire d'aborder le problème suivant trois axes.

- 1) Il faut étudier, du point de vue physico-chimique, les modifications des propriétés des matériaux constituant l'assemblage par rapport au vieillissement et quantifier les couplages.



- 2) Il faut s'intéresser à la chimie de l'interface et aux modifications qu'elle subit lors du vieillissement. Les récents travaux de Calvez traitent de cet aspect<sup>49</sup>.
- 3) Il faut entreprendre une étude mécanique qui permet d'appréhender au mieux l'état de contrainte dans l'ensemble du joint collé pour analyser les modes de rupture et leur évolution après vieillissement.

Prédire la tenue d'un assemblage collé dans un environnement complexe nécessite donc d'intégrer du savoir sur le comportement des éléments le constituant. De plus, il est stratégique, vis-à-vis de la problématique du partenaire ArcelorMittal, d'augmenter le degré de pertinence des modèles mécaniques. Les physico-chimistes étudient, développent et optimisent l'interphase entre les deux matériaux à une échelle fine. Toutefois une méconnaissance de l'histoire de l'état de contrainte est criante. Or pour accéder à cette information il est essentiel de construire des modèles prédictifs pour approcher le comportement réel. La connaissance de cette cartographie des contraintes précédant la rupture doit permettre à terme de mieux analyser les résultats des études menées sur la chimie des surfaces. Du point de vue du mécanicien des structures, cette connaissance doit permettre d'améliorer les critères de rupture formulés pour le dimensionnement. Pour répondre à cette attente, il a été choisi de procéder de la manière suivante :

- 1) Dans un premier temps, il s'agit de s'intéresser aux effets de l'eau sur le comportement mécanique des adhésifs structuraux, ainsi qu'aux couplages pouvant apparaître lors d'un vieillissement dans un environnement chaud et humide. Cette large synthèse bibliographique, proposée dans le chapitre III, est indispensable à la bonne compréhension des nombreux phénomènes qui interviennent simultanément lors du vieillissement des assemblages collés.
- 2) En second lieu, on se propose d'étudier dans le chapitre IV, le comportement thermohydromécanique de l'adhésif employé par ArcelorMittal pour assembler les tôles d'acier galvanisé. Des éprouvettes massives, dont le protocole de fabrication est présenté en détail, ont été élaborées afin de réaliser les essais, tels que l'étude de la diffusion de l'eau et son influence sur l'évolution des propriétés mécaniques, nécessaires à la construction d'un modèle de comportement prédictif qui est proposé au chapitre V. Cette modélisation se déroule en deux phases. Tout d'abord, une loi de diffusion non linéaire de l'eau est construite en se basant sur les principes de la thermodynamique des processus irréversibles. Elle est, par la suite, utilisée pour identifier une loi de comportement mécanique tenant compte des effets de couplage existant entre la température et la concentration en eau. Une confrontation

avec les résultats expérimentaux est proposée en fin de chapitre afin de valider les lois proposées.

- 3) Enfin, dans le chapitre VI, on se propose de confronter les résultats expérimentaux obtenus lors d'essais sur assemblages collés vieilliss aux simulations réalisées à l'aide des lois de comportement de l'adhésif qui ont été validées dans le chapitre précédent.

## 6. *Bibliographie de la partie II*

1. McBain, J. W.; Hopkins, D. G. *Journal of Physical Chemistry* 1925, 29, 188-204.
2. Deryagin, B. V.; Krotova, N. A.; Karassev, V. V.; Kirillova, Y. M.; Aleinikova, I. N. *Second International Congress on surface Activity*, 1957.
3. Voyutskii, S. S.; Margolina, Y. *Rubber Chemistry and Technology* 1957, 30, 531-543.
4. Schindel-Bidinelli, E. H. *Pratique du collage industriel*, Lavoisier, 1992.
5. Kinloch, A. J. *Adhesion and Adhesives, Science and Technology*, Chapman & Hall, 1986.
6. Arcan, M.; Weissberg, V. *American Society for Testing and Materials, Technical Report STP 981*, 1988.
7. Cognard, J. Y.; Davies, P.; Gineste, B.; Sohier, L. *13th French National Conference on Composites*, Strasbourg, Mar 12-14 2003, pp 359-368.
8. Joannès, S.; Thèse, Ecole des Mines de Paris, 2007.
9. Adams, R. D.; Peppiatt, N. A. *Journal of Adhesion* 1977, 9, 1-18.
10. Mario, O.; Thèse, Ecole des Mines de Paris, 2007.
11. Adams, R. D.; Coppendale, J.; Peppiatt, N. A. *Journal of Strain Analysis for Engineering Design* 1978, 13, 1-10.
12. Popineau, S.; Thèse, Ecole des Mines de Paris, 2005.
13. Haliouli, M.; Thèse, Université de Reims, 1990.
14. Cognard, J. *Science et technologie du collage*, Presses Technologiques et Universitaires Romandes, 2004.
15. Adams, R. D.; Harris, J. A. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 1987, 7, 69-80.
16. Volkersen, O. *Construction métallique* 1938.
17. da Silva, L. F. M.; das Neves, P. J. C.; Adams, R. D.; Spelt, J. K. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2009, 29, 319-330.
18. Demarkles, L. R.; *Nasa Contractor Report TN 3413*
19. Goland, M.; Reissner, E. *Journal of Applied Mechanics* 1944, 66, A17-A27.
20. Hart-Smith, L. J.; 112236, N. C. R., Ed.; *Douglas Aircraft Company*, 1973.
21. Harris, J. A.; Adams, R. D. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 1984, 4, 65-78.
22. Adams, R. D. In *Mechanical behaviour of adhesive joints : Analysis, testing and design*; Pluralis, Ed., 1997, p 16.
23. Allman, D. J. *Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics* 1977, 30, 415-436.
24. Renton, W. J.; Vinson, J. R. *Journal of Adhesion* 1975, 7, 175-193.

25. Tsai, M. Y.; Oplinger, D. W.; Morton, J. International Journal of Solids and Structures 1998, 35, 1163-1185.
26. Delale, F.; Erdogan, F.; Aydinoglu, M. N. Journal of Composite Materials 1981, 15, 249-271.
27. Adams, R. D.; Peppiatt, N. A. Journal of Strain Analysis 1973, 8, 134-139.
28. Adams, R. D.; Peppiatt, N. A. Journal of Strain Analysis 1974, 9, 185-196.
29. Penado, F. E.; Dropek, R. K. Numerical design and analysis, Vol.3: Adhesive and sealants, 1990.
30. Aizzavadeh, S.; Bichara, M.; Ghazal, A.; Verchery, G. Adhesively bonded joints : Testing, analysis and design, WS Johnson, ASTM STP 981, 1999.
31. Tsai, M. Y.; Morton, J. Journal of Strain Analysis for Engineering Design 1994, 29, 137-145.
32. Adams, R. D.; Davies, R. Journal of Adhesion 1996, 59, 171-182.
33. Pandey, P. C.; Shankaragouda, H.; Singh, A. K. Computers & Structures 1999, 70, 387-413.
34. Zgoul, M.; Crocombe, A. D. International Journal of Adhesion and Adhesives 2004, 24, 355-366.
35. Sheppard, A.; Kelly, D.; Tong, L. Y. International Journal of Adhesion and Adhesives 1998, 18, 385-400.
36. Andruet, R. H.; Dillard, D. A.; Holzer, S. M. International Journal of Adhesion and Adhesives 2001, 21, 17-34.
37. Mostovoy, S.; Ripling, E. J. Journal of Applied Polymer Science 1966, 10, 1351-&.
38. Kendall, K. Journal of Physics D-Applied Physics 1971, 4, 1186.
39. Chai, H. International Journal of Fracture 1988, 37, 137-159.
40. Bruneaux, M. A.; Thèse, École Nationale des Ponts et Chaussées, 2004.
41. Blackman, B. R. K.; Hadavinia, H.; Kinloch, A. J.; Williams, J. G. International Journal of Fracture 2003, 119, 25-46.
42. Valoroso, N.; Champaney, L. Engineering Fracture Mechanics 2006, 73, 2774-2801.
43. Feraren, P.; Jensen, H. M. Engineering Fracture Mechanics 2004, 71, 2125-2142.
44. Belytschko, T.; Gracie, R. International Journal of Plasticity 2007, 23, 1721-1738.
45. Gontcharova-Benard, E.; Thèse, Université de Poitiers, 1997.
46. Weitsman, Y. Journal of Composite Materials 1977, 11, 378-394.
47. Liljedahl, C. D. M.; Crocombe, A. D.; Wahab, M. A.; Ashcroft, I. A. International Journal of Adhesion and Adhesives 2007, 27, 505-518.
48. Crocombe, A. D.; Hua, Y. X.; Loh, W. K.; Wahab, M. A.; Ashcroft, I. A. International Journal of Adhesion and Adhesives 2006, 26, 325-336.
49. Calvez, P.; Thèse, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, 2009.

## 7. Liste des figures de la partie II

Figure 1 - L'adhérence est le résultat de plusieurs phénomènes d'adhésion<sup>4</sup>

Figure 2 - Modèle d'Young de l'interface solide/liquide. Phénomène de mouillabilité.  $\gamma_{sv}$  : énergie de surface du solide en présence de vapeur liquide;  $\gamma_{lv}$  : tension superficielle du liquide;  $\gamma_{sl/v}$  : énergie interfaciale;  $\theta_{sl/v}$  : angle de contact du liquide sur le solide<sup>5</sup>

Figure 3 - Mode de sollicitation d'un joint collé

Figure 4 - Modes de rupture d'un assemblage collé (cohésive dans la colle, cohésif dans le substrat, interfaciale, mixte)

Figure 5 - Moment de flexion crée par le désalignement des substrats dans l'essai de T/C (  $M=Ft/2$  et  $t=e_j+(e_{s1}+e_{s2})/2$  ) et effet de clivage

- Figure 6 - Principe de l'essai Arcan et les différents points de fixation permettant de faire varier l'axe de sollicitation<sup>7</sup>
- Figure 7 - Essai de torsion sur un assemblage cylindre/plaque<sup>12</sup>
- Figure 8 - Influence de la longueur de recouvrement d'un SLJ sur la force à rupture et la contrainte de cisaillement à rupture en T/C (figures issues de<sup>13</sup>)
- Figure 9 - Influence de l'épaisseur du joint de colle sur la contrainte de cisaillement à rupture d'un joint sollicité en T/C (figure issue de<sup>13</sup>)
- Figure 10 - Influence de l'épaisseur des substrats sur la force à rupture d'un joint collé sollicité en T/C (figure issue de<sup>13</sup>)
- Figure 11 - Géométrie du joint simple recouvrement (L : longueur de recouvrement,  $e_{si}$  : épaisseur du substrat i,  $e_c$  : épaisseur du joint de colle,  $E_i$  et  $\nu_i$  : module d'Young et coefficient de Poisson du substrat i, E et  $\nu$  : module d'Young et coefficient de Poisson de la colle, P : effort de traction aux extrémités)
- Figure 12 - Répartition des contraintes de cisaillement dans la colle obtenue par Da Silva et al. à l'aide du modèle de Volkersen<sup>17</sup> pour un assemblage aluminium/époxy/aluminium symétrique
- Figure 13 - Allure des contraintes de pelage et de cisaillement obtenue avec le modèle de Goland et Reissner<sup>17</sup>
- Figure 14 - Comparaison entre les facteurs de moment fléchissant analytiques proposés par Goland et Reissner, par Hart-Smith et les résultats numériques de Harris et al.<sup>21</sup>
- Figure 15 - Comportement élastique parfaitement plastique utilisé par Hart-Smith et identification de la zone plastifiée dans le joint collé<sup>20</sup>
- Figure 16 - Distribution des contraintes de cisaillement avec ou sans prise en compte de l'effet de bords libres<sup>17</sup>
- Figure 17 - Déformation d'un joint simple recouvrement sous l'effet des contraintes dans sa largeur<sup>27</sup>
- Figure 18 - Etat de contraintes de cisaillement (shear) et de pelage (transverse normal) dans la couche d'adhésif d'un SLJ. Confrontation entre les résultats d'études analytiques et EF<sup>28</sup>
- Figure 19 - Etat de contraintes de pelage et de cisaillement dans un SLJ pour différentes positions dans l'épaisseur du joint<sup>29</sup>
- Figure 20 - Etat de contrainte de cisaillement et de pelage 3D pour une sollicitation de traction<sup>31</sup>
- Figure 21 - Principe de l'essai DCB<sup>14</sup>
- Figure 22 - Principe de l'essai du coin<sup>14</sup>
- Figure 23 - Schéma et exemple pratique d'un essai de pelage à 45° entre un substrat flexible et une tôle métallique.
- Figure 24 - Principe de l'essai de flexion 3 points sur un assemblage collé<sup>14</sup>
- Figure 25 - Loi de traction/séparation simple ( $\delta$  le déplacement des nœuds)
- Figure 26 - Effet de la valeur de  $\sigma_{max}$  sur la courbe simulée par EF de traction/séparation pour un essai sur TDCB<sup>41</sup>
- Figure 27 - Modélisation du défaut par Feraren et al<sup>43</sup>



## CHAPITRE III

### Comportement mécanique et vieillissement des adhésifs structuraux



### **III. Comportement mécanique et vieillissement des adhésifs structuraux .**

.....	<b>52</b>
1. Généralités à propos des adhésifs structuraux base époxy .....	52
<b>1.1. Formation du réseau époxy .....</b>	<b>52</b>
1.1.1. Polyaddition .....	53
1.1.2. Cas particulier : DGEBA/DDA.....	54
1.1.3. Additifs.....	55
<b>1.2. Transition vitreuse .....</b>	<b>56</b>
<b>1.3. Propriétés mécaniques spécifiques .....</b>	<b>57</b>
1.3.1. Phénomènes visqueux .....	57
1.3.2. Plasticité .....	58
1.3.3. Critère de rupture .....	62
1.3.4. Cavitation .....	63
<b>1.4. Vieillessement physique.....</b>	<b>64</b>
<b>1.5. Notion de couplage multiphysique.....</b>	<b>68</b>
2. Comportement d'un adhésif en présence d'eau .....	72
<b>2.1. A propos de la diffusion de l'eau.....</b>	<b>72</b>
2.1.1. Solubilité .....	72
2.1.2. Loi de diffusion .....	72
2.1.3. Physique de la diffusion .....	74
<b>2.2. Modification du comportement des polymères en présence d'eau .....</b>	<b>76</b>
2.2.1. Plastification.....	76
2.2.2. Perte de propriétés mécaniques .....	77
2.2.3. Réversibilité .....	78
<b>2.3. Dégradation permanente du polymère par l'eau .....</b>	<b>80</b>
<b>2.4. Bilan de la partie III.....</b>	<b>81</b>
3. Bibliographie de la partie III :.....	83
4. Liste des figures de la partie III : .....	84



### III. Comportement mécanique et vieillissement des adhésifs structuraux

Dans le chapitre précédent, il a été souligné la nécessité de bien appréhender l'effet du vieillissement sur le comportement physico-chimique et mécanique de la colle. Mais avant d'aborder cette étude expérimentale spécifique, on rappelle de manière générale et au travers de plusieurs résultats bibliographiques les principales caractéristiques de colles structurales et les différents phénomènes à prendre en compte dans cette étude.

Dans un premier temps, quelques généralités sur les méthodes de préparations des résines époxy, qui constituent la majorité des adhésifs, et les relations structure/propriétés physico-chimiques et mécaniques sont rappelées. Plusieurs travaux majeurs concernant le vieillissement physique et le couplage multiphysique sont également présentés. Le but de cette partie est d'introduire les notions fondamentales qui régissent les comportements d'un adhésif, notions auxquelles on aura à faire dans l'étude expérimentale du chapitre suivant.

Dans un second temps, l'attention sera portée sur les effets du vieillissement humide, couplés ou non, sur les matériaux polymères en général ou plus spécialement sur les adhésifs structuraux. Les phénomènes physiques conduisant à la diffusion d'un solvant sont discutés, ainsi que l'aspect cinétique avec une présentation non exhaustive des modèles analytiques de diffusion existants. Comme l'effet de l'eau sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques d'un polymère est très complexe à appréhender, la dernière partie a pour but de balayer assez largement les multiples conséquences de la présence d'un diffusant liquide dans une matrice polymérique.

#### 1. *Généralités à propos des adhésifs structuraux base époxy*

##### 1.1. Formation du réseau époxy

Les adhésifs structuraux à base époxy qui entrent dans la catégorie des polymères thermodurcissables sont très couramment utilisés dans l'industrie automobile pour joindre des tôles métalliques. Ils permettent d'obtenir des assemblages très résistants grâce à leurs propriétés mécaniques intrinsèques très élevées, mais aussi grâce à un très bon pouvoir adhérent sur de nombreux substrats. Ce type d'adhésif offre également un faible retrait après cuisson ce qui permet d'éviter l'apparition de contraintes résiduelles thermiques importantes.

Il existe beaucoup d'adhésifs époxy dont le motif de base change, mais pour lesquels la fonctionnalité principale reste identique, il s'agit du cycle époxy ou oxirane. Parmi les plus courants on trouve le diglycidyl éther de biphenol A (DGEBA) avec deux sites époxy ou le N,N,N',N'-tetraglycidyl-4,4'-methylene dianiline (TGMDA) à 4 sites époxy :

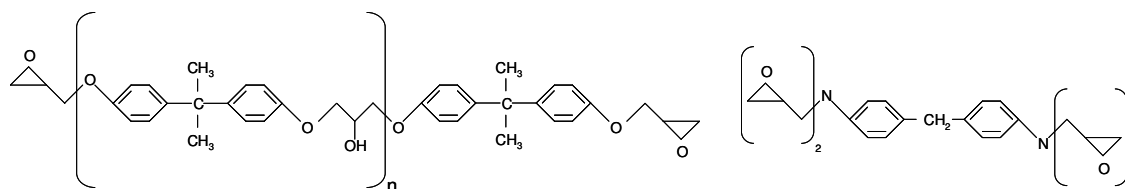


Figure 1 - Molécule de DGEBA et TGMDA avec le cycle époxy en bout de chaîne

La formation du réseau de l'adhésif nécessite une réaction chimique (la réticulation) entre le motif de base et un durcisseur. Dans le cas d'un époxy, la réaction consiste en l'ouverture du cycle oxirane. Elle se répète autant de fois qu'il existe de motifs, formant ainsi un réseau tridimensionnel. La nature des composants utilisés, monomère et durcisseur, est particulièrement importante car c'est d'elle que dépend le type de réaction de réticulation et donc les propriétés mécaniques et physico-chimiques de l'adhésif. Les durcisseurs à base d'amine (-NH<sub>2</sub>) sont très couramment utilisés avec les bases époxy, comme par exemple l'isophorone diamine (IPD) ou la dicyandiamide (DDA). Le nombre de terminaisons NH<sub>2</sub> varie d'un durcisseur à l'autre et plus elles sont nombreuses plus la réaction devient complexe à décrire.

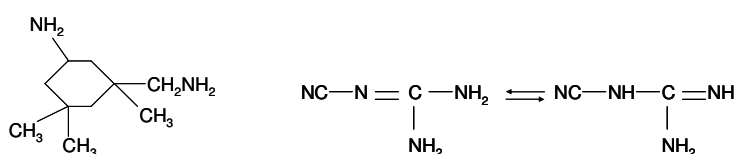


Figure 2 - Molécule de IPD et de DDA (2 formules possibles)

### 1.1.1. Polyaddition

Lorsqu'un prépolymère époxy et un durcisseur amine sont mélangés, plusieurs réactions chimiques peuvent avoir lieu en fonction des conditions environnantes. La polyaddition est la réaction principale et préférentielle car c'est grâce à elle que le réseau tridimensionnel va prendre forme. Elle nécessite souvent un apport d'énergie sous forme de chaleur pour être initiée. Le groupe époxy réagit dans un premier temps avec une amine primaire donnant un alcool secondaire et une amine secondaire. Cette amine peut ensuite réagir avec un autre groupe époxy. Voici le schéma réactionnel simplifié de la polyaddition :

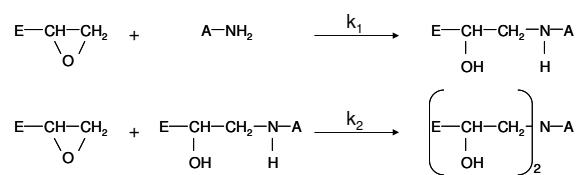


Figure 3 – Polyaddition<sup>1</sup>

Cette réaction « modèle » est souvent parasitée par d'autres réactions secondaires. La plus fréquemment rencontrée est la réaction d'éthérification entre un groupement hydroxyl et un groupement oxirane. Elle apparaît généralement quand il y a un excès d'époxy. Cette réaction va donc modifier le ratio initial entre époxy et amine. Des réactions d'homopolymérisation ou encore de cyclisation des macromolécules peuvent également avoir lieu<sup>1</sup> et sont très difficilement prévisibles. Ces réactions ont tendance à bloquer une partie de la réaction de polyaddition et le réseau obtenu n'est pas idéal. Les propriétés mécaniques résultantes comme le module d'Young sont inférieures aux valeurs prévues. Dans les thermodurcissables, il existe également des liaisons faibles, hydrogène le plus souvent, qui se forment au niveau des macromolécules entre les atomes hydrogène faiblement électro-négatifs et les atomes fortement électro-négatifs comme l'oxygène O ou l'azote N, on verra plus loin que ces liaisons jouent un rôle important dans l'évolution des propriétés de l'adhésif en milieu humide.

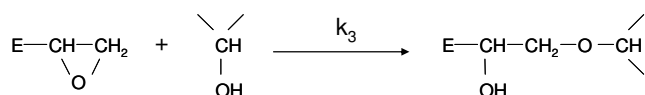


Figure 4 - Réaction d'éthérification<sup>1</sup>

Un adhésif thermodurcissable possède donc une structure tridimensionnelle très compacte faite de longues chaînes macromoléculaires reliées entre elles par des ponts de réticulation et des liaisons secondaires faibles. L'encombrement stérique étant important, il existe entre les macromolécules un certain volume de vide appelé volume libre et noté  $V_L$ . Ce volume est responsable de nombreuses propriétés spécifiques des polymères, car il permet aux molécules de se réorganiser au sein de cet espace pour donner des configurations plus stables (énergie potentielle plus faible).

#### 1.1.2. Cas particulier : DGEBA/DDA

Le couple DGEBA/DDA est très souvent employé comme adhésif car il offre plusieurs propriétés intéressantes comme une bonne résistance à l'hydrolyse et à la corrosion, et de

bonnes propriétés d'adhérence grâce à la présence de plusieurs groupements hydroxyl dans sa chaîne qui vont pouvoir former des liaisons secondaires avec les substrats:

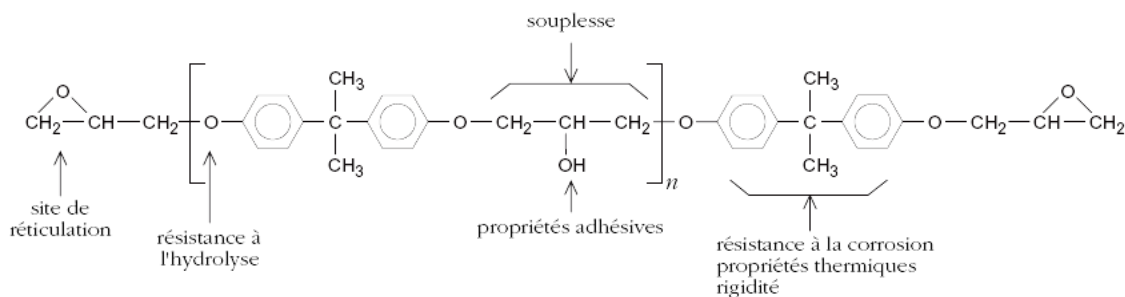


Figure 5 - Relation structure/propriétés de la DGEBA<sup>2</sup>

La DDA est le durcisseur le plus employé dans les adhésifs monocomposants. Il est insoluble dans la DGEBA pour des températures inférieures à 100°C. Pour initier et accélérer la réaction de réticulation, on augmente la température de l'adhésif 150°C au moins, ce qui a pour conséquence de rendre la DDA soluble dans la résine. Le mécanisme réactionnel entre ces deux composés est très complexe du fait de la nature de la DDA et des nombreux additifs souvent ajoutés pour accélérer la réaction par exemple. Dans sa thèse Greiveldinger<sup>3</sup> propose un condensé des réactions possibles de ce couple DGEBA-DDA.

### 1.1.3. Additifs

L'incorporation d'additifs dans les adhésifs commerciaux a pour but de faciliter leur mise en œuvre, diminuer le retrait, améliorer le pouvoir d'adhésion et les propriétés mécaniques, mais aussi d'abaisser le coût de revient.

Parmi ces additifs, on trouve les accélérateurs qui permettent de diminuer la température d'initiation de la réaction de polymérisation, mais modifient souvent le mécanisme de réaction et le réseau obtenu. L'ajout de charges minérales peut être motivé par la diminution du coût de fabrication d'un adhésif, par la diminution du retrait et des contraintes résiduelles. Certaines charges peuvent aussi jouer le rôle de catalyseur de la réaction d'addition, d'autres favorisent un type de rupture donné dans un assemblage collé.

En vue d'améliorer les propriétés mécaniques des assemblages collés pour des sollicitations à très haute vitesse (crash), des agents flexibilisant ont été ajoutés aux adhésifs. Il s'agit souvent de nodules d'élastomères de type polybutadiène qui peuvent ou non participer à la réticulation et former le réseau. L'intérêt de telles charges est, entre autres, de dissiper l'énergie mécanique en pointe de fissure. Des plastifiants sont aussi ajoutés pour diminuer la rigidité de l'adhésif, mais ces derniers, n'étant pas reliés à la structure, ont

tendance à migrer. Il existe donc un risque de perte de propriétés dans le temps (vieillessement physique par migration d'adjuvants)<sup>4</sup>.

## 1.2. Transition vitreuse

Pour simplifier, un polymère possède deux états physiques différents, un état vitreux et un état caoutchoutique. Dans l'état caoutchoutique, les macromolécules ont une forte mobilité moléculaire et peuvent se réorganiser rapidement, suite à une sollicitation, grâce à la quantité de volume libre relativement importante. Dans l'état vitreux c'est le contraire, les molécules ont beaucoup de difficultés à trouver une position d'équilibre à cause d'une mobilité moléculaire faible et d'une petite quantité de volume libre. On dit que l'état est métastable. Le passage d'un état à un autre est appelé transition vitreuse et se caractérise par une température de transition, un changement de module et une augmentation du volume spécifique (Figure 6). Quand la température diminue, cette transition s'apparente à un phénomène de remise en ordre partiel à courte distance et s'accompagne d'une diminution de volume spécifique et d'une augmentation du module d'Young. Les macromolécules s'arrangent un peu mieux entre elles et le volume libre diminue. Cette transition vitreuse est fortement dépendante des conditions environnantes du matériau.

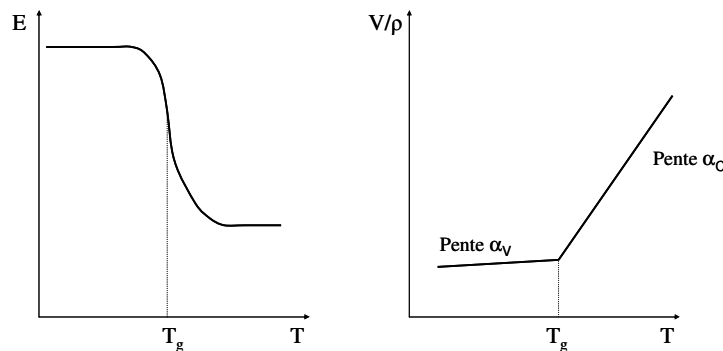


Figure 6 - Variation du module d'Young et du volume spécifique lors de la transition vitreuse

La quantité de volume libre à une température T peut être déduite de l'équation suivante :

$$V_L(T) = V_L(T_g) + \alpha_{VL}(T - T_g) \quad (\text{III.1})$$

où  $\alpha_{VL}$  est la différence entre les coefficients de dilatation thermiques de l'état caoutchoutique et de l'état vitreux (Figure 6). Le volume libre étant quasiment constant à l'état vitreux, cette équation n'est applicable que lorsque  $T > T_g$ , dans le cas contraire, il est considéré que  $V_L(T) = V_L(T_g)$ .

### 1.3. Propriétés mécaniques spécifiques

#### 1.3.1. Phénomènes visqueux

La réponse d'un polymère à une sollicitation est toujours décomposée en une partie instantanée qui peut être élastique et/ou plastique et une partie différée (Figure 7). On parle alors de viscoélastoplasticité. Les matériaux dits viscoélastiques ont, entre autre, la particularité de continuer à évoluer dans le temps même lorsqu'ils ne sont plus sollicités.

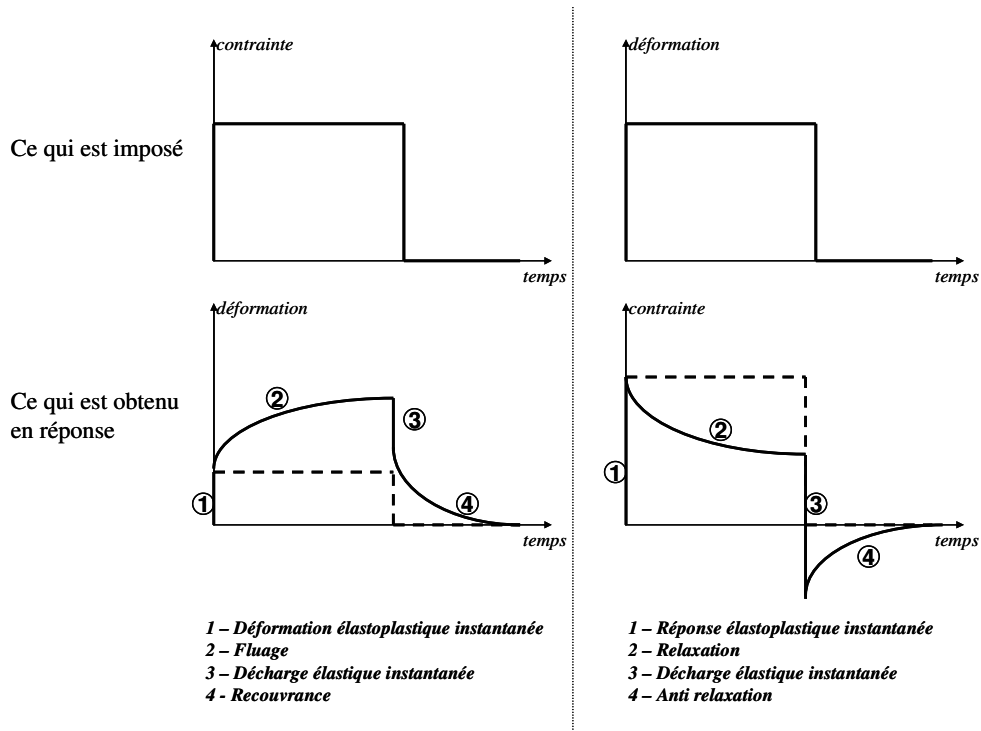
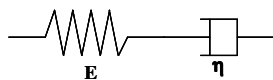


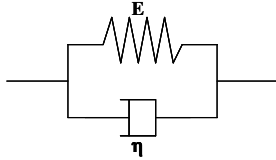
Figure 7 - Notion de viscoélasticité (en pointillés la réponse élastique à la sollicitation, en trait plein la réponse viscoélastique)

Plusieurs modèles rhéologiques sont employés pour décrire cette propriété, ils sont basés sur la mise en série ou en parallèle d'éléments « ressorts » et/ou « amortisseurs ». Le plus connu le modèle de Maxwell permet de calculer la force nécessaire pour maintenir une déformation imposée en tenant compte du phénomène de relaxation :



$$\dot{\epsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (\text{III.2})$$

Le modèle de Voigt permet quant à lui de traiter le fluage :



$$\sigma = E\varepsilon + \eta\dot{\varepsilon} \quad (\text{III.3})$$

D'autres modèles combinent de manière plus complexe les éléments de base pour décrire encore plus précisément les comportements des matériaux étudiés. Citons par exemple le modèle de Zener qui combine en parallèle un ressort et un ensemble de Maxwell ce qui permet de décrire les phénomènes de viscoélasticité, et le modèle de Bingham généralisé qui décrit en plus les phénomènes de plasticité.

### 1.3.2. Plasticité

Le phénomène de plasticité se caractérise par l'apparition de déformations permanentes lorsque le niveau de sollicitation dépasse un certain seuil. Dans le cas d'une sollicitation uniaxiale, une traction par exemple, on peut définir une limite d'élasticité. En dessous de cette contrainte la déformation reste purement élastique, au-delà apparaît en plus une déformation plastique permanente (Equation III.4). Dans un cas de sollicitation complexe, il existe un seuil de plasticité dans l'espace des contraintes (  $(\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3)$  pour les contraintes principales).

$$\text{Si } \sigma \leq \sigma_y \text{ alors } \varepsilon = \varepsilon_e$$

$$\text{Si } \sigma \geq \sigma_y \text{ alors } \varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_p \quad (\text{III.4})$$

Dans le domaine plastique, plusieurs phénomènes coexistent. L'écoulement plastique, qui s'apparente à l'évolution de  $\varepsilon_p$ , est stable et indépendant du temps. L'écrouissage concerne la modification du seuil de plasticité due à la charge appliquée. Enfin pour des sollicitations extrêmes, l'endommagement se caractérise par l'apparition de ruptures locales qui en coalesçant vont provoquer la ruine du matériau. Ces phénomènes sont décrits par des lois parfois couplées qui permettent de décrire l'évolution du comportement du matériau.

Il existe de nombreux critères de plasticité définissant le passage du domaine élastique au domaine plastique. Il a été constaté que, pour la plupart des matériaux isotropes, tel que les métaux, la pression hydrostatique n'avait pas d'influence sur le seuil. Le critère de Von Mises par exemple indique que la plasticité se produit si l'énergie de distorsion volumique

(proportionnelle à  $J_2$ , un invariant du déviateur des contraintes  $\underline{s}$ ) dépasse un certain niveau.

Ceci se traduit par :

$$J_2 = \frac{1}{2} s_{ij} s_{ij} = \frac{1}{6} ((\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2) \leq k^2 \quad (\text{III.5})$$

où  $k$  a la dimension d'une contrainte. On peut également définir ce critère dans l'espace pression hydrostatique  $p$  – contrainte de von Mises  $q$  :

$$q = \sqrt{\frac{3}{2} s_{ij} s_{ij}} = \sqrt{\frac{1}{2} ((\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2)} \leq k\sqrt{3} \quad (\text{III.6})$$

Ce  $k\sqrt{3}$  est généralement remplacé par  $\sigma_y$  qui est la limite d'élasticité en traction simple. On peut alors tracer la surface du domaine d'élasticité dans le plan ( $p$ - $q$ ) où on note que la pression hydrostatique ne joue bien aucun rôle :

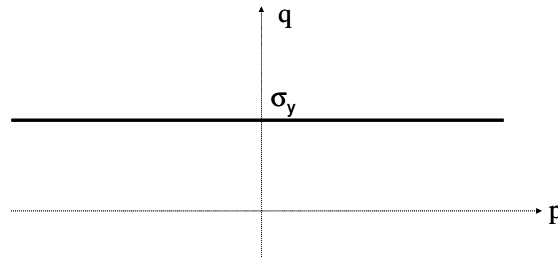


Figure 8 - Représentation graphique du critère de plasticité de Von Mises

Un tel critère implique bien évidemment que la plasticité est isochore puisque la pression hydrostatique (qui gère l'évolution du volume) ne joue aucun rôle. Cette constatation se traduit par l'hypothèse d'incompressibilité plastique c'est-à-dire  $Tr(\underline{\underline{\varepsilon}}_p) = 0$ . Par exemple

pour un essai de traction on sait que :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \begin{bmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & -\nu^* \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & -\nu^* \varepsilon \end{bmatrix}$$

où  $\nu^*$  est le coefficient de contraction (égal au coefficient de Poisson  $\nu$  dans le domaine élastique). Ce tenseur des déformations se décompose alors en une partie élastique et une partie plastique :

$$\begin{bmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & -\nu^* \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & -\nu^* \varepsilon \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_e & 0 & 0 \\ 0 & -\nu \varepsilon_e & 0 \\ 0 & 0 & -\nu \varepsilon_e \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \varepsilon_p & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \varepsilon_p & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} \varepsilon_p \end{bmatrix} \quad (\text{III.7})$$



Ce qui permet d'exprimer le coefficient de contraction dans le domaine plastique sous l'hypothèse d'incompressibilité :

$$\nu^* = \nu \frac{\epsilon_e}{\epsilon} + \frac{1}{2} \frac{\epsilon_p}{\epsilon} \quad (\text{III.8})$$

avec la loi d'élasticité linéaire  $\sigma = E\epsilon_e$ . On constate alors qu'en l'absence de déformations plastiques, le coefficient de contraction est bien égal au coefficient de Poisson. Par contre lorsque la déformation plastique est grande devant la déformation élastique alors le second terme de l'équation devient prépondérant et le coefficient de contraction tend vers 0,5 (incompressibilité).

Certains matériaux tels que les bétons ou certains polymères nécessitent de tenir compte de l'influence de la pression hydrostatique. Pour ces matériaux particuliers, la plasticité s'apparente à du frottement sec entre deux « grains ». Un seuil en cisaillement peut être défini et il dépendra de la contrainte normale. S'il s'agit de compression, le seuil est plus élevé que pour une contrainte normale de traction. Le critère de Drucker-Präger linéaire peut s'appliquer à de telles situations. Un premier paramètre  $d$ , appelé cohésion, correspond à la contrainte seuil en cisaillement pur. Le second paramètre  $\beta$ , angle de cohésion, introduit l'impact de la pression. Le critère s'exprime ainsi dans le plan (p-q) :

$$q = p \tan \beta + d \quad (\text{III.9})$$

La représentation graphique est donc différente de celle du critère de Von Mises :

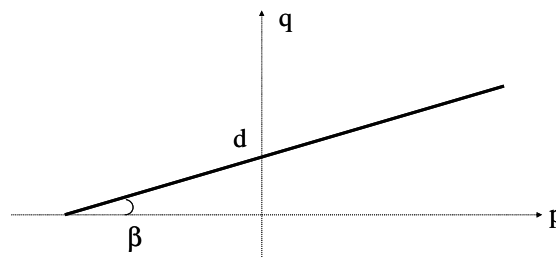


Figure 9 - Représentation graphique du critère de plasticité de Drucker-Präger linéaire

Pour définir un tel critère, il faut placer 2 points au moins dans le plan (p-q) afin de définir la droite séparatrice des domaines. Un essai de traction donne une limite d'élasticité  $\sigma_{yt}$ , et on sait que la pression hydrostatique pour cet essai vaut  $p = -\sigma_t/3$  et la contrainte de Von Mises  $q = \sigma_t$ . On en déduit donc un premier point de coordonnées  $(-\sigma_{yt}/3, \sigma_{yt})$ . Un essai de cisaillement pur donnera, quant à lui, une contrainte de Von Mises non nulle ce qui permet de définir la cohésion  $d$ .

Dans la littérature, on trouve des travaux où sont identifiés les paramètres d'une loi de Drucker-Präger. Chataigner<sup>5</sup> réalise ainsi trois essais (traction simple, compression simple, essai Brésilien) dont les points représentatifs dans le plan (p-q) permettent de définir le critère linéaire de plasticité ou de rupture selon le type d'adhésif. Dean et al.<sup>6</sup> constatent que pour l'adhésif étudié une loi linéaire ne convient pas. Un critère de plasticité de type polynomial répond mieux aux attentes. Il est de la forme :

$$aq^2 = p + p_1 \quad (\text{III.10})$$

Dès que l'état de contrainte permet de se positionner sur la surface délimitant le domaine élastique, l'écoulement plastique débute. Des lois spécifiques permettent de calculer  $d\varepsilon_p$  ainsi que l'évolution du seuil lors de l'écrouissage. Classiquement deux types d'écrouissage sont étudiés, isotrope et cinématique linéaire. Dans le premier cas, l'écoulement plastique engendre un agrandissement homothétique du domaine élastique. Autrement dit, on décale le seuil sans décaler son centre dans l'espace ( $\sigma$ - $\tau$ ) :

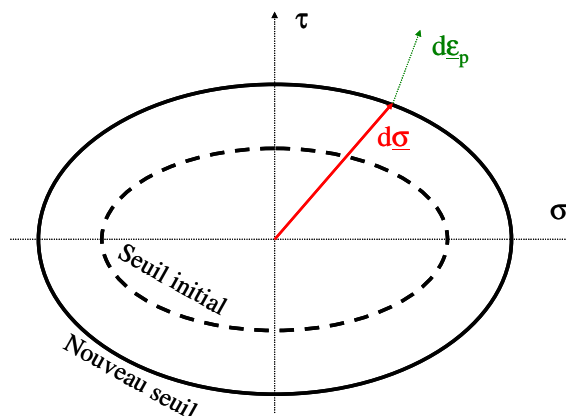
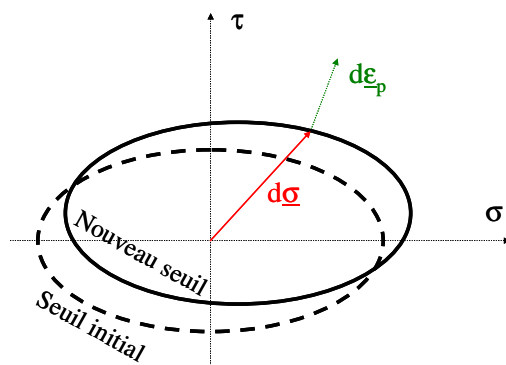


Figure 10 - Schématisation de l'effet de l'écrouissage isotrope provoqué par un effort de traction-cisaillement

On calcule l'évolution du domaine grâce à un opérateur  $f$  reliant l'état de contrainte à la taille  $R$  du domaine. Si on observe un changement de l'état de contrainte  $\underline{\underline{\sigma}} + d\underline{\underline{\sigma}}$  le domaine s'agrandit  $R + dR = f(\underline{\underline{\sigma}} + d\underline{\underline{\sigma}})$ . L'écoulement plastique  $d\varepsilon_p$  s'effectue normalement à la surface du seuil et sa valeur dépend de l'intensité de l'écrouissage :

$$d\underline{\underline{\varepsilon}}_p = \lambda \left( \frac{\partial f}{\partial \underline{\underline{\sigma}}} \right) \quad (\text{III.11})$$

L'écrouissage cinématique linéaire quant à lui ne modifie pas la « forme » du domaine mais le décale :



**Figure 11 - Schématisation de l'effet de l'érouissage cinématique linéaire provoqué par un effort de traction-cisaillement**

Dans cette configuration, la loi d'érouissage définit le trajet du centre du domaine ( $X_{ij}$ ) dans le plan ( $(\sigma-\tau)$ ) au travers d'un opérateur  $C$  :  $dX_{ij} = Cd\varepsilon_{ij}^p$ . L'écoulement plastique s'effectue toujours normalement à la surface du domaine et dépend de  $\lambda$ .

Physiquement une déformation plastique se traduit dans la phase cristalline d'un polymère par des dislocations (mouvements relatifs de macromolécules voisines) et dans la phase amorphe par des rotations importantes de liaisons. Pour des sollicitations très importantes (>10%), des liaisons secondaires peuvent être rompues. Mais par rapprochement d'autres liaisons peuvent se former ainsi que de nouvelles cristallites provoquant ainsi un renforcement de la structure, on parle d'érouissage par analogie avec le comportement des métaux. Cette consolidation est anisotrope, c'est-à-dire qu'elle dépend de la direction de sollicitation.

### 1.3.3. Critère de rupture

Dans la littérature, on trouve un grand nombre de critères de rupture adaptables aux matériaux polymères. Les notions de critère de rupture et de critère de plasticité sont proches, aussi de nombreux critères peuvent être employés pour juger de l'un ou l'autre des événements. Il suffit pour cela de bien choisir le niveau du critère. Afin de rester cohérent, seuls ceux qui sont couramment employés pour l'étude des assemblages collés seront présentés.

Il existe, de façon simple, deux types de critères qui sont basés soit sur l'état de contraintes de la couche de colle, soit sur l'état de déformation de cette dernière. Un critère de rupture peut simplement être défini par un niveau de contrainte qu'il ne faut pas dépasser. On sait que dans un assemblage collé, le pelage est à éviter, aussi on peut très simplement définir

le critère comme un niveau de contrainte de pelage en bout de recouvrement à ne pas dépasser. Le critère de Von Mises, qui tient compte du cisaillement, consiste à définir une contrainte équivalente (voir Equation III.6) maximum et si à un endroit donné la contrainte locale dépasse cette valeur, on considère qu'il y a rupture. D'autres critères s'attachent à proposer des descriptions plus réalistes des phénomènes physiques rencontrés dans les nouveaux types d'adhésifs. On sait par exemple que pour les époxy, la déformation volumique est très importante dès qu'on sollicite le matériau ce qui implique un effet de la pression hydrostatique non négligeable. Ainsi les ruptures en traction et en compression n'interviennent pas au même moment.

Raghava<sup>7</sup> propose un critère qui se rapproche fortement de celui de Von Mises mais qui tient compte des effets cités plus haut :

$$(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2 + 2(|\sigma_c| - \sigma_t)(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) = 2|\sigma_c|\sigma_t \quad (\text{III.12})$$

avec  $\sigma_i$  les contraintes principales,  $\sigma_c$  la contrainte à rupture en compression et  $\sigma_t$  la contrainte à rupture en traction.

Gali<sup>8</sup> propose de choisir une contrainte équivalente différente de celle de Von Mises afin d'intégrer par exemple l'impact de la pression hydrostatique :

$$\sigma_{GALI} = C_s \sqrt{J_2} + C_v J_1 \quad (\text{III.13})$$

avec  $C_s = \frac{\sqrt{3}(1+\lambda)}{2\lambda}$  et  $C_v = \frac{(\lambda-1)}{2\lambda}$ .  $J_1$  est le premier invariant du tenseur des contraintes c'est-à-dire la trace du tenseur qui fait intervenir la pression hydrostatique,  $J_2$  est le second invariant du déviateur des contraintes.  $\lambda$  est le rapport entre le seuil élastique en traction et le seuil élastique en compression.

On constate que certains adhésifs structuraux ont la capacité de se déformer plastiquement de manière importante et les critères en contraintes ne permettent plus de prédire correctement la rupture. Il devient alors judicieux d'utiliser des critères en déformations comme Hart-Smith<sup>9</sup> par exemple, qui considère l'adhésif de son étude comme élastique parfaitement plastique pour lequel la rupture intervient quand la déformation plastique atteint un certain seuil (voir Figure II.15).

#### 1.3.4. Cavitation

Les adhésifs dits « crash » ont la particularité d'être renforcés par des nodules d'élastomères de taille microscopique voire nanométrique. Plusieurs auteurs ont mis en évidence que ces particules avaient tendance à caviter lorsqu'elles étaient soumises à des états

de contraintes fortement triaxiaux<sup>10,11</sup>. De plus, il semble que la taille des particules et leur déformation volumique soient un paramètre important dans l'apparition de ce phénomène de cavitation<sup>12,13</sup>.

Bucknall et al.<sup>14</sup> proposent un modèle basé sur l'énergie restituée par la particule et la matrice qui l'englobent. Le développement de cette étude permet de définir une déformation volumique critique pour laquelle il y a cavitation, le tout dépendant de la taille des particules. Dean et al<sup>6</sup> se basent sur ces travaux pour proposer un critère de plasticité qui prend en compte l'effet de cavitation. Ils arrivent ainsi à prédire le comportement en traction et en compression d'un adhésif renforcé ainsi que la variation du coefficient de contraction pour des déformations plastiques.

#### 1.4. Vieillessement physique

Kovacs a contribué de manière significative à la compréhension du phénomène de transition vitreuse en le mettant en évidence par sauts de température successifs<sup>15</sup>. Des échantillons de PVAc sont amenés dans leur domaine caoutchoutique et subissent une brusque diminution de la température. Leur volume est mesuré 1 minute après ce refroidissement ce qui permet de tracer la courbe en Figure 12. Les sauts vers des températures supérieures à  $T_g$  font état d'un retour à l'équilibre dans un temps inférieur à la minute. Lorsque les sauts dépassent  $T_g$  (température de transition vitreuse), le polymère atteint un état de pseudo équilibre mais le volume continue à diminuer. Cette relaxation structurale correspond à la lente réorganisation des macromolécules dans l'état vitreux. On constate aussi que lors du passage de la  $T_g$  le coefficient de dilatation thermique change brusquement. Certains auteurs ont attribué ce phénomène à la création du volume libre<sup>15</sup>. Ce volume libre est présent à l'état vitreux mais n'évolue quasiment pas, il est à peu près le même quel que soit l'amorphe : 2,3 %.

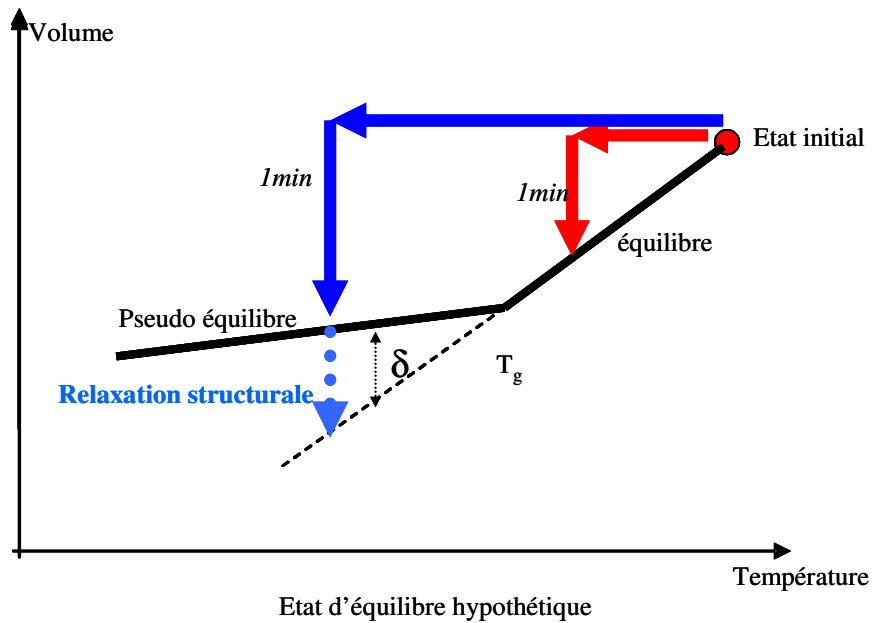


Figure 12 - Evolution du volume en fonction de la température pour les polymères amorphes (Courbe basée sur les travaux de Kovacs<sup>15</sup>).

Kovacs trace ensuite l'évolution de l'écart à l'équilibre  $\delta$  pendant la période de relaxation (Figure 13). On constate que plus le saut est grand, plus l'écart à l'équilibre initial est grand et plus le retour vers un état stable est long.

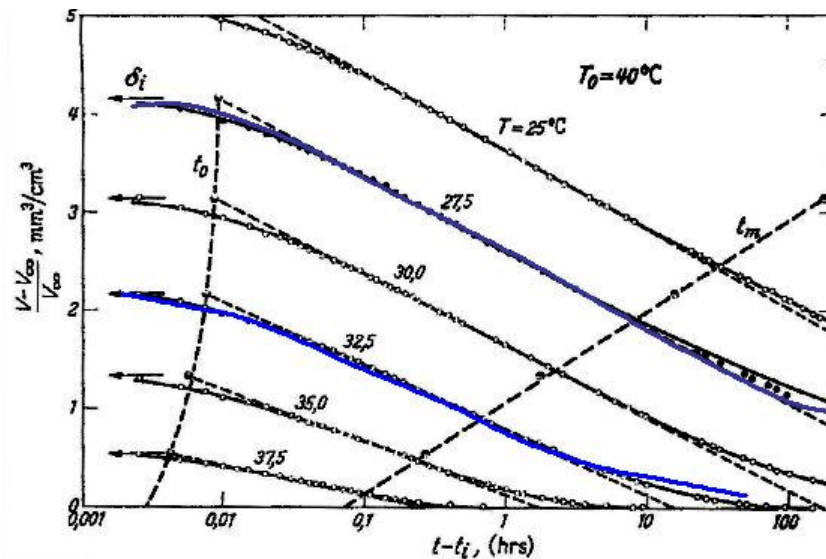


Figure 13 - Evolution de l'écart à l'équilibre  $\delta$  pour la relaxation structurale suite à un saut de température pour échantillon de PVA<sup>15</sup>.

On peut montrer que chacune de ces courbes de retour à l'équilibre est décomposable en une somme de fonctions à un temps de relaxation :

$$\delta(t) = \sum_i \gamma_i \left[ 1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_i}\right) \right] \quad (\text{III.14})$$

Où  $\gamma_i$  est l'intensité de relaxation et  $\tau_i$  le temps de relaxation. On définit un spectre de temps de relaxation associé à chaque courbe (Figure 14). Dans un tel spectre les faibles  $\tau_i$  correspondent à la réorganisation d'un ou deux chaînons dans une macromolécule et leur contribution  $\gamma_i$  à la relaxation est faible. Au contraire les grands  $\tau_i$  qui correspondent à un réarrangement d'une dizaine de chaînons ont une contribution  $\gamma_i$  importante à la relaxation.

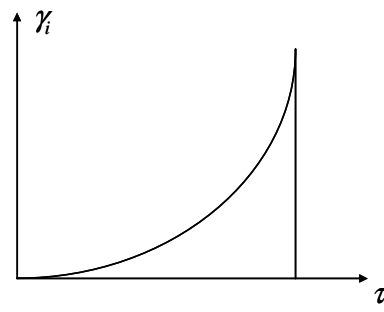


Figure 14 - Spectre des temps de relaxation.

Zheng et al<sup>16</sup> montrent l'existence d'un phénomène de relaxation structurale lors de la diffusion de l'eau dans un époxy analogue à ce qu'a montré Kovacs dans le cas de la température. Pour cela, les auteurs réalisent des sauts d'humidité et mesurent la variation de volume (Figure 15). En dessous du taux d'humidité noté  $RH_g$ , le matériau n'atteint qu'un pseudo équilibre et continue d'évoluer vers un état hypothétique d'équilibre.

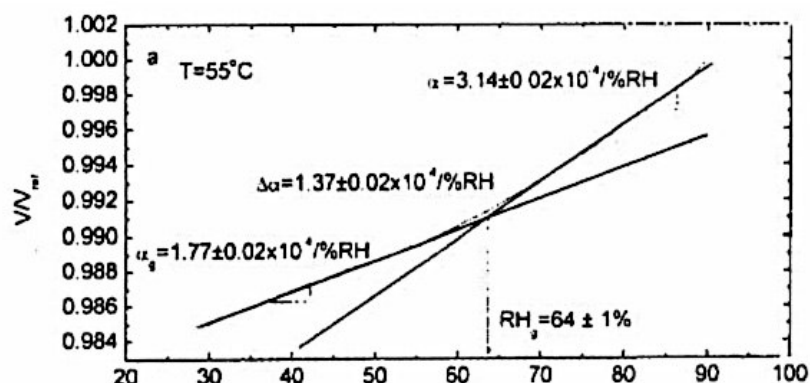


Figure 15 - Evolution du volume d'un échantillon d'époxy en fonction du taux d'humidité relative à une température donnée<sup>16</sup>.

Zheng et al tracent l'évolution de l'écart à l'équilibre dans le temps en fonction de la grandeur des sauts effectués pour en déduire le spectre des temps de relaxation en humidité (Figure 16). Les temps de relaxation en humidité sont plus importants d'une décade environ que ceux observés en température. On note encore que les deux spectres ont la même forme et

qu'il existe une constante  $a$  qui permet de passer indifféremment de l'un à l'autre par translation selon l'axe des abscisses. Il s'agit en réalité d'une fonction de décalage. Cette notion générale confirme l'analogie qu'il existe entre l'effet de l'eau et celui de la température sur la relaxation structurale.

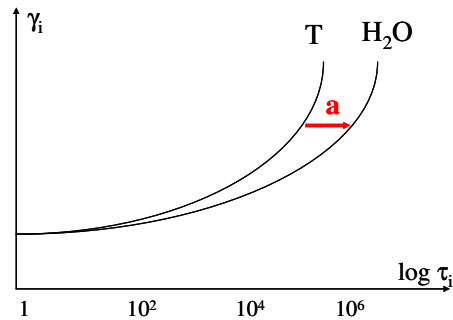


Figure 16 - Spectre de temps de relaxation pour un saut en humidité

Knauss<sup>17</sup> a également travaillé sur les temps de relaxation et les fonctions de décalage, et a montré que pour n'importe quel type de vieillissement (température, humidité,...) il existait une courbe maîtresse et une fonction de décalage dépendante des conditions de vieillissement (Figure 17).

$$\log a(T, C) = \frac{-b}{f_0} \frac{A\alpha_T(T - T_0) + C\gamma_C(C - C_0)}{f_0 + A\alpha_T(T - T_0) + C\gamma_C(C - C_0)} \quad (\text{III.15})$$

où  $b$  est une constante,  $A$  et  $C$  sont des constantes matériaux.

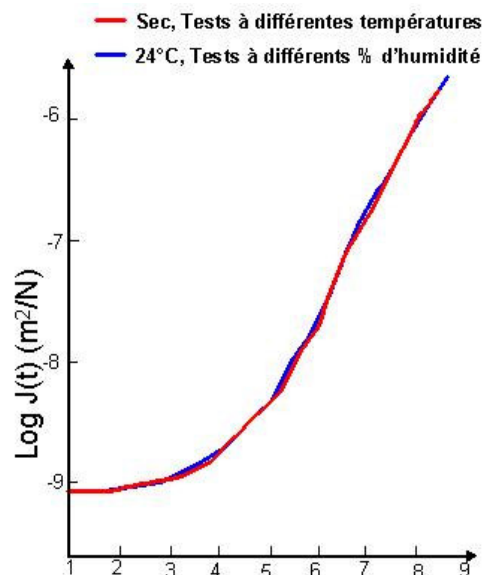


Figure 17 - Courbe maîtresse de fluage pour des vieillissements thermique ou hydrique (courbe issue de<sup>17</sup>).

La notion de transition vitreuse est fondamentale pour l'étude du vieillissement des polymères. Les adhésifs structuraux couramment employés dans le domaine automobile ont



des  $T_g$  aux alentours de  $100^\circ\text{C}$ . Les conditions de travail extrêmes des structures s'approchent de ces niveaux de température. Il est important d'appréhender correctement cet aspect du vieillissement physique pour étudier la résistance dans le temps d'un assemblage collé. Ceci est d'autant plus complexe que la transition dépend fortement du mode de vieillissement. En effet, on sait que l'eau qui diffuse dans l'adhésif aura tendance à provoquer une diminution de la  $T_g$  et que la pression peut également jouer un rôle.

### 1.5. Notion de couplage multiphysique

Même si l'effet pris à part de chaque type de sollicitations sur un adhésif est connu, leur effet conjugué est généralement différent de leur simple addition. C'est ce qu'on appelle le couplage multiphysique. Dans ce manuscrit, c'est le décalage de la  $T_g$  par des sollicitations couplées qui est abordé.

La diffusion de l'eau dans un polymère a tendance à provoquer un gonflement de la structure. La molécule d'eau occupe un certain volume et en diffusant dans le réseau macromoléculaire elle peut casser des liaisons hydrogènes permettant aux macromolécules de se « relâcher » d'où le gonflement. Ce phénomène dépend fortement de la température (Figure 18).

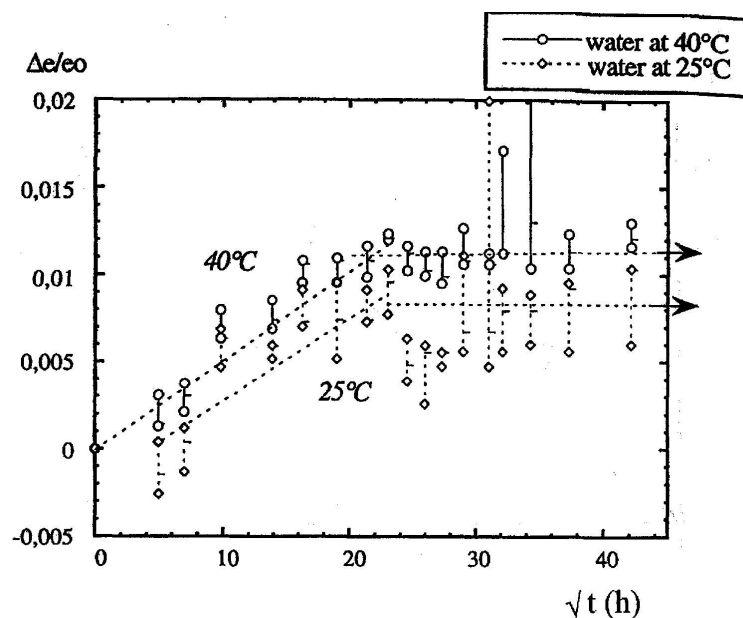


Figure 18 - Evolution de l'épaisseur d'échantillon immergés dans l'eau à 25 et  $40^\circ\text{C}$ <sup>18</sup>.

Une autre conséquence de la présence de l'eau entre les macromolécules et dans les volumes vides (volume libre, défauts, fissure,...) est l'augmentation de la mobilité

moléculaire. Cette plastification du réseau est responsable de la diminution de la température de transition vitreuse comme il est mis en évidence sur la Figure 19.

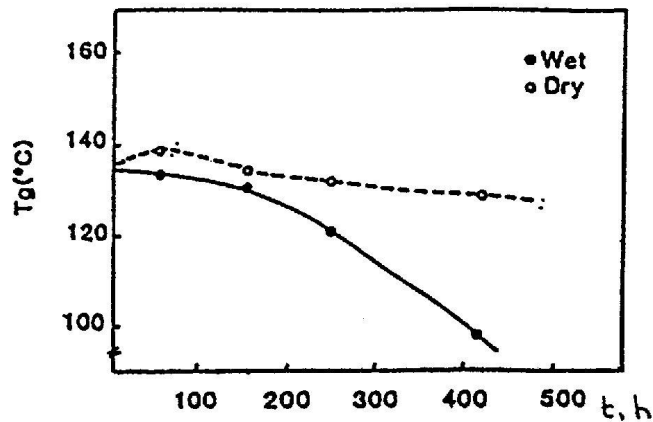


Figure 19 - Evolution de la température de transition vitreuse dans le temps pour un époxy réticulé (wet : trait plein, dry : pointillés)<sup>19</sup>.

Ces deux effets de la diffusion de l'eau dans un polymère permettent d'extrapoler la courbe de la Figure 20 de celle de Kovacs. La courbe de droite correspond aux conditions d'essais de Kovacs, celle de gauche à un matériau saturé d'eau. Le coefficient de dilatation thermique évolue également avec la quantité d'eau absorbée<sup>20</sup>. Ceci est un premier exemple du couplage qui peut exister entre la température et l'eau sur l'évolution de la T<sub>g</sub>. Cette courbe montre qu'il est possible de passer la transition vitreuse en modifiant uniquement la concentration en eau dans l'échantillon de polymère (flèche verte). En effet si la quantité d'eau est suffisante dans le polymère pour faire chuter sa T<sub>g</sub> sous la température de vieillissement alors on passe la transition.

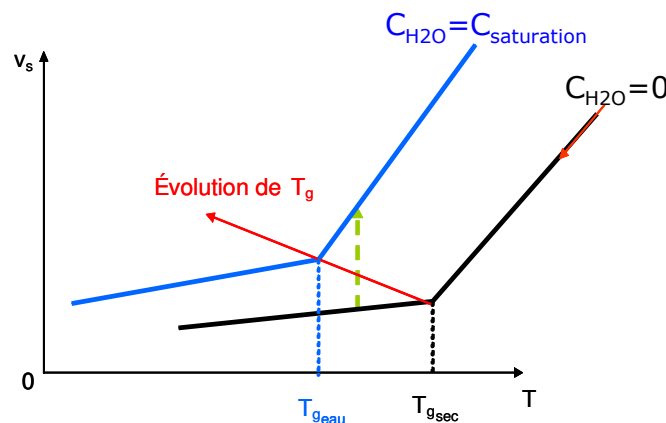


Figure 20 - Evolution du volume spécifique en fonction de la température et selon le degré d'humidité

McKinney s'est intéressé à l'effet de la pression hydrostatique sur l'évolution du volume<sup>21</sup>. Des petits sauts en température (5°C) sont effectués à intervalle de temps réguliers

et à différents niveaux de pression sur un échantillon de PVAc (Figure 21). On constate que la pression joue un rôle significatif sur la température de transition vitreuse. Plus la pression est grande, plus on comprime le matériau bloquant les mouvements des macromolécules et plus la  $T_g$  est grande.

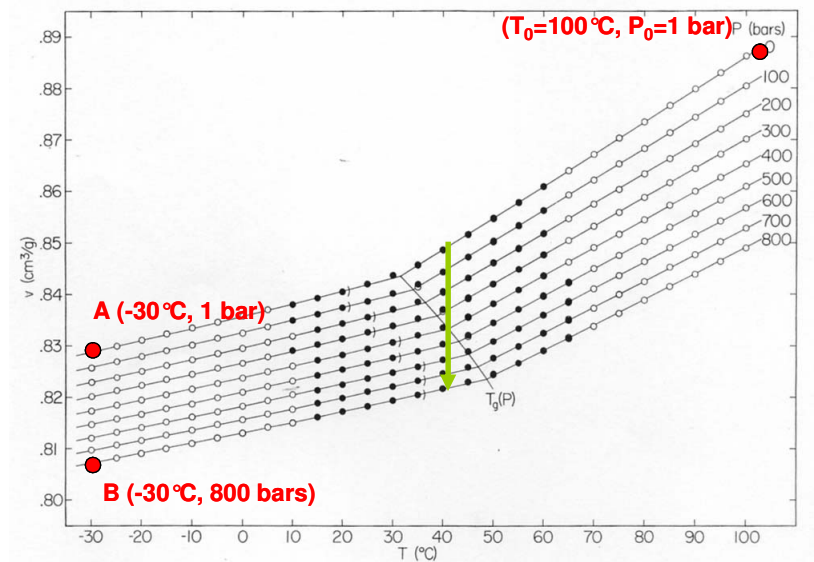


Figure 21 - Evolution du volume spécifique en fonction de la température et selon différents niveaux de pression (courbe issue de <sup>21</sup>).

Pour exemple, Figure 21, la température de transition vitreuse augmente de 20°C pour une pression de 800 bars. Par une simple règle de trois, on en déduit qu'une contrainte de 10 MPa provoquerait une augmentation de  $T_g$  de 2,5°C. McKinney et al. ont également montré que le volume d'un échantillon dépend de son histoire en pression. Par exemple, deux échantillons sont amenés à 100°C sous 1 bar, l'un est refroidi à -30°C sous 1 bar (point A sur la Figure 21), l'autre sous 800 bars (point B sur la Figure 21). Si on diminue la pression de l'échantillon B à 1 bar, on ne retrouve pas le volume de l'échantillon A, même après relaxation complète. Il s'agit d'un effet de couplage.

Santore s'est intéressé à l'effet déviatorique des contraintes sur la relaxation structurale<sup>22</sup>. Pour cela, des échantillons d'époxy ont été sollicités en torsion (maintien pendant un certain temps en déformation, puis retour à la position d'origine) lors d'un essai de relaxation en température où les variations de volume sont suivies (Figure 22). On constate qu'à l'application de l'effort, le volume augmente (1<sup>er</sup> pic) car on a introduit du désordre et on revient rapidement vers le volume d'équilibre pendant le maintien en position, il s'agit d'une relaxation de type mécanique. Au retour en position initiale, le volume réaugmente (2<sup>ème</sup> pic) puis rejoint la courbe « support » de relaxation en température, ce qui signifie que les temps

de relaxation mécanique sont inférieurs aux temps de relaxation en température. Les ordres de grandeurs sont donnés dans l'équation III.16.

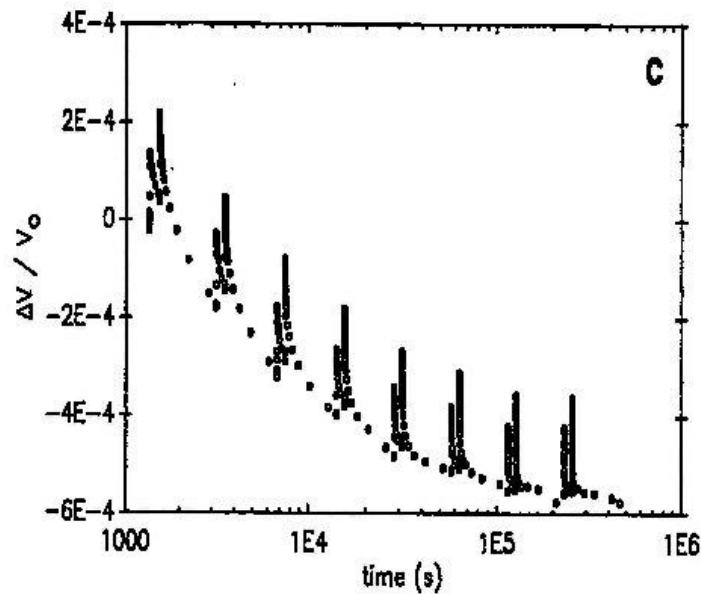


Figure 22 - Suivi des variations de volume lors de sollicitations répétées en torsion<sup>22</sup>.

$$\tau_{\text{mécanique}} (10^2 - 10^3 \text{ s}) < \tau_{\text{température}} (10^4 - 10^5 \text{ s}) < \tau_{\text{humidité}} (10^5 - 10^6 \text{ s}) \quad (\text{III.16})$$

Les trois paramètres, température, pression (contraintes) et eau, agissent finalement sur la même grandeur intrinsèque du matériau : le volume. Plusieurs phénomènes de couplages connus entre ces sollicitations ont été décrits. C'est à partir de ces constatations qu'ont été développés plusieurs modèles thermodynamiques de prédiction du comportement mécanique des polymères comme le modèle KAHR<sup>23</sup> (acronyme pour Kovacs, Aklonis, Hutchinson, Ramos) ou le modèle de Valançon<sup>24</sup> qui s'appuie sur les récentes améliorations de KAHR.

## 2. Comportement d'un adhésif en présence d'eau

### 2.1. A propos de la diffusion de l'eau

#### 2.1.1. Solubilité

La grandeur classiquement choisie pour représenter la capacité du polymère à capter l'eau est la solubilité notée  $s$ . Elle correspond à la concentration d'eau obtenue à l'équilibre après un essai de sorption pour une pression de solvant donnée et représente l'affinité chimique qui existe entre deux espèces. Elle suit une loi de Henry :

$$C = sP \quad (\text{III.17})$$

Où  $C$  est la concentration maximale et  $P$  est la pression de vapeur saturée.

La solubilité suit classiquement une loi d'Arrhénius, elle est donc dépendante de la température<sup>25,26</sup> et d'une énergie d'activation  $H_s$ .

$$s = s_0 \exp\left(\frac{-H_s}{RT}\right) \quad (\text{III.18})$$

Il a également été montré que la quantité d'eau absorbable à l'équilibre pouvait dépendre des contraintes appliquées<sup>27,28</sup> ou plus exactement de la partie hydrostatique des contraintes<sup>29</sup>.

$$s' = s(1 - A\eta p) \quad \text{et} \quad A = \frac{3M_w}{RT\rho_p} \quad (\text{III.19})$$

Où  $s'$  est la solubilité pour la pression hydrostatique  $p$  appliquée.  $s$  est la solubilité initiale,  $\eta$  le coefficient d'expansion en eau,  $M_w$  est la masse molaire de l'eau,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température et  $\rho_p$  la densité massique du polymère sec.

#### 2.1.2. Loi de diffusion

La diffusion d'eau est un phénomène transitoire. Il existe plusieurs façons de modéliser cette absorption. Le choix d'un modèle se fait par comparaison avec l'expérience. Deux modèles sont présentés dans cette partie : la loi de Fick et le modèle de Langmuir.

La loi de Fick est la modélisation la plus couramment employée, car elle reproduit correctement la sorption de nombreux polymères à de faibles niveaux de températures. Elle relie le flux massique  $J_M$  du pénétrant au gradient de concentration :

$$\vec{J}_M = -D \vec{\text{grad}} C \quad (\text{III.20})$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion qui dépend généralement de la température selon une loi d'Arrhénius<sup>30</sup> et parfois de la pression hydrostatique comme il a été montré pour un matériau composite<sup>31</sup>. Dans le cas d'un polymère massif, il semble que seul le niveau de saturation dépend de la contrainte<sup>32</sup>.

L'équation III.20 est combinée à la conservation de la masse pour obtenir l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{III.21})$$

La résolution de cette équation permet de connaître l'évolution spatio-temporelle de la concentration en eau dans un échantillon. Une solution pour le cas simple d'une plaque mince dont l'épaisseur  $e$  est faible devant les autres grandeurs a été proposée par Crank<sup>33</sup>. Voici une représentation graphique de l'évolution de la concentration  $C$  en fonction de la concentration initiale  $C_0$  et de la concentration aux limites  $C_1$  pour une plaque mince :

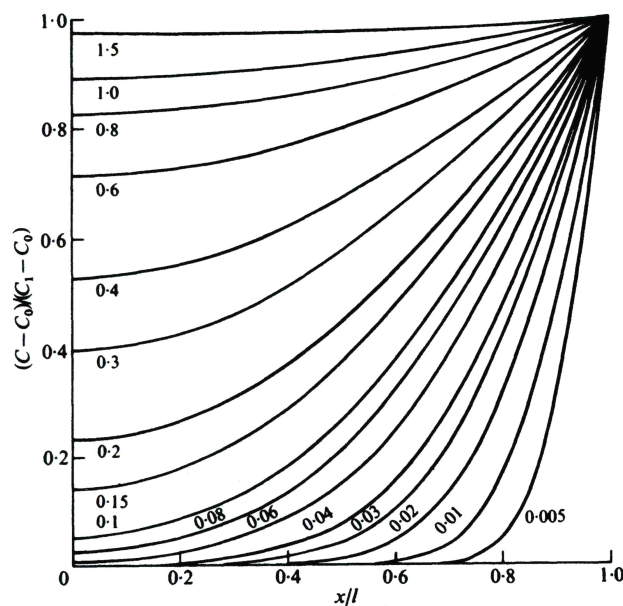


Figure 23 - Distribution de concentration à différents temps de vieillissement dans la demie épaisseur  $l$  d'une plaque mince<sup>33</sup> ( $x$  étant la position dans la demie épaisseur,  $x=0$  étant le cœur et  $x=l$  le bord).

Cependant, certaines études ont montré que le modèle de Fick n'offrait pas une bonne corrélation avec l'expérience. C'est notamment le cas pour certaines résines époxy dans des environnements spécifiques ou pour des plaques très fines<sup>34-36</sup>.

Langmuir a proposé un modèle qui prend en compte le cas où une partie des molécules de solvant diffuse librement dans le volume libre accessible, alors que l'autre partie est retenue

par des interactions fortes avec des sites hydrophiles. Dans un élément de volume à l'instant  $t$ , il y a  $n$  molécules libres de diffusivité  $D$  et  $N$  molécules liées. A l'instant  $t + dt$ , une partie  $\gamma n$  des molécules libres a été piégée et une partie  $\beta N$  des molécules piégées a été libérée<sup>4</sup>. On peut alors écrire :

$$\begin{cases} \frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{\partial N}{\partial t} \\ \frac{\partial N}{\partial t} = \gamma n - \beta N \end{cases} \quad (\text{III.22})$$

Popineau dans sa thèse, a résolu le modèle de Carter et Kibler<sup>37</sup> qui dérive directement du problème de Langmuir pour un cas particulier d'une plaque mince de dimensions  $l \times L \times e$ <sup>38</sup>. Les résultats numériques donnent une bonne prédiction de l'expérience. On observe bien la reprise d'absorption après un début de palier (Figure 24).

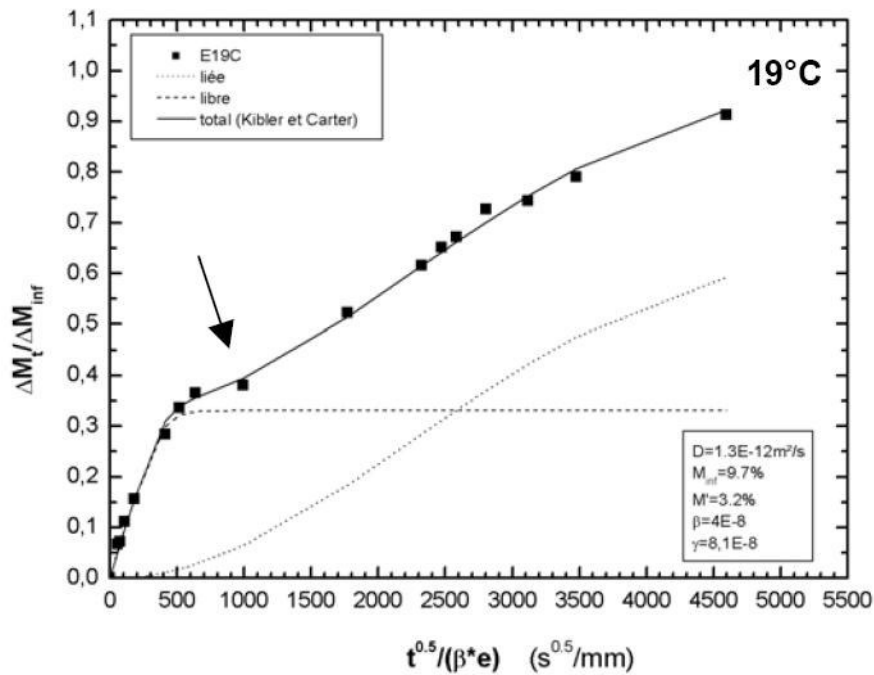


Figure 24 - Comparaison entre le modèle de Carter et Kibler et l'expérience pour un essai de prise en masse lors d'une immersion en eau sur un adhésif époxy à 19°C<sup>38</sup>.

### 2.1.3. Physique de la diffusion

Pour expliquer l'absorption d'eau par un adhésif, il a été supposé que la concentration est gouvernée par le volume libre et la présence éventuelle de défauts<sup>39</sup>. L'eau ayant tendance à former des clusters pour diminuer son énergie potentielle, les molécules se déplacent d'un espace vide vers un autre, constituant un chemin préférentiel de diffusion. Cette théorie a été

réfuté par plusieurs auteurs en raison de l'existence de polymères riches en volume libre et pourtant très peu hydrophiles<sup>30</sup>. Pour d'autres, l'absorption d'eau est plutôt pilotée par l'attraction de ces molécules polaires par les groupements hydrophiles de l'adhésif tels que –OH et –NH pour former des liaisons hydrogène<sup>40,41</sup>. Le nombre de ces groupements permet de déterminer la solubilité du matériau. D'une manière générale, la combinaison des deux théories donne des résultats satisfaisants<sup>20,41</sup>.

La Figure 25 illustre les différentes configurations possibles de l'eau au niveau des sites hydrophiles. D'après les auteurs<sup>41</sup>, il existe deux types de liaisons, simple et double, ces dernières n'apparaissant qu'après la perte de linéarité sur la courbe de sorption. Plus l'éprouvette reste longtemps dans l'eau, plus elle possède de liaisons doubles qui sont plus difficiles à casser. Dans ce cadre, un séchage à 60°C ne permet de retirer que l'eau liée simplement, il reste donc une petite quantité d'eau liée doublement et il faut chauffer au dessus de 100°C pour évacuer les dernières molécules d'eau.

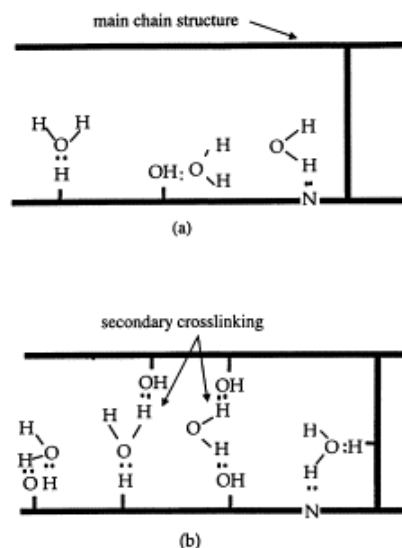


Figure 25 - Type de liaisons formées par l'eau<sup>41</sup>

Le phénomène de sorption et de désorption d'eau dans les époxy semble être principalement piloté par la formation et la destruction des liaisons entre molécules d'eau et sites hydrophiles. Ce formalisme correspond au modèle de diffusion de Langmuir qui est souvent employé pour traiter la diffusion dans les résines époxy.



## 2.2. Modification du comportement des polymères en présence d'eau

### 2.2.1. Plastification

La conséquence immédiate de la diffusion d'eau dans un adhésif est la formation de liaisons secondaires entre l'eau et le polymère. La plastification qui en résulte est responsable notamment de la chute de la  $T_g$  et des propriétés mécaniques. Selon le type d'adhésif étudié cette chute peut être très importante<sup>42</sup>. On constate sur la Figure 26 que plus la  $T_g$  initiale est élevée, plus sa chute est grande à saturation de l'échantillon. Tcharkhtchi<sup>30</sup> déduit du modèle de Kelley-Bueche et de la loi de Simha-Boyer l'équation qui suit :

$$\frac{1}{T_{g\text{wet}}} = \frac{1}{T_{g\text{dry}}} + A\Phi \quad (\text{III.23})$$

$$A = \frac{1}{T_{g\text{water}}} - \frac{1}{T_{g\text{dry}}} \quad (\text{III.24})$$

Où  $A$  est le coefficient représentatif de l'effet plastifiant de l'eau qui dépend de la  $T_g$  initiale du matériau et de la  $T_g$  de l'eau ( $T_{g\text{water}}$  couramment donnée à 120 K) dans le système eau/polymère.  $\Phi$  est la fraction volumique d'eau. On voit que si la  $T_g$  initiale ( $T_{g\text{dry}}$ ) est élevée,  $A$  est aussi proportionnellement élevé et donc l'écart entre  $T_g$  initiale et  $T_g$  à saturation ( $T_{g\text{wet}}$ ) est important.

On applique ce principe aux époxydes de la Figure 26 dont la  $T_g$  initiale est respectivement de 250, 220 et 170°C et pour lesquelles la saturation est respectivement de 7, 7 et 3,5% de prise d'eau en masse. On considère que la fraction volumique d'eau est proche de la prise en masse. On calcule la  $T_g$  des époxydes à saturation. On obtient respectivement 150, 132 et 132°C alors que les mesures de la figure 22 indiquent 130, 120 et 120°C. On notera donc que ce modèle basé sur le principe du volume libre et sur des équations empiriques permet d'obtenir un ordre de grandeur de la diminution de la  $T_g$  mais qu'une vérification expérimentale est indispensable pour connaître la véritable  $T_{g\text{wet}}$ .

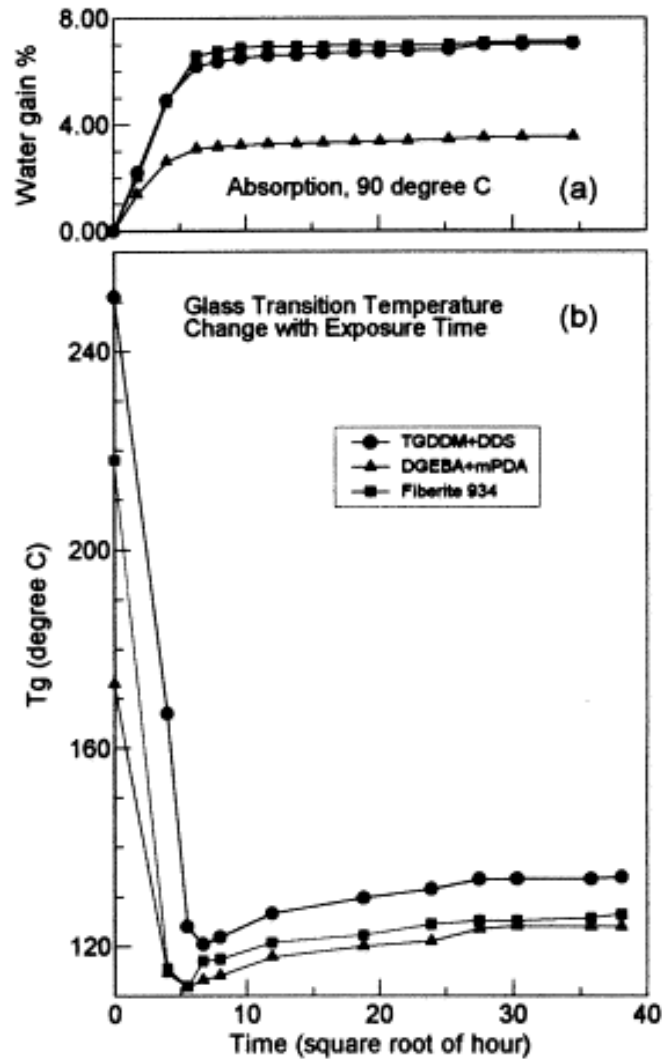


Figure 26 - Mise en évidence de la chute de la Tg en fonction du temps d'exposition d'un epoxy en milieu aqueux<sup>42</sup>.

### 2.2.2. Perte de propriétés mécaniques

Les molécules d'eau qui s'insèrent dans le réseau de l'adhésif cassent certaines liaisons secondaires et augmentent la mobilité moléculaire. Les propriétés mécaniques en traction ou en cisaillement sont logiquement modifiées. De nombreux auteurs ont mis ceci en évidence sur différents époxy<sup>18,35,38</sup>. Le module d'Young diminue, ainsi que la contrainte du seuil d'élasticité et de rupture. Le coefficient de Poisson tend vers 0,5. La déformabilité a tendance à augmenter pour les vieillissements courts, mais elle finit par diminuer aux temps longs à cause de réactions parasites comme l'hydrolyse par exemple qui coupe les chaînes carbonées.

Mario dans sa thèse<sup>27</sup> s'intéresse à l'effet de l'eau sur le module de cisaillement mesuré avec un pendule de torsion (Figure 27). Il constate que l'eau fait chuter ce module de manière importante et ce d'autant plus que la température est élevée. Mais il montre surtout que en

dessous de  $-13^{\circ}\text{C}$  la tendance s'inverse. Plus l'adhésif est gorgé d'eau sous forme solide plus son module est grand. La matrice est renforcée par l'eau présente sous forme solide.

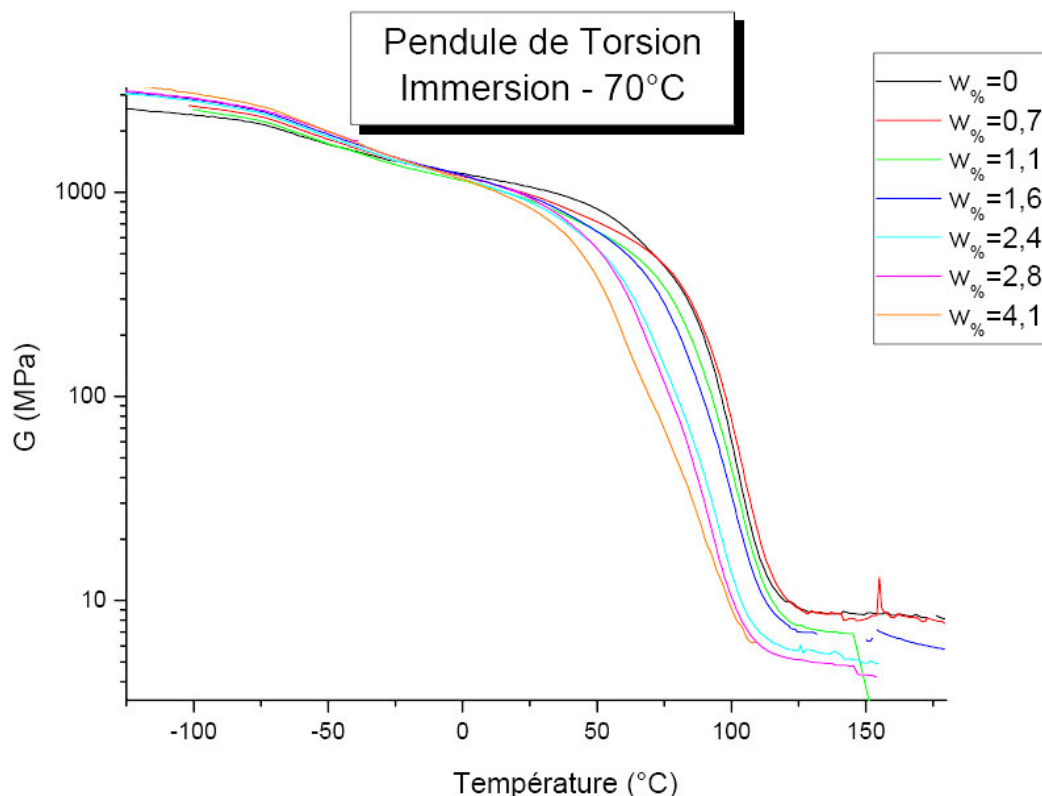


Figure 27 - Modification du module de cisaillement en fonction de la température et pour différents niveaux d'absorption d'eau<sup>27</sup>.

### 2.2.3. Réversibilité

En réalité dans son milieu d'exploitation, une structure collée subit une alternance répétée de phases de prise en eau et de séchage. La désorption de l'eau est abordée par plusieurs auteurs, mais il semble que le comportement des matériaux testés soit très différent en fonction du type de vieillissement réalisé. Mario<sup>27</sup> montre par gravimétrie que l'eau est complètement évacuée pour un séchage en étuve à  $45^{\circ}\text{C}$  et ce quelque soit le taux d'absorption de l'époxy (saturation à 3%). Cependant, il semble que les propriétés thermomécaniques ne soient pas recouvrées complètement malgré le séchage. Au-delà de 1,5% de prise en masse, on observe une perte définitive de module et de  $T_g$  comme il est montré par des essais de DMA sur la Figure 28.

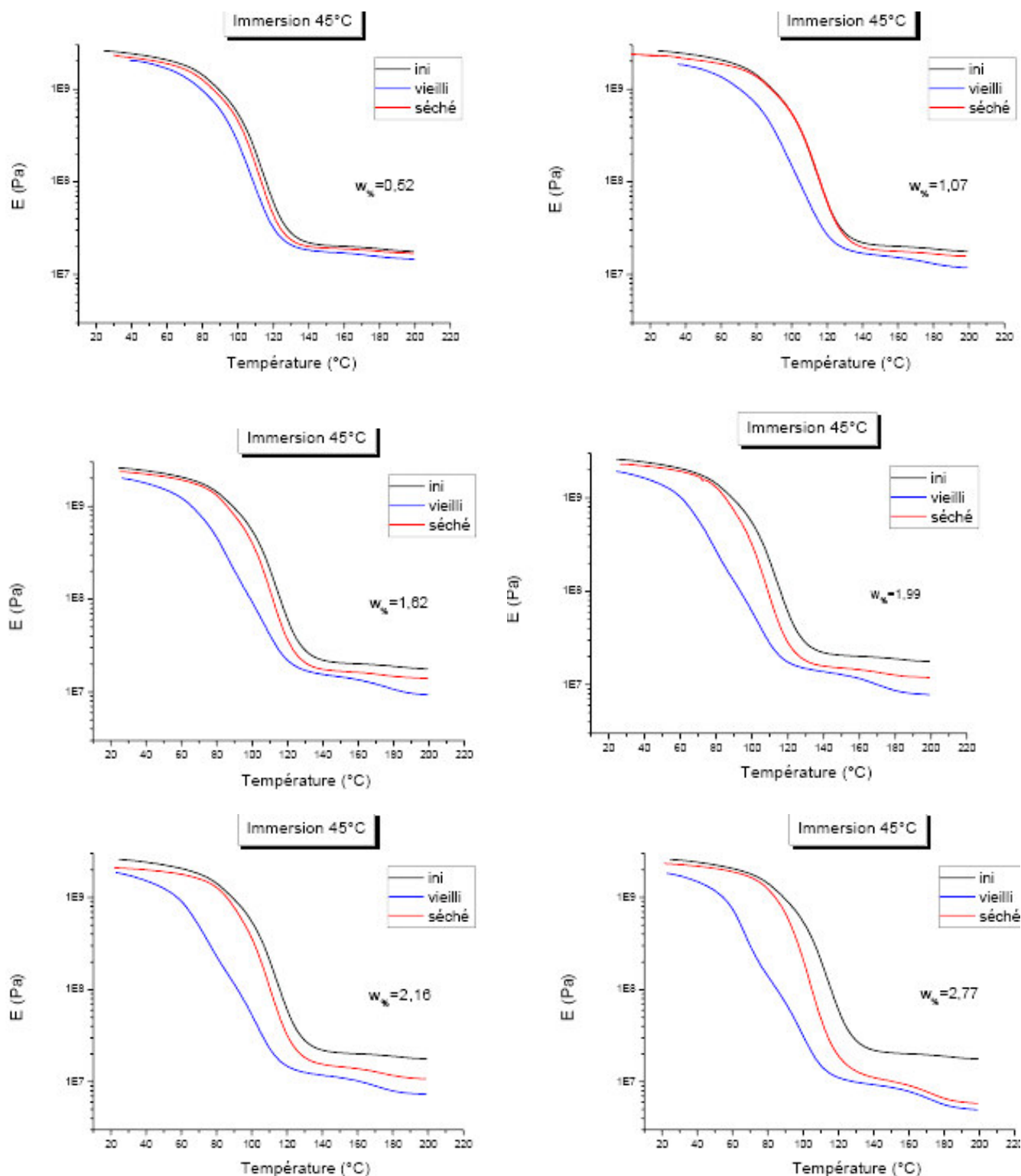


Figure 28 - Mise en évidence de la non réversibilité de la sorption sur les propriétés thermomécaniques de l'adhésif<sup>27</sup>. En noir apparaît la courbe de DMA de l'adhésif sain, en bleu celui de l'adhésif humide avec la fraction massique d'eau associée, et en rouge la courbe de l'adhésif vieilli dans les mêmes conditions puis complètement séché à 45°C en étuve.

Xiao s'intéresse à l'évolution du volume d'échantillons d'époxy lors de la prise en eau et du séchage<sup>43</sup>. Il constate par gravimétrie que la totalité de l'eau absorbée n'a pas été

évacuée même pour des temps de séchage très importants. De plus après avoir suivi le volume, il note qu'un gonflement résiduel demeure ce qui confirme qu'une partie des molécules d'eau ont créé des liaisons chimiques fortes avec l'adhésif rendant leur évacuation impossible.

### 2.3. Dégradation permanente du polymère par l'eau

La diffusion d'eau dans un polymère a de nombreuses répercussions sur ses propriétés intrinsèques. Certaines modifications sont réversibles lorsque le vieillissement est court ou que le taux d'absorption reste loin de la saturation. Cependant lorsqu'une irréversibilité apparaît, les auteurs soulèvent souvent un problème de dégradation chimique.

Un certain nombre d'éléments sont ajoutés au polymère de base pour améliorer ces propriétés comme il a été mentionné dans le paragraphe II.1.1.3. La plupart de ces additifs ne sont pas reliés chimiquement à la matrice de l'adhésif et sont donc susceptible d'être lixiviés. On constate alors un changement des propriétés du matériau, par exemple dans le cas de l'évacuation d'un plastifiant, on note une augmentation du module.

L'hydrolyse est un phénomène assez courant qui s'apparente à une réaction entre une molécule de polymère et une molécule d'eau donnant un diol. Ce diol augmente le nombre de sites hydrophiles et on observe une reprise de l'absorption, mais aussi une baisse significative et permanente des propriétés mécaniques. Dans le cas des époxy, seules les extrémités des chaînes sont concernées (groupement oxiranne) et peuvent être lessivée par l'eau et il n'est pas rare d'observer une perte de masse importante lors d'un suivi gravimétrique<sup>44,45</sup> (Figure 29).

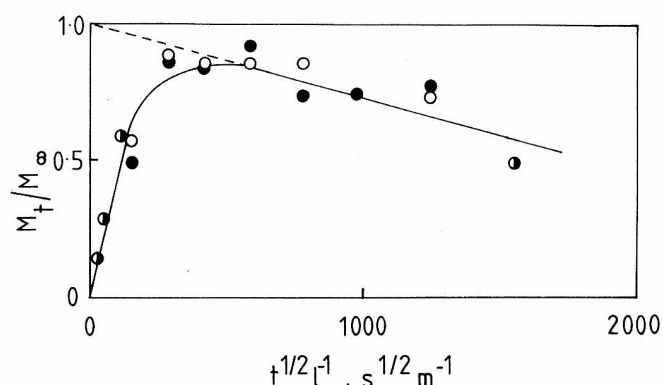
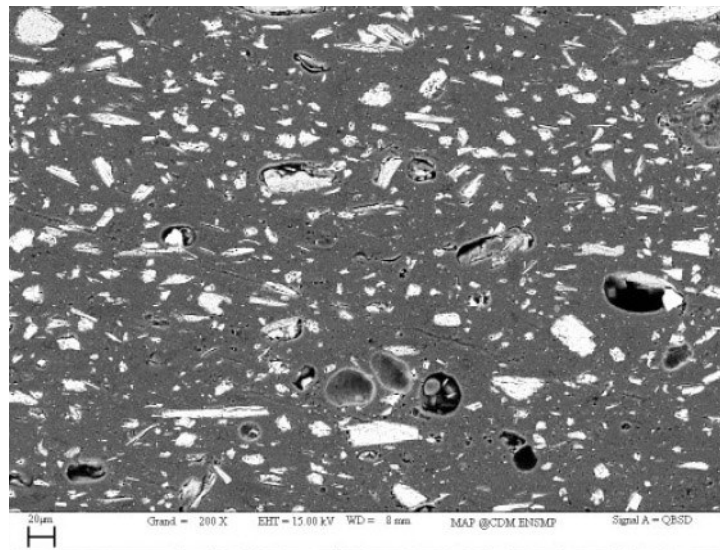


Figure 29 - Suivi gravimétrique d'une résine époxy sensible à l'hydrolyse<sup>45</sup>

Outre l'hydrolyse, le gonflement différentiel peut également être responsable d'une dégradation permanente. En effet, il n'est pas rare de voir apparaître des microcavités à cause des contraintes générées par la diffusion de l'eau. Ces microcavités sont autant de zones de

concentration de contrainte qui vont fragiliser la résine. Elles sont également autant de sites disponibles pour le stockage de molécules d'eau supplémentaires. Comme l'a identifié Mario<sup>27</sup> (Figure 30), les résines fortement chargées sont sensibles à cette cavitation à température de vieillissement élevée. Aux abords des charges minérales, où la matrice est déjà fortement sollicitée à cause de leur géométrie anguleuse, l'eau forme de petites porosités qu'elle va combler et agrandir par pression osmotique. Cette cavitation est responsable d'une augmentation permanente du volume<sup>43</sup>.



**Figure 30 - Mise en évidence par MEB de la formation de cavités lors du vieillissement humide d'une résine époxy fortement chargée<sup>27</sup>**

#### 2.4. Bilan de la partie III

Les matériaux polymères qui constituent les adhésifs structuraux sont assujettis à de nombreux phénomènes physiques tels que la viscoélasticité, la plasticité, le vieillissement physique. On a également vu que toutes ces propriétés étaient fortement dépendantes de la température et de la concentration en espèce diffusante. La température de transition vitreuse semble être un paramètre majeur pour qui souhaite étudier le comportement d'un polymère lors de son vieillissement hygrothermique. En effet, si la  $T_g$  est relativement élevée ( $>150^\circ\text{C}$ ), les températures d'essais employées dans le domaine automobile lui restent très inférieures et sa chute provoquée par la plastification de l'eau n'a que de faibles conséquences sur les propriétés mécaniques. A l'inverse, si la structure travaille à une température proche de la  $T_g$ , le risque de traverser la transition vitreuse pour des vieillissements humides sévères n'est pas négligeable. Il est, par conséquent, nécessaire d'identifier la loi de diffusion de l'eau et son

couplage éventuel avec la température et l'état de contrainte afin de déterminer la cartographie de la concentration en eau dans l'adhésif et donc la chute locale de  $T_g$ .

La prise en eau génère des gonflements locaux et donc la formation de gradients de contraintes. Elle est également responsable du changement de comportement physique et mécanique qui modifie le lien existant entre  $\underline{\underline{\sigma}}$  et  $\underline{\underline{\varepsilon}}$ . Connaître ce lien est indispensable si l'on souhaite comprendre le changement de comportement de la liaison collée lors de son vieillissement.

Dans le chapitre suivant, on se propose de caractériser le comportement thermohydromécanique de l'adhésif massif et d'identifier les couplages de premier ordre. Le soin apporté à cette étude expérimentale est essentiel si l'on souhaite appréhender au mieux les modifications de comportement de l'assemblage collé et estimer sa durée de vie pour un vieillissement donné. La modélisation théorique et numérique de ce comportement fait l'objet du chapitre V.

### 3. *Bibliographie de la partie III :*

1. Pascault, J. P.; Sauterau, H.; Verdu, J.; Williams, R. J. J. *Thermosetting polymers*, 2002.
2. Barrère, C.; Dal Maso, F. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 1997, 52.
3. Greiveldinger, M.; Thèse, Ecole des Mines de Paris, 2000.
4. Fayolle, B.; Verdu, J.; *Techniques de l'Ingénieur*, 2005.
5. Chataigner, S.; Thèse, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2008.
6. Dean, G.; Crocker, L.; Read, B.; Wright, L. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2004, 24, 295-306.
7. Raghava, R.; Caddell, R. M. *Journal of Materials Science* 1973, 8, 225-232.
8. Gali, S.; Dolev, G.; Ishai, O. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 1981, 135-140.
9. Hart-Smith, L. J.; *Applied Science Publishers: Developments in Adhesives - 2* Edited by Kinloch, A.J., 1981, p 1-44.
10. Kinloch, A. J.; Maxwell, D.; Young, R. J. *Journal of Materials Science Letters* 1985, 4, 1276-1279.
11. Sue, H. J. *Journal of Materials Science* 1992, 27, 3098-3107.
12. Tse, A.; Shin, E.; Hiltner, A.; Baer, E. *Journal of Materials Science* 1991, 26, 5374-5382.
13. Beahan, P.; Thomas, A.; Bevis, M. *Journal of Materials Science* 1976, 11, 1207-1214.
14. Bucknall, C. B.; Karpodinis, A.; Zhang, X. C. *Journal of Materials Science* 1994, 29, 3377-3383.
15. Kovacs, A. J. *Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung* 1964, 3, 394-507.
16. Zheng, Y.; McKenna, G. B. *Macromolecules* 2003, 36, 2387-2396.
17. Knauss, W. G.; Kenner, V. H. *Journal of Applied Physics* 1980, 51, 5131-5136.
18. Gontcharova-Benard, E.; Thèse, Université de Poitiers, 1997.
19. Ennis, B. C.; Pearce, P. J.; Morris, C. E. M. *Journal of Applied Polymer Science* 1989, 37, 15-32.
20. Adamson, M. J. *Journal of Materials Science* 1980, 15, 1736-1745.
21. McKinney, J. E.; Goldstein, M. *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry* 1974, 78A, 331-353.
22. Santore, M. M.; Duran, R. S.; McKenna, G. B. *Polymer* 1991, 32, 2377-2381.
23. Kovacs, A. J.; Aklonis, J. J.; Hutchinson, J. M.; Ramos, A. R. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* 1979, 17, 1097-1162.
24. Valançon, C.; Thèse, Université de Poitiers: Poitiers, 2005.
25. Merdas, I.; Tcharkhtchi, A.; ThomINETTE, F.; Verdu, J.; Dean, K.; Cook, W. *Polymer* 2002, 43, 4619-4625.
26. Merdas, I.; ThomINETTE, F.; Tcharkhtchi, A.; Verdu, J. 12th National Meeting of the French-Association-for-Composite-Materials (AMAC), Cachan, France, Nov 15-17 2000, pp 487-492.
27. Mario, O.; Thèse, Ecole des Mines de Paris, 2007.
28. Neumann, S.; Marom, G. *Journal of Materials Science* 1986, 21, 26-30.
29. Derrien, K.; Gilormini, P. *Scripta Materialia* 2007, 56, 297-299.
30. Tcharkhtchi, A.; Bronnec, P. Y.; Verdu, J. *Polymer* 2000, 41, 5777-5785.
31. Neumann, S.; Marom, G. *Journal of Composite Materials* 1987, 21, 68-80.
32. Morgan, R. J.; Oneal, J. E.; Fanter, D. L. *Journal of Materials Science* 1980, 15, 751-764.
33. Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*; Oxford University Press, 1975.



34. Weitsman, Y. Journal of Composite Materials 1976, 10, 193-204.
35. Loh, W. K.; Crocombe, A. D.; Wahab, M. M. A.; Ashcroft, I. A. International Journal of Adhesion and Adhesives 2005, 25, 1-12.
36. Popineau, S.; Rondeau-Mouro, C.; Sulpice-Gaillet, C.; Shanahan, M. E. R. Polymer 2005, 46, 10733-10740.
37. Carter, H. G.; Kibler, K. G. Journal of Composite Materials 1978, 12, 118-131.
38. Popineau, S.; Thèse, Ecole des Mines de Paris, 2005.
39. Gupta, V. B.; Drzal, L. T.; Rich, M. J. Journal of Applied Polymer Science 1985, 30, 4467-4493.
40. Bellenger, V.; Verdu, J.; Morel, E. Journal of Materials Science 1989, 24, 63-68.
41. Zhou, J. M.; Lucas, J. P. Polymer 1999, 40, 5505-5512.
42. Zhou, J. M.; Lucas, J. P. Polymer 1999, 40, 5513-5522.
43. Xiao, G. Z.; Shanahan, M. E. R. Polymer 1998, 39, 3253-3260.
44. Xiao, G. Z.; Shanahan, M. E. R. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics 1997, 35, 2659-2670.
45. Brewis, D. M.; Comyn, J.; Shalash, R. J. A.; Tegg, J. L. Polymer 1980, 21, 357-360.

#### 4. Liste des figures de la partie III :

- Figure 1 - Molécule de DGEBA et TGMDA avec le cycle époxy en bout de chaîne  
Figure 2 - Molécule de IPD et de DDA (2 formules possibles)  
Figure 3 – Polyaddition<sup>1</sup>  
Figure 4 - Réaction d'éthérification<sup>1</sup>  
Figure 5 - Relation structure/propriétés de la DGEBA<sup>2</sup>  
Figure 6 - Variation du module d'Young et du volume spécifique lors du passage de la transition vitreuse  
Figure 7 - Notion de viscoélasticité (en pointillés la réponse élastique à la sollicitation, en trait plein la réponse viscoélastique)  
Figure 8 - Représentation graphique du critère de plasticité de Von Mises  
Figure 9 - Représentation graphique du critère de plasticité de Drucker-Präger linéaire  
Figure 10 - Schématisation de l'effet de l'écroutissage isotrope provoqué par un effort de traction-cisaillement  
Figure 11 - Schématisation de l'effet de l'écroutissage cinématique linéaire provoqué par un effort de traction-cisaillement  
Figure 12 - Evolution du volume en fonction de la température pour les polymères amorphes (Courbe basée sur les travaux de Kovacs<sup>15</sup> ).  
Figure 13 – Evolution de l'écart à l'équilibre  $\delta$  pour la relaxation structurale suite à un saut de température pour échantillon de PVA<sup>15</sup> .  
Figure 14 - Spectre des temps de relaxation.  
Figure 15 - Evolution du volume d'un échantillon d'époxy en fonction du taux d'humidité relative à une température donnée<sup>16</sup> .  
Figure 16 - Spectre de temps de relaxation pour un saut en humidité  
Figure 17 - Courbe maîtresse de fluage pour des vieillissements thermique ou hydrique (courbe issue de<sup>17</sup> ).  
Figure 18 - Evolution de l'épaisseur d'échantillon immergés dans l'eau à 25 et 40°C<sup>18</sup> .  
Figure 19 - Evolution de la température de transition vitreuse dans le temps pour un époxy réticulé

- Figure 20 - Evolution du volume spécifique en fonction de la température et selon le degré d'humidité
- Figure 21 - Evolution du volume spécifique en fonction de la température et selon différents niveaux de pression (courbe issue de <sup>21</sup>).
- Figure 22 - Suivi des variations de volume lors de sollicitations répétées en torsion<sup>22</sup>.
- Figure 23 - Distribution de concentration à différents temps de vieillissement dans la demie épaisseur  $l$  d'une plaque mince<sup>33</sup> ( $x$  étant la position dans la demie épaisseur,  $x=0$  étant le cœur et  $x=l$  le bord).
- Figure 24 - Comparaison entre le modèle de Carter et Kibler et l'expérience pour un essai de prise en masse lors d'une immersion en eau sur un adhésif époxy à 19°C<sup>38</sup>.
- Figure 25 - Type de liaisons formées par l'eau<sup>41</sup>
- Figure 26 - Mise en évidence de la chute de la Tg en fonction du temps d'exposition d'un epoxy en milieu aqueux<sup>42</sup>.
- Figure 27 - Modification du module de cisaillement en fonction de la température et pour différents niveaux d'absorption d'eau<sup>27</sup>.
- Figure 28 - Mise en évidence de la non réversibilité de la sorption sur les propriétés thermomécaniques de l'adhésif<sup>27</sup>. En noir apparaît la courbe de DMA de l'adhésif sain, en bleu celui de l'adhésif humide avec la fraction massique d'eau associée, et en rouge la courbe de l'adhésif vieilli dans les mêmes conditions puis complètement séché à 45°C en étuve.
- Figure 29 - Suivi gravimétrique d'une résine époxy sensible à l'hydrolyse<sup>45</sup>
- Figure 30 - Mise en évidence par MEB de la formation de cavités lors du vieillissement humide d'une résine époxy fortement chargée<sup>27</sup>



## CHAPITRE IV

Etude expérimentale de l'adhésif structural



<b>IV. Etude expérimentale d'adhésifs structuraux .....</b>	<b>90</b>
1. Présentation des adhésifs structuraux de l'étude .....	90
<b>1.1. Composition .....</b>	<b>90</b>
<b>1.2. Mise en œuvre et cuisson des adhésifs sous forme massive .....</b>	<b>92</b>
<b>1.3. Difficultés rencontrées dans la mise en œuvre de la résine bi-composant ...</b>	<b>96</b>
<b>1.4. A propos de la représentativité de l'adhésif massif monocomposant.....</b>	<b>99</b>
1.4.1. Analyse DSC .....	100
1.4.2. Analyse Infra-Rouge .....	103
2. Propriétés mécaniques et physico-chimiques initiales .....	106
<b>2.1. Comportement en traction uniaxiale.....</b>	<b>106</b>
2.1.1. Effet de la vitesse .....	107
2.1.2. Effet de la température .....	108
2.1.3. Coefficient de contraction (Poisson) .....	110
2.1.4. Déformation volumique lors de l'essai de traction .....	113
<b>2.2. Etude thermomécanique (DMA/ courbe maîtresse) .....</b>	<b>114</b>
<b>2.3. Mesure du coefficient de dilatation thermique en DMA .....</b>	<b>118</b>
3. Etude de la diffusion d'eau .....	120
<b>3.1. Suivi gravimétrique et volumique.....</b>	<b>121</b>
<b>3.2. Réversibilité .....</b>	<b>124</b>
<b>3.3. Effet de la contrainte.....</b>	<b>126</b>
<b>3.4. Problèmes rencontrés / Discussion.....</b>	<b>127</b>
4. Effet de l'eau sur les propriétés de l'adhésif.....	130
<b>4.1. Changement des propriétés thermomécaniques.....</b>	<b>130</b>
4.1.1. Essais de traction uniaxiale .....	130
4.1.2. Analyse DMA .....	135
<b>4.2. Décalage de la transition vitreuse .....</b>	<b>138</b>
<b>4.3. Analyse Infra-rouge de l'effet du vieillissement humide .....</b>	<b>139</b>
<b>4.4. Analyse fractographique des faciès de rupture des éprouvettes massives.</b>	<b>142</b>
<b>4.5. Discussion sur la diffusion non linéaire et ses conséquences.....</b>	<b>143</b>
<b>4.6. Analogie température – concentration en eau .....</b>	<b>144</b>
5. Bilan de la partie expérimentale .....	149
6. Liste des figures de la partie IV : .....	150

## IV. Etude expérimentale d'adhésifs structuraux

Pour étudier le comportement mécanique d'un assemblage collé, il est nécessaire de connaître en détail les propriétés de ses composants et donc, en particulier, celles de l'adhésif structural. L'objet de ce chapitre est de présenter les adhésifs et les techniques employées pour déterminer leurs caractéristiques intrinsèques en vue de la modélisation de leurs comportements couplés. Leur composition chimique est détaillée, tout comme les protocoles de mise en œuvre des éprouvettes massives d'essais. La finalité de ces travaux est d'en utiliser les résultats pour évaluer la résistance de l'assemblage collé lors de son vieillissement humide. Or, comme dans la littérature, il est régulièrement discuté de la différence de propriétés mécaniques entre le matériau massif et le matériau sous forme de film (joint de colle), une discussion à ce sujet est proposée. Les caractéristiques mécaniques et physico-chimiques des adhésifs massifs sont mesurées en fonction de la température et de la quantité d'eau absorbée lors du vieillissement dans de l'eau déminéralisée. Le phénomène de diffusion d'eau dans les adhésifs est également étudié en détail afin de corrélérer son effet sur la chute observée des propriétés.

En fin de chapitre, une discussion est proposée à propos de l'analogie existante entre l'effet de la température et celui de la concentration en eau sur les propriétés mécaniques en rapport avec l'évolution de la  $T_g$ . L'objectif étant de dégager un paramètre du 1<sup>er</sup> ordre qui puisse refléter de manière globale l'effet couplé des deux types de sollicitations sur l'évolution des caractéristiques massiques des adhésifs. Ceci permettra la construction de lois de comportement thermo-hydro-mécanique qui puissent être intégrées à un modèle EF pour les simulations sur assemblages collés.

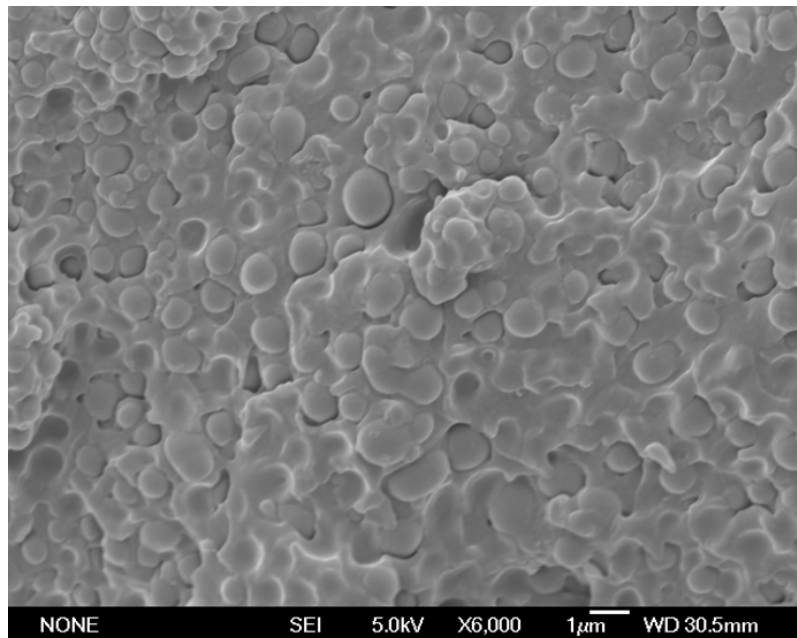
### 1. *Présentation des adhésifs structuraux de l'étude*

#### 1.1. **Composition**

On se propose d'étudier deux types d'adhésifs utilisés dans l'industrie pour des applications différentes, automobile et nautisme. Il s'agit d'adhésifs à base époxy, possédant chacun leurs spécificités propres qui sont détaillées dans la suite du paragraphe.

ArcelorMittal emploie, pour le secteur automobile, un adhésif structural à base époxy renforcé par des nodules d'élastomère. Il s'agit d'un mono-composant (les éléments sont tous mélangés intimement et en quantité nécessaire à l'obtention d'une réticulation complète sous

réserve d'avoir un cycle de cuisson correct) conditionné dans une cartouche de 500ml. La base époxy est composée à plus de 60% d'un prépolymère DGEBA, à 10% environ de néodécanoate de 2,3-époxypropyle et de résine à base bisphénol A. Les charges (environ 25% en masse) sont majoritairement constituées de calcium et de silicium ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_4$ ) et on note des traces d'aluminium et de magnésium. Le durcisseur quant à lui, est une dicyandiamine (DDA). Comme il a été mentionné dans le chapitre III, ce durcisseur présente 4 fonctionnalités N-H dont les positions peuvent varier ce qui a pour conséquence de créer un réseau tridimensionnel particulièrement complexe. Une phase élastomère est également présente afin d'améliorer la résistance aux chocs de l'adhésif. Elle est mise en évidence sur la Figure 1, où on constate la présence de nodules d'environ 400nm de diamètre intégrés à la matrice.



**Figure 1 - Mise en évidence de la phase élastomère de l'adhésif structural par FEG**

Le deuxième adhésif qu'on se propose d'étudier est une résine de stratification utilisée par le GeM, et de manière plus générale dans le nautisme de plaisance, pour réaliser des plaques composites mais également pour les assembler entre elles par collage. La résine à base époxy n'est pas, à proprement parler un adhésif, mais elle sera utilisée et étudiée à cette fin. Il s'agit d'une résine bi-composant qui se présente sous la forme d'un prépolymère de type DGEBA ( $M \leq 700\text{g/mol}$ ) et d'un durcisseur liquide diamine IPD à mélanger dans les proportions suivantes, en masse 2/3 de prépolymère et 1/3 de durcisseur.



## 1.2. Mise en œuvre et cuisson des adhésifs sous forme massive

Le choix d'une technique de mise en œuvre rapide et fiable pour les adhésifs massifs a demandé beaucoup de temps. Plusieurs méthodes de mise en forme ont été testées. Dans un premier temps, les empreintes des éprouvettes massives de 2mm de profondeur ont été usinées dans des plaques de Teflon de 4mm d'épaisseur (Figure 2). Les adhésifs étaient déposés en quantité suffisante dans le moule pour le remplir puis placé en étuve pour la cuisson. Cette technique a fourni des éprouvettes avec de nombreuses bulles pour l'adhésif mono-composant et une géométrie variable due au retrait important pour l'adhésif bi-composant. Elle a été abandonnée au profit d'une méthode plus rapide et plus fiable présentée ci-après.

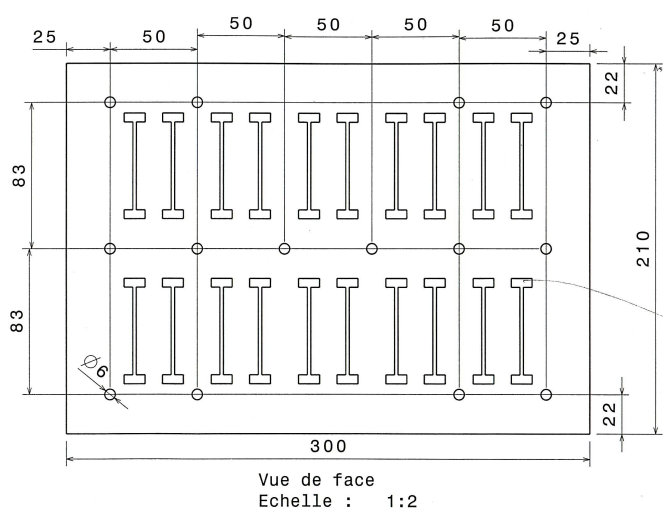


Figure 2 – Schéma du moule en Teflon utilisé pour réaliser les premières éprouvettes massives.

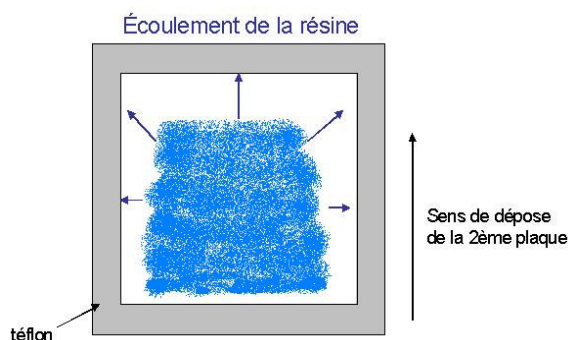
Il a été choisi, comme de nombreux travaux de la littérature le font, de réaliser des plaques de 12 x 12 cm et de 2 mm d'épaisseur, puis d'y usiner les éprouvettes (environ 10 par plaque). Cette procédure permet de diminuer la formation de bulles par rapport au moulage direct dans des plaques en Teflon. Le principal défaut de cette méthode est la perte d'une part importante de matière. Voici le protocole de préparation des plaques d'adhésif :

- Préparation des plaques d'aluminium à l'intérieur desquelles sera cuite la plaque d'adhésif massif :
  - A l'aide d'un tissu doux ou d'un morceau de mousse, la cire de démoulage est appliquée sur chaque plaque.
  - Après séchage de la cire à température ambiante, un tissu doux est utilisé pour lisser la surface. Le contour en Teflon d'épaisseur calibrée (2mm) est alors placé sur l'une des plaques (Figure 3).



**Figure 3 - Plaques en aluminium, contour en Teflon et cire de démoulage utilisés pour préparer les plaques d'adhésif massif.**

- Mise en forme de la plaque d'adhésif mono-composant chargé élastomère :
  - La cartouche d'adhésif mono-composant est sortie du réfrigérateur où elle est stockée, quelques heures avant sa préparation, afin que la colle reprenne une consistance pâteuse et soit plus aisément applicable. Au besoin la cartouche peut être placée quelques instants en étuve à 40/50°C.
  - A l'aide du pistolet à mastic, l'adhésif est déposé au centre du contour en Teflon (Figure 4). Un volume d'environ 28cm<sup>3</sup> est nécessaire pour la réalisation d'une plaque.
  - L'adhésif est alors chauffé à 80°C pendant quelques instants (1 minute maximum) afin de diminuer sa viscosité, mais sans pour autant amorcer la cuisson.
  - La seconde plaque d'aluminium est déposée sur l'adhésif. Afin de ne pas emprisonner d'air, on prend soin de l'incliner légèrement puis l'amener petit à petit en contact avec l'adhésif. On appuie fermement sur la plaque afin d'étaler l'adhésif dans le contour en Teflon.
  - L'ensemble est placé dans l'étuve toujours à 80°C. On fait monter l'étuve en température jusqu'à 180°C (le four met environ 5 minutes à atteindre 180°C). Ensuite on laisse cuire 55 minutes (soit une heure au total). Une fois la cuisson terminée, la plaque est sortie puis laissée à température ambiante pour refroidir.



**Figure 4 - Dépose de l'adhésif à l'intérieur du contour en Teflon.**

- La plaque est alors démoulée puis polie très légèrement afin d'ôter la surface contaminée par la cire de démoulage. Elle est enfin nettoyée à l'eau, séchée et placée sous vide avec des gels de silice afin d'éviter l'absorption de l'eau en suspension dans l'air.

Le programme de cuisson de l'adhésif mono-composant est discuté dans la partie IV.1.4. En effet, bien que ce protocole permette d'obtenir un adhésif complètement réticulé et sans défaut apparent, une question est soulevée : L'adhésif sous forme massive est-il représentatif de la couche de colle du point de vue de la mécanique et de la physique par rapport à l'adhésif sous forme de joint de colle. Le lecteur est invité à se reporter à cette discussion pour plus d'informations (IV.1.4).

Le protocole de préparation des plaques de résine bi-composant est similaire. On doit auparavant préparer le mélange :

- On pèse un bécher en Teflon sur une balance de précision. Il servira à recueillir le prépolymère.
- On verse environ 30 grammes de prépolymère dans le bécher, puis on pèse à nouveau le bécher et son contenu pour connaître précisément la masse de prépolymère.
- On calcule le volume nécessaire de durcisseur (en connaissant les proportions résine/durcisseur nécessaires au mélange et la densité du durcisseur) et on le prélève précisément ce volume à la pipette.
- On chauffe très légèrement le prépolymère au bain marie (40°C) afin d'en extraire les quelques bulles d'air qui sont apparues en le versant dans le bécher.
- On place le bécher avec le prépolymère à 40°C sur l'agitateur mécanique et on y plonge un petit aimant recouvert de Teflon. On démarre le moteur et,

l'aimant commence à tourner. On ne laisse pas refroidir la résine car à 20°C, sa viscosité est trop importante pour pouvoir mélanger sans générer de bulles.

- On verse progressivement le durcisseur. Pendant 5 minutes, on laisse l'agitateur mélanger intimement les 2 composants. Plusieurs essais ont été réalisés en plongeant un thermocouple dans le mélange afin de détecter exactement le début de la réaction exothermique de réticulation. Il faut verser le mélange dans le moule avant le pic exothermique.



**Figure 5 - Agitateur mécanique**

- On retire ensuite le mélange de la plaque chauffante, on verse le contenu légèrement visqueux à l'intérieur du contour en Teflon et on place la seconde plaque en aluminium par dessus. On place le tout dans une étuve à 60°C pendant 1h, puis à 140°C pendant 2h.

Après réalisation des plaques, les éprouvettes sont usinées par un robot à commande numérique. La géométrie des éprouvettes a été déterminée afin que les temps de diffusion à l'ambiante restent dans des proportions raisonnables, tout en gardant des dimensions suffisantes à une étude thermomécanique (traction, DMA par exemple). En conséquence, la dimension des têtes des éprouvettes de sorption a été choisie pour qu'elle influe le moins possible sur la mesure de la prise en masse. Dans le cas présent, les têtes absorbent un peu moins de la moitié de la quantité d'eau totale captée par l'éprouvette. Un dernier choix fut de réaliser des rayons assez larges entre têtes et section utile afin de limiter les concentrations de contraintes.

Une autre géométrie d'éprouvettes dont la section est plus large (5x2mm) est également utilisée pour la détermination du coefficient de Poisson (Figure 6).

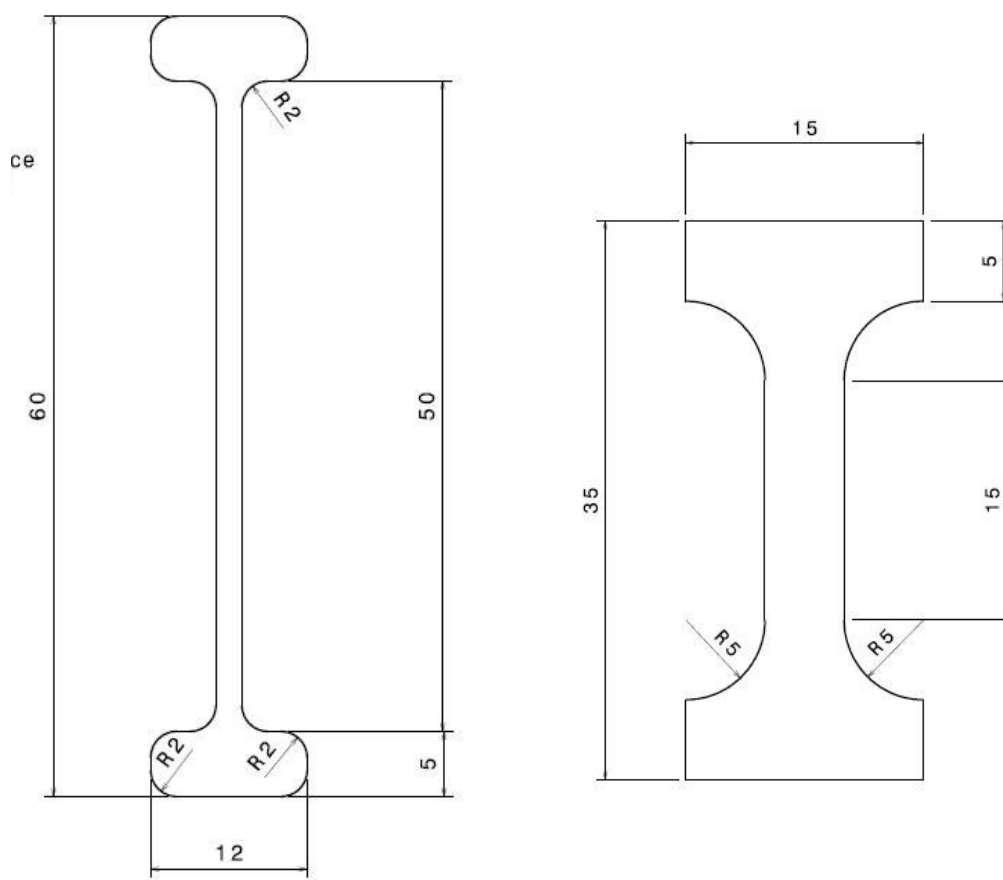


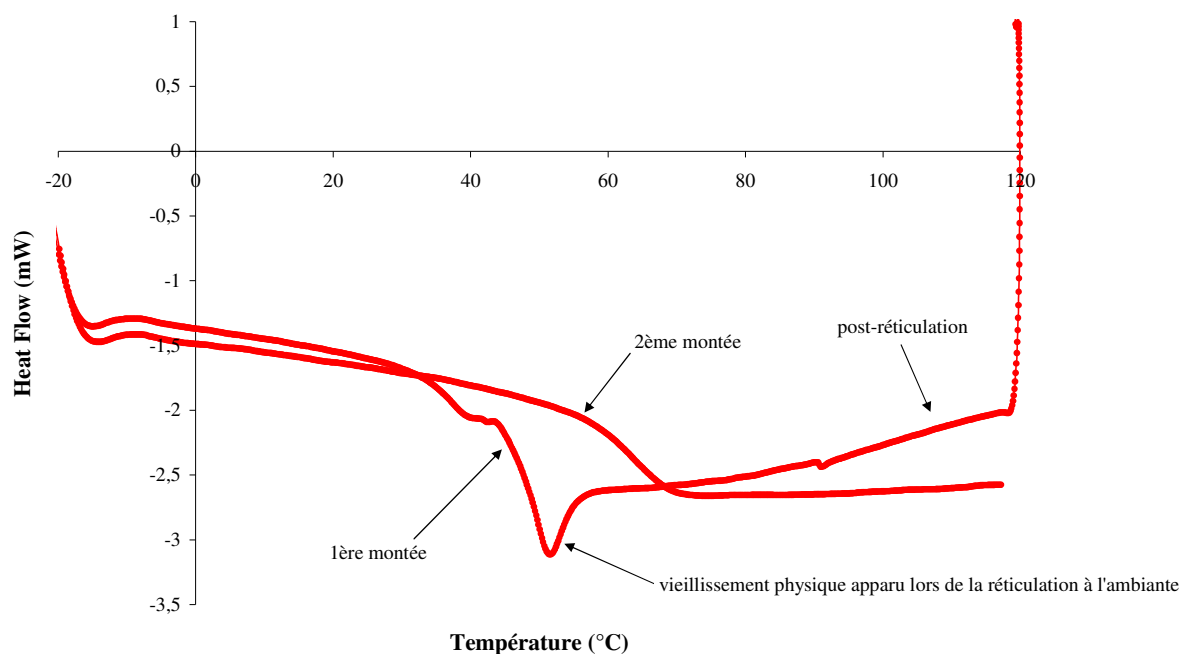
Figure 6 – Dimensions en mm des éprouvettes utilisées pour l'étude thermomécanique (à gauche section 2x2mm, à droite 5x2mm)

### 1.3. Difficultés rencontrées dans la mise en œuvre de la résine bi-composant

La cuisson de la résine bi-composant a demandé un certain nombre d'essais pour être déterminée précisément. L'intérêt de cette résine, dans l'étude proposée ici, était de posséder selon la documentation du fournisseur, une  $T_g$  basse de 50°C. Cet « atout » devait permettre de pouvoir étudier les effets de couplage eau/température sur le comportement mécanique de la résine et d'un assemblage collé en milieu humide à des températures proches de  $T_g$ .

Initialement la préparation des plaques d'adhésifs consistait en une réticulation à température ambiante pendant 3 jours, tel qu'il est prescrit par le fournisseur. Cela permettait effectivement d'obtenir une température de transition de 50°C environ. Mais en poursuivant l'analyse (Figure 7), on s'est aperçu que la réticulation n'était pas complète. On a observé

premièrement, qu'après la température de transition vitreuse, un pic de vieillissement physique non négligeable fait son apparition du fait d'une cuisson très lente à l'ambiante permettant une réorganisation macromoléculaire importante. On a noté également qu'après ce pic, au lieu d'obtenir un flux de chaleur constant, une post-réticulation a lieu. La seconde montée en température fournit une  $T_g$  de plus de  $60^\circ\text{C}$ .



**Figure 7 - Courbe de DSC réalisée sur la résine bi-composant réticulée 3 jours à l'ambiante (exotherme dans le sens croissant de Heat Flow)**

Il est nécessaire de trouver un autre protocole de cuisson qui puisse permettre d'obtenir un matériau complètement réticulé et stable. Pour cela, on applique la méthode décrite par Tcharkhtchi et al. (voir Chapitre III référence 30) qui consiste à réaliser un exotherme à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  et à relever la température atteinte à 15% et à 50% du pic. La première température ( $60^\circ\text{C}$ ) constituera un palier de cuisson de 1h, la seconde ( $140^\circ\text{C}$ ) un palier de 2h (Figure 8).

Ce protocole de cuisson permet d'obtenir une résine complètement réticulée avec une température de transition vitreuse de  $90^\circ\text{C}$ . Sur la Figure 9, on observe lors de la seconde montée en température que cette  $T_g$  passe à  $95^\circ\text{C}$ . Ceci est très probablement dû à une réorganisation meilleure des macromolécules lors de la chauffe à l'état caoutchoutique. Ce protocole de cuisson est conservé par la suite.

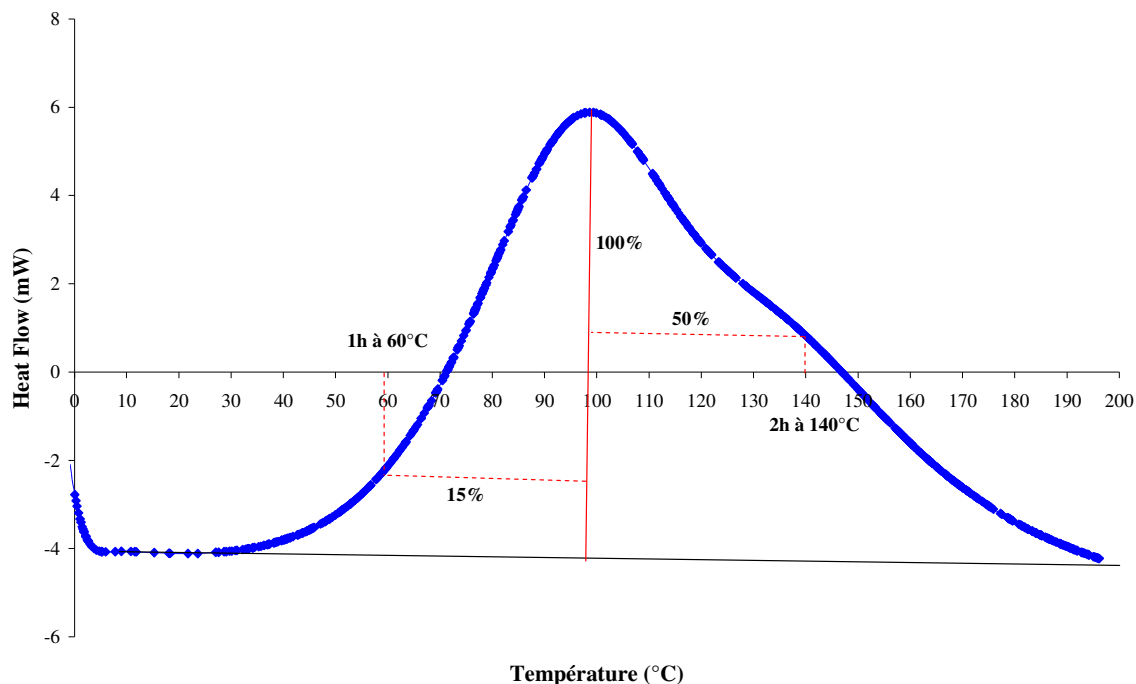


Figure 8 - Exotherme de la résine bi-composant à 10°C/min utilisée pour déterminer le protocole de cuisson (exotherme dans le sens croissant de Heat Flow)

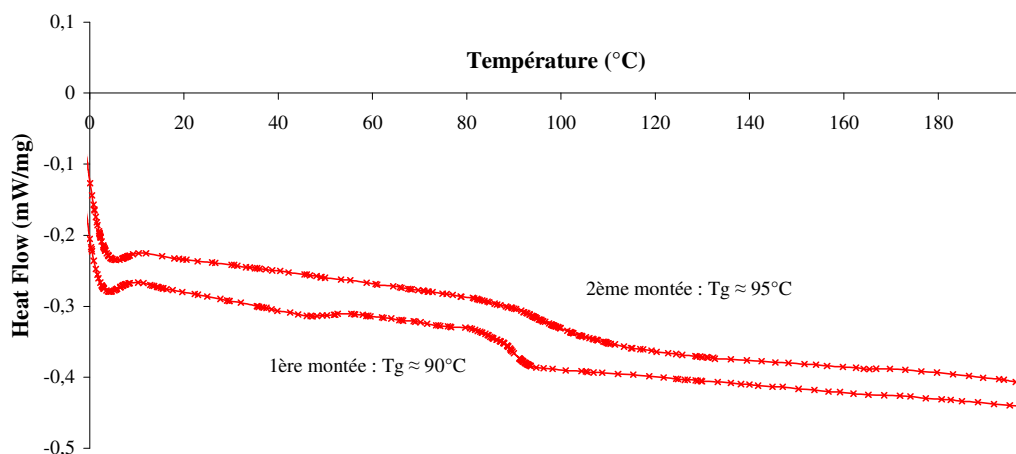


Figure 9 - Courbe de DSC réalisée sur la résine bi-composant cuite 1h à 60°C puis 2h à 140°C (exotherme dans le sens croissant de Heat Flow)

Un problème beaucoup plus important est malgré tout apparu lors des essais de sorption sur cette résine bi-composant. Les éprouvettes sont plongées dans des bacs remplis d'eau déminéralisée chauffée à 25, 40 et 60°C. On suit régulièrement la masse des éprouvettes (voir protocole d'essai Chapitre IV.3.1) qu'on reporte sur un graphe en fonction de la racine carrée du temps (Figure 10). On note alors qu'à 40 et 60°C, la masse diminue subitement pour un même niveau de prise en eau de 2,5% en masse. Cette perte de masse signifie que certaines particules du massif sont lessivées. Il peut s'agir des plastifiants, de molécules de durcisseur n'ayant pas réagi ou même de fragments complets de macromolécules hydrolysés. Ce

phénomène inattendu complique fortement l'étude. Il n'était pas prévu initialement de traiter dans le cadre de cette thèse, un cas particulier telle que l'hydrolyse. Pour cette raison et parce que la modélisation physico-chimique d'un tel phénomène est relativement complexe, il a été décidé de ne pas continuer l'étude de cette résine bi-composant.

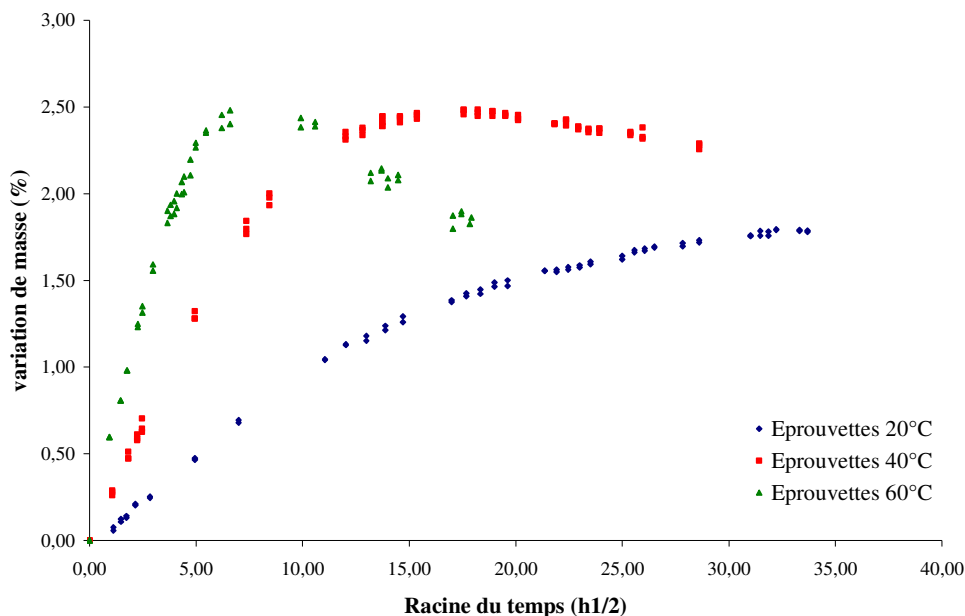


Figure 10 - Courbes de suivi de masse pour la résine bi-composant immergée dans l'eau déminéralisée à 25, 40 et 60°C

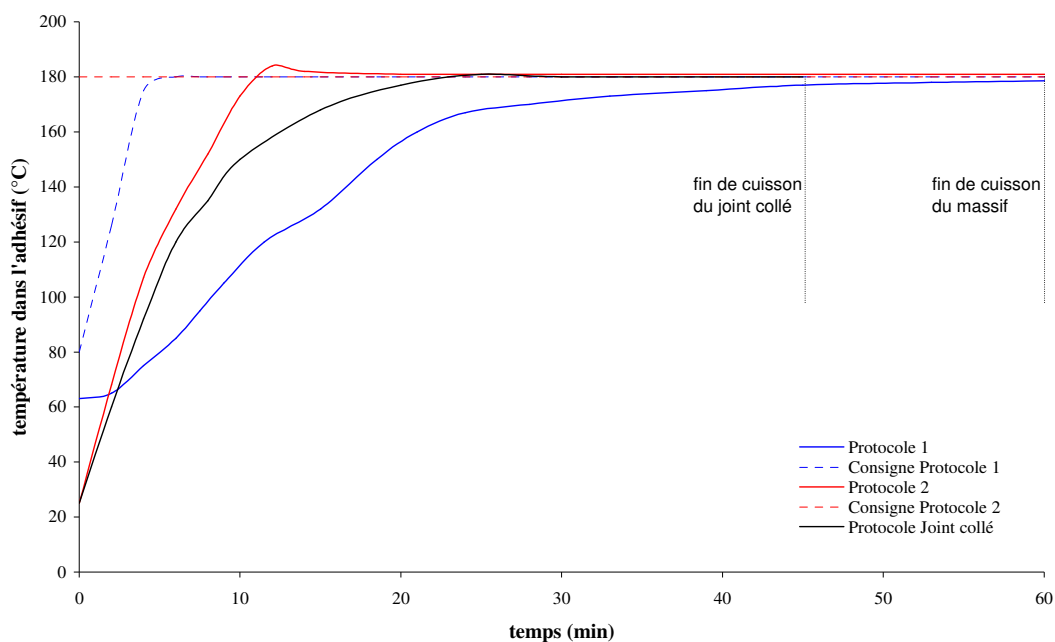
Dans la suite de ce chapitre, les résultats présentés se référeront à l'adhésif mono-composant chargé élastomère.

#### 1.4. A propos de la représentativité de l'adhésif massif monocomposant

Pour s'assurer de la représentativité des éprouvettes massives, il est nécessaire dans un premier temps que la cuisson de l'adhésif mono-composant en plaque soit aussi proche que possible de celle de l'assemblage collé. Si la cuisson des deux entités est identique, il y a de fortes chances pour que les propriétés mécaniques et physico chimiques soient proches. Pour cela, le centre *Research and Development Automotive Applications* d'ArcelorMittal Montataire qui réalise les assemblages collés décrits dans la partie VI.1.1, a placé des thermocouples au cœur de la couche d'adhésif afin de suivre l'évolution de la température de la colle lors de sa cuisson (Figure 11). La même procédure a été reprise pour suivre la température de la colle sous forme massive préparée au LMPM. Les différentes cuissons sont comparées et discutées afin de choisir la mieux adaptée. Deux protocoles de cuisson ont été confrontés à celui qu'ArcelorMittal emploie pour ces joints collés. Le protocole n°1 est celui



décrit au paragraphe précédent. Le protocole n°2 est identique au précédent à une exception près : l'adhésif est placé dans l'étuve déjà à 180°C, ce qui explique la montée en température plus rapide.



**Figure 11 - Suivi de la température de l'adhésif lors de sa cuisson pour deux protocoles de préparation d'échantillons massifs (protocoles 1 et 2) et un protocole de préparation d'assemblages collés.**

On constate que le profil de température du protocole n°2 est très proche de la référence (cuisson de l'assemblage). Les vitesses de chauffe mesurées dans la colle sont respectivement de 6, 13 et 15°C/min pour les protocoles n°1, ArcelorMittal et n°2. Pour la cuisson la plus lente, on atteint 180°C à coeur au bout d'environ 45min, tandis que dans l'assemblage cette même température est atteinte en à peine plus de 20 minutes. Pour le second protocole, on atteint la température de consigne en 10 minutes. A priori la différence des profils de température va amener des différences significatives de propriétés physico-chimiques et mécaniques. Des analyses DSC et Infra-Rouge sont alors entreprises afin de vérifier que d'un point de vue physique les matériaux obtenus sont identiques.

#### 1.4.1. Analyse DSC

Des échantillons d'adhésif sont prélevés à coeur sur les éprouvettes massives et sur l'assemblage collé après l'avoir rompu en traction. Deux montées successives en températures entre 0 et 150°C à 10°C/min sont ensuite réalisées sur chaque échantillon grâce une DSC TA 2920 au LMPM. Les courbes obtenues sont tracées sur la Figure 12 pour être discutées. Elles ont été volontairement décalées selon l'axe de ordonnées afin de mieux les analyser.

On constate lors de la première montée que les courbes concernant l'adhésif massif (courbe bleue et rouge) sont quasiment identiques malgré les profils de température différents obtenus lors de la cuisson. Il semble donc que dans cette gamme de vitesses de montée en température, la vitesse de cuisson n'ait pas d'influence sur les propriétés de l'adhésif. Du côté de l'assemblage collé, on note une température de transition plus faible ( $-6^{\circ}\text{C}$ ). Plusieurs autres DSC ont été réalisées pour confirmer cette tendance et la valeur de  $84^{\circ}\text{C}$  est dans la moyenne de ce qui a été mesuré sur les films de colle. On remarquera également la présence d'un pic aux alentours de  $50^{\circ}\text{C}$  qui est systématiquement présent sur les DSC de l'adhésif extrait des assemblages alors qu'on le devine sur les courbes de l'adhésif massif. Ce saut dans la courbe pourrait être dû à l'évacuation d'un produit « libre » présent en surface (durcisseur, accélérateur,...).

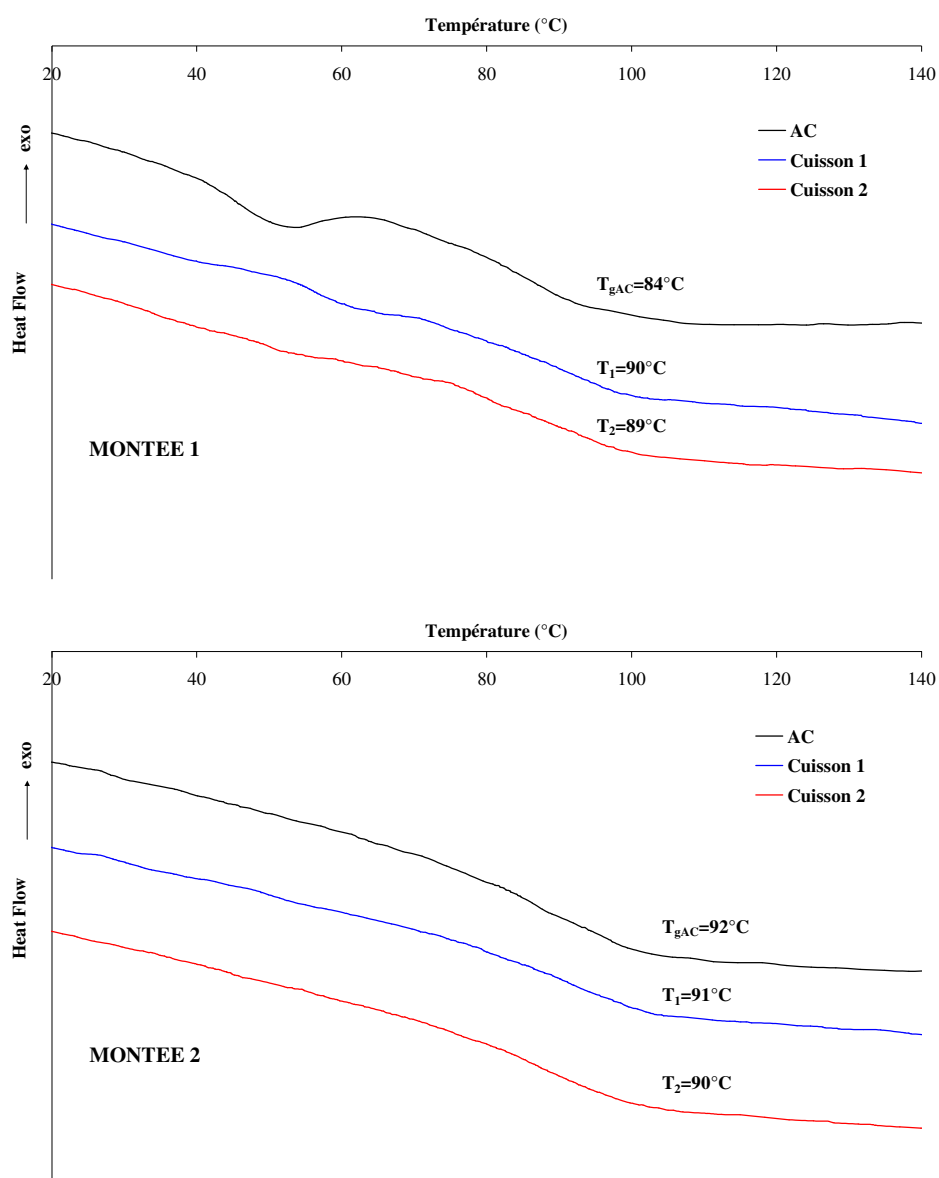


Figure 12 - Courbes de DSC réalisées sur des échantillons d'adhésif cuits selon trois protocoles différents (montée de 0 à  $150^{\circ}\text{C}$  à  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).

Les essais DSC ont révélé que les 2 protocoles de cuisson de l'adhésif massif donnent les mêmes résultats lors de la première rampe en température, tandis que l'adhésif sous forme de film possède une  $T_g$  plus faible d'environ 6 à 7°C. La seconde montée en température montre qu'après avoir annulé l'histoire des matériaux, le film et les massifs ont les mêmes  $T_g$ . Il semble par contre que la structure « physique » de l'adhésif sous forme massive et sous forme de joint de colle ne soit pas tout à fait la même malgré un protocole de cuisson quasiment identique. Cette différence pourrait s'expliquer par le confinement que subit l'adhésif lors de la cuisson. En effet lorsque la réaction de réticulation débute, l'adhésif n'a pas la même mobilité sous forme de joint que sous forme massique. La réaction ne peut donc se faire de manière idéale et la  $T_g$  finale est un peu plus faible que dans le cas massif. Un tel écart de  $T_g$  implique nécessairement un écart de propriétés mécaniques. Néanmoins, il a été décidé de négliger cet écart. Dans cette étude, les propriétés mesurées sur l'adhésif massif seront employées pour modéliser celles de l'adhésif sous forme de joint.

Il est important de noter qu'un lot d'assemblage collé sur les 2 qui ont été préparés pour cette étude présentait une  $T_g$  nettement inférieure à la valeur attendue attestant d'une cuisson incomplète (Figure 13). Deux montées en températures ont été réalisées sur un échantillon prélevé sur le lot incriminé. La première chauffe indique une  $T_g$  autour de 70°C et on y distingue surtout un pic de post-réticulation. La seconde montée permet de retrouver une  $T_g$  proche des valeurs souhaitées. Ce lot d'assemblage a été écarté pour la suite de l'étude.

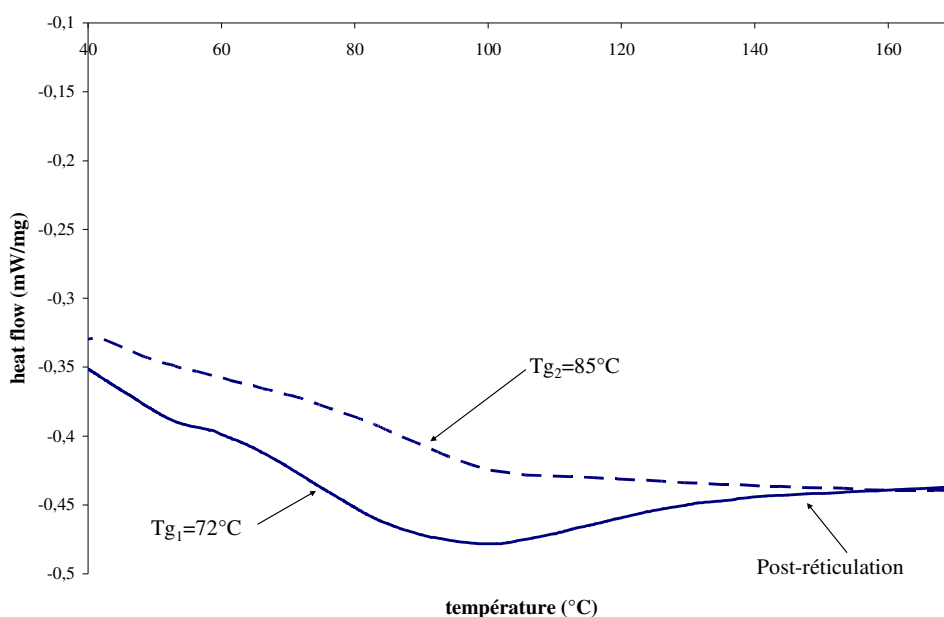
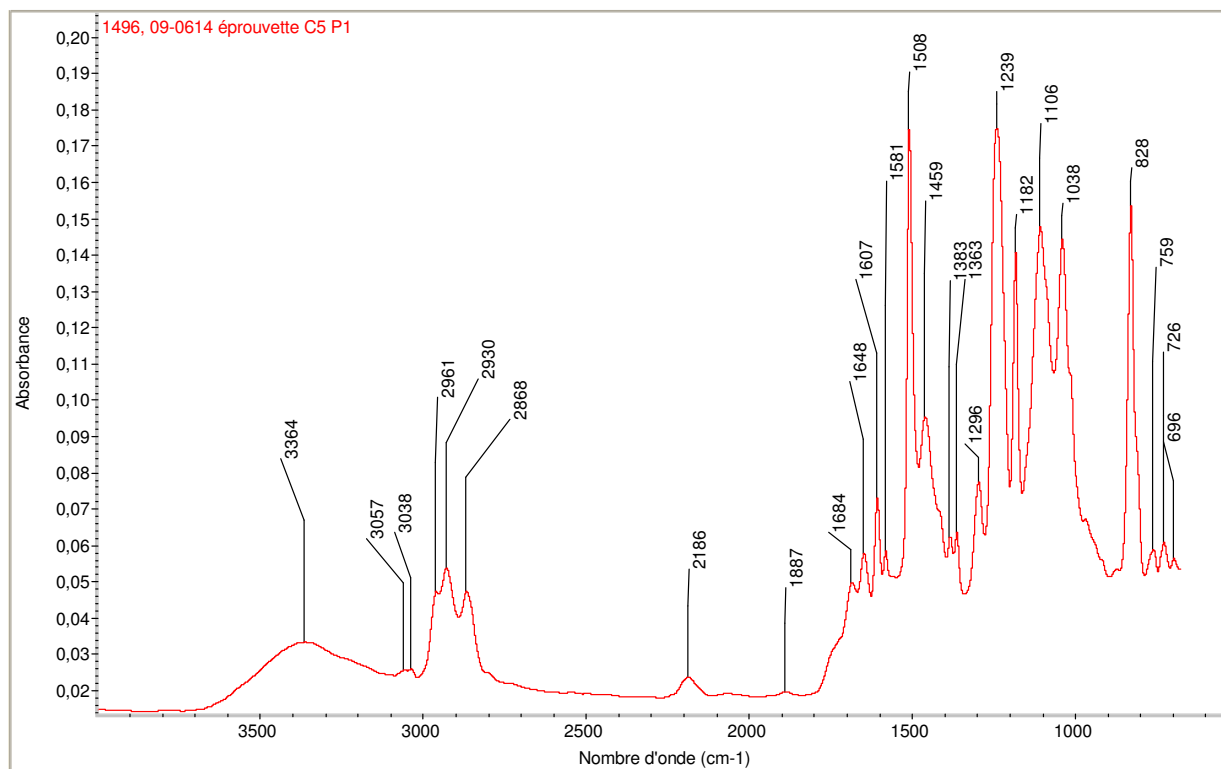


Figure 13 - Mise en évidence de la réticulation incomplète d'un lot d'éprouvettes collées (en trait plein : chauffe 1, en tiret : chauffe 2) (exotherme dans le sens croissant de Heat Flow).

### 1.4.2. Analyse Infra-Rouge

Afin de confirmer ces résultats, une étude par Infra-Rouge a été réalisée par le centre *Research and Development Automotive Applications* d'ArcelorMittal. Un spectromètre iZ10 avec ATR Diamant et détecteur DTGS est utilisé pour les analyses car il offre une meilleure sensibilité sur les domaines de longueurs d'ondes étudiées. Quatre échantillons provenant d'un lot d'adhésif massif non vieilli préparé selon le protocole n°1 sont examinés et confrontés au spectre de référence obtenu sur un assemblage collé non vieilli (Figure 14 et Tableau 1). Les échantillons sont testés en surface, puis à cœur après avoir ôté une couche au cutter, ce qui donne 9 spectres (Figure 15).



**Figure 14 - Spectre de référence (C5P1) pour l'adhésif sous forme de joint de colle, ATR Diamant, détecteur DTGS (réalisé par P.Calvez, ArcelorMittal)**

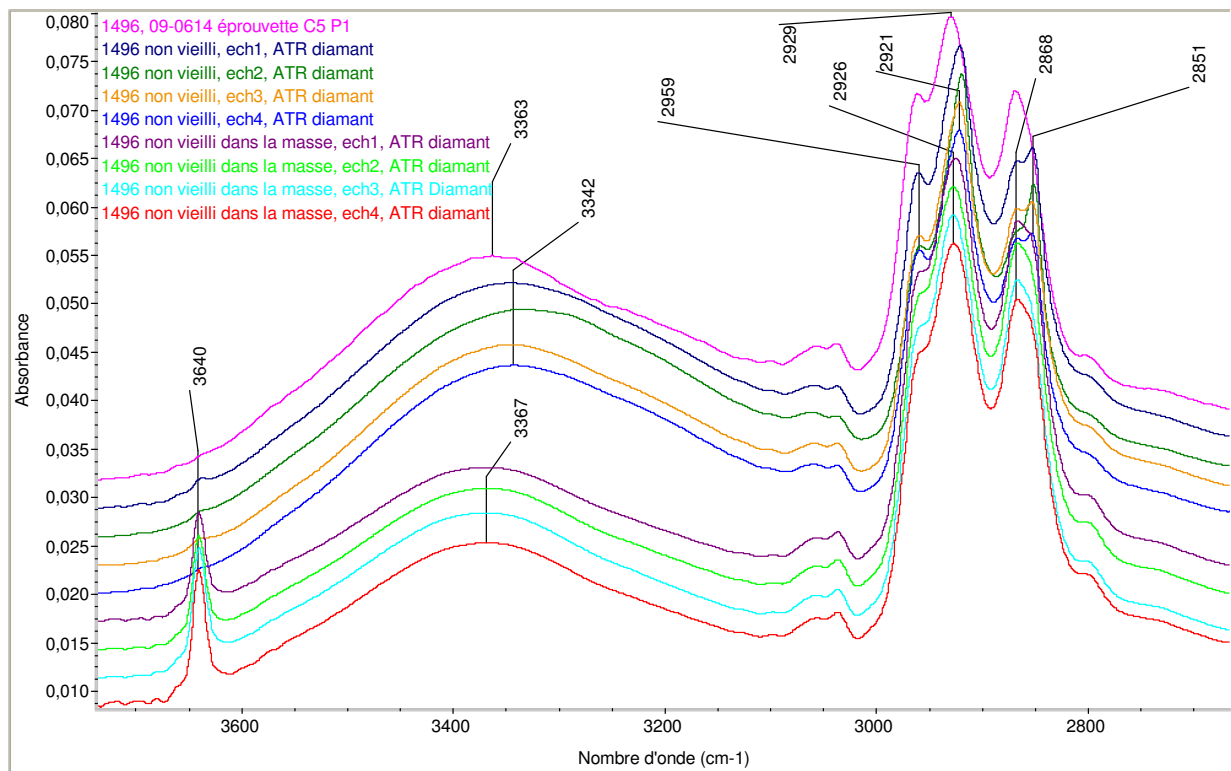
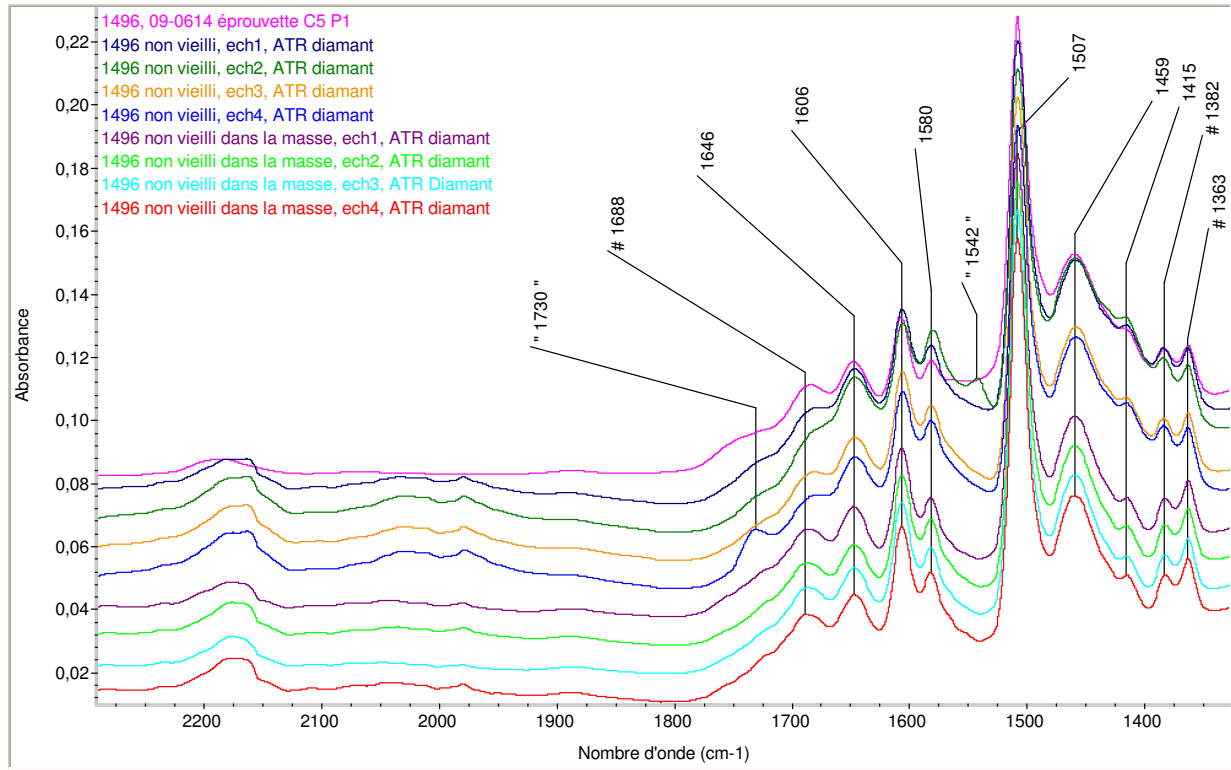
On constate que les spectres réalisés dans la masse sont identiques à celui de référence (courbe rose sur la Figure 15). Les signaux obtenus en surface montrent quant à eux quelques différences. On note un écart significatif pour le pic des O-H (environ 3360 cm<sup>-1</sup> sur le 2<sup>ème</sup> graphe de la Figure 15) qui est bien plus important pour les échantillons en surface. On attribue cette différence à l'absorption d'eau en peau lors du stockage des éprouvettes en attente des analyses IR par le centre ArcelorMittal. Les éprouvettes testées dans la suite de cette étude ont été stockées avec des sels et sous vide afin d'éviter cette absorption.

L'échantillon 4 possède un pic à  $1730\text{ cm}^{-1}$  (sur le 1<sup>er</sup> graphe de la Figure 15) qui correspond à la liaison C=O signe possible d'une hydrolyse provoquée par l'eau absorbée en surface ou d'une thermo-oxydation intervenue lors de la cuisson.

Pics ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution
3364	$\nu(\text{OH})$
3057	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2 \text{ époxy})$
3038	$\nu(\text{C-H})$ aromatique
2868, 2930, 2961	$\nu(\text{CH}_2)$ et $\nu(\text{CH}_3)$
2186	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
1887	?
1684	$\nu(\text{C}=\text{N})$
1648	$\delta(\text{N-H})$
1607	$\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatique et $\nu(\text{N}=\text{C}-\text{N})$
1508 et 1581	$\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatique
1459	$\delta(\text{CH}_2) + \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ aromatique
1363 et 1383	$\delta_{\text{s}}(\text{C-H})$ groupe $(\text{CH}_3)_2$ géminé
1296	$\nu(\text{C-O})$
1239	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ éther aromatique
1106 et 1182	$\delta_{\text{ip}}(\text{C-H})$ aromatique
1038	$\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ éther aromatique
828	$\delta_{\text{op}}(\text{C-H})$ aromatique

**Tableau 1 - Indexation des pics IR de l'adhésif sous forme de film**

On note également un dédoublement du pic à  $2870\text{ cm}^{-1}$  (sur le 2<sup>ème</sup> graphe de la Figure 15). Un pic apparaît à  $1542\text{ cm}^{-1}$  sur l'éprouvette 2 mais ne semble correspondre à aucune liaison possible dans le système. On remarque enfin sur certains échantillons, sur le 3<sup>ème</sup> graphe de la Figure 15, la présence plus affirmée des pics à  $873\text{ cm}^{-1}$  (cycle epoxyde) et  $807\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{op}}(\text{C-H})$  aromatique) signe que la cuisson n'est pas tout à fait complète en surface où la résine n'est pas complètement libre de mouvement à cause de la proximité avec les plaques d'aluminium utilisée pour sa mise en œuvre. A cœur ces deux pics disparaissent. De plus comme aucune post réticulation n'a été relevée sur les analyses DSC des échantillons massifs, on conclut que la présence de ces pics en surface et donc d'une réticulation non complète est négligeable. Les analyses IR confirment donc que l'adhésif sous forme massif tel qu'il a été préparé (protocole 1) est très similaire à l'adhésif dans l'assemblage malgré des conditions de cuisson différentes. Le protocole de cuisson 1 qui est le plus simple à mettre en oeuvre est conservé pour la préparation des éprouvettes de traction notamment.



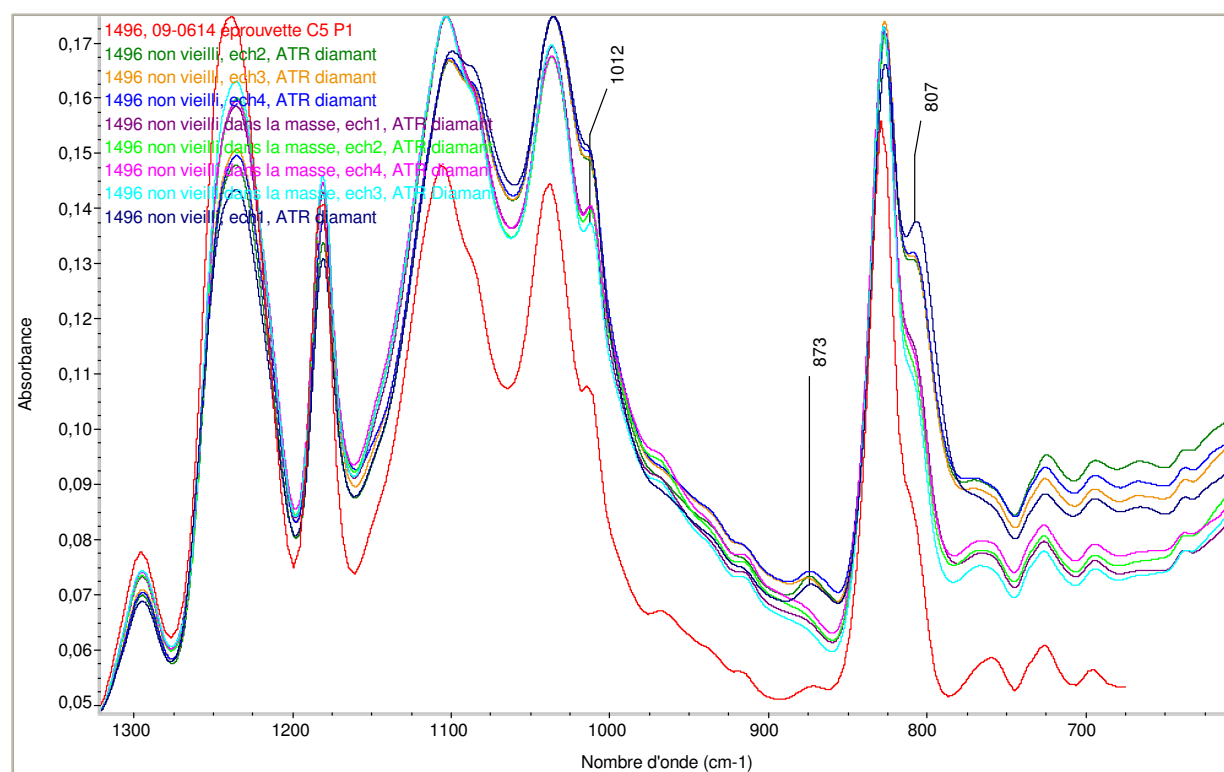


Figure 15 - Spectre IR de l'adhésif sous forme massive, ATR Diamant, détecteur DTGS. Détail du signal entre 2200 et 1300  $\text{cm}^{-1}$ , 3700 et 2700  $\text{cm}^{-1}$  et entre 1300 et 600  $\text{cm}^{-1}$  (réalisé par L.Lucchini, ArcelorMittal).

Les analyses IR ont révélées que la composition de l'adhésif sous forme massive et sous forme de joint sont très proches. L'hypothèse faite en IV.1.4.1, consistant à considérer leurs propriétés mécaniques respectives comme identiques, est légitime à la vue de ces résultats.

## 2. Propriétés mécaniques et physico-chimiques initiales

L'identification des propriétés mécaniques de l'adhésif a pour but d'alimenter un modèle élastoplastique qui sera présenté dans le chapitre suivant. Les essais de traction uniaxiale donnent accès à plusieurs valeurs comme le module d'Young, la contrainte au seuil d'élasticité ou à rupture. Ces essais sont menés à différentes températures et en fonction de la vitesse de sollicitation. Une étude thermomécanique permet de mettre en évidence le couplage existant entre mécanique et thermique au travers d'une courbe maîtresse.

### 2.1. Comportement en traction uniaxiale

Les essais de traction sont réalisés à déplacement de traverse imposé sur une machine Instron 1195 du LMPM équipée d'une cellule de force de 500 N. Un extensomètre vidéo est employé pour suivre la déformation de l'éprouvette entre deux petites tâches de peinture

réalisées avant l'essai (Figure 16). Le déplacement de la traverse, la force appliquée et la déformation longitudinale sont enregistrés. On calcule la contrainte nominale en divisant la force par la section initiale.

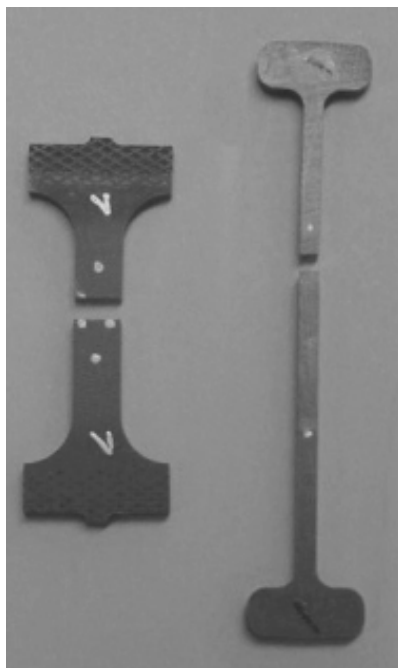


Figure 16 - Eprouvettes de traction et de sorption (à gauche épreuve utilisée pour le suivi des déformations transversales, à droite épreuves de traction)

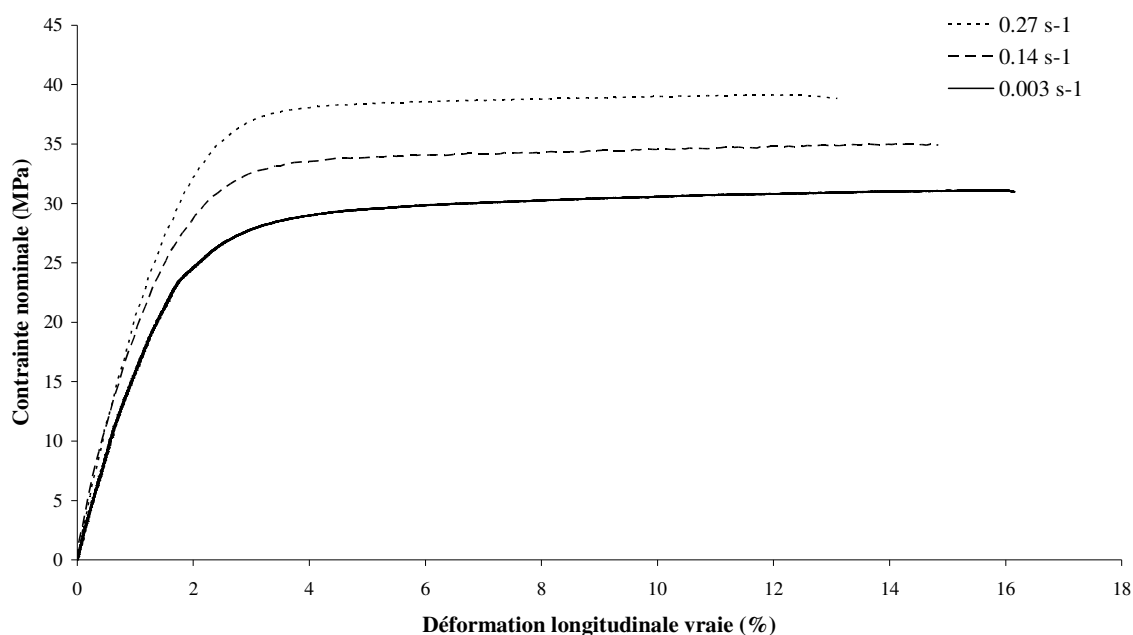
#### 2.1.1. Effet de la vitesse

La vitesse de sollicitation joue un rôle primordial sur le comportement en traction d'un matériau viscoélastoplastique comme l'adhésif de l'étude. Dans le cas présent, trois vitesses de sollicitations sont imposées à température ambiante (25°C). Les résultats montrent une dépendance significative et linéaire de la contrainte maximale et de la déformation à rupture par rapport à la vitesse de déformations (Figure 17). On voit alors que le module semble de moins en moins dépendant de la vitesse au fur et à mesure qu'elle augmente (Tableau 2).

Vitesse ( $s^{-1}$ )	Module (MPa)	$\sigma_{max}$ (MPa)	$\epsilon_{rupture}$ (%)
0.27	2300	39	13
0.14	2250	35	14.8
0.003	1900	31	16

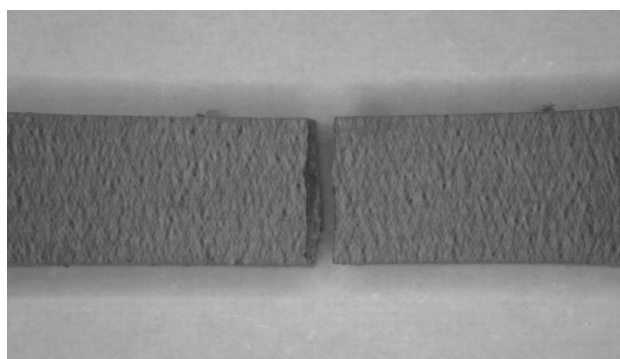
Tableau 2 - Effet de la vitesse de sollicitation à température ambiante sur les données principales d'un essai de traction.





**Figure 17 - Courbes de traction à température ambiante sur éprouvettes haltères fonction de la vitesse de déformation.**

On remarquera qu'à 25°C, l'adhésif subit une forte cavitation lors de sa déformation. L'éprouvette blanchit fortement dans sa portion utile. En observant de plus près (Figure 18), on se rend compte qu'une multitude de petites fissures apparaissent en surface (signe de la cavitation qui a lieu durant l'essai). Elles amènent à la ruine de l'adhésif (voir Chapitre III.1.3.4).

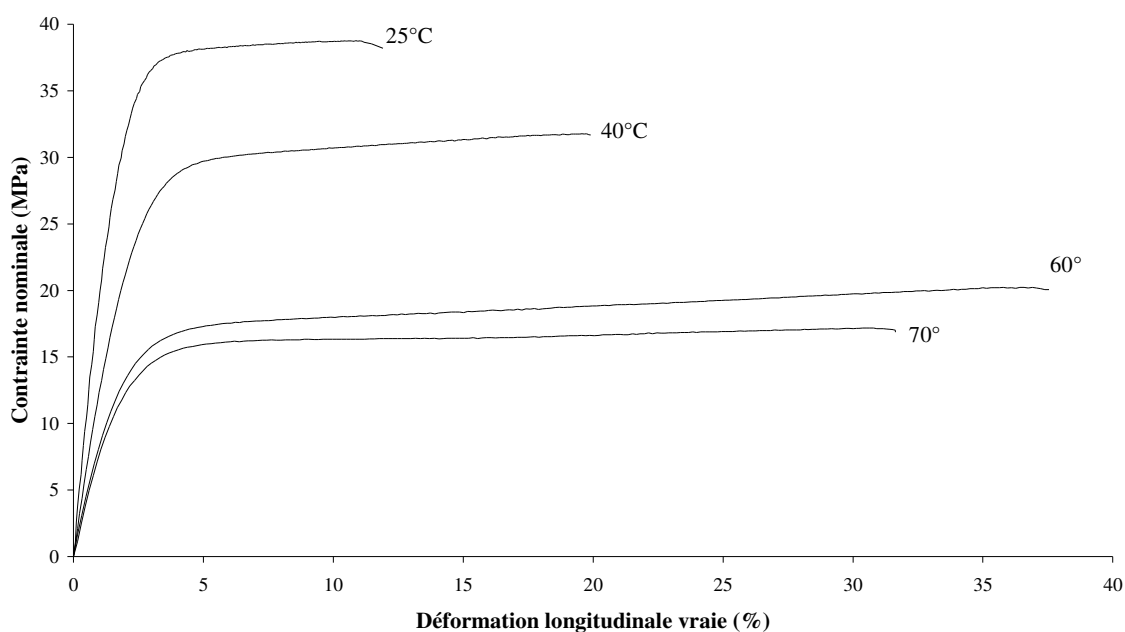


**Figure 18 - Effet de cavitation lors de l'essai de traction**

#### 2.1.2. Effet de la température

On évalue ensuite l'effet de la température sur le comportement de l'adhésif en traction. Pour cela on place les éprouvettes dans une étuve chauffée et on laisse la machine en contrôle de charge nulle pendant environ 20 minutes, temps nécessaire pour que la

température dans l'éprouvette soit homogène. La section de chaque éprouvette est mesurée avant son montage. La mesure de la section utilisée pour calculer la contrainte nominale obtenues lors des essais à 40, 60 et 70°C est donc incorrecte (on ne tient pas compte du gonflement). Plus loin nous verrons que cette approximation ne joue pas sur le résultat rapporté. La vitesse de déplacement de traverse est fixée à 10 mm/min. Trois ou quatre éprouvettes sont testées pour chaque température et sur la Figure 19, la courbe médiane est tracée. Le Tableau 3 donne l'écart type pour chaque paramètre mesuré. On constate que dans le domaine de température étudié, la colle change rapidement de comportement et de manière quasiment linéaire. En effet entre 25 et 40°C, la contrainte de seuil élastique chute de 20% et de plus de 50% entre 25 et 70°C, tandis que la déformabilité est quasiment triplée à 60°C par rapport à 25°C avant de rediminuer légèrement à 70°C. Comme on l'a vu auparavant, la colle est un mélange de plusieurs époxy, et sa transition est très étalée. Dans ce cas, même loin de la  $T_g$  de l'adhésif qui se situe autour de 90°C, le changement de comportement peut être important.



**Figure 19 - Courbes de traction nominales sur éprouvettes haltères pour différentes températures (vitesse de traverse 10mm/min)**

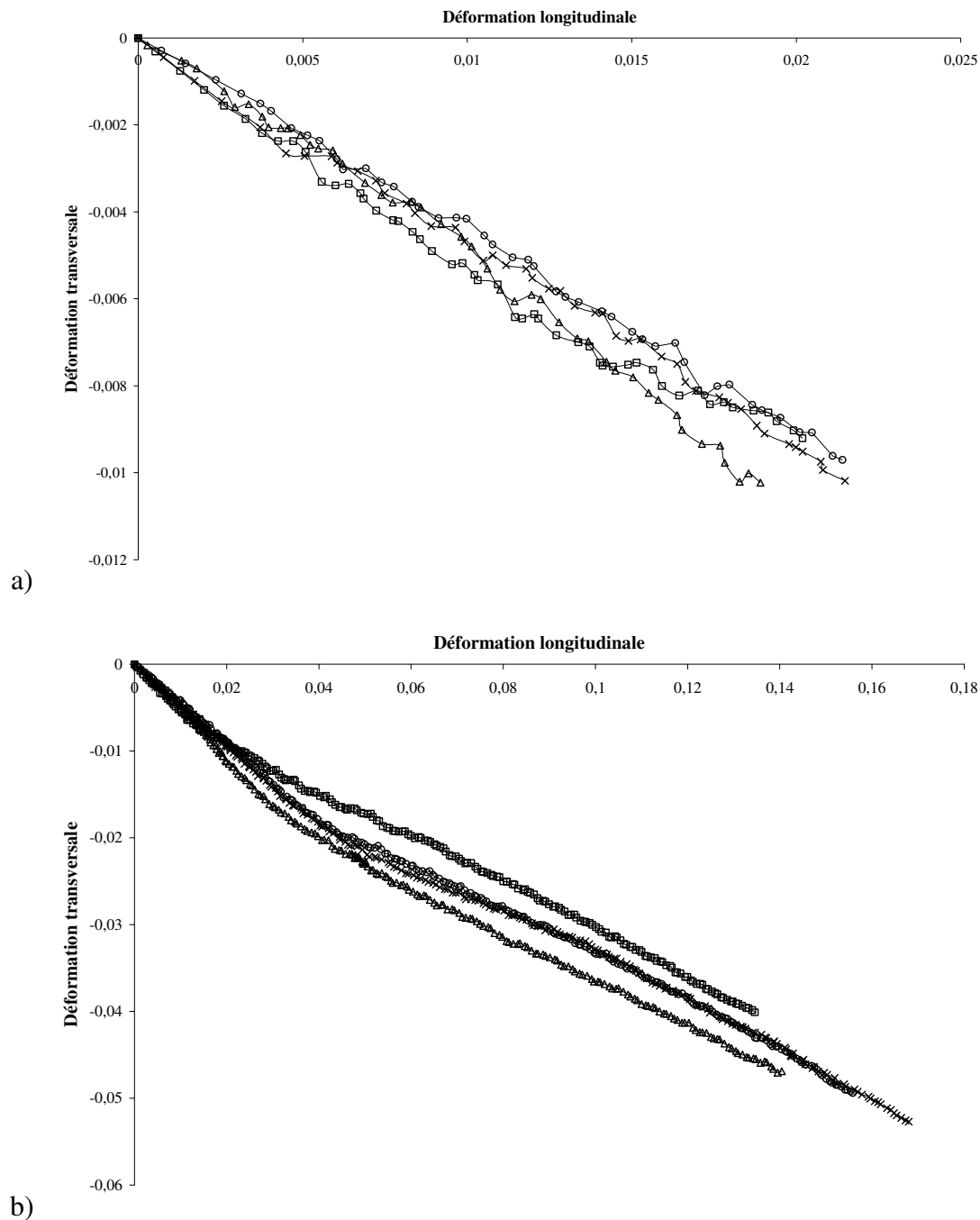
On notera une dispersion assez importante à 60 et 70°C pour la déformation à rupture. On attribue cet écart à une position imparfaite de l'éprouvette dans les mors. En effet, vu les faibles dimensions de la section utile, un positionnement approximatif peut générer des efforts de torsion et de cisaillement qui peuvent affaiblir prématurément l'éprouvette à ces hautes températures.

	Température	25	40	60	70
E (MPa)	moyenne	2200	1400	850	800
	écart-type	100	80	40	40
$\sigma_y$ (MPa)	moyenne	15,5	11,5	10	9
	écart-type	1	1	1	0,5
$\sigma_{nom\ max}$ (MPa)	moyenne	39	31	20	16.5
	écart-type	1	1.5	1	0.7
$\epsilon_{rupture}$ (%)	moyenne	12	19	35	27
	écart-type	1	2	5	5
d $\epsilon$ /dt (s <sup>-1</sup> )	moyenne	3.10 <sup>-3</sup>	3,1.10 <sup>-3</sup>	3,1.10 <sup>-3</sup>	3,1.10 <sup>-3</sup>
	Ecart type	3,2.10 <sup>-4</sup>	2,6.10 <sup>-4</sup>	1,7.10 <sup>-4</sup>	1,5.10 <sup>-4</sup>

**Tableau 3 – Effet de la température sur le module d'Young, la contrainte seuil, la contrainte maximale et la déformation à rupture de l'adhésif massif.**

### 2.1.3. Coefficient de contraction (Poisson)

La mesure du coefficient de Poisson est très compliquée sur les éprouvettes utilisées pour les essais de traction du fait de leur faible section. Aussi, il a été décidé d'usiner quelques éprouvettes avec une section plus large (5mm x 2mm environ) sur lesquelles quatre tâches de peintures (Figure 16) sont réalisées afin de pouvoir suivre par extensométrie vidéo les déformations transversales. Le coefficient de Poisson est mesuré pour les déformations élastiques ( $\epsilon_l \leq 0.02$ ). On note une dispersion importante aux grandes déformations sur 4 essais réalisés à l'ambiante sur des éprouvettes non vieilles (Figure 20a). Le coefficient de Poisson vaut **0,48 ± 0,02**. Si on observe la déformation transversale en fonction de la déformation longitudinale pendant tout l'essai de traction, on obtient la Figure 20b. On distingue à environ 3% de déformation un changement de pente qui semble être lié à l'apparition de la plasticité. On passe ainsi d'un coefficient de contraction dans la partie élastique (Poisson) de 0,48 à un coefficient de 0,3 dans la partie plastique. L'hypothèse d'écoulement plastique incompressible tel que le propose le critère de Von Mises n'est pas valable ici, autrement le coefficient aurait tendu vers 0,5. L'écoulement plastique dépend donc de la pression hydrostatique (voir partie III.1.3.2). Il faudra être prudent dans le choix d'un critère de plasticité (voir partie V.3.3).



**Figure 20 - Courbes de déformation transversale fonction de la déformation longitudinale lors d'un essai de traction réalisé à vitesse de traverse constante 10mm/min et à 25°C (en élasticité et jusqu'à rupture)**

De la même manière, le coefficient de Poisson a été mesuré à 40 et 60°C. A 40°C, on observe, comme à 25°C, le même changement de pente au passage dans le domaine plastique, alors qu'à 60°C on ne l'aperçoit plus. On note également (voir Tableau 4) que le coefficient de Poisson varie légèrement dans la partie élastique de déformation passant de 0,47 à 0,4 alors que dans le domaine plastique le coefficient de contraction augmente avec la température jusqu'à atteindre 0,4 (Figure 21).

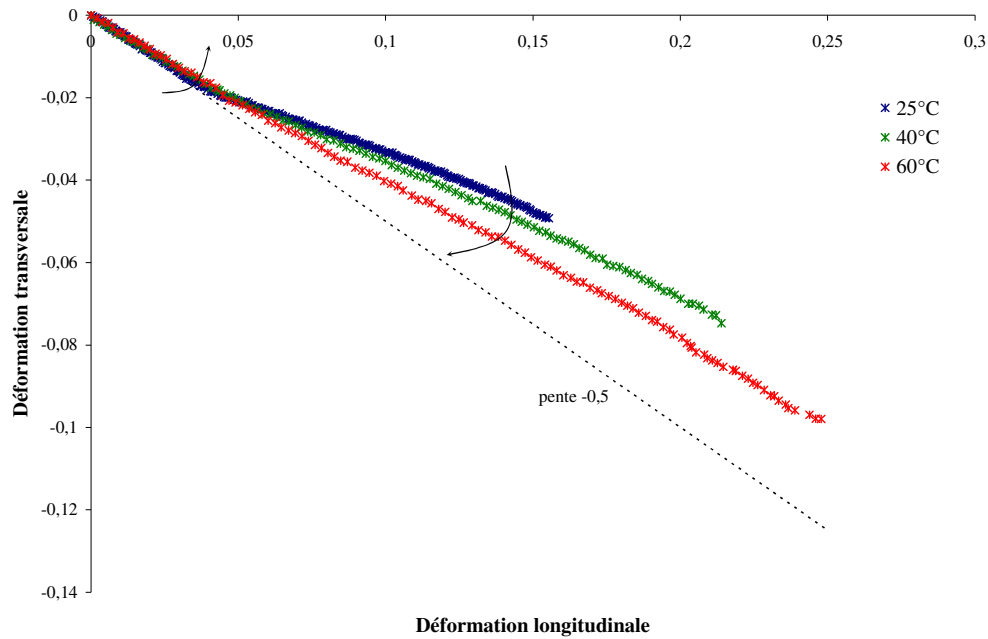


Figure 21 - Courbes de déformation transverse en fonction de la déformation longitudinale pour un essai de traction (10mm/min) à 25, 40 et 60°C.

Température	$\nu$	Ecart type	$\nu^*$	Ecart type
25	0.47	0.02	0.30	0.02
40	0.42	0.01	0.35	0.03
60	0.41	0.01	0.39	0.01

Tableau 4 – Effet de la température sur le coefficient de contraction ( $\nu$  pour la partie élastique,  $\nu^*$  pour la partie plastique)

Connaissant désormais l'évolution du coefficient de contraction pour une déformation longitudinale donnée et en fonction de la température, on peut tracer les courbes de traction vraies en fonction de la température. Pour cela, pour chaque point expérimental, la nouvelle section  $S$  est calculée à partir de sa valeur initiale  $S_0$ , de la déformation longitudinale  $\varepsilon_l$  et de la valeur de  $\nu$  ou  $\nu^*$  :

$$S = S_0(1 - \nu\varepsilon_l)^2 \quad (IV.1)$$

On considère pour ce calcul que le coefficient  $\nu$  (Poisson) s'applique dans le domaine élastique jusqu'à la contrainte seuil (voir Tableau 3) alors qu'au-delà on prend  $\nu^*$  pour déterminer  $S$ . On trace alors les courbes de contrainte vraie en fonction de la déformation longitudinale et de la température (Figure 22). Ces données seront utilisées pour la modélisation du comportement mécanique de l'adhésif.

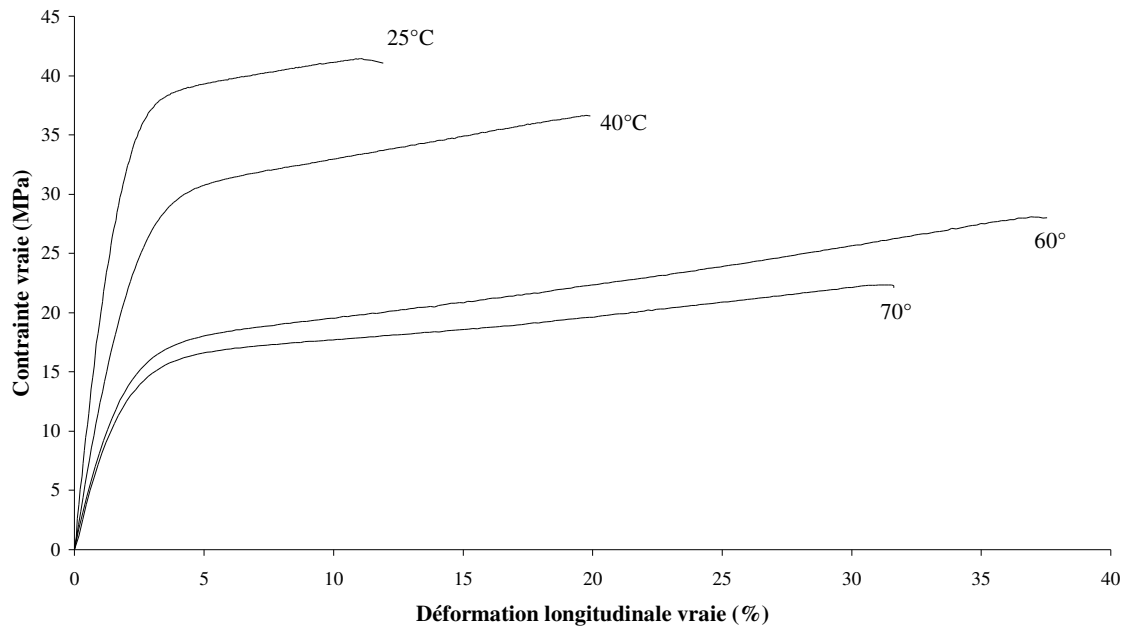


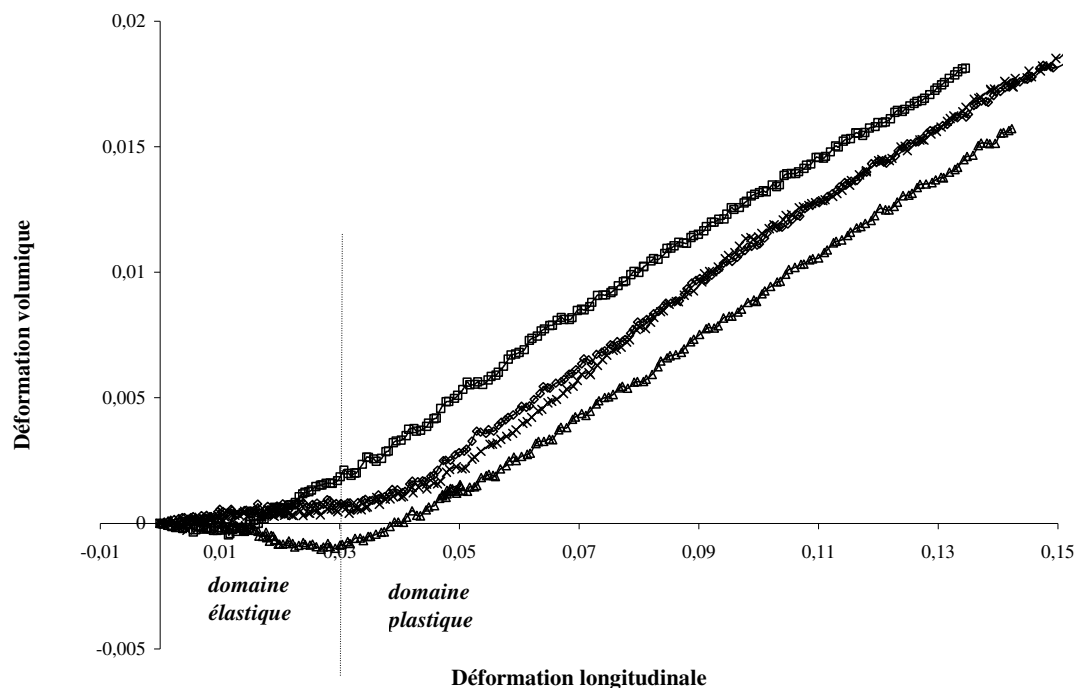
Figure 22 - Courbes de traction vraies sur éprouvettes haltères pour différentes températures (vitesse de traverse 10mm/min)

#### 2.1.4. Déformation volumique lors de l'essai de traction

Le suivi des déformations volumiques est réalisé de la même manière que le suivi du coefficient de contraction. On calcule la déformation volumique grâce à la déformation longitudinale et la déformation transversale :

$$\varepsilon_v = (\varepsilon_l + 2\varepsilon_t)/3 \quad (\text{IV.2})$$

Comme mentionné plus haut, l'écoulement plastique n'est pas incompressible. En toute logique, on devrait donc assister lors du passage dans le domaine de plasticité (autour de 3% de déformation à 25°C) à une augmentation significative du volume. En observant la Figure 23, on note que cette création de volume a effectivement lieu à lors de la transition élastique/plastique (sauf pour un essai où le volume commence à croître dès 2,5% de déformations).



**Figure 23 - Déformation volumique fonction de la déformation longitudinale.**

Cette première partie de l'étude expérimentale sur les propriétés mécaniques de l'adhésif massif en fonction de la température a déjà permis de mettre en évidence un certain nombre de phénomènes très spécifiques dont il faudra tenir compte au moment de la construction de la loi de comportement mécanique. En effet, on relève un comportement particulièrement sensible à la pression hydrostatique ce qui implique qu'il faudra se tourner vers des critères de plasticité de type Gali (voir partie III.1.3.3) ou Drucker-Pragër (voir partie III.1.3.2) pour la modélisation. Pour ce qui est de l'influence de la température, on relève une chute logique des propriétés mécaniques étant donné qu'on s'approche fortement de la  $T_g$  du matériau sain.

## 2.2. Etude thermomécanique (DMA/ courbe maîtresse)

Une série d'essais de DMA (Dynamic Mechanical Analysis) a été réalisée au CRITT Matériaux sur une machine NETZSCH 242C, afin de caractériser la transition vitreuse d'un point de vue thermomécanique. La sollicitation appliquée est de type flexion 3 points à 1 Hz sur les sections utiles des éprouvettes de traction de section 2 x 2 mm environ. Trois essais ont été entrepris avec un balayage en température de 2°C/min. Les résultats étant quasiment identiques une seule courbe médiane est présentée en Figure 24.

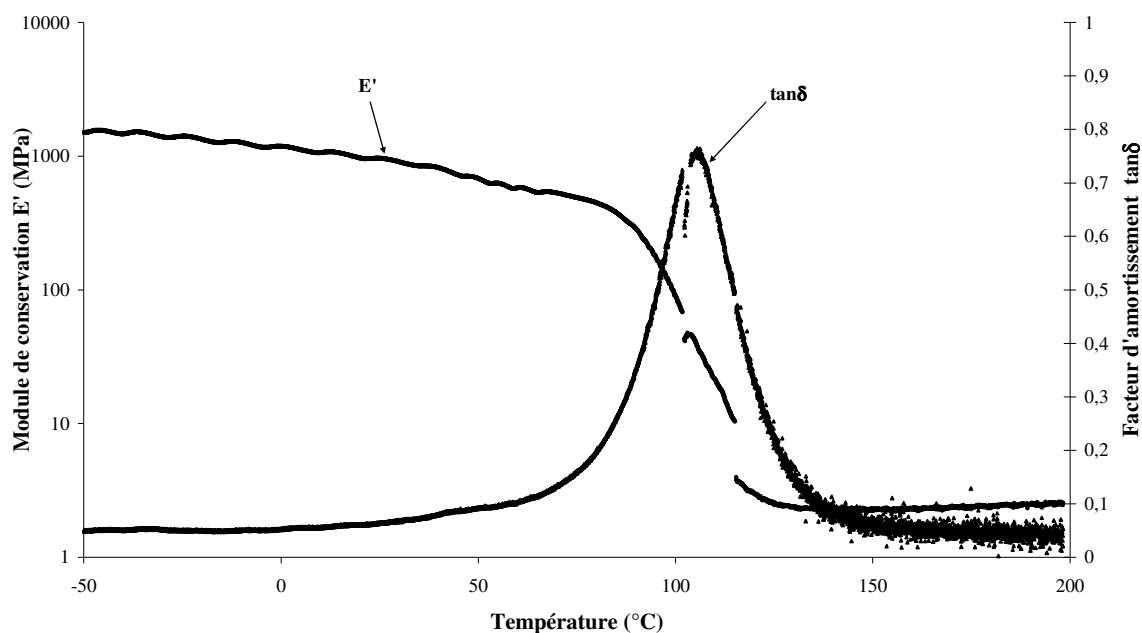


Figure 24 - Courbe de DMA sur une éprouvette d'adhésif en flexion 3pts à 1Hz et 2°C/min

En DMA, on caractérise la transition  $\alpha$ , souvent associée à la  $T_g$  du matériau. La caractérisation dépend de la technique et des conditions de mesure. On associe généralement la  $T_g$  du matériau au 'onset', c'est-à-dire au point de chute du module de conservation  $E'$ . Dans le cas présent, la  $T_g$  obtenue par DMA se situe aux alentours de 90°C ce qui correspond avec les mesures de DSC. On note également qu'avant la transition  $\alpha$ , la diminution du module dépend fortement de la température. Au-delà de 130°C, on peut considérer avoir atteint le domaine caoutchoutique, le module faible (environ 2,5 MPa) mais semble augmenter très légèrement avec la température.

Une seconde série d'essais menée sur des éprouvettes plus larges (section 11 x 2 mm) en flexion 3 points avait pour objectif de tracer une courbe maîtresse d'équivalence temps température. Pour cela, trois balayages en fréquence sont appliqués pour chaque pas de température. Sur la Figure 25, chaque point correspond à une mesure du module de conservation, du module de perte et du facteur d'amortissement pour une température donnée et une fréquence donnée.



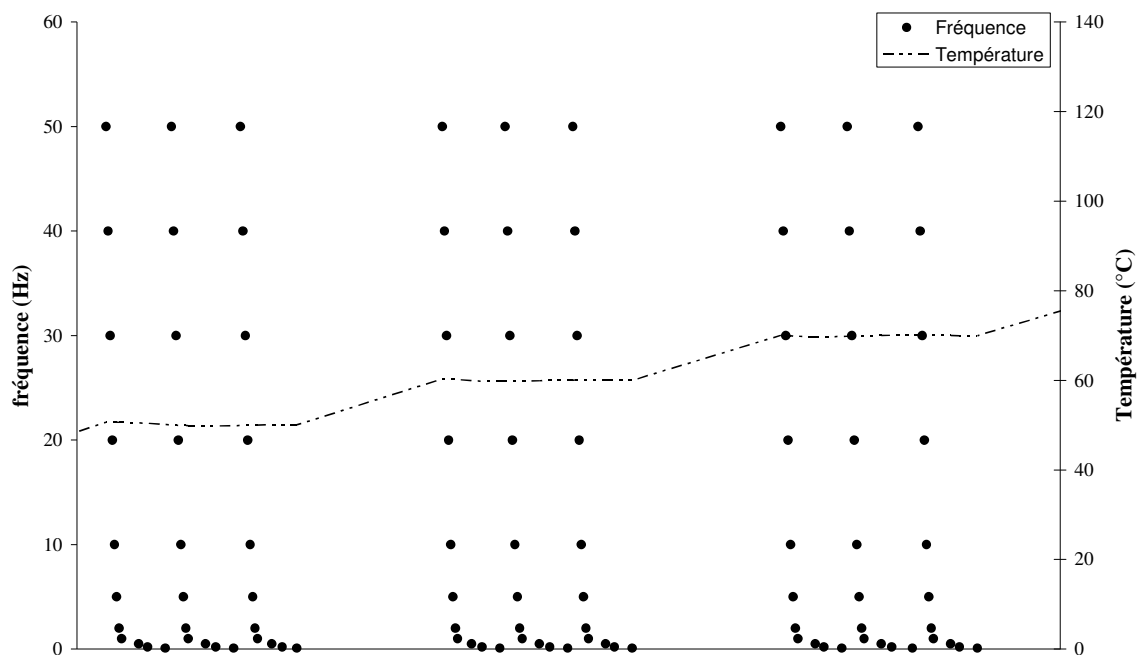


Figure 25 – Extrait du programme d'essais DMA en vue de l'obtention de la courbe maîtresse (un point correspond à une mesure de  $E'$ ,  $E''$  et  $\tan\delta$  pour une fréquence et une température données).

Le module de conservation est alors tracé en fonction de la fréquence de sollicitations pour plusieurs niveaux de température (Figure 26). En se fixant une courbe de référence et en décalant les autres courbes le long de l'axe des abscisses selon un coefficient de décalage  $a$  qui dépend de la température (Figure 28), on s'aperçoit qu'on arrive à obtenir une courbe unique (Figure 27), c'est la courbe maîtresse telle que définie par Struik. Cette courbe maîtresse se rapporte toujours à une température de référence, mais on peut aisément en déduire la courbe maîtresse à une autre température en la multipliant par le rapport entre les coefficients de décalage aux températures voulues. Par exemple, si on connaît l'évolution à 60°C du module de conservation  $E'$  en fonction de la fréquence  $f_{60}$ , on peut déduire la fréquence  $f_{120}$  qu'il faut appliquer pour obtenir le même module à 120°C en appliquant :

$$f_{120} = \frac{a(60^{\circ}\text{C})}{a(120^{\circ}\text{C})} f_{60} \quad (\text{IV.3})$$

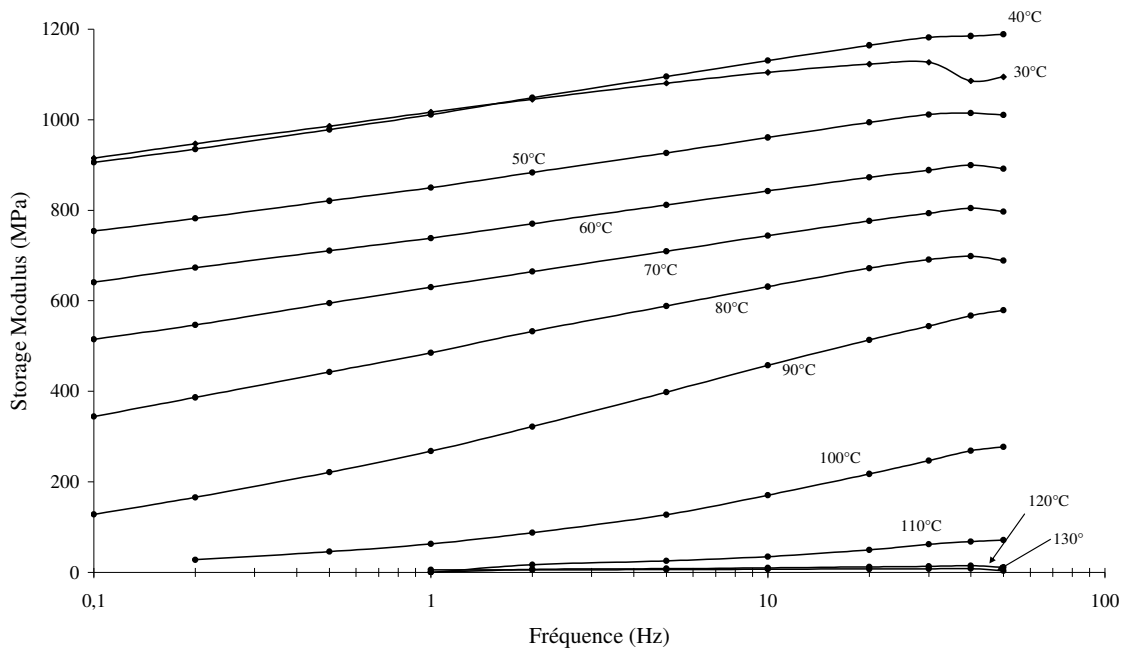


Figure 26 - Module de conservation fonction de la fréquence de sollicitation pour plusieurs températures

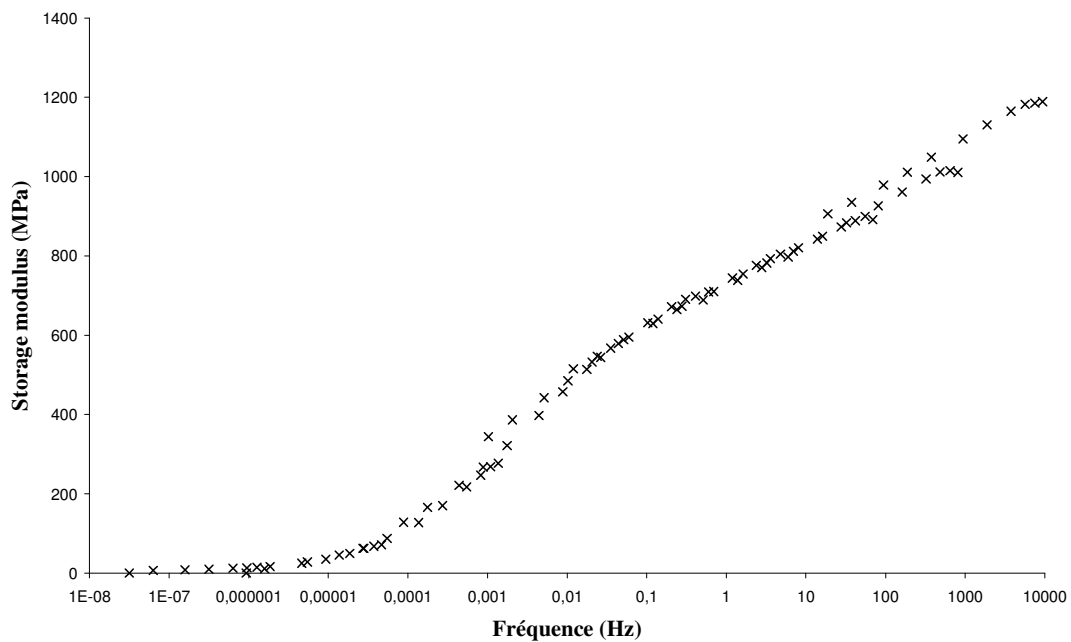


Figure 27 - Courbe maîtresse à 60°C obtenue après linéarisation du coefficient de décalage

On constate sur la Figure 28 qu'il existe deux domaines distincts au niveau du coefficient de décalage et que la séparation se situe à 90°C soit la température de transition vitreuse repérée lors des essais de DSC (Figure 12) et de DMA (Figure 24). La connaissance de la courbe maîtresse et du coefficient de décalage fonction de la température permet de déduire le module de conservation quelle que soit la condition d'essais.

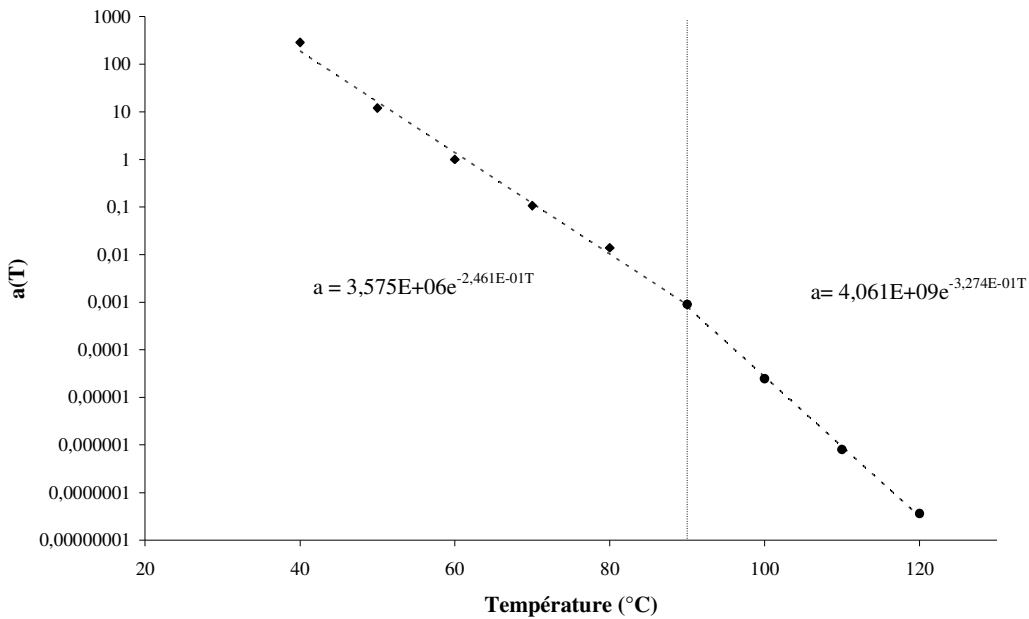


Figure 28 - Coefficients de décalage appliqué pour obtenir la courbe maîtresse et bi-linéarisation proposée. Le changement de pente s'opère à la température de transition vitreuse.

### 2.3. Mesure du coefficient de dilatation thermique en DMA

La température est responsable d'un gonflement structural non négligeable. Dans le cas de variations prononcées, on a des effets de gradients qui apparaissent lors du transitoire. Il existe deux coefficients de dilatation, un pour chaque état physique du polymère.

Le suivi du gonflement de l'adhésif en fonction de la température a été réalisé de manière originale en utilisant une DMA NETZSCH 242C au CRITT Matériaux. La méthode consiste à mesurer la déformation longitudinale  $\Delta l$  d'un barreau d'adhésif monté dans un mors de traction lors d'une rampe en température et pour un maintien à effort quasi nul. En supposant que l'adhésif est un matériau isotrope, on a en petites déformations:

$$\Delta V = 3\Delta l \quad (IV.4)$$

et pour une variation  $\Delta T$ :

$$\Delta V = \alpha_T^{Vol} \Delta T \quad (IV.5)$$

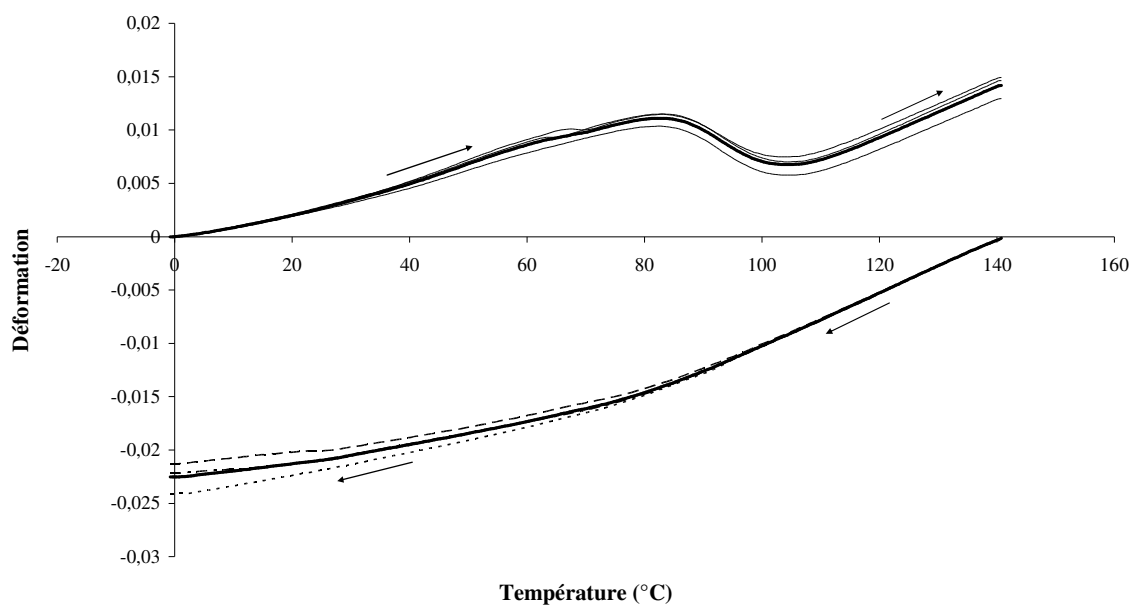
Dans l'essai qui est réalisé on mesure un coefficient de dilatation longitudinal :

$$\alpha_T^{longi} = \frac{\Delta l}{\Delta T} = \frac{\alpha_T^{Vol}}{3} \quad (IV.6)$$

Dans un premier temps, on applique à l'adhésif une rampe en température ascendante de 0 à 160°C à 0,5°C/min. La DMA est utilisée en mode fluage en compression. On choisit d'imposer un effort très faible de 0,01 N afin qu'il ne perturbe pas la dilatation thermique. La

préparation des échantillons est très importante, il est nécessaire d'avoir des surfaces aussi parallèles que possible, tout comme il faut prendre soin de bien positionner le barreau perpendiculairement aux mors. On note sur la Figure 29 qu'à l'approche de la  $T_g$  la déformation diminue alors qu'on s'attendait à ce qu'elle augmente de manière plus importante que dans l'état vitreux, ce qui finit par avoir lieu à partir de  $110^\circ\text{C}$ . On obtient le coefficient de dilatation thermique (CTE) en dérivant ces courbes et on s'aperçoit que ce dernier dépend de la température dans l'état vitreux (Figure 30). L'ordre de grandeur de  $10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  est correct, mais on ne peut pas donner de valeur à CTE pour une température comprise entre  $60$  et  $100^\circ\text{C}$ .

Pour palier ce problème, il a été décidé de réaliser cet essai pour une rampe en température descendante ( $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ). On constate alors que le saut observé précédemment aux alentours de la  $T_g$  a disparu (Figure 29). On peut alors définir le CTE quelle que soit la température (Figure 30). On relève alors 3 régimes distincts, le domaine vitreux où le CTE dépend très légèrement de la température, le domaine caoutchoutique où le CTE est constant et le domaine de transition où il change brutalement de valeur. Dans le domaine caoutchoutique la valeur du CTE pour les 2 rampes est identique, alors que dans le domaine vitreux on observe des valeurs assez dissemblables. On attribue cet écart au pseudo équilibre existant au sein de l'adhésif dans ce domaine vitreux et surtout à la différence de vitesse de chauffe. En rampe ascendante la vitesse de  $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$  laisse plus de temps à l'adhésif pour se réorganiser.



**Figure 29 - Mesure de la déformation longitudinale d'un barreau d'adhésif en fluage à effort nul pour une rampe en température ascendante ( $0$  à  $160^\circ\text{C}$  à  $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) et descendante ( $160$  à  $0^\circ\text{C}$  à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ) (en pointillés et en traits fins, les résultats expérimentaux, en traits épais, la courbe moyenne).**

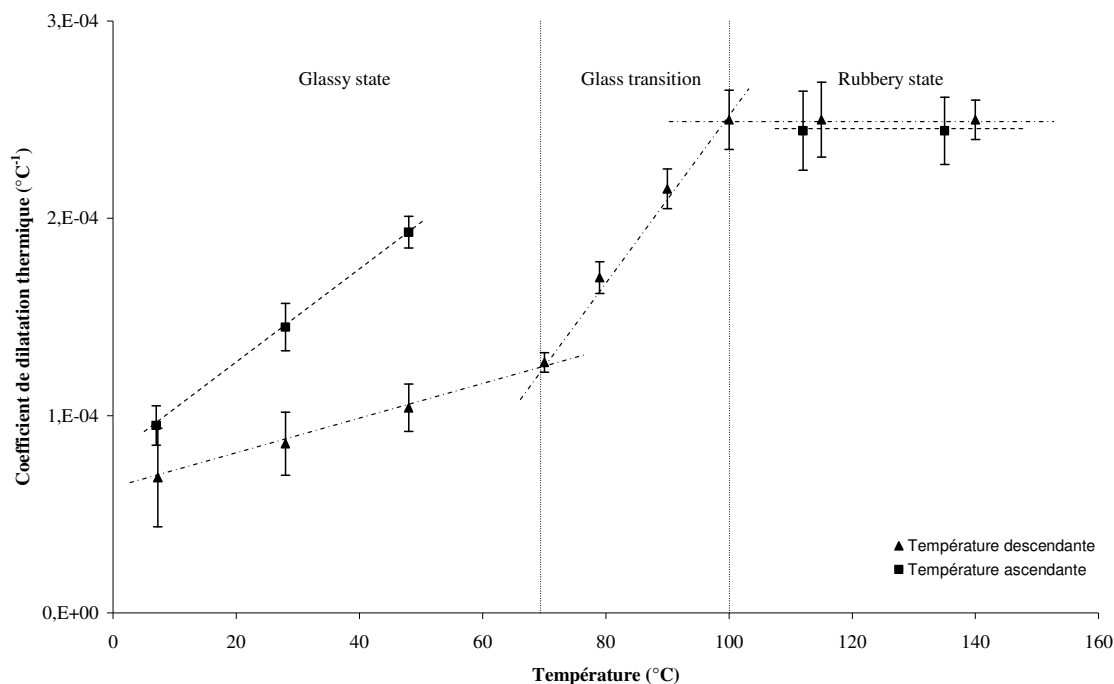


Figure 30 - Coefficient de dilatation thermique fonction de la température et du type de rampe

**Remarque :** Sur la Figure 19, les courbes de traction à 40, 60 et 70°C ont été obtenues en prenant la section de l'éprouvette avant chauffage pour calculer la contrainte nominale ce qui est, a priori, incorrect puisque l'adhésif gonfle sous l'effet de la température. Par un calcul très simple faisant intervenir le coefficient de dilatation et la section avant chauffage, on peut déduire la section initiale réelle au moment de l'essai et ainsi corriger les courbes de la Figure 19. On relève alors une variation de section inférieure au pourcent à 70°C et en traçant la nouvelle contrainte nominale pour chaque condition d'essai, on note que la différence entre les courbes reste inférieure à l'écart type. Les courbes de la Figure 19 sont donc conservées en l'état. On devra être prudent néanmoins en cas de dépouillement d'essais sur des éprouvettes plus larges pour lesquelles la variation de section pourrait être plus importante.

### 3. Etude de la diffusion d'eau

La connaissance de la cinétique de diffusion de l'eau dans l'adhésif massif en fonction de la température, et éventuellement de l'état de contrainte est indispensable pour étudier le vieillissement de l'assemblage collé. Plusieurs techniques ont été employées pour réaliser le suivi de la diffusion de l'eau. La réversibilité de la sorption est également brièvement abordée.

### 3.1. Suivi gravimétrique et volumique

Une balance Sartorius YDK01 donnant la masse à  $10^{-5}$  grammes près est utilisée pour réaliser à la fois le suivi gravimétrique et volumétrique. Des pesées successives sont réalisées pour des éprouvettes de traction placées dans l'eau déminéralisée à une température donnée. On obtient ainsi l'évolution dans le temps de la fraction massique d'eau contenue dans l'éprouvette. Plusieurs températures de vieillissement sont étudiées : 25, 40, 60 et 70°C. A 25°C, on constate qu'après environ 60 jours d'immersion ( $40 \text{ h}^{1/2}$ ), la fraction volumique d'eau maximale est de 3,6% et correspond à la saturation de l'adhésif. Le comportement est quasiment Fickien à cette température (Figure 31). Plusieurs éprouvettes ont été laissées pendant plus de 6 mois dans ces conditions, le seuil n'évolue plus et reste à 3,6%.

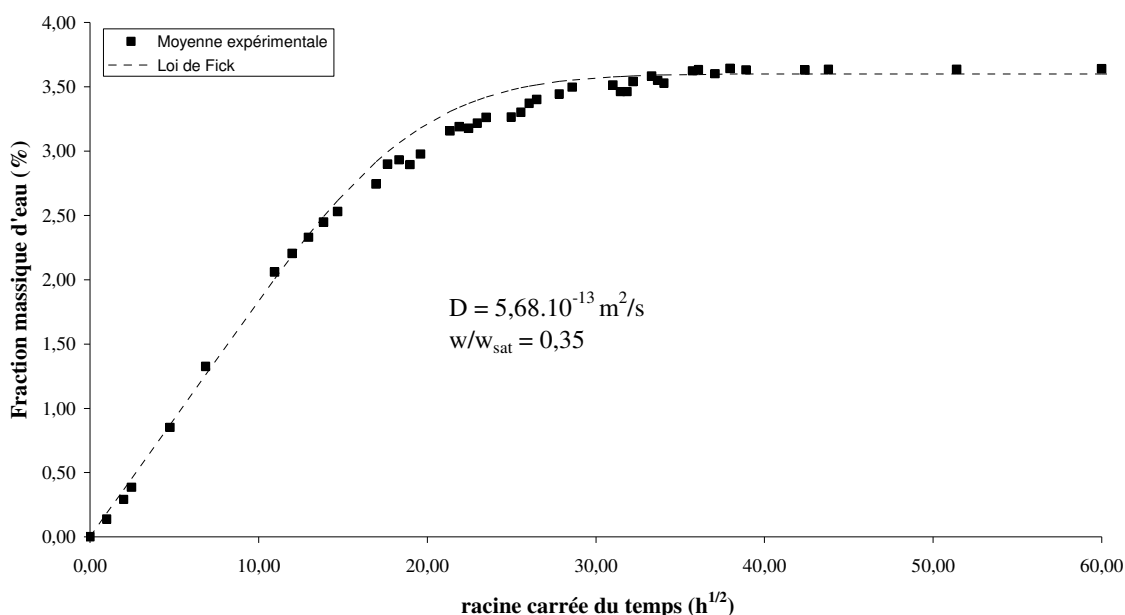


Figure 31 - Courbe de sorption de l'adhésif à 25°C

A partir de 40°C, on constate qu'il n'y a plus de saturation, même pour des temps d'immersion très importants (Figure 32). A 40 et à 60°C, on note l'existence d'un court plateau pour une fraction volumique de 3,5% et 3,8%, mais un tel plateau n'apparaît pas à 70°C, on distingue juste un changement de pente à 4% environ. Après ce plateau, on observe une reprise de la sorption assez faible à 40°C, et beaucoup plus importante à 60 et 70°C. Les échantillons n'ont pas été conservés plus de 2 mois en immersion car il ne semblait pas exister de saturation pour ces températures de vieillissement très proche de la  $T_g$  de l'adhésif sain.

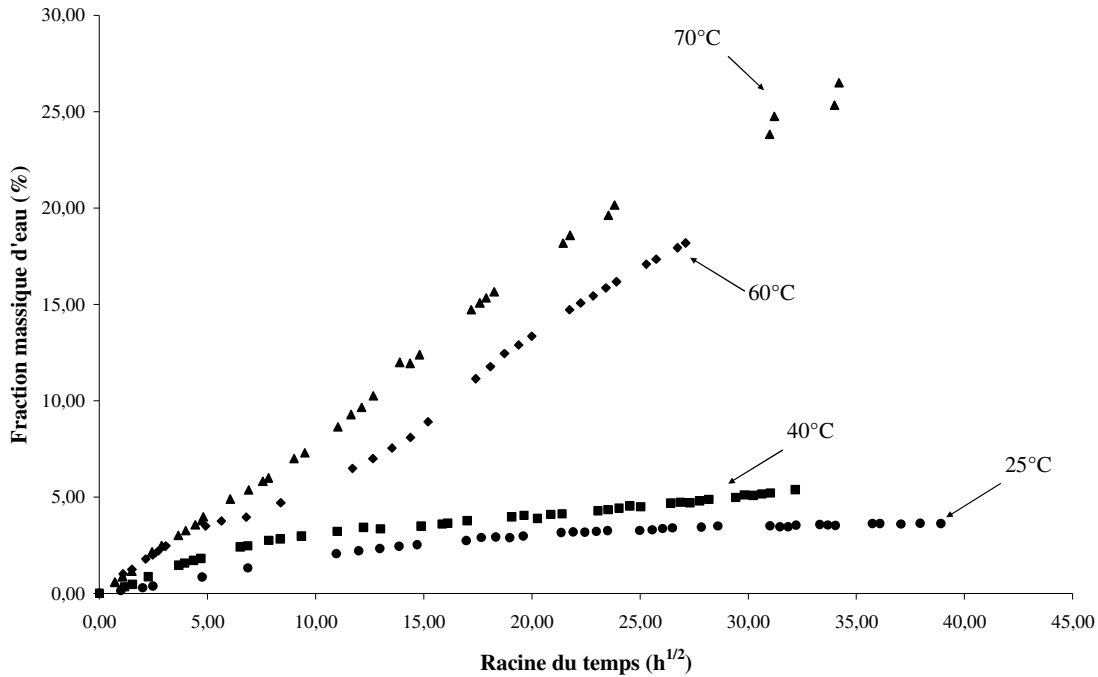


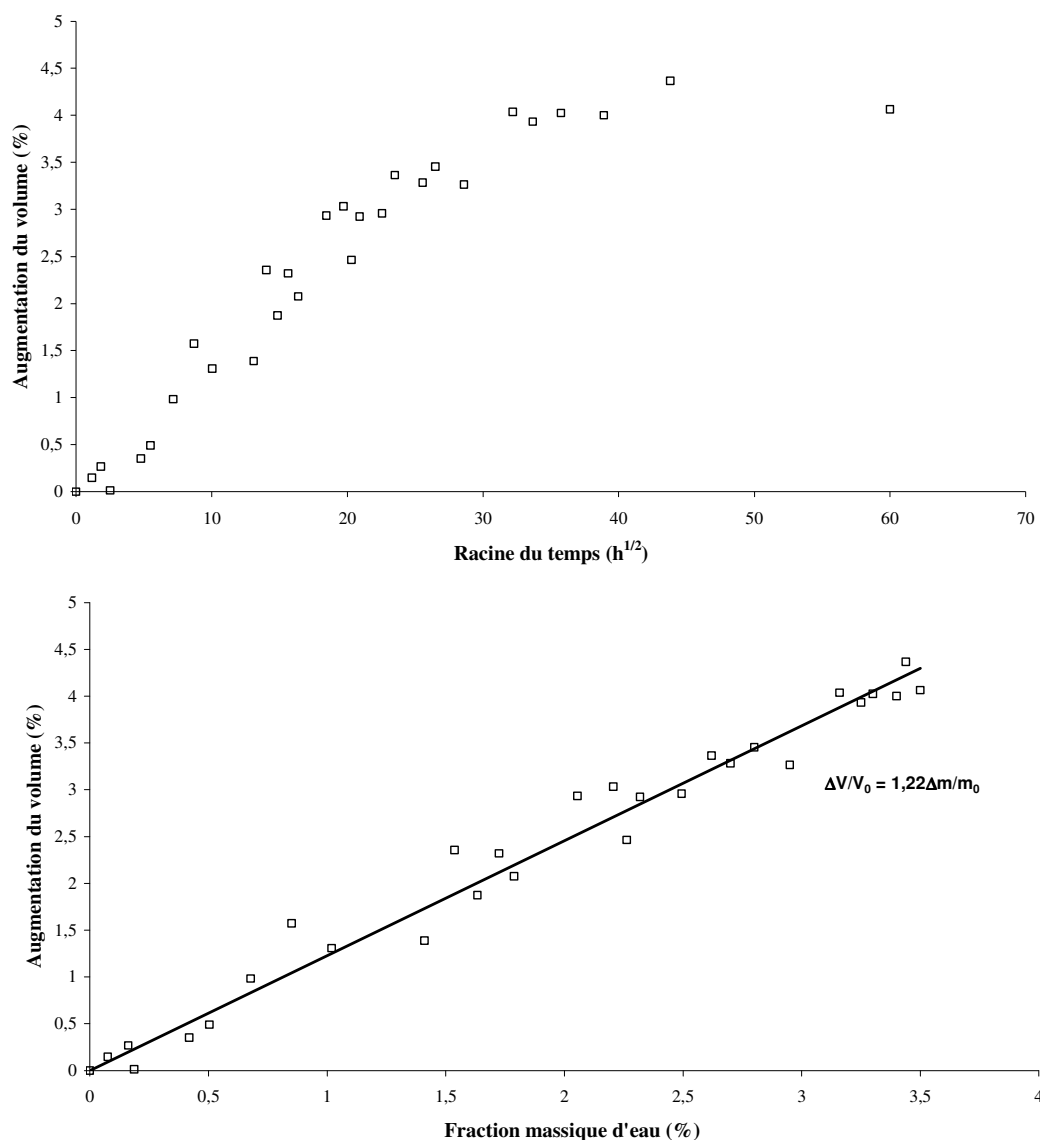
Figure 32 - Courbe de sorption de l'adhésif à 25, 40, 60 et 70°C

Le suivi volumétrique a été réalisé en relevant la densité des éprouvettes lors de leur vieillissement. Pour cela, la masse de l'éprouvette est mesurée dans l'air et dans l'eau dont on connaît la densité en fonction de sa température. On calcule ensuite la densité de l'adhésif grâce à l'équation qui suit :

$$\rho = \frac{m_a \times d_{\text{fluide}}}{A(m_a - m_e)} + d_{\text{air}} \quad (\text{IV.7})$$

où  $m_a$  est la masse de l'échantillon dans l'air,  $m_e$  celle dans l'eau,  $d_{\text{fluide}}$  et  $d_{\text{air}}$  les densités respectives de l'eau et de l'air en fonction de la température et  $A$  un coefficient correcteur représentant l'effet de la poussée d'Archimède sur le système de mesure de la masse en immersion. Chaque mesure est réalisée environ 10 minutes après avoir sorti l'éprouvette de son milieu de vieillissement afin d'éliminer la composante thermique du gonflement et ne mesurer ainsi que la composante hydrique.

On trace ensuite l'augmentation du volume en fonction du temps et de la prise en masse des éprouvettes à 25, 60 et 70°C. A 25°C et après 60 jours d'immersion, le gonflement qui a atteint une valeur de 4% semble ne plus évoluer. On constate sur la Figure 33 que cette évolution est étroitement liée à la prise en masse de l'éprouvette puisqu'il existe une relation linéaire entre masse et volume, ce qui traduit l'existence d'un unique régime de sorption. A ce niveau de température, l'eau qui pénètre dans le réseau est la seule responsable du gonflement observé.



**Figure 33 - Evolution du volume d'une éprouvette d'adhésif en fonction du temps et de la fraction massique d'eau pour une immersion à 25°C**

Sur les courbes d'évolution du volume à 60 et 70°C, il n'y a pas de saturation observée dans la mesure où la fraction massique d'eau n'atteint pas de seuil (Figure 34). On constate cependant qu'aux faibles prises en masse, l'augmentation du volume en fonction de la quantité d'eau présente un comportement proche quelle que soit la température d'immersion. En première approximation on supposera que l'augmentation du volume est proportionnelle à la prise en masse pour la gamme de températures étudiées. Pour les prises en eau plus importantes (>4%) à 60 et 70°C, on note un changement de comportement. Le volume augmente moins vite en fonction de la quantité d'eau. Ces essais seront rediscutés et analysés plus en profondeur dans la discussion finale de la partie IV où d'autres résultats seront utiles pour conclure sur le comportement de l'adhésif en immersion dans l'eau en fonction de la température.



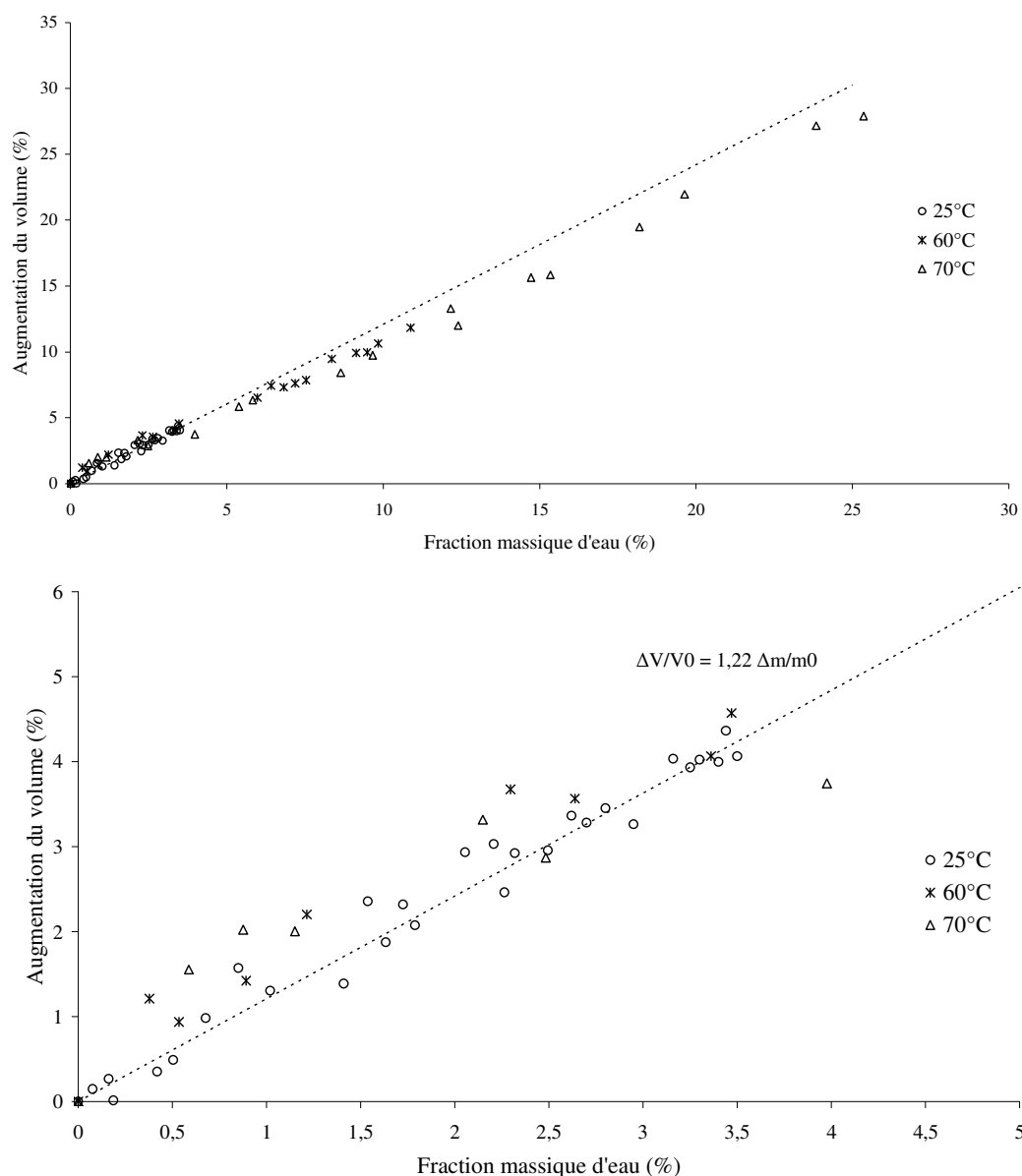


Figure 34 - Evolution du volume d'éprouvettes d'adhésif en fonction de la prise en masse à 25, 60 et 70°C / Zoom sur les faibles prises en masse

### 3.2. Réversibilité

L'étude de la réversibilité de la sorption d'eau peut apporter de nombreuses informations en vue de la compréhension complète de l'ensemble de mécanismes entrant en jeu dans ce phénomène complexe. Pour cela, des suivis gravimétriques et volumétriques sont entrepris avant et pendant le séchage d'éprouvettes ayant saturé à 25°C et d'éprouvettes ayant vieilli 14 jours à 70°C. Le séchage est effectué à l'ambiante et sous vide avec des gels de silices pour capter l'eau évacuée.

Le séchage des éprouvettes vieilles et saturées dans l'eau à 25°C (immersion de 4 mois) permet de mettre en évidence la quasi réversibilité du phénomène de sorption (Figure 35). A  $t = 0$ , on relève la masse et le volume après vieillissement. On retrouve la prise en masse de 3,6% et le gonflement de 4,5%. Après 3 mois de séchage, on retrouve pratiquement la masse initiale, alors qu'un gonflement résiduel de 2% persiste. Cette augmentation non négligeable du volume pourrait être attribuée à une relaxation des contraintes internes générées lors la cuisson des plaques d'adhésifs entre les tôles d'aluminium.

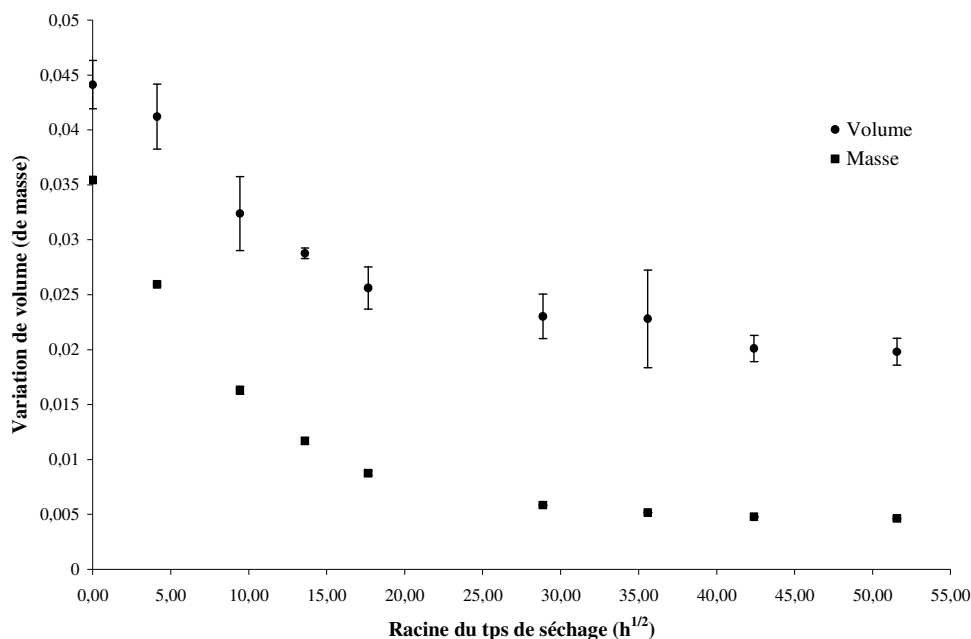


Figure 35 - Suivi gravimétrique et volumique de la phase de séchage d'éprouvettes ayant saturé à 25°C

Après séchage des éprouvettes ayant vieilli 14 jours à 70°C (prise en masse de 16%), on observe que la masse initiale est pratiquement recouverte (Figure 36). Mais cela ne confirme pas pour autant que toute l'eau a bien été évacuée. Il est possible que de l'eau reste alors que d'autres éléments sont lessivés (charges, chaînes carbonnées hydrolysées par exemple). En revanche, le volume final après séchage reste près de 10% supérieur au volume initial. Il y a donc bien un phénomène de gonflement irréversible. Si on retire les 2% de gonflement qu'on attribue à une réorganisation des macromolécules, 8% du gonflement observé est créé par le vieillissement à 70°C.

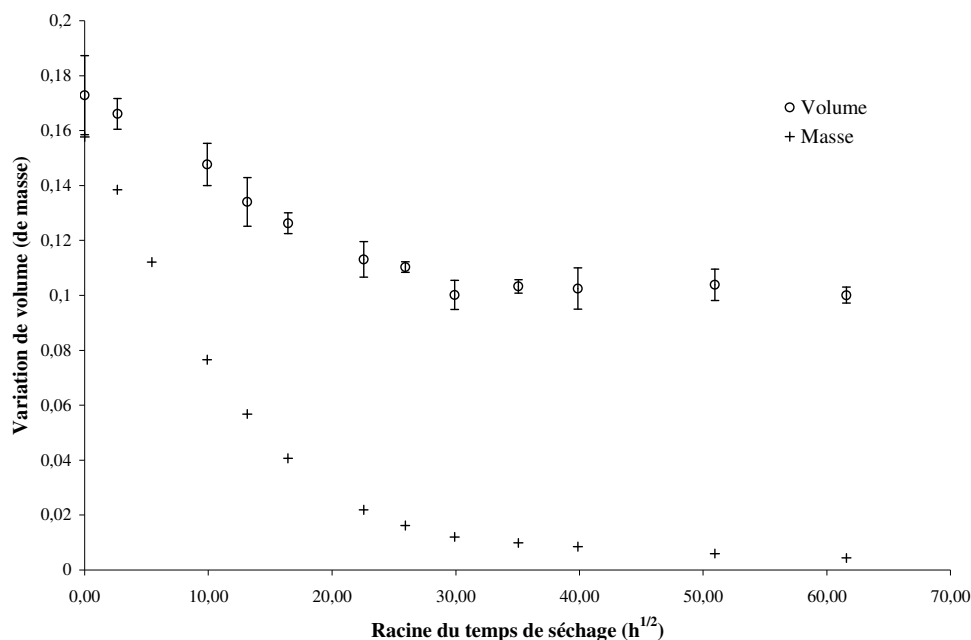


Figure 36 - Suivi gravimétrique et volumétrique de la phase de séchage d'éprouvettes vieillies 14 jours à  $70^{\circ}C$

### 3.3. Effet de la contrainte

On l'a vu dans la partie bibliographique, l'état de contrainte peut influencer de manière significative sur la prise en eau d'un polymère. Aussi plusieurs éprouvettes ont été immergées à  $60^{\circ}C$  dans l'eau alors qu'elles étaient soumises à une charge de flexion 3 points de 1 N grâce à un montage spécifique développé au laboratoire (Figure 37). Cette faible charge permet d'éviter une déformation trop importante de l'échantillon. La prise en eau est suivie et confrontée à celle d'un échantillon non chargé. On constate sur la Figure 38 que la flexion imposée ne joue pas de rôle significatif sur la sorption.

Comme ces essais sont les seuls qui ont été menés, il n'est pas possible de statuer sur l'impact de la contrainte sur la sorption pour cette étude. Des essais de sorption sous charge de traction ou de compression appliquée à des éprouvettes de plus forte section auraient peut être été plus judicieux.

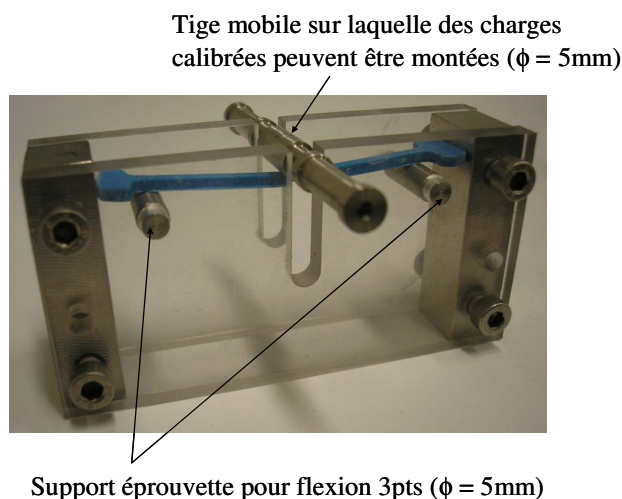


Figure 37 - Montage de flexion 3 points en immersion

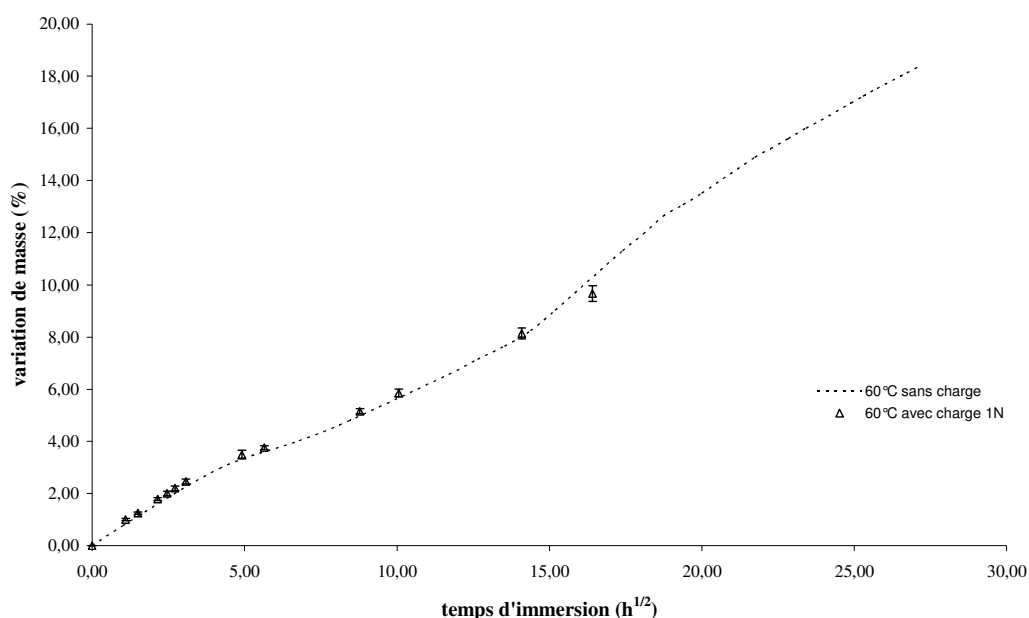


Figure 38 - Suivi de masse d'éprouvettes immergées dans l'eau à 60°C sous une charge de flexion 3 points de 1 N. Confrontation à la courbe de sorption sans charge.

### 3.4. Problèmes rencontrés / Discussion

Initialement, il était prévu dans cette étude expérimentale d'évaluer l'effet de la contrainte sur la prise en masse et le chemin de diffusion. Cet aspect n'a pu être traité alors qu'un montage spécifique a été mis en place courant 2008 au LMPM (Figure 39). Le cahier des charges de cette expérience précisait qu'il devait être possible de suivre la déformation des éprouvettes lors de leur vieillissement aqueux à une température donnée.

Des bancs de fluage pour polymère basé sur un principe de bras de levier ont été modifiés pour réaliser ces mêmes essais en immersion. Il a été décidé de modifier le système

de bras de levier trop imposant pour les petites éprouvettes utilisées. Un système de câbles-poulies a été choisi et des mors spéciaux ont été usinés pour pouvoir maintenir les éprouvettes et être fixé au câble. A l'autre bout du câble, des petits bacs sont accrochés et peuvent être remplis avec n'importe quel type de contenu (eau, sable, masse calibrée,...) afin d'appliquer la charge de fluage voulue.

Des bacs en Plexiglas ont été réalisés pour contenir l'eau jusqu'à 70°C. Ces bacs sont percés afin de faire passer les accroches des éprouvettes. L'étanchéité est assurée grâce à des rondelles en Teflon et du mastic dédié à ces températures importantes.

Il était également important d'avoir une température la plus homogène possible dans le bac. Pour cela des pompes électriques sont employées afin de faire circuler l'eau dans les bacs et homogénéiser la température. Le chauffage de l'eau est assuré par une résistance chauffante avec un système de régulation. Quatre bancs avec un bac chacun sont ainsi préparés et sur chaque banc on compte trois lignes d'amarrage.

Pour ce qui est du suivi en déformation, une loupe binoculaire montée sur un système de translation dans les trois directions de l'espace a été choisie. Cet ensemble a la faculté de se translater devant chaque banc au moyen d'un chariot sur patin. Chaque plateau de translation a été soigneusement choisi pour capter les déformations dues au fluage.

Notons que le système de mesure permettait d'observer une tendance de fluage mais que la précision et la reproductibilité des relevés n'étaient pas suffisantes. De plus, le système d'accroche des éprouvettes semblait générer de la torsion ce qui aurait pu jouer sur le résultat obtenu. Toutefois, le problème majeur qui a empêché l'utilisation de ce banc est qu'à 70°C pour des temps de vieillissement importants, les bacs avaient tendance à se déformer sous l'effet couplé de la température et de la masse importante d'eau, ce qui provoquait le décollement des bacs et des fuites d'eau. Il a été imaginé de renforcer ces bacs par des tôles d'acier ou d'aluminium mais le temps manquant il a été décidé de réaliser ces essais à un autre moment.

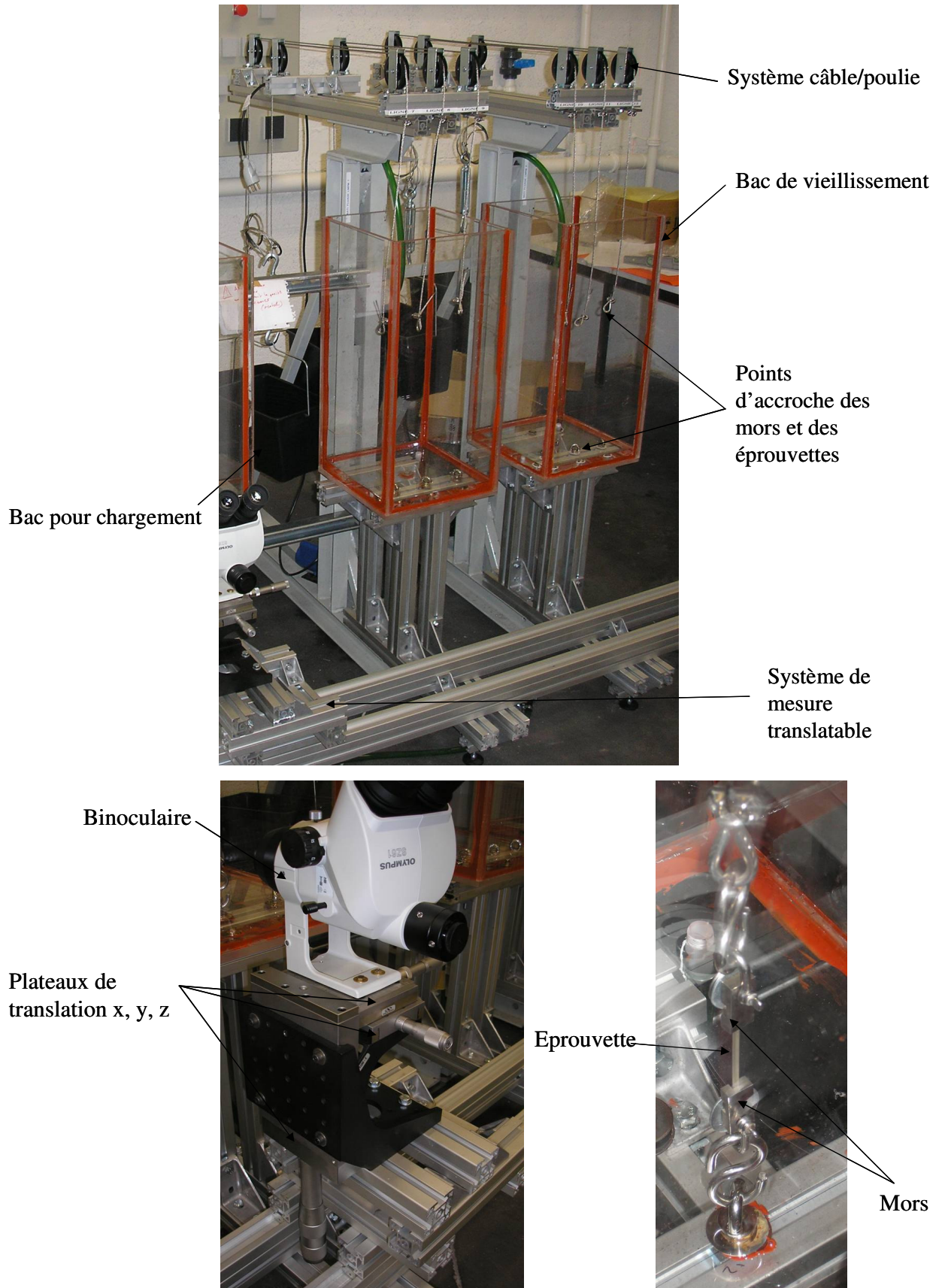


Figure 39 - Banc d'essai de fluage en immersion

#### 4. *Effet de l'eau sur les propriétés de l'adhésif*

Comme il a été montré dans les parties précédentes, l'eau ayant pénétré dans le réseau de l'adhésif est responsable de nombreuses dégradations mécaniques, physiques et chimiques. Ces dernières sont parfois réversibles lorsque la prise en masse reste faible, mais rarement lorsque le taux d'absorption ou la température de vieillissement sont trop importants. Dans ce paragraphe, les essais réalisés sur l'adhésif vieilli sont présentés et discutés.

##### 4.1. **Changement des propriétés thermomécaniques**

La dégradation des propriétés mécaniques de l'adhésif par la diffusion de molécules d'eau est la plus facile à appréhender et à quantifier. Quand le temps de vieillissement augmente, les caractéristiques mécaniques de l'adhésif diminuent. La difficulté réside plus généralement dans l'interprétation des résultats. En effet la diffusion étant un phénomène transitoire, la dégradation n'est pas homogène et on a des gradients de propriétés dans l'éprouvette. Ainsi par exemple, une mesure obtenue en dépouillant un essai de traction est une donnée macroscopique. Pour dépouiller proprement les essais qui sont présentés par la suite, il faut tenir compte du profil de diffusion d'eau. Cet aspect sera discuté dans le chapitre suivant.

###### 4.1.1. Essais de traction uniaxiale

Trois à quatre éprouvettes de traction pour chaque temps de vieillissement sont placées à plat dans l'eau déminéralisée à 70°C pendant une certaine période. Cette température permet d'obtenir des taux de sorption très importants. Avant d'être sollicitée en traction à 10mm/min elles sont pesées afin de connaître la quantité d'eau absorbée, on mesure la section (qui inclut donc l'effet du gonflement), puis on les laisse environ 15 minutes en milieu ambiant pour que l'équilibre en température se fasse complètement. Les essais réalisés à 25°C sont, dans un premier temps, dépouillés de manière globale, mais seront repris après construction du modèle de diffusion, ce qui permettra de connaître la concentration locale.

On observe sur les Figure 40 et Figure 41 qu'on est en présence de deux régimes distincts dans l'évolution des propriétés mécaniques par rapport à la quantité d'eau absorbée.

Dans le premier cas, le module d'Young et la contrainte à rupture diminuent progressivement

et quasiment de manière linéaire avec le taux d'absorption de respectivement 53 et 49%, tandis que la déformation à rupture triple. Ces observations sont typiques du phénomène de plastification. Dans le second cas, à partir d'une prise en masse de 4% environ, le module d'Young et la contrainte à rupture n'évoluent plus tandis que la déformabilité chute. Cette diminution brutale est le signe d'une modification irréversible du réseau, on verra plus loin qu'elle est liée à l'hydrolyse des macromolécules et à la formation de cavités. On est donc en présence d'une compétition entre deux phénomènes concurrents, la plastification qui a tendance à favoriser la déformation de l'adhésif avec la quantité d'eau absorbée, alors que l'hydrolyse et la cavitation vont provoquer un affaiblissement notable et donc des ruptures à des efforts et des déformations plus faibles. Ces aspects d'hydrolyse et de cavitation seront rediscutés plus tard.

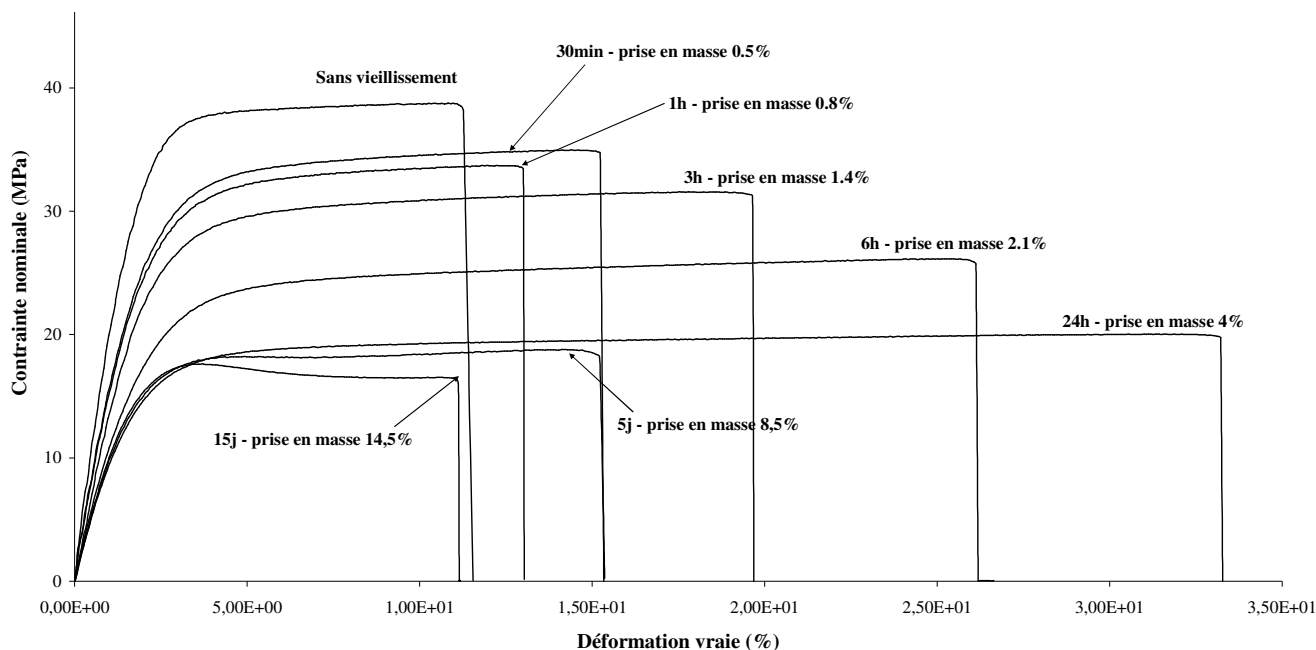


Figure 40 - Effet du vieillissement humide sur le comportement en traction de l'adhésif (10mm/min)

Plusieurs éprouvettes larges ont également été placées en immersion à 70°C afin de suivre l'évolution du coefficient de contraction lors du vieillissement de l'adhésif massif. Par manque de temps, seuls trois temps de vieillissement à 70°C ont été étudiés : 1, 5 et 14 jours (Figure 42). Il est également important de noter que ces essais sont réalisés sur éprouvettes d'adhésif massif possédant de nombreux gradients et que la mesure est « globale ».



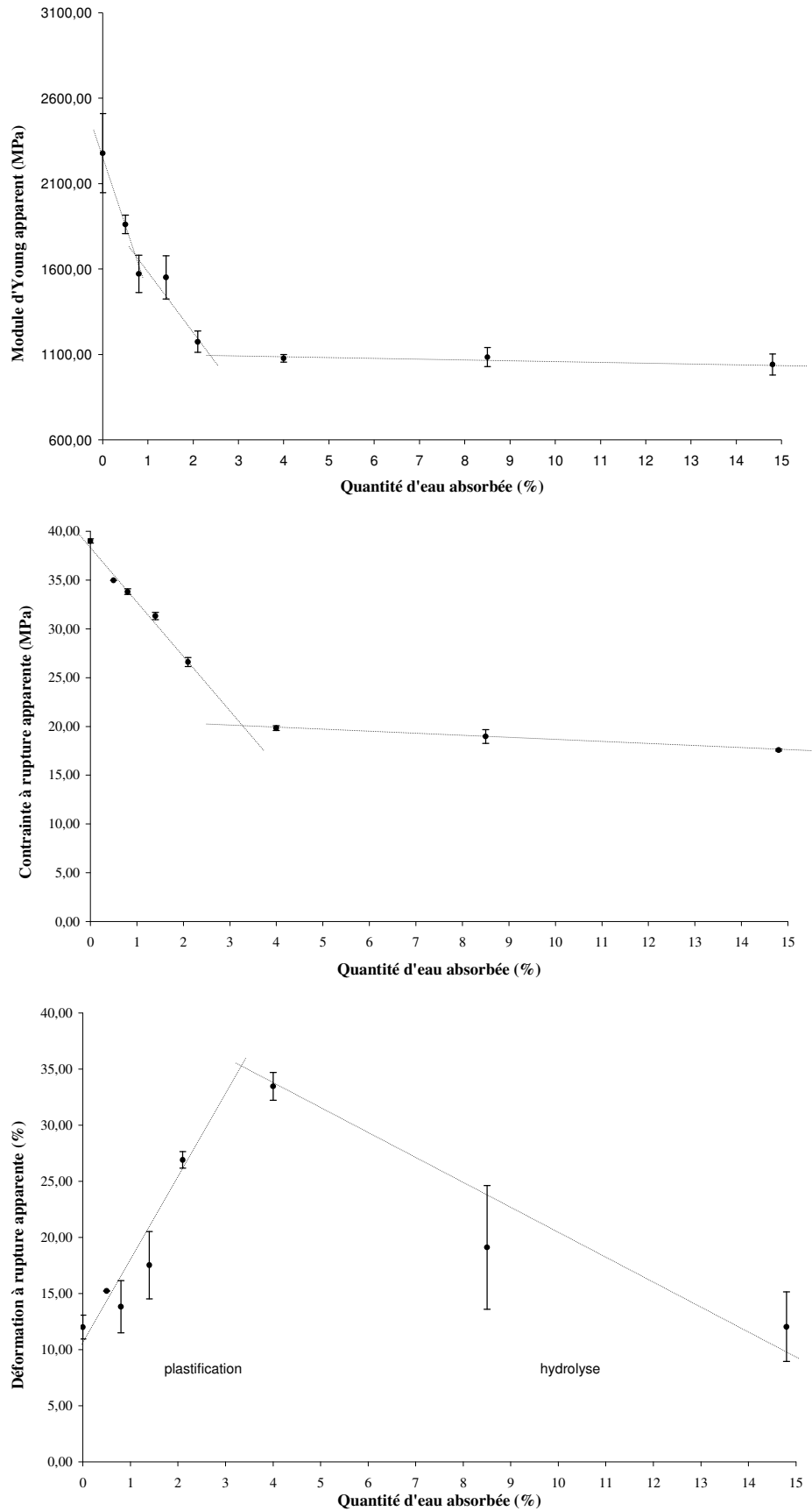


Figure 41 - Evolution des propriétés de traction de l'adhésif en fonction de la quantité d'eau ayant été absorbée

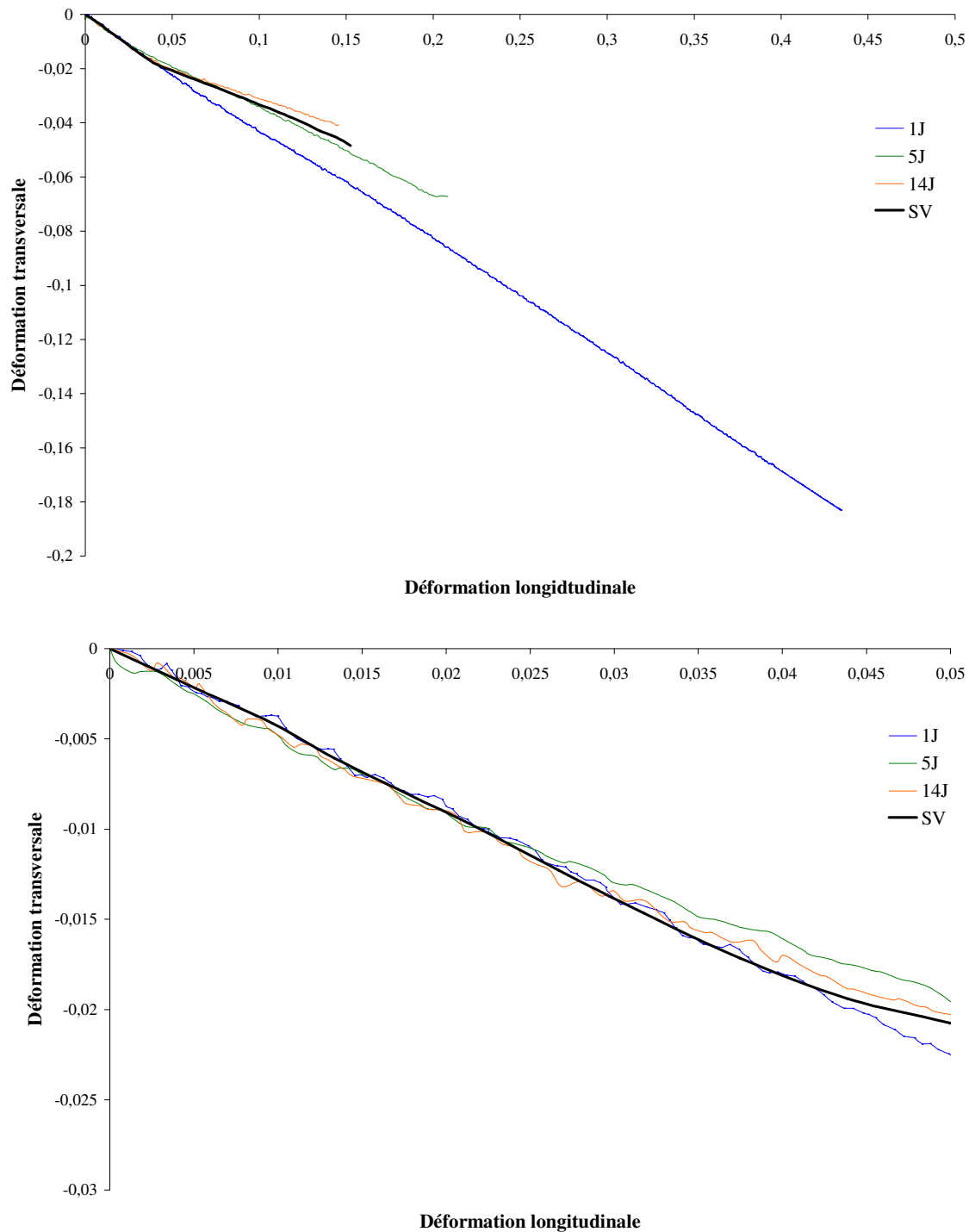


Figure 42 - Courbes de déformation transversale fonction de la déformation longitudinale lors d'essais de traction réalisés à vitesse de traverse constante 10mm/min, à 25°C sur des éprouvettes ayant vieilli à 70°C pendant 1, 5 et 14 jours (courbe complète et zoom aux petites déformations). Courbe de référence Sans Vieillessement (en gras).

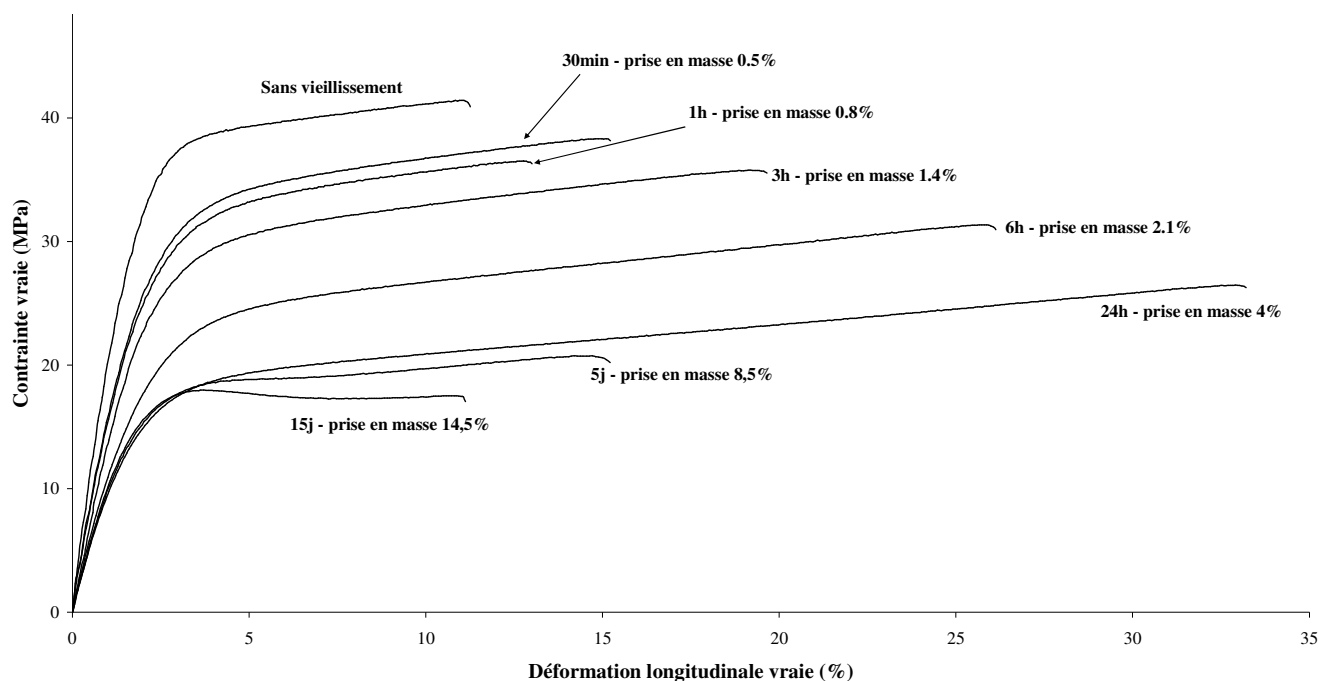
On constate, à la suite de cet essai, que le coefficient de Poisson apparent change au passage en déformation plastique comme pour l'essai sur éprouvette non vieillie (Figure 20). Pour les faibles déformations longitudinales (domaine élastique), on note que le coefficient de Poisson varie peu après vieillissement. On admettra pour la suite que ce dernier est constant dans le domaine élastique de déformation de l'adhésif massif quelle que soit la quantité d'eau

absorbée. Il est par contre très net que pour les déformations plastiques, cette affirmation est incorrecte. En effet, il semble que, jusqu'à environ 1 jour de vieillissement à 70°C, le coefficient de contraction augmente passant de 0,3 à 0,4 sous l'effet de la plastification (cf. comportement à 60°C). Cette tendance s'inverse pour des temps de vieillissement encore supérieurs et le coefficient diminue passant de 0,4 à 0,2 pour 14 jours d'immersion. Il semble donc qu'il existe une compétition entre deux phénomènes antagonistes qui agissent sur l'évolution du coefficient de contraction en fonction de la quantité d'eau absorbée. Cet aspect sera rediscuté dans le paragraphe IV.4.5.

Temps de vieillissement	$\nu$	Ecart type	$\nu^*$	Ecart type
Sans	0.47	0.02	0.30	0.02
1J	0.46	0.02	0.4	0.02
5J	0.44	0.02	0.34	0.02
14J	0.44	0.03	0.27	0.03

**Tableau 5 - Effet du vieillissement humide sur le coefficient de contraction ( $\nu$  pour la partie élastique,  $\nu^*$  pour la partie plastique)**

Tout comme il a été fait en IV.2.1.3, on peut ici reconstituer les courbes de traction vraies (Figure 43) en faisant l'hypothèse que  $\nu$  et  $\nu^*$  varient linéairement en fonction du temps entre le cas sans vieillissement et 1 jour d'immersion. On rappelle que cette courbe donne des valeurs macroscopiques ne tenant pas compte des gradients de propriétés existant dans l'éprouvette. Dans le chapitre suivant, une méthodologie alliant simulation numérique et corrélation avec l'expérience permettra un dépouillement encore plus fin de ces essais.



**Figure 43 - Courbes de traction vraies pour l'adhésif immergé dans l'eau pendant une période donnée**

#### 4.1.2. Analyse DMA

Dans la partie IV.2.2 sont présentés les résultats des essais de DMA et la courbe maîtresse obtenue pour le matériau sain. Mais, suite à son vieillissement, l'adhésif présente des propriétés différentes. Il a notamment été question de déterminer l'équivalence temps/quantité d'eau absorbée en fonction de la température.

Dans un premier temps, la température est fixée à 20°C. Plusieurs éprouvettes ayant une fraction massique d'eau différente sont placées dans la DMA et sollicitées en flexion 3 points. On néglige la désorption ayant lieu pendant les essais. Un balayage en fréquence est alors effectué entre 0,1 et 50 Hz, et on obtient les courbes de la Figure 44. On s'aperçoit qu'en décalant le long des abscisses chacune des courbes par rapport à une référence (Figure 46), ici on prend la courbe à 3,63%, on peut tracer une courbe maîtresse pour l'équivalence temps-fraction massique d'eau à 20°C (Figure 45). La fonction de décalage est de type exponentielle.

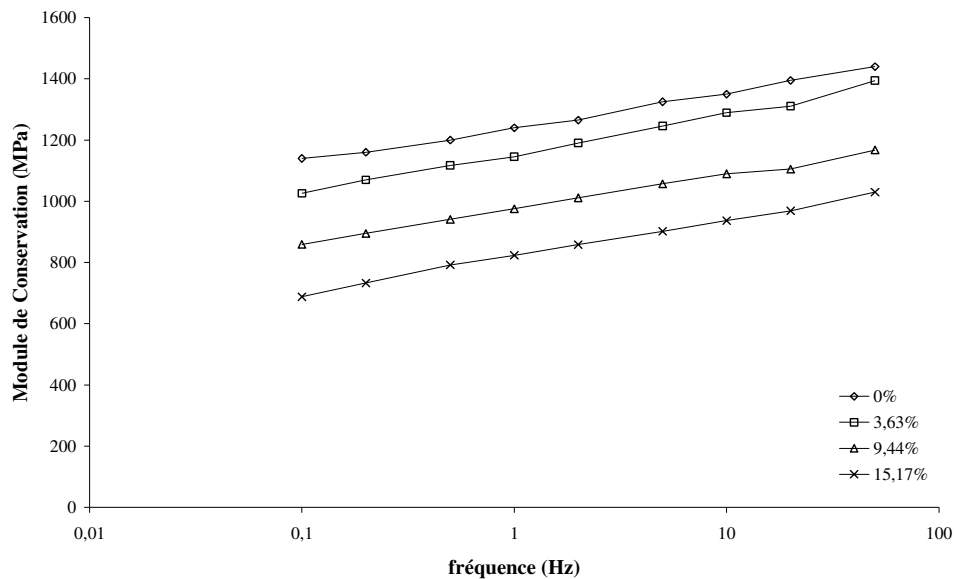


Figure 44 - Equivalence temps-fraction massique d'eau pour une température de 20°C.

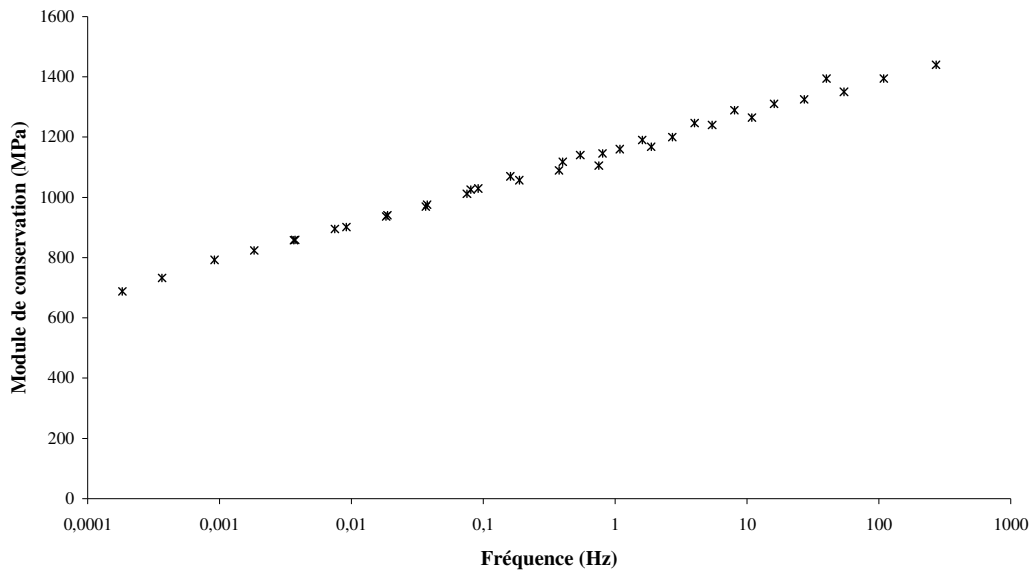


Figure 45 - Courbe maîtresse à 3,63% pour l'équivalence temps-fraction massique d'eau à 20°C.

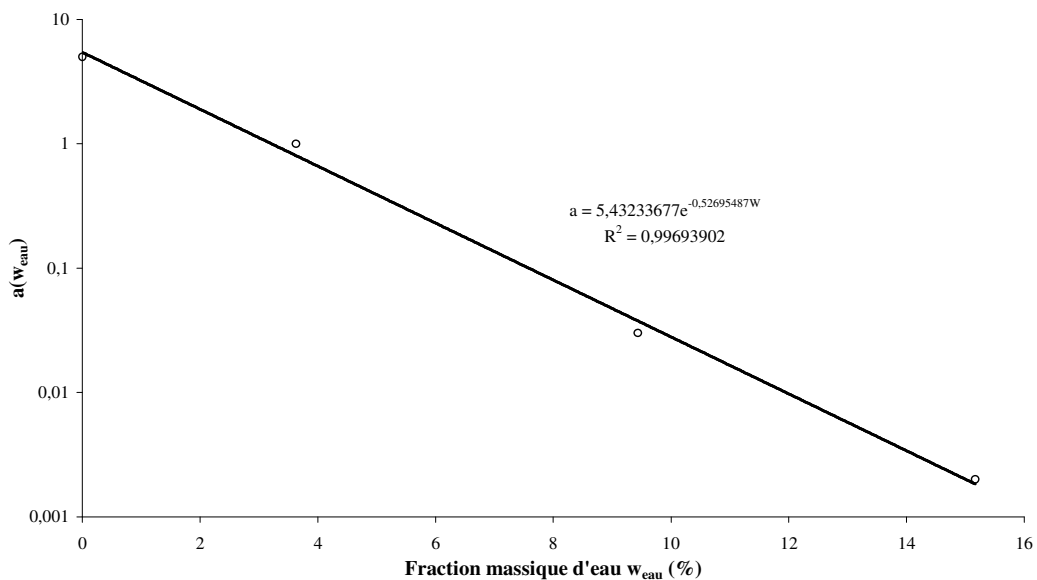


Figure 46 - Fonction de décalage pour l'équivalence temps-fraction massique d'eau à 20°C.

Des manipulations analogues sont réalisées pour une température fixée à 70°C. La quantité d'eau désorbée lors de l'essai est négligée. Encore une fois, on arrive à aligner les différentes courbes en les translatant, mais il n'existe pas de fonction simple permettant de décrire le décalage dans ces conditions d'essais. Il existe donc un couplage fort entre la température, la mécanique et la diffusion de l'eau dans ces conditions.

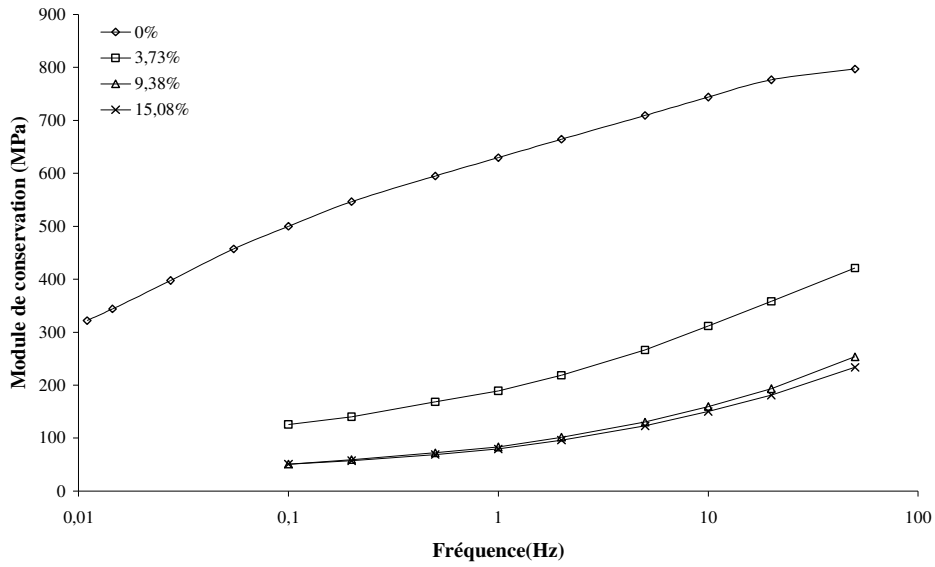


Figure 47 - Equivalence temps-fraction massique d'eau pour une température de 70°C.

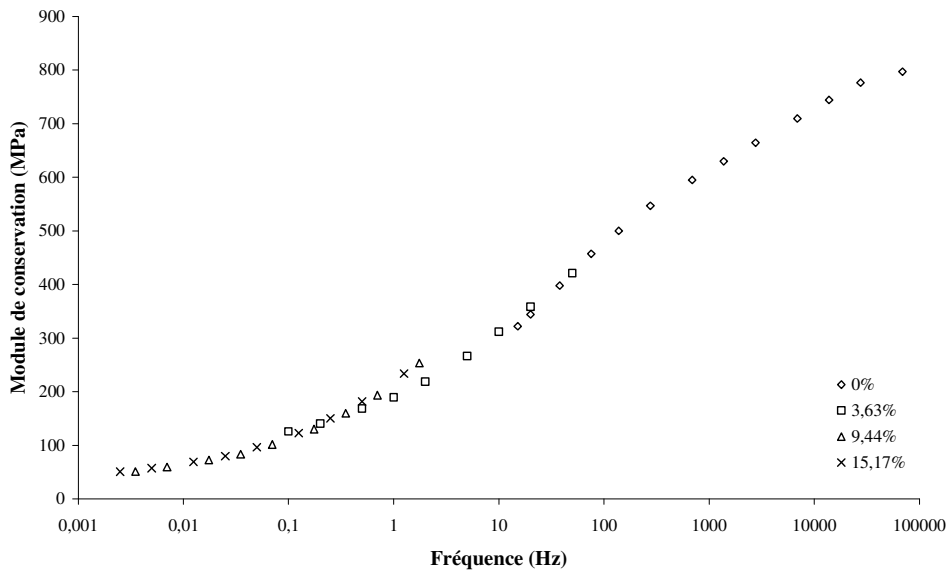


Figure 48 - Courbe maîtresse à 3,63% pour l'équivalence temps-fraction massique d'eau à 70°C.

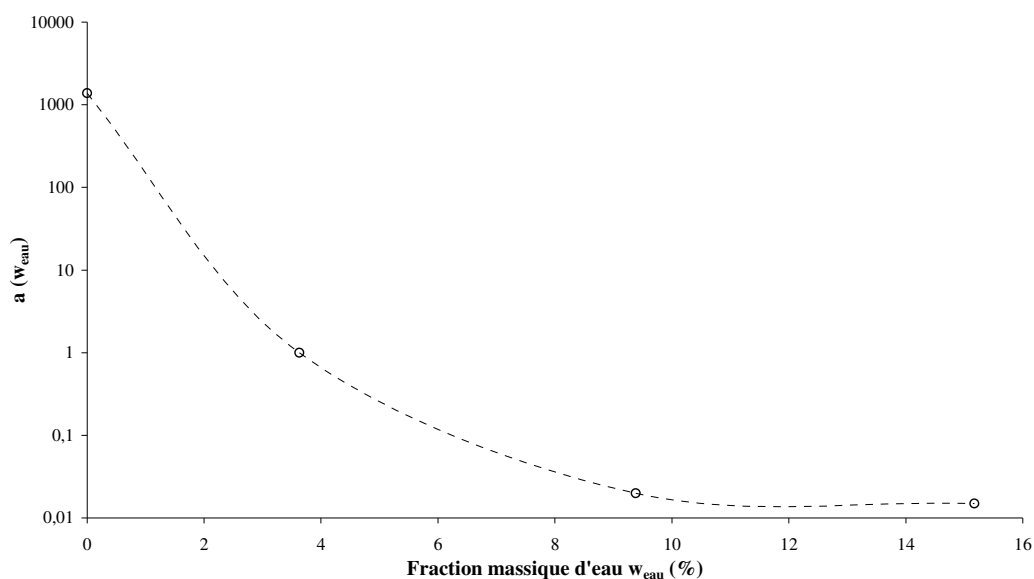


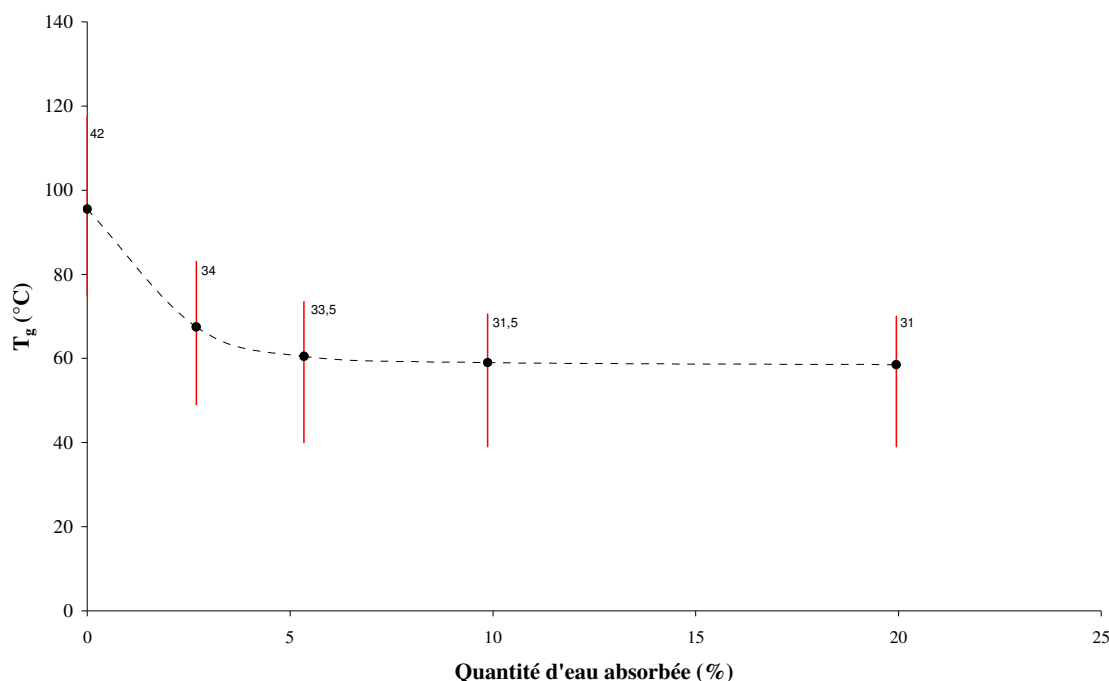
Figure 49 - Fonction de décalage pour l'équivalence temps-fraction massique d'eau à 70°C.

#### 4.2. Décalage de la transition vitreuse

Comme on l'a vu dans le chapitre III, la température de transition vitreuse est modifiée par un vieillissement humide du fait de la plastification. Il est question dans ce paragraphe de déterminer la relation existante entre la chute de  $T_g$  et le taux d'absorption. Pour cela des pastilles d'adhésifs (6mm de diamètre et 1mm d'épaisseur) ont été préparées à partir de plusieurs plaques à l'aide d'un emporte-pièce. Ces pastilles ont l'avantage de pouvoir loger entièrement dans un creuset pour DSC ce qui permet d'avoir une mesure moyenne de la  $T_g$  pour un profil de diffusion qui est connu. Elles sont mises à vieillir à 70°C un certain temps. Les échantillons sont ensuite sortis de l'eau et pesés pour connaître la quantité d'eau absorbée. Les essais de DSC sont réalisés en modulation d'amplitude à 5°C/min  $\pm$  0,8°C/min avec une DSC TA 2920 ce qui permet d'évaluer la valeur de  $T_g$  malgré le pic de l'eau qui apparaît. On trace l'évolution de la  $T_g$  en fonction du taux d'absorption d'eau (Figure 50). On constate que la  $T_g$  diminue rapidement jusqu'à 60°C pour environ 4% d'eau absorbée en masse puis stagne à cette valeur. On a donc saturé d'eau la matrice de l'adhésif. Si ce n'était pas le cas la  $T_g$  aurait dû diminuer encore plus avec la quantité d'eau absorbée qui peut atteindre plus de 20%.

On remarque alors que pour des températures de vieillissement supérieures à 60°C, la diffusion se fait localement dans l'état caoutchoutique de l'adhésif. On peut même signaler que dès 40°C, qui est la borne inférieure du domaine de transition vitreuse pour l'adhésif

gorgé d'eau, la pénétration de l'eau a lieu dans un matériau qui n'est plus totalement vitreux, ce qui peut expliquer les non linéarités observées Figure 32 à partir de 40°C.



**Figure 50 - Evolution de la température de transition vitreuse fonction de la quantité d'eau absorbée. Les barres rouges représentent le domaine de transition (entre « onset » et « offset »), la taille des domaines en degrés Celsius étant indiquées juste à côté.**

Il est à noter qu'après séchage complet d'une éprouvette ayant vieilli 14 jours à 70°C (eau absorbée 16%), la T<sub>g</sub> n'est que de 80°C. La chute irréversible de la T<sub>g</sub> est de 15°C.

La T<sub>g</sub> d'éprouvettes ayant saturé à 25°C (quantité d'eau absorbée 3,6%) a également été mesuré dans les conditions détaillées précédemment. On trouve une T<sub>g</sub> de 59°C et un domaine de transition de 32°C environ. On retrouve les mêmes résultats que pour une éprouvette vieillie à 70°C et contenant plus de 4% d'eau en masse. Ceci confirme donc l'affirmation précédente : Le seuil de saturation de la matrice polymère est situé aux alentours de 3,6%. Ce seuil change très légèrement avec la température (à 70°C le seuil semble plutôt être à 4%) mais il n'est pas possible de le mesurer avec exactitude à partir des essais réalisés. Ainsi à 70°C par exemple, la matrice est très rapidement saturée dès lors qu'on dépasse 4% de prise en masse. L'eau supplémentaire pénétrant dans l'éprouvette est donc localisée ailleurs que dans cette matrice, ce qui sera mis en évidence dans la suite du développement.

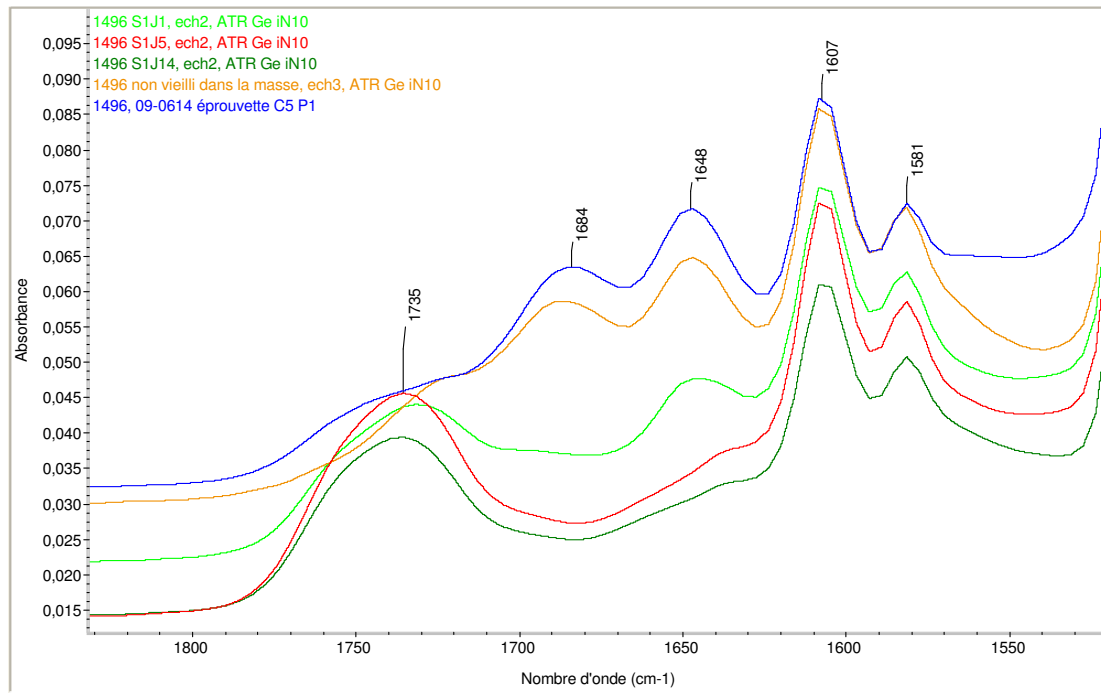
#### 4.3. Analyse Infra-rouge de l'effet du vieillissement humide



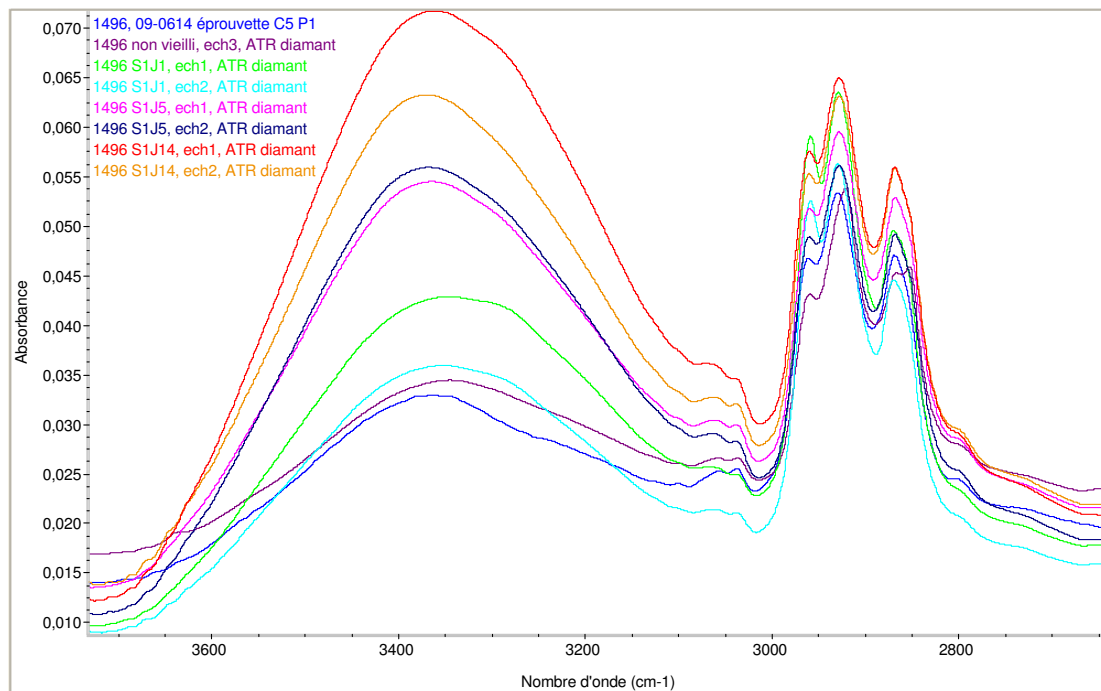
Une analyse infra-rouge par ATR diamant et détecteur DTGS met en évidence l'existence de certaines liaisons chimiques dans une zone étudiée. Elle peut donc être utile pour mettre en évidence un phénomène d'hydrolyse en notant l'apparition ou la disparition d'un pic précis, ou pour suivre le front de diffusion en quantifiant le pic des O-H. Les moyens et les compétences du Centre de R&D d'ArcelorMittal Montataire étant importants en ce domaine, ces essais et les interprétations ont été réalisés par le personnel de cet établissement.

Plusieurs échantillons ont été placés dans de l'eau à 70°C pendant 1, 5 et 14 jours. Après vieillissement, l'extrême surface de l'échantillon est retirée par abrasion puis l'analyse IR est réalisée à cœur. Deux domaines d'ondes sont examinés entre 1500 et 1800  $\text{cm}^{-1}$  et entre 2600 et 3600  $\text{cm}^{-1}$ . Le premier domaine (Figure 51) permet de mettre en évidence l'évolution de la réaction d'hydrolyse. Trois modifications significatives sont relevées et semblent être en faveur de l'existence de l'hydrolyse. L'apparition d'un pic à 1735  $\text{cm}^{-1}$  marque la formation de liaisons carbonyles C=O signe d'une hydrolyse. La diminution puis la disparition après 5 jours des pics à 1684 et 1648  $\text{cm}^{-1}$  qui représentent la liaison C=N du durcisseur, montre qu'on casse le réseau. Enfin l'apparition après 5 jours, d'un pic à 1640  $\text{cm}^{-1}$  montre la présence d'eau libre dans l'adhésif.

Sur la Figure 52 on remarque l'évolution progressive du pic lié à O-H. Ce dernier est un témoin direct de la quantité d'eau présente en un lieu. Il est possible de suivre le front de diffusion en faisant plusieurs IR dans l'épaisseur, ce qui nécessite des découpes assez fines dans l'épaisseur des éprouvettes. Cette manipulation très fastidieuse n'a pas été réalisée.



**Figure 51 - Evolution du spectre IR entre 1800 et 1500 cm<sup>-1</sup> lors du vieillissement humide à 70°C de l'adhésif. Spectres à 0 (jaune), 1 (vert), 5 (rouge) et 14 (vert foncé) jours de vieillissement. Le signal de référence (bleu) correspond à l'adhésif dans l'assemblage collé.**

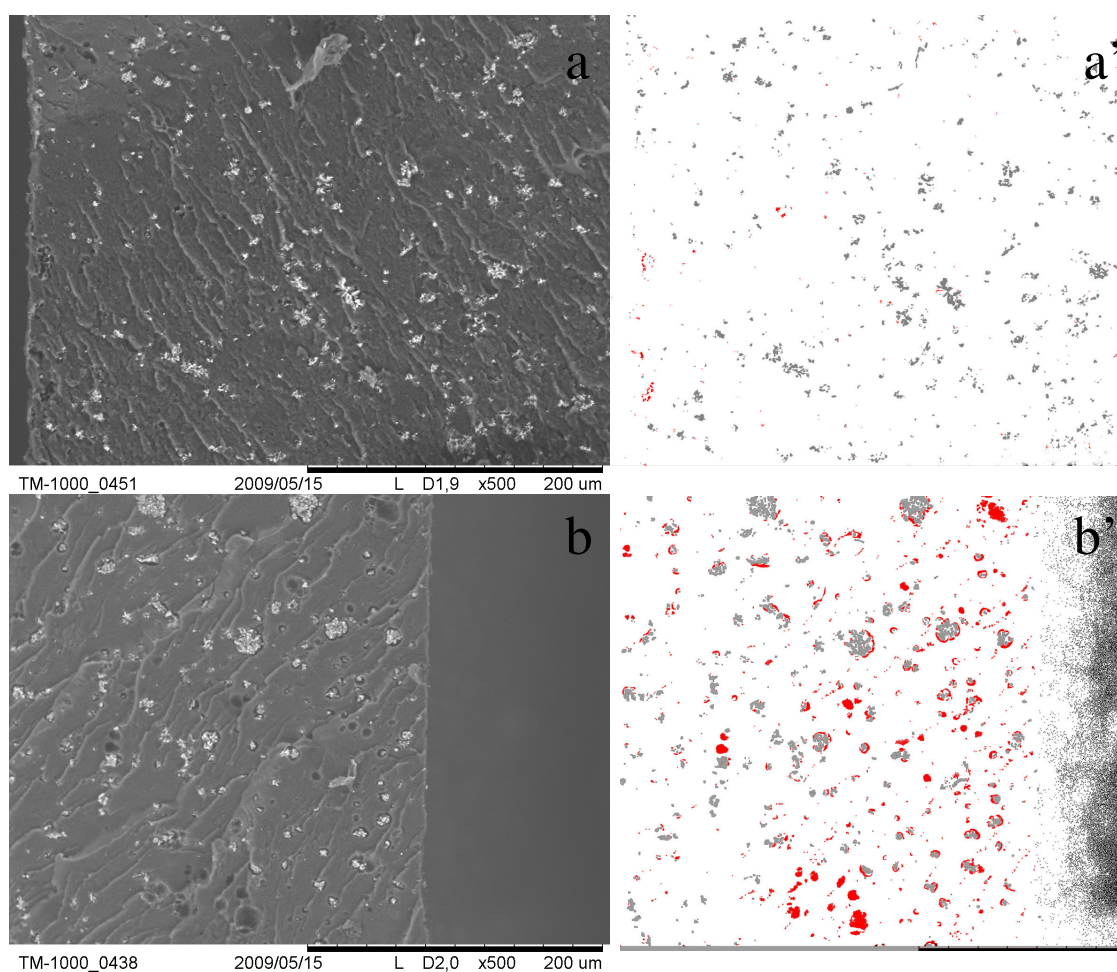


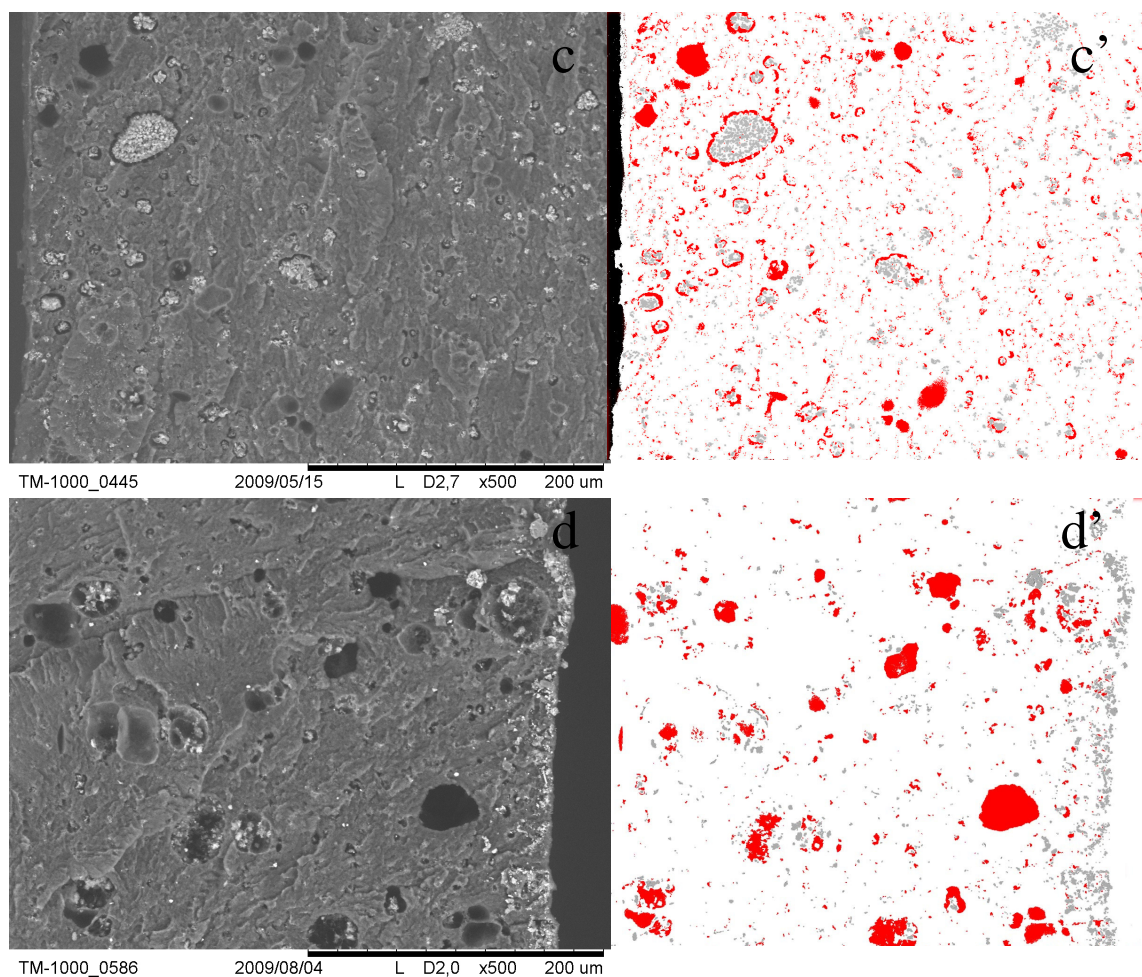
**Figure 52 - Evolution du spectre IR entre 3800 et 2500 cm<sup>-1</sup> lors du vieillissement humide à 70°C de l'adhésif. Spectres à 0 (violet foncé), 1 (vert et bleu clair), 5 (magenta et bleu foncé) et 14 (rouge et orange) jours de vieillissement. Le signal de référence (bleu) correspond à l'adhésif dans l'assemblage collé.**

#### 4.4. Analyse fractographique des faciès de rupture des éprouvettes massives

Dans le paragraphe IV.3.2, on montre que le gonflement structural mesuré lors du vieillissement à 70°C n'est pas complètement réversible. Une augmentation de plus de 10% du volume ne pouvant pas être attribuée au seul effet d'une relaxation structurale, il a été décidé de réaliser une analyse fractographique des faciès de rupture d'éprouvettes vieilles. Pour cela plusieurs échantillons sont placés dans un bain à 70°C, avant analyse, ils sont sortis de l'eau puis légèrement entaillés sur un côté. On les plonge ensuite dans l'azote liquide pendant deux minutes puis on les rompt au niveau de l'entaille. L'observation est réalisée au CRITT MPC grâce à un microscope électronique à balayage (MEB) environnemental Hitachi TM-1000 ne nécessitant pas de préparation préalable de l'adhésif.

Des cavités apparaissent distinctement autour des charges dès les premiers jours de vieillissement et grossissent au fur et à mesure de l'immersion (Figure 53). Avec le temps de diffusion, on retrouve ces cavités de plus en plus profondément en direction du cœur des éprouvettes. Après séchage, ces cavités demeurent ce qui explique le gonflement résiduel observé Figure 35.





**Figure 53 - Evolution de la cavitation dans l'adhésif lors du vieillissement à 70°C. a, b et c représentent le faciès pris au bord pour un vieillissement de 2, 4 et 7 jours à 70°C. a', b' et c' sont ces mêmes faciès mais traités pour faire ressortir en rouge les cavités, en gris les charges minérales. d et d' sont les faciès obtenus sur un échantillon vieilli 14 jours à 70°C puis complètement séché.**

#### 4.5. Discussion sur la diffusion non linéaire et ses conséquences

On a vu que la diffusion d'eau dans l'adhésif devenait fortement non linéaire pour un vieillissement humide au-delà à 40°C (Figure 32). Afin d'identifier les mécanismes qui entrent en jeu dans ce problème, le gonflement a été suivi ainsi que l'évolution de la  $T_g$ . On montre ainsi que le gonflement résiduel observé après séchage est en fait généré par un phénomène de cavitation ou plutôt de décohésion des charges qui laisse libre un certain volume. On montre également que la  $T_g$  de l'adhésif atteint un seuil de 60°C dès une prise en eau de 4% environ. Ce seuil n'évolue plus même pour des prises en eau plus importantes.

On sait que la diffusion est régie par la présence de sites hydrophiles dans l'adhésif (voir partie III.2.1.3). Par conséquent, le passage de la transition vitreuse n'a pas d'influence sur la diffusivité et/ou la solubilité qui sont plutôt dépendantes de la température et de la contrainte. La  $T_g$  n'évoluant plus au-delà de 4% d'absorption d'eau, on peut considérer que la matrice de

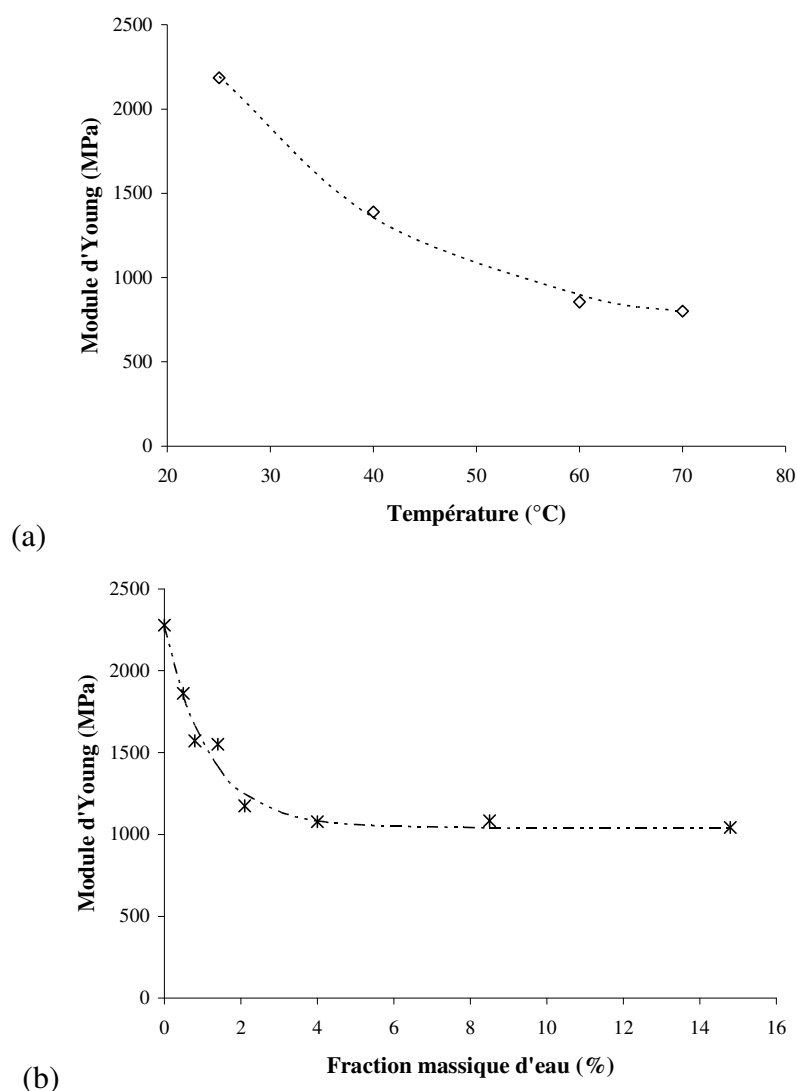
l'adhésif est saturée. Dans le cas contraire, l'eau continuerait de se fixer sur des sites hydrophiles libres, la plastification s'accroîtrait et la  $T_g$  diminuerait encore, or ce n'est pas le cas. Ceci est confirmé par la mesure de la  $T_g$  d'échantillons saturés à 25°C qui atteint 59°C pour un taux d'absorption de 3,6%. On peut aussi s'appuyer sur les essais de traction des Figure 40 Figure 41 où l'on constate que la contrainte à rupture et le module d'Young ont atteint une valeur minimale aux alentours de ces 4% de prise en eau, signe que la plastification est maximale.

La matrice est donc saturée, mais l'eau continue d'entrer. Il existe donc d'autres sites capables d'accueillir les molécules d'eau. L'étude fractographique a mis en évidence l'apparition de cavités aux abords des charges pour des vieillissements agressifs. Il semble que ces dernières se forment dès que la température de vieillissement est supérieure à la borne inférieure du domaine de transition vitreuse du complexe adhésif/eau. En effet à 25°C, un plateau de saturation existe à 3,6% d'eau absorbée en masse, alors que dès 40°C on observe une reprise assez lente de la sorption, mais aucune saturation après plus de deux mois d'exposition. Or ces 40°C correspondent à la borne inférieure du domaine de transition vitreuse décalée par une absorption d'environ 4%.

On met ainsi en évidence l'existence de deux phénomènes en compétition pour la modification du comportement mécanique de l'adhésif lors de son vieillissement humide. D'un côté, une partie de l'eau diffuse dans la matrice provoquant par plastification une chute des propriétés physiques et mécaniques jusqu'à ce que cette dernière soit saturée. Ce phénomène étant réversible, on retrouve après séchage les propriétés initiales. D'un autre côté, l'eau semble venir endommager l'interface charge/matrice causant leur décohésion et l'apparition de cavités où le solvant va pouvoir s'engouffrer. L'origine de l'endommagement n'a pas été clairement identifiée. Il pourrait s'agir des gonflements provoqués par la pénétration de l'eau ou d'une réaction chimique. Toujours est-il que cette décohésion est à l'origine d'un gonflement permanent de la structure et d'une chute importante de la déformabilité de l'adhésif. Ces deux phénomènes agissent en même temps, mais il semble que l'effet de la plastification soit plus important pour les temps de diffusion courts où les cavités sont encore peu nombreuses. Quand la matrice est saturée en eau, la plastification est maximale et l'effet des cavités, qui continuent à se former, devient de plus en plus prépondérant. Cette constatation sera un point-clé de la modélisation qu'on se propose de réaliser dans le chapitre suivant.

#### 4.6. Analogie température – concentration en eau

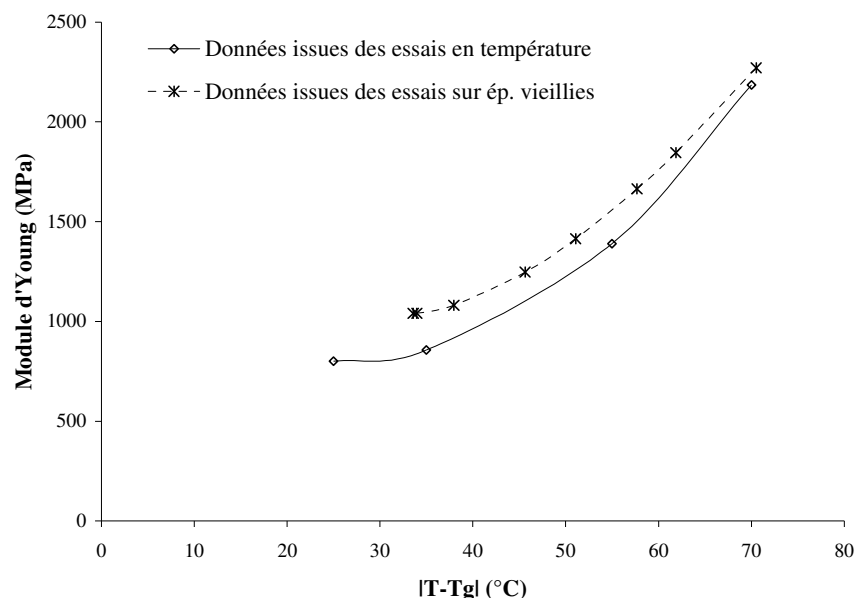
L'analyse des résultats des essais de traction a permis de mettre en évidence l'existence d'une forte analogie entre les effets de la température et ceux de l'eau sur les propriétés mécaniques de l'adhésif. Sur la Figure 54, on trace d'une part, l'évolution du module d'Young en fonction de la température de l'essai, et d'autre part, cette évolution en fonction de la fraction massique d'eau relevée avant l'essai.



**Figure 54 - Evolution du module d'Young mesuré lors d'essais de traction simple : (a) essais en température sur éprouvettes saines. (b) essais menés à 25°C sur éprouvettes vieilles à 70° en fonction de la fraction massique d'eau.**

Sur le graphe (a), la  $T_g$  de l'adhésif est la même pour chaque essai (95°C), aussi peut on tracer l'évolution du module en fonction de  $|T-T_g|$  (voir Figure 55). Comme on l'a vu précédemment l'eau provoque une chute de la  $T_g$  de l'adhésif (Figure 50). A chaque essai du graphe (b) on peut associer une  $T_g$  'macroscopique' à la fraction massique d'eau totale et ainsi déduire l'évolution du module fonction de  $|T-T_g|$ . Ici cependant ce n'est pas T qui évolue mais

$T_g$  du fait de la prise en eau ( $T$  étant fixe :  $25^\circ\text{C}$ ). On peut alors confronter les résultats des essais de la Figure 54 en prenant comme donnée commune l'écart entre la température d'essai et la température de transition vitreuse de l'adhésif qui est testé (Figure 55).



**Figure 55 - Evolution du module d'Young en fonction de l'écart entre  $T$  et  $T_g$  pour différentes conditions d'essais (Température, Vieillesse aqueux (module macroscopique))**

Une analogie semble se dégager de l'observation de ce graphe au niveau de l'effet de la température sur le module d'Young et de celui de l'eau.  $|T-T_g|$  semble piloter cette évolution du module. Une légère différence existe (impact intrinsèque de l'eau), toutefois pour poursuivre, on décide de prendre comme pilote de l'évolution du module le paramètre  $|T-T_g|$ . Cette hypothèse est discutable dans la mesure où la répartition de l'eau dans l'éprouvette vieillie lors d'un essai de traction n'est pas homogène et que par conséquent le module mesuré est un module « moyen ». Dans la suite de ce manuscrit un modèle de diffusion sera développé et permettra de connaître la répartition locale de l'eau et donc de la  $T_g$  dans l'éprouvette. Connaissant le module sain (2200 MPa) et « à saturation » (1000 MPa) il sera alors possible de déduire la courbe d'évolution du module fonction de la concentration en eau locale (voir partie V.2.3).

Dans le cadre de cette étude, on retient que le paramètre  $|T-T_g|$  pilote l'évolution du module d'Young. L'aspect non linéaire du comportement mécanique de l'adhésif devrait logiquement suivre cette même tendance. Cette hypothèse est vérifiée en traçant les courbes d'écrouissage tirées des essais précédents (Figure 56). Dans la légende, la première valeur indique la condition d'essais (25 :  $25^\circ\text{C}$  ; 70 :  $70^\circ\text{C}$  ; 1,4% : fraction massique d'eau

moyenne : 1,4% ;...), la seconde représente l'écart entre la température d'essai et la  $T_g$  de l'adhésif pour l'essai réalisé. Les courbes d'érouissage sont superposées et analysées (Figure 57).

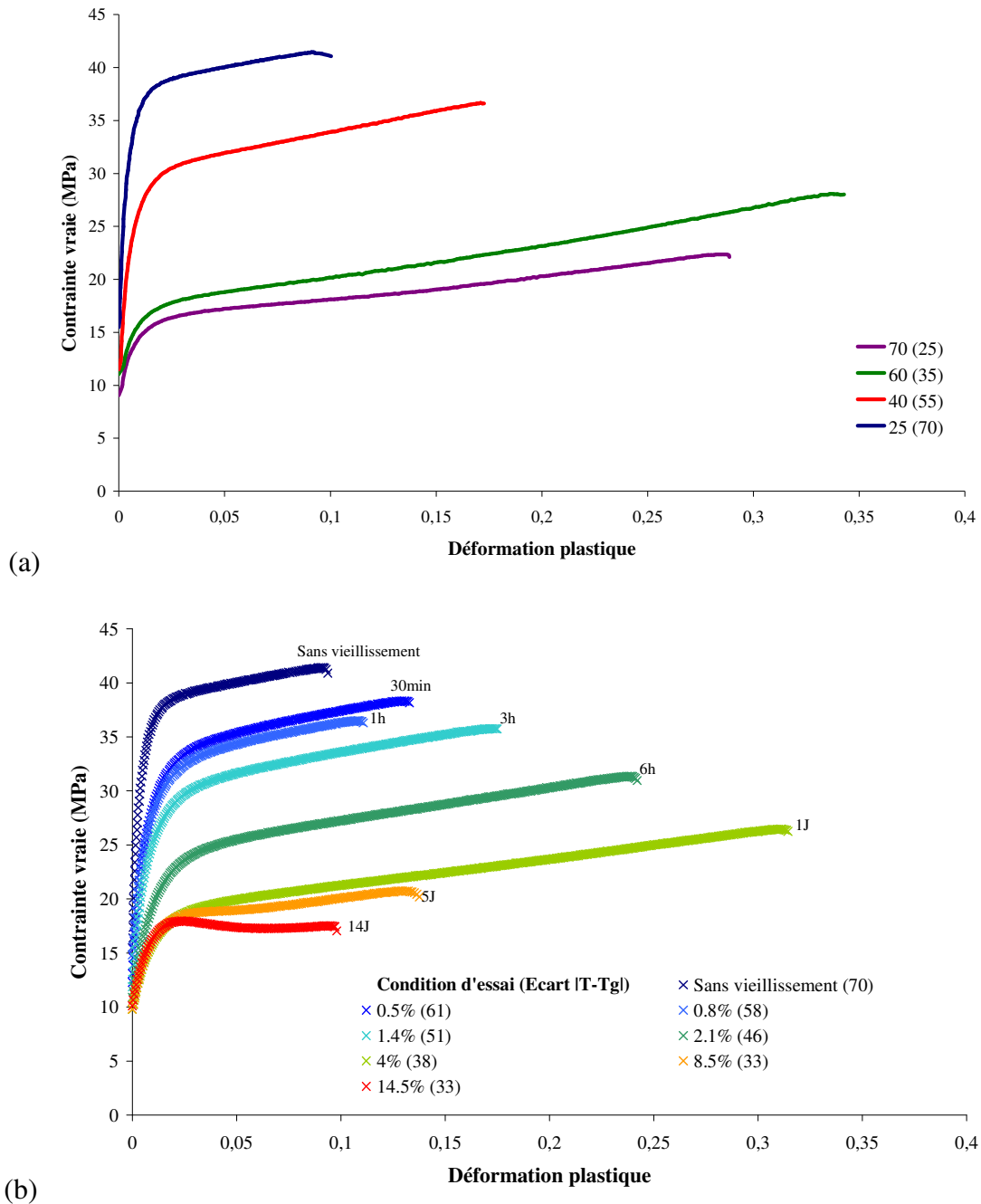


Figure 56 - Evolution des courbes d'érouissage - (a) en fonction de la température d'essais et pour une  $T_g$  de 95°C - (b) pour une température d'essais de 25°C et pour des éprouvettes avec différentes fractions massiques d'eau



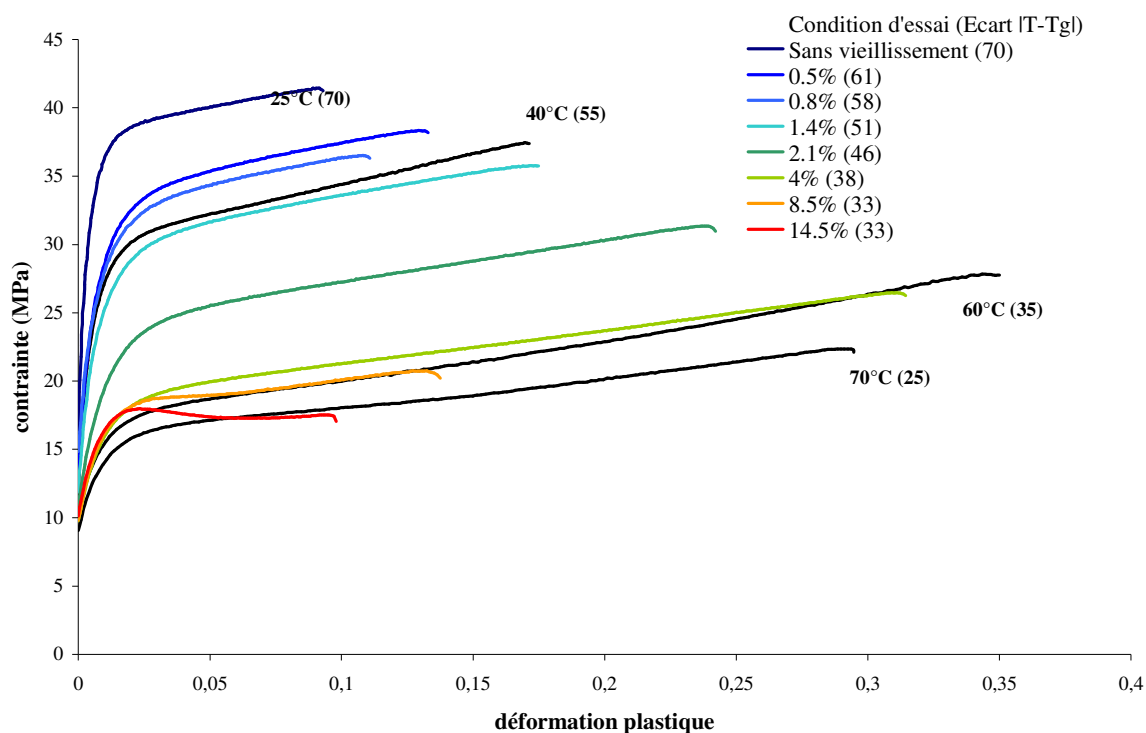


Figure 57 - Superposition des courbes d'écroutissage de l'adhésif pour différentes conditions d'essais et de vieillissement.

On constate alors que plusieurs courbes sont pratiquement superposées, notamment la courbe d'écroutissage obtenue lors de l'essai à 40°C et celle obtenue lors de l'essai sur l'éprouvette contenant 1,4% d'eau en masse (3h d'immersion). On remarque que l'écart entre T et T<sub>g</sub> pour ces deux essais est très proche (55 et 51°C). Plusieurs autres courbes sont dans le même cas, par exemple la courbe obtenue à 60°C et celle obtenue à 4% d'eau en masse (1 jour d'immersion) et là encore l'écart entre T et T<sub>g</sub> est similaire (35 et 38°C). Comme proposé plus haut, |T-T<sub>g</sub>| pilote également l'aspect non linéaire du comportement mécanique de l'adhésif pour les conditions d'essais de l'étude. On peut enfin tracer l'évolution de plusieurs paramètres majeurs comme la contrainte seuil, la contrainte ultime et la déformation à rupture pour les 2 types d'essais en fonction de l'écart à T<sub>g</sub> et les confronter (Figure 58). On constate alors que les tendances sont les mêmes et que l'aspect non linéaire du comportement de l'adhésif pour un certain temps de vieillissement est piloté par l'écart |T-T<sub>g</sub>|. L'impact intrinsèque de l'eau est négligeable.

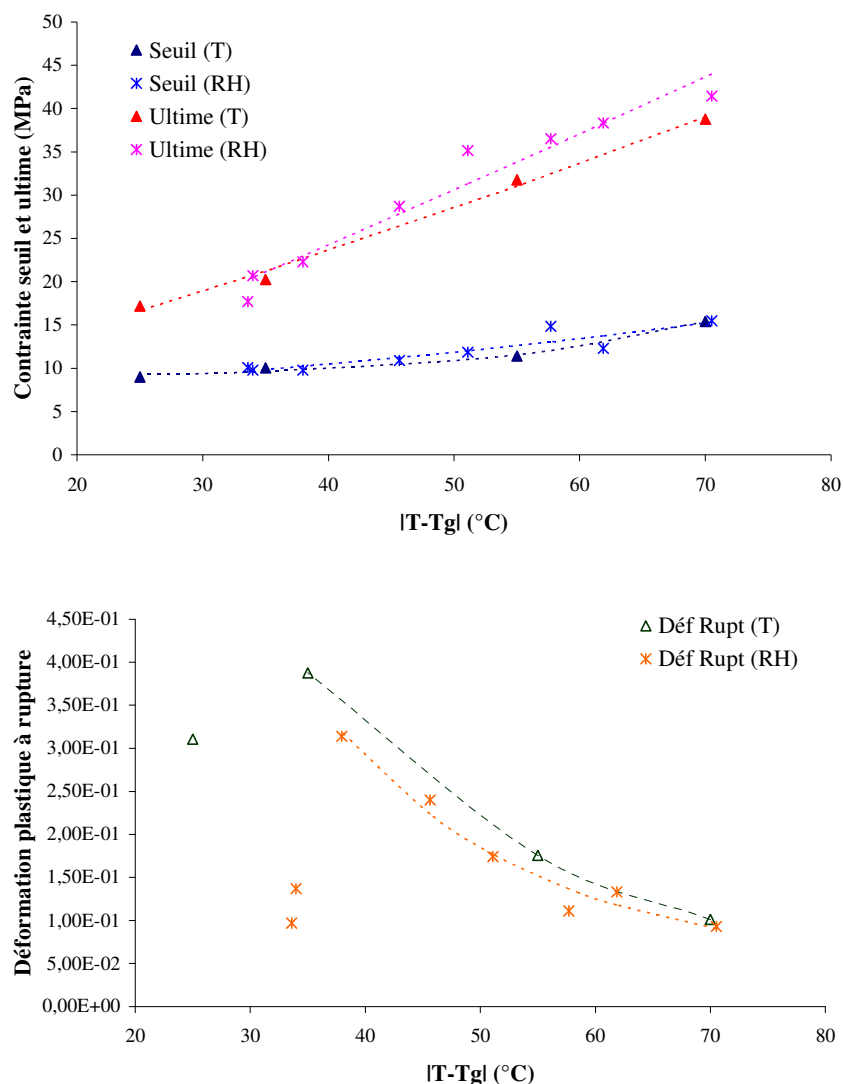


Figure 58 - Confrontation des résultats d'essais en température et sur des éprouvettes vieilles, pour 3 paramètres majeurs : contrainte seuil, contrainte ultime et déformation plastique à rupture

## 5. Bilan de la partie expérimentale

Plusieurs discussions ont été proposées tout au long de ce chapitre sur la détermination des propriétés physico-chimiques et mécaniques de l'adhésif massif. Deux aspects ressortent de manière forte et seront les supports de la modélisation proposée dans le chapitre suivant.

Une étude complète du phénomène de diffusion a été réalisée en fonction de la température. Un couplage fort est apparu entre cette température et l'apparition de cavités lors de la prise en eau, ce qui a permis d'expliquer la non linéarité observée sur les courbes de sorption dès 40°C. L'eau qui diffuse dans l'adhésif peut être stockée de différentes manières, elle peut se lier aux sites hydrophiles de la matrice polymère ou alors se loger dans les cavités formées autour des charges minérales. Cette observation va conduire dans la suite de l'étude à

considérer la diffusion de deux espèces au sein du massif, l'une dans la matrice, l'autre dans les cavités qui croissent.

L'eau présente dans la matrice est responsable de l'effet de plastification et donc d'une chute des propriétés mécaniques. La naissance et la formation irréversible de cavités jouent aussi sur l'évolution de ces caractéristiques dans le sens où elles vont fragiliser l'adhésif en y formant des « trous » qui sont autant de zones de concentrations de contraintes. Il existe une compétition entre ces deux phénomènes au niveau de la déformabilité. Pour les temps de diffusion courts, la plastification semble prédominante jusqu'à ce que la matrice soit saturée, alors que pour les temps longs la fragilisation du massif par les cavités provoque une chute significative de la déformation à rupture.

En confrontant les essais de traction menés sur des éprouvettes saines à différentes températures aux essais menés sur des éprouvettes vieilles à 70°C pendant une certaine période, il est apparu que l'écart entre la  $T_g$  de l'éprouvette testée et la température d'essais ( $|T - T_g|$ ) était un paramètre qui pouvait expliquer les chutes observées pour les deux types d'essais. Dans le chapitre suivant, l'évaluation de cette grandeur dans le massif permettra de déterminer les gradients de propriétés qui apparaissent lorsque l'eau diffuse et permettra la construction d'un modèle couplé.

## 6. *Liste des figures de la partie IV :*

- Figure 1 - Mise en évidence de la phase élastomère de l'adhésif structural par FEG  
Figure 2 – Schéma du moule en Teflon utilisé pour réaliser les premières éprouvettes massives.  
Figure 3 - Plaques en aluminium, contour en Teflon et cire de démoulage utilisés pour préparer les plaques d'adhésif massif.  
Figure 4 - Dépose de l'adhésif à l'intérieur du contour en Teflon.  
Figure 5 - Agitateur mécanique  
Figure 6 – Dimensions en mm des éprouvettes utilisées pour l'étude thermomécanique (à gauche section 2x2mm, à droite 5x2mm)  
Figure 7 - Courbe de DSC réalisée sur la résine bi-composant réticulée 3 jours à l'ambiante (exotherme dans le sens croissant de Heat Flow)  
Figure 8 - Exotherme de la résine bi-composant à 10°C/min utilisée pour déterminer le protocole de cuisson (exotherme dans le sens croissant de Heat Flow)  
Figure 9 - Courbe de DSC réalisée sur la résine bi-composant cuite 1h à 60°C puis 2h à 140°C (exotherme dans le sens croissant de Heat Flow)  
Figure 10 - Courbes de suivi de masse pour la résine bi-composant immergée dans l'eau déminéralisée à 25, 40 et 60°C  
Figure 11 - Suivi de la température de l'adhésif lors de sa cuisson pour deux protocoles de préparation d'échantillons massifs (protocoles 1 et 2) et un protocole de préparation d'assemblages collés.

- Figure 12 - Courbes de DSC réalisées sur des échantillons d'adhésif cuits selon trois protocoles différents (montée de 0 à 150°C à 10°C/min).
- Figure 13 - Mise en évidence de la réticulation incomplète d'un lot d'éprouvettes collées (en trait plein : chauffe 1, en tiret : chauffe 2) (exotherme dans le sens croissant de Heat Flow).
- Figure 14 - Spectre de référence (C5P1) pour l'adhésif sous forme de joint de colle, ATR Diamant, détecteur DTGS (réalisé par P.Calvez, ArcelorMittal)
- Figure 15 - Spectre IR de l'adhésif sous forme massive, ATR Diamant, détecteur DTGS. Détail du signal entre 2200 et 1300  $\text{cm}^{-1}$ , 3700 et 2700  $\text{cm}^{-1}$  et entre 1300 et 600  $\text{cm}^{-1}$  (réalisé par L.Lucchini, ArcelorMittal).
- Figure 16 - Eprouvettes de traction et de sorption (à gauche éprouvette utilisée pour le suivi des déformations transversales, à droite éprouvettes de traction)
- Figure 17 - Courbes de traction à température ambiante sur éprouvettes haltères fonction de la vitesse de déformation.
- Figure 18 - Effet de cavitation lors de l'essai de traction
- Figure 19 - Courbes de traction nominales sur éprouvettes haltères pour différentes températures (vitesse de traverse 10mm/min)
- Figure 20 - Courbes de déformation transversale fonction de la déformation longitudinale lors d'un essai de traction réalisé à vitesse de traverse constante 10mm/min et à 25°C (en élasticité et jusqu'à rupture)
- Figure 21 - Courbes de déformation transverse en fonction de la déformation longitudinale pour un essai de traction (10mm/min) à 25, 40 et 60°C.
- Figure 22 - Courbes de traction vraies sur éprouvettes haltères pour différentes températures (vitesse de traverse 10mm/min)
- Figure 23 - Déformation volumique fonction de la déformation longitudinale.
- Figure 24 - Courbe de DMA sur une éprouvette d'adhésif en flexion 3pts à 1Hz et 2°C/min
- Figure 25 - Extrait du programme d'essais DMA en vue de l'obtention de la courbe maîtresse (un point correspond à une mesure de  $E'$ ,  $E''$  et  $\tan\delta$  pour une fréquence et une température données).
- Figure 26 - Module de conservation fonction de la fréquence de sollicitation pour plusieurs températures
- Figure 27 - Courbe maîtresse à 60°C obtenue après linéarisation du coefficient de décalage
- Figure 28 - Coefficients de décalage appliqué pour obtenir la courbe maîtresse et bi-linéarisation proposée. Le changement de pente s'opère à la température de transition vitreuse.
- Figure 29 - Mesure de la déformation longitudinale d'un barreau d'adhésif en fluage à effort nul pour une rampe en température ascendante (0 à 160°C à 0,5°C/min) et descendante (160 à 0°C à 1°C/min) (en pointillés et en traits fins, les résultats expérimentaux, en traits épais, la courbe moyenne).
- Figure 30 - Coefficient de dilatation thermique fonction de la température et du type de rampe
- Figure 31 - Courbe de sorption de l'adhésif à 25°C
- Figure 32 - Courbe de sorption de l'adhésif à 25, 40, 60 et 70°C
- Figure 33 - Evolution du volume d'une éprouvette d'adhésif en fonction du temps et de la fraction massique d'eau pour une immersion à 25°C
- Figure 34 - Evolution du volume d'éprouvettes d'adhésif en fonction de la prise en masse à 25, 60 et 70°C / Zoom sur les faibles prises en masse
- Figure 35 - Suivi gravimétrique et volumique de la phase de séchage d'éprouvettes ayant saturé à 25°C
- Figure 36 - Suivi gravimétrique et volumétrique de la phase de séchage d'éprouvettes vieilles 14 jours à 70°C
- Figure 37 - Montage de flexion 3 points en immersion

Figure 38 - Suivi de masse d'éprouvettes immergées dans l'eau à 60°C sous une charge de flexion 3 points de 1 N. Confrontation à la courbe de sorption sans charge.

Figure 39 - Banc d'essai de fluage en immersion

Figure 40 - Effet du vieillissement humide sur le comportement en traction de l'adhésif (10mm/min)

Figure 41 - Evolution des propriétés de traction de l'adhésif en fonction de la quantité d'eau ayant été absorbée

Figure 42 - Courbes de déformation transversale fonction de la déformation longitudinale lors d'essais de traction réalisés à vitesse de traverse constante 10mm/min, à 25°C sur des éprouvettes ayant vieilli à 70°C pendant 1, 5 et 14 jours (courbe complète et zoom aux petites déformations). Courbe de référence Sans Vieillissement (en gras).

Figure 43 - Courbes de traction vraies pour l'adhésif immergé dans l'eau pendant une période donnée

Figure 44 - Equivalence temps-fraction massique d'eau pour une température de 20°C.

Figure 45 - Courbe maîtresse à 3,63% pour l'équivalence temps-fraction massique d'eau à 20°C.

Figure 46 - Fonction de décalage pour l'équivalence temps-fraction massique d'eau à 20°C.

Figure 47 - Equivalence temps-fraction massique d'eau pour une température de 70°C.

Figure 48 - Courbe maîtresse à 3,63% pour l'équivalence temps-fraction massique d'eau à 70°C.

Figure 49 - Fonction de décalage pour l'équivalence temps-fraction massique d'eau à 70°C.

Figure 50 - Evolution de la température de transition vitreuse fonction de la quantité d'eau absorbée. Les barres rouges représentent le domaine de transition (entre « onset » et « offset »), la taille des domaines en degrés Celsius étant indiquées juste à côté.

Figure 51 - Evolution du spectre IR entre 1800 et 1500  $\text{cm}^{-1}$  lors du vieillissement humide à 70°C de l'adhésif. Spectres à 0 (jaune), 1 (vert), 5 (rouge) et 14 (vert foncé) jours de vieillissement. Le signal de référence (bleu) correspond à l'adhésif dans l'assemblage collé.

Figure 52 - Evolution du spectre IR entre 3800 et 2500  $\text{cm}^{-1}$  lors du vieillissement humide à 70°C de l'adhésif. Spectres à 0 (violet foncé), 1 (vert et bleu clair), 5 (magenta et bleu foncé) et 14 (rouge et orange) jours de vieillissement. Le signal de référence (bleu) correspond à l'adhésif dans l'assemblage collé.

Figure 53 - Evolution de la cavitation dans l'adhésif lors du vieillissement à 70°C. a, b et c représentent le faciès pris au bord pour un vieillissement de 2, 4 et 7 jours à 70°C. a', b' et c' sont ces mêmes faciès mais traités pour faire ressortir en rouge les cavités, en gris les charges minérales. d et d' sont les faciès obtenus sur un échantillon vieilli 14 jours à 70°C puis complètement séché.

Figure 54 - Evolution du module d'Young mesuré lors d'essais de traction simple : (a) essais en température sur éprouvettes saines. (b) essais menés à 25°C sur éprouvettes vieilles à 70° en fonction de la fraction massique d'eau.

Figure 55 - Evolution du module d'Young en fonction de l'écart entre T et  $T_g$  pour différentes conditions d'essais (Température, Vieillissement aqueux (module macroscopique))

Figure 56 - Evolution des courbes d'écrouissage - (a) en fonction de la température d'essais et pour une  $T_g$  de 95°C - (b) pour une température d'essais de 25°C et pour des éprouvettes avec différentes fractions massiques d'eau

Figure 57 - Superposition des courbes d'écrouissage de l'adhésif pour différentes conditions d'essais et de vieillissement.

Figure 58 - Confrontation des résultats d'essais en température et sur des éprouvettes vieilles, pour 3 paramètres majeurs : contrainte seuil, contrainte ultime et déformation plastique à rupture

## CHAPITRE V

### Modélisation du comportement mécanique de l'adhésif en milieu humide



<b>V. Modélisation du comportement thermo-hydro-mécanique de l'adhésif structural lors de son vieillissement humide.....</b>	<b>156</b>
1. Construction d'un modèle de diffusion non linéaire .....	156
<b>1.1. Hypothèses de modélisation.....</b>	<b>156</b>
<b>1.2. Développement du modèle.....</b>	<b>157</b>
1.2.1. Cadre général.....	157
1.2.2. Conditions de bord .....	160
1.2.3. Choix des fonctions du modèle .....	161
1.2.4. Intégration du modèle dans un code de calcul éléments finis.....	164
<b>1.3. Confrontation simulation/expérience .....</b>	<b>166</b>
1.3.1. Diffusion Fickienne de l'eau dans la matrice.....	166
1.3.2. Diffusion de la fraction d'eau dans les cavités.....	168
<b>1.4. Discussion à propos du gonflement.....</b>	<b>169</b>
<b>1.5. Corrélation entre simulation de la fraction d'eau dans les cavités et observation expérimentale.....</b>	<b>171</b>
2. Identification d'une loi de comportement hydromécanique.....	175
<b>2.1. Profil de diffusion de l'eau dans une éprouvette à section carrée .....</b>	<b>177</b>
<b>2.2. Détermination de la température de transition vitreuse locale.....</b>	<b>178</b>
<b>2.3. Evaluation des gradients de propriétés mécaniques au sein d'un adhésif lors de son vieillissement humide .....</b>	<b>179</b>
3. Confrontation simulation/expérience sur un essai de traction d'une éprouvette massive vieillie.....	182
<b>3.1. Méthode.....</b>	<b>182</b>
<b>3.2. Résultats numériques et confrontation .....</b>	<b>184</b>
<b>3.3. Discussion .....</b>	<b>197</b>
4. Bibliographie de la partie V :.....	199
5. Liste des figures de la partie V : .....	199



## V. Modélisation du comportement thermo-hydro-mécanique de l'adhésif structural lors de son vieillissement humide

Le chapitre précédent a permis de mettre en évidence la non linéarité de la diffusion de l'eau dans l'adhésif structural de type crash et ses conséquences sur les propriétés mécaniques macroscopiques. La proximité entre la  $T_g$  de l'adhésif sain et la température de vieillissement est un paramètre important vis-à-vis du processus de diffusion. La naissance et la croissance des cavités semblent être directement pilotés par le rapprochement de ces deux températures. L'eau peut alors diffuser librement dans ces espaces et on observe une prise en masse très importante.

La connaissance des gradients de concentration, de propriétés ou de contraintes lors du vieillissement et/ou de la sollicitation mécanique nécessite de modéliser correctement ce processus de diffusion. Dans un premier temps, un modèle numérique construit dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles est proposé pour simuler la diffusion de l'eau dans l'adhésif. Les résultats seront confrontés à l'expérience afin de valider les hypothèses. Ensuite, une loi de comportement mécanique sera développée pour tenir compte de l'effet couplé de l'eau et de la température sur le comportement élastoplastique de l'adhésif. Cette loi sera intégrée dans un modèle éléments finis afin d'appréhender au mieux les gradients de propriétés pour un vieillissement donné. Enfin, les résultats numériques seront confrontés aux essais de traction réalisés dans le chapitre IV sur des éprouvettes vieilles pour valider la méthode.

### 1. *Construction d'un modèle de diffusion non linéaire*

#### 1.1. **Hypothèses de modélisation**

Le processus de diffusion de l'eau dépend fortement de la température de vieillissement et des propriétés initiales de l'adhésif ( $T_g$  entre autres). Comme il a été observé dans la partie IV, un phénomène de cavitation thermoactivé apparaît assez rapidement et vient modifier la sorption initiale qui semble être linéaire quelle que soit la température. Pour modéliser un tel comportement, apparemment de type « dual-mode », il a été choisi de partitionner le volume d'eau introduit dans l'adhésif en deux familles, ou deux espèces : une **première partie 'liée'**, par analogie avec la phénoménologie de Langmuir, qui représentent

les molécules d'eau qui diffusent dans la matrice et se fixent sur les sites hydrophiles et une **seconde partie 'libre'** qui représente les molécules d'eau présentes dans les cavités. Comme on l'a vu dans la partie précédente, la matrice est saturée par l'eau quelle que soit la température de vieillissement pour une fraction massique d'eau d'environ 4%. A 25°C, la diffusion est quasi Fickienne, aussi on décide de modéliser la diffusion de la fraction d'eau dans la matrice ('liée') avec une loi de Fick. Cette fraction 'liée' de l'eau possède donc un seuil de saturation qui dépend de la température. Lorsque la prise en masse dépasse les 4%, on a vu que des cavités se formaient et grandissaient à proximité des charges minérales et qu'elles semblaient être à l'origine de la non linéarité observée pour les températures supérieures à 40°C. Une fonction spécifique sera proposée pour décrire la naissance et la croissance de ces cavités lesquelles régissent la diffusion de la fraction 'libre' de l'eau.

## 1.2. Développement du modèle

### 1.2.1. Cadre général

Dans la littérature, on trouve de nombreux modèles permettant de décrire des sorptions non linéaires « dual-mode » telles que celle étudiée ici. Ces modélisations phénoménologiques sont, par exemple, basées sur l'évolution du coefficient de diffusion, d'une loi de Fick ou de Langmuir, par rapport au temps, à la température ou à la concentration en espèce diffusante<sup>1,2</sup>. Dans le cas présent, la diffusion est clairement dépendante du phénomène de cavitation et donc potentiellement soumise à l'impact de la contrainte. On imagine facilement, en effet, qu'une contrainte de compression puisse empêcher la formation ou la croissance d'une cavité et donc modifier la cinétique. Afin d'introduire un tel couplage avec la mécanique, on considère l'adhésif humide comme un mélange homogène et non réactif d'eau et de polymère décrit dans le cadre général de la thermodynamique des processus irréversibles avec des variables internes pour définir l'état de la matière et des lois normales d'évolution. Parmi ces variables internes, on compte notamment la fraction massique d'eau 'libre' qui est un témoin direct de la présence de cavités dans le système et qui peut dépendre de l'état de contrainte.

L'hypothèse à la base de cette modélisation est donc la décomposition de la fraction massique d'eau totale  $Y_e$  en deux fractions :

$$Y_e = Y_e^{mat} + Y_e^{cav} \quad (V.1)$$

où  $Y_e^{mat}$  est la fraction d'eau dans la matrice ('liée') et  $Y_e^{cav}$  la fraction d'eau dans les cavités ('libre'). La fraction massique d'adhésif et d'eau est définie comme suit :

$$Y_p + Y_e = \frac{m_p}{m} + \frac{m_e}{m} = 1$$

où  $Y_e$  est la fraction massique de l'eau (c'est-à-dire la masse d'eau  $m_e$  par rapport à la masse totale  $m$  du mélange),  $Y_p$  la fraction massique de polymère (c'est à dire la masse de polymère  $m_p$  par rapport à la masse totale).

On cherche à définir les potentiels chimiques des espèces présentes dans le système, ce qui permettra d'en déduire naturellement une loi d'évolution de la fraction massique d'eau totale et une loi de solubilité qui intègrent l'impact de la cavitation. Pour cela, on choisit d'écrire, en première approximation, l'énergie libre spécifique du système, comme un développement bi-linéaire des variables d'états que ce sont la fraction d'eau dans la matrice  $Y_e^{mat}$  et la fraction de polymère  $Y_p$  (la fraction d'eau dans les cavités n'a pas d'impact sur l'énergie du système) :

$$\begin{aligned} \psi(Y_e^{mat}, Y_p) = & \mu_e^0(Y_e^{mat} - Y_e^0) + \mu_p^0(Y_p - Y_p^0) + \frac{D_e}{2}(Y_e^{mat} - Y_e^0)^2 + \frac{D_p}{2}(Y_p - Y_p^0)^2 \\ & + d_{ep}(Y_e^{mat} - Y_e^0)(Y_p - Y_p^0) + F(Y_e^{mat}) + G(Y_p) \end{aligned} \quad (V.2)$$

où  $\mu_e^0$  et  $\mu_p^0$  sont les potentiels chimiques à pression et température de référence pour respectivement la fraction massique d'eau et de polymère.  $Y_e^0$  et  $Y_p^0$  sont les fractions massiques initiales.  $D_e$ ,  $D_p$  et  $d_{ep}$  sont des paramètres de couplages reliés à la diffusivité des constituants du mélange (voir équation V.5b). Enfin les fonctions F et G sont des fonctions non linéaires choisies par l'utilisateur pour représenter l'impact du phénomène de plastification, engendré par l'eau, sur la cinétique de diffusion et introduire un écart par rapport à la réponse linéaire.

Le potentiel chimique de l'eau dissoute  $\mu_e$  et celui du polymère  $\mu_p$  dérivent de l'énergie libre spécifique (V.2) :

$$\mu_e = \frac{d\psi}{dY_e^{mat}} = \mu_e^0 + D_e(Y_e^{mat} - Y_e^0) + d_{ep}(Y_p - Y_p^0) + f(Y_e^{mat}) \quad (V.3)$$

$$\text{où } f(Y_e^{mat}) = \frac{dF(Y_e^{mat})}{dY_e^{mat}}$$

et

$$\mu_p = \frac{d\psi}{dY_p} = \mu_p^0 + D_p(Y_p - Y_p^0) + d_{ep}(Y_e^{mat} - Y_e^0) + g(Y_p) \quad (V.4)$$

$$\text{où } g(Y_p) = \frac{dG(Y_p)}{dY_p}$$

On cherche ensuite à évaluer le flux de masse (la force motrice de la diffusion) qui est proportionnel au gradient de la différence des potentiels chimiques  $\mu_e$  et  $\mu_p$ :

$$\overrightarrow{J}_{m_e} = -k_\mu \overrightarrow{grad}(\mu_e - \mu_p)$$

où le paramètre  $k_\mu$  entre dans la définition du coefficient de diffusion (voir équation V.5a).

En reprenant l'équation (V.1), la différence entre les potentiels devient :

$$\begin{aligned} \mu_e - \mu_p &= \mu_e^0 - \mu_p^0 + (D_e + D_p - 2d_{ep})(Y_e^{mat} - Y_e^0) + f(Y_e^{mat}) - g(1 - Y_e^{mat} - Y_e^{cav}) \\ &\quad - D_p(-Y_e^{cav}) + d_{ep}(-Y_e^{cav}) \end{aligned}$$

On obtient alors :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{grad}(\mu_e - \mu_p) &= (D_e + D_p - 2d_{ep})\overrightarrow{grad}[Y_e^{mat} - Y_e^0] \\ &\quad + \overrightarrow{grad}[f(Y_e^{mat}) - g(1 - Y_e^{mat} - Y_e^{cav}) - (d_{ep} + D_p)Y_e^{cav}] \end{aligned}$$

On rappelle qu'on traite ici de la diffusion d'eau dans un polymère solide. On peut par conséquent, estimer que  $\mu_p$  reste constant pendant le vieillissement et que  $D_p$  est très petit devant  $D_e$ . On décide également de négliger les effets de couplage introduit grâce aux coefficients  $d_{ep}$  en le fixant à zéro. Dans l'équation précédente, on peut donc négliger le terme  $(d_{ep} + D_p)Y_e^{cav}$  dans le gradient. En supposant l'existence d'une fonction  $h$  qui vérifie l'équation suivante :  $g(1 - (Y_e^{mat} + Y_e^{cav})) = h(Y_e^{mat} + Y_e^{cav}) = h(Y_e)$ , on peut proposer d'écrire la loi de diffusion comme suit (avec un coefficient de diffusion  $k_\mu \Delta$  pour l'adhésif structural étudié):

$$\overrightarrow{J}_{m_e} = -k_\mu \Delta \overrightarrow{grad}[Y_e^{mat} - Y_e^0] - k_\mu \overrightarrow{grad}[f(Y_e^{mat}) - h(Y_e)] \quad (V.5a)$$

$$\text{avec } \Delta = (D_e + D_p - 2d_{ep}) \quad (V.5b)$$

La seconde loi de Fick concernant la conservation de la masse s'applique comme suit:

$$\rho \frac{dY_e}{dt} = -div(\overrightarrow{J}_{m_e})$$

En intégrant l'équation (V.5a), on obtient :

$$\frac{dY_e}{dt} = -div \left\{ -\frac{k_\mu}{\rho} \Delta \overrightarrow{grad}[Y_e^{mat} - Y_e^0] - \frac{k_\mu}{\rho} \overrightarrow{grad}[f(Y_e^{mat}) - h(Y_e)] \right\} \quad (V.6)$$

Et en substituant l'équation (V.1) dans l'équation (V.6), on montre que:

$$\frac{dY_e^{mat}}{dt} = -div \left\{ -\frac{k_\mu}{\rho} \Delta \overrightarrow{grad} [Y_e^{mat} - Y_e^0] - \frac{k_\mu}{\rho} \overrightarrow{grad} [f(Y_e^{mat}) - h(Y_e)] \right\} - \frac{dY_e^{cav}}{dt} \quad (V.7)$$

On constate à la suite de ce premier développement que l'évolution de la fraction d'eau dans la matrice peut être séparée en trois parties. La partie gauche dans l'expression précédente n'est autre qu'une loi de Fick traditionnelle pour la fraction d'eau qui diffuse dans la matrice. La portion centrale traduit l'impact de la plastification qui a été introduite dans le modèle au travers des fonctions non linéaires  $f$  et  $g$ . L'utilisateur peut choisir ces fonctions pour les adapter à la diffusion étudiée, du moment qu'elles dérivent d'un potentiel existant. Enfin la partie de droite qui est la dérivée par rapport au temps de la fraction de l'eau dans les cavités peut être considérée par analogie comme un puits de matière qui représente la captation de l'eau par les cavités. Ce terme est directement en lien avec la vitesse d'apparition des cavités.

**Remarque:** Dans le cas où  $f$  et  $g$  sont des fonctions nulles (diffusion linéaire), on peut écrire ceci :

$$\Delta = \frac{D\rho}{k_\mu} \quad (V.8)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion de la loi de Fick et  $\rho$  la densité de l'adhésif.

### 1.2.2. Conditions de bord

L'équation d'évolution de la fraction d'eau dans la matrice étant maintenant connue, il est nécessaire de déterminer l'évolution de la concentration en eau aux bords. On sait qu'à l'interface entre deux milieux, les potentiels de l'espèce chimique diffusante dans chaque milieu sont égaux (équilibre local). Dans le cas présent, le potentiel chimique de l'eau aux bords de l'adhésif est égal au potentiel chimique de l'eau liquide :

$$\mu_e^0(p^0, T) + \frac{RT}{M_m} \ln a = \mu_e^{liquid} \quad (V.9)$$

où  $a$  est l'activité de l'eau. L'équation (V.3) donne le potentiel chimique de l'eau dans l'adhésif donc nécessairement à ses bords. Comme les potentiels chimiques de l'eau sont égaux à l'interface solide/liquide il est possible d'écrire :

$$\mu_e^{liquid} = \mu_e^0(p^0, T) + \frac{RT}{M_m} \ln a = \mu_e^0 + D_e(Y_e^{mat} - Y_e^0) + d_{ep}(Y_p - Y_p^0) + f(Y_e^{mat})$$

et en simplifiant :

$$\frac{RT}{M_m} \ln a = (D_e - d_{ep})(Y_e^{mat} - Y_e^0) - d_{ep}Y_e^{cav} + f(Y_e^{mat}) \quad (V.10)$$

L'adhésif est supposé être complètement sec au début de l'essai, alors  $Y_e^0 = 0$ . La relation d'équilibre aux bords de l'adhésif peut être simplifiée comme indiqué ici :

$$\frac{RT}{M_m} \ln a = D_{bord}Y_e^{mat} - d_{ep}Y_e^{cav} + f(Y_e^{mat}) \quad (V.11)$$

avec  $D_{bord} = D_e - d_{ep}$

L'équation précédente est réécrite ainsi:

$$Y_e^{el} + \frac{1}{D_{bord}} f(Y_e^{el}) = \frac{RT}{D_{bord}M_m} \ln a + \frac{d_{ep}}{D_{bord}} Y_e^{pl} \quad (V.12)$$

et on introduit les paramètres de solubilité :

$$Y_e^{mat} + \frac{1}{D_{bord}} f(Y_e^{mat}) = S_0 + S^{cav} Y_e^{cav} \quad (V.13)$$

La fraction d'eau 'liée' aux bords dépend donc de  $S_0$ , le rapport entre la solubilité intrinsèque de l'adhésif  $S$  et sa masse volumique  $\rho$ , et d'un second terme constitué du produit de la fraction d'eau dans les cavités par un coefficient sans dimension  $S^{cav}$  qui peut être choisi par l'utilisateur. L'évolution de  $Y_e^{mat}$  aux bords dépend directement de la création de cavités à travers la variable  $Y_e^{cav}$ .

Pour finir d'écrire complètement ce modèle, il faut définir la vitesse de remplissage des cavités  $dY_e^{cav}/dt$  qui intervient dans l'équation (V.7). Cette vitesse peut dépendre l'état de contraintes.

### 1.2.3. Choix des fonctions du modèle

Le cadre général du modèle a été décrit dans le paragraphe précédent. Afin de mener des simulations de diffusion d'eau sur l'adhésif de l'étude, il est nécessaire de faire des simplifications et de choisir des fonctions constitutives adaptées qui seront représentatives de

la phénoménologie observée. Elles devront également pouvoir être résolues par le logiciel de calcul par éléments finis ABAQUS dans lequel le modèle sera intégré.

Les fonctions  $F$  et  $G$  dans l'équation (V.2) sont définies comme suit :

$$F(Y_e^{mat}) = \beta(Y_e^{mat} + e^{-\delta Y_e^{mat}}) \text{ et } G(Y_p) = Cste \quad (V.14)$$

La fonction  $F$  est choisie pour introduire un effet de non linéarité dans la phase de sorption initiale de type Fickienne du fait de la plastification. Le paramètre  $\beta$  contrôle le taux de diffusion initial tandis que  $\delta$  joue sur l'inflexion de la courbe lorsqu'on tend vers la saturation. L'influence de  $F$  diminue rapidement pour ne pas perturber la seconde phase de sorption faisant intervenir la génération de cavités. On suppose que, dans la mesure où  $Y_p$  varie peu,  $G$  est une fonction constante, et par conséquent:

$$f(Y_e^{mat}) = \frac{dF(Y_e^{mat})}{dY_e^{mat}} = \beta(1 - \delta e^{-\delta Y_e^{mat}}) \text{ et } g(Y_p) = \frac{dG(Y_p)}{dY_p} = 0$$

L'équation (V.7) peut alors être réécrite ainsi:

$$\frac{dY_e^{mat}}{dt} = -div \left\{ -\frac{k_\mu}{\rho} \Delta grad[Y_e^{mat} - Y_e^0] - \frac{k_\mu \beta \delta}{\rho} grad[e^{-\delta Y_e^{mat}}] \right\} - \frac{dY_e^{cav}}{dt} \quad (V.15)$$

La relation d'équilibre aux bords définie dans l'équation (V.13) devient alors:

$$Y_e^{mat} + \frac{\beta}{D_{bord}} (1 - \delta e^{-\delta Y_e^{mat}}) = S_0 + S^{cav} Y_e^{cav} \quad (V.16)$$

Il est possible de négliger le terme exponentiel, qui deviendra très petit pour les paramètres choisis ensuite. En effet,  $D_{bord}$  a le même ordre de grandeur que  $D\rho$  ( $D$  coefficient de diffusion,  $\rho$  masse volumique) soit  $10^{-12} \times 10^3 = 10^{-9}$ . Par la suite, on choisira  $\beta = 3 \times 10^{-15}$  donc, le rapport  $\beta/D_{bord}$  a un ordre de grandeur de  $10^{-6}$ .  $\delta$  sera fixé à 100 dans la suite, aussi l'ordre de grandeur du terme entre parenthèses dans la relation précédente sera de  $10^2$  (ordre de grandeur de  $Y_e^{cav}$  pris à  $10^{-2}$ ). Ainsi l'ordre de grandeur du terme  $\frac{\beta}{D_{bord}} (1 - \delta e^{-\delta Y_e^{mat}})$  vaudra  $10^{-4}$ . On le néglige devant  $Y_e^{mat}$  dont l'ordre de grandeur est  $10^{-2}$  voire  $10^{-1}$  aux temps longs. L'équation (V.16) devient donc :

$$Y_e^{mat} = S_0 + S^{cav} Y_e^{cav} \quad (V.17)$$

Cette expression qui est déduite de l'égalité des potentiels à l'interface adhésif/eau constitue la condition limite qui sera employée pour simuler la diffusion de l'eau. La quantité d'eau dans la matrice aux bords de l'éprouvette dépend de la fraction d'eau dans les cavités, c'est-à-dire de la présence des cavités. Pour simplifier le modèle, il est décidé de négliger le terme de couplage  $d_{ep}$  et de faire l'hypothèse que l'adhésif est complètement sec au départ. La vitesse d'apparition des cavités est également supposée non dépendante de la contrainte.

Aux temps de diffusion courts, la vitesse d'apparition des cavités est rapide. Si on fait l'hypothèse de l'existence d'une saturation en eau de l'adhésif (la tendance des courbes de sorption à 60 et 70°C semble indiquer l'existence d'une saturation pour des prises en masse extrêmement importante), alors la vitesse d'apparition va avoir tendance à diminuer puis s'annuler. La fonction proposée (V.18) est tracée en Figure 1. La fraction d'eau dans la matrice suit quant à elle une loi de Fick.

$$\frac{dY_e^{cav}}{dt} = E_{cav} \left( 4C_{cav} Y_e^{mat^3} + 2D_{cav} Y_e^{mat} \right) e^{-\left( C_{cav} Y_e^{mat^4} + D_{cav} Y_e^{mat^2} \right)} \quad (V.18)$$

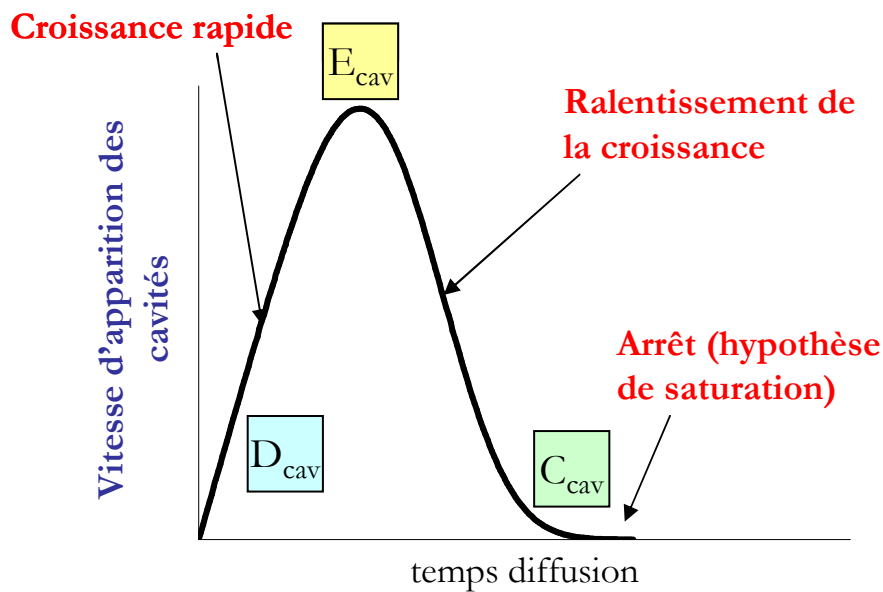


Figure 1 – Vitesse d'apparition des cavités en fonction de la fraction d'eau dans la matrice

La valeur de  $D_{cav}$  influence principalement le taux initial de formation des cavités ( $dY_e^{cav}/dt$ ). Plus  $D_{cav}$  est grand plus les cavités se forment rapidement.  $C_{cav}$  modifie la courbure finale et est donc responsable de l'effet de seuil que l'on souhaite obtenir aux temps de diffusion importants.  $E_{cav}$  est un facteur multiplicatif qui contrôle la cinétique globale de la



formation des cavités. Ainsi pour obtenir une sorption très importante comme observé à 70°C, il est préférable de choisir des valeurs importantes pour  $D_{cav}$  et  $E_{cav}$  et une faible valeur pour  $C_{cav}$  retardant ainsi la tendance à la saturation.

Au final pour le modèle proposé, huit paramètres doivent être identifiés pour mener à bien une simulation :  $D$ ,  $S_0$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $C_{cav}$ ,  $D_{cav}$ ,  $E_{cav}$  et  $S_{cav}$ . Les 4 premiers termes correspondent à la diffusion d'eau dans la matrice qui est quasi Fickienne et dépendante de l'effet de plastification. Les 4 derniers termes sont des paramètres de la cinétique de cavitation.

Rq 1 : Si  $\beta = 0$  et  $E_{cav} = 0$ , la diffusion de l'eau est Fickienne.

Rq 2 : Si  $E_{cav} = 0$  et  $\beta \neq 0$ , la part de l'eau dans les cavités est nulle. La diffusion reste non linéaire comme exposé dans l'équation (V.15) du fait de la plastification, mais le seuil de saturation existe.

#### 1.2.4. Intégration du modèle dans un code de calcul éléments finis.

Une structure discrétisée par éléments finis en deux dimensions est développée sous le logiciel ABAQUS afin de tester le modèle de diffusion. Les dimensions et la géométrie sont choisies pour que la diffusion de l'eau dans le modèle simplifiée 2D et dans l'éprouvette 3D soient similaires. Sur la Figure 2, on considère que l'éprouvette 3D est en fait une superposition de 3 parallélépipèdes rectangles de même section que l'on met bout à bout pour obtenir un modèle 2D dont le comportement en diffusion sera quasiment identique si on néglige la diffusion dans le sens longitudinal des barreaux comparée à la diffusion dans le sens transverse. Seule la diffusion dans les têtes sera légèrement différente. On étudie donc la diffusion de l'eau dans une section de 2x2 mm et de 74 mm de profondeur. La simplification ne s'arrête pas là, puisqu'en imposant des conditions de symétrie adéquates, l'étude d'un quart de la section est suffisante (Figure 3).

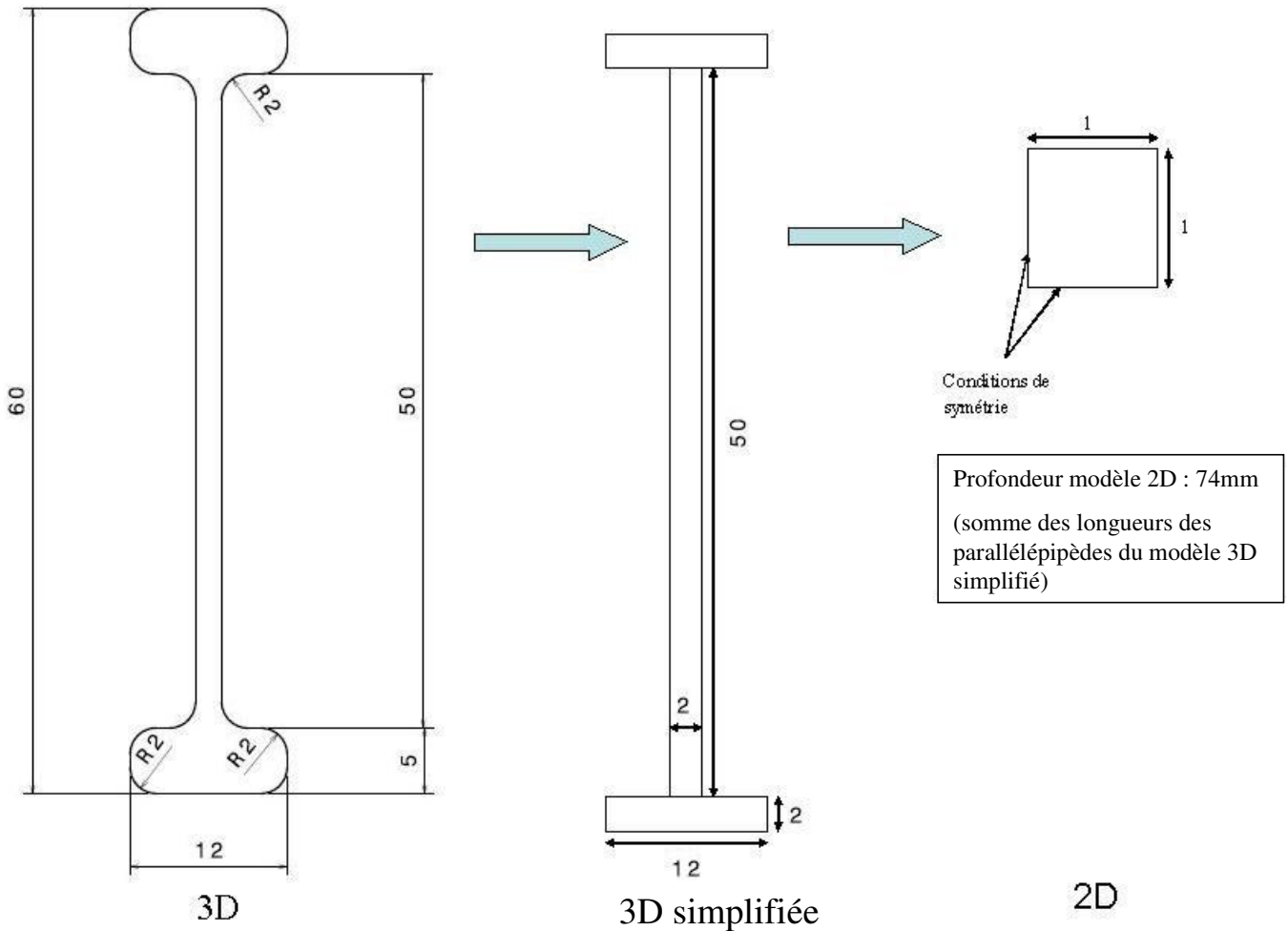


Figure 2 - Principe de simplification du modèle éléments finis pour le test du modèle de diffusion (section partie utile de l'éprouvette 2x2)

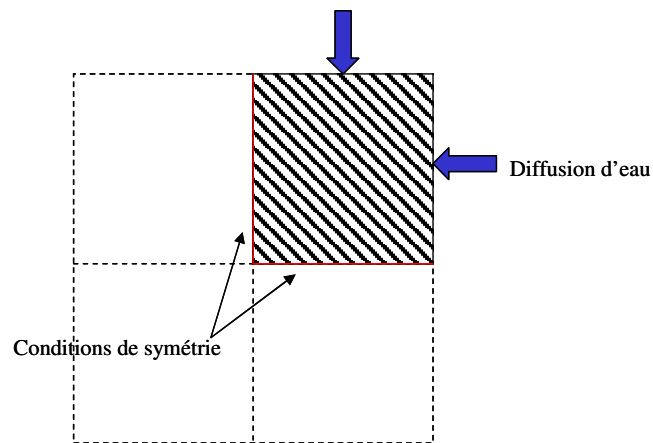


Figure 3 – Découpage de la section et conditions de symétrie pour simplifier l'étude de la diffusion

Pour simuler la pénétration de l'eau dans l'adhésif massif, le modèle de diffusion présenté précédemment est intégré dans un sous-programme de type UMATHT pour ABAQUS.  $Y_e^{cav}$  est calculé en intégrant  $dY_e^{cav}/dt$  (voir équation (V.18)) et en considérant que  $Y_e^{mat}$  varie linéairement pendant chaque incrément de calcul. La solubilité qui dépend de  $Y_e^{cav}$

est également déterminée dans le sous-programme lors de chaque incrément et affectée aux nœuds de l'interface solide/liquide. Le dernier terme de l'équation de transport (voir expression (V.15)) est calculé dans un second sous-programme DFLUX, tandis que l'équation d'équilibre aux bords est résolue dans un dernier sous-programme DISP.

Les équations de la mécanique et de la diffusion d'eau sont résolues simultanément. Une constante  $\alpha^{water}$  qui relie la prise en eau et le gonflement est incluse au modèle pour décrire les changements de volume lors du vieillissement. Dans un souci de simplification, il a été décidé de choisir un coefficient de dilatation hydrique  $\alpha^{water}$  qui soit une constante indépendante de la température (voir IV.3.1). La résolution du problème permet d'accéder à l'état de contrainte locale en relation avec le profil de diffusion à chaque instant. Un post-traitement est réalisé à l'aide d'un fichier développé sous PYTHON. Il permet de calculer la fraction massique d'eau totale dans l'éprouvette en collectant et en additionnant les fractions en eau 'élastiques' et 'plastiques' à tous les points de Gauss lors de chaque incrément.

### 1.3. Confrontation simulation/expérience

#### 1.3.1. Diffusion Fickienne de l'eau dans la matrice

Dans un premier temps, les simulations ont été réalisées pour des temps de diffusion courts. Comme il a été mentionné auparavant, la diffusion d'eau est quasiment Fickienne dans ces conditions. Pour reproduire un tel comportement, les paramètres  $\beta$  et  $E_{cav}$  sont fixés à une valeur nulle. On néglige également l'impact de la plastification sur les temps courts en fixant les paramètres  $\beta$  et  $\delta$  à  $3 \cdot 10^{-15}$  et 100 quelle que soit la température. Le coefficient de dilatation hydrique vaut  $0,4 \text{ kg/m}^3$  en rapport avec le résultat de la Figure IV.33, et est indépendant de la température. Il est décidé de ne pas distinguer le gonflement engendré par chaque partie et de le considérer comme global. Cette hypothèse est discutable étant donné qu'un changement de pente est relevé sur la Figure IV.34. Cet aspect sera introduit plus tard. On suppose donc, pour la diffusion Fickienne, qu'il n'y aura pas de diffusion de la partie plastique de l'eau et que la partie élastique est la seule composante de la fraction massique totale. Pour cette première analyse, les coefficients de diffusion et la solubilité pour  $Y_e^{mat}$  qui dépendent de la température, sont déterminés par comparaison avec les courbes expérimentales. Une attention toute particulière est apportée au respect de la dépendance de certains paramètres à la température, lors de leur détermination.

Plusieurs essais sont nécessaires pour trouver les valeurs les mieux adaptées permettant de s'approcher au plus près des courbes expérimentales (Figure 4). Les résultats numériques utilisant la loi de Fick sont bons pour les temps de diffusion courts quelle que soit la température d'essai. On remarque cependant qu'après 25, 60 et 400 heures à, respectivement 70, 60 et 40°C, la loi de Fick ne permet plus de décrire la diffusion de l'eau dans l'adhésif massif. Les évolutions des paramètres en fonction de la température sont tracées sur la Figure 5. Elles suivent des lois physiquement admissibles jusqu'à 60°C (Figure 5). Contrairement à ce qui a été précisé dans le chapitre III à propos de la continuité de l'évolution des paramètres de diffusion lors du passage de la transition vitreuse, il n'a pas été possible dans le cas présent de satisfaire cette condition pour le coefficient de diffusion  $D$  après le passage de la  $T_g$  de l'adhésif saturé en eau.

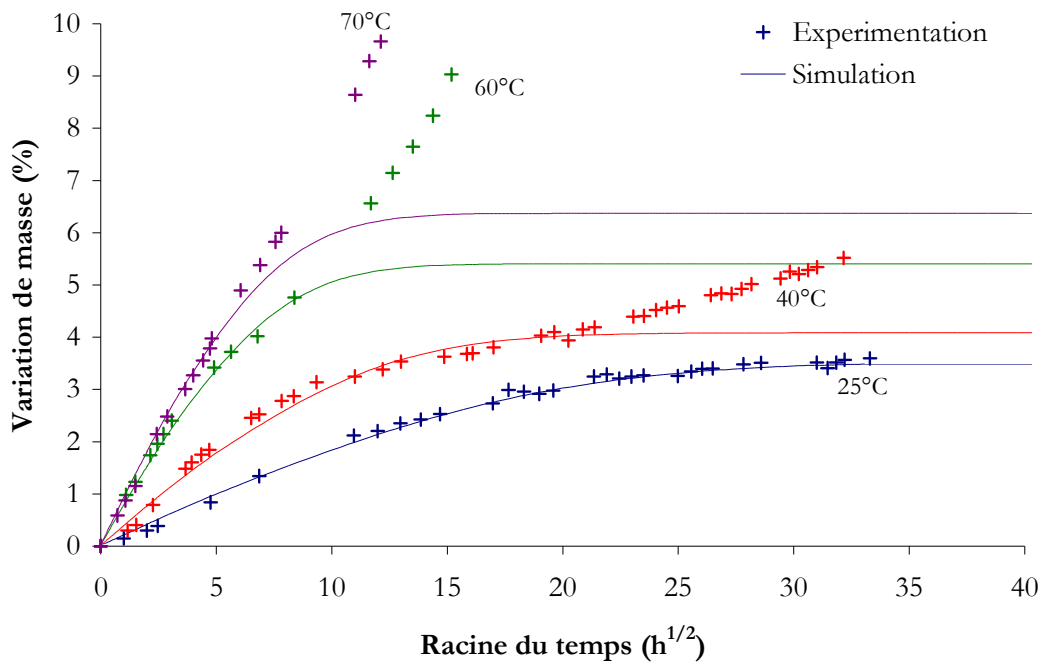


Figure 4 – Simulation de la loi de Fick en 3 dimensions – Confrontation à l'expérience.

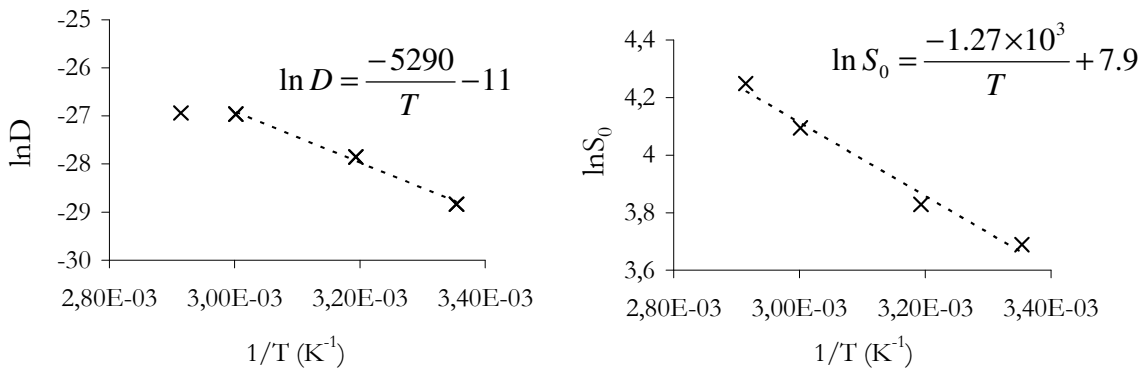


Figure 5 – Evolution des coefficients de diffusion de l'eau  $D$  et de solubilité  $S$  en fonction de la température.

La loi de Fick donnant de très bons résultats pour la sorption aux temps courts, on constate que l'impact de la plastification est de second ordre sur la cinétique au temps courts. On conserve les valeurs de  $\beta$  et  $\delta$  pour la suite de l'identification.

### 1.3.2. Diffusion de la fraction d'eau dans les cavités

L'étape suivante consiste à identifier les paramètres de la cinétique de cavitation  $C_{cav}$ ,  $D_{cav}$ ,  $E_{cav}$  et  $S_{cav}$  pour prédire le comportement en diffusion à 40, 60 et 70°C. Le comportement Fickien initial est conservé et on lui superpose l'effet non linéaire introduit par la naissance et la croissance des cavités qui seront remplies par l'eau. On choisit les valeurs pour les paramètres par confrontation à l'expérience (Figure 6). On s'attache également à ce que l'évolution de ces paramètres par rapport à la température ait un sens physique (loi linéaire, exponentielles, etc...). On rappelle que les calculs entrepris tiennent compte du gonflement structural, cet aspect sera abordé dans la discussion qui suit.

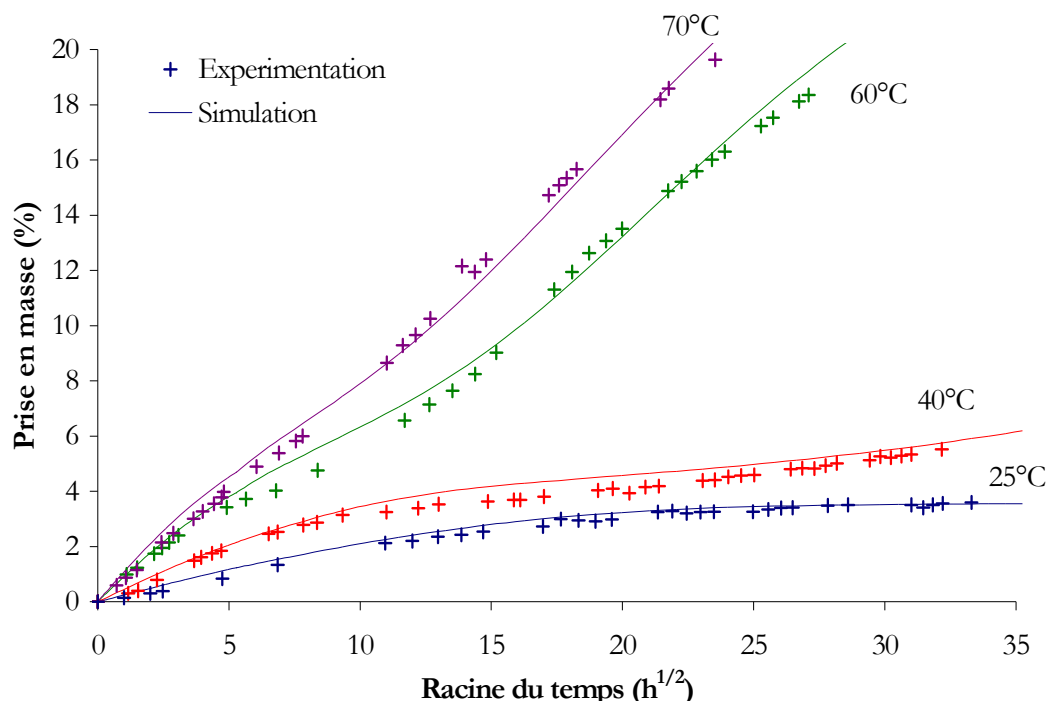


Figure 6 – Confrontation expérience/simulation pour la diffusion de l'eau dans l'adhésif massif à 25, 40, 60 et 70°C (meilleur jeu de paramètres en tenant compte du gonflement).

Les valeurs des paramètres en fonction de la température sont tracées sur la Figure 7. Des lois linéaires suffisent à prédire leurs évolutions jusqu'à 60°C. Au-delà, comme la température est supérieure à la  $T_g$  du matériau saturé en eau, on assiste à un changement de comportement.

Les simulations donnent de bons résultats concernant la prise en masse lors de l'immersion dans l'eau à diverses températures. A 40°C cependant, on surestime la sorption pour les vieillissements longs. A 60 et 70°C, le modèle a plutôt tendance à surévaluer la prise en eau pour les temps intermédiaires. Les évolutions des paramètres du modèle en fonction de la température sont simples et cohérentes, elles tiennent compte du passage de la transition vitreuse de l'adhésif humide par un brusque changement de pente. Le jeu de paramètre a également été déterminé pour une température de 25°C.

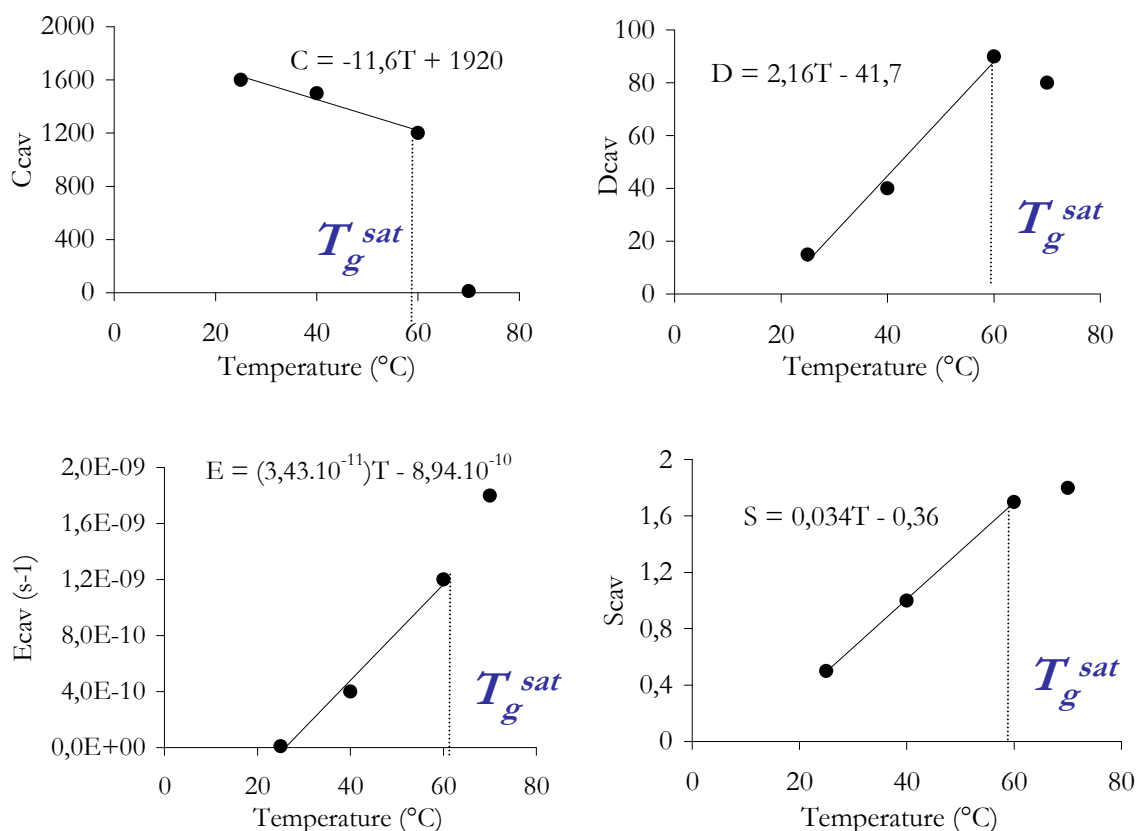


Figure 7 – Evolution des paramètres de la loi de diffusion non linéaire en fonction de la température.

#### 1.4. Discussion à propos du gonflement

Le modèle dans sa version fonctionnelle donne des résultats satisfaisants du point de vue du gonflement pour les temps de diffusion courts et pour les températures étudiées (Figure 8). En revanche, une déviation importante est observée pour les prises en masse supérieure à 10%, où le modèle sous estime le gonflement et donc les contraintes qui pourraient en résulter. L'hypothèse d'un gonflement linéaire par rapport à la prise en masse n'est pas correcte. Il serait plus judicieux de définir deux coefficients de gonflement, un en

relation avec la fraction d'eau diffusant dans la matrice, l'autre en relation avec la création de cavités. Comme la diffusion de la fraction d'eau dans les cavités est prédominante aux temps longs et qu'on observe un gonflement résiduel après séchage, attribuer deux coefficients pourrait aider à améliorer la description du phénomène notamment après évacuation de l'eau. Si les coefficients de gonflement sont modifiés, il faudra rechercher un nouveau jeu de paramètres pour décrire la diffusion.

Comme les simulations qui seront présentées par la suite ne concernent que des vieillissements à 70°C pour des temps de diffusion inférieurs à 14 jours (environ 14% de prise en masse), il a été décidé de conserver la loi de gonflement linéaire pour laquelle l'erreur commise sur le gonflement total reste acceptable. Il sera toutefois intéressant, à l'avenir de développer une nouvelle loi pour décrire des temps de vieillissement plus importants, ou d'effectuer des essais à d'autres températures intégrant ou non des cycles de sorption/désorption.

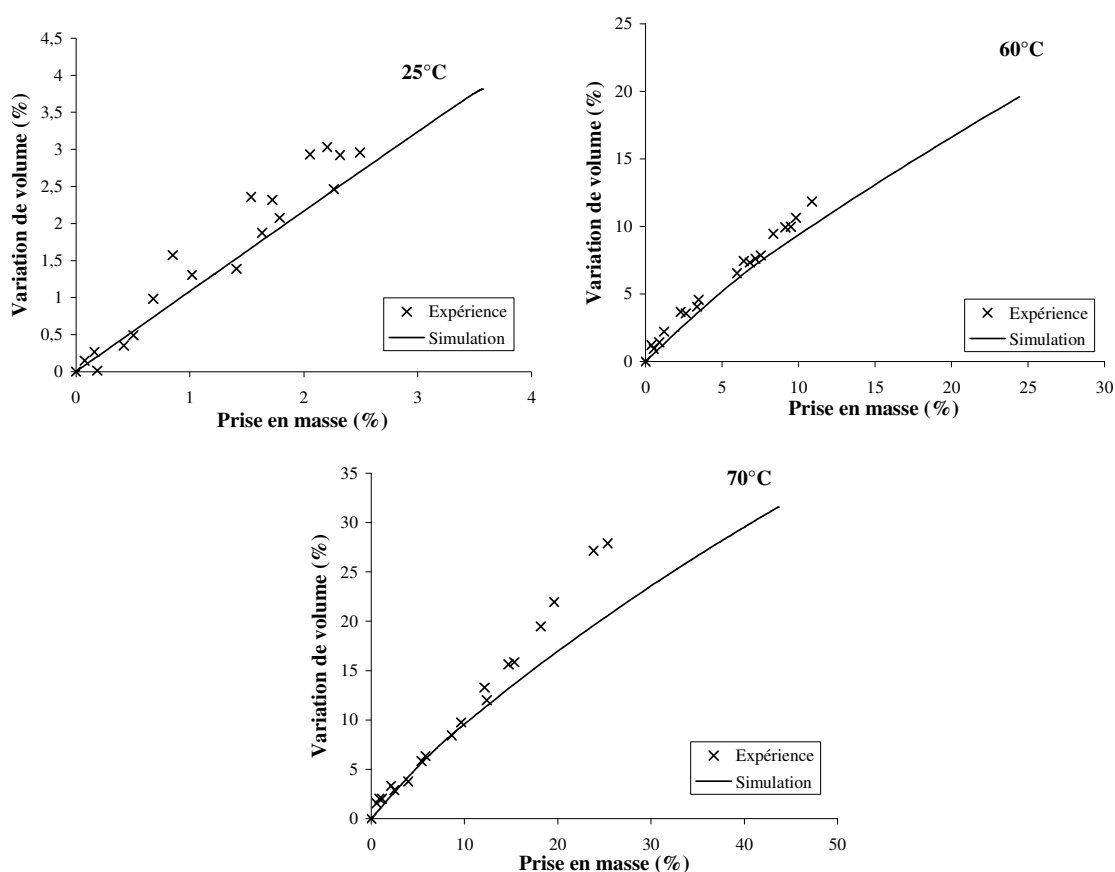


Figure 8 – Gonflement de l'adhésif en fonction de la prise en eau pour un vieillissement en immersion à 25, 60 et 70°C. Confrontation entre simulation et expérience.

### 1.5. Corrélation entre simulation de la fraction d'eau dans les cavités et observation expérimentale

La construction du modèle de diffusion de l'eau repose en partie sur l'hypothèse de l'existence de deux espèces distinctes pénétrant dans l'adhésif. Une partie diffuse au sein de la matrice et se lie aux sites hydrophiles, tandis que l'autre partie va être stockée dans les cavités générées durant le vieillissement. Il peut être intéressant, afin de valider cette approche, de confronter la fraction d'eau dans les cavités obtenue par calcul à la quantité et la taille des cavités observées lors des essais de fractographies.

Pour cela, on réalise des fractographies sur des éprouvettes ayant vieilli à 70°C pendant 1, 2, 4 et 7 jours (voir protocole IV.4.4) et à l'aide d'un MEB on balaie la surface en prenant des clichés le long de la direction de diffusion. Ensuite, il s'agit de réaliser des simulations de diffusion d'eau (voir V.1.3.2) pour obtenir le profil de  $Y_e^{cav}$  dans l'éprouvette d'adhésif. On confronte alors les clichés obtenus à ce profil en prenant soin d'ajuster les échelles. Les résultats sur une demi-section d'éprouvette sont visibles de la Figure 9 à la Figure 12.

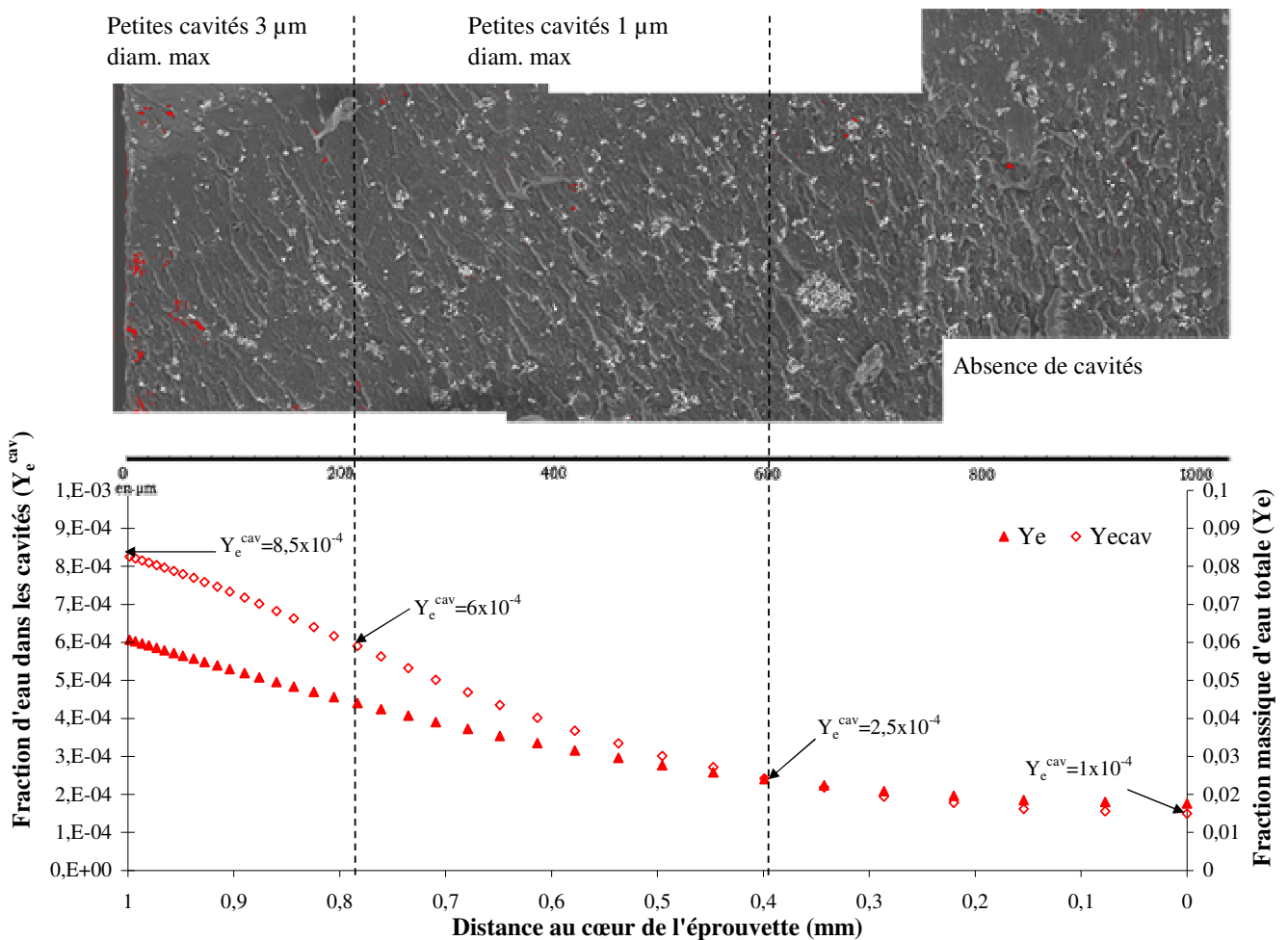


Figure 9 - Confrontation entre la fraction  $Y_e^{cav}$  calculée et les cavités observées au MEB (en rouge) pour 1 jour de vieillissement



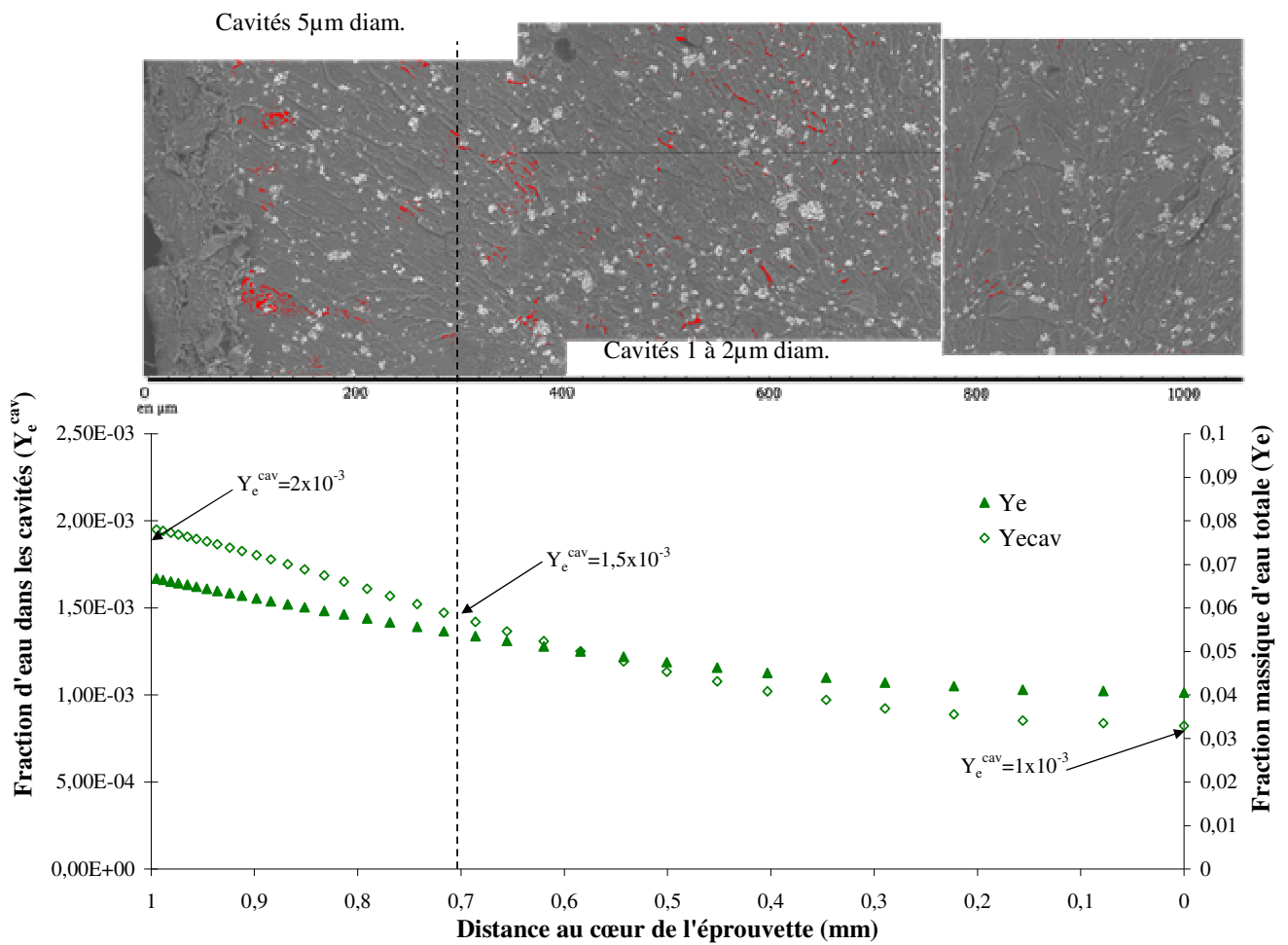


Figure 10 - Confrontation entre la fraction  $Y_e^{cav}$  calculée et les cavités observées au MEB (en rouge) pour 2 jours de vieillissement

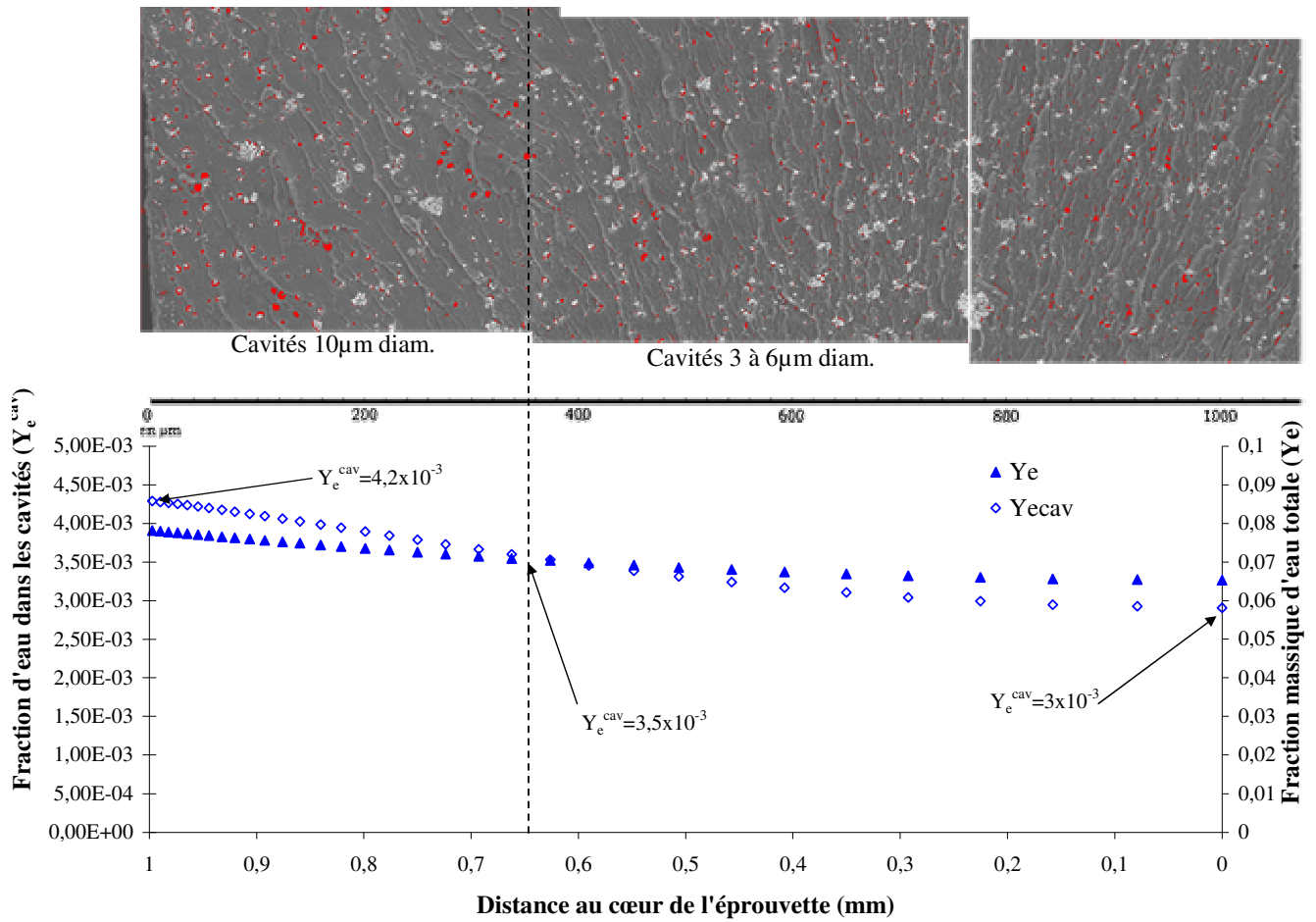
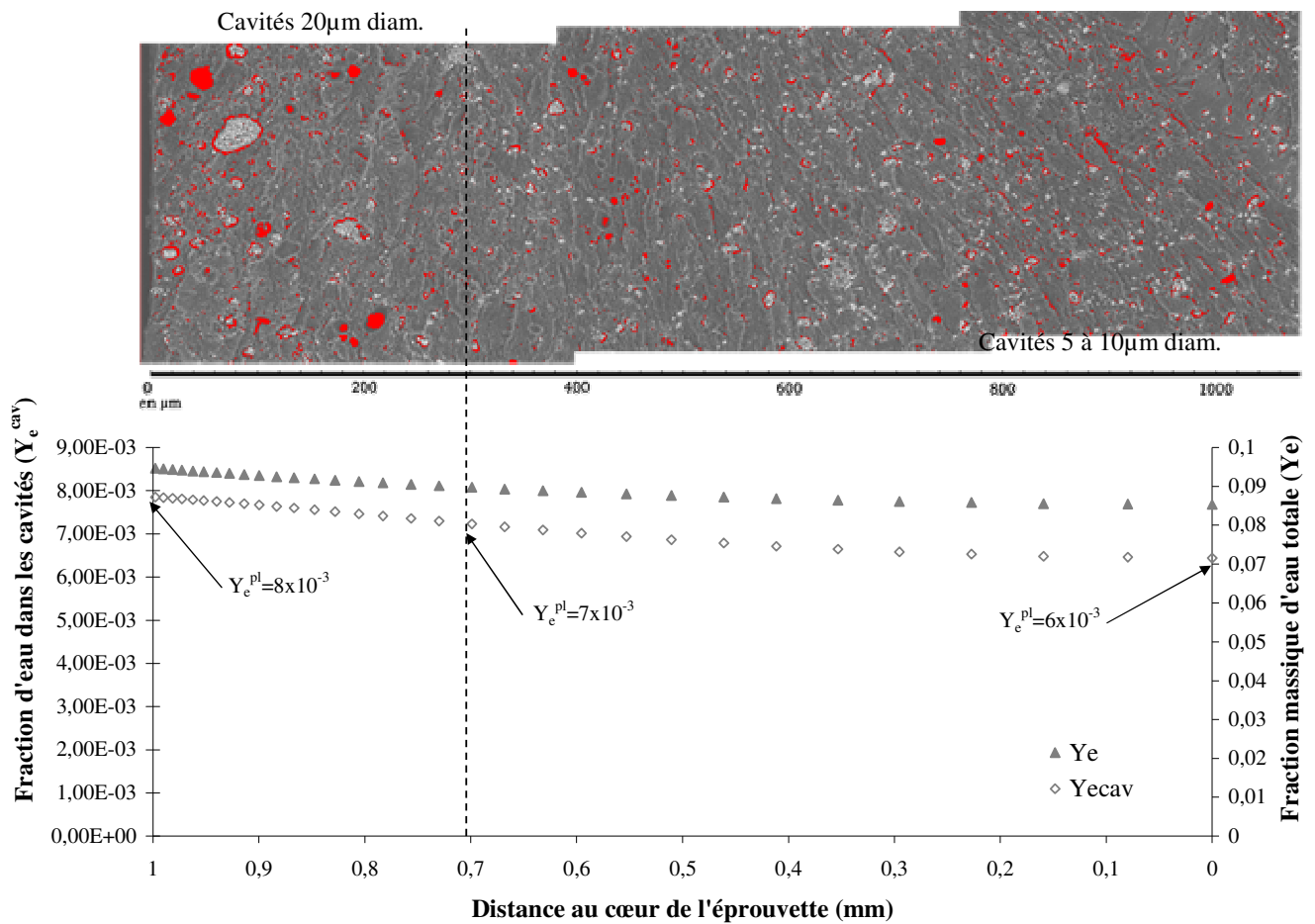


Figure 11 - Confrontation entre la fraction  $Y_e^{cav}$  calculée et les cavités observées au MEB (en rouge) pour 4 jours de vieillissement



**Figure 12 - Confrontation entre la fraction  $Y_e^{cav}$  calculée et les cavités observées au MEB (en rouge) pour 7 jours de vieillissement**

On se propose alors de corréler la taille des cavités observées sur les clichés MEB à la valeur du paramètre  $Y_e^{cav}$ . On peut alors estimer qu'en dessous d'une certaine valeur de  $Y_e^{cav}$  ( $3 \cdot 10^{-4}$ ) il n'existe pas de cavités. Dès que leur observation est possible, il semble que les cavités croissent proportionnellement à  $Y_e^{cav}$  (Figure 13), ce qui apparaît tout à fait logique.

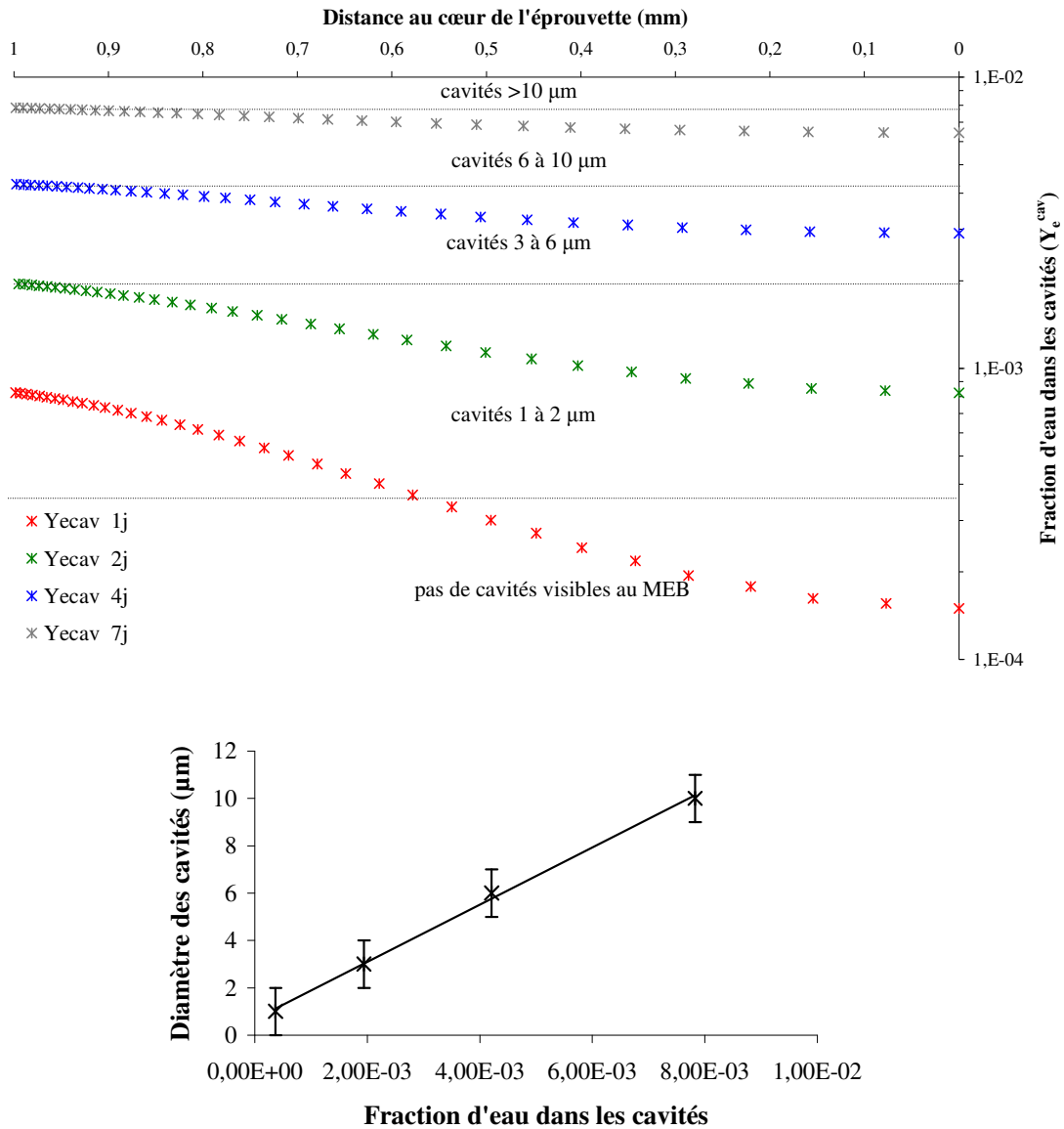


Figure 13 - Proposition de corrélation entre taille des cavités et quantité d'eau simulée dans les cavités

## 2. Identification d'une loi de comportement hydromécanique

L'objet de cette partie est d'élaborer une loi représentative de l'effet de l'eau sur le comportement mécanique de la colle. La difficulté est que les essais sont réalisés sur des éprouvettes avec gradients de propriétés, les propriétés mesurées sont donc des valeurs apparentes. La méthode pour appréhender l'effet intrinsèque de l'eau est de s'appuyer sur le modèle de diffusion décrit précédemment (Figure 14). Ce dernier permet de construire une cartographie de la concentration en eau où, pour chaque temps de vieillissement, une distribution est générée. Ensuite, l'idée majeure est de s'appuyer sur l'indicateur principal du

vieillissement ( $|T-T_g|$ ). En effet, il a été vu que, par rapport à l'eau dans le cas présent, la modification de la  $T_g$  est l'effet de premier ordre. Sur la base des cartographies de concentration en eau (Figure 14, point 1), on en déduira l'évolution locale de la  $T_g$  de l'adhésif (Figure 14, point 2) grâce à la linéarisation des essais de DSC (voir figure IV.50). Par la suite (Figure 14, point 3), on cherchera à déduire l'évolution des propriétés mécaniques locales de l'adhésif massif en traction en s'appuyant sur les résultats des essais de traction en température du paragraphe IV.4.6 pour lesquels on sait que les données obtenues ne dépendent pas d'un gradient puisque la température est homogène dans les éprouvettes. On pourra alors calculer les propriétés moyennes pour un vieillissement donné (Figure 14, point 4) et les confronter, via le paramètre  $|T-T_g|$ , aux mesures expérimentales (Fig. IV.55 et IV.57) réalisées sur les échantillons vieillis possédant des gradients de propriétés (Figure 14, point 5). L'étape finale (Figure 14, point 6) consiste à corriger les linéarisations proposées pour passer du point 2 au point 3 afin de corrélérer les résultats de la simulation à ceux de l'expérience. La nouvelle loi obtenue permettra de décrire les propriétés mécaniques locales en fonction de la concentration en eau sans se soucier des gradients existants.

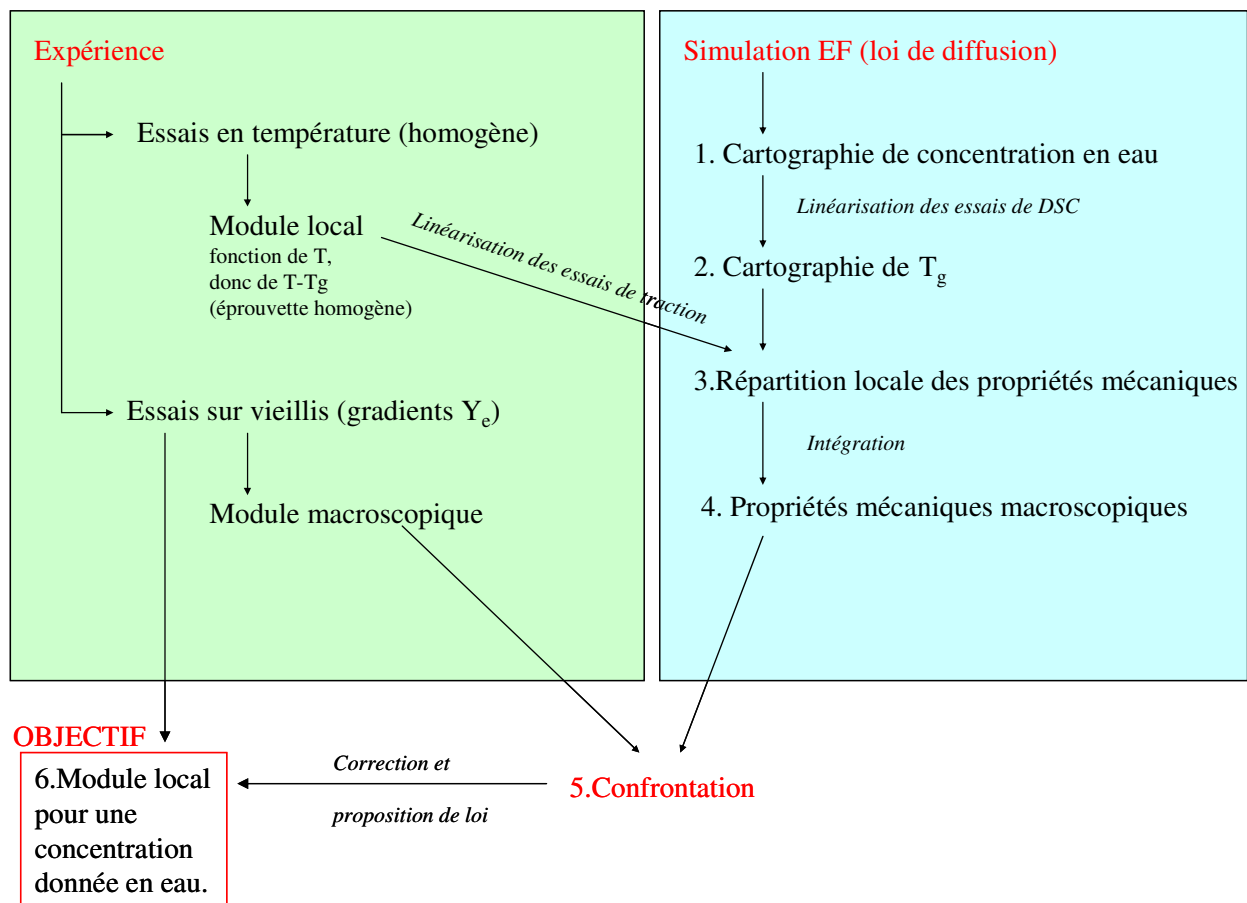
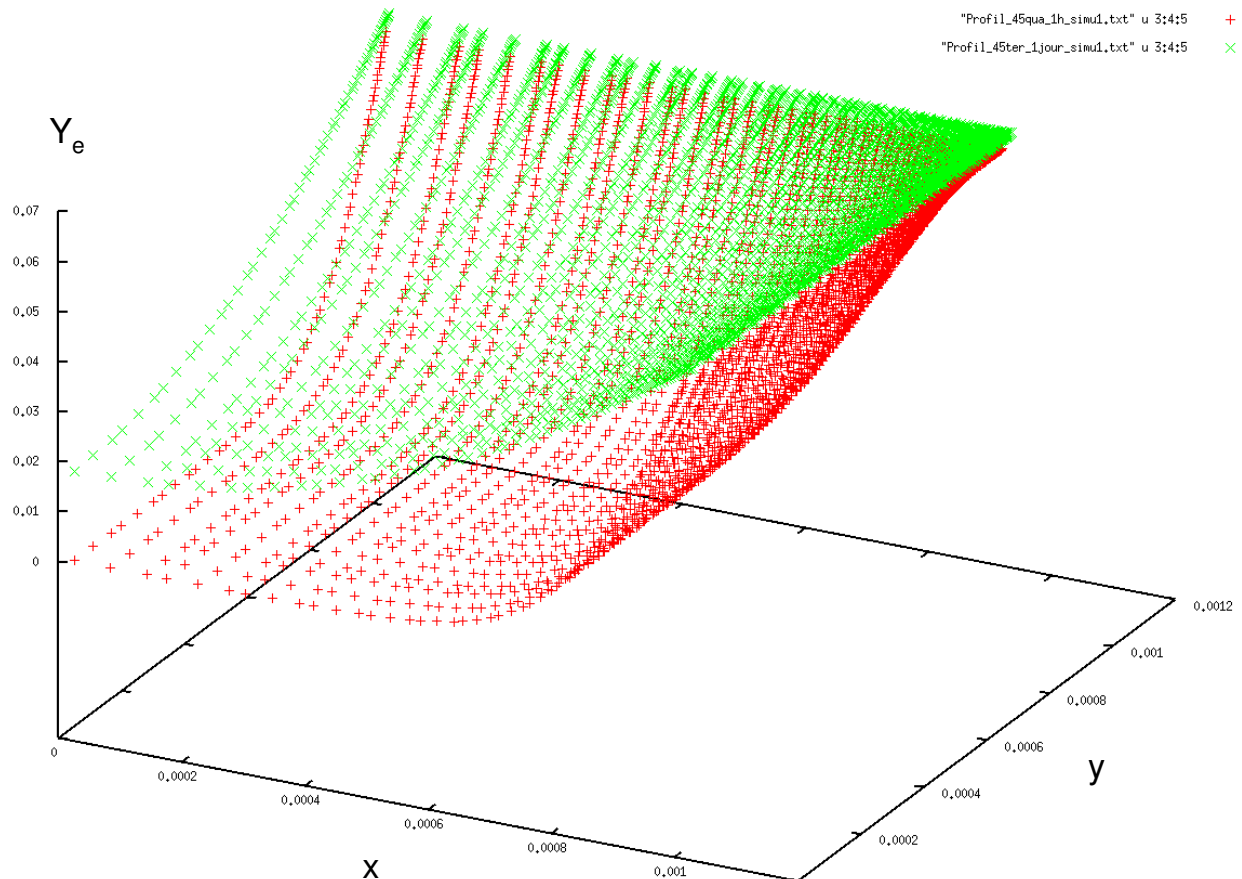


Figure 14 - Méthode employée pour corréler la concentration en eau dans une éprouvette vieillissant dans l'eau à 70°C à l'évolution de ses propriétés mécaniques locales

## 2.1. Profil de diffusion de l'eau dans une éprouvette à section carrée

Pour calculer la concentration locale en eau dans la section d'une éprouvette de sorption après un vieillissement donné, il suffit de reprendre les simulations réalisées en V.1.3.2. La cartographie du paramètre  $Y_e$ , obtenue à l'aide d'un fichier de post traitement PYTHON, donne la répartition de l'eau. Voici par exemple les répartitions simulées pour un quart de section pour deux vieillissements : 1 heure à 70°C, 1 jour à 70°C :



**Figure 15 - Représentation 3D de la concentration en eau dans un quart de section d'éprouvette pour un vieillissement d'une heure à 70°C en rouge et un jour à 70°C en vert (la graduation des axes  $x$  et  $y$  vaut  $2 \cdot 10^{-4}$ , celle de l'axe  $Y_e$  vaut  $10^{-2}$ )**

On remarque sur le graphe rouge que le gradient de concentration pour un temps de diffusion court est très important ce qui va bien entendu générer des changements de propriétés mécaniques assez brutaux. On note également que le front de diffusion est déjà bien avancé, à environ 0,6mm du cœur de l'éprouvette, malgré le faible temps d'exposition. Pour la section complète de 2x2mm plus de 60% de cette dernière est atteinte par l'eau. La valeur de la fraction massique d'eau aux bords de diffusion correspond à la solubilité initiale de l'adhésif ( $Y_e=0,059$ ) ce qui signifie que le phénomène de cavitation n'a pas encore démarré de manière significative.

Sur le graphe suivant en vert, après un jour d'immersion à 70°C, on remarque que la totalité de la section est atteinte par l'eau puisqu'à cœur la fraction massique n'est plus nulle. Le gradient de concentration est beaucoup plus faible, et par conséquent les propriétés mécaniques varient peu dans la section. On relève également que la fraction massique d'eau aux bords est de 0,062 ce qui atteste du démarrage de la cavitation aux bords de l'éprouvette (i.e. la fraction massique d'eau dans les cavités n'est plus nulle).

## 2.2. Détermination de la température de transition vitreuse locale

En reprenant les cartographies de la Figure 15, on peut déduire la  $T_g$  en tout point de l'éprouvette. Pour cela, les résultats des essais de DSC (Fig. IV.50) sont interpolés à l'aide d'une fonction exponentielle (Figure 16) qui permet de calculer la  $T_g$  pour une certaine quantité d'eau locale (Figure 17). On constate alors pour un vieillissement court (1h à 70°C) que la  $T_g$  à cœur n'est pas modifiée alors que sur les bords elle a atteint la valeur à saturation de 60°C. Pour un vieillissement d'un jour, la  $T_g$  a beaucoup diminué dans l'ensemble de la section de l'éprouvette (à cœur 72°C) ce qui va donc impliquer une forte chute des propriétés mécaniques.

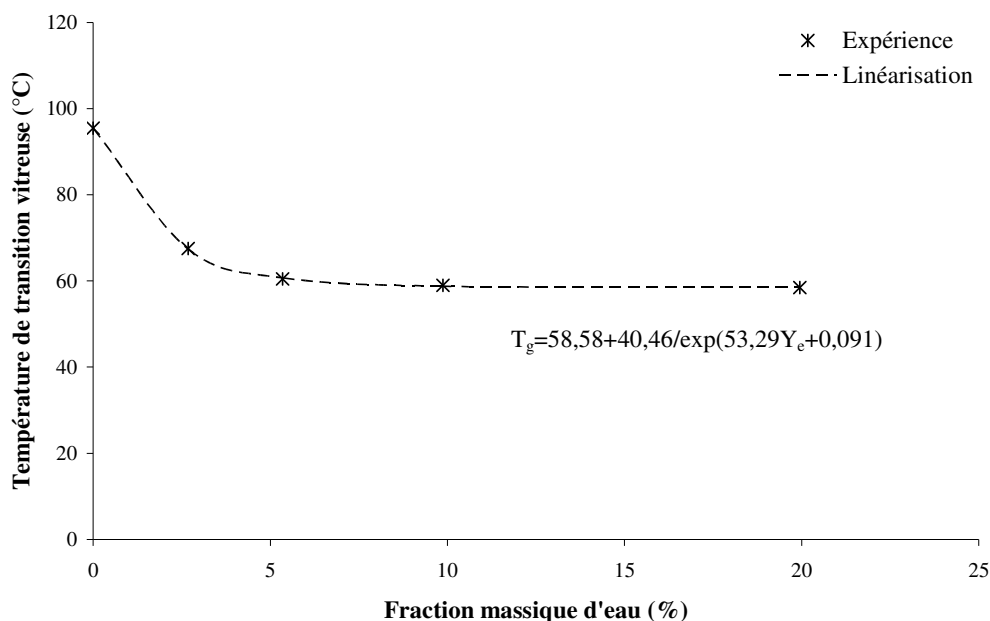
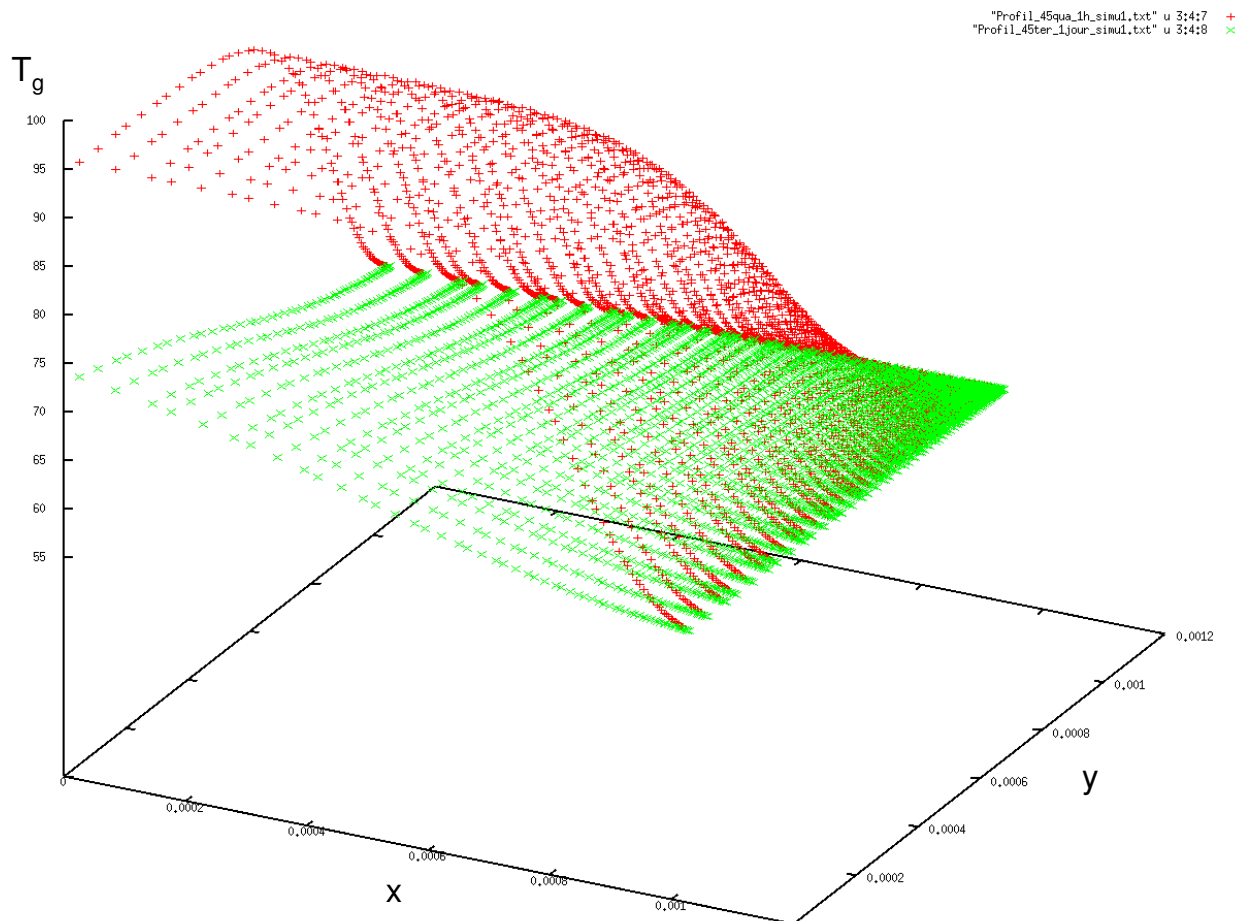


Figure 16 - Linéarisation de l'évolution de la  $T_g$  en fonction de la quantité locale d'eau



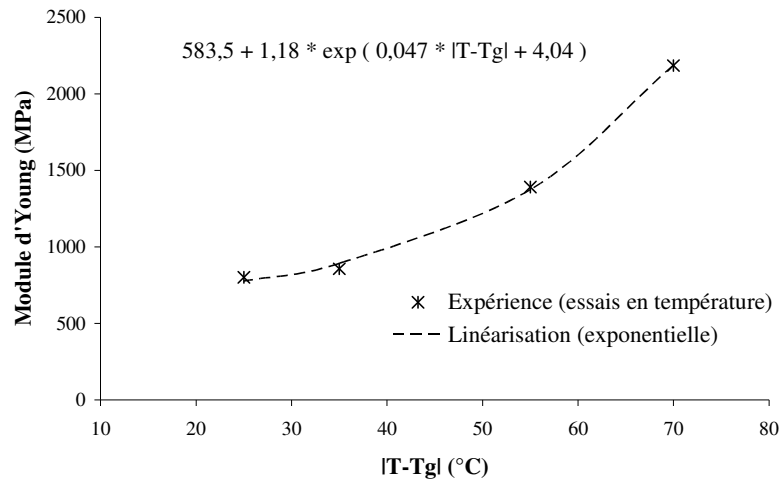
**Figure 17 - Représentation 3D de la  $T_g$  dans un quart de section d'éprouvette pour un vieillissement d'une heure à 70°C en rouge et un jour à 70°C en vert (la graduation des axes x et y vaut  $2.10^{-4}$  m, celle de l'axe  $T_g$  vaut 5°C)**

### 2.3. Evaluation des gradients de propriétés mécaniques au sein d'un adhésif lors de son vieillissement humide

On rappelle que dans la partie IV.4.6 une analogie entre l'effet de la température et celui de l'eau sur les propriétés mécaniques globales de l'adhésif, a été mise en évidence. Mais cette analogie repose sur la comparaison des données mécaniques globales. En effet, le module et la courbe d'érouissage des essais sur échantillons vieillis sont des valeurs macroscopiques moyennes dépendant fortement du gradient de concentration en eau. L'objectif de ce paragraphe est donc de déterminer une loi permettant de calculer directement les propriétés mécaniques de l'adhésif en fonction de la concentration en eau locale. Pour cela, on se propose d'interpoler (Figure 18) les résultats *des essais de traction en température isotherme* donnant les propriétés mécaniques fonction de  $|T-T_g|$  (voir partie IV.4.6). Pour un vieillissement donné, on a une certaine cartographie de concentration en eau dans la section et donc une répartition locale de la  $T_g$  (ou plutôt  $|T-T_g|$ ). En appliquant la fonction identifiée en

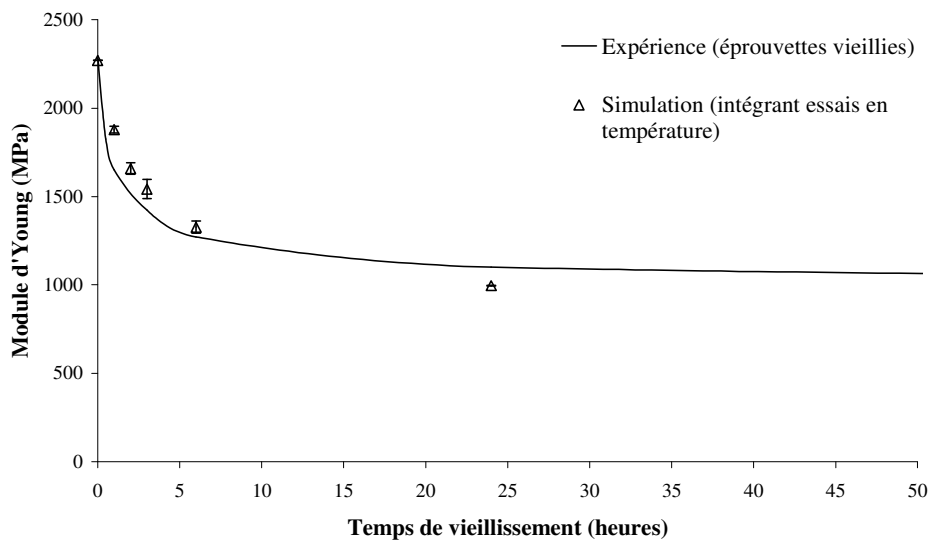


Figure 18, on obtient une répartition locale du module d'Young dans l'éprouvette pour un vieillissement donné. Il est alors nécessaire de vérifier si cette répartition déduite d'essais en température, permet de retrouver les mesures macroscopiques expérimentales effectuées sur des éprouvettes vieilles.



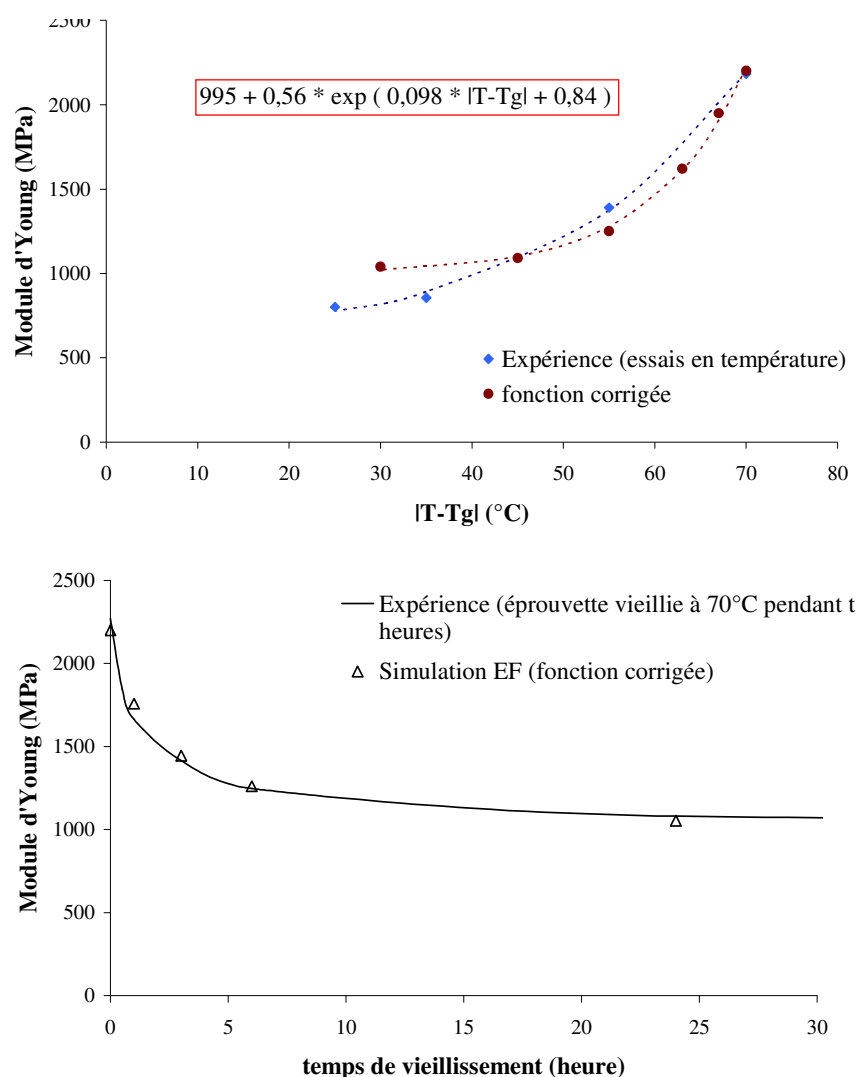
**Figure 18 - Linéarisation des résultats d'essais de traction en température, donnant le module d'Young en fonction de T et de la  $T_g$  de l'adhésif sain.**

En reprenant le modèle éléments finis 2D pour lequel on connaît  $Y_e$  en chaque nœud, on peut calculer  $T_g$  puis le module d'Young E et l'écroutissage local (issus des essais en température). On calcule le module moyen pour chaque élément (moyenne des valeurs aux nœuds). On pondère cette valeur par le rapport entre la surface de chaque élément et la surface totale. On somme ensuite toutes ces valeurs pour obtenir le module global qui peut être comparé au module mesuré expérimentalement sur des éprouvettes vieilles (Figure 19).



**Figure 19 - Confrontation entre expérience (essais sur éprouvettes vieilles) et simulation selon la méthode présentée plus haut.**

On constate sur cette Figure 19 que pour les temps de diffusion courts ( $t < 10h$ ) la simulation surestime légèrement le module d'environ 100MPa alors que pour les temps longs on le sous estime. Malgré tout, on relève que le paramètre  $|T-T_g|$  (qui traduit l'effet de plastification) joue un rôle de premier ordre dans l'évolution du module. L'écart observé résulte de l'impact intrinsèque de l'eau. On se propose par conséquent d'ajuster la fonction de la Figure 18 pour que le module moyen obtenu par simulation reflète celui obtenu sur une éprouvette vieillie. La nouvelle fonction (Figure 20) permet de calculer directement un module local correspondant à une concentration en eau donnée et intègre l'effet intrinsèque de l'eau. Cette information sera très utile pour simuler un essai de traction sur une éprouvette ou sur un assemblage collé vieilli.



**Figure 20 – Proposition de correction de la fonction liant E et  $|T-T_g|$  en vue du calcul du module moyen pour une éprouvette ayant vieilli un certain temps à 70°C. Confrontation avec l'expérience pour le module moyen.**

Pour être complet, il convient de mentionner que, sur le premier graphe de la Figure 20, chaque point de la courbe violette (nouvelle fonction) est en réalité associé à une

concentration en eau et donc à une  $T_g$ . Chacun de ces points peut être représenté dans l'espace  $(Y_e, |T-T_g|, E)$ , alors que les points de la courbe bleue (ancienne fonction) sont dans un même plan  $(Y_e = 0, |T-T_g|, E)$ . Les paramètres de la nouvelle fonction sont différents et intègrent la dépendance intrinsèque à la concentration en eau.

En ce qui concerne l'aspect non linéaire du comportement de l'adhésif, on a vu dans la partie IV.4.6 que les résultats issus des essais en température sur des éprouvettes homogènes (sans gradients de propriétés) et ceux issus d'essais sur éprouvettes vieilles (possédant donc des gradients de propriétés) suivaient la même tendance relativement à l'écart  $|T-T_g|$ . On considèrera donc, dans un premier temps, que la courbe d'écrouissage locale dépendant de la quantité d'eau absorbée est équivalente à la courbe d'écrouissage globale déterminée en température ou en hydrique en fonction de l'écart à  $T_g$ .

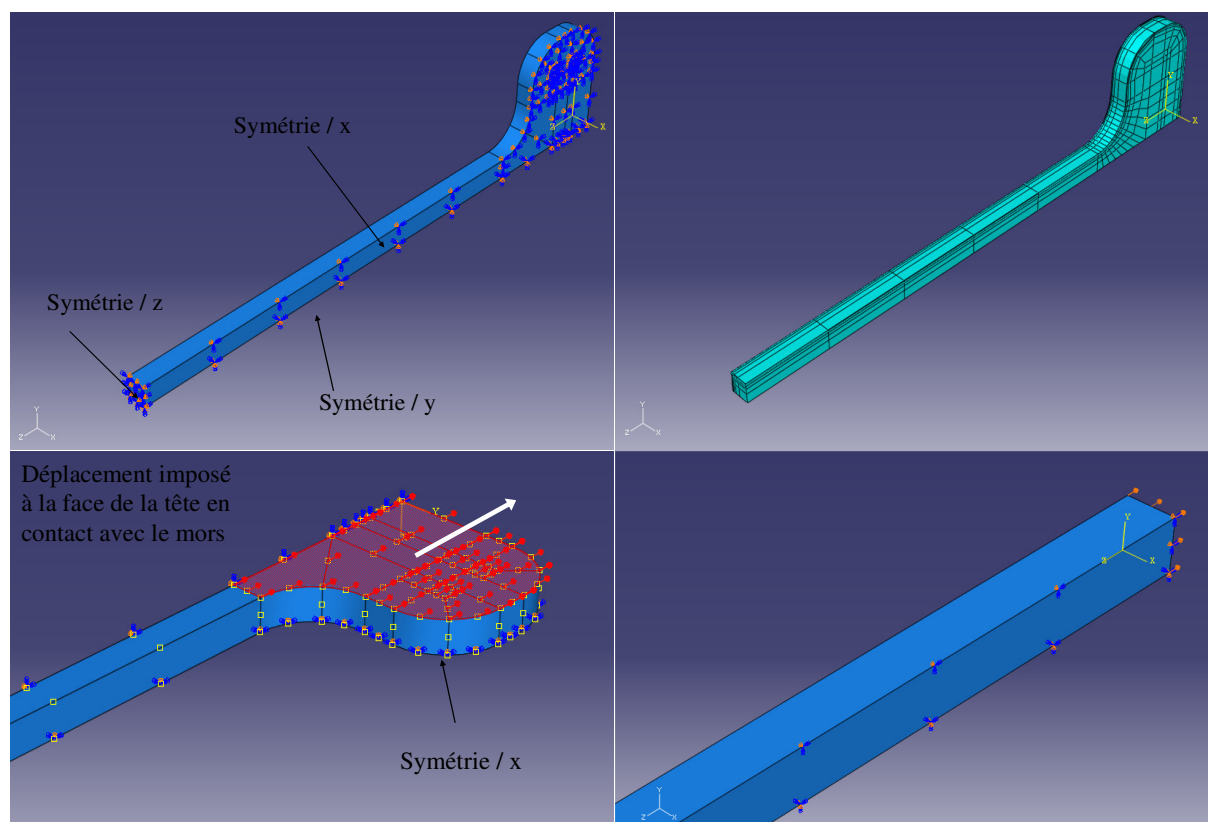
### ***3. Confrontation simulation/expérience sur un essai de traction d'une éprouvette massive vieillie***

On est désormais, en mesure de déterminer les gradients de propriétés dans l'adhésif pour un vieillissement donné à 70°C. En intégrant ce champ de propriétés dans un calcul éléments finis on peut simuler un essai de traction simple et le confronter à l'expérience.

#### **3.1. Méthode**

Un modèle élément finis est développé spécifiquement pour réaliser cette simulation de l'essai de traction. La géométrie des éprouvettes est reproduite en trois dimensions le plus précisément possible. Afin de simplifier le calcul, seul un huitième de l'éprouvette est représenté et on applique des conditions de symétries adéquates (Figure 21). Pour ce qui est du maillage, on choisit de reprendre, pour la section utile, le découpage proposé pour le modèle 2D en diffusion. Ce maillage est raffiné au bord afin de décrire précisément les gradients de propriétés existants aux temps de diffusion courts. Il est important de signaler que cette simulation est réalisée en statique, il n'y a donc pas de couplage entre la quantité d'eau et les déplacements du point de vue d'Abaqus, ce qui signifie qu'il n'est pas possible de générer un gonflement en imposant un champ de concentration en eau par exemple. Par conséquent les contraintes qui apparaissent lors du gonflement de l'éprouvette en immersion

ne sont pas prises en compte. Seul le gonflement est pris en compte d'un point de vue purement géométrique. Ainsi pour chaque temps de diffusion, la section utile est différente.



**Figure 21 - Géométrie et conditions de symétrie appliquées au modèle 3D « éprouvette ». Maillage du modèle « éprouvette ». Conditions Limites du modèle « éprouvette ». Modèle « barreau » et ses conditions limites.**

Un sous-programme UTEMP a été spécifiquement développé pour définir le champ  $|T-T_g|$  dans toute l'éprouvette pour un vieillissement donné. Pour cela, il est tout d'abord nécessaire de trouver une fonction mathématique  $f$  telle que  $Y_e = f(x, y)$  qui soit capable de décrire les surfaces de la Figure 15. Il s'avère qu'une fonction faisant intervenir des tangentes hyperboliques répond parfaitement à cet objectif avec une très bonne précision et seulement 5 paramètres à déterminer :

$$f(x, y) = a - e[\tanh(b(x - c))\tanh(b(y - d))] , 0 \leq x \leq c \text{ et } 0 \leq y \leq d \quad (\text{V.19})$$

où  $a$  correspond à la concentration  $Y_e$  aux bords de l'éprouvette,  $a-e$  à la concentration à cœur,  $b$  caractérise la courbure de la surface, tandis que  $c$  et  $d$  (qui sont égaux dans le cas de symétrie présent) représentent les déplacements des bords de l'éprouvette dus au gonflement. Ces paramètres sont très rapidement déterminés par simple lecture des résultats de la simulation. Seule la courbure nécessite une résolution à l'aide de l'outil « solveur » du

logiciel Excel. Les valeurs de ces paramètres pour différents temps de vieillissement sont données dans le Tableau 1.

On considère que la répartition  $Y_e$  dans la section est valable quel que soit  $z$  dans l'éprouvette. Pour ce qui est de la tête de l'éprouvette, on sait que son rôle dans l'état de contrainte de la section utile en traction est négligeable, aussi on lui impose une concentration quelconque (celle des bords en l'occurrence).

Après l'application au modèle de la répartition en eau, on peut calculer l'écart  $|T-T_g|$  grâce à la fonction de la Figure 16. On complète ensuite le modèle numérique en intégrant dans Abaqus, les propriétés mécaniques de l'adhésif (module d'Young et courbe d'écroutissement) fonctions de l'écart à la  $T_g$  (voir Annexe 1). On peut choisir de prendre les lois (module d'Young et écroutissement) issues des essais en température (Figure 18 et Figure IV.56a) ou les lois corrigées issues des essais sur éprouvettes vieilles (Figure 20 et Figure IV.56b). Abaqus calcule ensuite par interpolation linéaire les propriétés mécaniques locales, en fonction des tables entrées dans le modèle par l'utilisateur. Pour finir, on impose un déplacement au niveau de la tête qui correspond à l'essai réel (Figure 21).

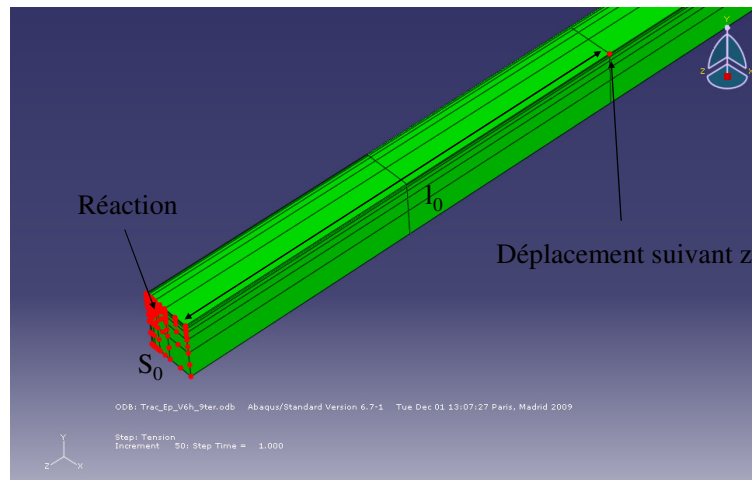
Temps de vieillissement à 70°C	a	b	c	d	e
1h	0.0593	7175	$1.008e^{-3}$	$1.008e^{-3}$	0.0593
3h	0.0593	4120	$1.012e^{-3}$	$1.012e^{-3}$	0.0593
6h	0.0593	2910	$1.016e^{-3}$	$1.016e^{-3}$	0.0593
1J	0.0623	1673	$1.024e^{-3}$	$1.024e^{-3}$	0.0530
5J	0.0844	1600	$1.041e^{-3}$	$1.041e^{-3}$	0.0135

Tableau 1 - Paramètres nécessaires à la description de la concentration en eau dans la section d'une éprouvette de traction pour un temps de vieillissement donné.

### 3.2. Résultats numériques et confrontation

Les courbes expérimentales de traction donnent la contrainte nominale en fonction de la déformation de la portion utile. On va donc chercher à obtenir un même résultat à partir des simulations où les lois « vraies » sont introduites. Pour le calcul de la contrainte nominale, on récupère la réaction aux nœuds, où est appliquée la symétrie par rapport à  $z$  (Figure 22), on somme pour obtenir la force totale et on divise par la surface initiale de la section qui inclue le gonflement généré par la diffusion. Pour la déformation, on relève le déplacement d'un point situé à 1cm de la section de symétrie par rapport à  $z$  (pour rappel, les 2 tâches de peinture sur

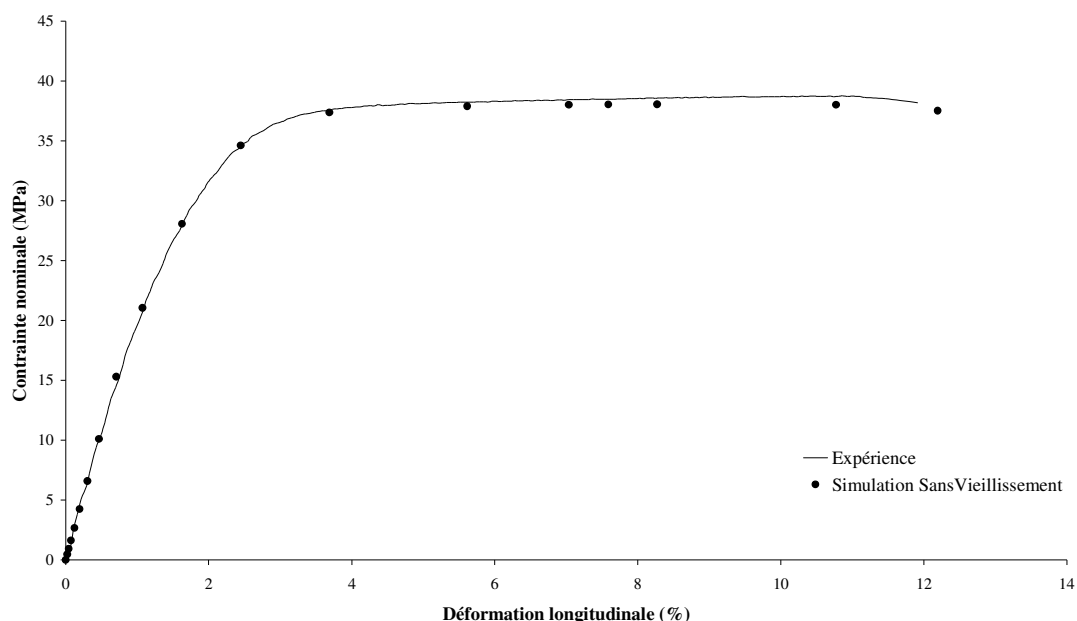
les éprouvettes de traction servant à mesurer la déformation sont séparés de 2cm) et on divise par la distance initiale. On peut ensuite tracer la courbe de traction nominale simulée.



**Figure 22 - Points où sont relevées les données nécessaires au tracé de la courbe de traction simulée.**

Un premier calcul est réalisé sans intégrer de champ de concentration afin de simuler l'essai de traction sans vieillissement. On constate sur la Figure 23 que le modèle permet de simuler correctement le comportement en traction de l'éprouvette avant vieillissement. On note qu'au delà d'une déformation totale de 12%, la déformation plastique équivalente n'est plus définie par la loi, aussi Abaqus extrapole en plasticité parfaite le comportement du matériau. Les contraintes et les déformations simulées à ce moment n'ont plus aucun sens et sont ignorées lors du dépouillement. Du point de vue de la simulation, on considère que le calcul est terminé dès lors qu'à un endroit de la section, la déformation plastique équivalente dépasse la valeur maximale de la loi locale.

Plusieurs champs de concentration sont ensuite affectés à la géométrie au travers d'un sous-programme UTEMP pour des temps de vieillissement de 1h, 3h, 6h, 1J et 5J. Ces calculs intègrent les lois de comportement issues des essais sur éprouvettes vieilles (Figure 20 et Figure IV.56b). Dans la Figure 24, on confronte les résultats des simulations aux courbes expérimentales.

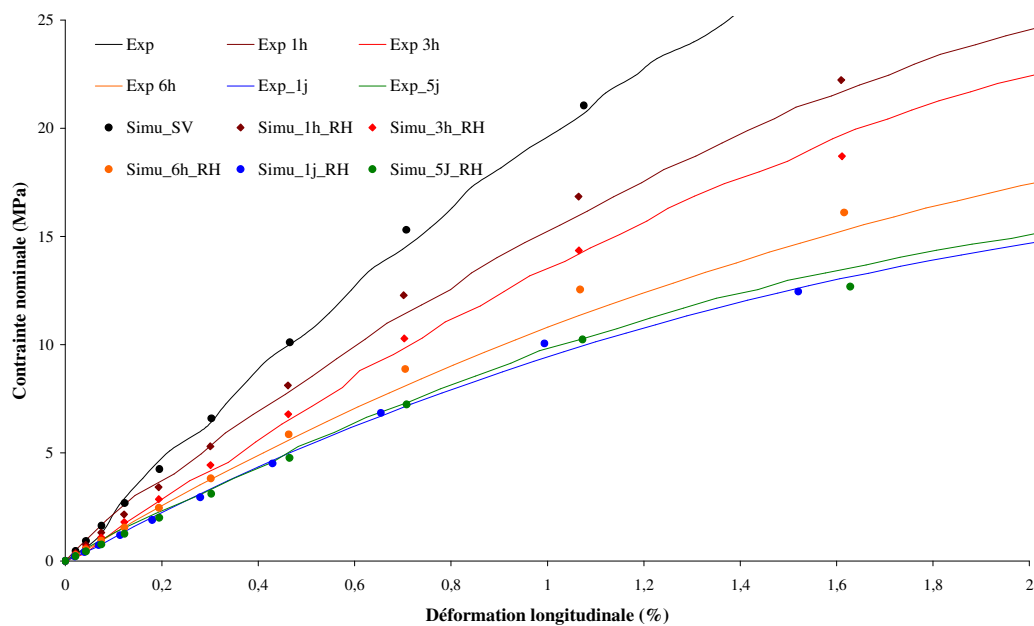
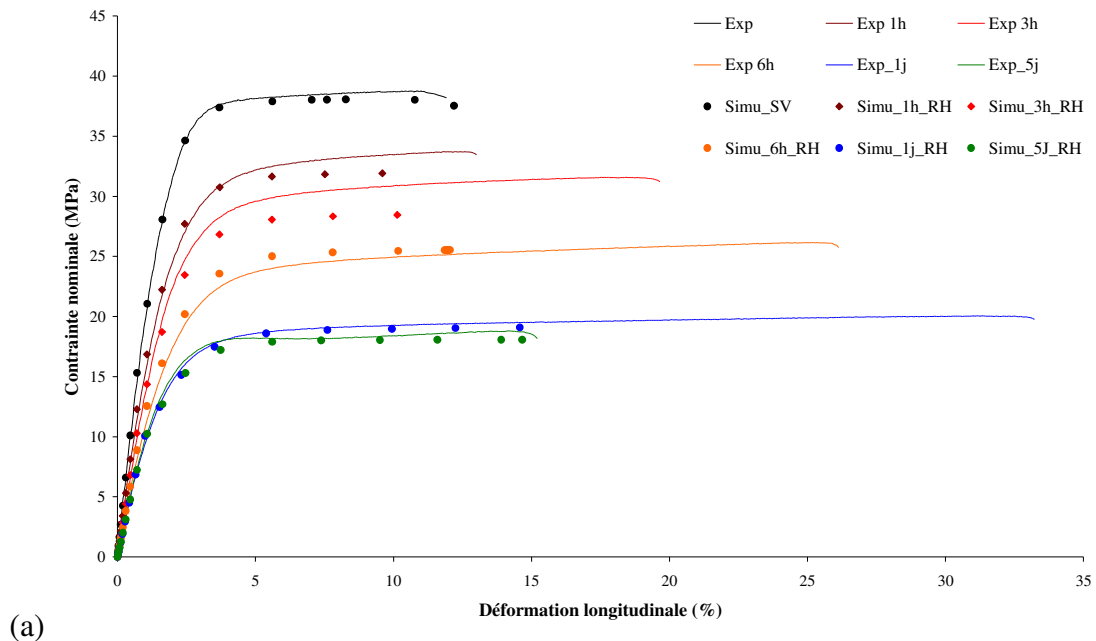


**Figure 23 - Confrontation expérience/simulation sur un essai de traction sans vieillissement**

A première vue, on constate que le début des courbes de traction est correctement décrit par le modèle. La correction de la loi issue des données globales, réalisée dans le paragraphe V.2.3 est justifiée. En revanche, on note que la description du phénomène de plasticité n'est pas correcte dans tous les cas de figure. Pour les temps de diffusion de 1 et 3 heures, on relève que la contrainte maximale n'est pas atteinte, tout comme la déformation à rupture. Pour 6 heures d'immersion, la contrainte du plateau de plasticité est dépassée et la déformation maximale est encore une fois bien inférieure à l'expérience. Pour les diffusions de 1 et 5 jours, le plateau est atteint mais la déformation reste très en deçà de la valeur expérimentale. Il y a donc deux problèmes distincts dans cette simulation, un problème de description de la contrainte maximale et un autre concernant la déformation à rupture.

Pour ce qui est de la contrainte, on s'aperçoit que dans le cas des temps longs, le problème ne se pose pas et pour cause les gradients de propriétés sont faibles voire nuls. Dans la section, une seule courbe d'écrouissage permet de décrire en tout point le comportement et la contrainte seuil dans la section est celle donnée par la courbe. A l'inverse lorsque les gradients sont importants, on retrouve à cœur un comportement non vieilli, alors qu'aux bords, on a les propriétés du matériau saturé. Entre ces deux extrêmes plusieurs courbes d'écrouissage sont nécessaires pour décrire le comportement nominal dans la section en fonction des gradients de  $T_g$ . Il semble donc que le problème se situe soit dans la description des gradients et donc dans la loi de diffusion construite précédemment, soit dans l'hypothèse de l'équivalence entre les courbes d'écrouissage globales et locales. La loi de diffusion ayant

été validée, on peut, comme il a été fait pour le module, adapter les courbes d'érouissage afin de décrire de manière plus précise le comportement nominal.



**Figure 24 - Confrontation expérience/simulation pour des essais de traction menés sur des éprouvettes vieilles à 70°C pendant 1h, 3h, 6h, 1j et 5j. Simulation sur modèle « éprouvette » (pleine échelle et zoom à 2% de déformation).**

Un problème de convergence est observé sur la plupart des calculs réalisés et ne permet pas d'obtenir une déformation à rupture correcte. Une partie du problème vient du fait qu'avec la présence des gradients, chaque partie de la section ne possède pas la même courbe d'érouissage et n'accepte donc pas la même déformation maximale. Pour les temps de diffusion courts, il n'y a pas d'eau à cœur et la déformation maximale dans cette zone est d'un



peu moins de 10%. Aussi dès lors que la déformation dans la section utile dépasse cette valeur, Abaqus extrapole le comportement à cœur, alors qu'ailleurs dans le reste de la section les courbes d'écrouissage (qui changent en fonction de la concentration en eau) admettent une déformation plus importante. A ce stade, les contraintes à cœur chutent et les déformations augmentent fortement et la courbe nominale devient « fausse ». Pour pallier ce problème, il faudrait pouvoir générer une décohésion des éléments à cœur afin de transférer la charge excédentaire sur le reste de la section pouvant encore se déformer. On pourrait ainsi continuer à décrire la courbe nominale. Cet aspect du problème ne sera pas traité dans ce manuscrit faute de temps. L'autre partie du problème vient du fait qu'une forte triaxialité de la contrainte apparaît au niveau du rayon du raccord entre la tête et la section utile de l'éprouvette. Par conséquent on observe une localisation et une forte évolution de la plasticité et le calcul s'arrête rapidement (voir par exemple la courbe nominale pour une diffusion de 5 jours) sans pour autant causer d'erreurs sur le résultat dans la section utile.

Un calcul complémentaire a été mené sur cette géométrie en retirant la tête de l'éprouvette (il reste donc un simple barreau) et en appliquant le déplacement à la section complète (Figure 21). Cela permet de supprimer les surcontraintes qui apparaissaient auparavant au changement de section et ainsi obtenir une description de la contrainte sur une plus grande plage de déformation (Figure 25). On trace sur cette figure les barres d'erreur expérimentale concernant le niveau du plateau d'écrouissage et la déformation à rupture.

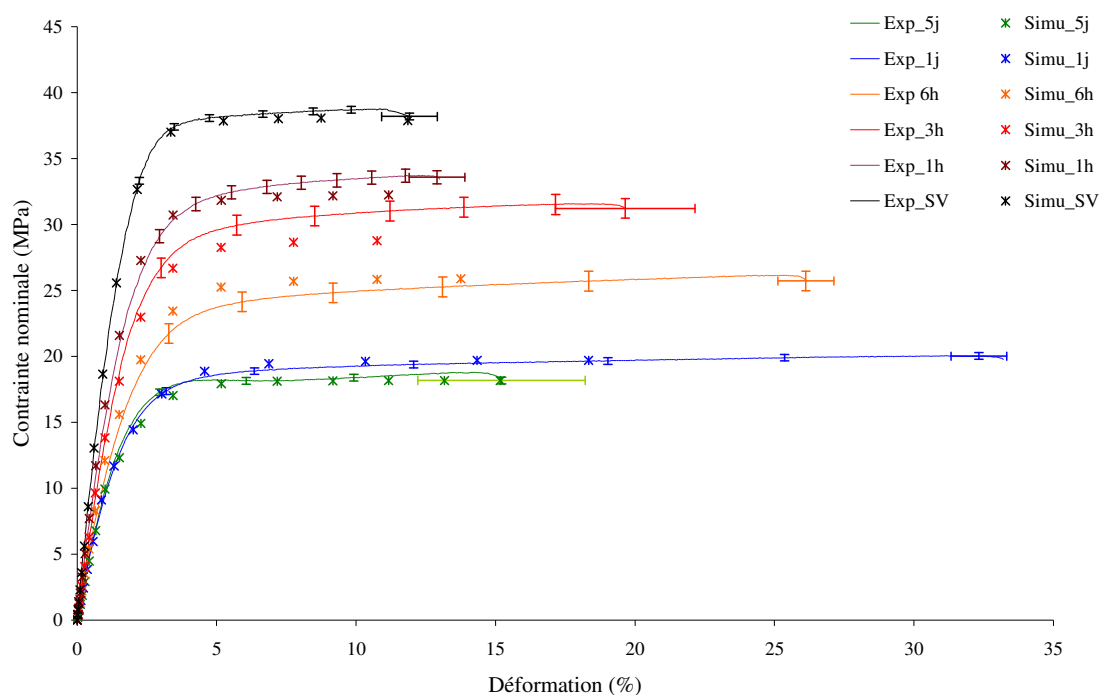
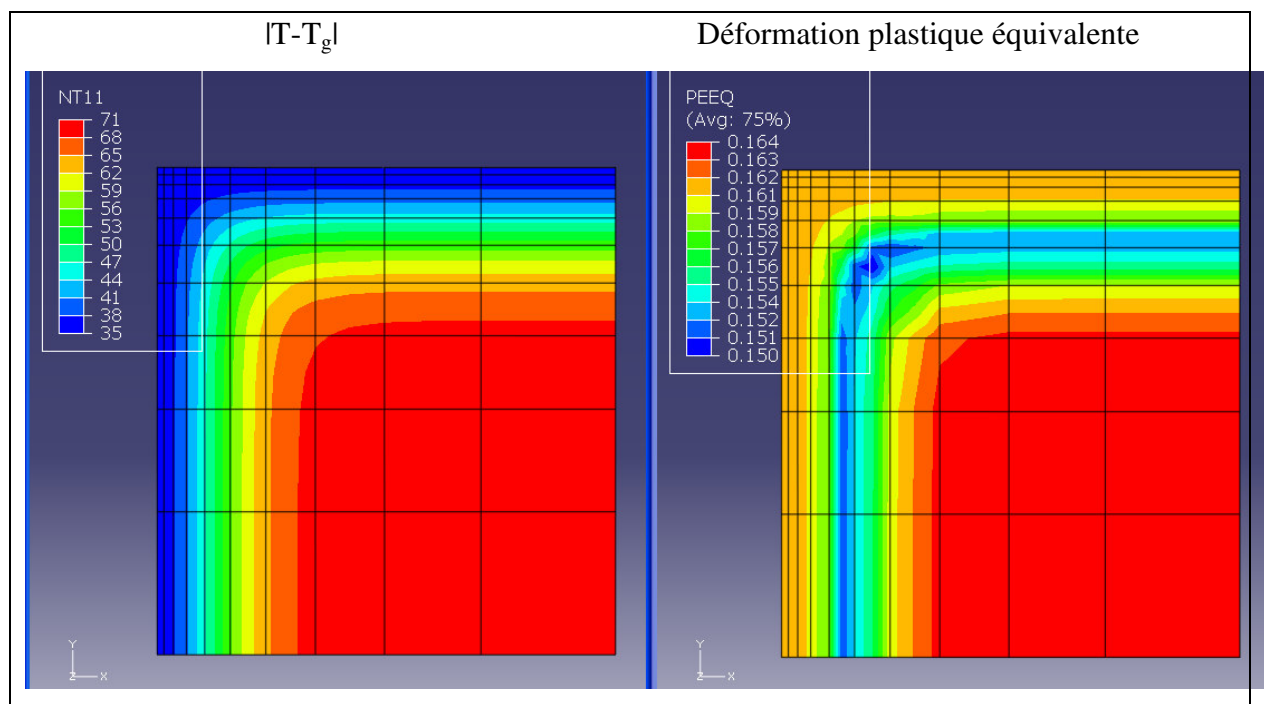


Figure 25 - Confrontation expérience/simulation sur le modèle « barreau ».

Pour toutes les courbes, exception faite de celle à 5 jours, on retrouve la déformation maximale inférieure à la mesure expérimentale. Sur les Figure 26 à Figure 30, on propose de visualiser les déformations plastiques équivalentes dans la section en rapport avec la cartographie de  $|T-T_g|$  pour chacune des courbes du graphe précédent au moment où le calcul pose problème (dernier point sur chaque courbe affichée).



**Figure 26 - Visualisation des déformations plastiques équivalentes dans la section des éprouvettes en fonction de la cartographie de  $|T-T_g|$  pour 1 heure de vieillissement à 70°C**

On relève qu'à cœur pour un vieillissement d'une et trois heures (Figure 26 et Figure 27), il n'y a pas d'eau puisque l'écart  $|T-T_g|$  est toujours de 70°C (essai à 25°C et  $T_g$  saine à 95°C). Lorsque le calcul s'arrête la déformation totale est d'environ 11%, la contrainte de 32 MPa. On remarque à ce moment précis, qu'à cœur la déformation plastique équivalente (PEEQ) est supérieure à la valeur de la courbe d'écroutissage du matériau sain. On n'observe donc bien localement une « rupture ». Les résultats fournis par Abaqus au delà de ce stade sont extrapolés et il ne faut pas en tenir compte. Au bout de 6 heures d'immersion (Figure 28), l'eau a atteint le cœur de l'éprouvette puisque l'écart  $|T-T_g|$  est de 69°C. Mais le cœur n'est pas encore suffisamment plastifié (PEEQ admissible de 10%) et reste le lieu de « rupture » tant qu'il ne peut pas atteindre une PEEQ supérieure à 13% valeur de la déformation à rupture de l'adhésif saturé. Pour un jour d'immersion (Figure 29), on note qu'à cœur l'écart à la  $T_g$  vaut 49°C ce qui autorise une PEEQ de 30% environ. Or on constate qu'un tel niveau n'est pas atteint au moment où le calcul s'arrête. Au bord au contraire, on a

saturé et le niveau admissible de déformation de 13%, est dépassé. La « rupture » s'amorce désormais aux bords. Enfin, après 5 jours d'immersion (Figure 30), l'adhésif est saturé et l'écart à la  $T_g$  vaut 34°C. La déformation maximale admissible de 13% est atteinte dans toute la section au même instant.

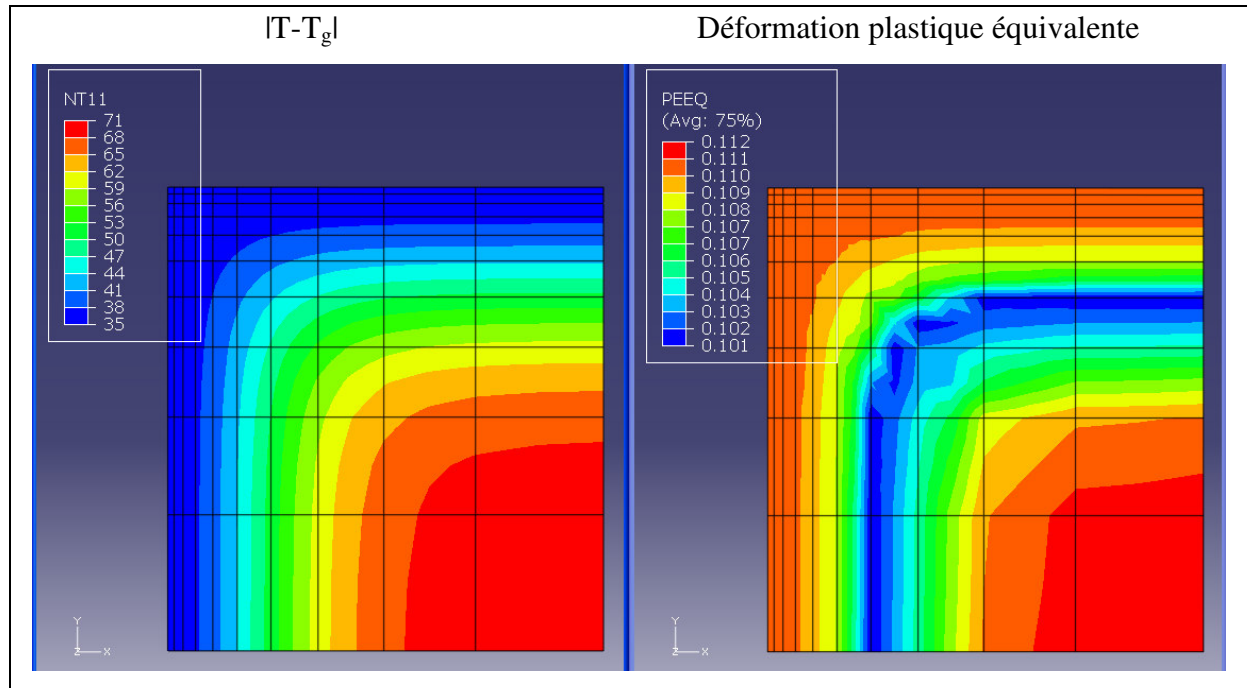


Figure 27 - Visualisation des déformations plastiques équivalentes dans la section des éprouvettes en fonction de la cartographie de  $|T-T_g|$  pour 3 heures de vieillissement à 70°C

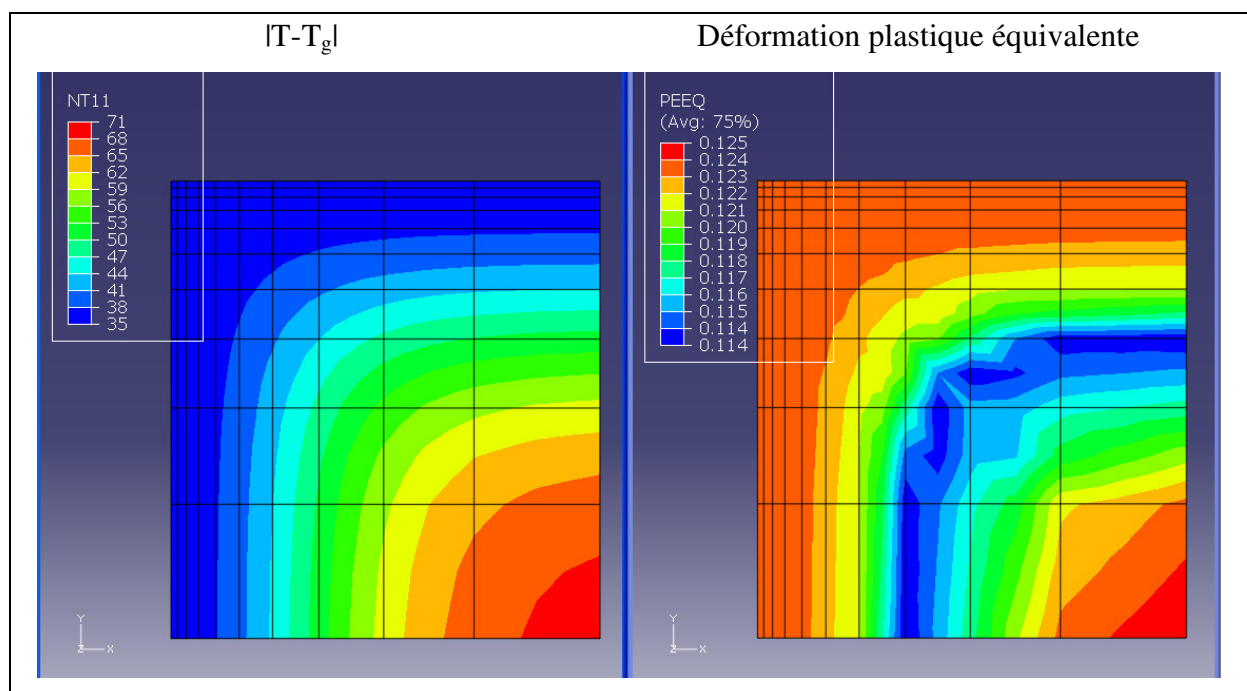


Figure 28 - Visualisation des déformations plastiques équivalentes dans la section des éprouvettes en fonction de la cartographie de  $|T-T_g|$  pour 6 heures de vieillissement à 70°C

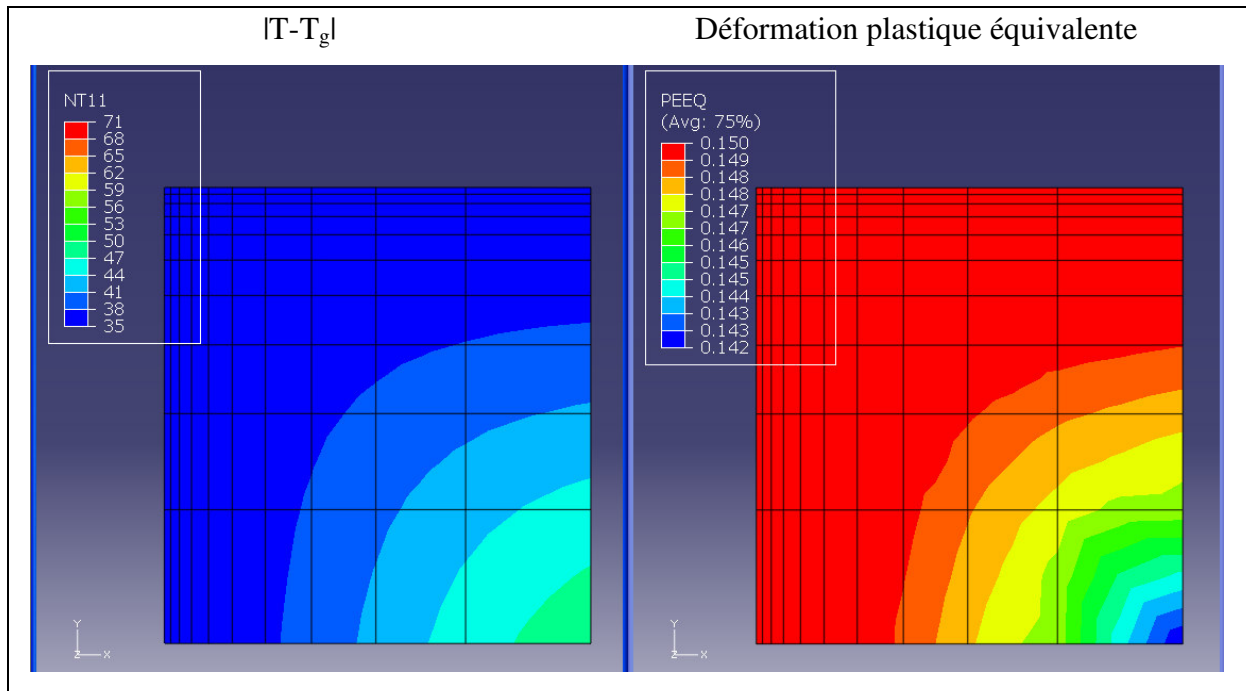


Figure 29 - Visualisation des déformations plastiques équivalentes dans la section des éprouvettes en fonction de la cartographie de  $|T-T_g|$  pour 1 jour de vieillissement à 70°C

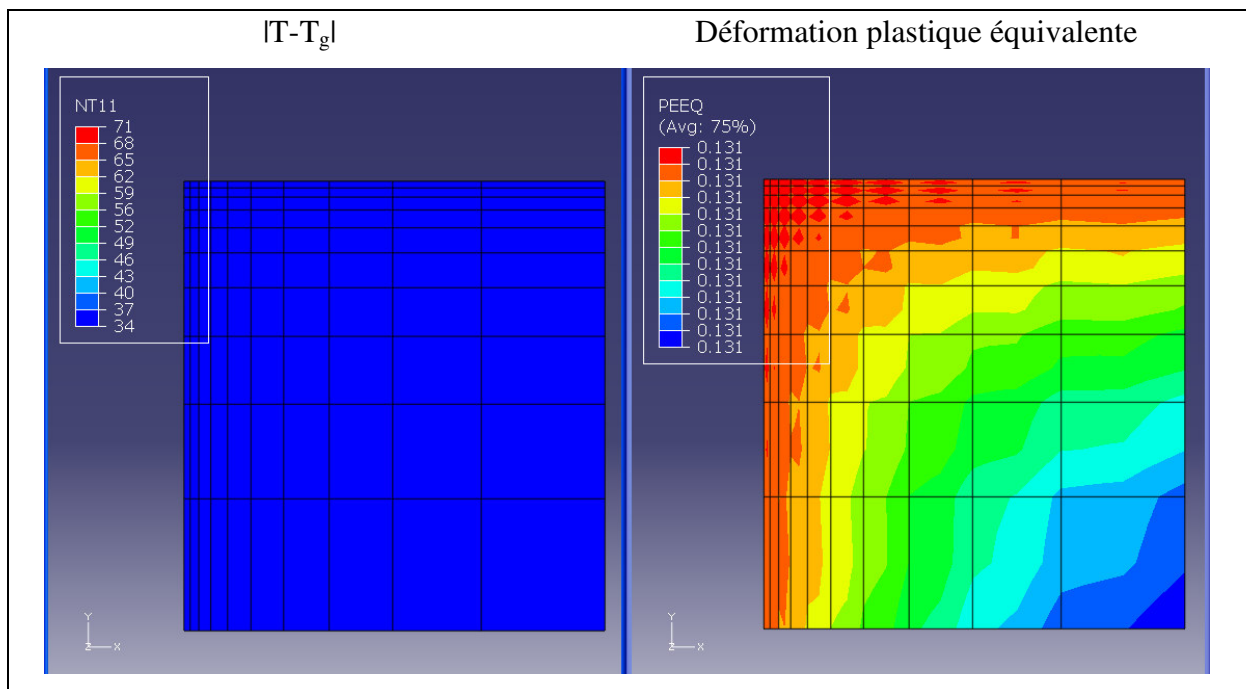


Figure 30 - Visualisation des déformations plastiques équivalentes dans la section des éprouvettes en fonction de la cartographie de  $|T-T_g|$  pour 5 jours de vieillissement à 70°C

En faisant le bilan de cette confrontation entre la cartographie de l'écart  $|T-T_g|$  et la valeur des déformations plastiques au moment de la « rupture », on constate que, pour les temps de diffusion courts, c'est au cœur de l'éprouvette que la déformation plastique équivalente admissible maximale est atteinte en premier. Comme on impose un déplacement,

la déformation dans une section donnée est à peu près homogène. Il est donc cohérent de voir apparaître une « rupture » dans la zone la moins déformable de la section car elle possède des gradients de propriétés. On constate par ailleurs, que la situation s'inverse dès que la concentration à cœur est suffisante pour transférer la « rupture » sur les bords de l'éprouvette où la déformabilité admissible est moins importante. Ceci est confirmé, sur la Figure 25, où la déformation à rupture aux temps de diffusion courts est proche de 10% (déformation à rupture de l'adhésif sain) alors que pour les temps longs on est à environ 15% (déformation à rupture de l'adhésif après 5 jours d'immersion).

En revenant à la Figure 25, on note également, que pour certains vieillissements, la contrainte du plateau d'érouissage est assez éloignée de l'expérience, en tenant compte de l'erreur. On se propose alors d'adapter les courbes d'érouissage, qui sont issues d'essais sur éprouvettes avec gradients de propriétés, afin de corriger le problème. Dans un premier temps, il est nécessaire de linéariser les courbes d'érouissage afin de voir sur quels paramètres il est possible de jouer pour corriger les résultats numériques (Figure 31 et Tableau 2). On propose alors de décrire la contrainte comme une fonction linéaire de la déformation plastique abattue par une fonction exponentielle.

$$\sigma_p = (a^p \varepsilon_p + b^p) (1 - c^p \exp(-d^p \varepsilon_p)) \quad (\text{V.20})$$

$a^p$  représentant la pente de la partie linéaire,  $b^p$  l'ordonnée à l'origine.  $c^p$  représente l'abattement exponentiel et  $d^p$  la courbure. Par conséquent  $b^p(1-c^p)$  représente le seuil élastique.

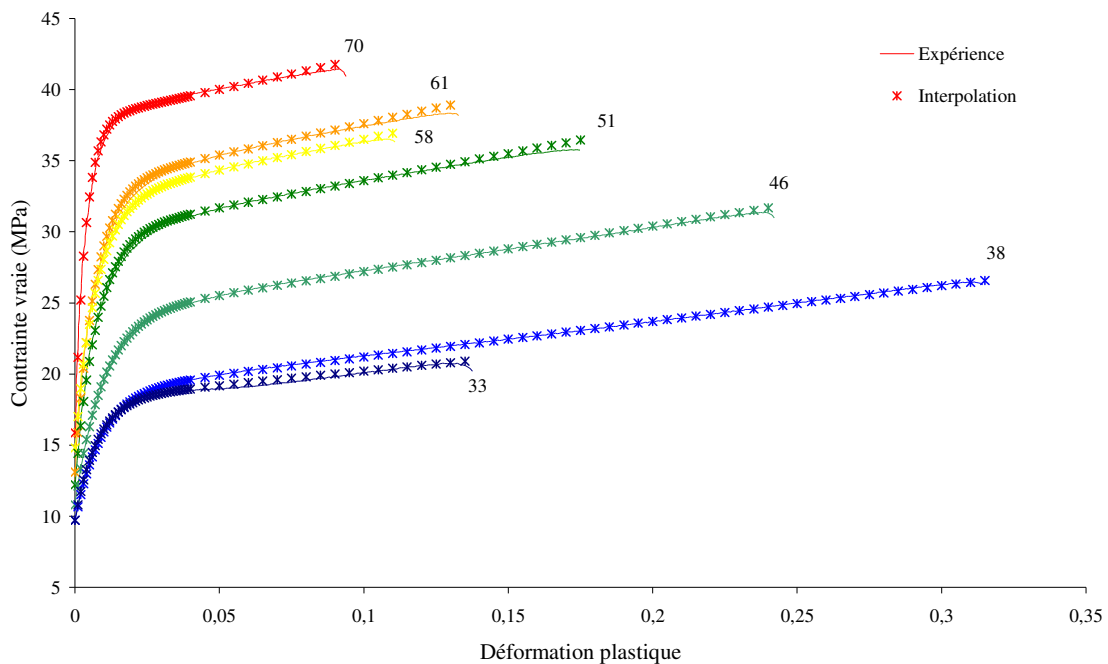


Figure 31 - Linéarisation des courbes d'érouissage en fonction de  $|T-T_g|$  global

$T-T_g$ (°C)	$a^p$ (MPa)	$b^p$ (MPa)	$c^p$	$d^p$	Seuil (MPa)
70	44	37,8	0,58	275	15,9
61	44	33,2	0,605	148	13,1
58	43	32,2	0,54	135	14,8
51	38 / 42	29,8 / 30,5	0,59 / 0,594	133	12,2 / 12,4
46	32 / 30	24 / 22,2	0,55 / 0,52	105	10,8 / 10,7
38	25	18,7 / 18,2	0,48 / 0,465	110	9,7
33	20	18,2	0,465	133	9,7

**Tableau 2 - Paramètres de linéarisation des courbes d'érouissage fonction de  $|T-T_g|$  (Valeur issue de la linéarisation de l'expérience / Proposition de correction de la valeur)**

En modifiant les différents paramètres de l'équation (V.20) comme indiqué dans le tableau précédent, on peut jouer sur l'évolution des courbes de traction nominale. Ces courbes après corrections pourront être considérées comme les courbes d'érouissage local fonction de la quantité d'eau.

Les modifications proposées permettent d'améliorer très légèrement le comportement après un vieillissement d'une heure et d'un jour (Figure 32) mais on ne peut pas corriger les courbes intermédiaires (3 et 6 heures) sans introduire d'écarts sur les autres résultats numériques. On considère donc que le résultat obtenu ne pourra pas être amélioré sans reprendre la loi de sorption proposée dans les paragraphes précédents. En effet, si on s'attarde sur les résultats de la simulation de sorption à 70°C (Figure 6), on note que la diffusion obtenue est légèrement plus rapide que l'expérience pour les temps courts, ce qui pourrait en partie expliquer l'écart observé en Figure 32 entre la simulation et l'expérience après 1h et 3h d'immersion. Après 6 heures de diffusion, l'écart a tendance à diminuer du fait de l'atténuation du gradient de concentration. Pour 1 journée de vieillissement à 70°C, les gradients de concentration sont pratiquement nuls, la simulation est donc majoritairement basée sur la courbe d'érouissage proposée pour la concentration moyenne (environ 4% dans ce cas). On rappelle également que l'impact de la contrainte sur la diffusion n'est pas modélisé et qu'il pourrait tout à fait modifier la cinétique. Une contrainte de traction aurait tendance à ouvrir les cavités et à accélérer la prise en eau, une contrainte de compression à fermer les cavités et ralentir la cinétique.

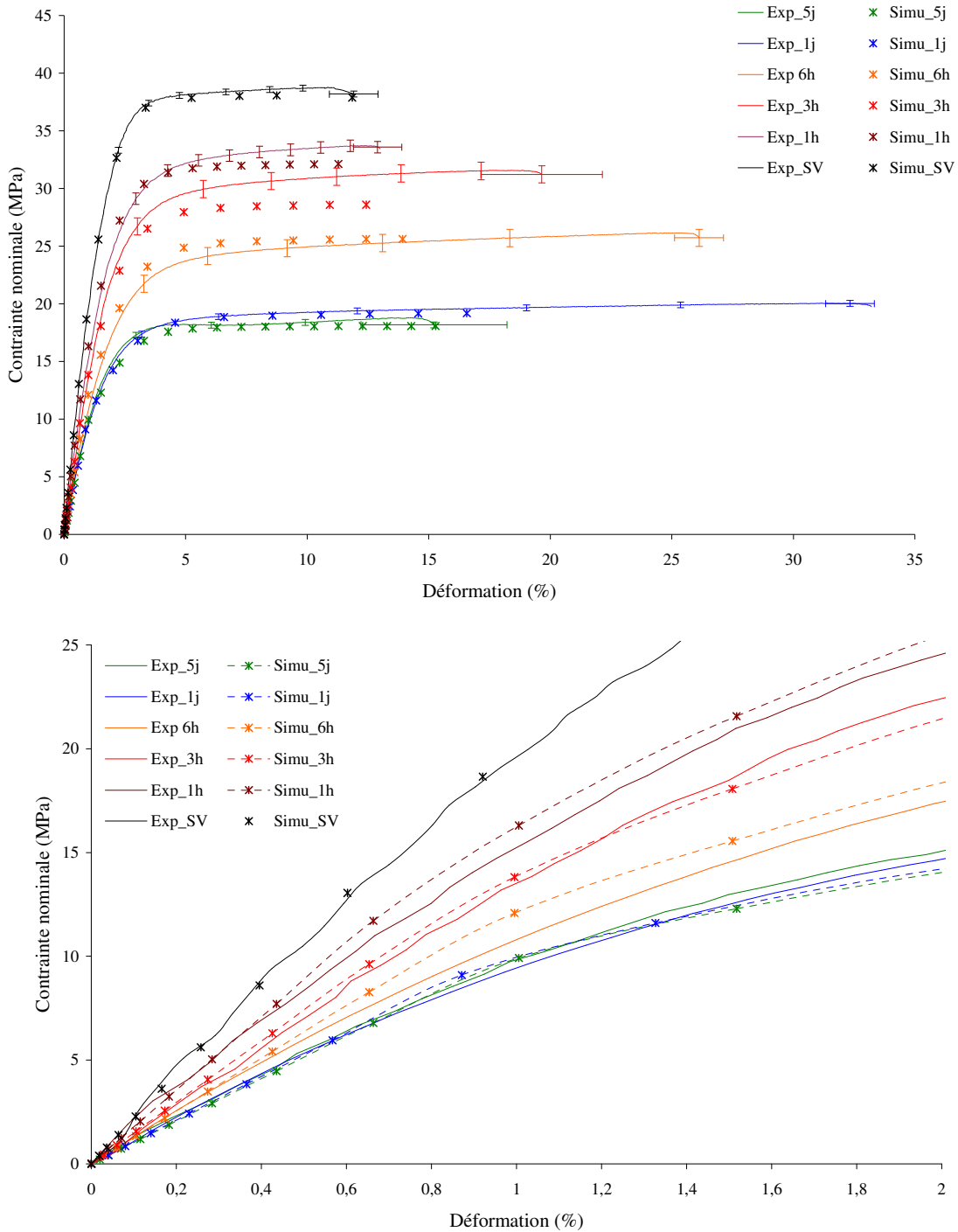
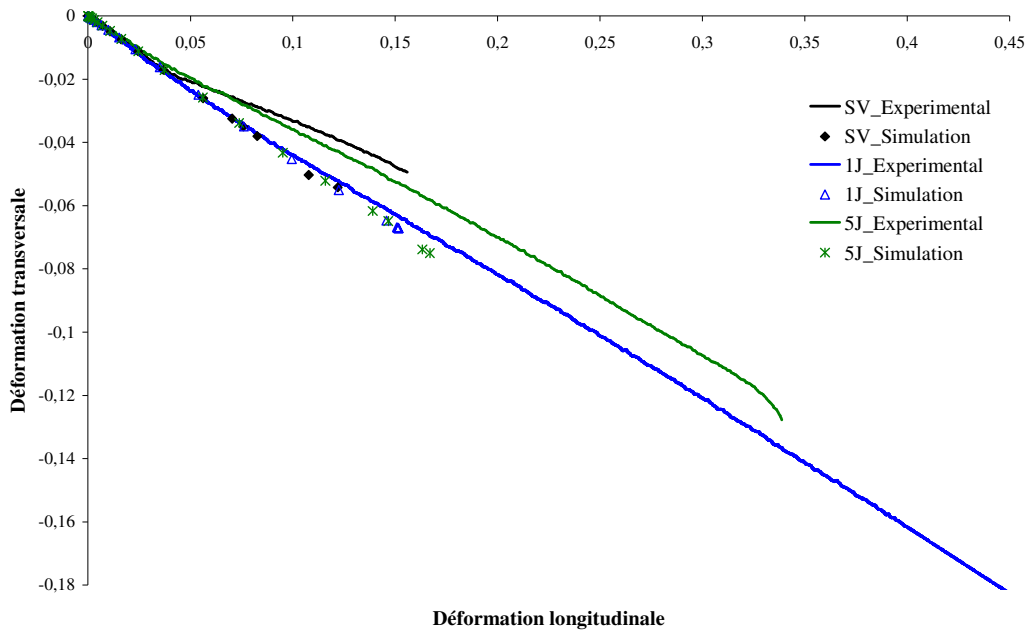


Figure 32 - Confrontation expérience/simulation sur le modèle « barreau » (pleine échelle et zoom).

On constate aussi que les courbes simulées donnent un plateau pratiquement horizontal ce qui n'est pas le cas dans l'expérience. Cette différence pourrait s'expliquer par une dépendance conséquente de la plasticité à la contrainte hydrostatique, ce qui a été négligé jusqu'ici. Si, pour les calculs précédents, on trace l'évolution des déformations transversales en fonction des déformations longitudinales (Figure 33), on constate que le coefficient de contraction tend vers 0,5 lors de la déformation plastique ce qui tend à montrer que la

plasticité est isochore. Expérimentalement cette tendance n'existe pas, au contraire le coefficient diminue par rapport à sa valeur dans le domaine élastique comme il a été mentionné dans le paragraphe IV.2.1.3.

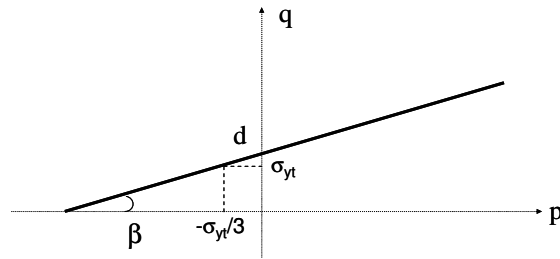


**Figure 33 - Confrontation expérience/simulation de l'évolution de la déformation transverse**

L'intégration d'un critère de Drucker-Präger (DP) pourrait permettre de résoudre ce problème de description des déformations plastiques. Toutefois, comme il est mentionné dans le paragraphe III.1.3.2, deux essais au moins (trois étant l'idéal) doivent être réalisés sur l'adhésif massif afin de placer les points correspondant dans le plan p-q et définir la loi. Dans l'étude présentée, seuls des essais de traction ont été réalisés et on ne peut pas construire une telle loi de manière précise avec un seul point représentatif. Il a donc été décidé de faire une rapide étude paramétrique sur l'éprouvette avant vieillissement afin de vérifier si le critère de DP permettait de satisfaire les résultats expérimentaux.

Dans le logiciel Abaqus, il est possible de définir un critère linéaire de DP (voir équation (III.9)) où deux paramètres sont nécessaires à son établissement  $d$  et  $\beta$ . Dans le cas présent, on ne connaît que le seuil élastique  $\sigma_{yt}$  en traction qui correspond au point de coordonnées  $(-\sigma_{yt}/3, \sigma_{yt})$  dans le plan p-q :

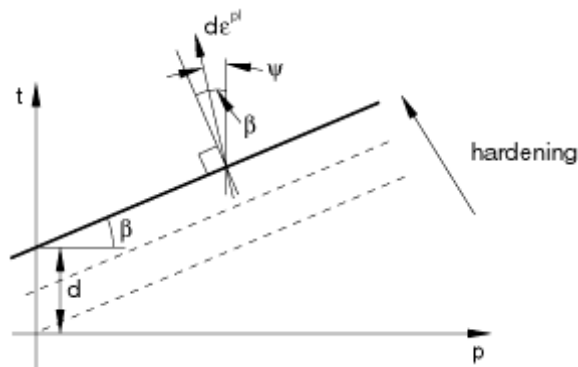




On peut donc écrire le critère de cette façon, ne gardant plus que  $\beta$  comme paramètre :

$$q = p \tan \beta + \sigma_{yt} \left( 1 + \frac{\sin \beta}{3} \right) \quad (\text{V.21})$$

Dans Abaqus, on donne la courbe d'érouissage contenant le seuil élastique en traction, on doit également spécifier l'angle  $\beta$ , un paramètre  $k$  qui permet de gérer la forme de la surface du seuil dans le plan déviatorique (ce paramètre est laissé à 1) et enfin un angle  $\psi$  qui permet de choisir la direction de l'écoulement dans le cas d'écoulement non associé :



Plusieurs calculs ont été réalisés en faisant varier  $\beta$  et  $\psi$ . On trace l'évolution de la déformation volumique en fonction de la déformation longitudinale de l'éprouvette. Les résultats présentés ont été réalisés en prenant  $\beta$  et  $\psi$  de même valeur (donnée dans la légende). On constate que sans ce critère la déformation plastique se fait bien de manière isochore puisque la courbe simulée en vert n'évolue plus au passage dans le domaine plastique vers 3,5% de déformations. On voit également sur la Figure 34, que la pente de la courbe expérimentale dans la partie plastique et celle de la courbe rouge simulée avec un angle de cohésion de  $30^\circ$  sont très proches, mais que le changement de volume se fait trop tôt dans la simulation. On remarquera que les calculs effectués avec les critères de DP rencontrent très rapidement des problèmes de convergence et il est impossible de décrire la totalité de la courbe de traction.

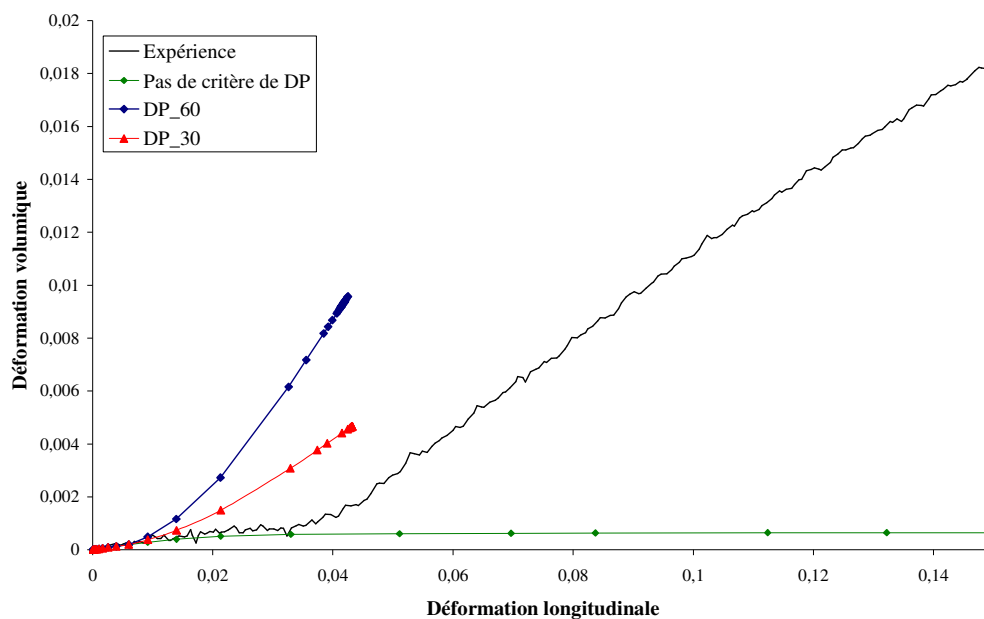


Figure 34 - Confrontation expérience/simulation de la déformation volumique avec et sans critère de Drucker-Präger (DP\_60 indique la valeur de  $\beta$  et  $\psi$ )

Pour que la simulation fournisse des résultats plus corrects, il faudrait inclure une loi de DP avec une fonction de retard, cependant, faute de temps et de résultats probants, ce développement n'a pas été poursuivi.

### 3.3. Discussion

Suite aux observations expérimentales du chapitre IV, il a été décidé de construire un modèle de diffusion non linéaire de l'eau dans l'adhésif structural et une loi de comportement hydrothermomécanique couplée afin de décrire le comportement de l'adhésif vieilli lorsqu'il est sollicité.

La description du modèle de diffusion fait appel à une séparation de l'espèce diffusante en deux parties suivant chacune une loi différente fonction de la température de vieillissement. La partie 'liée' représente la diffusion de l'eau dans la matrice et la partie 'libre' le stockage de l'eau dans les cavités naissantes. Cette hypothèse a permis de décrire de manière satisfaisante la courbe de sorption globale à différentes températures. Il a de plus été montré que la cartographie de la fraction d'eau dans les cavités, simulée grâce à ce modèle corrèle correctement la présence des cavités observées expérimentalement. Pour être complet, le gonflement, obtenu via un coefficient de dilatation hydrique, a été confronté aux mesures expérimentales. Il est montré qu'une déviation finit par apparaître pour de forts taux de

sorption. Les simulations qui sont réalisées par la suite n'étant pas supposées atteindre de tels niveaux, il a été décidé de négliger la faible erreur commise.

La détermination de la loi de comportement hydrothermomécanique fait appel au modèle précédemment créé. En effet, les essais mécaniques du chapitre IV sont réalisés sur des éprouvettes vieilles possédant des gradients de concentration en eau et donc des gradients de propriétés. L'application du modèle de diffusion à une géométrie discrétisée par éléments finis a permis d'appréhender ces gradients et de les corrélérer aux mesures macroscopiques afin de quantifier l'évolution des propriétés mécaniques locales en fonction de la concentration en eau.

Un modèle éléments finis, où sont intégrées les deux lois proposées dans ce chapitre, est construit afin de simuler un essai de traction sur les éprouvettes de vieillissement. Les résultats sont confrontés aussi aux essais mécaniques présentés au chapitre IV. Un écart significatif est observé entre la simulation et l'expérience lorsque des forts gradients de concentration apparaissent, soit aux temps de diffusion courts (de l'ordre de l'heure). Il est montré que, dans de tels cas, le modèle de diffusion provoque des erreurs minimales qui sont amplifiées par les approximations réalisées lors de la construction du modèle hydrothermomécanique.

Dans le chapitre IV, une dépendance non négligeable de la plasticité à la pression hydrostatique avait été mise en évidence, ainsi qu'un phénomène de compactance/dilatance. Dans la loi de comportement initiale, il n'a pas été tenu compte de ces remarques et on retrouve dans les résultats des simulations un plateau plastique parfaitement horizontal signe d'une déformation plastique isochore. Un critère de Drucker-Präger est alors intégré aux calculs mais n'a pas permis d'arriver au résultat escompté.

La loi de comportement hydrothermomécanique construite dans ce chapitre V permet de décrire de manière assez satisfaisante l'évolution des propriétés mécaniques dans le domaine des déformations élastiques. Des erreurs non négligeables sont malgré tout, commises lors de la plastification de l'adhésif possédant de forts gradients de concentration en eau. Toutefois, le modèle prédit des niveaux de contraintes inférieurs à l'expérience ce qui permet de garder une marge de sécurité vis-à-vis du comportement réel. La description de la déformation volumique donnée par le modèle est également erronée mais l'erreur commise reste raisonnable.

Dans la suite de ce manuscrit, on se propose de construire un modèle éléments finis représentant les assemblages collés étudiés par ArcelorMittal. En y intégrant les lois de diffusion et de comportement hydrothermomécanique, on souhaite réaliser des simulations d'essais de traction sur assemblages vieillis en vue d'une confrontation entre l'évolution des

cartographies de contraintes à cœur et aux interfaces et l'évolution des faciès de rupture expérimentaux. Une telle donnée s'avère indispensable, en complément des études de vieillissement physico-chimiques des interfaces réalisées par Calvez<sup>3</sup>, pour expliquer de manière précise les résultats des essais de validations sur assemblages collés obtenus par ArcelorMittal.

#### 4. *Bibliographie de la partie V :*

1. Fujita, H. *Advanced Polymer Science* 1961, 3, 1-41.
2. Weitsman, Y. *Journal of Composite Materials* 1976, 10, 193-204.
3. Calvez, P.; Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, 2009.

#### 5. *Liste des figures de la partie V :*

Figure 1 – Vitesse d'apparition des cavités en fonction de la fraction d'eau dans la matrice

Figure 2 - Principe de simplification du modèle éléments finis pour le test du modèle de diffusion (section partie utile de l'éprouvette 2x2)

Figure 3 – Découpage de la section et conditions de symétrie pour simplifier l'étude de la diffusion

Figure 4 – Simulation de la loi de Fick en 3 dimensions – Confrontation à l'expérience.

Figure 5 – Evolution des coefficients de diffusion de l'eau  $D$  et de solubilité  $S$  en fonction de la température.

Figure 6 – Confrontation expérience/simulation pour la diffusion de l'eau dans l'adhésif massif à 25, 40, 60 et 70°C (meilleur jeu de paramètres en tenant compte du gonflement).

Figure 7 – Evolution des paramètres de la loi de diffusion non linéaire en fonction de la température.

Figure 8 – Gonflement de l'adhésif en fonction de la prise en eau pour un vieillissement en immersion à 25, 60 et 70°C. Confrontation entre simulation et expérience.

Figure 9 - Confrontation entre la fraction  $Y_e^{cav}$  calculée et les cavités observées au MEB (en rouge) pour 1 jour de vieillissement

Figure 10 - Confrontation entre la fraction  $Y_e^{cav}$  calculée et les cavités observées au MEB (en rouge) pour 2 jours de vieillissement

Figure 11 - Confrontation entre la fraction  $Y_e^{cav}$  calculée et les cavités observées au MEB (en rouge) pour 4 jours de vieillissement

Figure 12 - Confrontation entre la fraction  $Y_e^{cav}$  calculée et les cavités observées au MEB (en rouge) pour 7 jours de vieillissement

Figure 13 - Proposition de corrélation entre taille des cavités et quantité d'eau simulée dans les cavités

Figure 14 - Méthode employée pour corréler la concentration en eau dans une éprouvette vieillissant dans l'eau à 70°C à l'évolution de ses propriétés mécaniques locales

Figure 15 - Représentation 3D de la concentration en eau dans un quart de section d'éprouvette pour un vieillissement d'une heure à 70°C en rouge et un jour à 70°C en vert (la graduation des axes  $x$  et  $y$  vaut  $2 \cdot 10^{-4}$ , celle de l'axe  $Y_e$  vaut  $10^{-2}$ )

Figure 16 - Linéarisation de l'évolution de la  $T_g$  en fonction de la quantité locale d'eau

- Figure 17 - Représentation 3D de la  $T_g$  dans un quart de section d'éprouvette pour un vieillissement d'une heure à 70°C en rouge et un jour à 70°C en vert (la graduation des axes x et y vaut  $2 \cdot 10^{-4}$  m, celle de l'axe  $T_g$  vaut 5°C)
- Figure 18 - Linéarisation des résultats d'essais de traction en température, donnant le module d'Young en fonction de T et de la  $T_g$  de l'adhésif sain.
- Figure 19 - Confrontation entre expérience (essais sur éprouvettes vieilles) et simulation selon la méthode présentée plus haut.
- Figure 20 - Proposition de correction de la fonction liant E et  $|T-T_g|$  en vue du calcul du module moyen pour une éprouvette ayant vieilli un certain temps à 70°C. Confrontation avec l'expérience pour le module moyen.
- Figure 21 - Géométrie et conditions de symétrie appliquées au modèle 3D « éprouvette ». Maillage du modèle « éprouvette ». Conditions Limites du modèle « éprouvette ». Modèle « barreau » et ses conditions limites.
- Figure 22 - Points où sont relevées les données nécessaires au tracé de la courbe de traction simulée.
- Figure 23 - Confrontation expérience/simulation sur un essai de traction sans vieillissement
- Figure 24 - Confrontation expérience/simulation pour des essais de traction menés sur des éprouvettes vieilles à 70°C pendant 1h, 3h, 6h, 1j et 5j. Simulation sur modèle « éprouvette » (pleine échelle et zoom à 2% de déformation).
- Figure 25 - Confrontation expérience/simulation sur le modèle « barreau ».
- Figure 26 - Visualisation des déformations plastiques équivalentes dans la section des éprouvettes en fonction de la cartographie de  $|T-T_g|$  pour 1 heure de vieillissement à 70°C
- Figure 27 - Visualisation des déformations plastiques équivalentes dans la section des éprouvettes en fonction de la cartographie de  $|T-T_g|$  pour 3 heures de vieillissement à 70°C
- Figure 28 - Visualisation des déformations plastiques équivalentes dans la section des éprouvettes en fonction de la cartographie de  $|T-T_g|$  pour 6 heures de vieillissement à 70°C
- Figure 29 - Visualisation des déformations plastiques équivalentes dans la section des éprouvettes en fonction de la cartographie de  $|T-T_g|$  pour 1 jour de vieillissement à 70°C
- Figure 30 - Visualisation des déformations plastiques équivalentes dans la section des éprouvettes en fonction de la cartographie de  $|T-T_g|$  pour 5 jours de vieillissement à 70°C
- Figure 31 - Linéarisation des courbes d'écrouissage en fonction de  $|T-T_g|$  global
- Figure 32 - Confrontation expérience/simulation sur le modèle « barreau » (pleine échelle et zoom).
- Figure 33 - Confrontation expérience/simulation de l'évolution de la déformation transverse
- Figure 34 - Confrontation expérience/simulation de la déformation volumique avec et sans critère de Drucker-Präger (DP\_60 indique la valeur de  $\beta$  et  $\psi$ )

## CHAPITRE VI

Etude de la tenue mécanique de l'assemblage collé en  
vieillesissement humide



<b>VI. Etude de la tenue mécanique d'un assemblage collé en vieillissement humide .....</b>	<b>205</b>
1. Aspect expérimental.....	206
<b>1.1. Mise en œuvre des assemblages.....</b>	<b>206</b>
<b>1.2. Essais de traction/cisaillement (T/C) .....</b>	<b>207</b>
1.2.1. Caractérisation des substrats .....	207
1.2.2. Méthode d'essais .....	209
1.2.3. Résultats avant vieillissement .....	211
1.2.4. Résultats après vieillissement.....	216
<b>1.3. Discussion .....</b>	<b>220</b>
2. Mise en place du modèle élément finis pour l'étude de l'assemblage collé.....	222
<b>2.1. Cheminement et hypothèses de modélisation .....</b>	<b>222</b>
<b>2.2. Construction du modèle.....</b>	<b>223</b>
2.2.1. Géométrie, matériaux, conditions limites et sollicitations .....	223
2.2.2. A propos du maillage .....	225
2.2.3. Sensibilité des paramètres du modèle .....	227
<b>2.3. Mise en place du modèle numérique capable de reproduire l'expérience ....</b>	<b>234</b>
2.3.1. Modèle 3D ou Modèle « Plaque ».....	234
2.3.2. Validation du maillage sur le modèle « plaque ».....	237
2.3.3. Représentation exacte de la géométrie .....	239
2.3.4. Bilan .....	240
<b>2.4. Construction du modèle pour l'étude du vieillissement .....</b>	<b>241</b>
2.4.1. Cartographie de la fraction massique d'eau .....	241
2.4.2. Intégration du phénomène de gonflement hydrique.....	243
2.4.3. Critère de rupture .....	244
2.4.4. Bilan .....	245
3. Etude numérique du comportement de l'assemblage collé et confrontation à l'expérience .....	246
<b>3.1. Comportement avant vieillissement .....</b>	<b>246</b>
<b>3.2. Comportement après vieillissement.....</b>	<b>257</b>
3.2.1. Etat de contrainte généré par le gonflement hydrique.....	257
3.2.2. Etat de contrainte suite à l'application d'un effort de traction/cisaillement	261
<b>3.3. Bilan.....</b>	<b>275</b>
4. Pistes de développement .....	276



5. Bibliographie de la partie VI.....	282
6. Liste des figures de la partie VI.....	282

## **VI. Etude de la tenue mécanique d'un assemblage collé en vieillissement humide**

Le terme de durabilité n'est pas réellement explicite, il rapporte selon les cas à une durée de vie, un critère de rupture, un critère de plasticité par exemple. Une certitude est que la détermination de la tenue d'un assemblage collé en milieu humide nécessite la connaissance de son comportement mécanique en condition d'utilisation. Il est donc indispensable de maîtriser de façon précise l'évolution des propriétés de l'adhésif, des substrats et des interfaces ou interphases en milieu agressif, ainsi que les chargements mécaniques, thermiques, hydriques réels appliqués à la structure. Le chapitre précédent a permis de mettre en évidence certaines particularités propres aux colles structurales industrielles soumises à un milieu aqueux comme la naissance de cavités autour des charges minérales lors de la diffusion de l'eau ou une plasticité très spécifique (non isochore avec cavitation). Ces manifestations seront très probablement actives au sein de l'adhésif lors du vieillissement de l'assemblage, mais d'autres phénomènes pourront apparaître du fait de la nature hétérogène de l'assemblage comme par exemple la décohésion d'interfaces et/ou la corrosion.

On se propose dans cette dernière partie de répondre clairement à la question de l'origine de la rupture. Le vieillissement opère sur l'adhésif, mais également sur l'interface. Dans l'état, il n'est pas possible de conclure sur ce point dans la mesure où la connaissance de l'état de contrainte est incomplète. L'objet de ce chapitre est de combler ce manquement afin de mieux comprendre l'impact du vieillissement sur la tenue de l'assemblage structural.

Ce chapitre se décompose en trois parties; une partie expérimentale où les résultats d'essais mécaniques sur éprouvettes collées sont présentés, une partie numérique où un modèle éléments finis est développé pour étudier l'effet du vieillissement sur le comportement de l'assemblage collé et enfin une dernière partie où les résultats des simulations sont présentés, discutés et confrontés à l'expérience.

Dans un premier temps, la méthode de fabrication des assemblages collés de l'étude est donnée, elle permettra de mieux comprendre et analyser certains résultats expérimentaux. Les substrats sont ensuite caractérisés du point de vue mécanique afin d'alimenter les modèles mécaniques présentés par la suite. Les méthodes d'essais ainsi que les résultats expérimentaux avant et après vieillissement sont donnés et discutés en rapport avec les résultats des chapitres précédents. Une discussion est alors proposée, en relation avec les résultats d'une thèse portant sur des assemblages similaires afin d'affiner la compréhension de l'évolution du comportement mécanique et justifier les choix de modélisation.

La loi de diffusion d'eau dans l'adhésif précédemment identifiée est appliquée à un modèle EF dont on présente la mise en place, afin de déterminer les profils d'eau dans ces assemblages sous certaines hypothèses qui seront détaillées. Une fois ce résultat connu, il est alors possible de simuler le gonflement et le comportement en T/C d'un assemblage collé en fonction de la durée d'immersion en y intégrant le modèle mécanique présenté dans le chapitre précédent. Les résultats de ces simulations sont alors confrontés aux expériences puis discutés.

## 1. *Aspect expérimental*

### 1.1. **Mise en œuvre des assemblages**

Les assemblages collés sont préparés par ArcelorMittal au centre *R&D Automotive Applications* de Montataire. Le protocole de fabrication a été défini pour être le plus représentatif possible du procédé de collage tel qu'il est réalisé sur les chaînes d'assemblages. Les substrats sont prélevés directement sur des tôles d'acier galvanisé de 0,7mm d'épaisseur sorties des lignes de fabrication. Après le laminage, la tôle est plongée dans un bain de zinc en fusion. Elle est ensuite passée entre deux rouleaux dont le but est d'essorer et de contrôler l'épaisseur de zinc à la surface de l'acier. Une dernière étape consiste à appliquer un motif statistiquement contrôlé (creux et plateaux) à la surface de l'acier afin d'augmenter la surface réelle de contact entre l'acier et l'adhésif, c'est le *skin-passing*. Les substrats sont alors découpés aux dimensions souhaitées (100x25mm) et dégraissés (600 secondes dans un bain d'éthyl acétate à 25°C). Avant la phase de collage proprement dite, la face des substrats censée être collée, est huilée à nouveau, afin d'obtenir un grammage contrôlé de 2,5 g/m<sup>2</sup> qui est représentatif de l'état des tôles sorties des chaînes de production. L'huile est une base paraffine (C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>) avec des agents anti-corrosion (CaCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>3</sub>, amines,...) et un lubrifiant de type ester<sup>1</sup>.

Le collage des substrats est réalisé à l'aide d'un outil permettant de préparer une dizaine d'éprouvettes à la fois. Il permet de positionner les tôles parallèlement lors de leur assemblage grâce à des vis délimitant leurs emplacements et surtout de les maintenir en position lors de la cuisson de l'adhésif. Le substrat inférieur est positionné dans son emplacement et deux films de téflon d'épaisseur calibrée (0,2mm) sont placés perpendiculairement afin de définir la surface (12.5x25mm) et l'épaisseur du collage. Un filet de colle est déposé à l'aide d'un pistolet à mastic et le second substrat est positionné au dessus. Un système de vis/écrou et rondelles permet de presser la tôle supérieure sur les films

de téflon afin d'étaler la résine sur toute la surface effective de collage. L'excédent d'adhésif qui est évacué par pression est retiré avec une petite spatule.

L'ensemble est ensuite placé dans une étuve à cuire à 180°C pendant 40 minutes. Le protocole de cuisson a déjà été discuté dans la partie IV.1.3. Les assemblages sont ensuite laissés à température ambiante pour refroidir puis placés sous vide pour stockage.

## 1.2. Essais de traction/cisaillement (T/C)

L'essai de T/C est depuis longtemps utilisé par ArcelorMittal pour ses essais de validation. Aussi, cette technique s'est naturellement imposée pour cette étude. Bien que d'un point de vue mécanique, l'analyse des résultats expérimentaux soit rendue difficile du fait d'un état de contraintes très complexe au niveau du recouvrement, cette configuration d'assemblage a été préférée à d'autres pour sa facilité de mise en œuvre et sa représentativité des liaisons collées présentes dans les automobiles actuelles.

### 1.2.1. Caractérisation des substrats

Des éprouvettes plates d'acier galvanisé (longueur utile : 80mm, section : 20 x 0,7mm) sont caractérisées en traction simple par le centre *R&D Automotive Applications*. L'essai, réalisé sur une machine Zwick Z100 équipée de mors manuel, consiste à appliquer un déplacement à vitesse de traverse de 2mm/min jusqu'au seuil de déformation élastique où on augmente la vitesse à 60mm/min (norme NF EN 10002-1). Les courbes de traction, donnant la contrainte nominale fonction de la déformation de la section utile mesurée à l'aide d'un extensomètre, sont représentées Figure 1. On observe une bonne reproductibilité des différents essais. Les principales données issues de la norme sont indiquées dans le Tableau 1.

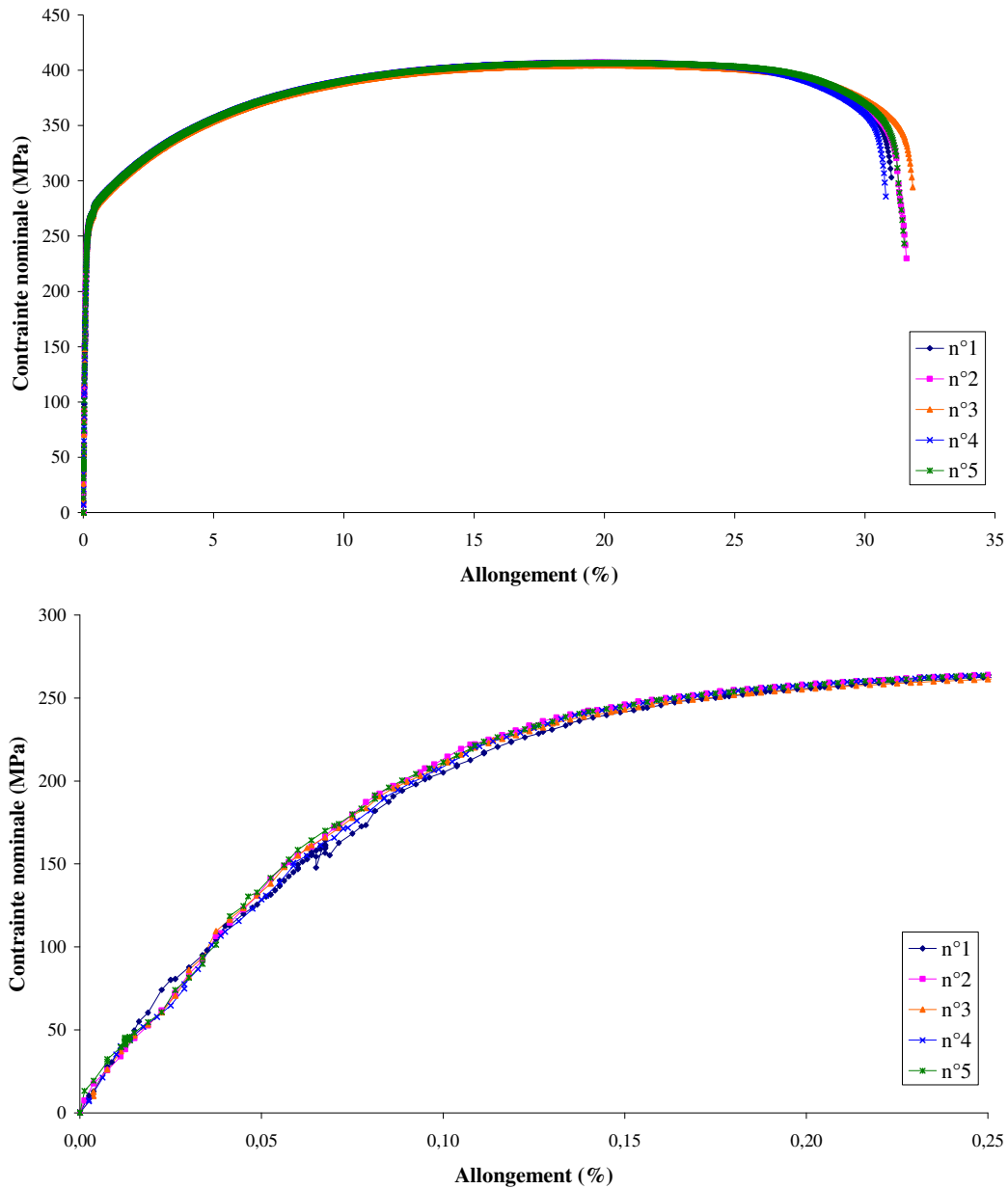


Figure 1 - Courbes de traction de l'acier galvanisé utilisé dans la réalisation des assemblages collés de l'étude (pleine échelle et "zoom" sur la partie élastique)

	Moyenne	Ecart type
<b>R<sub>p</sub> 0,2 (MPa)</b>	273.3	0.9
<b>R<sub>m</sub> (MPa)</b>	409.9	0.6
<b>A<sub>g</sub> (%)</b>	19.8	0.4
<b>A (%)</b>	31.3	0.4

Tableau 1 - Principales données issues des essais de traction sur acier galvanisé. R<sub>p</sub> : limite d'élasticité à 0,2%. R<sub>m</sub> : contrainte maximale. A<sub>g</sub> : Allongement à contrainte maximale. A : Allongement à rupture

Ces courbes de traction (notamment l'écrouissage) seront utilisées par la suite pour définir le comportement mécanique de l'acier lors de la simulation numérique de l'essai de T/C sur les éprouvettes collées.

### 1.2.2. Méthode d'essais

Avant chaque essai et en prévision de la modélisation, on mesure les différentes grandeurs géométriques des assemblages (Figure 2). Pour cela, les deux côtés des assemblages sont polis au papier 500 afin de révéler de manière évidente la couche de colle et les substrats. La mesure est ensuite réalisée à l'aide d'un microscope optique équipé d'une caméra reliée à un ordinateur. Un logiciel permet alors, en fonction de la focale, de déterminer les grandeurs souhaitées. On mesure l'épaisseur des substrats et du joint de colle ainsi que la longueur de recouvrement. La largeur est quant à elle mesurée au pied à coulisse. Trois mesures successives sont effectuées en différents lieux, aux extrémités et au centre du recouvrement.

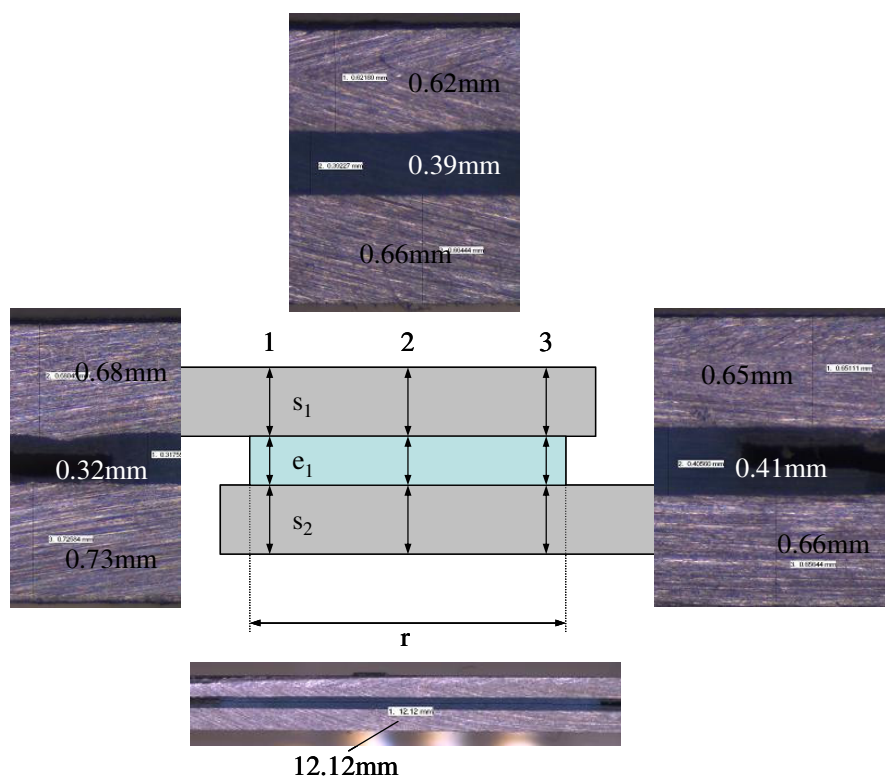


Figure 2 - Méthode de mesure des grandeurs de l'assemblage ( exemple pour un côté)

Les essais de T/C sont réalisés au LMPM sur une machine Instron 4505 équipée d'une cellule de force 100 kN et de mors manuels. On impose une vitesse de traverse de 10mm/min. Concernant le décalage imposé par l'empilement des substrats, Guo et al.<sup>2</sup> montrent que l'absence d'entretoises génère un moment de flexion lors du serrage dans les mors qui peut être négligé si  $L/C \geq 10$  où L est la distance entre l'extrémité du recouvrement et le mors et C est la demi longueur de recouvrement. Dans le cas présent, la longueur de recouvrement est de 12,5mm, donc pour limiter les contraintes de montage, il serait judicieux de positionner les mors à 62mm du recouvrement. Malheureusement cela n'est pas possible car, pour les

éprouvettes utilisées, les substrats ne sont pas assez longs. Les substrats, utilisés pour préparer les éprouvettes collées, sont relativement fins, mais surtout l'épaisseur d'adhésif est non négligeable devant celle des tôles. En plaçant les mors à seulement 40 mm des extrémités de recouvrement, on limite malgré tout, les contraintes de montage dues au moment de flexion qui se forme durant l'alignement. Ce dernier reste faible grâce à l'épaisseur modérée de l'ensemble. On verra lors de l'analyse des simulations que ces contraintes de montage restent négligeables devant celles appliquées pendant la traction à proprement parler.

Lors de la sollicitation, on relève la force  $F$  jusqu'à rupture ainsi que le déplacement de la traverse  $d$ . Deux extensomètres à couteaux Instron 2620-601 et 2620-603 sont également employés pour suivre les déformations en des points précis de l'assemblage. L'un d'entre eux est placé de part et d'autre du recouvrement afin de suivre plus précisément le cisaillement de la couche d'adhésif. En effet dans le signal global  $F = f(d)$ , il y a une partie attribuée à l'acier et à l'interface qui « bruite » la réponse de la colle. En relevant le signal de cet extensomètre, on obtient plus d'informations sur le comportement de l'adhésif. Il est important de noter que cet extensomètre est équipée d'une rallonge spécifique qui permet de rehausser (direction verticale) et de décaler (direction horizontale) l'un des couteaux afin d'avoir un signal aussi précis que possible. Un second extensomètre est placé sur un des substrats, assez proche des mors afin de suivre la déformation de l'acier (Figure 3).

Il est important de noter que les assemblages testés étant relativement raides, le montage ne peut pas être considéré comme infiniment rigide. On décide donc de réaliser un essai de traction sur une plaque d'acier de  $6 \times 60 \text{ mm}^2$  considérée comme infiniment rigide devant le montage pour évaluer la rigidité du bâti. On impose un déplacement à une vitesse de  $10 \text{ mm/min}$  jusqu'à  $8000 \text{ N}$ . On relève alors l'évolution du déplacement de la traverse qui correspond à la déformation du bâti en fonction de la charge imposée. Ce déplacement sera retranché de tous les essais réalisés sur les assemblages collés présentés par la suite.

Lors du montage de l'éprouvette dans les mors manuels qui possèdent chacun deux plaques de serrage de forme trapézoïdale, on impose une légère compression (Figure 3). Pour éviter ceci, on effectue le serrage en contrôle de charge nulle. L'essai est piloté en déplacement de traverse. On suit la charge, le déplacement de traverse et les déformations jusqu'à rupture. On fait ensuite des prises de vue des faciès de rupture.

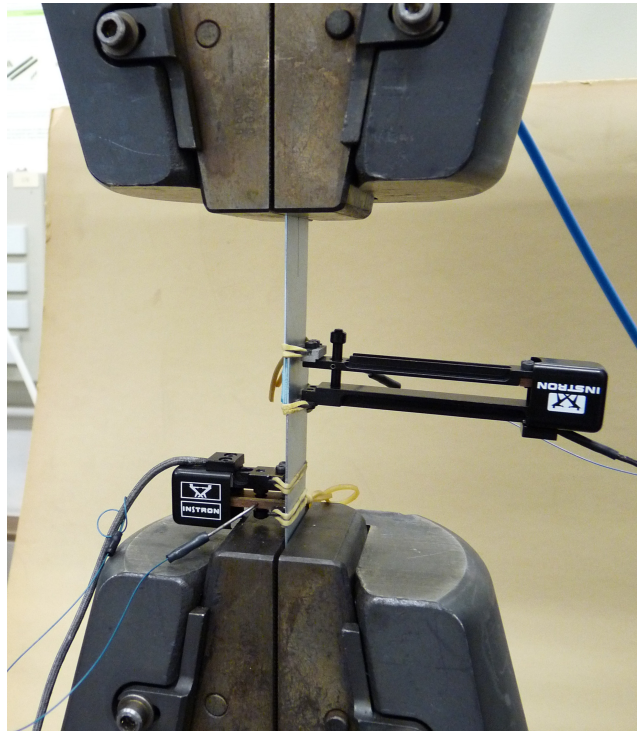


Figure 3 - Montage d'une éprouvette collée dans les mors manuels

Dans l'industrie automobile, plusieurs critères doivent être vérifiés afin de valider la bonne qualité et la durabilité de la conception et du dimensionnement du collage (couple de matériaux, protocole de mise en œuvre, traitement de surface,...). Pour ce qui est de l'assemblage avant vieillissement, le critère principal concerne le faciès de rupture ; ce dernier doit être majoritairement cohésif (>80% de la surface collée). Du point de vue de la durabilité, il est nécessaire que la rupture adhésive reste inférieure à 20% de la surface de collage et que la chute de la contrainte de cisaillement à rupture (ratio entre force à rupture et surface de collage) après vieillissement  $\tau_R^V$  reste inférieure à 20% afin de conserver l'aspect structural de la liaison :

$$\tau_R = \frac{F_R}{S} \tag{VI.1}$$
$$\tau_R^V > 0.8\tau_R^0$$

### Exemple de critère de tenue en vieillissement appliqué dans le secteur automobile

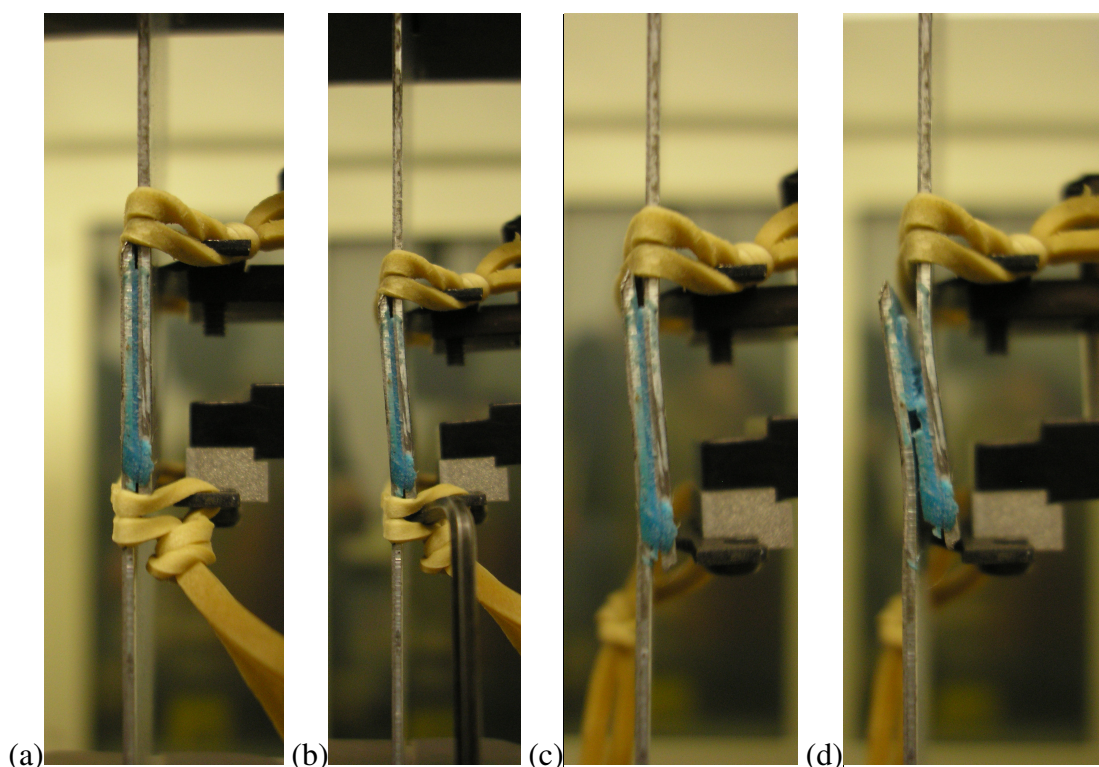
#### 1.2.3. Résultats avant vieillissement

Des essais de traction sur éprouvettes non vieilles sont menés. Pour la plupart d'entre eux l'extensomètre mesurant la déformation autour du recouvrement a été démonté avant rupture afin de ne pas être endommagé par la séparation soudaine des substrats. Pour chaque essai plusieurs courbes peuvent être tracées. La courbe de traction dite globale décrit la



variation de la charge totale en fonction du déplacement de traverse qui pour rappel s'effectue à 10mm/min. Deux courbes de traction dites locales permettent d'obtenir pour l'une la charge fonction de la déformation autour du recouvrement et pour l'autre la charge (ou la contrainte) fonction de la déformation des substrats en acier.

Avant de donner les résultats de ces séries d'essais, voici quelques photos qui permettent de décrire la cinématique de l'assemblage soumis à l'essai de T/C. Dans un premier temps l'éprouvette est serrée entre les mors de la machine en contrôle de charge (Figure 4a). Le déplacement de la traverse débute alors et on observe immédiatement la rotation de la portion collée de l'éprouvette (Figure 4b). La rotation atteint un seuil et les substrats se déforment alors de manière significative et permanente (plastification). L'extensomètre est démonté lorsqu'on aperçoit la couche d'adhésif blanchir aux extrémités de recouvrement annonçant la rupture imminente (Figure 4c). On observe aux extrémités que l'adhésif se sépare du substrat générant une fissure. Cette dernière se propage alors le long de l'interface, la rupture finale intervient lorsque les fissures formées de part et d'autres du recouvrement se rejoignent (Figure 4d). Le détail du comportement des extrémités de recouvrement est donné sur la Figure 8.



**Figure 4 – Cinématique de l'essai de T/C sur éprouvettes collées munies d'un extensomètre**

Les essais de T/C ont été menés sur 2 séries d'assemblages provenant de 2 lots de fabrication. On constate que ces 2 lots donnent des résultats différents (Figure 5). Afin de

comprendre la raison d'un tel écart, les géométries et les conditions d'essais ont été comparées. Comme aucune différence notable n'a été relevée, il a été conclu que cette différence venait probablement d'une cuisson incomplète de la série 1 ce qui a été confirmé par la suite grâce une étude DSC (voir IV.1.4.1). Pour la suite, les éprouvettes de la série 2 seront utilisées pour les essais de vieillissement.

Avant vieillissement la force à rupture se situe autour de 7000N, mais on constate sur la Figure 5 que la déformabilité de l'ensemble est assez variable. Cette dispersion peut raisonnablement être attribuée à la fois aux conditions de fabrication fortement dépendantes du savoir faire de l'opérateur et aux légères variations géométriques existantes d'une éprouvette à l'autre. On constate également qu'un changement brutal de comportement intervient autour d'une charge de 5000N. En observant la Figure 6 qui décrit la force de traction dans l'acier fonction de la déformation mesurée par l'extensomètre 2, on constate que cette transition à 5000N peut être attribuée à la plastification des substrats.

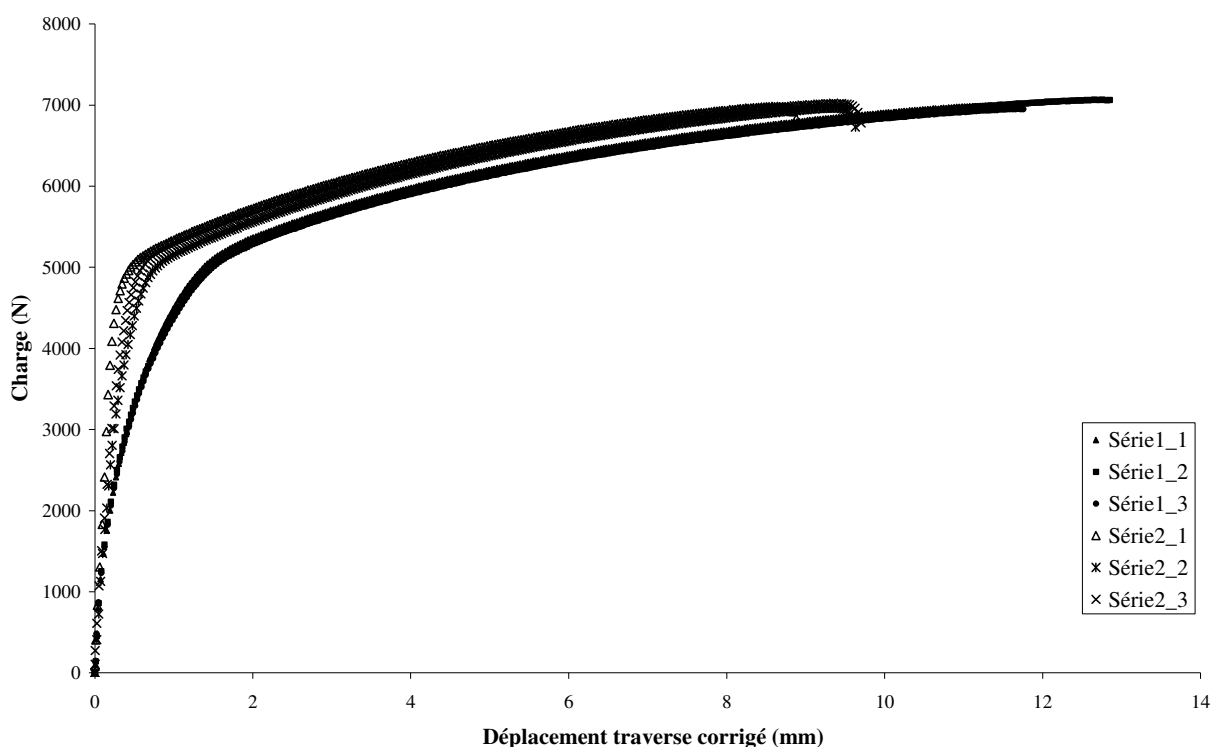
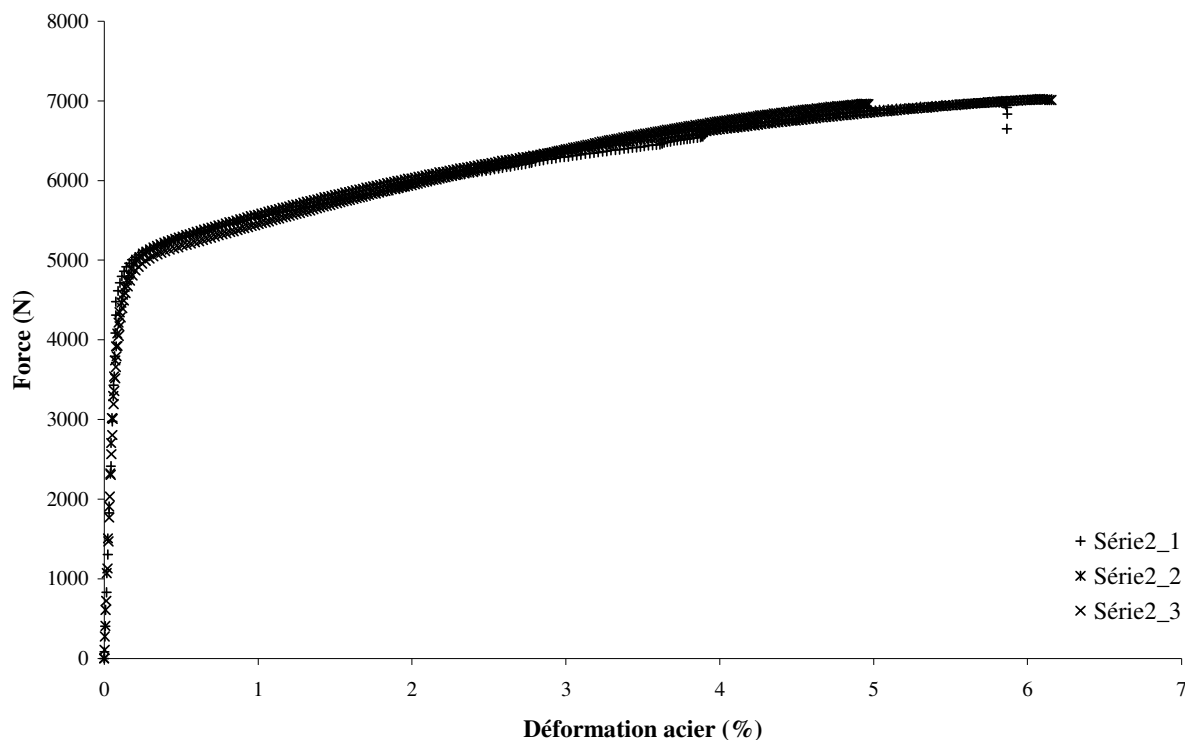


Figure 5 – Courbes de T/C globales sur éprouvettes collées avant vieillissement



**Figure 6 – Courbes de comportement de l'acier (substrats) lors de l'essais de T/C des éprouvettes collées avant vieillissement.**

La Figure 7 décrit la force totale en fonction de la déformation pour l'extensomètre 1. Cette mesure a pour but de mieux distinguer l'évolution du comportement de l'adhésif ce qui est beaucoup moins évident sur la courbe globale où l'influence des propriétés de la colle est « noyée » par celles des substrats. L'extensomètre a été conservé en position jusqu'à rupture pour les 3 essais présentés sur cette figure. Sur ces courbes, on retrouve le changement de pente à 5000N qui décrit toujours la plastification du substrat à proximité du recouvrement. On peut observer que la déformation augmente brusquement à partir de 6000N environ (un point toute les 0,2 secondes) ce qui pourrait attester de la formation de la fissure entre l'adhésif et un des substrats. On remarque enfin un changement de pente à environ 2500N, changement qui n'a pas été observé sur les autres courbes et qui pourrait être attribué à la fin de la rotation de la partie collée.

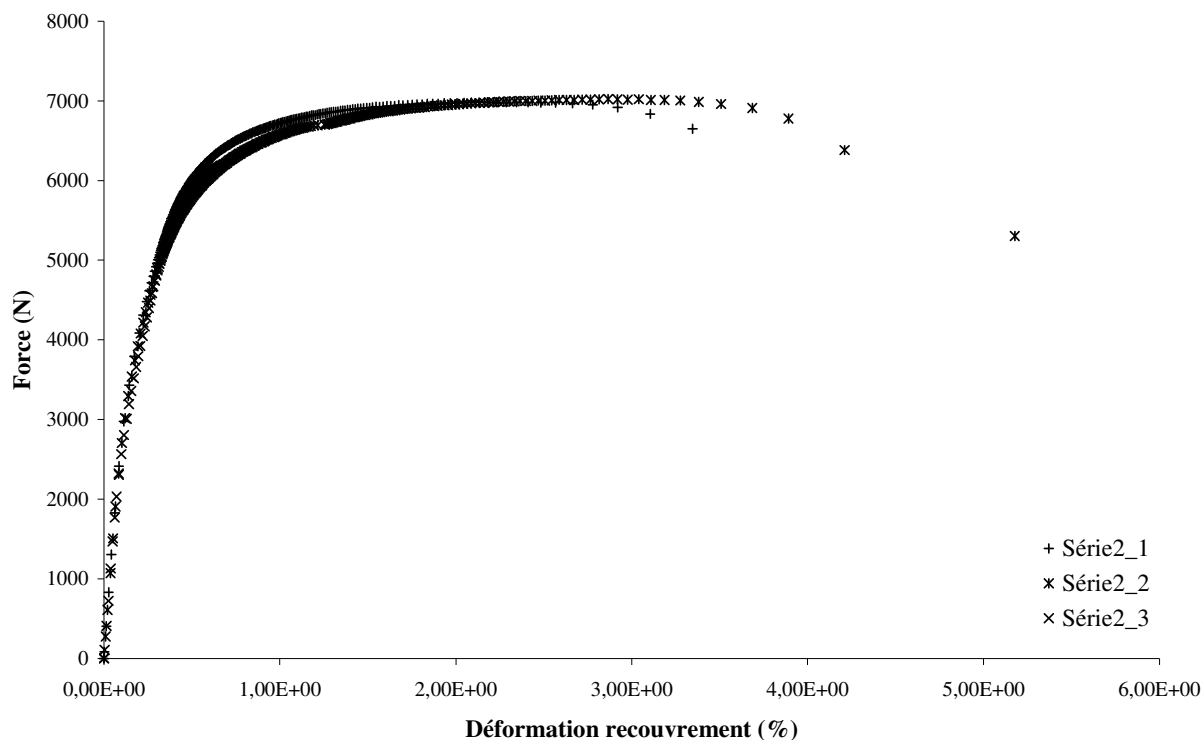


Figure 7 – Courbes de traction pour l'extensomètre 1 placé de part et d'autres du recouvrement d'éprouvettes collées sans vieillissement.

Des essais interrompus ont été réalisés pour des efforts appliqués supérieurs à 5000N. L'objectif est de détecter visuellement à partir de quel instant la décohésion adhésif/substrat se produit. On remarque ainsi que la fissuration débute entre 6000 et 6500N. Au préalable on constate un blanchiment de la résine en pointe de fissure caractéristique d'une cavitation importante et annonciateur d'une amorce de fissure imminente. Au-delà on observe nettement la fissure à l'interface qui se forme de manière symétrique et se propage à l'interface et dans la colle (Figure 8).

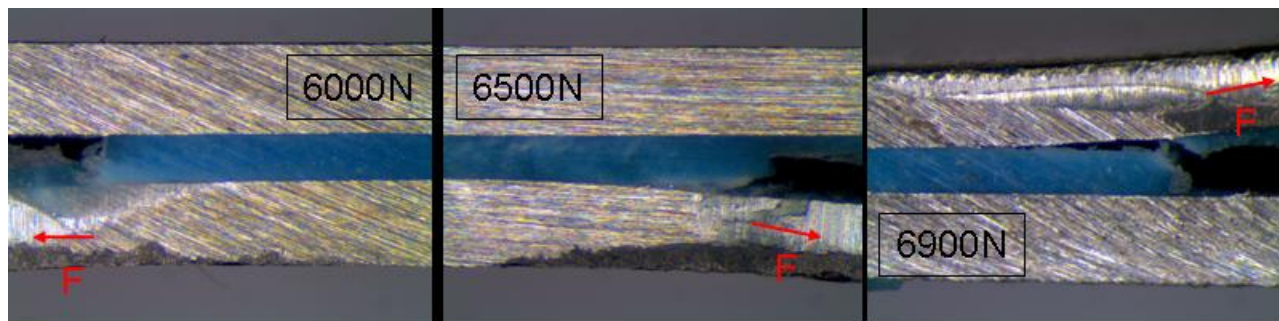


Figure 8 – Observation de l'extrémité de recouvrement d'assemblages collés sans vieillissement pour différentes forces appliquées. Visualisation de l'apparition d'une fissure en T/C.

L'observation post-mortem des éprouvettes permet de mettre en évidence la forte déformation plastique et le rétrécissement de section des substrats (Figure 9). On peut aussi

remarquer la déformation permanente des tôles soumises au moment de flexion. En regardant de plus près les faciès, on note qu'il existe, avant même le vieillissement une partie de la rupture qui est adhésive (Figure 10 en dehors de l'ellipse rouge). La surface correspondant à ce comportement reste assez faible (20-22%). On note cependant que la résistance pourrait être augmentée en cherchant à obtenir une rupture complètement cohésive en améliorant par exemple l'état de surface avant assemblage. En effet, la présence d'huile sur les substrats diminue l'énergie de surface et donc la qualité du collage.

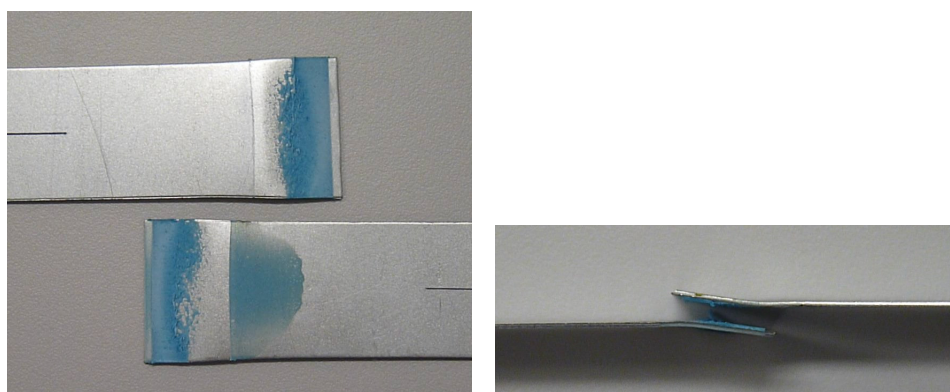


Figure 9 – Déformée des éprouvettes collées après essai de T/C (sans vieillissement)

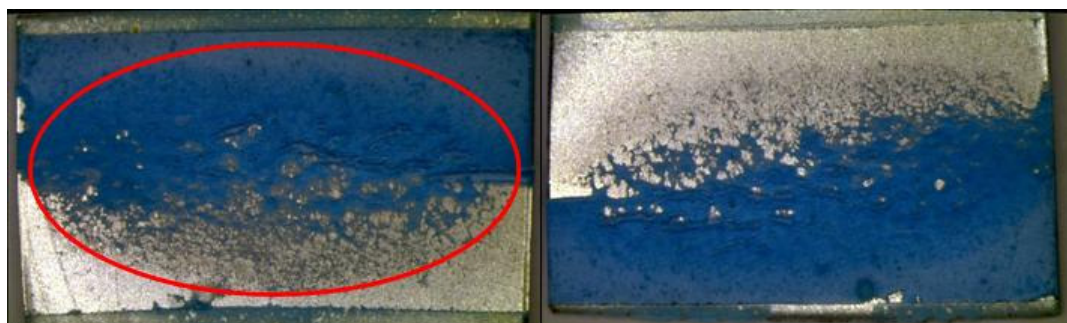


Figure 10 – Faciès de rupture d'assemblages collés sollicités en T/C avant vieillissement (dans l'ellipse rouge, rupture cohésive)

#### 1.2.4. Résultats après vieillissement

Les éprouvettes sont placées dans un bac rempli d'eau déminéralisée à 70°C. Elles y sont laissées pendant une certaine période allant de 1 heure à 14 jours (un vieillissement de 14 jours à 70°C correspondant au cahier des charges pour les essais de validation dans le secteur automobile) et sont retirées quelques minutes avant de réaliser l'essai de T/C pour que la température de l'ensemble retourne à l'ambiante. Aucune protection des substrats n'est employée, et on considère que l'oxydation plus ou moins prononcée de la surface externe de ces derniers ne joue pas de rôle sur la tenue mécanique de l'ensemble.

Sur les courbes globales de T/C (Figure 11), on constate que le vieillissement n'a pas de rôle majeur sur la rigidité initiale des assemblages. Dans la partie non linéaire de la courbe, on constate que le vieillissement joue essentiellement sur le déplacement de traverse à fournir pour casser l'éprouvette. La déformabilité et par conséquent la force à rupture sont directement liées au temps de vieillissement. On retrouve cette tendance sur les courbes de déformation de l'acier (Figure 12) où ce dernier se déforme de moins en moins à mesure que le vieillissement devient important du fait des redistributions des flux de contraintes entre substrats et colle. L'effet de plastification causé par l'eau sur l'adhésif est plus nettement marqué sur les courbes de déformation du recouvrement (Figure 13) où la rigidité initiale diminue au fur et à mesure de l'augmentation du temps de vieillissement et où le plateau non linéaire apparaît de plus en plus tôt.

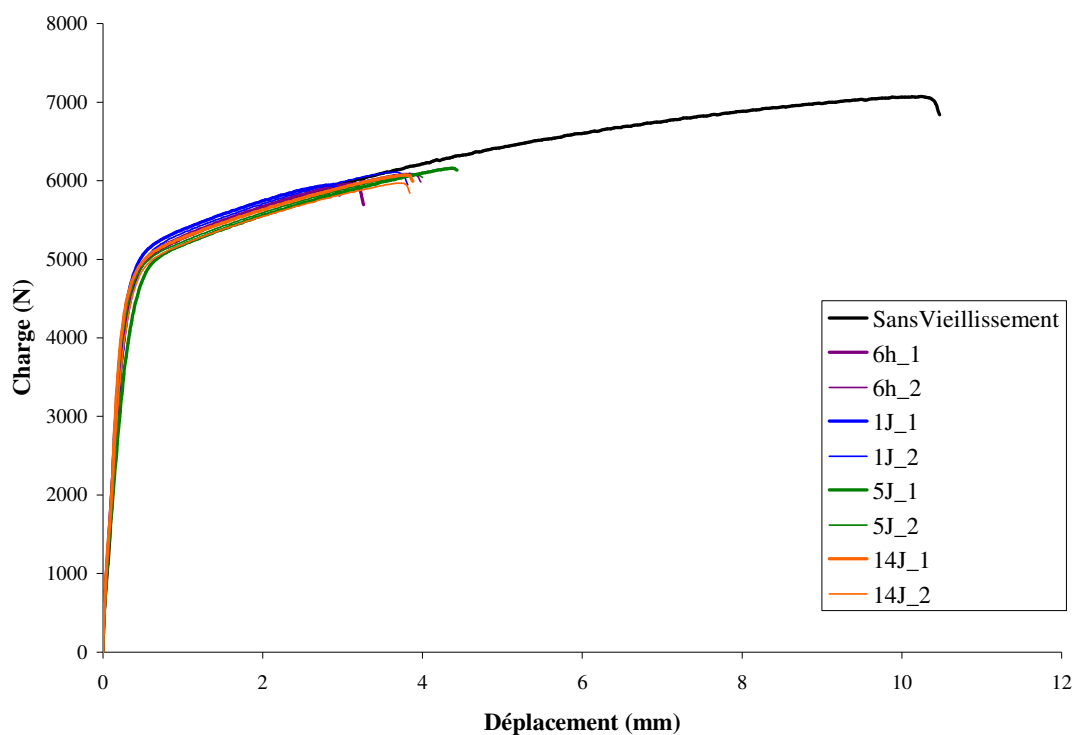


Figure 11 – Courbes de T/C globales sur des éprouvettes collées et placées à vieillir dans l'eau à 70°C pendant 6h, 1, 5 et 14 jours.

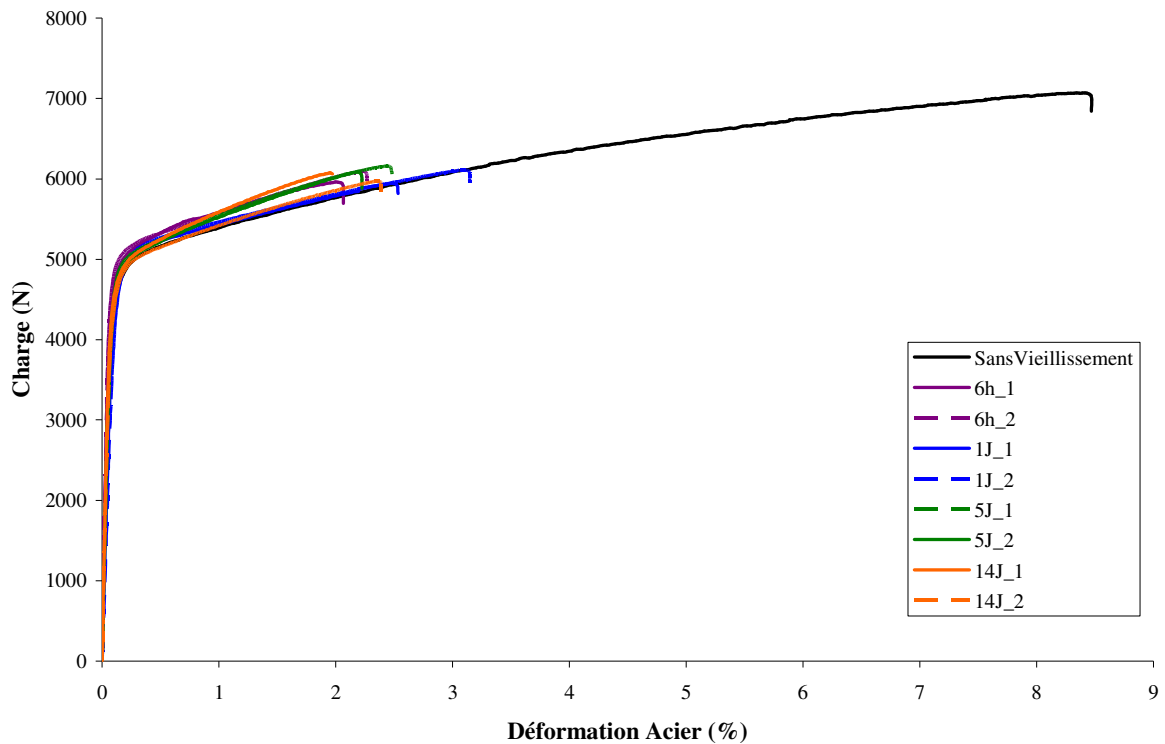


Figure 12 – Courbes de déformation de l'acier pour des éprouvettes collées sollicitées en T/C en fonction du vieillissement qu'elles ont subi

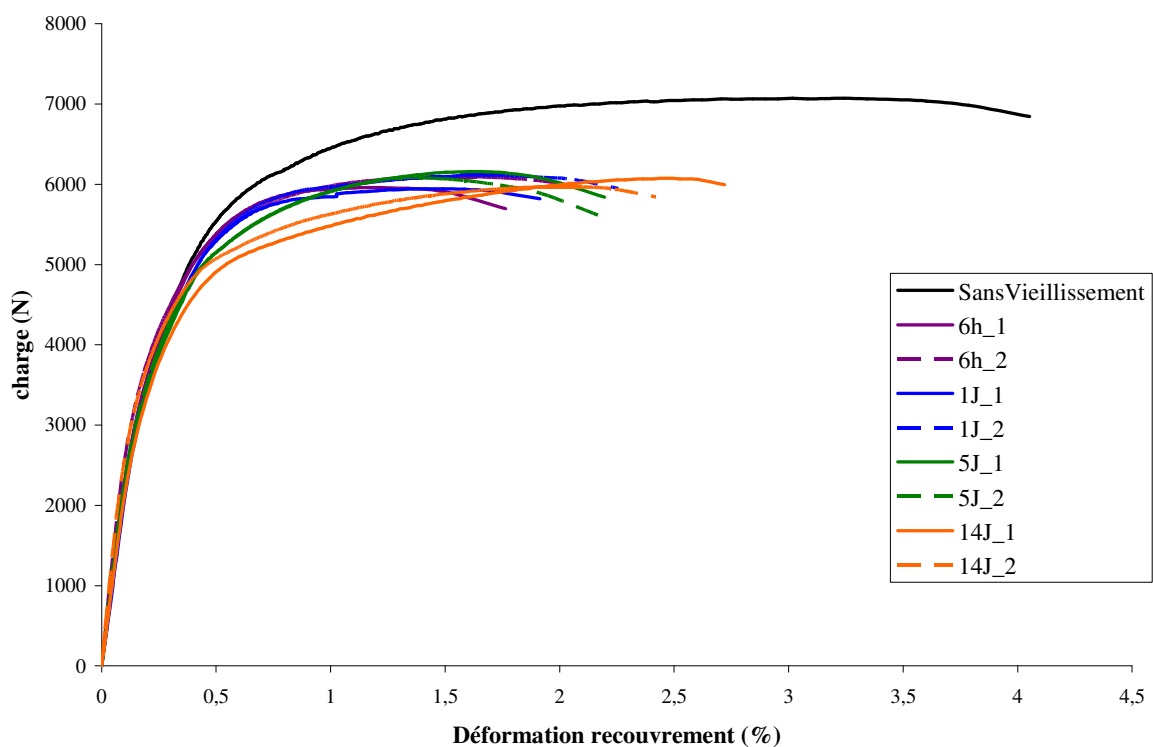


Figure 13 – Courbes de déformation du recouvrement pour des éprouvettes collées sollicitées en T/C et pour différents temps de vieillissement

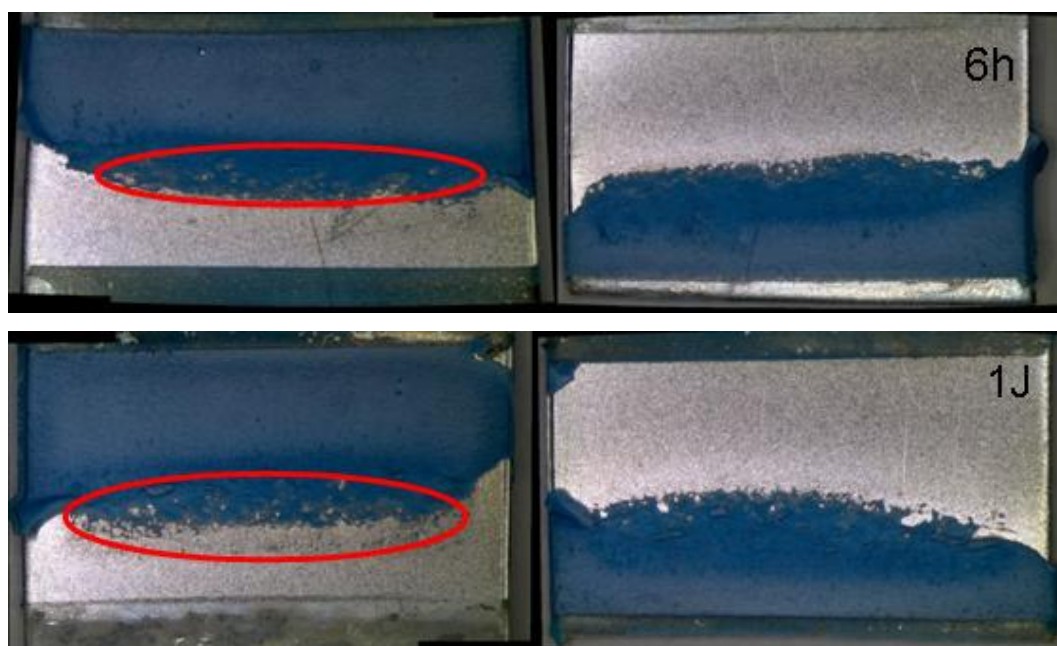
Afin de mieux exploiter ces courbes voici une table regroupant les principales propriétés relevées sur ces graphes en fonction du temps de vieillissement :

Vieillessement	Frupture (N)	Dépl.trav.rupt. (mm)	Déf.recouv.rupt. (%)	Déf.acier.rupt. (%)
Sans	7000 ± 19	9.3 ± 0.4	2.6 ± 0.3	5.9 ± 0.1
6h	6020 ± 60	3.7 ± 0.5	1.3 ± 0.2	2.1 ± 0.1
1J	6020 ± 80	3.5 ± 0.4	1.6 ± 0.2	2.8 ± 0.3
5J	6100 ± 40	4.4 ± 0.3	1.5 ± 0.1	2.3 ± 0.2
14J	6010 ± 50	4.0 ± 0.1	2.2 ± 0.2	2.1 ± 0.2

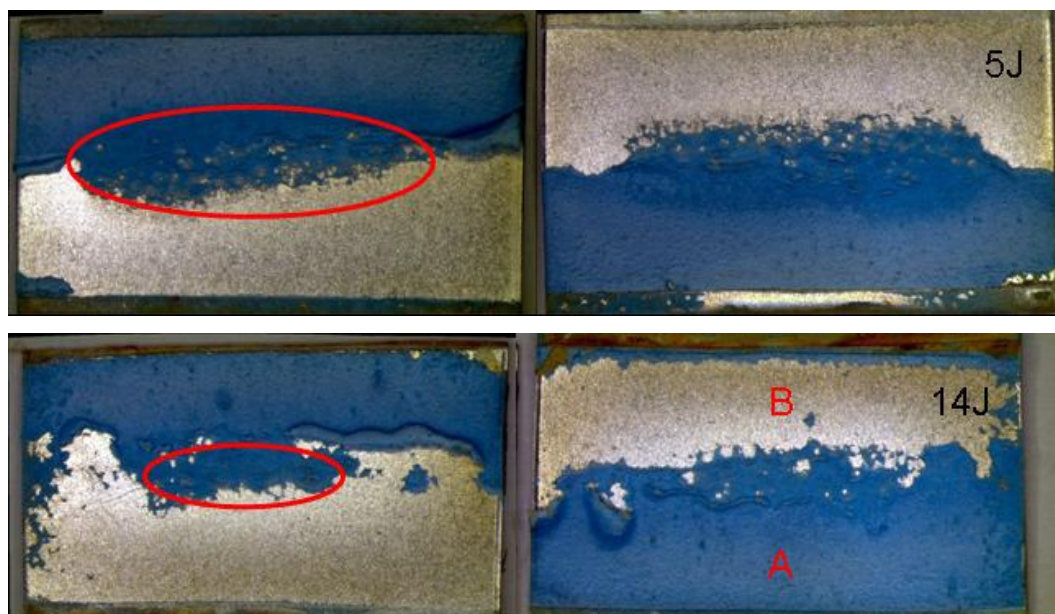
**Tableau 2 – Principales données concernant les résultats d'essais de T/C sur éprouvettes collées fonction du temps de vieillissement**

On remarque alors que pour des faibles temps de vieillissement (6h heures et 1 jour) la chute de la force à rupture est très prononcée mais a tendance à réaugmenter pour des temps intermédiaires (5 jours) puis à diminuer à nouveau pour les temps les plus longs (14 jours). Cette tendance se retrouve sur les autres paramètres relevés. Il pourrait donc y avoir concurrence entre deux phénomènes contradictoires ; la discussion qui suit permettra d'y répondre en s'appuyant sur la littérature.

Du point de vue des faciès de rupture, on note très clairement une diminution de la part cohésive au profit d'une rupture majoritairement adhésive. On retrouve d'ailleurs la tendance observée précédemment à savoir qu'après seulement 6h de vieillissement la chute de la part cohésive de la rupture est très importante passant de près de 80% à moins de 20%, mais cette part réaugmente pour 1 jour (25%) puis 5 jours (28%) pour enfin diminuer au bout de 14 jours de vieillissement à moins de 15% (Figure 14).







**Figure 14 – Faciès de rupture d'assemblages collés sollicités en T/C pour différents temps de vieillissement (dans l'ellipse rouge la part cohésive de la rupture)**

### 1.3. Discussion

Il est très difficile d'interpréter de manière pertinente ces résultats sans connaître précisément la répartition de la concentration en eau dans le joint de colle car elle conditionne les propriétés mécaniques locales de l'adhésif et donc l'état de contraintes lors de l'essai de T/C. Les simulations numériques présentées par la suite pourront aider à cette interprétation.

En s'appuyant sur la littérature, on peut cependant éclaircir certains points. Plusieurs auteurs ont en effet constaté que la diffusion de l'eau était plus rapide aux interfaces qu'à cœur de l'adhésif<sup>3,4</sup>. Un phénomène de capillarité provoqué par la structure spécifique de l'interphase est proposé pour justifier cette préférence. Une telle tendance n'est pourtant pas toujours vérifiée<sup>5</sup>. D'après Cognard<sup>6</sup>, l'eau qui diffuse à proximité de l'interface a tendance à venir se fixer sur les sites hydrophiles des substrats pour y former des cloques favorisant ainsi la rupture adhésive. Ainsi les deux phénomènes antagonistes évoqués précédemment pourraient être la dégradation de l'interface et la plastification de l'adhésif qui agissent sur les pertes de propriétés de l'assemblage de manière différente. Plusieurs scénarii peuvent être avancés pour expliquer le comportement observé :

- L'interface constitue un chemin de diffusion privilégié et se dégrade très rapidement. Les surcontraintes observées à l'interface du fait la sollicitation de T/C sont à l'origine de l'amorce et la propagation de la fissure.
- L'interface se dégrade très peu lors de la diffusion. Mais l'eau qui diffuse dans la couche de colle génère un gonflement important de cette dernière et donc des gradients de contraintes élevés au niveau de l'interface qui ne peut les supporter et rompt.
- L'interface se dégrade très peu lors de la diffusion. L'eau a fortement plastifié l'adhésif qui ne peut plus supporter autant de contrainte qu'avant vieillissement. L'interface se retrouve par conséquent surchargée et rompt en premier.

On constate qu'avec ces seuls essais de T/C, on ne peut pas déterminer avec précision le scénario menant à la ruine de l'assemblage après vieillissement. Il est indispensable de connaître partout dans l'assemblage l'état de contraintes afin de conclure.

Calvez qui étudie des assemblages collés similaires (la nuance d'acier utilisé est différente, mais la couche de galvanisation et l'état de surface avant collage est identique) observe également ces trois phases durant leur vieillissement humide<sup>1</sup>. Cette étude apporte également un complément pour les temps de diffusion longs où le faciès de rupture adhésive est observé en détail. Il apparaît que, sur un faciès de rupture adhésive (Figure 14 pour 14J) certains produits de corrosion à base de Zn et Al se forment entre le substrat et la couche de colle à l'interface (ou dans l'interphase) où la rupture adhésive a lieu. Plusieurs zones sont étudiées et Calvez note qu'au point A au niveau de la colle des résidus d'oxyde de zinc et d'aluminium sont présents et qu'en B il y a des traces d'azote (marqueur de la présence de polymère). Cette remarque va donc dans le sens d'une rupture mixte dans l'interphase et non pas adhésive.

Dans la discussion précédente, les scénarios sont avancés sans connaître exactement l'état de contrainte à l'interface et dans la colle. Il n'est pas imaginable de poursuivre sur de telles conjectures sans faire cette étude. C'est l'objet du travail numérique qui suit. Le fait que l'eau pénètre dans la colle et la fasse gonfler, modifie la cartographie de contrainte avant et pendant le test de traction/cisaillement. Même si l'eau diffuse préférentiellement aux interfaces, on ne peut s'appuyer sur cette hypothèse qu'en étudiant les gradients de propriétés et de contraintes générés par le début de la phase d'absorption. On peut aussi incriminer à juste titre un effet de dégradation chimique, mais en lui associant l'état de contrainte que subit l'interface. Cela permettra de conforter ou de relativiser cette hypothèse et ouvrira la porte vers des critères d'abatement de tenue d'interface générée par le vieillissement.

Un préalable indispensable est donc la connaissance des gradients de propriétés mécaniques partout dans l'assemblage pour pouvoir calculer l'état de contrainte et le cas échéant de prédire une rupture. Dans la suite de ce chapitre, une modélisation par éléments finis utilisant la loi de diffusion et la loi de comportement présentées dans les chapitres précédents est proposée pour déterminer l'état de contraintes en traction/cisaillement pour différents temps de vieillissement.

## 2. *Mise en place du modèle élément finis pour l'étude de l'assemblage collé*

### 2.1. **Cheminement et hypothèses de modélisation**

On a vu dans le chapitre II que de nombreuses études ont été entreprises afin de simuler le comportement en traction/cisaillement des assemblages à simple recouvrement. Les travaux les plus anciens font appel à des hypothèses fortes : comportement bidimensionnel, matériaux élastiques, interface idéale,... Plus récemment, des auteurs ont proposé des études plus complexes afin de répondre à certaines problématiques scientifiques et industrielles comme le comportement à charge extrême avec plastification des composants ou le comportement en fissuration. Pour cela, les auteurs font appel à des éléments finis spécifiques permettant de simuler de manière plus précise ces comportements dans les assemblages collés.

Dans le cas présent, on souhaite corréler l'évolution du comportement en traction/cisaillement d'assemblages collés utilisés par ArcelorMittal, avec la quantité d'eau absorbé par l'adhésif lors d'un vieillissement hydrothermique prédéfini. Cette évolution se traduit, d'une part, au niveau des courbes de traction, par une déformabilité et une résistance globale qui chutent, et d'autre part, par un mode de rupture qui change. La discussion tenue précédemment a permis d'expliquer, du point de vue de la physico-chimie, une partie des phénomènes rencontrés. Il est nécessaire maintenant de vérifier si ces observations sont en accord avec des considérations mécaniques. Pour cela, on propose de construire un modèle éléments finis qui puisse rendre compte de la diffusion d'eau dans la couche d'adhésif de l'assemblage, du gonflement qui en découle et de l'essai de traction/cisaillement. Il sera alors possible de suivre l'état de contrainte partout dans l'assemblage en fonction de la cartographie de la concentration en eau et le confronter à l'évolution des faciès de rupture.

A cette fin, plusieurs hypothèses sont proposées afin de simplifier l'étude. On considèrera notamment l'interface comme idéale. Du point de vue de la diffusion, cela

signifie qu'on négligera une potentielle accélération de la pénétration de l'eau dans l'interphase et que, par conséquent, le front de diffusion restera parallèle à la surface d'échange. Du point de vue de la mécanique, on considèrera que cette interface ne peut pas rompre. Substrats et joint de colle sont donc liés entre eux sans possibilité de se séparer et la continuité des déplacements est assurée aux interfaces. On ne modélisera pas non plus d'interphase ne connaissant ni ses dimensions ni ses propriétés mécaniques et physico-chimiques.

Vis-à-vis du comportement, comme il a été présenté précédemment, la colle est décrite par un ensemble de courbes d'écrouissage. Il est évident ici, que la décharge de l'assemblage ne sera pas étudiée, et que la vitesse de charge pour l'essai de T/C sera similaire à celle utilisée pour caractériser le comportement de l'adhésif. Dans ce contexte, on peut se contenter de ces courbes d'écrouissage pour appréhender les non linéarités et leurs dépendances à la présence d'eau et à la température.

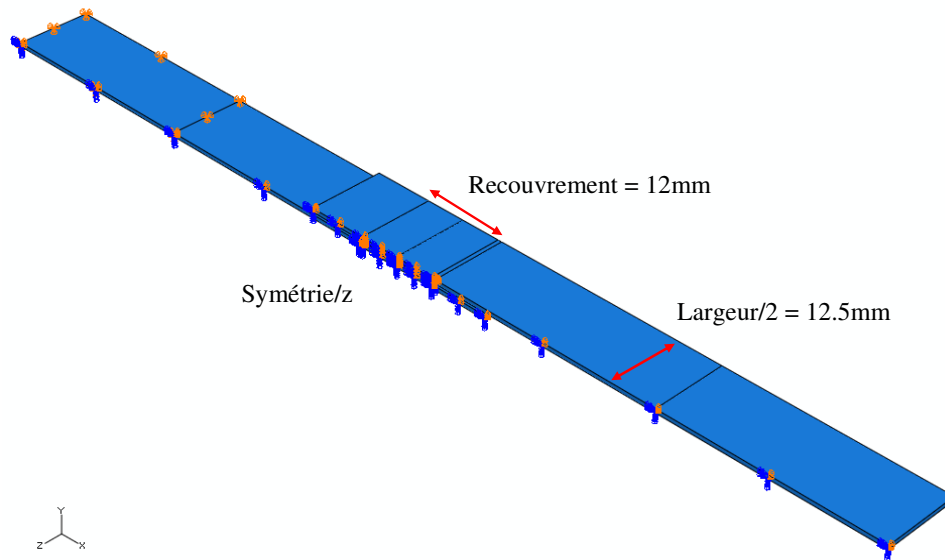
## 2.2. Construction du modèle

### 2.2.1. Géométrie, matériaux, conditions limites et sollicitations

La construction du modèle commence par la définition de sa géométrie « globale ». On choisit de ne représenter que la moitié d'un assemblage et d'appliquer une condition de symétrie afin de gagner en temps de calcul. Dans un premier temps afin de construire le modèle, les dimensions sont fixées à des valeurs moyennes (Figure 15, voir également VI.1.1). Les éprouvettes d'essais sont réalisées à la main et il existe une certaine variabilité géométrique. Or comme la sensibilité de tels assemblages à de petites variations de dimensions peut être élevée, on prendra soin par la suite de modéliser précisément la géométrie de chaque éprouvette qu'on souhaite confronter à l'expérience. Comme mentionné précédemment, on lie entre elles les surfaces des substrats et de la couche d'adhésif avec l'option « Tie » disponible dans le logiciel Abaqus. Dans un premier temps, la modélisation est réalisée en 3D, mais il a été choisi aussi de représenter les tôles d'acier par des éléments plaque de type LOVE KIRCHHOFF (S8R5) du fait de leur finesse. Tous les calculs présentés dans cette partie sont réalisés en tenant compte des non linéarités géométriques.

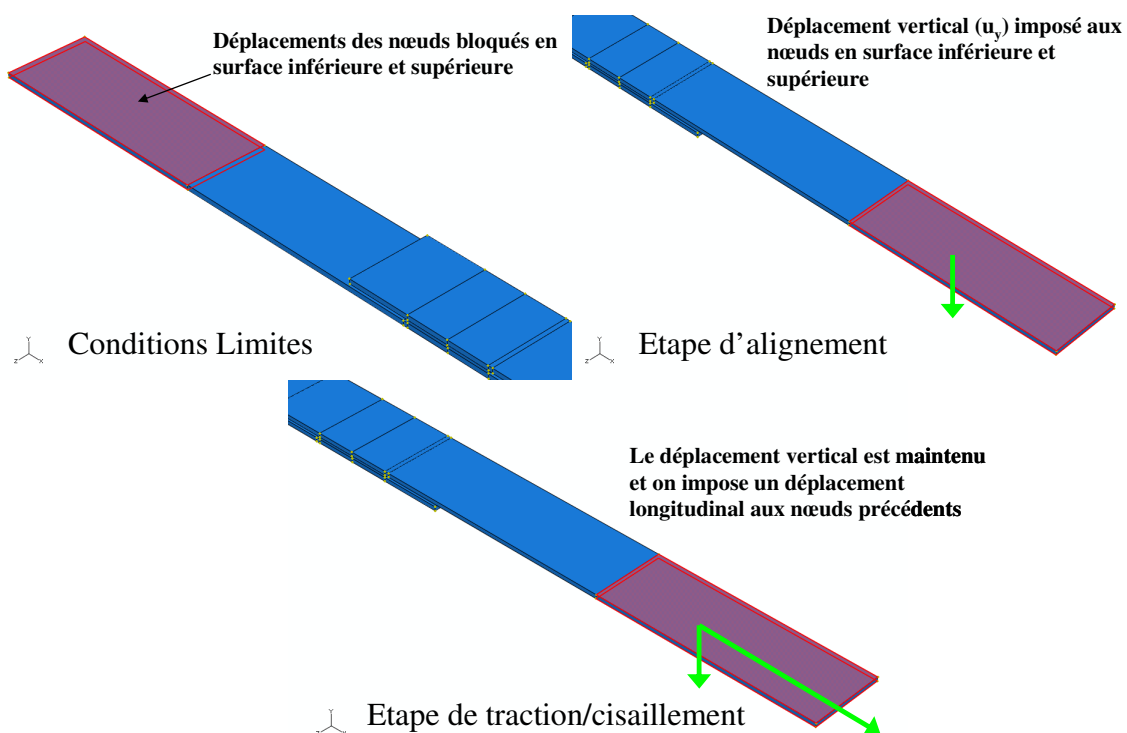
Chacun des éléments est prédécoupé en sous-section nécessaire à l'application du maillage, des efforts ou au dépouillement des résultats. Les lois de comportement de l'acier et de l'adhésif sont affectées aux différentes parties du modèle sous forme de grandeurs fixes comme le module d'Young et le coefficient de Poisson, mais également sous forme de tables

pour la description de la plasticité. Les données concernant l'adhésif sont répertoriées dans l'Annexe 1, celle concernant l'acier dans l'Annexe 2.



**Figure 15 – Modèle éléments finis 3D représentant la moitié de l'assemblage collé avec la géométrie par défaut (Recouvrement 12mm, épaisseur de colle 0.3mm, épaisseur des substrats 0.7mm, largeur 25mm)**

Afin de simuler le comportement en traction/cisaillement de cet assemblage, il est nécessaire de lui appliquer un certain nombre de conditions limites et de déplacements. On souhaite reproduire le plus fidèlement possible l'essai réalisé dans le paragraphe VI.1.2.3. Pour cela, on décide de bloquer le déplacement dans l'espace des nœuds situés en surface du premier substrat correspondant au serrage d'un mors (Figure 16). Ensuite, il est nécessaire de reproduire l'étape d'alignement des substrats qui a lieu lors du serrage manuel de l'autre substrat à l'aide du second mors. Pour cette étape, on laisse l'assemblage libre de se déplacer dans la direction longitudinale ( $u_x$ ) ce qui permet d'éviter l'apparition de contraintes dans la couche de colle. Ce choix paraît cohérent vis-à-vis de l'étape expérimentale de serrage à contrôle de charge nulle. Enfin, on applique le déplacement, qui est imposé expérimentalement par la traverse, dans la direction de sollicitation aux nœuds en surface du second substrat (Figure 16).



**Figure 16 – Description des conditions limites et des déplacements imposés aux modèles éléments finis en vue de la simulation de l'essai de T/C**

### 2.2.2. A propos du maillage

Par la suite, plusieurs calculs ont été entrepris pour définir le maillage au niveau du recouvrement et le type d'élément le mieux adapté à cette étude. A chaque simulation, la finesse du maillage a été augmentée (voir Tableau 3) et on cherche à obtenir une description la plus précise possible de l'état de contrainte dans la couche d'adhésif sans pour autant générer trop d'éléments ce qui causerait des temps de calculs trop importants. Le critère nécessaire à une bonne taille de maillage est le retour à 0 MPa de la contrainte de cisaillement aux bords de recouvrements et la bonne description des gradients. Le maillage doit également être suffisamment fin pour pouvoir reproduire de manière précise les cartographies de concentration en eau. Les maillages M1, M2, M3 et M4 sont obtenus en découpant chacune des arêtes du modèle en portion de taille égale ce qui permet d'obtenir un maillage régulier (Figure 17). Pour les maillages M5 et M7, l'option « biased » disponible sous Abaqus est employée pour créer un maillage se raffinant essentiellement vers les extrémités de recouvrement (Figure 17) où de forts gradients de contraintes sont attendus. En utilisant cette technique, on diminue le nombre total d'éléments, tout en affinant la description des contraintes dans les zones intéressantes grâce à des éléments de plus petite taille. Le défaut de

ces maillages est le rapport de taille important de certains éléments en extrémité de recouvrement qui est susceptible de générer des erreurs numériques.

Maillage	M1	M2	M3	M4	M5	M7	M8 (plaque)
Nombre d'éléments dans la couche d'adhésif	200	400	1200	9600	4800	4800	38400
Nombre total d'éléments dans le modèle	660	1340	4040	31700	15860	15860	70400
Nombre d'éléments dans l'épaisseur de la couche de colle	4	4	6	6	6	6	6
Nombre d'éléments dans l'épaisseur des substrats	2	2	4	4	3	3 (5 couches pour modèle plaque)	9 couches pour modèle plaque
Taille du plus petit élément dans la couche de colle (en mm)	/	/	/	0,3x0,31x0,033	0,075x0,095x0,033	0,033x0,095x0,033	0,086x0,092x0,033

Tableau 3 – Caractéristiques des maillages testés pour le modèle EF de l'assemblage collé

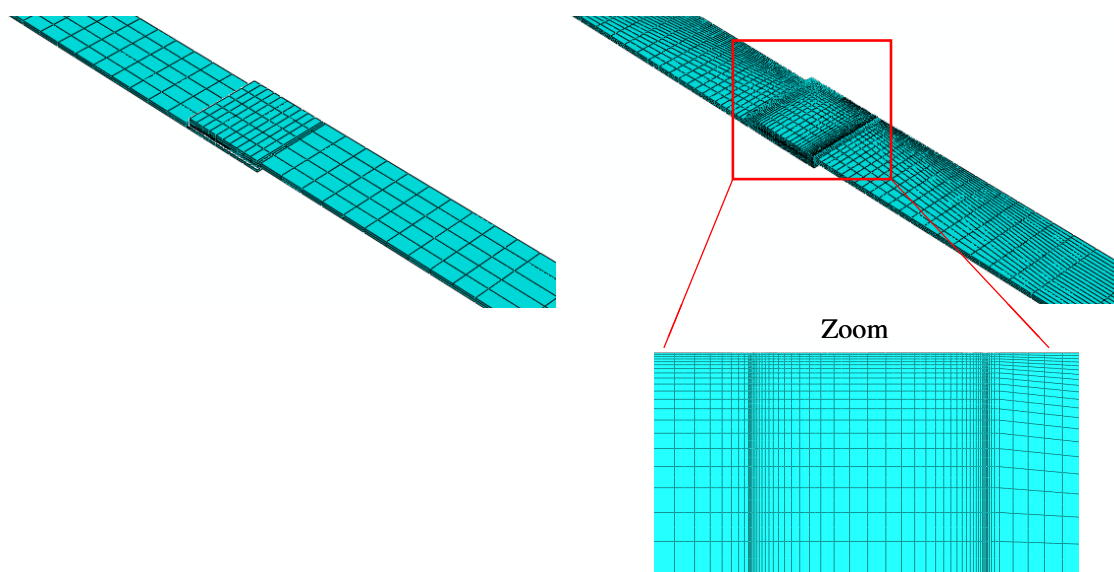


Figure 17 – Exemples de maillage étudiés (représentation sur géométrie complète). A gauche M1 est assez grossier, à droite M7 possède un maillage raffiné aux bords.

On peut observer sur la Figure 18, les résultats de l'étude du maillage pour des éléments de type C3D20 (dénomination Abaqus pour les éléments « brique » à 20 nœuds et 27 points d'intégration) et des matériaux purement élastiques dont les grandeurs sont issues de la littérature. Un maillage M8 extrêmement fin est également proposé pour ce modèle. Il sera rediscuté plus loin dans ce chapitre.

Le maillage M7 sera conservé pour la suite de l'étude puisqu'il permet de décrire les changements d'état de contraintes aux extrémités de recouvrement que ne captent pas les maillages plus grossiers (Figure 18) tout en conservant un nombre raisonnable d'éléments et des temps de calculs acceptables. Ce maillage permet également de trouver une contrainte de cisaillement proche de 0 MPa sans appliquer de conditions de bords particulières.

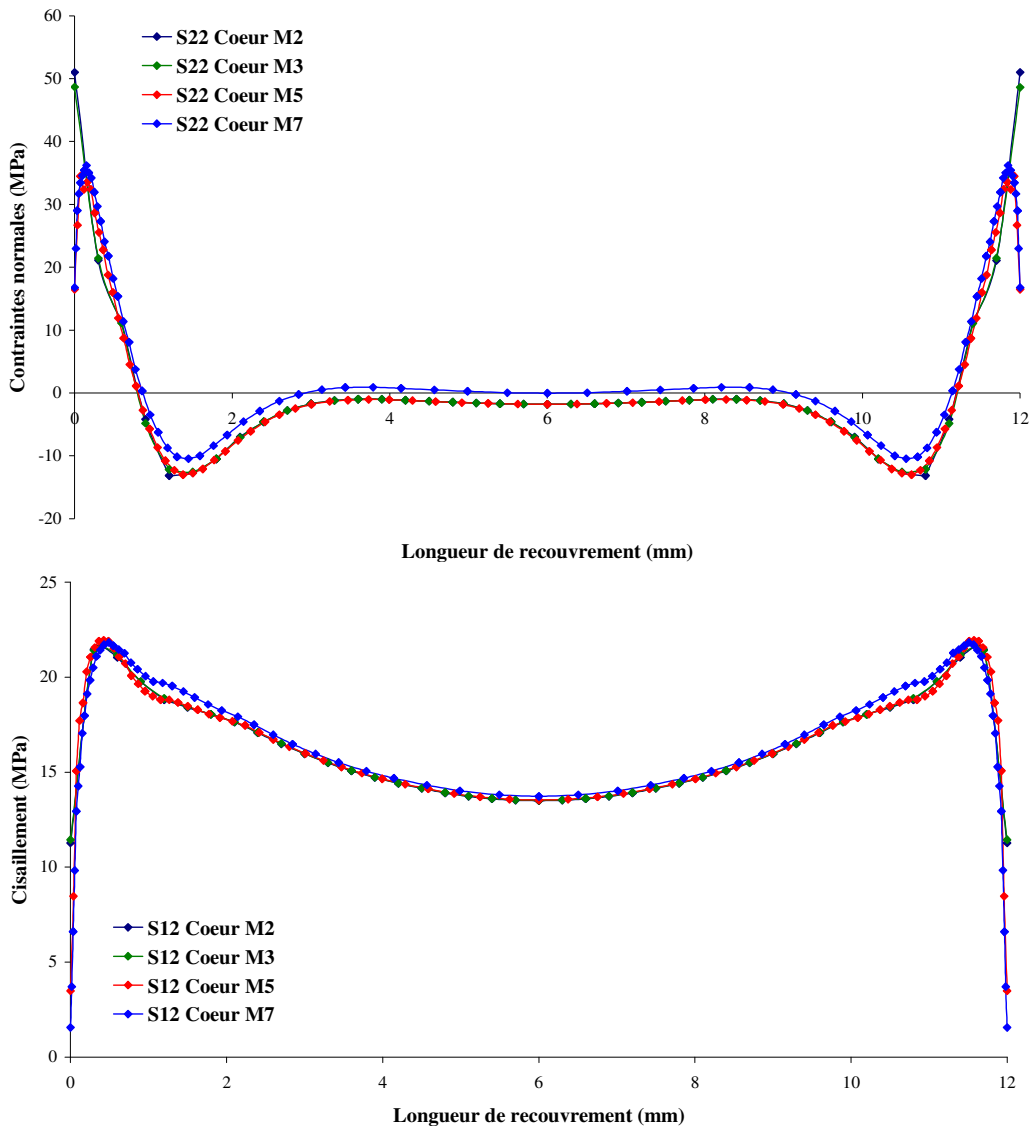


Figure 18 – Visualisation de l'état de contraintes dans l'assemblage collé le long du recouvrement et à mi largeur et mi épaisseur de la couche d'adhésif pour plusieurs maillages.

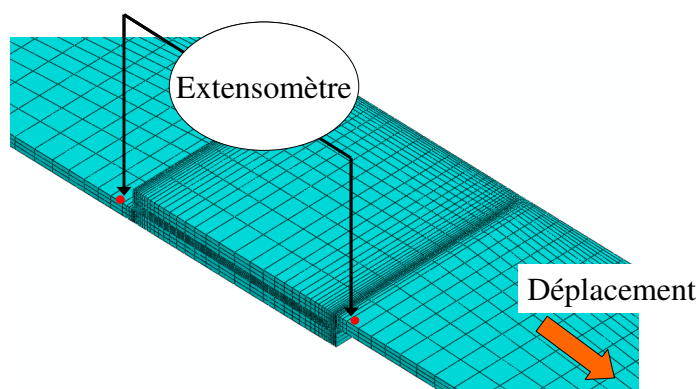
### 2.2.3. Sensibilité des paramètres du modèle

Dans cette partie, comme il existe une variabilité de la géométrie des assemblages étudiés, on cherche à estimer l'impact sur la réponse numérique, de cette méconnaissance. On réalise une étude paramétrique de la sensibilité du modèle face aux changements des



grandeurs géométriques et mécaniques. A chaque fois qu'on souhaite confronter un résultat expérimental à une simulation, il sera nécessaire de modifier la géométrie « par défaut » du modèle afin que ses dimensions soient exactement les mêmes que celle de l'éprouvette d'essais. Il est important de noter que cette étude a été réalisée sur un modèle éléments finis non optimisé (lois de comportement incomplètes et modèle 3D). L'écart à l'expérience est important, aussi on se focalisera sur l'évolution du résultat suite à un changement de la valeur d'un paramètre.

Deux types de réponse sont observées afin d'évaluer la sensibilité. Comme on s'intéresse à l'essai de traction/cisaillement, on tracera en premier lieu, la courbe de la force totale fonction du déplacement imposé. Cette dernière est obtenue en sommant la réaction à chaque noeud où est appliqué la condition limite mécanique de serrage (voir Figure 16). On verra que cette courbe est peu influencée par les variations de propriétés mécaniques de l'adhésif. Expérimentalement, un extensomètre est placé au niveau du recouvrement afin de pouvoir capter sa déformation et donc la part de l'adhésif dans le comportement de l'assemblage, de manière plus fine. Numériquement, on se propose de tracer une courbe de ce type en relevant le déplacement de deux points situés sur les substrats de part et d'autre du recouvrement à mi-largeur. L'extensomètre possédant une ouverture initiale de 15mm, on choisit deux nœuds séparés de cette même distance (Figure 19).



**Figure 19 – Principe employé pour tracer la courbe de déformation autour du recouvrement**

Le module d'Young de la colle est un paramètre primordial dans un assemblage, s'il est trop faible (mastic), les substrats seront peu sollicités et l'adhésif supportera la majorité de l'effort et cassera en premier pour de faibles charges, au contraire s'il est trop grand (époxy pure), l'adhésif n'absorbe aucun effort et reporte tout sur le substrat qui est alors susceptible de rompre, ce qui n'est pas recherché. Il faut donc trouver le bon compromis, les résines époxy chargées d'élastomères sont à la fois rigides et déformables et donc très intéressantes pour les assemblages collés. On teste 3 niveaux de rigidité (900, 1800 et 3600 MPa) sans

modifier les autres paramètres matériaux ou la géométrie. On peut observer l'influence du module d'Young de l'adhésif sur la Figure 20. La rigidité de la colle joue peu sur la réponse globale de l'assemblage, mais de manière plus significative pour la réponse locale au niveau du recouvrement.

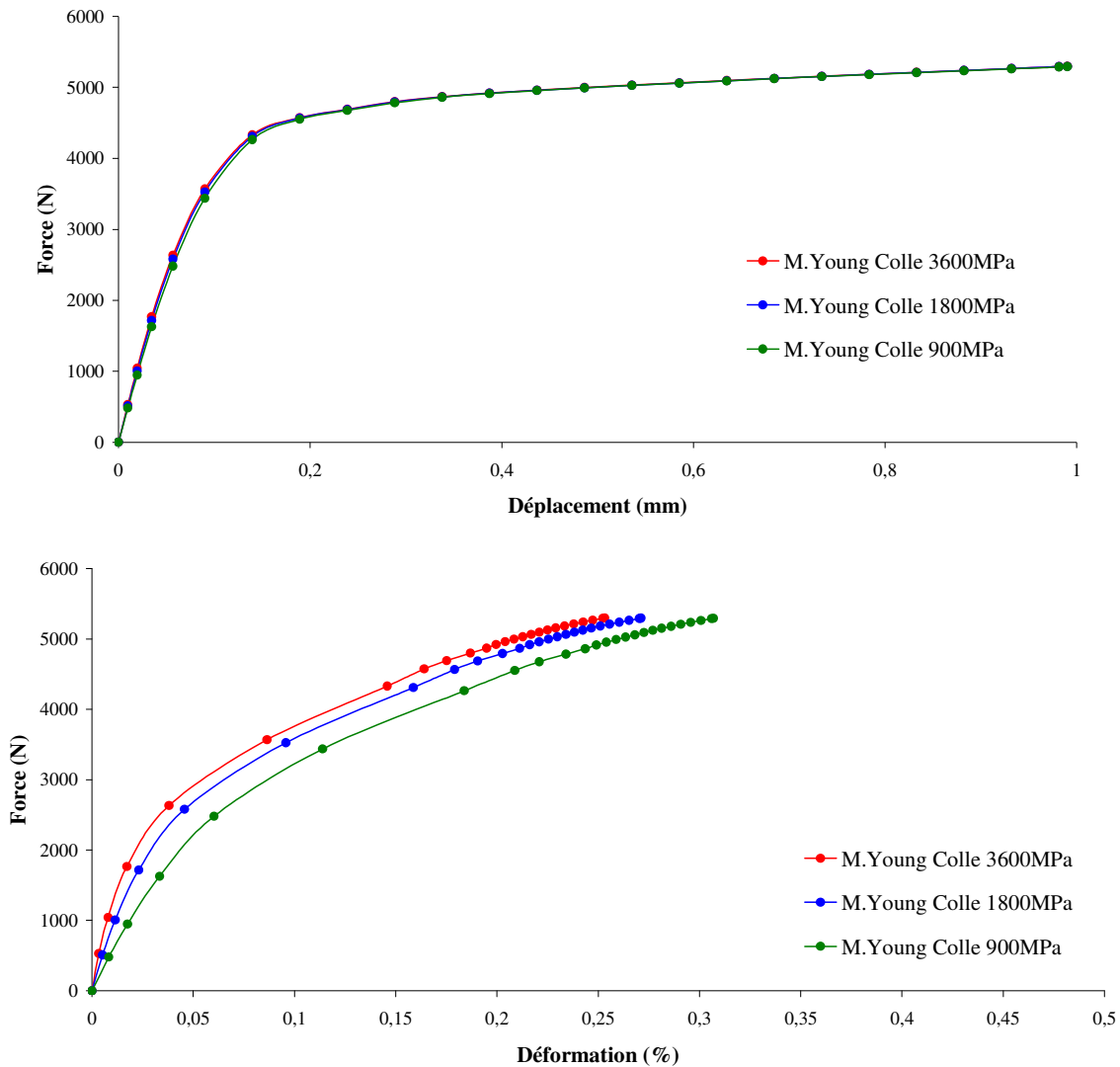
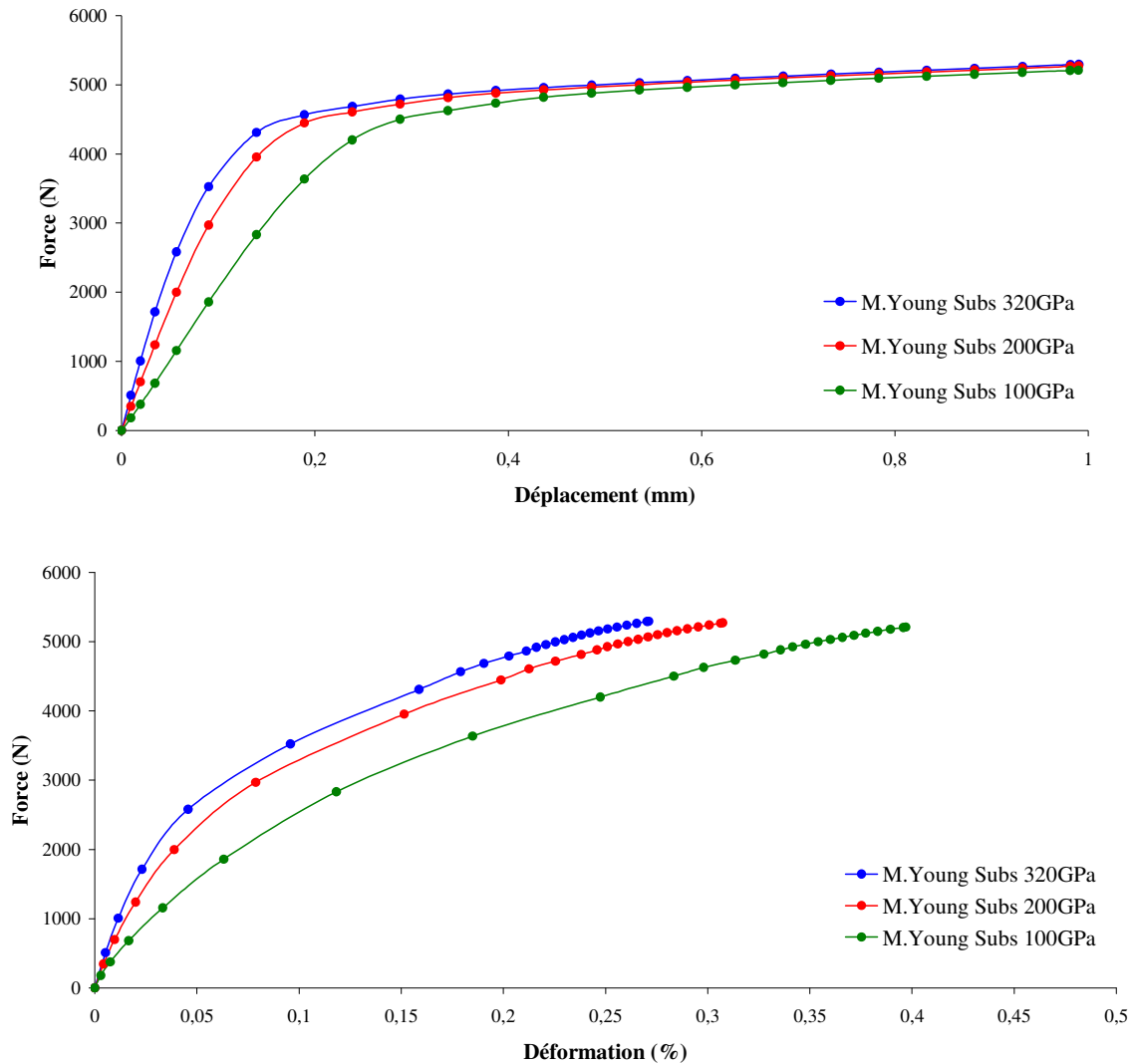


Figure 20 – Visualisation de l'impact du module d'Young de l'adhésif sur la réponse globale de l'assemblage et sur la réponse localisée autour du recouvrement

L'influence du module d'Young de l'acier sur la réponse globale est très significative, tout comme sur la réponse autour du recouvrement (Figure 21). On constate alors que la connaissance du comportement de l'acier est prépondérante sur la réponse globale de l'assemblage pour la géométrie étudiée et les matériaux donnés. En revanche la réponse locale, mesurée avec un extensomètre placé de part et d'autre du recouvrement, est fortement influencée par la nuance d'acier tout autant que par la colle.



**Figure 21 – Visualisation de l'impact du module d'Young des substrats en acier sur la réponse globale de l'assemblage et sur la réponse localisée autour du recouvrement**

La réponse numérique de l'assemblage collé à une variation d'épaisseur du joint d'adhésif est évaluée sur la Figure 22. Dans la littérature, il est précisé qu'augmenter l'épaisseur de colle permet de diminuer légèrement la rigidité globale de l'assemblage, puisqu'on autorise une plus grande déformation en cisaillement, ce qu'on retrouve numériquement. Cette augmentation d'épaisseur étant faible au regard de la géométrie de l'assemblage, l'excentricité supplémentaire reste négligeable. A l'échelle du recouvrement, l'influence de l'épaisseur de colle est plus significative, la rigidité initiale diminue beaucoup.

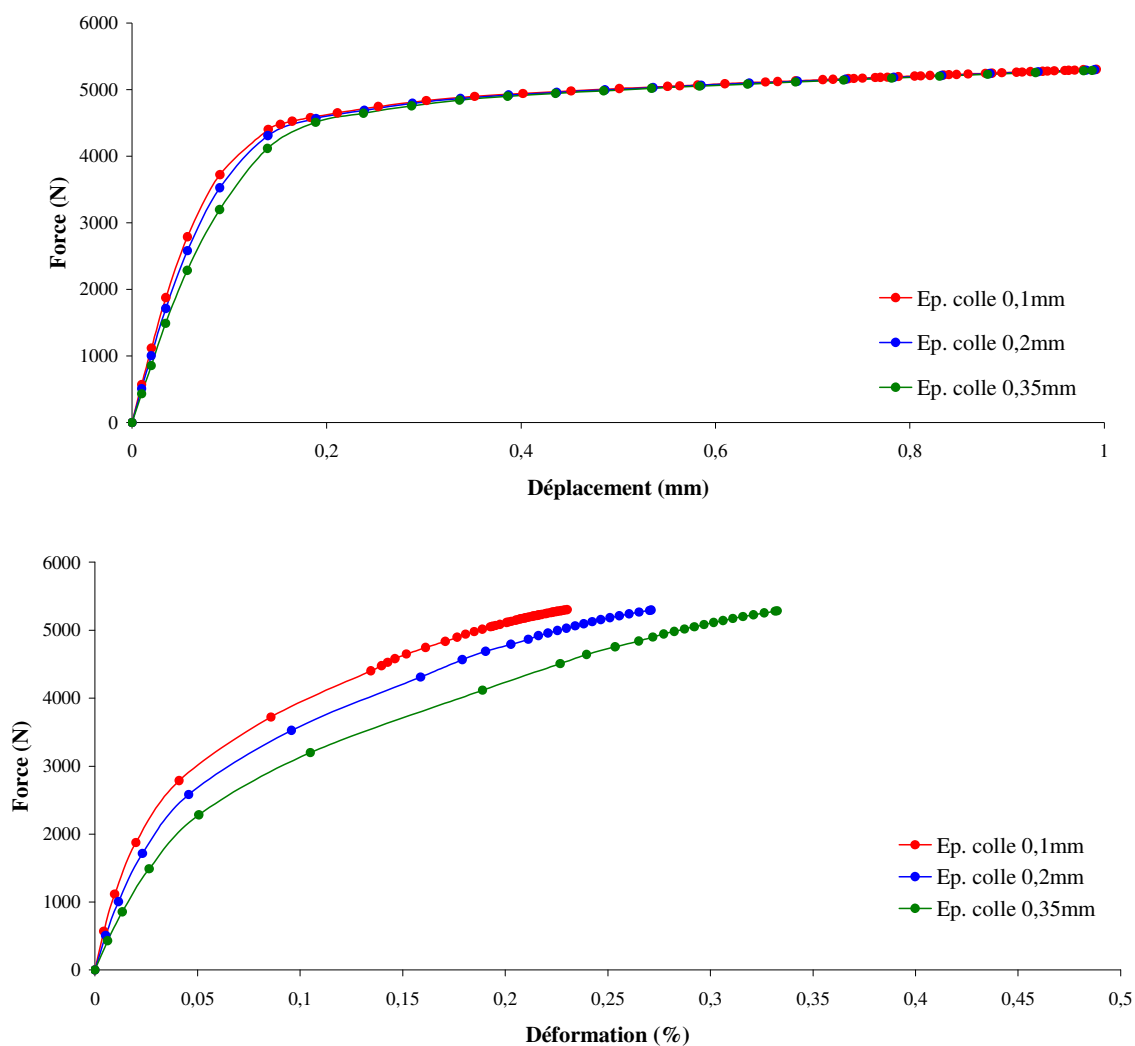


Figure 22 – Visualisation de l'impact du changement d'épaisseur du joint d'adhésif sur la réponse globale de l'assemblage et sur la réponse localisée autour du recouvrement

L'augmentation ou la diminution de l'épaisseur des substrats sur la réponse de l'assemblage est plus complexe à appréhender. D'une manière générale augmenter l'épaisseur du substrat permet d'augmenter la rigidité de l'ensemble et donc de diminuer l'effet de pelage. Mais inversement cela augmente aussi l'excentricité et le moment de rotation, donc augmente les contraintes d'arrachement. Il y a donc deux phénomènes contradictoires qui sont en compétition. Encore une fois, une étude poussée peut permettre de trouver le bon compromis. Dans le cas présent, l'augmentation de l'épaisseur des substrats accroît la rigidité globale de l'assemblage (graphe supérieur, Figure 23), mais provoque une déformation très importante de la couche d'adhésif (graphe inférieur, Figure 23) qui amènera probablement une rupture précoce.

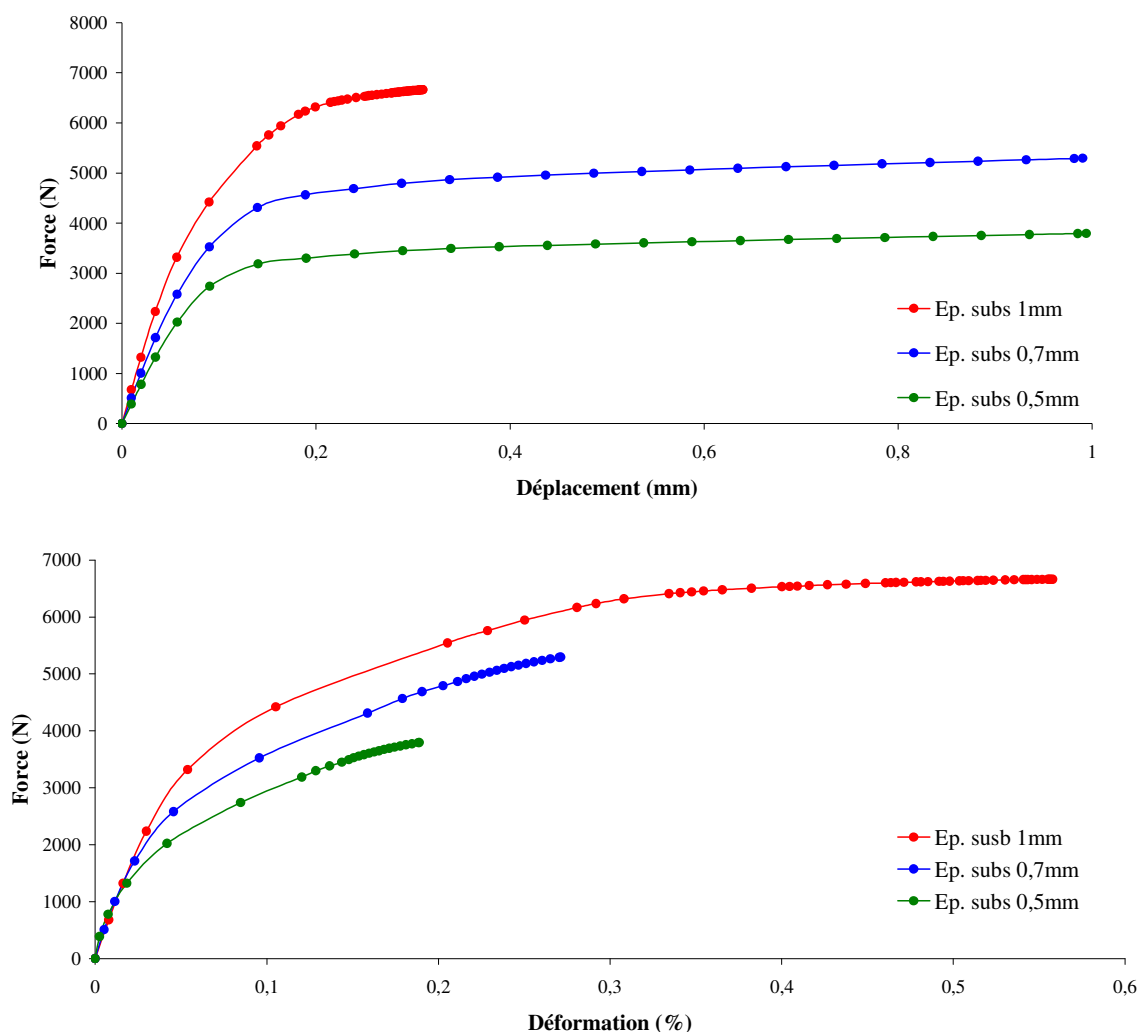


Figure 23 – Visualisation de l'impact du changement d'épaisseur des substrats en acier sur la réponse globale de l'assemblage et sur la réponse localisée autour du recouvrement

Une évaluation de la variation de longueur de recouvrement sur la rigidité de l'assemblage est proposée à la Figure 25. On constate alors que pour la configuration étudiée, le recouvrement de 8mm possède une rigidité globale inférieure aux deux autres recouvrements. En revanche, le comportement global semble similaire pour les assemblages avec 12 et 16mm de longueur recouvrement. Augmenter la longueur de recouvrement au-delà de ces valeurs ne donnerait probablement pas de meilleurs résultats. Pourtant en observant le comportement à proximité de l'adhésif, on note bien qu'un recouvrement plus faible implique une déformation de la couche de colle très importante. Pour la configuration étudiée, le comportement global de l'assemblage dépend principalement de celui de l'acier en traction et peu de l'adhésif.

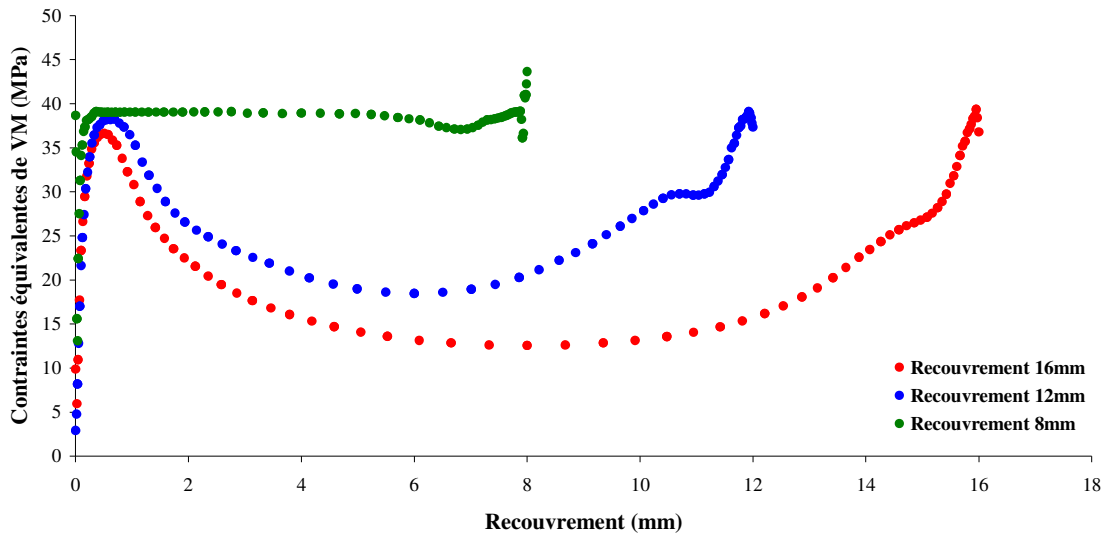


Figure 24 – Visualisation de l'état de contraintes de la couche d'adhésif pour 3 longueurs de recouvrement distinctes.

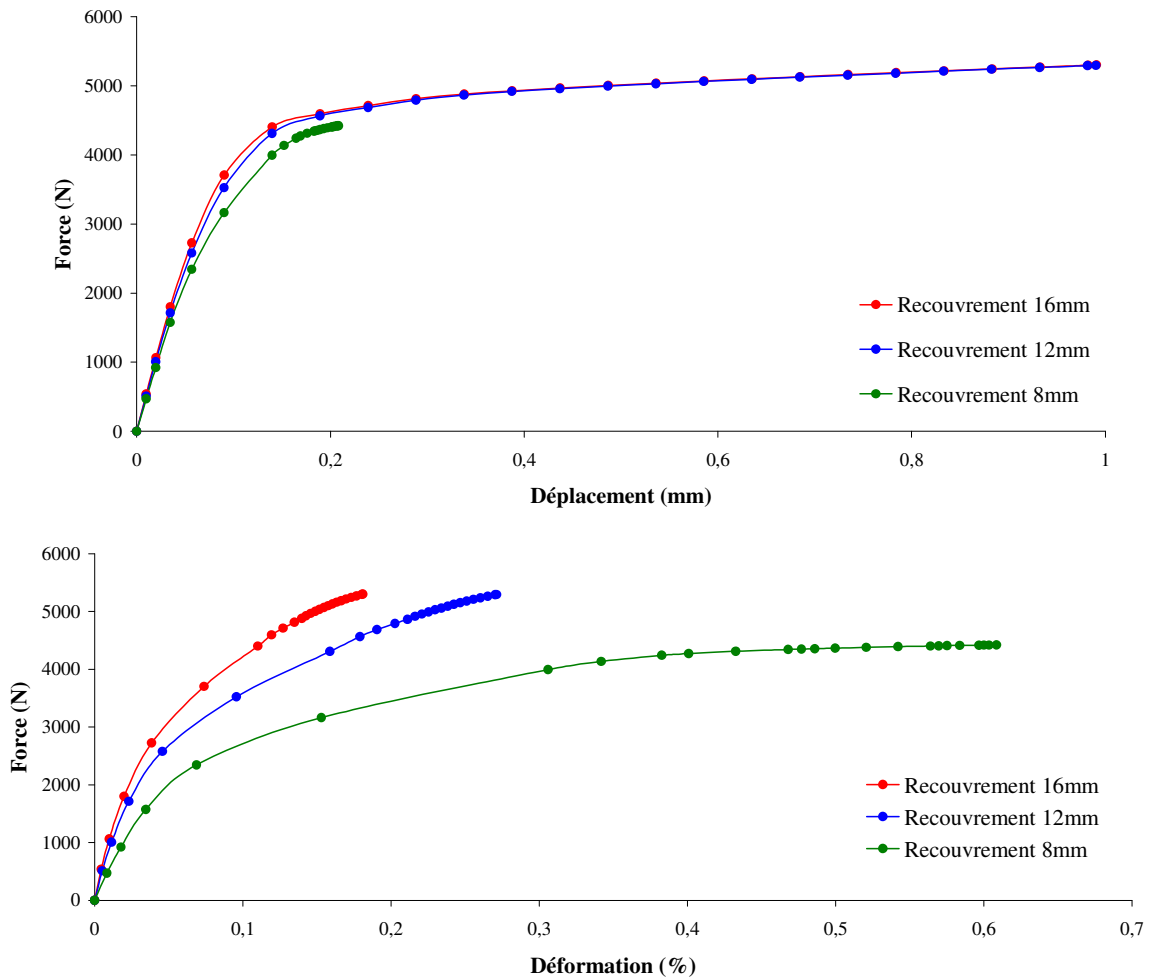


Figure 25 – Visualisation de l'impact du changement de longueur de recouvrement sur la réponse globale et locale de l'assemblage

L'observation de l'état de contrainte (Figure 24) confirme cette affirmation puisque, pour une charge équivalente de 4000N, le cœur de l'assemblage pour un recouvrement de 8 mm est uniformément chargé, alors que pour les autres longueurs de recouvrement le centre

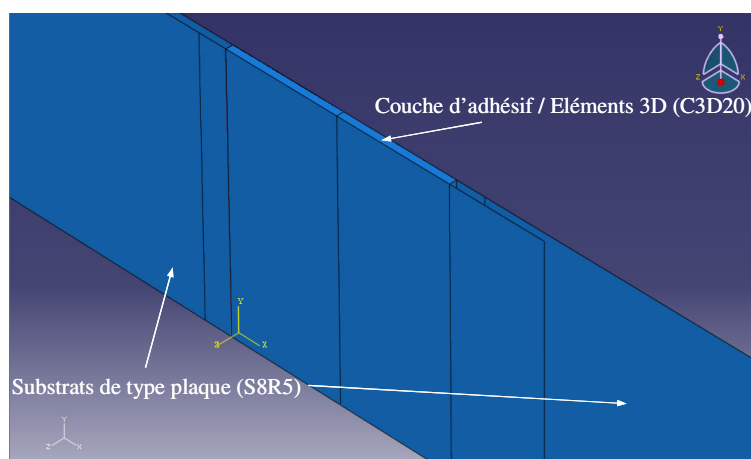
du joint est beaucoup moins sollicité que les extrémités. Néanmoins, l'état de contrainte n'ayant pas atteint 0 MPa à cœur et il est probable qu'en augmentant encore le recouvrement, la résistance globale sera accrue. Ces observations vont dans le sens de la littérature, où il est montré qu'un recouvrement trop faible est néfaste à la bonne tenue d'un assemblage, alors qu'un recouvrement trop important n'apporte aucun avantage par rapport à la longueur idéale.

On retiendra surtout de cette étude paramétrique, qu'un changement important du module d'Young de la colle n'est pas détectable sur la courbe de traction globale, ce qui a été observé expérimentalement (Figure 11). Or, comme on s'intéresse ici au vieillissement aqueux de l'assemblage, ce qui implique une diminution de la rigidité de l'adhésif, il faudra prendre soin d'étudier la réponse à l'échelle du recouvrement. La connaissance de la géométrie en terme d'épaisseur est du premier ordre. Ces données seront également utiles afin d'analyser de manière plus pertinente les résultats numériques des paragraphes suivants.

### **2.3. Mise en place du modèle numérique capable de reproduire l'expérience**

#### **2.3.1. Modèle 3D ou Modèle « Plaque »**

Jusqu'ici les résultats présentés sont issus de calculs sur le modèle 3D. Un modèle « plaque » a été développé dans lequel les substrats sont modélisés avec des éléments plaques (type S8R5 dans la nomenclature Abaqus), la couche d'adhésif étant toujours constituée d'éléments 3D type C3D20. Les plaques sont liées à la colle par l'option 'Tie' d'Abaqus ce qui assure le transfert de déplacement et de charge. Cette représentation « plaque » devrait permettre de mieux décrire la rotation de la partie recouvrement. Les lois de comportements, les conditions limites et les déplacements sont identiques à ceux appliqués au modèle 3D, tout comme la méthode dépouillement. Le maillage M7 est utilisé dans les 2 cas.



**Figure 26 – Modèle éléments finis avec substrats de type plaque.**

Ainsi pour une même géométrie et une même sollicitation, on constate que, pour une déformation importante, le modèle 3D connaît une perte de rigidité brutale. On relève à cet instant une striction qui s'est formée dans un des substrats provoquant une augmentation importante de la déformation et une chute de la force de traction comme on peut l'observer sur la Figure 27. On relève également sur le second graphe que le comportement autour du recouvrement est plus rigide pour le modèle 3D. Le modèle « plaque » n'est pas sujet à ce problème de striction ce qui lui permet de décrire l'essai de traction/cisaillement sur une plus grande plage de déplacement. On note cependant une rigidité supérieure à l'expérience lors du comportement non linéaire de l'assemblage. Toutefois ce résultat n'est pas si surprenant dans la mesure où, ne modélisant pas les phénomènes interfaciaux, on garde une certaine rigidité du point de vue numérique alors qu'expérimentalement cette rigidité stagne lors de la propagation de la fissure.

La 3<sup>ème</sup> courbe de la Figure 27 représentant la charge appliquée en fonction de la déformation de l'acier, est obtenue en mesurant le déplacement de deux points distants de 10mm situés sur le substrat en acier auquel on impose le déplacement ce qui correspond à la méthode expérimentale de mesure.



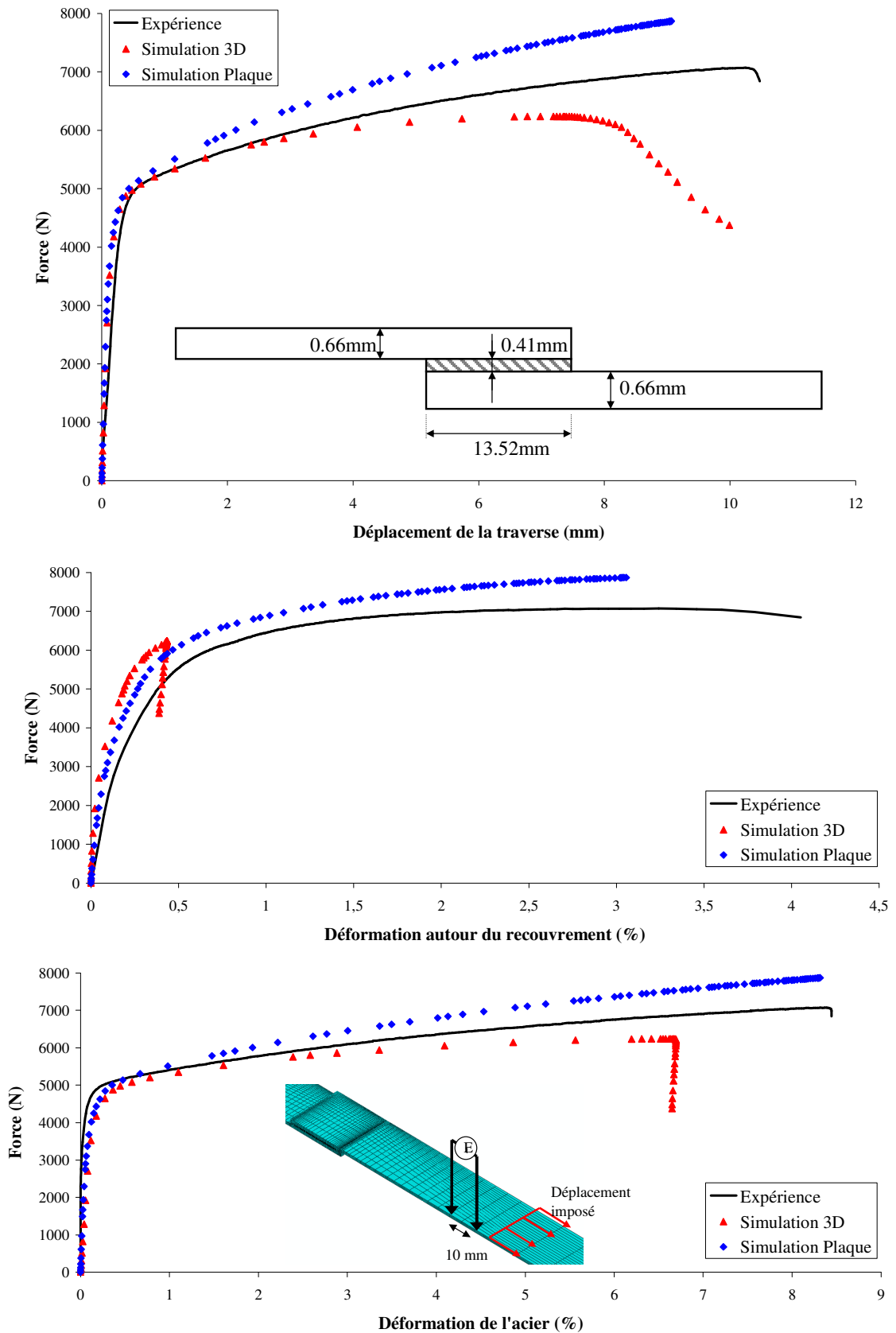
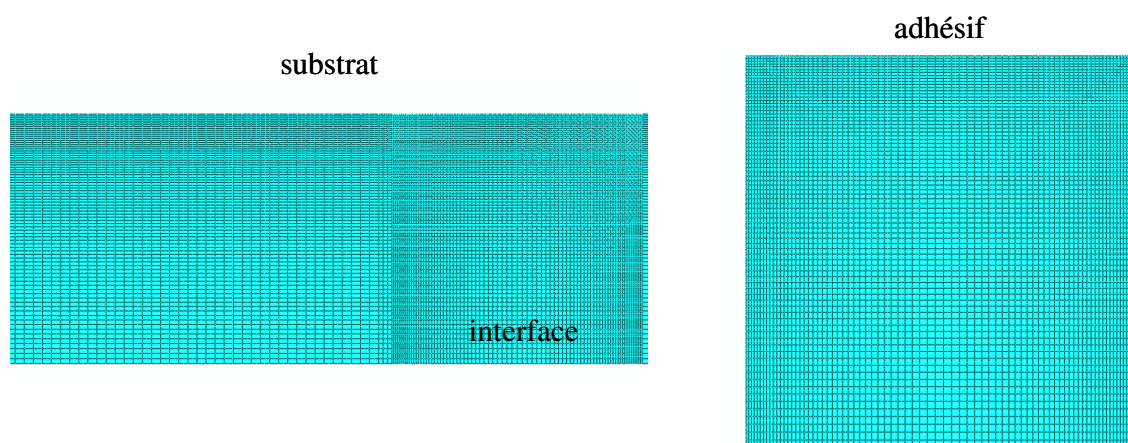


Figure 27 - Comparaison des résultats obtenus de la simulation de traction/cisaillement pour les modélisations 3D et "plaque" (1- courbe de déplacement global, 2- comportement à proximité du recouvrement, 3- comportement de l'acier)

### 2.3.2. Validation du maillage sur le modèle « plaque »

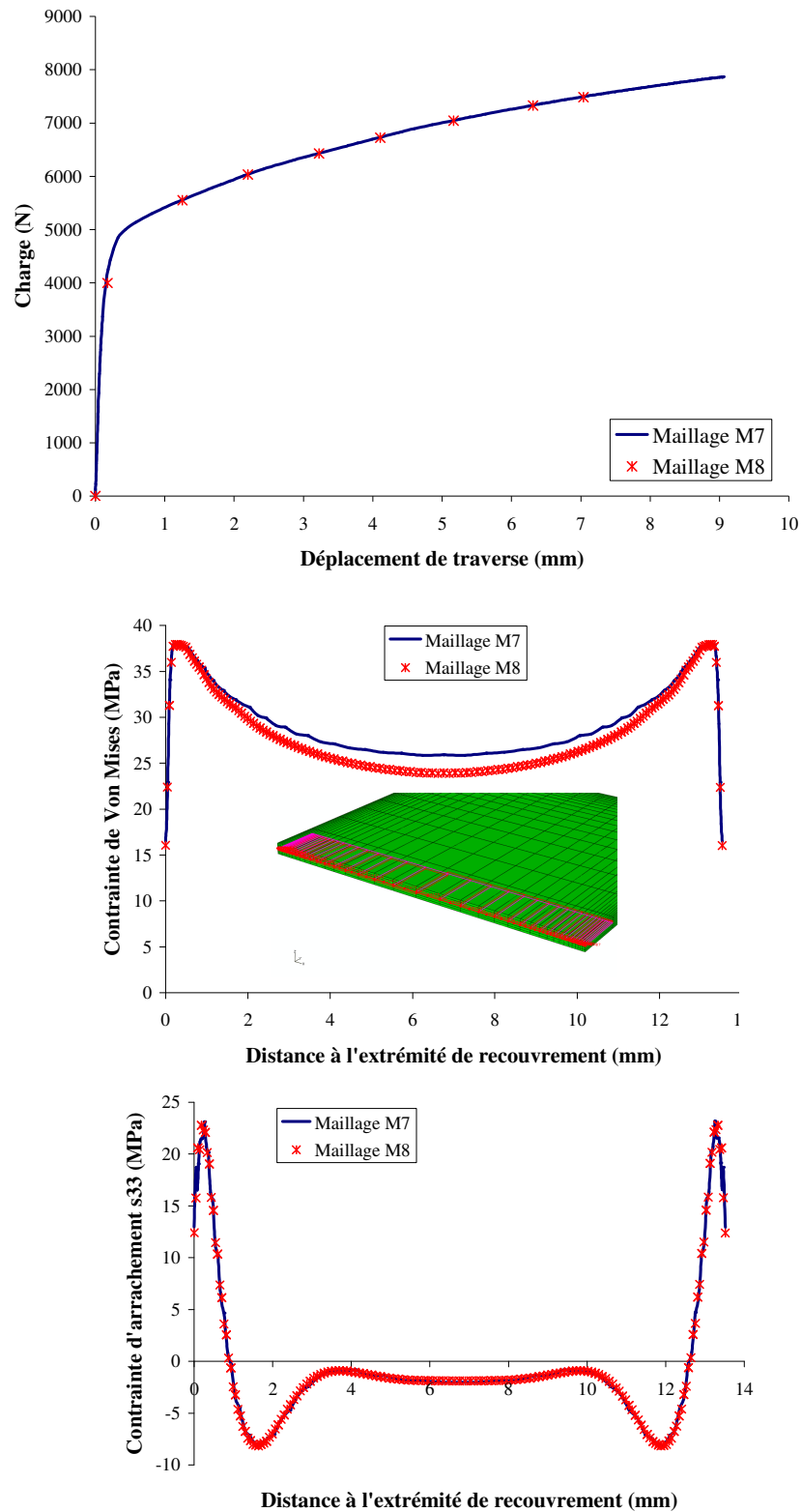
Plusieurs maillages de finesse variable ont été étudiés précédemment sur le modèle 3D. On cherche ici à valider le maillage M7 pour un modèle de type plaque. En effet, on aura noté que le maillage M7 est discutable, notamment au niveau du rapport de forme (rapport entre le plus grand côté de l'élément et le plus petit) qui peut atteindre une valeur de 30 pour certains éléments au niveau du recouvrement. On développe pour cela un maillage beaucoup plus fin (M8 voir Tableau 3) offrant des rapports de forme beaucoup plus acceptables (5 maximum). On confronte ensuite les résultats fournis par M7 et M8 (Figure 28).



**Figure 28 - Précision à propos du maillage M8**

L'essai de traction/cisaillement est simulé pour ces deux modèles dans les conditions décrites précédemment. On confronte alors la réponse de ces deux maillages à la sollicitation imposée. On constate sur la Figure 29 que la courbe de traction obtenue est très similaire pour ces deux maillages.

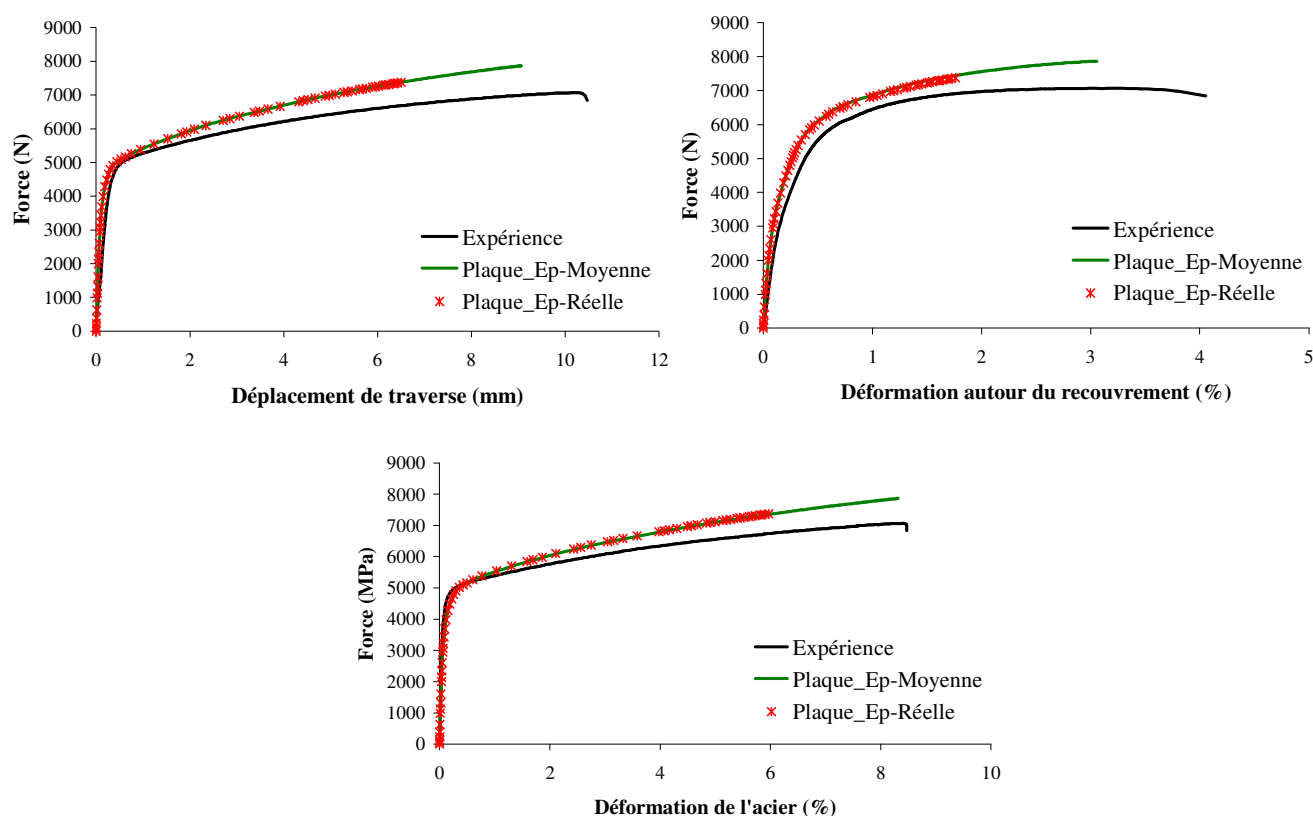
La description de l'état de contrainte par le maillage 7 est également satisfaisante aux extrémités de recouvrement par rapport au maillage 8. Les contraintes de Von Mises obtenues grâce au maillage 8 sont un peu plus faibles que pour le maillage 7. Cependant comme on s'intéresse peu à cette zone dans l'assemblage, on décide de conserver le maillage M7 pour un modèle de type « plaque ».



**Figure 29 - Confrontation du résultat d'une simulation d'essai de T/C sur un même modèle d'assemblage collé avec deux maillages différents (courbe de traction Force/déplacement, état de contraintes de Von Mises et d'arrachement au cœur de la couche d'adhésif à mi-largeur)**

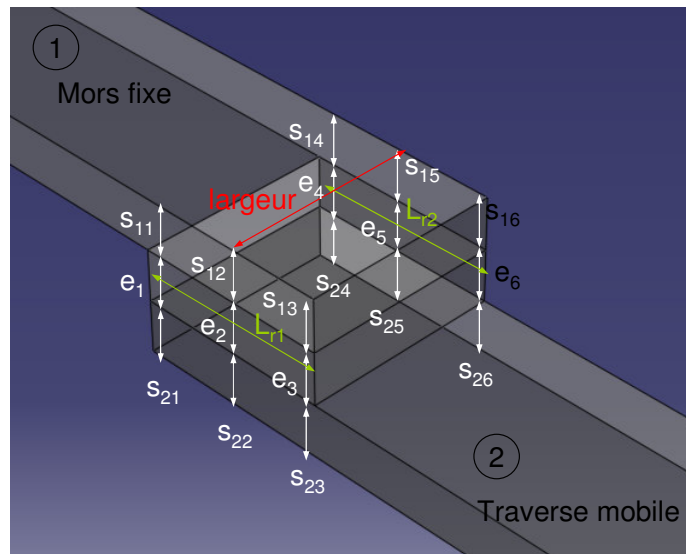
### 2.3.3. Représentation exacte de la géométrie

On a vu dans l'étude paramétrique l'impact des variations d'épaisseur moyenne sur le comportement de l'assemblage. On souhaite maintenant voir si des variations localisées de dimensions peuvent jouer sur le résultat obtenu par simulation. On modifie le modèle « plaque » en faisant intervenir de manière précise les variations d'épaisseur, de recouvrement ou de largeur telles qu'elles ont été relevées sur les éprouvettes d'essai (voir VI.1.2.2 et Figure 31). On confronte les résultats de cette simulation à ceux obtenus sur le modèle avec les épaisseurs moyennes (Figure 30).



**Figure 30 - Confrontation des résultats d'essais de T/C sur deux modèles « plaques » avec pour l'un des épaisseurs moyennes et pour l'autre des épaisseurs locales variables (courbe de traction Force/déplacement, courbe force/déformation recouvrement, courbe force/déformation acier).**

On constate que les variations d'épaisseurs imposées au modèle « plaque » n'ont que peu d'impact sur le comportement en traction/cisaillement de l'assemblage collé pour les conditions d'essais supposées. L'essai tenant compte des fines variations d'épaisseur est cependant beaucoup plus lourd à traiter, que ce soit du point de vue de la mise en place de la géométrie du modèle ou du point de vue du temps de calcul qui augmente sensiblement. Pour cette raison, le calcul 'épaisseur variable' n'a pas été mené à son terme ce qui explique le manque de points sur la Figure 30. Pour la suite de l'étude, les épaisseurs affectées aux modèles seront donc prises comme la valeur moyenne des mesures expérimentales.



Epaisseur	Dimensions (mm)
Lr1	13.62
Lr2	13.42
S11	0.68
S12	0.688
S13	0.682
S14	0.625
S15	0.643
S16	0.645
S21	0.663
S22	0.701
S23	0.712
S24	0.624
S25	0.641
S26	0.625
E1	0.425
E2	0.44
E3	0.429
E4	0.39
E5	0.404
E6	0.388
largeur	25

Figure 31 - Détail des dimensions affectées au modèle "Epaisseurs locales variables"

#### 2.3.4. Bilan

Dans les précédents paragraphes de nombreuses simulations ont été entreprises afin de déterminer la meilleure configuration permettant de décrire finement le comportement de l'assemblage collé lors d'un essai de traction/cisaillement. Le choix d'un modèle spécifique tient compte de trois critères, la bonne description de l'état de contrainte et du comportement global, la facilité à modifier les paramètres géométriques d'une simulation à l'autre et enfin le temps de calcul. Ce modèle sera la base d'autres simulations plus complexes intégrant le vieillissement et de nombreux gradients de propriétés, pour lesquels les temps de calcul seront allongés.

Le modèle répondant le mieux à ces critères est le suivant :

- Demi assemblage collé représenté avec condition de symétrie (Figure 15).
- Propriétés matériaux issues des essais expérimentaux (Annexe 1)
- Substrats constitués d'éléments plaques S8R5 dont l'épaisseur est déterminée à partir de la *moyenne* des relevés expérimentaux. Cette valeur change d'une simulation à l'autre pour s'adapter aux mesures expérimentales.
- Adhésif constitué d'éléments 3D C3D20 et relié aux substrats par l'option « Tie ». L'épaisseur du joint est déterminée à partir de la *moyenne* des relevés expérimentaux. Cette valeur change d'une simulation à l'autre.
- Maillage M7.
- Chargement défini en Figure 16.

## 2.4. Construction du modèle pour l'étude du vieillissement

Pour déterminer le comportement mécanique d'un assemblage après vieillissement, il est nécessaire de connaître précisément son état de contraintes et ses gradients de propriétés avant l'application des efforts et de le reproduire dans le modèle. En effet, lorsque l'eau diffuse dans la couche de colle, elle génère un gonflement structural et des contraintes non négligeables, mais modifie aussi ses propriétés. Il est capital de décrire de manière précise ces deux aspects avant d'appliquer un quelconque déplacement à un des deux substrats.

Expérimentalement, les essais de T/C ont été réalisés sur des éprouvettes vieilles dans l'eau à 70°C. Ainsi pour la fin de cet exposé, seule la loi de diffusion de l'eau à 70°C est utilisée.

### 2.4.1. Cartographie de la fraction massique d'eau

Dans un premier temps, on cherche à connaître la cartographie de la concentration en eau dans la couche de colle pour différents temps de vieillissement. Pour cela, on construit un modèle EF analogue à celui utilisé pour la détermination de la loi de diffusion sur éprouvette massive. Il s'agit d'un modèle 2D représentant un quart de la couche de colle avec les conditions de symétries adéquates (Figure 32). L'eau diffuse perpendiculairement aux surfaces latérales uniquement selon la loi de diffusion déterminée dans le chapitre V. On présente ainsi les cartographies de fraction massique en eau dans la Figure 32 correspondant à une diffusion d'eau à 70°C de 1, 5 et 14 jours.

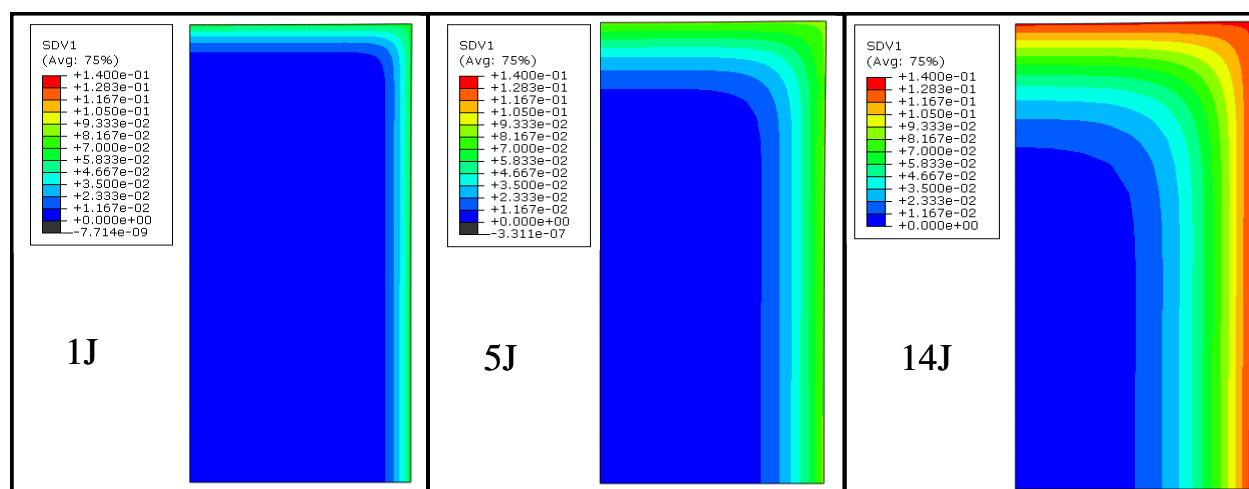


Figure 32 - Cartographie de la fraction massique en eau dans le joint d'adhésif d'un assemblage collé

Comme dans le chapitre V, on se propose de déterminer une fonction mathématique qui puisse décrire la répartition locale de la concentration en eau dans la couche de colle de l'assemblage afin de pouvoir générer la cartographie dans un modèle tridimensionnel. La fonction proposée dans le paragraphe V.3.1 (équation V.19) convient parfaitement à ce modèle en adaptant les valeurs des paramètres :

<b>Fonction : <math>a[1 - (\tanh(b(x - c))\tanh(b(y - d)))]</math>, <math>\forall z</math></b>				
Durée de l'immersion	a	b	c	d
1 jour	$6.27 \times 10^{-2}$	1480	$6.45 \times 10^{-2}$	$12.5 \times 10^{-2}$
5 jours	$8.43 \times 10^{-2}$	704	$6.57 \times 10^{-2}$	$12.6 \times 10^{-2}$
14 jours	$13.1 \times 10^{-2}$	449	$6.97 \times 10^{-2}$	$12.8 \times 10^{-2}$

Tableau 4 - Valeur des paramètres nécessaire à la détermination de la cartographie de la fraction massique en eau pour un modèle tridimensionnel

On en déduit alors la répartition de la variable  $|T - T_g|$  pour la couche d'adhésif. La Figure 33 montre la répartition de  $|T - T_g|$  dans un quart de joint d'adhésif pour un vieillissement de 5 jours à 70°C dans l'eau.

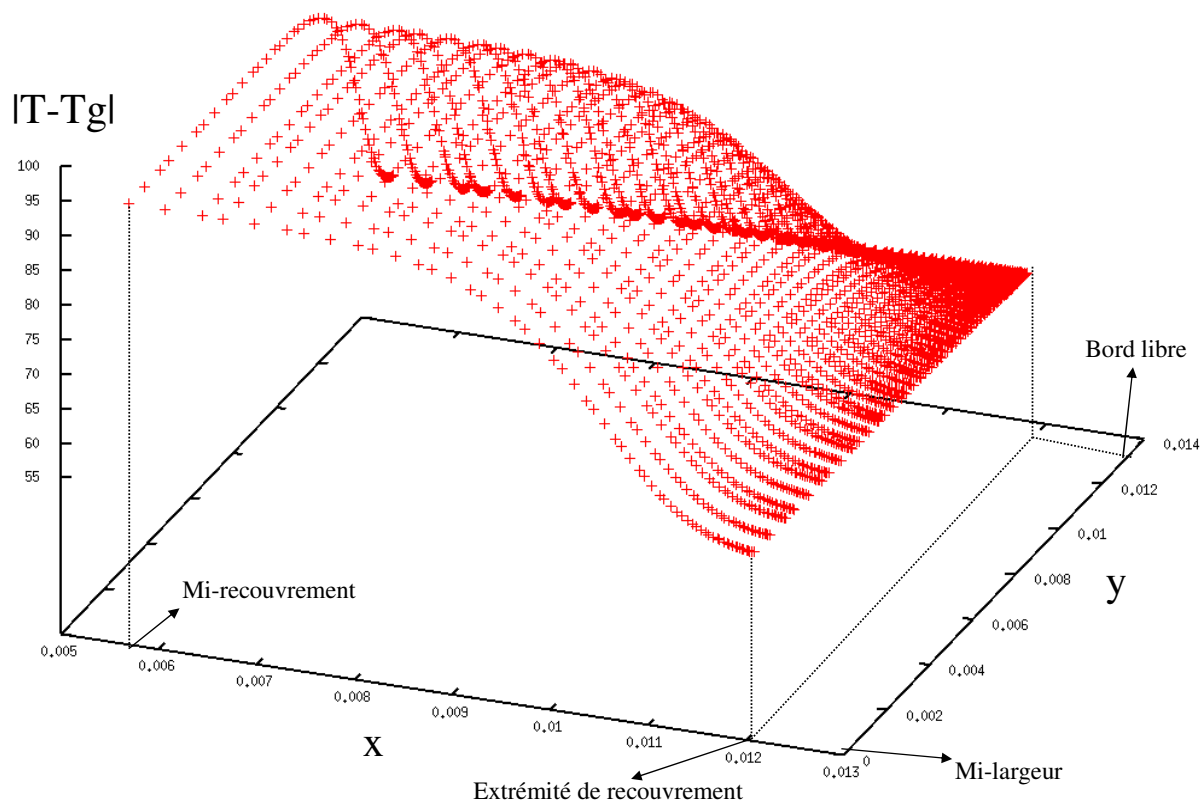


Figure 33 - Répartition du paramètre  $|T-T_g|$  dans le joint d'adhésif pour une durée de vieillissement de 5 jours dans l'eau à  $70^\circ\text{C}$

#### 2.4.2. Intégration du phénomène de gonflement hydrique

Le modèle éléments finis construit pour déterminer le comportement de l'assemblage avant vieillissement est repris, en modifiant la géométrie. On ajoute un champ de température grâce au sous programme UTEMP. Ce champ contient en réalité l'évolution spatiale du paramètre  $|T-T_g|$  en fonction du temps de vieillissement à  $70^\circ\text{C}$  qu'on souhaite étudier. On calcule cette répartition grâce à la fonction déterminée dans le paragraphe précédent et grâce à la loi reliant  $|T-T_g|$  et la fraction massique en eau (voir V.2.2) On modifie les propriétés matériaux de l'adhésif en introduisant la dépendance à  $|T-T_g|$  qui est présentée dans le paragraphe V.2.3 (voir également Annexe 1), ce qui permet de décrire les gradients de propriétés qui apparaissent lors de la diffusion de l'eau.

Expérimentalement, une fois le vieillissement terminé et avant de réaliser l'essai de T/C, on laisse l'assemblage quelques minutes à température ambiante afin d'avoir une température homogène d'environ  $20^\circ\text{C}$  pour chaque éprouvette. Dans le chapitre IV, paragraphe 3.1, il a été mis en évidence que le gonflement était indépendant de la température. Par conséquent, dans le cas présent, on considère que l'état de contrainte généré lors du vieillissement est identique à celui existant juste avant l'essai de T/C.



Un coefficient de dilatation hydrique de 1,22 reliant la fraction massique d'eau et l'augmentation de volume a été identifié lors de l'étude expérimentale. On intègre cette loi de gonflement au modèle au travers d'un programme UEXPAN qui permet de relier  $|T-T_g|$  (donc la fraction massique en eau) à la déformation d'un petit élément.

En petite déformation, on pose :

$$\frac{\Delta V}{V_0} \approx 3\varepsilon_L \quad (\text{VI.2})$$

où  $\varepsilon_L$  est la dilatation uniaxiale. La fraction massique d'eau  $Y_e$  peut être écrite :

$$Y_e = \frac{m_e}{m} = \frac{m - m_0}{m} \approx \frac{m - m_0}{m_0} = \frac{\Delta m}{m_0}$$

Or comme expérimentalement, on a montré que :  $\frac{\Delta V}{V_0} = 1.22Y_e$

$$\text{On a } \varepsilon_L = \frac{1.22}{3}Y_e \quad (\text{VI.3})$$

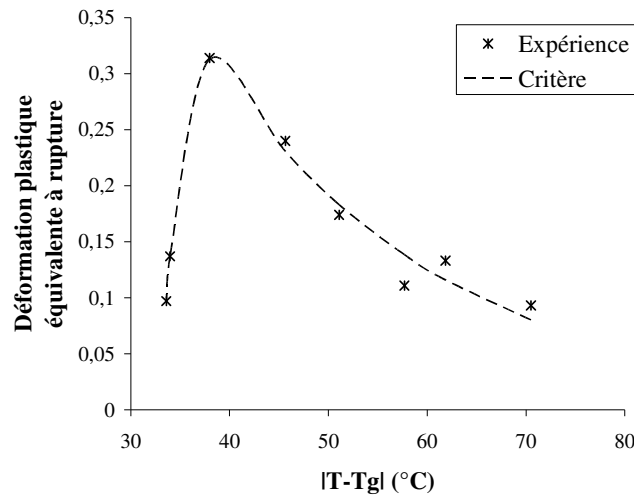
Enfin, grâce à la loi expérimentale reliant l'évolution de  $|T-T_g|$  à  $Y_e$  (voir paragraphe V.2.2), on en déduit l'expression du gonflement hydrique fonction de  $|T-T_g|$  :

$$\varepsilon_L = 0.00757 \left[ \ln \left( \frac{40.462}{|T - T_g| - 33.5825} \right) - 0.09141 \right] \quad (\text{VI.4})$$

Du point de vue du modèle, on crée une étape de calcul dédiée à l'établissement de l'état de contraintes générées par le gonflement. Durant cette étape, on fait évoluer le champ  $|T-T_g|$  d'une valeur initiale de 70,5 (valeur de  $|T-T_g|$  en l'absence d'eau, T valant 25°C) vers le champ que l'on souhaite appliqué. Ceci a pour but d'éviter une affectation brutale du champ qui pourrait générer des erreurs numériques. A la fin de cette étape, on obtient l'état de contrainte dans l'assemblage avant l'essai de traction.

### 2.4.3. Critère de rupture

On choisit de définir un critère de rupture en déformation plastique équivalente (PEEQ). Avant vieillissement, il est aisé de repérer les zones d'amorces de rupture en comparant la valeur de PEEQ calculée et la limite expérimentale. On montre, dans le chapitre IV, paragraphe 4.6, que l'évolution de la déformation plastique à rupture dépend fortement de l'écart  $|T-T_g|$ . On considère alors que la rupture dans l'adhésif a lieu en un point donné lorsque la déformation plastique équivalente dépasse l'enveloppe définie dans la Figure 34.



**Figure 34 – Enveloppe du critère de rupture en déformation plastique équivalente fonction de l'écart  $|T-T_g|$  (donc de la quantité locale d'eau)**

On choisit une fonction qui décrit de manière satisfaisante l'évolution de la déformation plastique à rupture en fonction de l'écart  $|T-T_g|$  (Figure 35). A l'aide d'Abaqus CAE, on calcule le champ de déformation plastique équivalent limite ( $PEEQ_{lim}$ ) fonction de la cartographie de  $|T-T_g|$  correspondant au temps de vieillissement étudié. Puis, pour un instant donné, on confronte ce champ limite au champ calculé ( $PEEQ$ ) en prenant leur rapport :

A un instant donné, lors de la simulation :

Si  $\frac{PEEQ}{PEEQ_{lim}} < 1$  : pas de rupture

Si  $\frac{PEEQ}{PEEQ_{lim}} > 1$  : critère validé, rupture locale

Avec

$$PEEQ_{lim} = [1.203 \exp(-0.0424|T - T_g| + 0.2675)] * [0.433 + 0.584 \tanh(0.5265|T - T_g| - 18.002)]$$

pour  $33 \leq |T - T_g| \leq 71$

**Figure 35 - Critère de rupture de l'adhésif dans l'assemblage collé**

#### 2.4.4. Bilan

La procédure nécessaire à la détermination numérique du comportement d'un assemblage collé vieilli est la suivante :

- Déterminer la répartition spatiale de la fraction massique en eau pour le vieillissement étudié à l'aide d'un modèle simplifié 2D.
- Déterminer les paramètres de la fonction mathématique en vue de la reconstitution de la cartographie dans un modèle 3D.
- Reprendre le modèle « plaque », modifier la géométrie conformément aux mesures expérimentales (moyennes) et intégrer le gonflement hydrique.
- Générer la répartition  $|T-T_g|$  dans le modèle « plaque » et simuler le phénomène de gonflement et l'essai de traction/cisaillement.
- Confronter les résultats obtenus au critère de rupture.

### ***3. Etude numérique du comportement de l'assemblage collé et confrontation à l'expérience***

On a défini dans le paragraphe précédent, le modèle éléments finis et les méthodes sur lesquelles on se base pour réaliser les simulations de cette section. Dans un premier temps, on se propose d'étudier numériquement le comportement de l'assemblage structural avant vieillissement et de le confronter aux résultats expérimentaux. Dans un second temps, l'effet du vieillissement sera observé sur l'assemblage avec les conséquences du gonflement hydrique sur l'état de contraintes et par la suite la réponse à la sollicitation de type traction/cisaillement.

#### **3.1. Comportement avant vieillissement**

La géométrie de l'exemple étudié est donnée en Figure 36. On observe des résultats relativement satisfaisants à la vue des hypothèses faites pour la construction du modèle (Figure 36 à Figure 38). Toutefois on constate que la simulation ne permet pas de décrire correctement le comportement pour des efforts élevés.

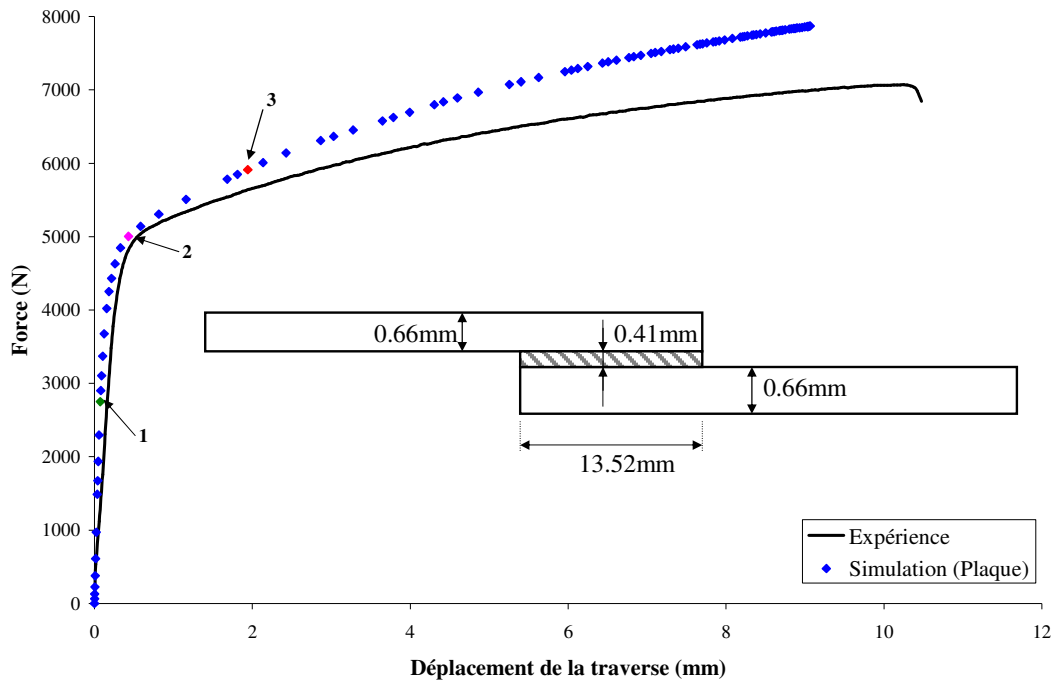


Figure 36 – Confrontation expérience/simulation du comportement d'un assemblage collé en traction/cisaillement

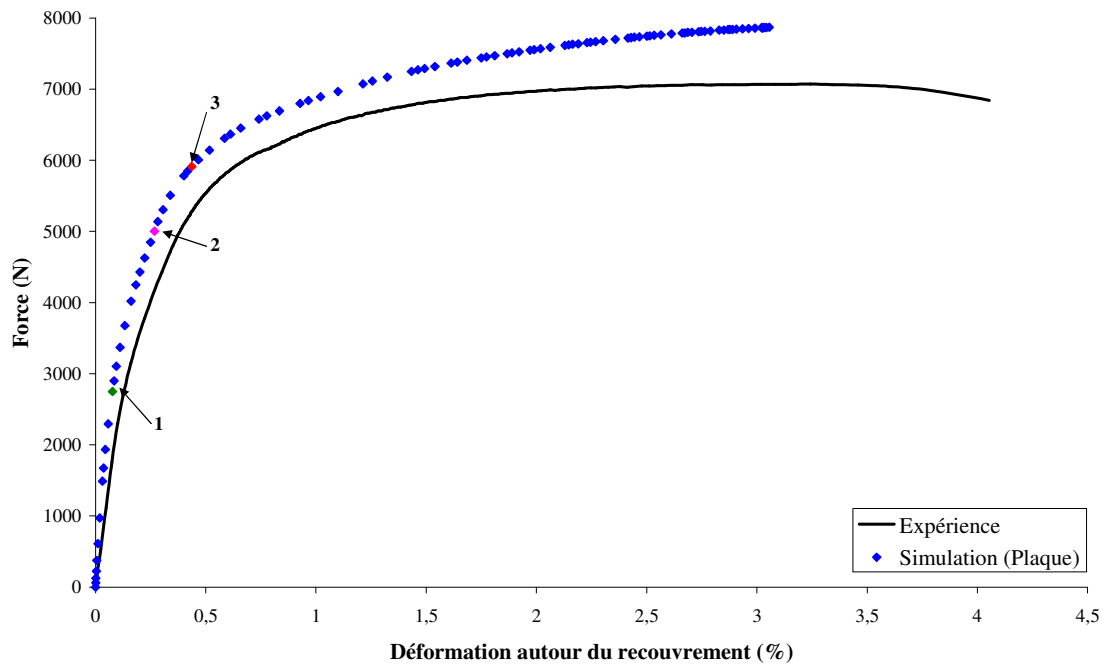


Figure 37 – Confrontation expérience/simulation du comportement d'un assemblage collé en traction/cisaillement au niveau du recouvrement

On a mis en évidence dans l'étude paramétrique, que pour ce type d'assemblage collé de tôles minces, c'est le substrat qui pilote le comportement global de l'assemblage. Aussi l'écart observé sur la Figure 36, entre l'expérience et la simulation vient principalement de l'erreur commise sur la loi d'écrouissage de l'acier. On note à ce propos, sur la Figure 38, que

l'écart sur le comportement de l'acier est similaire à celui commis sur le comportement global.

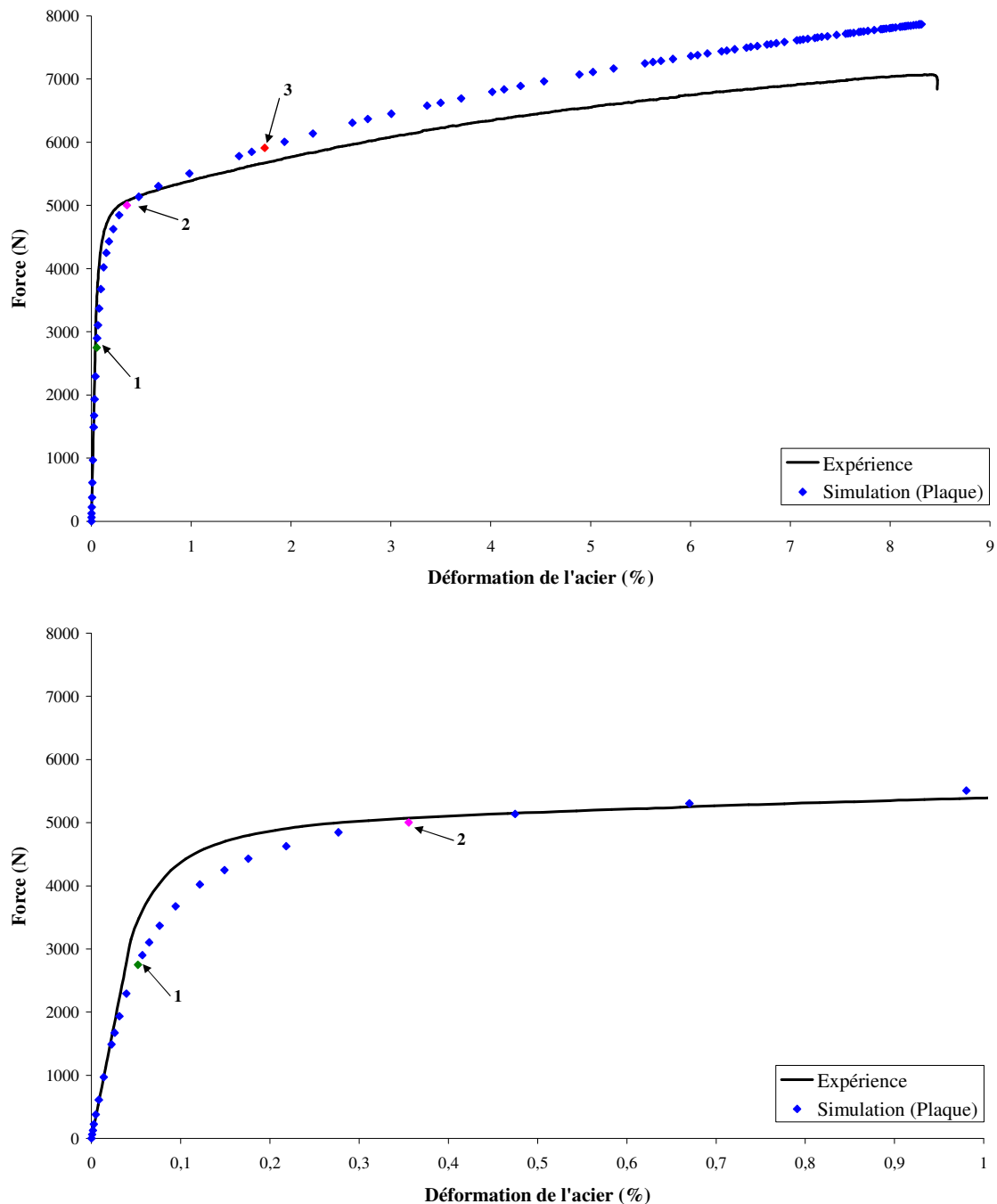


Figure 38 – Confrontation expérience/simulation du comportement d'un substrat en l'acier dans un assemblage collé sollicité en traction/cisaillement (pleine échelle et zoom sur la partie élastique)

Pour mieux appréhender le rôle de l'adhésif dans l'assemblage, on observe la déformation du recouvrement (Figure 37). On relève sur la simulation une rigidité initiale plus importante que l'expérience, ce qui pourrait s'expliquer par une épaisseur de colle trop faible dans le modèle par rapport à la réalité, ou un module d'Young trop important. On rappelle à ce propos que la mesure expérimentale des épaisseurs réalisée sur les bords libre, ne garantit

pas la planéité totale de la couche de colle. D'un autre côté, on a fait l'hypothèse que l'adhésif sous forme de joint avait les mêmes propriétés que l'adhésif sous sa forme massive, ce qui est discutable dans la mesure où on a montré l'existence d'un écart de  $T_g$  entre ces deux états. L'écart observé après 5000N peut quant à lui s'expliquer par l'absence de la modélisation de la fissure qui se propage expérimentalement à l'interface à partir de 6000N. Une telle fissure provoquerait une perte de rigidité autour du recouvrement et une augmentation de la déformabilité.

Malgré des hypothèses fortes et discutables, les résultats restent encourageants. Une correction de la loi d'érouissage de l'acier pourrait permettre d'améliorer la description du comportement de l'assemblage structural. L'ajout d'une couche d'éléments cohésifs permettant la simulation de la présence d'une fissure finirait de compléter ce modèle en vue d'appréhender au mieux le comportement mécanique de l'assemblage.

Sur la Figure 39, on observe l'état de contraintes sur la peau interne d'un substrat (côté adhésif) qui est la face en tension lors de la flexion du substrat pour une charge de 2800, 5000 et 6000 N. Sur les Figure 37 à Figure 39, on représente ces niveaux de charges par des couleurs : vert pour 2800 N, fuschia pour 5000 N et rouge pour 6000 N. A 2800 N, on observe le début de la plastification de l'acier ( $\sigma_y=273$  MPa) à proximité de la zone collée, là où la contrainte de flexion est la plus importante. Ce niveau de charge correspond à la perte de linéarité visible sur le résultat numérique de la Figure 38. Expérimentalement, cette perte de linéarité apparaît pour une charge plus importante de 3500 N environ. On a expliqué la raison de cet écart plus haut. A 5000 N, la partie du substrat comprise entre le mors et l'extrémité du recouvrement est totalement plastifiée, on est au début du 'plateau' de déformation plastique. Au-delà de cette charge, l'acier a un comportement plastique. Toutefois à aucun moment durant l'essai, on ne dépasse les limites mécaniques de l'acier ce qui est cohérent vis-à-vis de l'expérience.

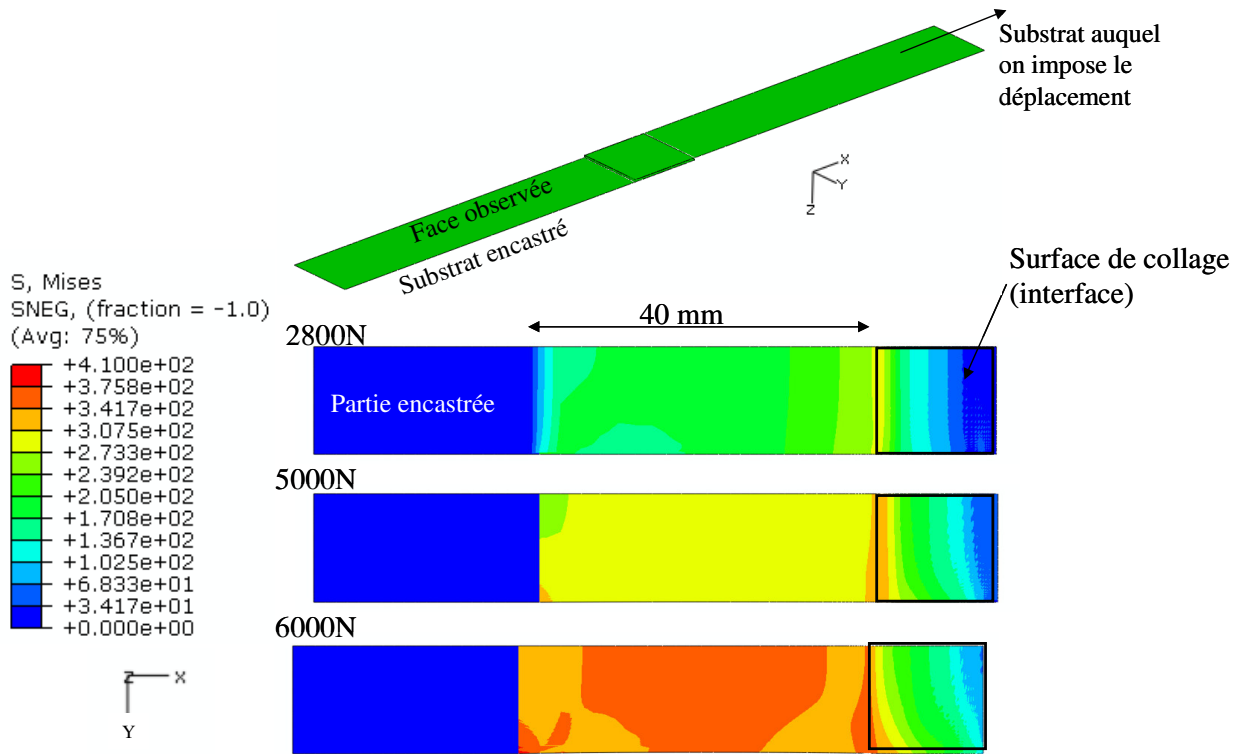


Figure 39 - Mise en évidence de la plastification des substrats lors de l'essai de traction/cisaillement (demi substrats représentés)

A partir de 5000 N, on s'intéresse à l'évolution de l'état de contraintes dans la couche d'adhésif. Pour le cas particulier de l'étude des assemblages collés de substrats minces, on sait que l'effet de pelage est prépondérant sur l'effet de cisaillement. Ce dernier sera principalement causé par la plastification importante des substrats au niveau du recouvrement. On s'intéressera donc plus particulièrement aux contraintes d'arrachement ( $\sigma_{zz}$ ), à la contrainte équivalente de Von Mises et à la déformation plastique équivalente (PEEQ) aux interfaces et aux extrémités de recouvrement qui sont, d'après la littérature, les zones les plus sensibles. Sur la Figure 41 on observe l'état de contrainte de l'interface entre la couche de colle et le substrat encastré dans le sens d'observation décrit en Figure 40.

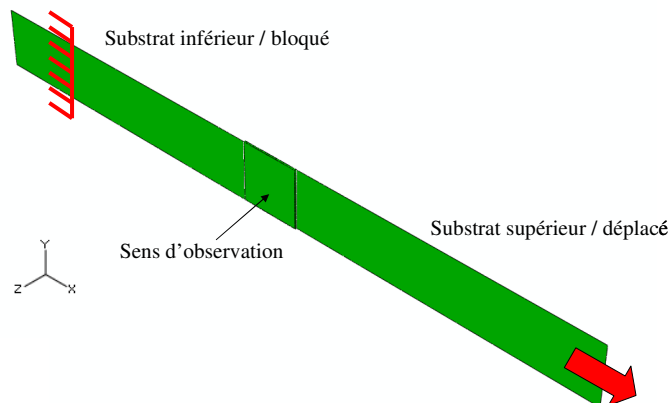
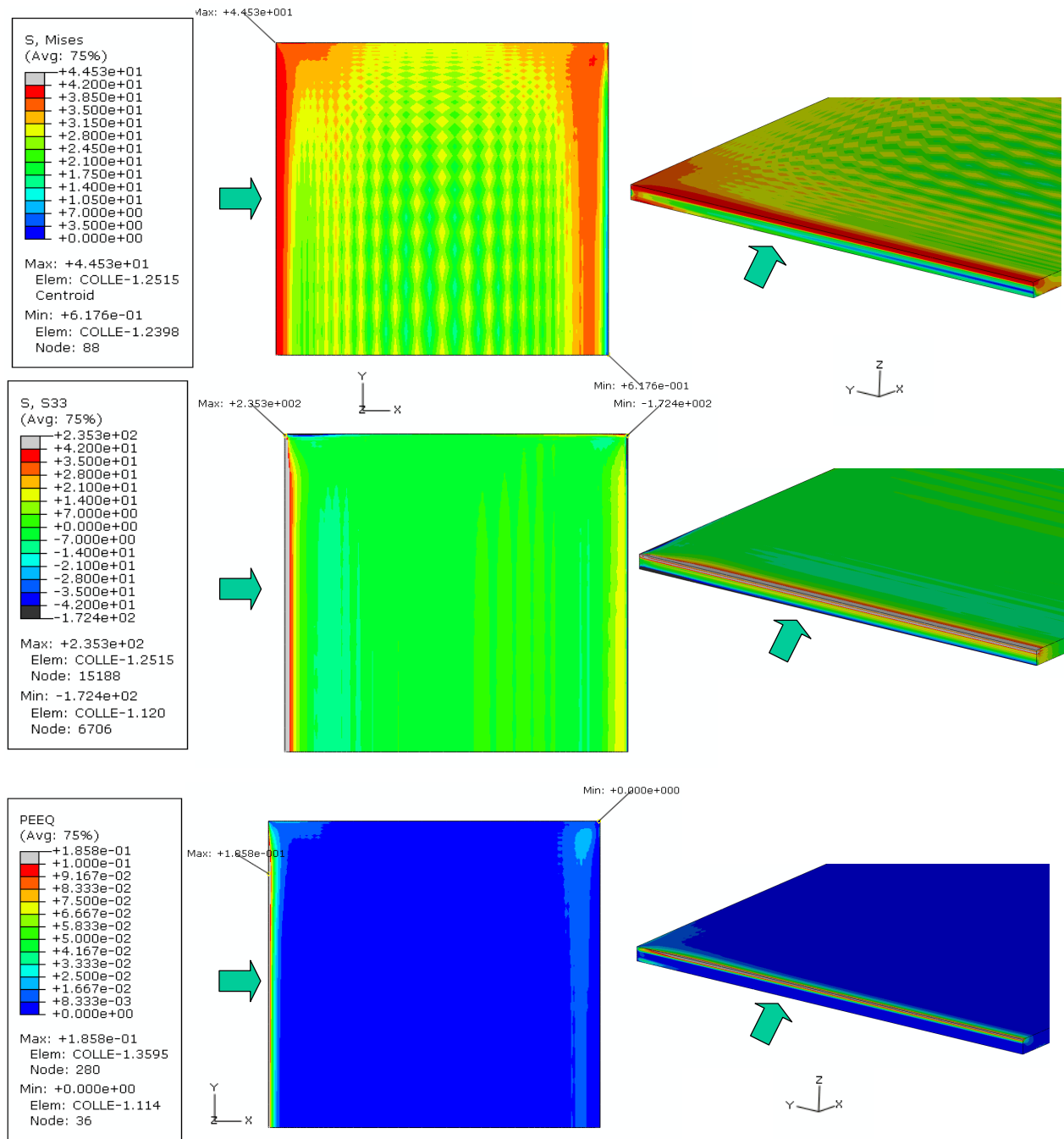


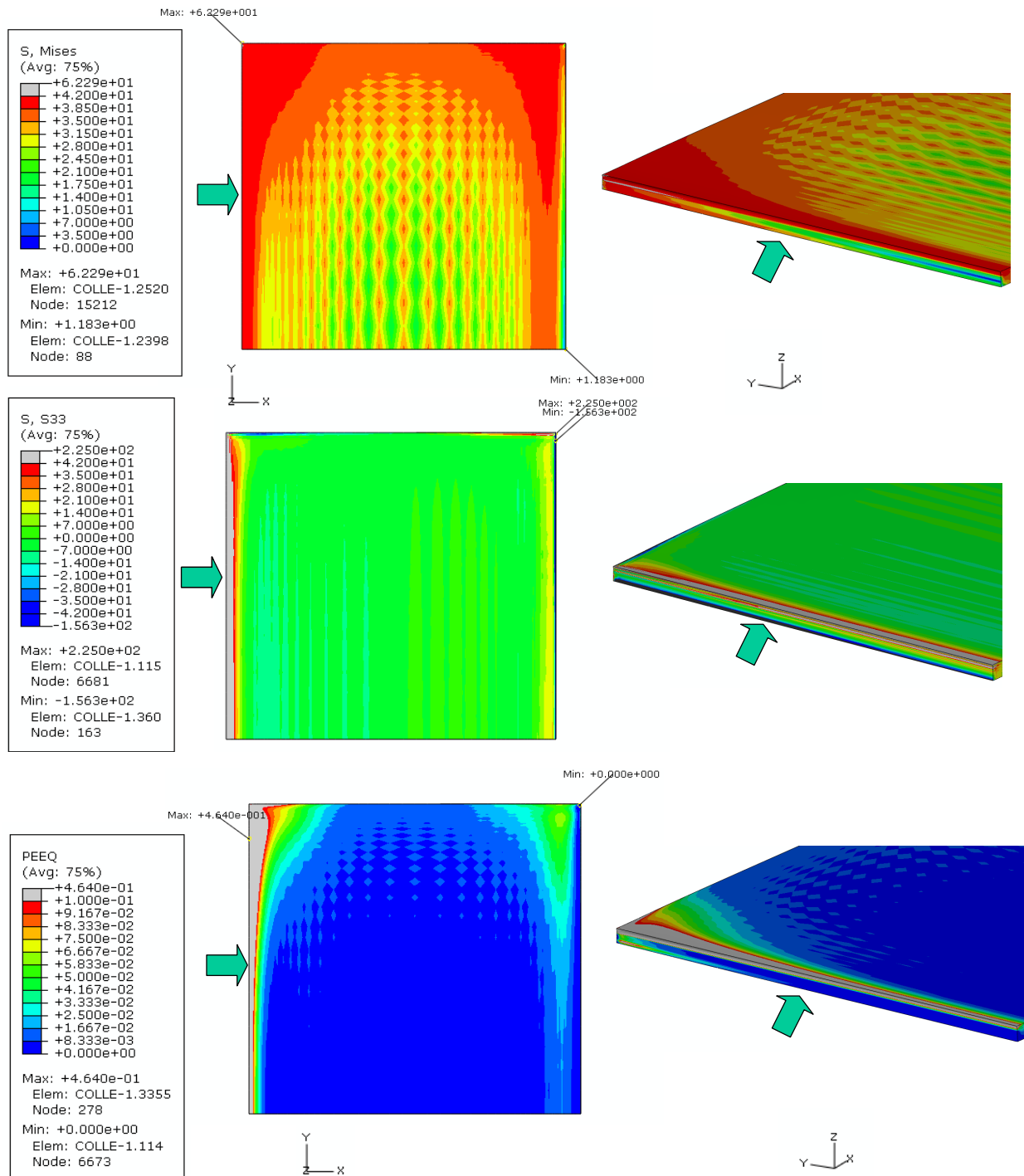
Figure 40 - Sens d'observation des contraintes (demi assemblage)

On constate qu'à 5000N, les contraintes de Von Mises à proximité du recouvrement côté substrat, sont déjà très importantes. La valeur à rupture de 42 MPa y est pratiquement atteinte du fait d'une contrainte d'arrachement très importante. On note que le centre de la couche n'est quasiment pas sollicité, seules les extrémités de recouvrement et les coins le sont, comme il est fait état dans la littérature. On relève aussi un fort gradient de contraintes de Von Mises et d'arrachement dans l'épaisseur du joint ce qui pourrait avoir tendance à générer des amorces de rupture dans l'adhésif. En observant, les contraintes d'arrachement, on note leurs valeurs très importantes dans les zones grisées où le seuil de 42 MPa est dépassé. Les valeurs obtenues dépassent 100 MPa ce qui n'a aucun sens. Pour cette charge, aux extrémités de recouvrement, Abaqus extrapole le comportement de l'adhésif. La déformation devient très importante tout comme les contraintes. L'observation de PEEQ confirme ce qui vient d'être dit. La valeur maximale admissible de 0,1 est dépassée à l'extrémité du recouvrement ce qui tend à confirmer qu'une fissure pourrait se former dès 5000 N. Pourtant, expérimentalement, aucune fissure n'a été relevée à cet instant là. Toutefois, les résultats de la simulation montrent que la « fissure » ne serait pas débouchante (bord libre sur la partie haute de la visualisation), or comme, lors des essais de traction, c'est le bord libre qui est observé pour détecter la présence de la fissure, il est cohérent de ne pas l'avoir vu à cet instant.





**Figure 41 - Visualisation des contraintes de Von Mises et d'arrachement (S33) et des déformations plastiques équivalentes (PEEQ) dans la colle à l'interface avec un substrat pour une charge totale de 5000N (demi joint de colle représenté)**

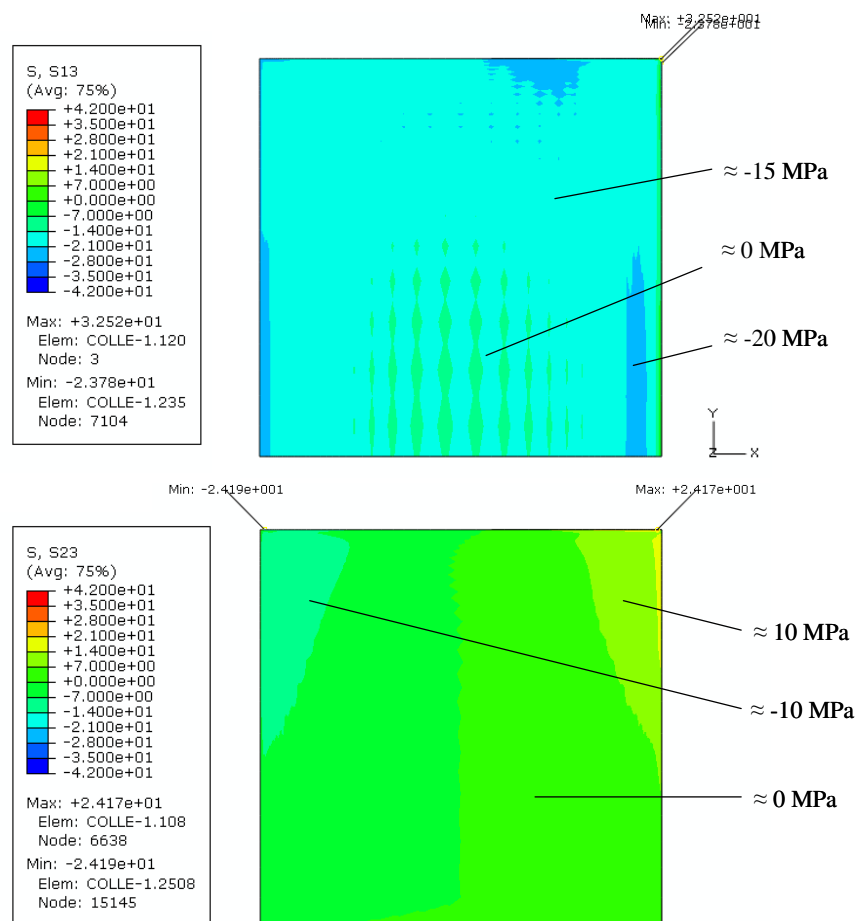


**Figure 42 - Visualisation des contraintes de Von Mises et d'arrachement (S33) et des déformations plastiques équivalentes (PEEQ) dans la colle à l'interface avec un substrat pour une charge totale de 6000N (demi joint de colle représenté)**

Pour une charge de 6000 N, on constate sur la Figure 42 que la contrainte de Von Mises est toujours très importante aux extrémités de recouvrement et aux coins formés par ces extrémités et les bords libres, où la valeur critique de 42 MPa est atteinte. L'évolution de cette contrainte équivalente traduit l'augmentation de la triaxialité de la contrainte dans cette zone critique. D'une part, on note une augmentation des contraintes de cisaillement  $\tau_{yz}$  du fait de la

forte déformation transversale des substrats (Figure 43), d'autre part, on voit que dans ces coins, une contrainte d'arrachement importante et des contraintes transversales ( $\sigma_{xx}$  et  $\sigma_{yy}$ ) qui se forment à cause de la déformation longitudinale et latérale importante des substrats se superposent. On rappelle qu'à ce niveau de charge, les substrats sont très fortement plastifiés et qu'une petite variation de charge provoque une déformation substantielle qui est transmise à l'adhésif. Il est intéressant de noter qu'à 6000 N, la zone où la déformation plastique équivalente limite est dépassée débouche sur les bords libres et confirme bien la présence de la fissure observée expérimentalement pour cette charge.

Si la fissuration avait été simulée, on aurait probablement observé une redistribution des contraintes dans l'adhésif en pointe de fissure et dans les substrats. Par conséquent la rigidité globale aurait été plus faible puisque le recouvrement aurait été plus petit. On peut toutefois, évaluer la zone de rupture potentielle pour un niveau de charge donné en observant, comme il a été fait jusqu'ici, la valeur du PEEQ.



**Figure 43 - Visualisation des contraintes de cisaillement longitudinales  $\tau_{xz}$  (S13) et transversales  $\tau_{yz}$  (S23) dans la colle à l'interface avec un substrat pour une charge totale de 6000 N (demi joint de colle représenté)**

Expérimentalement, la rupture a lieu à environ 7000 N, on se propose donc de visualiser l'état de contraintes de la couche d'adhésif pour un tel niveau de charge. On constate sur la Figure 44 que la contrainte de Von Mises atteint sa valeur critique dans toute la couche de colle à l'exception d'une petite zone à cœur. Le joint de colle ne pourra donc plus transmettre et/ou absorber les déformations des substrats. Numériquement, comme expérimentalement, on a atteint la limite de ce que peut transmettre l'assemblage.

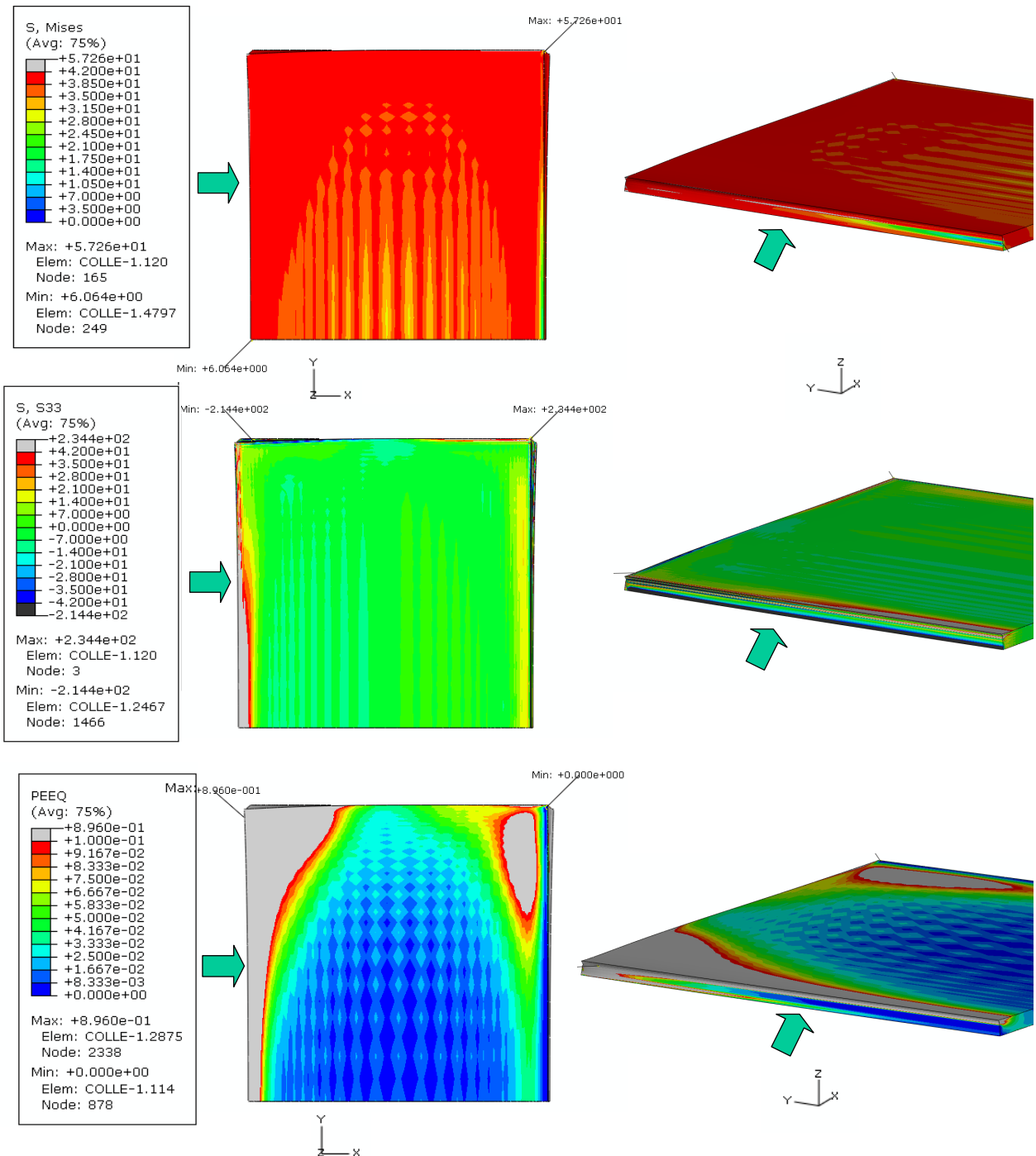
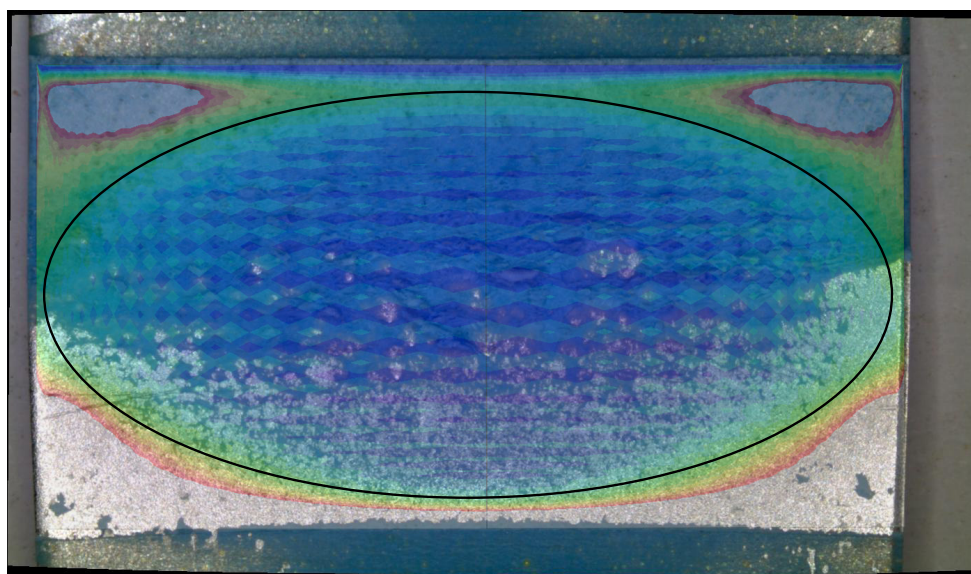


Figure 44 - Visualisation des contraintes de Von Mises et d'arrachement (S33) et des déformations plastiques équivalentes (PEEQ) dans la colle à l'interface avec un substrat pour une charge totale de 7000 N (demi joint de colle représenté)

On note toujours une contrainte d'arrachement très importante aux extrémités de recouvrement. Pour ce qui est des PEEQ, on constate que la valeur critique de 0,1 a été dépassé sur une zone très importante à l'interface mais aussi dans toute une partie de l'épaisseur du joint. On se propose pour valider l'approche de confronter le faciès de rupture expérimental de l'assemblage en question à cette visualisation des déformations plastiques équivalentes (Figure 45). On constate alors que le critère utilisé pour prédire la présence d'une fissure à l'interface entre le joint de colle et le substrat en acier offre une bonne description de la zone de rupture adhésive. Ce critère sera enrichi et utilisé par la suite pour juger de la rupture des assemblages après vieillissement.



**Figure 45 - Confrontation du faciès de rupture expérimental au critère de rupture obtenu en simulation numérique à 7000 N.**

L'état réel de contrainte dépend très fortement de l'avancée de la fissure à l'interface. Cette dernière n'étant pas modélisée, les cartographies de contraintes simulées sont discutables. Toutefois, il semble que le critère de rupture en déformation plastique équivalente délivre une description assez satisfaisante du comportement à rupture à l'interface adhésif/substrat. Dans la suite de cette section, on intègre l'effet du vieillissement, c'est-à-dire de la diffusion de l'eau dans l'adhésif, qui se traduit par la formation de contrainte de gonflement et des gradients de propriétés mécaniques.

## 3.2. Comportement après vieillissement

### 3.2.1. Etat de contrainte généré par le gonflement hydrique

L'adhésif dans l'assemblage collé est confiné et ne peut pas se déformer librement sous l'effet d'un gonflement qu'il soit thermique ou hydrique. On s'attend donc à observer des contraintes importantes lors de la diffusion de l'eau dans l'assemblage surtout au niveau des interfaces où le déplacement de l'adhésif est bloqué par l'acier beaucoup plus rigide. Il est important d'évaluer ces contraintes pour les temps de vieillissement étudié car, elles peuvent participer à l'affaiblissement structurel de l'assemblage et vont se superposer aux contraintes issues de la sollicitation de T/C.

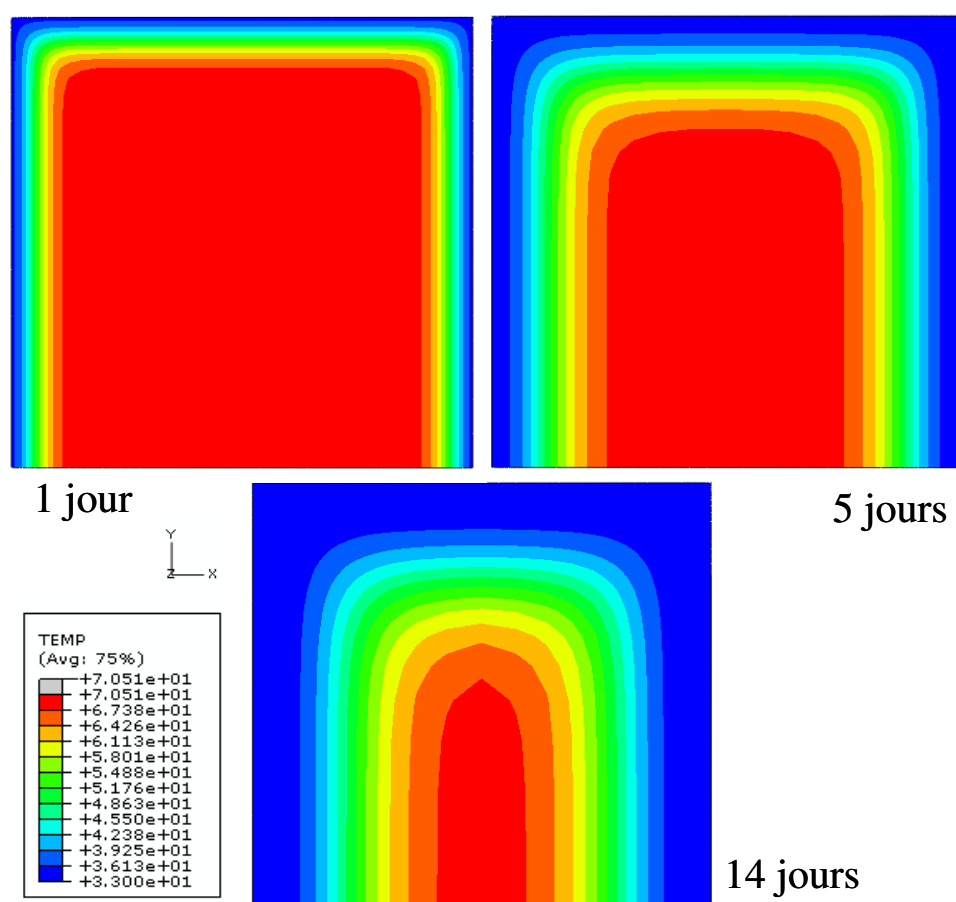


Figure 46 - Profil du paramètre  $|T-T_g|$  pour 3 temps de vieillissement 1, 5 et 14 jours (demi joint de colle représenté)

On s'intéresse ici aux trois temps de vieillissement 1, 5 et 14 jours dans l'eau à 70°C. On présente en Figure 46, le profil du paramètre  $|T-T_g|$  qui dépend de la quantité locale d'eau qui a été absorbée. Comme les propriétés mécaniques dépendent de ce paramètre  $|T-T_g|$ , la Figure 46 permet d'appréhender les gradients de propriétés qui existent dans la colle. Pour

évaluer l'impact du gonflement sur le joint de colle, on va observer en priorité les contraintes de cisaillement et d'arrachement aux interfaces qui sont les plus susceptibles de créer de l'endommagement.

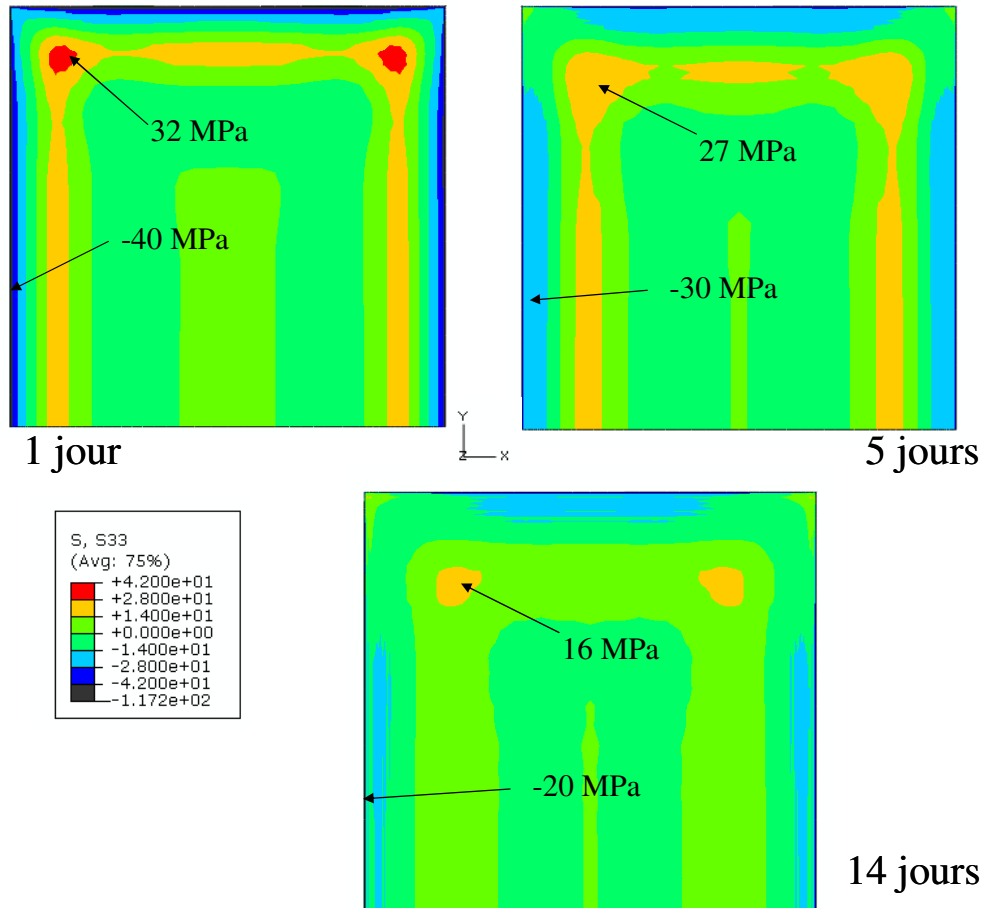


Figure 47 - Profil des contraintes d'arrachement  $\sigma_{zz}$  à l'interface adhésif/substrat suite à l'étape de gonflement pour 3 temps de vieillissement 1, 5 et 14 jours (demi joint de colle représenté)

On observe sur la Figure 47 que les contraintes d'arrachement peuvent devenir très importantes suite au gonflement de l'adhésif. Sur les bords où l'eau diffuse, on observe en toute logique, une forte contrainte de compression puisque l'adhésif qui souhaite gonfler est bloqué en partie par l'acier et par l'adhésif sain. N'ayant aucune donnée sur la tenue et le comportement de l'adhésif en compression, on ne peut pas conclure sur ce point. Toutefois, vis-à-vis de la cavitation, on peut estimer que ce type de chargement est moins critique que la traction. Ces contraintes de compression ne sont pas inquiétantes pour l'interface étant donné qu'elles auront tendance à plaquer l'adhésif contre l'acier. En revanche, au niveau du front de diffusion, pour satisfaire l'équilibre du système, on retrouve des contraintes d'arrachement positives dont les valeurs sont grandes notamment aux temps de diffusion courts où les gradients sont importants. Ce sont ces contraintes qui sont critiques vis-à-vis de la tenue de l'interface puisqu'on observe sur la Figure 47 que leurs valeurs peuvent atteindre plus de 30

MPa soit un niveau de contrainte en traction proche de la valeur à rupture de l'adhésif (42 MPa).

Plus le temps de diffusion est grand, plus la pénétration de l'eau dans la couche d'adhésif est profonde, et plus les gradients de propriétés sont « étalés » dans le volume. L'adhésif est libre de se déplacer dans la direction z, par conséquent, on observe une baisse de la valeur des contraintes extrémales de compression et de traction lorsque le temps de diffusion augmente. A terme, on tend vers la saturation de la couche de colle et donc vers un état global de compression. Une question peut alors être soulevée concernant la modification de la cinétique de diffusion avec l'évolution de l'état de contrainte. Expérimentalement, trop peu d'essais ont été menés à ce sujet pour pouvoir conclure. Toutefois, on a mis en évidence dans le chapitre IV, qu'une forte cavitation intervenait dans le processus de diffusion permettant une prise en eau et un gonflement très important. L'état de compression vers lequel on tend à terme pourrait avoir tendance à fermer les cavités et ralentir la diffusion et la déformation volumique. Cette question reste ouverte.

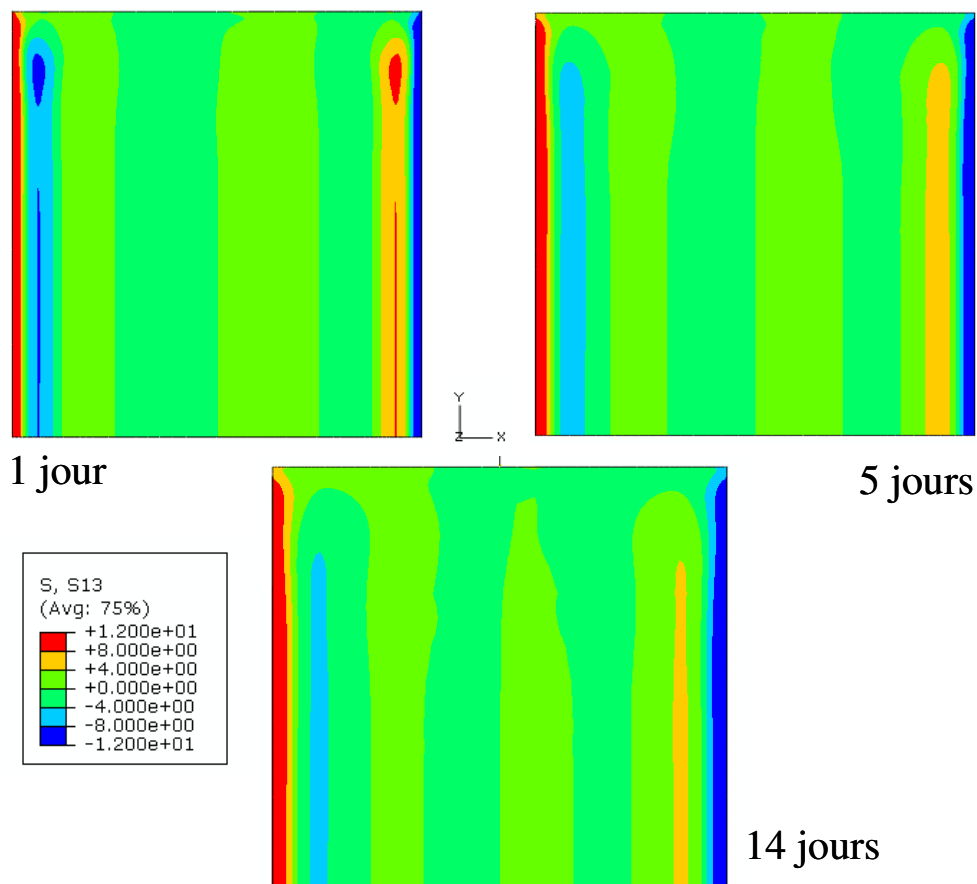
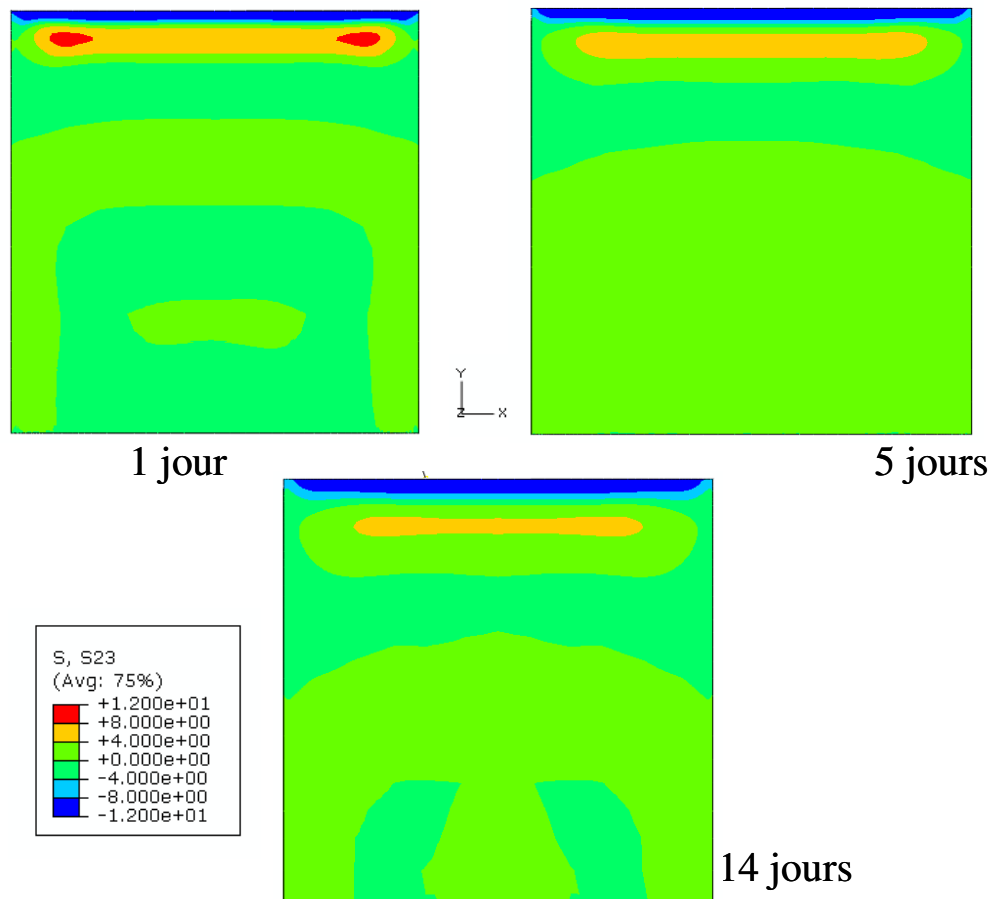


Figure 48 - Profil de contraintes de cisaillement  $\sigma_{xz}$  à l'interface adhésif/substrat suite à l'étape de gonflement pour 3 temps de vieillissement 1, 5 et 14 jours (demi joint de colle représenté)





**Figure 49 - Profil de contraintes de cisaillement  $\sigma_{yz}$  à l'interface adhésif/substrat suite à l'étape de gonflement pour 3 temps de vieillissement 1, 5 et 14 jours (demi joint de colle représenté)**

Sur les Figure 49 et Figure 50, on s'intéresse au cisaillement à l'interface dans le plan de normale z. L'adhésif se dilate dans les directions x et y donnant naissance à des contraintes de cisaillement dans ces directions ( $\sigma_{xz}$ ,  $\sigma_{yz}$ ). Comme pour les contraintes d'arrachement, on note aux bords de diffusion des valeurs de cisaillement importantes (12MPa/-12MPa) dont le signe dépend du sens d'expansion de l'adhésif par rapport à l'orientation du repère. On observe également, au niveau du front de diffusion, la formation de contraintes de signe opposé qui permettent d'assurer l'équilibre global. La différence notable avec la contrainte d'arrachement est que la contrainte de cisaillement aux bords ne diminue pas avec le temps de diffusion et se propage vers le centre du joint. En effet, les déplacements dans les directions x et y à l'interface sont bloqués par l'acier, et plus l'eau pénètre loin dans la couche de colle, plus elle tend à provoquer des gonflements et plus le cisaillement est grand. On observe malgré tout, une diminution du second pic de contrainte au niveau du front de diffusion qui tend à terme vers la valeur de cisaillement au bord : +12 ou -12 MPa.

Dans le paragraphe VI.1.2.4, on a mis en évidence de manière expérimentale, une chute assez importante de la déformabilité de l'assemblage collé pour des temps de diffusion

courts et une légère réaugmentation de cette valeur pour des immersions plus longues. Pour expliquer cela, on a mis en avant dans la discussion en VI.1.3, la compétition entre la dégradation de l'interface et le phénomène de plastification de l'adhésif. *Il apparaît, à la lumière de cette étude numérique de l'effet du gonflement hydrique sur l'assemblage, que cette compétition s'accompagne de la formation de contraintes d'arrachement et de cisaillement non négligeables qui vont venir s'ajouter à celles générées par l'effort de traction/cisaillement. Comme ces contraintes « de gonflement » sont très importantes aux temps de diffusion courts, cela pourrait en partie, expliquer les observations expérimentales précédentes.*

### 3.2.2. Etat de contrainte suite à l'application d'un effort de traction/cisaillement

A la fin de l'étape de gonflement de la couche d'adhésif, on applique le déplacement transversal du substrat supérieur représentant l'étape d'alignement, puis le déplacement longitudinal représentant le mouvement imposé de la traverse. L'étape d'alignement ne génère pas de contrainte importante dans l'adhésif puisque le déplacement transverse est très faible (environ 1mm) devant la distance existante entre les 2 mors (environ 90 mm). On s'intéresse uniquement à l'étape de traction/cisaillement à proprement parler. Comme pour la simulation de l'essai de traction sans vieillissement, on trace ici les courbes de traction charge-déplacement de traverse, charge-déformation du recouvrement et charge-déformation de l'acier.

Pour un vieillissement d'un jour dans l'eau à 70°C, on observe sur la Figure 50 que la simulation permet de décrire le comportement en charge/déplacement de manière satisfaisante, mais se poursuit bien au-delà de l'expérience. Sur la seconde courbe, on note une description correcte du modèle pour le début de la phase de T/C. A partir de 5000 N, on observe un écart qui se forme entre simulation et expérience. Expérimentalement, l'apparition de la fissure à l'interface adhésif/substrat cause une perte de rigidité et une rupture précoce. Dans le modèle, on ne tient pas compte de cette fissure, il est donc logique d'obtenir une rigidité et une déformabilité supérieure. Du point de vue de l'acier, en toute logique, le comportement avant et après immersion est identique puisqu'on considère que ses propriétés ne dépendent pas du vieillissement dans l'eau. La simulation permet de décrire ce comportement de manière satisfaisante à l'exception, encore une fois, du passage élastique/plastique.

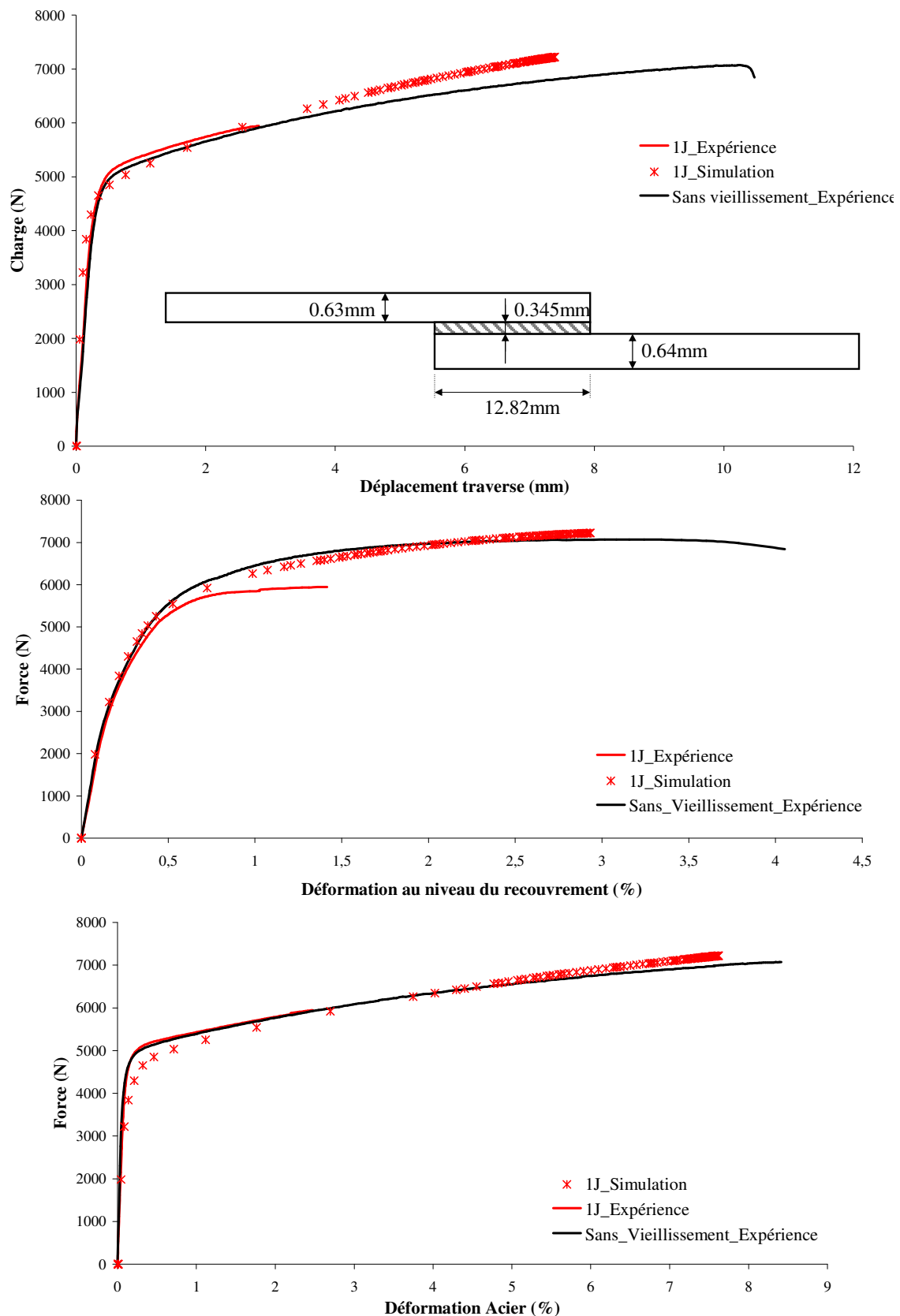


Figure 50 - Courbes de charge/déplacement de traverse, charge/déformation du recouvrement et charge/déformation du substrat. Confrontation simulation/expérience pour des éprouvettes collées placées à vieillir dans l'eau à 70°C pendant 1 jour.

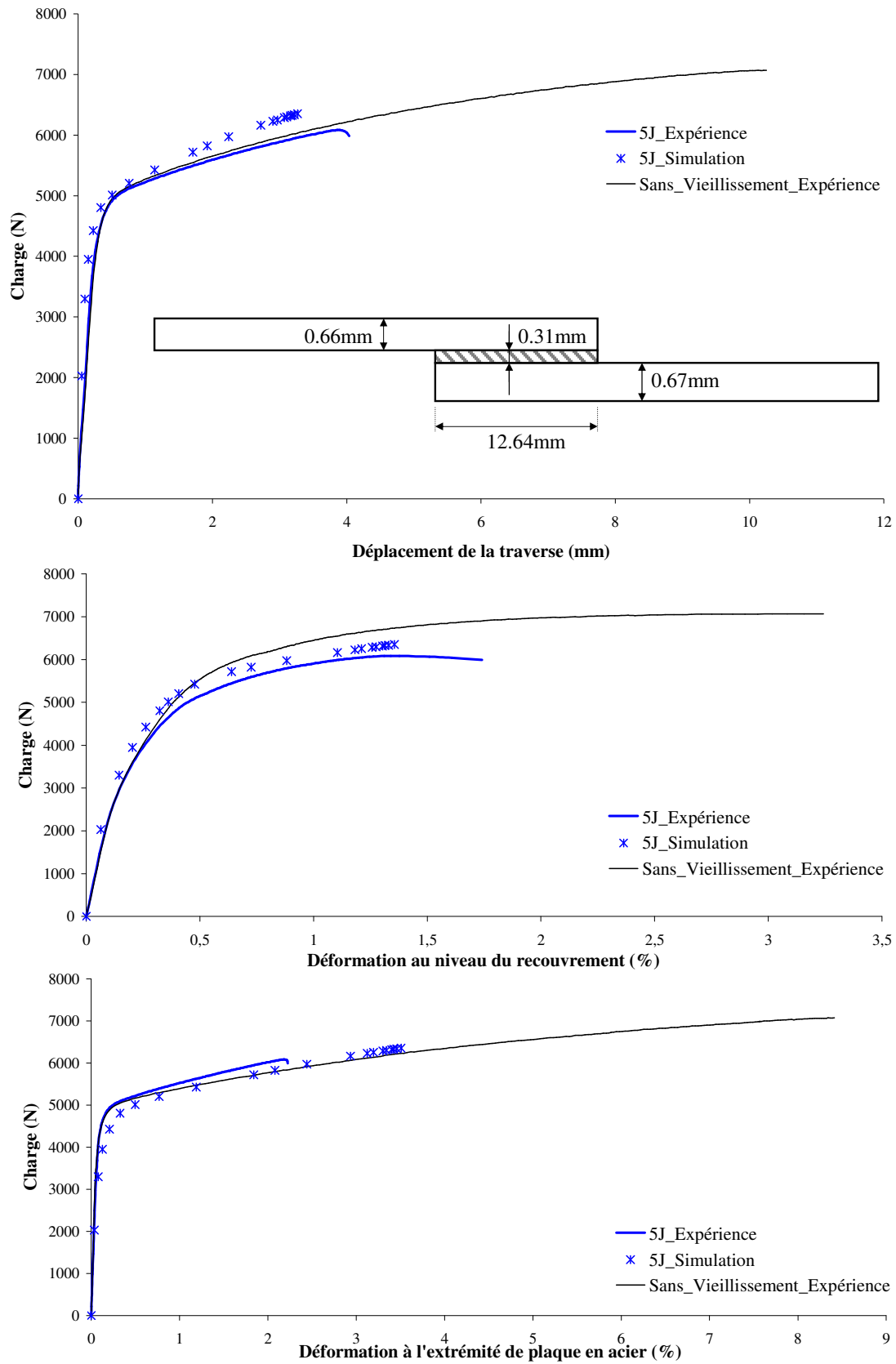


Figure 51 - Courbes de charge/déplacement de traverse, charge/déformation du recouvrement et charge/déformation du substrat. Confrontation simulation/expérience pour des éprouvettes collés placées pour des éprouvettes collées placées à vieillir dans l'eau à 70°C pendant 5 jours.

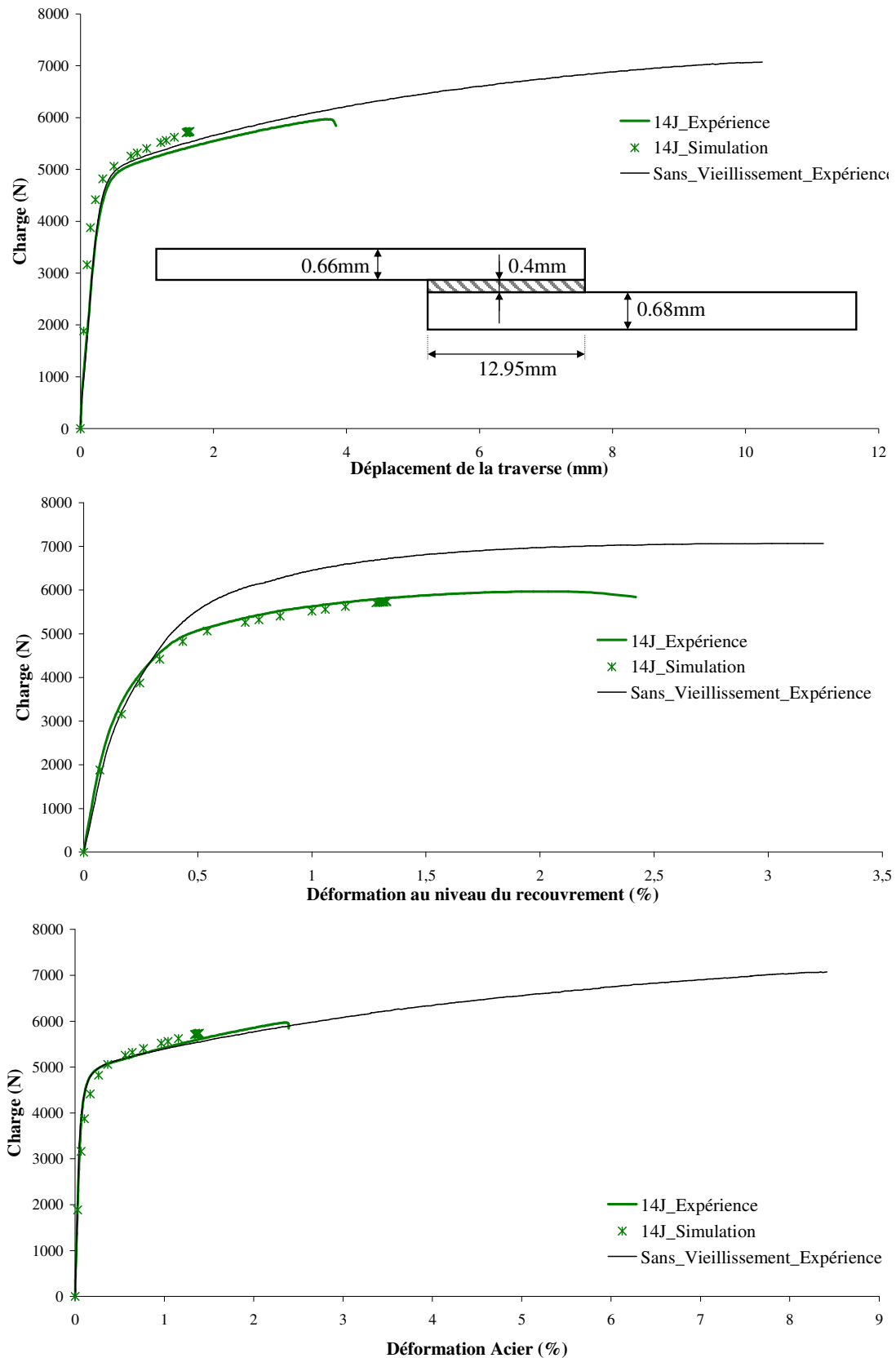


Figure 52 - Courbes de charge/déplacement de traverse, charge/déformation du recouvrement et charge/déformation du substrat. Confrontation simulation/expérience pour des éprouvettes collées placées à vieillir dans l'eau à 70°C pendant 14 jours.

L'observation de la Figure 51 amène des conclusions semblables à celles prononcées à propos de la Figure 50. On retrouve un comportement simulé légèrement plus rigide que l'expérience car le phénomène de fissuration est ignoré. On note cependant, que dans ce cas précis, la simulation charge/déplacement ne permet pas de décrire la totalité du comportement expérimental. La capacité de charge maximale est atteinte pour cette modélisation, le calcul ne converge plus. Dans la partie suivante, on verra que ceci vient du fait que, dans l'adhésif, la contrainte de Von Mises est maximale en tout point.

Sur la Figure 52, La simulation montre une déformabilité nettement inférieure à l'expérience. De plus, du point de vue expérimental après 1 jour de vieillissement la déformabilité semble réaugmenter alors que numériquement elle continue de diminuer. Ainsi malgré toute la science utilisée pour construire le modèle de comportement et de diffusion, des informations manquent pour décrire correctement le comportement réel de l'assemblage.

On sait que, qu'à partir d'une certaine concentration en eau, l'adhésif perd ses propriétés d'élongation à cause de la présence de cavités qui se forment autour des charges minérales (IV.4.1.1). Comme la part de l'adhésif pour laquelle la concentration « critique » est atteinte, est de plus en plus importante à mesure que le temps de vieillissement augmente, il est logique d'observer sur la simulation une perte de déformabilité (Figure 51, Figure 52, Figure 53). Toutefois, on a vu que, lors de l'étude du gonflement de l'adhésif, des contraintes de compression apparaissent à long terme. Or, comme on l'a déjà mentionné, ces dernières pourraient ralentir la cinétique de diffusion. Expérimentalement, il semble donc qu'une compétition existe entre la formation de cavités qui entraîne une diminution des propriétés de la colle et une augmentation de la cinétique, et la fermeture de ces dernières provoquée par les contraintes de compression qui apparaissent dans la couche de colle lors de la diffusion. Cette compétition explique en partie, le fait qu'on observe une stagnation de l'évolution des propriétés mécaniques de l'assemblage malgré le temps d'immersion qui augmente. Comme numériquement, la cinétique ne dépend pas de l'état de chargement, cette évolution ne ralentit pas et on observe la poursuite de la chute des propriétés de l'assemblage.

On a également fait l'hypothèse que la diffusion de l'eau se faisait parallèlement aux surfaces d'échange et qu'il n'existait donc pas de phénomène de capillarité aux interfaces. Cependant, il a été remarqué dans l'analyse de la partie expérimentale que ce phénomène de capillarité permettrait d'expliquer la chute brutale de déformabilité de l'assemblage collé après seulement un jour de vieillissement (VI.1.3). En effet, si l'eau diffuse plus rapidement à l'interface, elle provoque une perte de propriétés de cette zone et l'affaiblit, alors que le reste de la couche est encore très rigide et peu déformable. La rupture intervient alors de manière plus précoce et de manière interfaciale. Pour des temps de vieillissement plus importants,

l'eau a pénétré plus profondément dans la couche et « plastifié » une plus grande partie de l'adhésif lui donnant une déformabilité et une souplesse supérieure. L'interface, bien que toujours affaiblie, supporte moins d'efforts et la rupture intervient de manière plus tardive. Pour compléter l'analyse des résultats obtenus sur le comportement global de l'assemblage, et valider cette discussion, une observation de l'état de contrainte de l'adhésif est réalisée par la suite.

Expérimentalement, on a mis en évidence qu'après vieillissement les ruptures étaient majoritairement adhésives. On va donc s'intéresser à l'évolution de l'état de contrainte à l'interface pour des temps de vieillissement de 1, 5 et 14 jours. L'objectif est de vérifier si, à la force à rupture expérimentale, on observe ou non un état de contrainte et de déformation susceptible de causer la ruine de l'assemblage. Avec la connaissance de l'état de contrainte de la colle à l'interface, on sera en mesure de confirmer si la rupture expérimentale est d'origine mécanique (dégradation des propriétés mécaniques de l'adhésif et apparition de surcontraintes à l'interface) ou d'origine chimique (adhésif encore suffisamment résistant, mais corrosion importante à l'interface causant son affaiblissement).

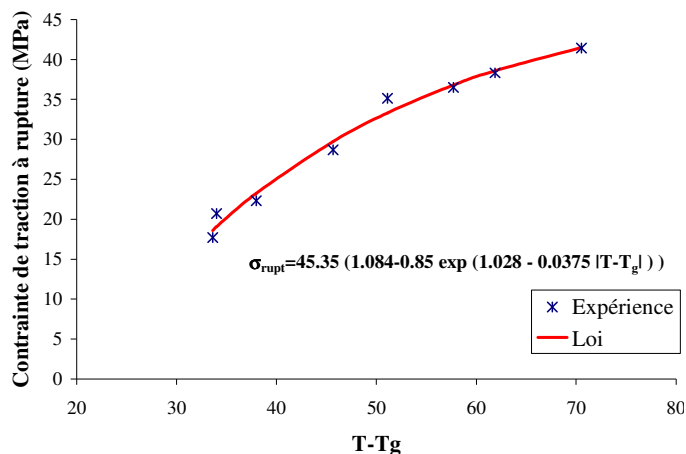


Figure 53 - Critère en contrainte permettant l'évaluation de l'état de contrainte de l'adhésif après vieillissement de l'assemblage collé

Au paragraphe VI.2.4.3, on a défini un critère de rupture basé sur l'évaluation des déformations plastiques équivalentes. On se propose pour juger de l'état de contraintes de comparer les valeurs simulées aux valeurs expérimentales critiques fonction de la quantité d'eau présente localement. Pour cela, on reprend les résultats de la Figure 58 au chapitre IV.4.6 et on détermine une fonction qui permette d'évaluer la contrainte de traction à rupture pour un certain écart  $|T - T_g|$  (Figure 53).

*Pour un jour de vieillissement*, on observe l'état de contrainte d'arrachement ( $\sigma_{zz}$ ) à l'interface adhésif/substrat pour un effort de 6000 N (Figure 54). On sait d'après la répartition de la concentration en eau (Figure 46), que l'adhésif est fortement plastifié aux bords de diffusion et que, par conséquent, les contraintes seront moins élevées à ces endroits que pour un chargement sur un assemblage sain. On observe, en effet, que pour un même niveau de charge, la cartographie de contrainte d'arrachement aux bords est moins critique que pour le cas sain (Figure 42) en raison de la plastification de l'adhésif. On note toutefois un état de compression global à cœur et sur le bord supérieur qui n'existait pas précédemment et qu'on peut attribuer à l'effet de gonflement structural. On applique le critère en contrainte décrit ci-dessus, et on observe sur la Figure 54, qu'à l'exception de la singularité en extrémité de recouvrement, la contrainte maximale en traction n'est pas dépassée à l'interface adhésif/substrat pour une charge de 6000 N.

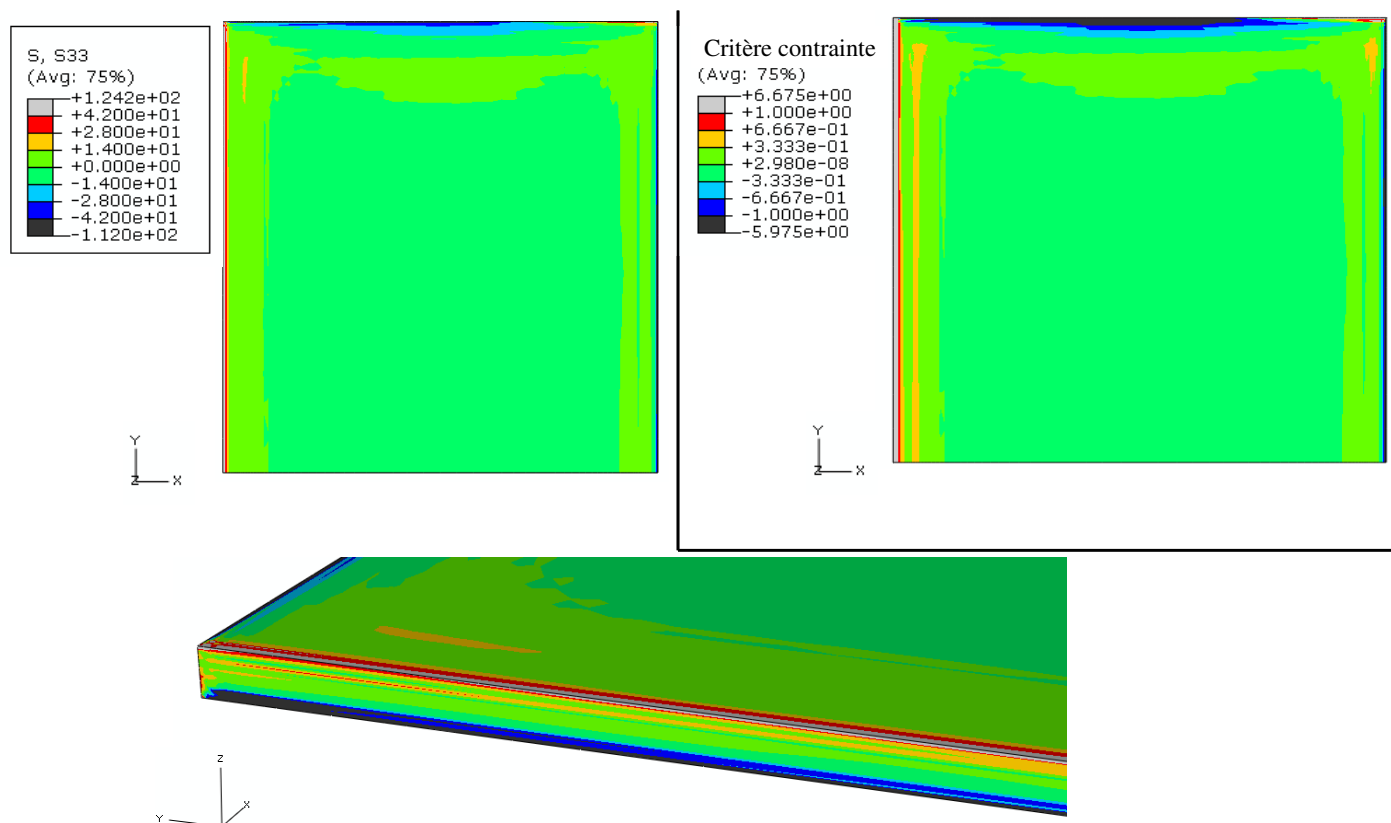
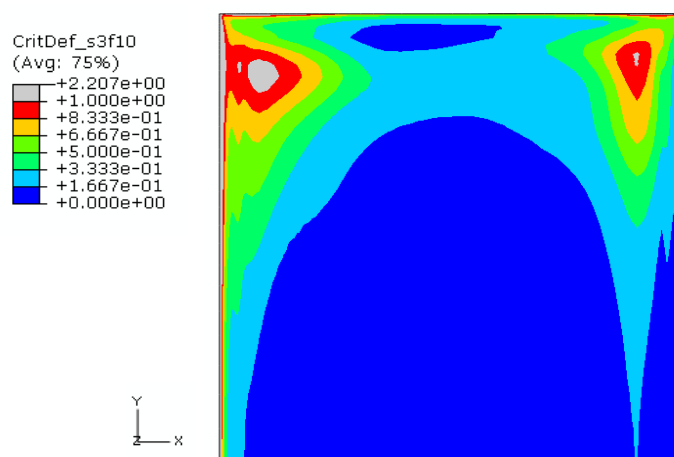


Figure 54 - Profil de contraintes d'arrachement  $\sigma_{zz}$  à l'interface adhésif/substrat pour un assemblage vieilli 1 jour dans l'eau à 70°C et suite à l'application d'un effort de T/C de 6000 N. Evaluation du critère en contrainte (demi joint de colle représenté)





**Figure 55 - Application du critère en déformation plastique équivalente à l'interface pour un assemblage vieilli 1 jour dans l'eau à 70°C et suite à l'application d'un effort de T/C de 6000 N (demi joint de colle représenté)**

On applique également le critère de déformation tel qu'il est défini dans le paragraphe VI.2.4.3 (Figure 55). On constate alors que la valeur limite pour la déformation plastique équivalente est dépassée en deux endroits. Une fois encore, l'effet de la singularité qui apparaît de manière évidente en extrémité de recouvrement, et on note en plus que le critère est validé dans les coins supérieurs à l'intérieur du joint. Si on observe la Figure 47, on s'aperçoit que ces zones de rupture correspondent aux maxima de contraintes d'arrachement générés par le gonflement. Ceci confirme que l'influence du gonflement sur la tenue de l'assemblage n'est pas négligeable pour des temps de vieillissement courts. L'amorce de rupture à l'interface semble être le résultat de la superposition des contraintes apparues lors du gonflement et des contraintes de T/C.

Expérimentalement, la rupture est observée à 6000 N et est principalement interfaciale. La simulation montre cependant un état de contrainte important mais non critique vis-à-vis de la rupture. On peut d'ailleurs observer l'état de contrainte de Von Mises (Figure 56) où on constate qu'à cœur la valeur seuil de 42 MPa n'est pas atteinte en tous points, ce qui montre que l'assemblage peut supporter une charge supérieure avec les hypothèses prises pour la modélisation. On s'attendait pour un tel effort à observer une validation du critère de déformation sur une surface beaucoup plus importante, à la manière de ce qui a pu être observé en Figure 44. L'état de contrainte obtenu n'explique pas à lui seul, la rupture observée à 6000N.

A la vue de ces résultats, il semble donc que la diffusion aux interfaces, qui a été négligée dans la modélisation, a un impact majeur sur la tenue de l'assemblage en vieillissement à court terme. L'eau diffuserait donc très rapidement aux interfaces provoquant une chute de leur résistance, mais l'eau n'ayant pas diffusé profondément dans le joint,

l'adhésif reste rigide et la rupture intervient de manière précoce à l'interface pour un état de contrainte peu important. L'endommagement de l'interface pourrait être dû à une combinaison entre corrosion tel que mis en évidence par Calvez<sup>1</sup> et impact local du gonflement structural.

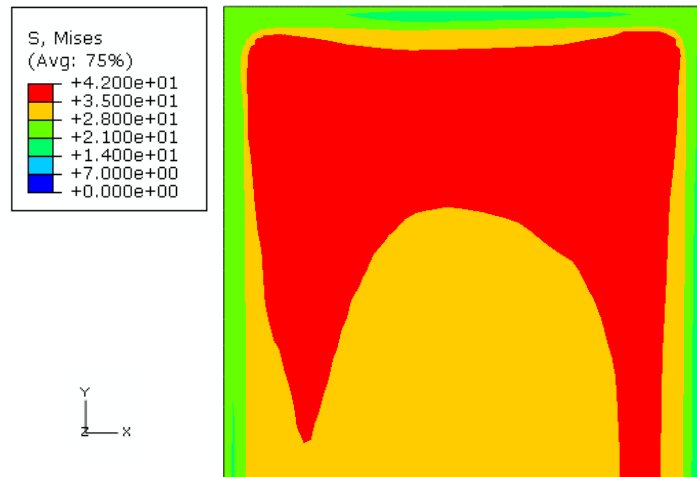


Figure 56 - Profil de contraintes de Von Mises à l'interface adhésif/substrat pour un assemblage vieilli 1 jour dans l'eau à 70°C et suite à l'application d'un effort de T/C de 6000 N (demi joint de colle représenté)

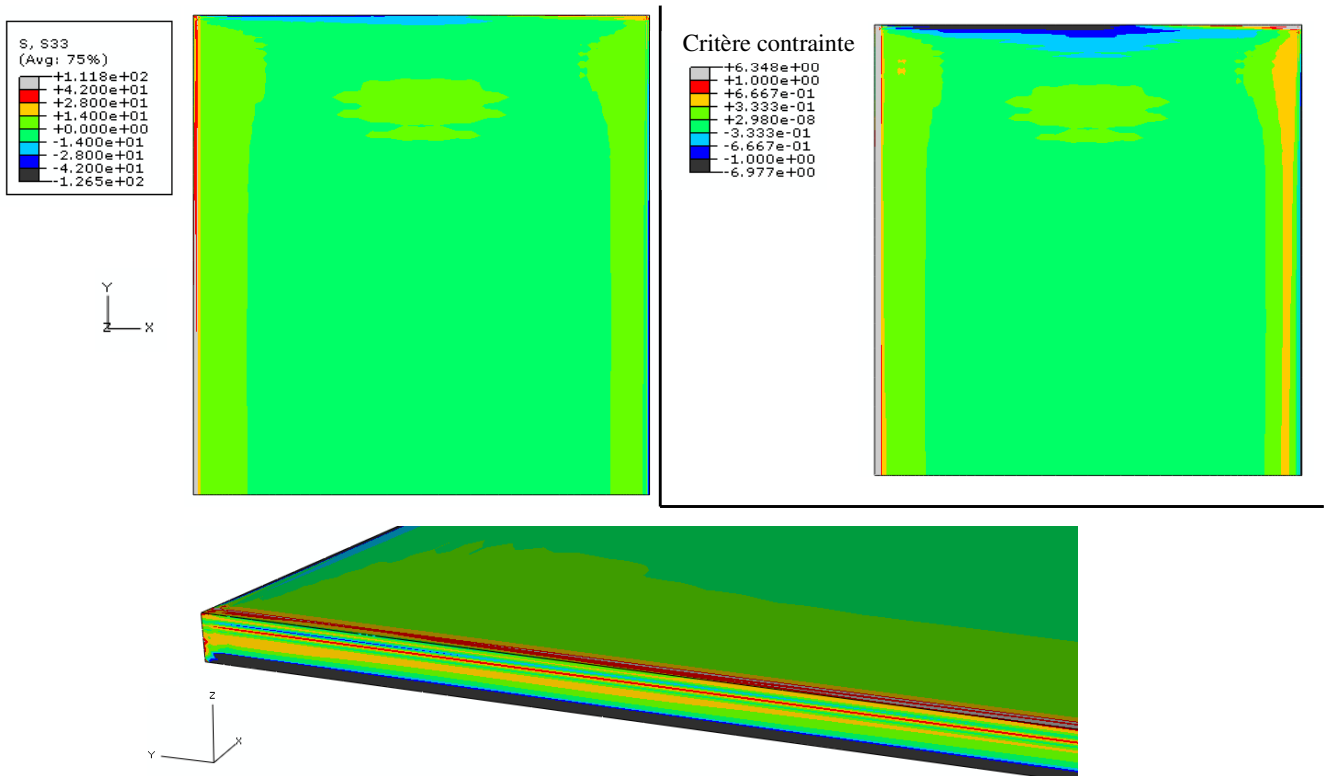
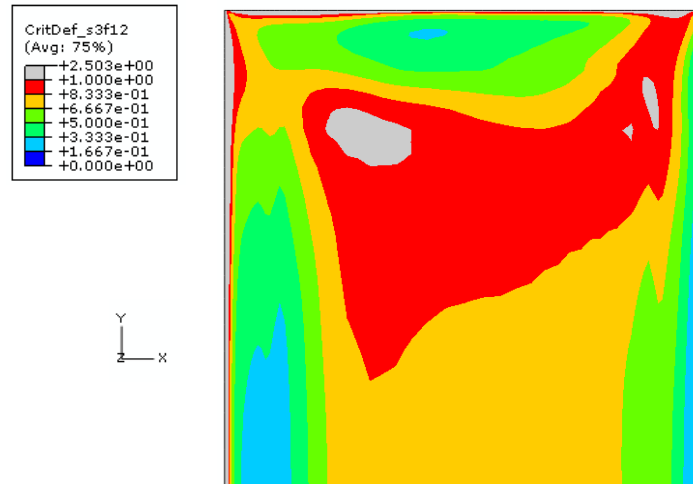


Figure 57 - Profil de contraintes d'arrachement  $\sigma_{zz}$  à l'interface adhésif/substrat pour un assemblage vieilli 5 jours dans l'eau à 70°C et suite à l'application d'un effort de T/C de 6000 N. Evaluation du critère en contrainte (demi joint de colle représenté)

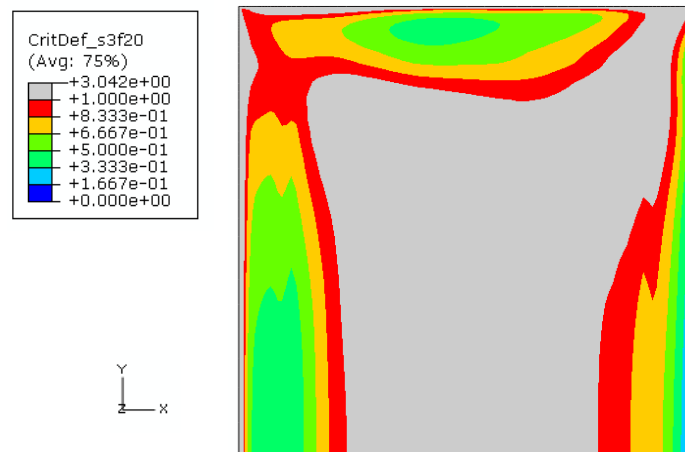
*Pour un vieillissement de 5 jours*, on observe expérimentalement une rupture à une charge légèrement supérieure à 6000 N (Figure 11) et un faciès de rupture mixte, adhésif aux bords et cohésif sur une petite zone centrale (Figure 14). On choisit donc d'observer les contraintes aux interfaces pour une charge proche de 6100 N. Les remarques sur l'état de contraintes d'arrachement obtenu par simulation, sont semblables à celle faites pour le vieillissement d'un jour (Figure 57). Les contraintes d'arrachement d'une manière générale, ne dépassent pas la limite admissible relative à la concentration locale en eau, sauf à l'extrémité de recouvrement où il y a une singularité. On note toutefois, que les contraintes d'arrachement positives sur les parties extérieures sont réparties sur une surface plus importante en direction du cœur l'assemblage. Ceci semble logique dans la mesure où après 5 jours d'immersion, la diffusion de l'eau est plus profonde que celle obtenue après une seule journée de vieillissement et que la zone plastifiée est plus importante aux bords. Les contraintes sont donc plus grandes vers le centre du recouvrement, car la partie saine du joint doit absorber le surplus de charge que ne supportent pas les bords plastifiés.

On s'intéresse alors au critère en déformation plastique équivalente (Figure 58). Comme précédemment, on note que le critère est validé à l'extrémité de recouvrement où la contrainte d'arrachement est maximale et où on rencontre une singularité. On note également qu'à 6100 N, la déformation plastique équivalente limite est dépassée dans une zone très profonde à l'intérieur du joint de colle, ce qui montre qu'une amorce de rupture est susceptible de se produire à cet endroit. Si on observe l'état de contrainte de Von Mises (Figure 60), on s'aperçoit que le niveau atteint par la contrainte équivalente est maximal dans toute l'interface ce qui montre qu'on est proche de la capacité maximale de résistance de l'assemblage pour ce temps de vieillissement.

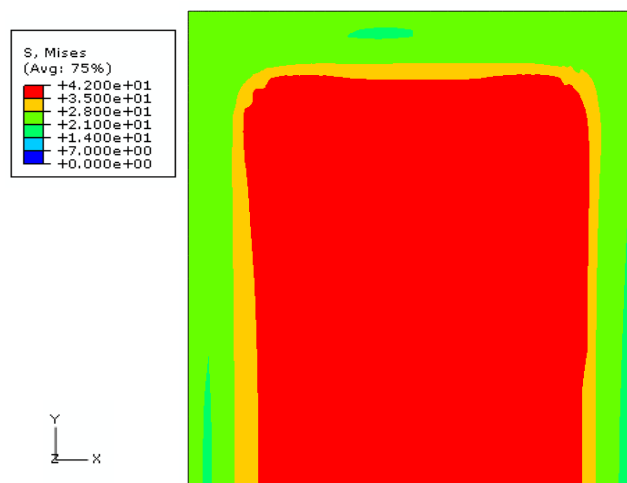


**Figure 58 - Application du critère en déformation plastique équivalente à l'interface pour un assemblage vieilli 5 jours dans l'eau à 70°C et suite à l'application d'un effort de T/C de 6100 N (demi joint de colle représenté)**

Pour confirmer cela, on observe le critère de déformation pour une charge de 6400 N et on note sa validation pour la quasi-totalité de l'interface (Figure 59). Contrairement à ce qui a été observé pour le cas de vieillissement d'un jour, l'état de contraintes obtenu pour une charge de 6100 N après 5 jours d'immersion semble suffisamment critique pour générer une rupture. Dans ce cas précis, la dégradation de l'interface ne permet pas d'expliquer à elle seule les observations expérimentales.



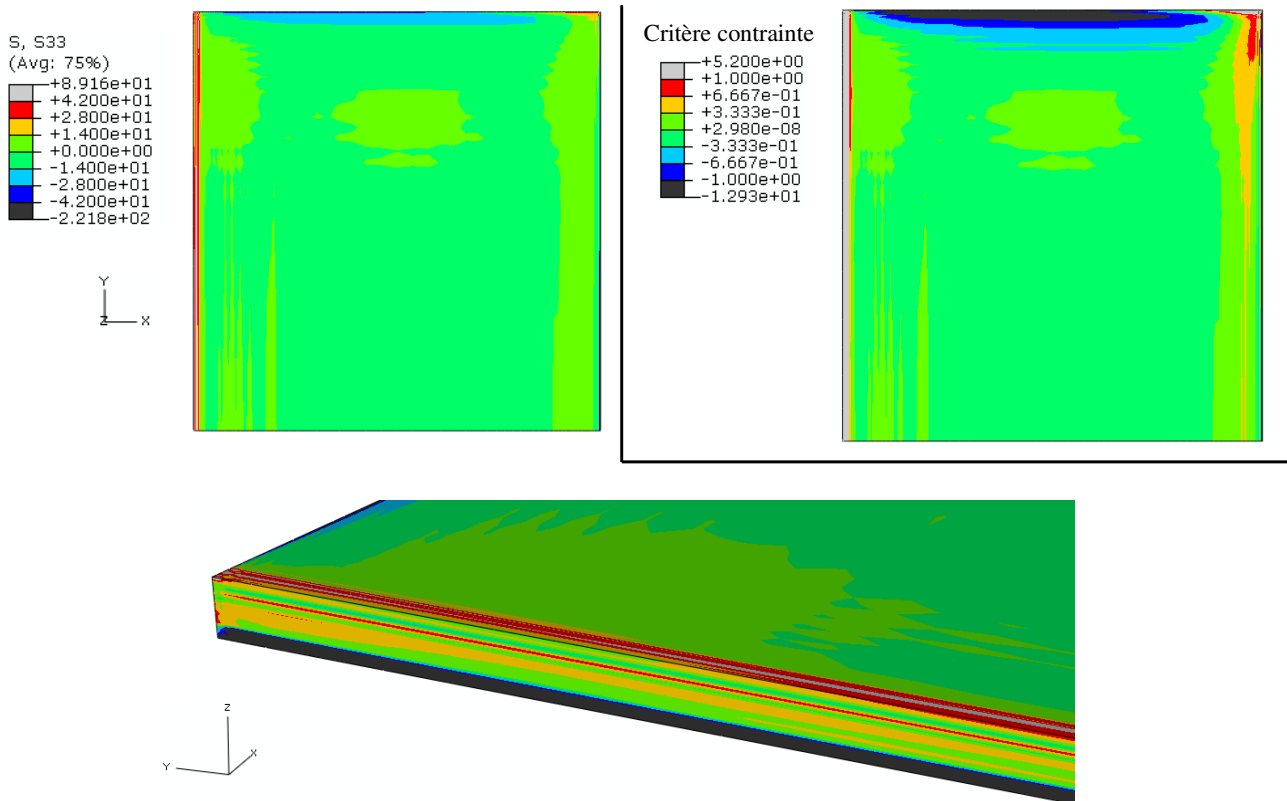
**Figure 59 - Application du critère en déformation plastique équivalente à l'interface pour un assemblage vieilli 5 jours dans l'eau à 70°C et suite à l'application d'un effort de T/C de 6400 N (demi joint de colle représenté)**



**Figure 60 - Profil de contraintes de Von Mises à l'interface adhésif/substrat pour un assemblage vieilli 5 jours dans l'eau à 70°C et suite à l'application d'un effort de T/C de 6100 N (demi joint de colle représenté)**

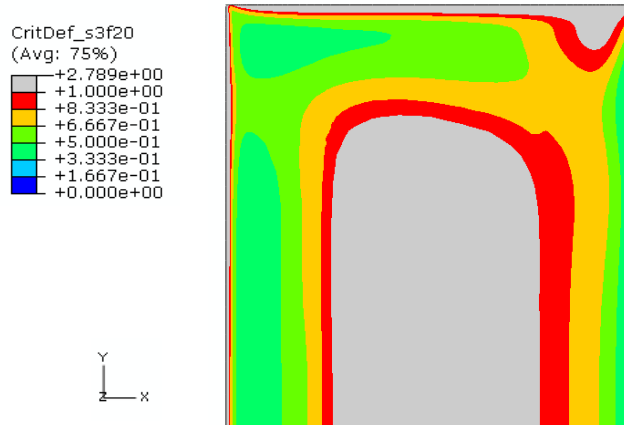
Le critère de déformation tend ainsi à montrer qu'à cœur l'interface est très durement sollicitée et est une zone de rupture probable ce qui n'est pas le cas expérimentalement puisque à cœur la rupture est cohésive. Mais, on rappelle que la dégradation de l'interface, qui n'est pas modélisée, joue un rôle prépondérant sur la tenue mécanique de l'assemblage. En effet, si on considère que l'eau provoque une chute des propriétés mécaniques, on peut estimer que l'amorce de rupture se fera prioritairement aux extrémités de recouvrement. Le maximum de contrainte d'arrachement se déplace vers le cœur de l'adhésif qui est plus rigide. Ce dernier absorbe de plus en plus de contrainte alors que l'interface est de moins en moins endommagée. Au bout d'un moment l'adhésif est seul à compenser la surcharge et finit par rompre, ce qui explique le faciès cohésif observé à cœur. Numériquement, comme on ne représente pas la dégradation mécanique de l'interface, les bords sont logiquement moins contraints car plastifiés et le cœur de l'adhésif se retrouve fortement chargé à cœur et à l'interface.

**Pour un vieillissement de 14 jours** dans l'eau à 70°C, la quasi-totalité de la couche d'adhésif est atteinte par l'eau. Seule une petite zone à cœur conserve ses propriétés mécaniques intactes. La simulation ne permet pas d'atteindre la charge voulue d'environ 6000N qui correspond à la valeur observée expérimentalement à la rupture de l'assemblage. La raison en est que la limite de ce que peut supporter le modèle numérique, compte tenu des hypothèses réalisées, est atteinte avant cette charge. On se propose donc d'observer les états de contraintes pour une charge de 5700N.

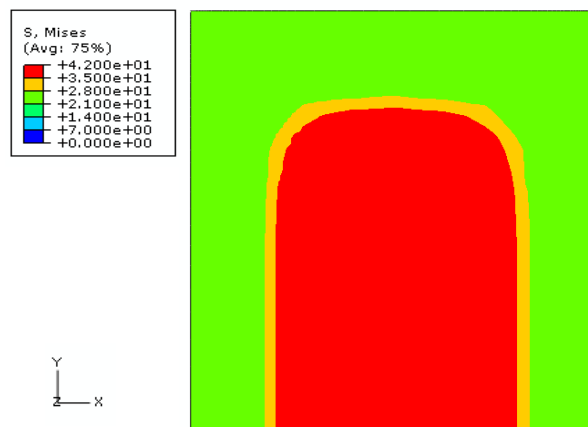


**Figure 61 - Profil de contraintes d'arrachement  $\sigma_{zz}$  à l'interface adhésif/substrat pour un assemblage vieilli 14 jours dans l'eau à 70°C et suite à l'application d'un effort de T/C de 5700 N. Evaluation du critère en contrainte (demi joint de colle représenté)**

En premier lieu, on s'intéresse aux contraintes d'arrachement (Figure 61). On relève, comme pour les autres cas, une contrainte d'arrachement relativement faible, à l'exception des singularités, aux extrémités de recouvrement due à une plastification importante. L'observation de cette figure permet néanmoins de confirmer que l'amorce de rupture a bien lieu à l'interface et à l'extrémité de recouvrement comme pour les cas précédents. Toujours à ce même niveau de charge, on observe le critère de déformation à l'interface (Figure 62) et l'état de contrainte de Von Mises (Figure 63). On note que le critère est vérifié dans toute la zone centrale où les contraintes sont les plus importantes du fait du report de la charge vers le coeur. L'état de contraintes de Von Mises confirme que cette zone est sollicitée de manière extrême et ne peut absorber plus de charge.



**Figure 62 - Application du critère en déformation plastique équivalente à l'interface pour un assemblage vieilli 14 jours dans l'eau à 70°C et suite à l'application d'un effort de T/C de 5700 N (demi joint de colle représenté)**



**Figure 63 - Profil de contraintes de Von Mises à l'interface adhésif/substrat pour un assemblage vieilli 14 jours dans l'eau à 70°C et suite à l'application d'un effort de T/C de 5700 N (demi joint de colle représenté)**

On remarque que les résultats numériques sont en contradiction avec les observations expérimentales des faciès, où on relève au centre du joint une rupture cohésive alors que le résultat numérique semble montrer que c'est à l'interface que le critère est validé en premier. Expérimentalement, on observe une rupture à une charge légèrement supérieure à 5700 N. Numériquement, les effets viscoélastiques et viscoplastiques n'ont pas été modélisés. Aussi, pour un vieillissement long à 70°C, il est probable qu'une réorganisation de l'adhésif ait eu lieu, favorisé par la plastification importante. Cette réorganisation aurait permis d'une part de diminuer les surcontraintes générées par le gonflement structural et d'autre part, de limiter l'impact à cœur de l'effort de T/C expliquant la charge expérimentale supérieure que l'assemblage a pu supporter. On sait de plus, qu'avant l'application de la traction, l'adhésif est globalement comprimé ce qui pourrait avoir tendance à ralentir la cinétique de diffusion et donc la dégradation de l'assemblage. On observe donc expérimentalement une conservation

des propriétés alors que le temps de vieillissement augmente. A l'inverse, numériquement, la dégradation de l'adhésif se poursuit indépendamment de l'état de contrainte et on ne retrouve pas le niveau de charge à rupture souhaité.

### 3.3. Bilan

Le modèle numérique construit ici, a permis de réaliser des simulations d'essais de traction/cisaillement sur des assemblages collées de tôles minces. Il a été complété par l'ajout de lois de diffusion et de comportement hydrothermomécanique permettant de simuler la diffusion d'eau dans la couche d'adhésif, le gonflement sous-jacent et l'essai de T/C en tenant compte des gradients de propriétés existants. Plusieurs hypothèses ont été formulées pour cette étude comme par exemple l'interface idéale du point de vue de la diffusion et de la mécanique et l'indépendance de la loi de vieillissement à l'état de contrainte. Compte tenu de ces fortes hypothèses, les résultats obtenus sont satisfaisants. Des écarts à l'expérience sont relevés, mais en s'appuyant sur les résultats de la littérature, on réussit à corrélérer les observations expérimentales.

L'étude de l'essai de T/C avant vieillissement permet d'obtenir les cartographies de contrainte de référence. On y observe que le pelage est critique vis-à-vis de la tenue de l'assemblage et que l'application d'un critère de déformation plastique équivalente permet de corrélérer le faciès de rupture expérimental. La simulation est toujours plus rigide que l'expérience. Ceci est principalement dû à l'intégration d'une loi de comportement de l'acier erronée et à l'absence de la modélisation de la fissuration à l'interface.

Lorsque l'adhésif est soumis à un milieu aqueux, il absorbe de l'eau et gonfle. On montre, par une étude numérique, que les contraintes qui apparaissent à ce moment peuvent être critiques vis-à-vis de l'essai de T/C qui va suivre. On met également en évidence la tendance de la couche d'adhésif à se retrouver comprimée lors de la diffusion d'eau. Cet état de contrainte pourrait alors induire un ralentissement de la diffusion par fermeture des cavités et donc un ralentissement de la dégradation. L'absence de description de la dépendance à la compression de la cinétique de diffusion est également dommageable pour cette étude

Il existe une compétition entre cette dégradation de l'interface et la plastification de l'adhésif responsable d'une modification de l'état de contrainte. Il n'est donc pas évident de conclure sur les observations expérimentales par simple analyse du faciès de rupture. Lors de la simulation de l'essai de T/C après vieillissement, on montre qu'après 1 jour d'immersion, l'état de contrainte n'est pas critique vis-à-vis de la rupture. Ainsi, il semble que ce soit bien



une dégradation importante de l'interface qui soit à l'origine de la rupture. Pour des vieillissements plus importants de 5 et 14 jours, on montre que l'état de contrainte est bien plus important et peut être à l'origine de la rupture observée. Toutefois, l'absence de modélisation de l'interface et de ses propriétés ne permet pas de décrire la réorganisation de l'état de contrainte qui pourrait avoir lieu en cas de fissuration. Il n'est donc pas évident de conclure sur l'impact de l'état de contrainte obtenu après l'application de l'effort de T/C pour ces temps de vieillissement. Une autre hypothèse a été de négliger les effets de viscoélasticité et de viscoplasticité. Cela reste discutable surtout dans le cas de la simulation du vieillissement et du gonflement où la relaxation structurale joue très certainement un rôle non négligeable.

*A retenir de cette étude :*

- La simulation de la diffusion de l'eau a permis de déterminer les gradients de propriétés dans l'adhésif.
- Le gonflement induit par la diffusion de l'eau, peut générer un état de contrainte très important surtout aux temps courts, où les gradients sont grands.
- L'effet de plastification aux bords de diffusion a tendance à provoquer un report des contraintes à cœur lors de l'essai de T/C. Le centre de l'assemblage peut alors être très durement sollicité et devenir le lieu de rupture.
- L'interface est une zone où les déformations deviennent très importantes après vieillissement et lors d'un essai de T/C.

*Ce qu'il faudra ajouter en priorité :*

- Modélisation de l'interface et de ses propriétés mécaniques et physico-chimiques afin de déterminer la redistribution des contraintes lors de l'avancée d'une fissure.
- Impact de la contrainte sur la prise en eau pour améliorer la description des gradients dans la couche d'adhésif.

#### **4. Pistes de développement**

La modélisation d'une interphase avec ses propriétés intrinsèques propres pourrait permettre d'améliorer les résultats obtenus. L'expérience montre que, même avant vieillissement, la rupture semble avoir lieu en partie dans cette interphase. Après vieillissement, on note qu'une compétition a lieu entre, d'un côté la dégradation de

l'interphase qui favorise la rupture adhésive, et d'un autre côté la plastification de l'adhésif qui assouplit les adhésifs aux bords de diffusion et favorise la surcharge du cœur de la couche de colle et donc sa rupture.

Une des pistes de développement logique est de modéliser l'interphase avec ses propriétés mécaniques et physico-chimiques comme notamment sa loi de diffusion et sa contrainte à rupture. Ses propriétés seraient intégrées dans des éléments de type cohésif qui permettraient de simuler l'accélération de la diffusion et l'amorce et l'avancée d'une fissure dans l'interphase au travers d'une loi de traction-séparation. Bien évidemment, la modélisation de cette entité nécessiterait la conduite d'une campagne d'essais assez lourde afin d'identifier des grandeurs mécaniques et physiques intrinsèques. Une telle campagne ne peut être envisagée dans le cadre de cette thèse. On se propose toutefois, de réaliser quelques simulations numériques faisant intervenir des couches d'éléments cohésifs dans l'assemblage collé avant vieillissement dans des cas d'étude simple et de montrer l'apport d'une telle méthode.

On construit un modèle éléments finis simple en 2D reprenant les dimensions et les propriétés mécaniques de l'assemblage étudié au paragraphe VI.3.1. Dans un premier temps, on évalue le comportement du modèle sans éléments cohésifs et son état de contrainte pour un déplacement imposé. On intègre ensuite une fine couche d'éléments cohésifs entre les substrats et l'adhésif en les liant avec l'option 'Tie' disponible dans Abaqus, comme suit :

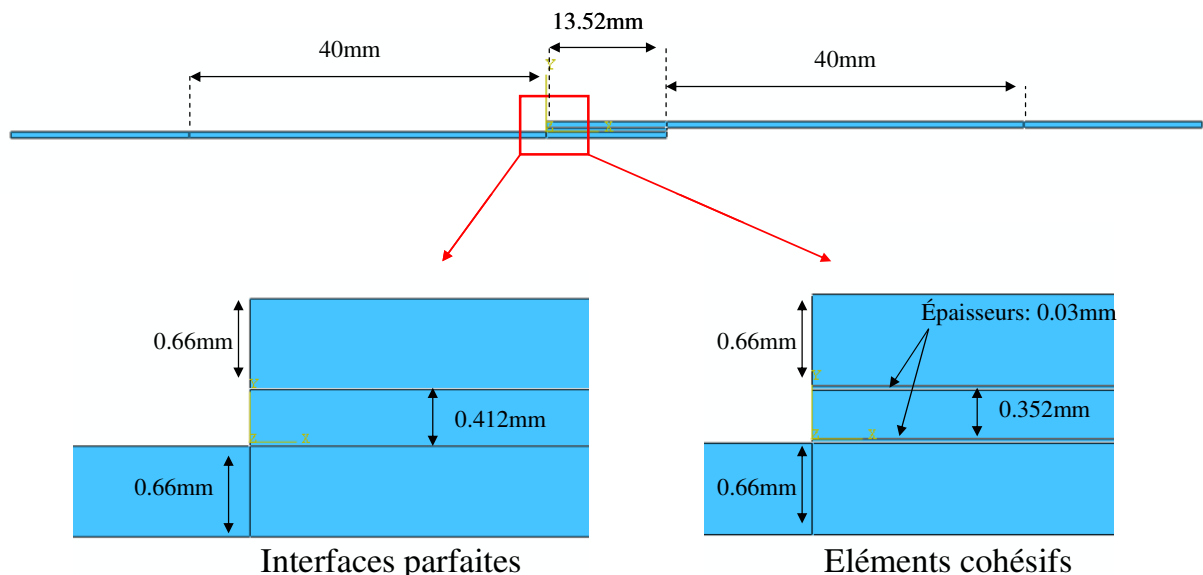


Figure 64 - Détails de la géométrie du modèle cohésif 2D

Les propriétés des éléments cohésifs sont choisies comme suit :

*Comportement élastique type traction* :  $E = 2175$  MPa (Module de l'adhésif)

*Comportement traction/séparation décollé* : Seuls les termes diagonaux de matrice d'élasticité ne sont pas nuls.

*Critère d'endommagement* : Contrainte nominale maximale  $\sigma_{\max}$  de 40 MPa (légèrement inférieure à celle de l'adhésif)

*Loi d'évolution de l'endommagement* : type déplacement linéaire. Rupture pour une valeur de  $\delta_f$  de 0,0153.

On peut résumer ces propriétés à l'aide de ce graphe :

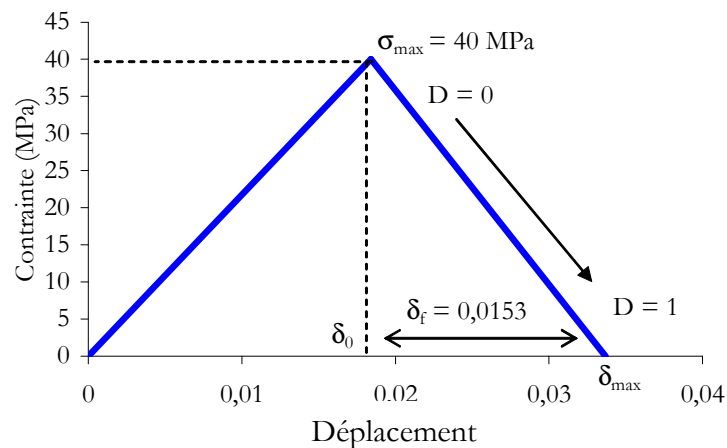


Figure 65 - Loi de traction/séparation utilisée pour l'étude cohésive en 2D

On impose ensuite au modèle un déplacement donné de 8 mm et on observe la dégradation des éléments de la couche cohésive sur la Figure 66. En rouge, apparaissent les éléments dont le paramètre  $D$  vaut 1, c'est-à-dire les éléments dont la rigidité est nulle, ils symbolisent ainsi la présence de la fissure. Pour les paramètres choisis, on note une avancée de fissure de 2mm et de manière symétrique, on observe la même dégradation pour l'autre extrémité de recouvrement.

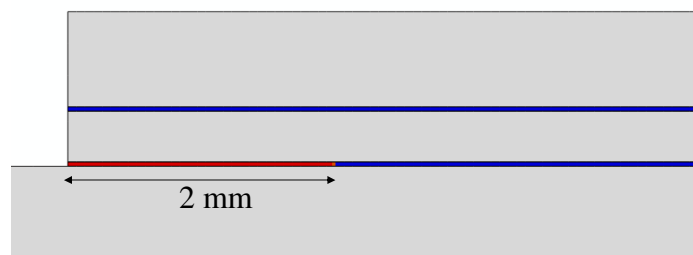
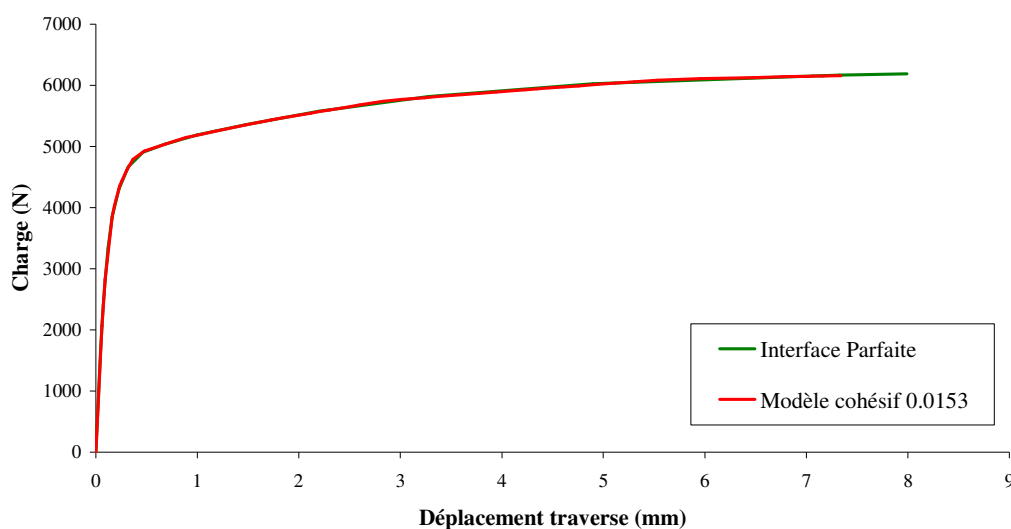
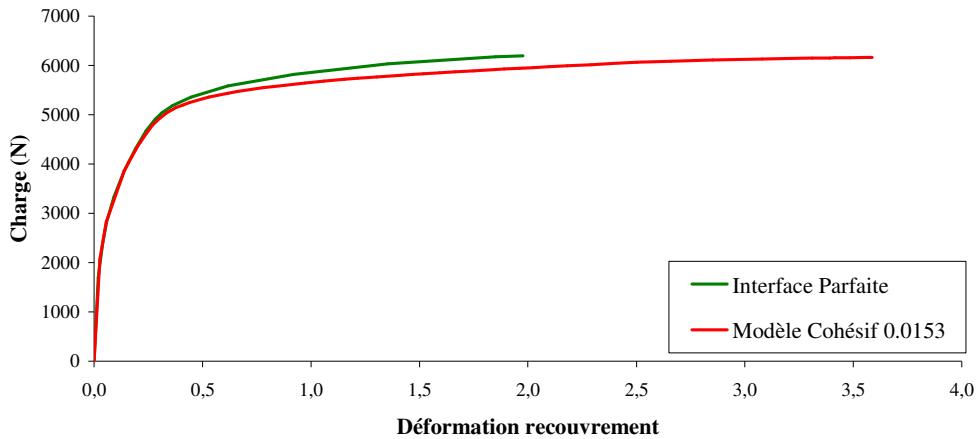


Figure 66 - Mise en évidence de l'avancée de la fissure dans la couche d'éléments cohésifs

On s'intéresse alors au comportement global de l'assemblage avec la présence de cette fissure. Pour cela, on trace la courbe numérique de traction effort/déplacement de traverse et la courbe effort/déformation du recouvrement qu'on confronte aux mêmes courbes obtenues pour le modèle 'interface parfaite' (Figure 67). On constate que le comportement global dépend peu de la présence de la fissure. Ceci peut paraître étonnant dans la mesure où, la propagation d'une fissure s'apparente à une diminution de la longueur de recouvrement et devrait générer une légère perte de rigidité si on se réfère à l'étude paramétrique du paragraphe VI.2.2.3. Cependant, on notera que dans le cas présent, on réalise une étude 2D, alors que l'étude paramétrique était 3D. Il est donc difficile d'apporter une conclusion sur cette observation qui concerne deux modèles très différents.

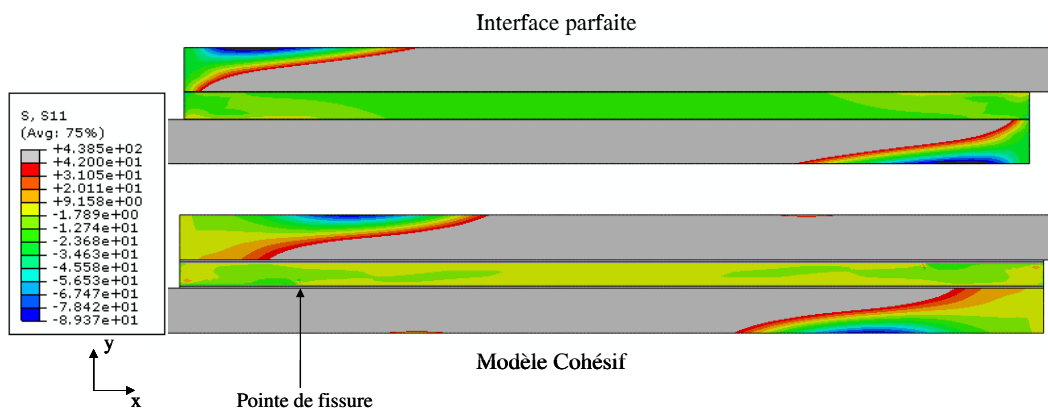
Si on s'intéresse de plus près à l'adhésif et au recouvrement, on note que la fissure joue de manière non négligeable sur la rigidité de l'assemblage. Pour les paramètres choisis, on relève une perte de rigidité lors du passage au comportement non-linéaire ainsi qu'une augmentation de la déformabilité. Or, c'est précisément ce qu'on aurait souhaité obtenir dans les modélisations du paragraphe VI.3.1. On confirme ainsi que la modélisation de ce phénomène de fissuration permettrait d'améliorer le résultat des simulations réalisées dans le cadre de cette thèse. On ne confronte pas ces résultats à l'expérience dans la mesure où ce modèle 2D n'a pas été optimisé pour prédire le comportement de l'assemblage. L'intérêt ici est de visualiser l'impact de l'apparition d'une fissure. Une modélisation 3D a été réalisée, mais de nombreux problèmes numériques ont été rencontrés et le temps a manqué pour pouvoir présenter des résultats pertinents.





**Figure 67 - Courbes de traction globale (effort/déplacement de traverse) et de déformation locale (effort/déformation du recouvrement) pour le modèle 'Interface parfaite' 2D et pour le modèle cohésif 2D.**

On peut également observer la nouvelle répartition des contraintes obtenues avec la formation de la fissure (Figure 68). D'une manière générale, on constate, que l'état de contrainte à cœur augmente fortement avec le modèle cohésif expliquant les ruptures cohésives à cœur qu'on observe expérimentalement alors que les bords sont considérablement déchargés. Lorsque la fissure se propage, on assiste à une diminution de la longueur de recouvrement et au déplacement du pic de contrainte d'arrachement qu'on retrouve vers le cœur de l'assemblage. Le cisaillement est également beaucoup plus nocif puisque concentré dans le cœur de la couche d'adhésif ce qui va bien dans le sens de la diminution du recouvrement.



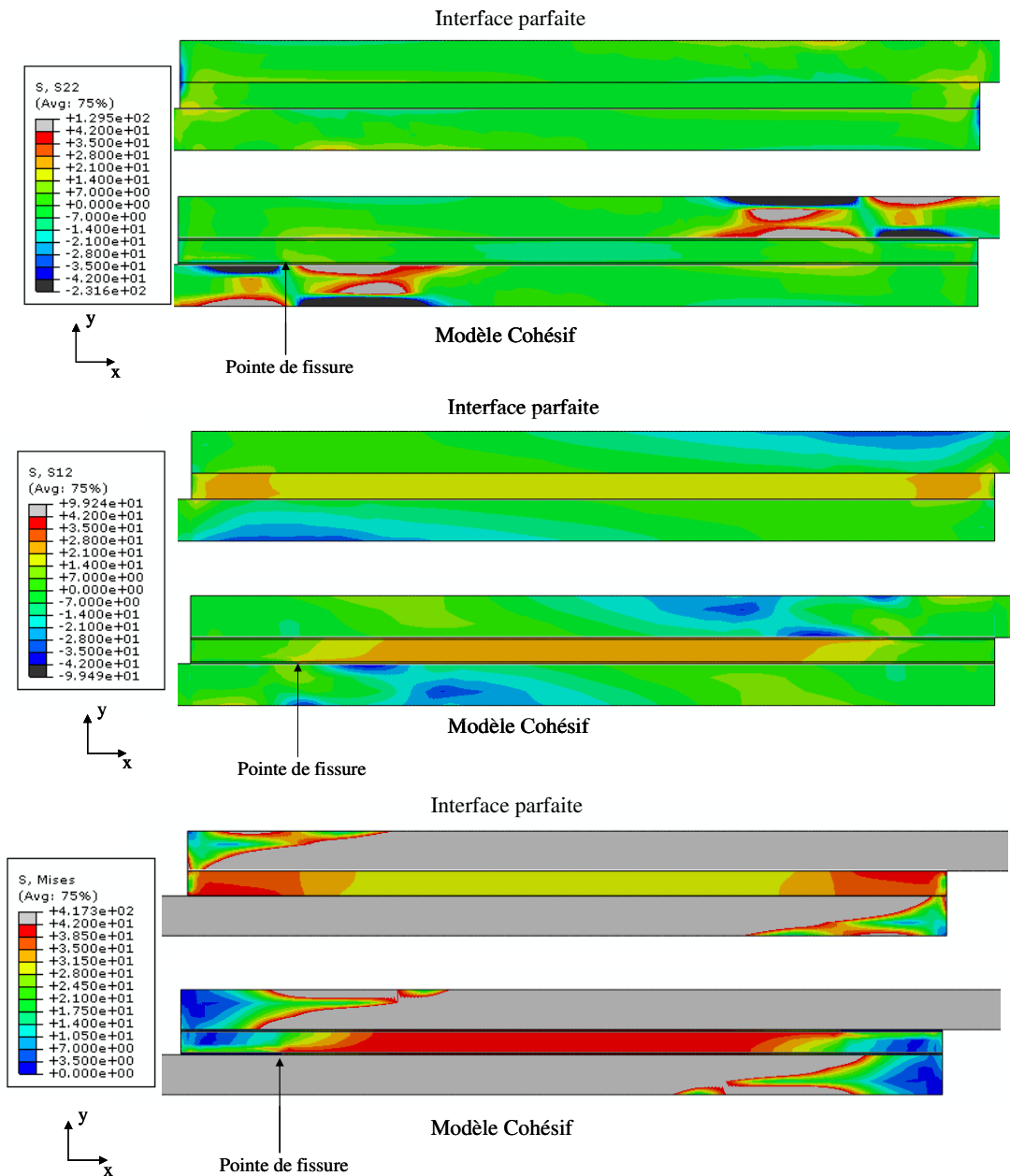


Figure 68 - Comparaison des états de contrainte dans la couche d'adhésif avec ou sans la présence de fissuration dans la zone cohésive ( $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$ ,  $\sigma_{xy}$ , Mises)

L'utilisation d'un modèle cohésif pour la simulation du comportement en T/C d'assemblages structuraux vieillis permettrait ainsi de mieux appréhender la compétition qu'il existe entre la dégradation chimique des propriétés de l'interface et la plastification de la couche d'adhésif, en vue d'une estimation de la durabilité d'assemblage collé vieilli. On peut ainsi imaginer construire un modèle 3D très détaillé qui intègre l'interphase et ses propriétés. On pourrait alors chercher les différentes courbes de traction/séparation (dépendantes de la température et du vieillissement humide) qui décrivent de manière satisfaisante le changement de comportement induit par le vieillissement.

Enfin, le développement et l'ajout d'un modèle de diffusion dépendant de l'état de contrainte et d'une loi de comportement viscoélastoplastique permettraient d'obtenir un modèle complet du point de vue de la description physico-chimique et mécanique du vieillissement de l'assemblage. Un banc d'essai a été mis au point afin de pouvoir évaluer l'impact de la mécanique sur la diffusion d'eau et étudier le fluage de l'adhésif en milieu aqueux. De tels essais n'ont pu être menés faute de temps. Les perspectives d'amélioration du modèle éléments finis utilisés pour étudier la durabilité d'assemblages collés sont clairement identifiées et pourront faire l'objet d'une future étude.

## 5. *Bibliographie de la partie VI*

1. Calvez, P.; Thèse, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, 2009.
2. Guo, S.; Dillard, D. A.; Plaut, R. H. International Journal of Adhesion and Adhesives 2006, 26, 629-638.
3. Bowditch, M. R. International Journal of Adhesion and Adhesives 1996, 16, 73-79.
4. Zannideffarges, M. P.; Shanahan, M. E. R. International Journal of Adhesion and Adhesives 1995, 15, 137-142.
5. Mario, O.; Thèse, Ecole des Mines de Paris, 2007.
6. Cognard, J. Science et technologie du collage, Presses Technologiques et Universitaires Romandes, 2004.

## 6. *Liste des figures de la partie VI*

- Figure 1 - Courbes de traction de l'acier galvanisé utilisé dans la réalisation des assemblages collés de l'étude (pleine échelle et "zoom" sur la partie élastique)
- Figure 2 - Méthode de mesure des grandeurs de l'assemblage ( exemple pour un côté)
- Figure 3 - Montage d'une éprouvette collée dans les mors manuels
- Figure 4 – Cinématique de l'essai de T/C sur éprouvettes collées munies d'un extensomètre
- Figure 5 – Courbes de T/C globales sur éprouvettes collées avant vieillissement
- Figure 6 – Courbes de comportement de l'acier (substrats) lors de l'essais de T/C des éprouvettes collées avant vieillissement.
- Figure 7 – Courbes de traction pour l'extensomètre 1 placé de part et d'autres du recouvrement d'éprouvettes collées sans vieillissement.
- Figure 8 – Observation de l'extrémité de recouvrement d'assemblages collés sans vieillissement pour différentes forces appliquées. Visualisation de l'apparition d'une fissure en T/C.
- Figure 9 – Déformée des éprouvettes collées après essai de T/C (sans vieillissement)
- Figure 10 – Faciès de rupture d'assemblages collés sollicités en T/C avant vieillissement (dans l'ellipse rouge, rupture cohésive)

- Figure 11 – Courbes de T/C globales sur des éprouvettes collées et placées à vieillir dans l'eau à 70°C pendant 6h, 1, 5 et 14 jours.
- Figure 12 – Courbes de déformation de l'acier pour des éprouvettes collées sollicitées en T/C en fonction du vieillissement qu'elles ont subi
- Figure 13 – Courbes de déformation du recouvrement pour des éprouvettes collées sollicitées en T/C et pour différents temps de vieillissement
- Figure 14 – Faciès de rupture d'assemblages collés sollicités en T/C pour différents temps de vieillissement (dans l'ellipse rouge la part cohésive de la rupture)
- Figure 15 – Modèle éléments finis 3D représentant la *moitié* de l'assemblage collé avec la géométrie par défaut (Recouvrement 12mm, épaisseur de colle 0.3mm, épaisseur des substrats 0.7mm, largeur 25mm)
- Figure 16 – Description des conditions limites et des déplacements imposés aux modèles éléments finis en vue de la simulation de l'essai de T/C
- Figure 17 – Exemples de maillage étudiés (représentation sur géométrie complète). A gauche M1 est assez grossier, à droite M7 possède un maillage raffiné aux bords.
- Figure 18 – Visualisation de l'état de contraintes dans l'assemblage collé le long du recouvrement et à mi largeur et mi épaisseur de la couche d'adhésif pour plusieurs maillages.
- Figure 19 – Principe employé pour tracer la courbe de déformation autour du recouvrement
- Figure 20 – Visualisation de l'impact du module d'Young de l'adhésif sur la réponse globale de l'assemblage et sur la réponse localisée autour du recouvrement
- Figure 21 – Visualisation de l'impact du module d'Young des substrats en acier sur la réponse globale de l'assemblage et sur la réponse localisée autour du recouvrement
- Figure 22 – Visualisation de l'impact du changement d'épaisseur du joint d'adhésif sur la réponse globale de l'assemblage et sur la réponse localisée autour du recouvrement
- Figure 23 – Visualisation de l'impact du changement d'épaisseur des substrats en acier sur la réponse globale de l'assemblage et sur la réponse localisée autour du recouvrement
- Figure 24 – Visualisation de l'état de contraintes de la couche d'adhésif pour 3 longueurs de recouvrement distinctes.
- Figure 25 – Visualisation de l'impact du changement de longueur de recouvrement sur la réponse globale et locale de l'assemblage
- Figure 26 – Modèle éléments finis avec substrats de type plaque.
- Figure 27 - Comparaison des résultats obtenus de la simulation de traction/cisaillement pour les modélisations 3D et "plaque" (1- courbe de déplacement global, 2- comportement à proximité du recouvrement, 3- comportement de l'acier)
- Figure 28 - Précision à propos du maillage M8
- Figure 29 - Confrontation du résultat d'une simulation d'essai de T/C sur un même modèle d'assemblage collé avec deux maillages différents (courbe de traction Force/déplacement, état de contraintes de Von Mises et d'arrachement au cœur de la couche d'adhésif à mi-largeur)
- Figure 30 - Confrontation des résultats d'essais de T/C sur deux modèles « plaques » avec pour l'un des épaisseurs moyennes et pour l'autre des épaisseurs locales variables (courbe de traction Force/déplacement, courbe force/déformation recouvrement, courbe force/déformation acier).
- Figure 31 - Détail des dimensions affectées au modèle "Epaisseurs locales variables"
- Figure 32 - Cartographie de la fraction massique en eau dans le joint d'adhésif d'un assemblage collé
- Figure 33 - Répartition du paramètre  $|T-T_g|$  dans le joint d'adhésif pour une durée de vieillissement de 5 jours dans l'eau à 70°C
- Figure 34 – Enveloppe du critère de rupture en déformation plastique équivalente fonction de l'écart  $|T-T_g|$  (donc de la quantité locale d'eau)
- Figure 35 - Critère de rupture de l'adhésif dans l'assemblage collé
-



- Figure 36 – Confrontation expérience/simulation du comportement d'un assemblage collé en traction/cisaillement
- Figure 37 – Confrontation expérience/simulation du comportement d'un assemblage collé en traction/cisaillement au niveau du recouvrement
- Figure 38 – Confrontation expérience/simulation du comportement d'un substrat en l'acier dans un assemblage collé sollicité en traction/cisaillement (pleine échelle et zoom sur la partie élastique)
- Figure 39 - Mise en évidence de la plastification des substrats lors de l'essai de traction/cisaillement (demi substrats représentés)
- Figure 40 - Sens d'observation des contraintes (demi assemblage)
- Figure 41 - Visualisation des contraintes de Von Mises et d'arrachement (S33) et des déformations plastiques équivalentes (PEEQ) dans la colle à l'interface avec un substrat pour une charge totale de 5000N (demi joint de colle représenté)
- Figure 42 - Visualisation des contraintes de Von Mises et d'arrachement (S33) et des déformations plastiques équivalentes (PEEQ) dans la colle à l'interface avec un substrat pour une charge totale de 6000N (demi joint de colle représenté)
- Figure 43 - Visualisation des contraintes de cisaillement longitudinales  $\tau_{xz}$  (S13) et transversales  $\tau_{yz}$  (S23) dans la colle à l'interface avec un substrat pour une charge totale de 6000 N (demi joint de colle représenté)
- Figure 44 - Visualisation des contraintes de Von Mises et d'arrachement (S33) et des déformations plastiques équivalentes (PEEQ) dans la colle à l'interface avec un substrat pour une charge totale de 7000 N (demi joint de colle représenté)
- Figure 45 - Confrontation du faciès de rupture expérimental au critère de rupture obtenu en simulation numérique à 7000 N.
- Figure 46 - Profil du paramètre |T-Tg| pour 3 temps de vieillissement 1, 5 et 14 jours (demi joint de colle représenté)
- Figure 47 - Profil des contraintes d'arrachement  $\sigma_{zz}$  à l'interface adhésif/substrat suite à l'étape de gonflement pour 3 temps de vieillissement 1, 5 et 14 jours (demi joint de colle représenté)
- Figure 48 - Profil de contraintes de cisaillement  $\sigma_{xz}$  à l'interface adhésif/substrat suite à l'étape de gonflement pour 3 temps de vieillissement 1, 5 et 14 jours (demi joint de colle représenté)
- Figure 49 - Profil de contraintes de cisaillement  $\sigma_{yz}$  à l'interface adhésif/substrat suite à l'étape de gonflement pour 3 temps de vieillissement 1, 5 et 14 jours (demi joint de colle représenté)
- Figure 50 - Courbes de charge/déplacement de traverse, charge/déformation du recouvrement et charge/déformation du substrat. Confrontation simulation/expérience pour des éprouvettes collées placées à vieillir dans l'eau à 70°C pendant 1 jour.
- Figure 51 - Courbes de charge/déplacement de traverse, charge/déformation du recouvrement et charge/déformation du substrat. Confrontation simulation/expérience pour des éprouvettes collées placées à vieillir dans l'eau à 70°C pendant 5 jours.
- Figure 52 - Courbes de charge/déplacement de traverse, charge/déformation du recouvrement et charge/déformation du substrat. Confrontation simulation/expérience pour des éprouvettes collées placées à vieillir dans l'eau à 70°C pendant 14 jours.
- Figure 53 - Critère en contrainte permettant l'évaluation de l'état de contrainte de l'adhésif après vieillissement de l'assemblage collé
- Figure 54 - Profil de contraintes d'arrachement  $\sigma_{zz}$  à l'interface adhésif/substrat pour un assemblage vieilli 1 jour dans l'eau à 70°C et suite à l'application d'un effort de T/C de 6000 N. Evaluation du critère en contrainte (demi joint de colle représenté)

- Figure 55 - Application du critère en déformation plastique équivalente à l'interface pour un assemblage vieilli 1 jour dans l'eau à 70°C et suite à l'application d'un effort de T/C de 6000 N (demi joint de colle représenté)
- Figure 56 - Profil de contraintes de Von Mises à l'interface adhésif/substrat pour un assemblage vieilli 1 jour dans l'eau à 70°C et suite à l'application d'un effort de T/C de 6000 N (demi joint de colle représenté)
- Figure 57 - Profil de contraintes d'arrachement  $\sigma_{zz}$  à l'interface adhésif/substrat pour un assemblage vieilli 5 jours dans l'eau à 70°C et suite à l'application d'un effort de T/C de 6000 N. Evaluation du critère en contrainte (demi joint de colle représenté)
- Figure 58 - Application du critère en déformation plastique équivalente à l'interface pour un assemblage vieilli 5 jours dans l'eau à 70°C et suite à l'application d'un effort de T/C de 6100 N (demi joint de colle représenté)
- Figure 59 - Application du critère en déformation plastique équivalente à l'interface pour un assemblage vieilli 5 jours dans l'eau à 70°C et suite à l'application d'un effort de T/C de 6400 N (demi joint de colle représenté)
- Figure 60 - Profil de contraintes de Von Mises à l'interface adhésif/substrat pour un assemblage vieilli 5 jours dans l'eau à 70°C et suite à l'application d'un effort de T/C de 6100 N (demi joint de colle représenté)
- Figure 61 - Profil de contraintes d'arrachement  $\sigma_{zz}$  à l'interface adhésif/substrat pour un assemblage vieilli 14 jours dans l'eau à 70°C et suite à l'application d'un effort de T/C de 5700 N. Evaluation du critère en contrainte (demi joint de colle représenté)
- Figure 62 - Application du critère en déformation plastique équivalente à l'interface pour un assemblage vieilli 14 jours dans l'eau à 70°C et suite à l'application d'un effort de T/C de 5700 N (demi joint de colle représenté)
- Figure 63 - Profil de contraintes de Von Mises à l'interface adhésif/substrat pour un assemblage vieilli 14 jours dans l'eau à 70°C et suite à l'application d'un effort de T/C de 5700 N (demi joint de colle représenté)
- Figure 64 - Détails de la géométrie du modèle cohésif 2D
- Figure 65 - Loi de traction/séparation utilisée pour l'étude cohésive en 2D
- Figure 66 - Mise en évidence de l'avancée de la fissure dans la couche d'éléments cohésifs
- Figure 67 - Courbes de traction globale (effort/déplacement de traverse) et de déformation locale (effort/déformation du recouvrement) pour le modèle 'Interface parfaite' 2D et pour le modèle cohésif 2D.
- Figure 68 - Comparaison des états de contrainte dans la couche d'adhésif avec ou sans la présence de fissuration dans la zone cohésive ( $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$ ,  $\sigma_{xy}$ , Mises)



## CONCLUSION



## Conclusion

Un petit rappel du contexte s'impose pour conclure. Etudier la durabilité d'une liaison collée est un réel challenge industriel et scientifique. Les structures assemblées par collage peuvent être soumises, dans leurs milieux d'exploitation, à de fortes températures et de forts taux d'humidité en plus des sollicitations mécaniques. Une structure qui vieillit perd inévitablement une partie de ses propriétés physico-chimiques et/ou mécaniques. Mais, il est nécessaire de pouvoir les quantifier précisément afin de pouvoir certifier la tenue de l'assemblage dans le temps sans pour autant le surdimensionner.

Les différents constituants d'un assemblage collé (substrats, adhésif, interphases) vieillissent à des vitesses et de façons différentes. Définir une zone et un effort de rupture n'est pas simple, d'autant que les effets du vieillissement peuvent se compenser ou s'ajouter par effet de couplage multiphysique. Pour prédire une rupture, il est nécessaire de connaître à tout instant de la vie de l'assemblage, son état de contrainte en tous points et de s'assurer que ce dernier n'est pas critique.

On s'est proposé dans ce manuscrit, d'étudier le vieillissement d'assemblages collés dédiés au secteur automobile et constitués de deux substrats fins en acier galvanisé et d'un film d'adhésif structural époxy chargé de nodules d'élastomères et charges minérales (25% en masse). Pour répondre à la problématique de la durabilité, il a été décidé de construire un modèle numérique intégrant les essais de la diffusion non linéaire de l'eau dans l'adhésif et la dégradation de ses propriétés mécaniques en fonction de la quantité locale d'eau. Ce modèle a été implanté dans un logiciel de simulation par éléments finis afin d'appréhender le comportement en traction/cisaillement d'un assemblage simple recouvrement qui a subi un vieillissement hydrique.

La construction de telles lois a nécessité une étude expérimentale conséquente. On a notamment mis en évidence, pour l'adhésif de l'étude, que le comportement diffusif non linéaire de l'adhésif était dû à une forte cavitation qui avait lieu dans la matrice à proximité des charges pour des températures proches de la  $T_g$  à saturation. On a également montré l'analogie existante entre l'effet de la température sur les propriétés mécaniques et celui de l'eau, au travers du paramètre commun  $|T-T_g|$ . Les lois construites ont été intégrées à un modèle éléments finis et les résultats obtenus ont été confrontés à l'expérience. On a alors constaté une bonne corrélation. Toutefois, en vue d'affiner les résultats, plusieurs pistes de développement ont été identifiées comme l'amélioration de la description du gonflement hydrique pour les temps de diffusion importants (>10 jours), l'intégration et l'identification d'un critère de Drucker-Pragër permettant

de corriger l'évolution de la déformation volumique et enfin l'impact des contraintes sur la cinétique de diffusion.

Après validation, ces lois ont été utilisées pour réaliser des simulations d'essais de traction/cisaillement sur assemblages collés vieilliss dans l'eau à 70°C pendant 1, 5 ou 14 jours. L'objectif de cette modélisation par éléments finis était de connaître pour un temps de vieillissement donné, l'état de contrainte en tous points de l'assemblage et de les confronter aux valeurs limites déterminées par l'expérience. Cette connaissance, indispensable à une étude de durabilité, a alors permis de conclure sur l'impact du vieillissement de l'assemblage. Une étude sur la dégradation chimique de l'interface, comme celle réalisée par Calvez, est un complément indispensable à la bonne compréhension des mécanismes à l'origine de la diminution des propriétés de l'assemblage collé en vieillissement humide.

On a ainsi mis en évidence que, pour les temps de diffusion courts (1 jour et moins), l'état de contraintes en T/C dans l'assemblage n'était pas critique et ne justifiait pas la rupture interfaciale observée expérimentalement. Grâce à la simulation, on a pu ainsi conclure que, dans ce cas précis, la rupture a bien eu lieu à l'interface du fait de sa dégradation physico-chimique rapide. Pour des temps de vieillissement plus importants (supérieurs à 5 jours), on a montré que l'état de contrainte pour l'effort expérimental à rupture, était suffisant pour causer la rupture de l'assemblage sans prendre en compte, en plus, la dégradation de l'interface. On en a conclu que cette dégradation de l'interface n'était pas, de manière évidente, le phénomène affaiblissant la structure au premier ordre. L'eau ayant pénétré plus profondément, l'adhésif a gagné en souplesse et a repris une partie de l'effort que supportait jusqu'ici l'interface.

Il est, toutefois, difficile de conclure plus précisément sur la durabilité de l'assemblage étudié dans la mesure où la modélisation n'inclut pas l'interphase avec ses propriétés et sa dégradation mécanique (propagation d'une fissure) alors que la rupture est majoritairement interfaciale. On a de plus, évoqué le fait que l'état de contrainte de compression dans la couche d'adhésif pouvait être une cause de ralentissement de la cinétique de diffusion dans le sens où il aurait tendance à empêcher la formation de cavités. Ces points constituent les principales pistes de développements futurs pour lesquelles il sera nécessaire de réaliser une étude expérimentale poussée donnant accès aux propriétés mécaniques et diffusives de cette interphase et à la diffusion sous contrainte dans l'adhésif.

Le CRITT Matériaux souhaite au travers de cette thèse, mettre en place un outil et un savoir-faire concernant le dimensionnement des structures collées en tenant compte des effets du vieillissement couplés à la mécanique. Il est bien évident que, pour un industriel, il est très difficile de mener une étude aussi lourde, que celle présentée dans ces pages, pour valider chaque choix de

géométrie et de matériaux pour ses structures. L'intérêt étant de limiter au maximum le nombre d'essais et de simulations nécessaires à la validation. De manière pragmatique, évaluer la durabilité et le dimensionnement d'un ensemble consiste avant tout à éviter l'endommagement des liaisons collées pour les sollicitations qui seront appliquées. Autrement dit, il s'agit de vérifier qu'à aucun moment, durant l'utilisation de la structure, les contraintes de « seuil élastique » ne sont dépassées dans l'adhésif, les substrats ou l'interface.

On peut alors imaginer le processus suivant. Un petit nombre d'essais est réalisé pour évaluer les caractéristiques mécaniques des composants saturés en eau (module d'Young, limite élastique). Un critère simple pour évaluer la limite de ce que peut supporter un adhésif, peut être construit sur la base de la limite élastique de ce dernier après saturation. La prudence est néanmoins, de mise pour une telle approche. En effet, aux bords du joint de colle, où l'eau a diffusé, le module a chuté et les contraintes sont plus faibles qu'avant vieillissement. A cœur le niveau de contrainte peut être plus important qu'auparavant et dépasser le critère de manière très précoce alors que l'assemblage peut supporter une charge plus grande. Une telle méthode revient à effectuer un surdimensionnement, mais permet toutefois, de tenir compte du vieillissement et surtout demeure réalisable du point de vue industriel sans avoir à mener une étude fastidieuse. Un tel critère implique que la rupture a lieu dans l'adhésif ou le substrat ce qui n'est pas toujours le cas. Aussi, on peut adjoindre un critère mécanique pour l'interface (qu'il faudra identifier) afin d'assurer la tenue de cette dernière après vieillissement.

Pour pousser plus loin la réflexion, on sait qu'une structure subit en réalité des cycles de sollicitations mécaniques, thermiques, hydriques. Du point de vue de la diffusion d'eau, on est en présence de phénomènes de la sorption/désorption à des températures bien inférieures à ce qui est testé en laboratoire. Par conséquent, on tend vers un « pseudo-état » d'équilibre des composants en terme de concentration locale en espèce diffusante et donc en gradients de propriétés qui dépendent d'un couplage thermohydromécanique. Industriellement, on peut chercher à évaluer cet état, en utilisant les lois de diffusion et de désorption déterminées dans cette thèse, et en simulant de tels cycles sur les structures étudiées. Le dimensionnement peut alors être réalisé en fonction de cet état des composants et des champs de « limites élastiques » respectives.

Du point de vue de la modélisation éléments finis, on peut également simplifier l'approche en considérant un ou plusieurs matériaux comme purement élastiques et en leur adjoignant des critères de 'rupture' équivalents aux contraintes « seuil » qui ont été définies. Dans le cas où aucune fissure n'apparaît dans le domaine de réponse linéaire de l'assemblage collé (ou autrement dit, si les forces d'adhésion sont suffisantes pour éviter une amorce de rupture adhésive dans ce domaine), on peut éviter la lourde schématisation de l'interphase dans la modélisation en la



supposant parfaite, ce qui limite le nombre d'essais et le nombre de simulation. Dans un tel cas où il n'y a pas de plasticité et où les déformations restent raisonnables, on peut également simplifier le modèle éléments finis en choisissant des éléments simples, linéaires et à intégrations réduites ce qui permet d'obtenir des temps de calcul bien plus courts.

Enfin, dans la littérature, un certain nombre de techniques ont été proposées permettant d'augmenter la résistance d'un assemblage collé comme, par exemple, le biseautage des supports qui permet de diminuer le pelage des liaisons en traction/cisaillement ou l'application d'un bourrelet de colle qui permet de redistribuer les contraintes en extrémité de recouvrement. Ces techniques sont par conséquent fortement conseillées dans le cadre d'une étude de dimensionnement qui tient compte du vieillissement des matériaux. On notera que l'application d'un bourrelet est doublement intéressante, dans la mesure où l'eau y diffusera en premier laissant l'adhésif intact là où les contraintes sont les plus importantes.

# ANNEXES



## ANNEXE 1 - Tables des données matériaux pour l'adhésif entrées dans le modèle Abaqus pour la simulation de l'essai de traction sur éprouvette vieillie

Données issues des essais en température :

E (Pa)	Poisson	Field (T-Tg)
2175849329	0.47	70
1842364962	0.44	65
1578721942	0.43	60
1370293456	0.42	55
1205515971	0.42	50
1075247695	0.42	45
972261393	0.41	40
890843424	0.41	35
826476752	0.41	30

Sigma (Pa)	Eps plast	T-Tg
15502622	0	70
24183616	0.001970	70
30847800	0.004620	70
35238352	0.008569	70
37531161	0.013780	70
39050990	0.025835	70
39848373	0.044501	70
40721438	0.068070	70
41075155	0.100333	70
11500097	0	55
19558242	0.003339	55
25085643	0.007696	55
28319417	0.013703	55
30016369	0.020815	55
31306309	0.036554	55
32362117	0.060794	55
33640308	0.093208	55
34924493	0.125617	55
36493523	0.166155	55
11057673	0	35
16220852	0.011493	35
17825770	0.025603	35
18987395	0.056204	35
20261146	0.102652	35
22036833	0.164492	35
24580327	0.241415	35
27986878	0.333311	35
9068882	0	25
14608812	0.010059	25
16384234	0.025144	25
17399819	0.059905	25
18017611	0.095122	25
18916894	0.145567	25
20488089	0.208074	25
22318448	0.278615	25

Données issues des essais sur éprouvettes vieilles :

E (Pa)	Poisson	(T-Tg)
2294000000	0.47	70.5
1552000000	0.47	61.9
1365000000	0.46	57.7
1189000000	0.46	51.1
1109000000	0.45	45.6
1048000000	0.45	38.0
1031000000	0.44	34.0
1030000000	0.44	33.6

Sigma (Pa)	Eps plast	T-Tg
15502543	0	70
24178833	0.001500	70
30840635	0.004095	70
35229466	0.008013	70
37521476	0.013215	70
39045463	0.025461	70
39842126	0.044104	70
40717548	0.067773	70
40909435	0.093762	70
12297287	0	61.87
19374584	0.002339	61.87
24762731	0.005534	61.87
28628247	0.010112	61.87
31142562	0.015055	61.87
33714172	0.027417	61.87
34827420	0.040799	61.87
35861457	0.060611	61.87
36915654	0.086526	61.87
38279964	0.132169	61.87
14850499	0	57.69
21171506	0.002733	57.69
25762836	0.006941	57.69
28892658	0.011785	57.69
32122771	0.023207	57.69
33855512	0.041436	57.69
35078640	0.065875	57.69
36523306	0.108145	57.69
11886700	0	51.09
18162018	0.002911	51.09
22762249	0.006535	51.09
25944864	0.011289	51.09
27999391	0.016820	51.09
30194994	0.029150	51.09
31616106	0.049292	51.09
32736831	0.076210	51.09
34140742	0.115894	51.09
35765330	0.173648	51.09
10910403	0	45.64
15726733	0.004345	45.64
19091437	0.009326	45.64
21393784	0.014816	45.64

---

22906231	0.020680	45.64
24486445	0.033039	45.64
25602563	0.052155	45.64
26785635	0.084340	45.64
28158140	0.129503	45.64
29532986	0.174677	45.64
31357382	0.239289	45.64
9773431	0	37.96
13487119	0.004618	37.96
15920937	0.009863	37.96
17416383	0.015508	37.96
18302100	0.021438	37.96
19263460	0.033657	37.96
20013627	0.052332	37.96
20864773	0.083608	37.96
22070285	0.133740	37.96
24095444	0.215162	37.96
26461708	0.309099	37.96
9808918	0	33.98
14200832	0.005470	33.98
16753831	0.011923	33.98
18042260	0.019122	33.98
18588965	0.026691	33.98
18903783	0.042018	33.98
19207011	0.064993	33.98
19960981	0.095380	33.98
20592470	0.135253	33.98



## Résumé

### **Contribution à l'étude de la durabilité des structures collées soumises à des efforts mécaniques après vieillissement humide.**

Une étude sur la durabilité d'assemblages collés en milieu chaud et humide est proposée dans ce manuscrit. L'objectif a été de construire un outil numérique capable de prédire le comportement mécanique après vieillissement des assemblages collés en vue de leurs dimensionnements.

A cette fin, une importante étude expérimentale a été menée sur un adhésif structural de type époxy chargé élastomère et des assemblages collés simple recouvrement acier/époxy/acier, destinés à des applications du secteur automobile. Les résultats de ces essais ont permis le développement d'un modèle de diffusion non linéaire physiquement motivé, capable de prédire la pénétration de l'eau dans l'adhésif pour une température donnée et les contraintes qui en résultent. Ces dernières ont été obtenues grâce à une loi de comportement thermohydromécanique couplée, développée spécialement pour l'adhésif structural. Toutes ces lois ont été intégrées dans un modèle éléments finis capable de simuler l'essai de traction/cisaillement sur l'assemblage avec ou sans vieillissement. L'impact du vieillissement sur la tenue de l'adhésif et/ou de l'interface dans l'assemblage a été discuté pour améliorer la compréhension des observations expérimentales.

Mots-clés : Adhésifs structuraux, Modélisation par éléments finis, diffusion non linéaire de l'eau, essais de traction/cisaillement, couplages multiphysiques

---

## Abstract

### **A contribution to the study of durability of bonded structures submitted to mechanical loads after humid aging.**

The study presented in this manuscript deals with the durability of bonded joints in warm and humid environment. The aim of this work was to build a numerical tool able to predict the mechanical behaviour of aged bonded joints to validate their design.

In order to achieve this, an important experimental study is carried out on an epoxy filled with elastomer adhesive and steel/epoxy/steel single lap joints intended for the automotive industry. A physically justified non linear diffusion model able to predict the ingress of water and relative stress and strain in the bulk adhesive, and a coupled thermo-hydro-mechanical behaviour law for the bulk adhesive have been built on the basis of these experimental results. These laws have been integrated in a finite element model able to create a tensile/shear load on the bonded joint before or after aging. The effect of aging on adhesive and/or interface in the assembly is then discussed to improve the understanding of experiments.

Keywords : Structural adhesives, finite element model, non linear water diffusion, tension/shear loading, multiphysical coupling.

---