



**HAL**  
open science

# Texturation micrométrique de surface par procédé mécanique de moletage pour optimiser la tenue mécanique des assemblages collés

Synthia Divin-Mariotti

► **To cite this version:**

Synthia Divin-Mariotti. Texturation micrométrique de surface par procédé mécanique de moletage pour optimiser la tenue mécanique des assemblages collés. Autre. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSEC040 . tel-03120752

**HAL Id: tel-03120752**

**<https://theses.hal.science/tel-03120752>**

Submitted on 25 Jan 2021

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

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



N° d'ordre NNT : 2019LYSEC40

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON  
PRÉSENTÉE DEVANT L'ÉCOLE CENTRALE DE LYON

ÉCOLE DOCTORALE N° 34  
ÉCOLE DOCTORALE MATÉRIAUX DE LYON

SPÉCIALITÉ DE DOCTORAT : SCIENCE DES MATÉRIAUX

Soutenue publiquement le 29 Novembre 2019 par :

**Synthia DIVIN-MARIOTTI**

*Préparée au Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes - UMR CNRS 5513*

---

**Texturation micrométrique de surface  
par procédé mécanique de moletage  
pour optimiser la tenue des assemblages collés**

---

Devant le jury composé de :

<b>Valérie NASSIET</b>	PU, INP Tarbes	Rapporteuse
<b>Bérangère TOURY</b>	MCF HDR , UCB Lyon	Rapporteuse
<b>Stéphane BENAYOUN</b>	PU, Ecole Centrale de Lyon	Président du jury
<b>Guillaume KERMOUCHE</b>	PU, Mines de St-Etienne	Examineur
<b>Anne-Marie KIETZIG</b>	Associate Professor, Univ. Mac.Gill	Examinatrice
<b>Bruno ANDRIOLETTI</b>	PU, UCB Lyon	Examineur
<b>Stéphane VALETTE</b>	MCF HDR, Ecole Centrale de Lyon	Directeur de thèse
<b>Frédéric VALIORGUE</b>	MCF HDR, ENISE	Co-directeur de thèse
<b>Pierre CHALANDON</b>	CETIM	Invité

36 Avenue Guy de Collongue, 69134 Ecully Cedex France



---

## Remerciements

---

Je souhaiterais commencer ce manuscrit en remerciant toutes les personnes qui m'ont aidée et sans qui cela n'aurait pas été possible aujourd'hui.

Tout d'abord j'aimerais remercier tous les membres du jury pour leur temps et leur implication.

Ensuite je remercie tout mon encadrement. Mon directeur de thèse, Stéphane VALETTE, mon co-directeur de thèse, Frédéric VALIORGUE, et mes encadrants, Guillaume KERMOUCHE, Pierre CHALANDON et Virginie AUGER. Stéphane, je ne vous remercierai jamais assez de m'avoir donné cette chance. Vous avez été comme un père durant ces trois années. Vous m'avez poussée à me donner au maximum de moi-même et grâce à vous j'ai pu progresser d'une façon que je n'aurais pas pu autrement. Frédéric, vous avez toujours été là pour moi, pour me soutenir sur tous les plans et cela je ne pourrai l'oublier. Guillaume, tu as toujours eu du temps à me consacrer que ce soit au travers des réunions que nous avons eues ou lorsque j'avais besoin d'aide tout simplement. Enfin merci à vous Pierre et Virginie qui avez donné un aspect appliqué à mes travaux.

Ma thèse a été effectuée au Laboratoire de Tribologie et de Dynamique des Systèmes (LTDS) à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Saint-Etienne (ENISE) et à l'Ecole Centrale de Lyon. Je remercie donc toute l'équipe du LTDS et toute l'équipe du Pôle productique de l'ENISE toujours présentes au cours de ma thèse pour partager avec moi leur expertise et leur temps. Je pense en particulier à Christophe CLAUDIN, Maryane JACQUIER, Hervé SEUX, Patrick POLLY, Isabelle PLETTTO et Mehmet CICI pour le pôle productique puis à Jules GALIPAUD, Thierry LE MOGNE, Elise CONTRAIRES et Bernard BEAUGIRAUD pour la partie Ecole Centrale de Lyon.

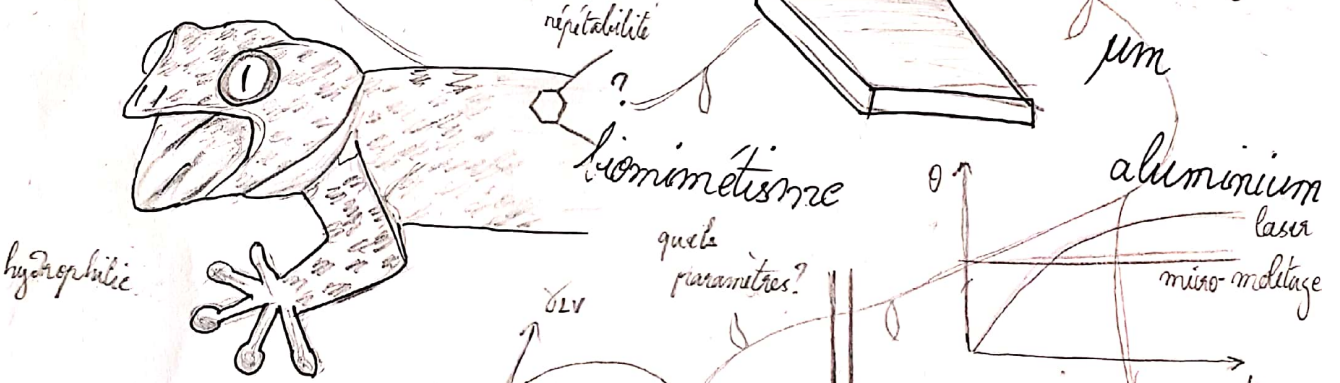
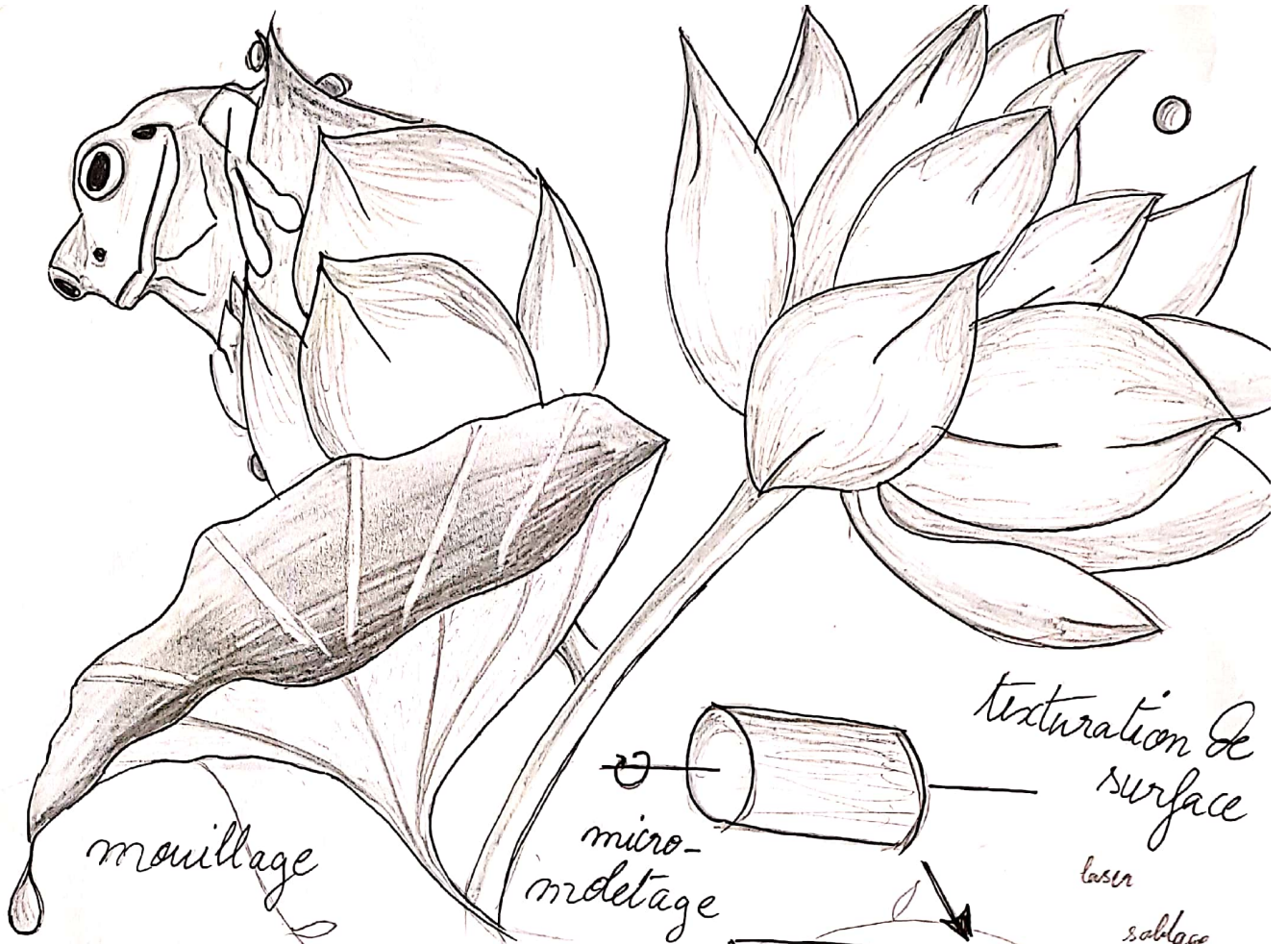
Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été effectués en partenariat avec le CETIM que j'aimerais remercier pour leur collaboration, je pense notamment à Coralie

THIOLIER avec qui j'ai passé beaucoup de temps. J'ai également dû collaborer avec l'équipement d'excellence MANUTECH-USD pour la réalisation de texturations pour lesquelles je remercie notamment Sédao XXX et Alina HAMRI. Je remercie aussi le laboratoire d'excellence MANUTECH-SISE (ANR-10-LABX-0075) de l'Université de Lyon (ANR-11-IDEEEX-0007) qui a accordé un financement dans le cadre du projet MOTEX qui a permis le bon déroulement de ma thèse.

D'un point de vue plus personnel j'aimerais remercier mes camarades de travail. Il s'agit de mes collègues de l'Ecole Centrale de Lyon : Vincent NEYRAND mon cher voisin de bureau avec qui j'ai adoré les discussions que l'on a eues, Quentin LEGRAND, Kevin TOROSSIAN, Alixe DREANO, Dominique VINCENELLI, Clémence BERNARDI, Thibaud MAUFFRE, Johan VIBERT et Mathilde DELORY. Viennent ensuite mes collègues de l'ENISE, certains sont devenus des amis très proches que je ne pourrai jamais oublier et à qui je dois beaucoup : Maxime DUMAS, Rafal KAMINSKI, Irati MALKORRA, Grégory METHON, Jian CIAO, Alexandr KULISH, Vipul VIGIRI et Raphaël LORAIN.

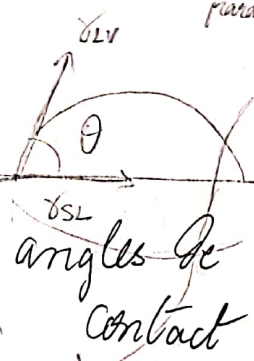
J'aimerais conclure avec mon expérience personnelle. Chaque parcours est différent. Je sais que le mien n'aura pas été évident. Il m'a déjà été dit plusieurs fois que je n'étais pas à la hauteur, pas assez intelligente, que mes ambitions n'étaient pas adaptées à mon genre, ou que ma formation universitaire était bidon. J'ai chuté quelques fois et je ne croyais plus en moi-même. Aujourd'hui ces chutes m'ont forgée. Je suis là où peu de personnes arrivent et même si la valeur des doctorants et peu reconnue encore en France, je sais que je suis à la hauteur. Cela ne serait pas arrivé sans des personnes qui certaines sont chères à mon cœur. Je pense à l'Université Evry Val-d'Essonne qui m'a laissé ma chance contrairement à la classe CPGE d'où je venais. Je pense à mes amis qui m'ont soutenue pendant toutes ces années d'études supérieures (Zélie, Antoine, Antoine, Dorian, Thien Phuc). Puis je pense à Alina HAMRI, certainement la personne avec le plus grand cœur au monde, ma tutrice de stage de fin d'études de Master, sans laquelle il est sûr que je ne serai pas là où je suis aujourd'hui. Je pense à ma famille qui m'a toujours soutenue et supportée pendant ces longues années d'études. A mon père qui m'a toujours poussée à en faire plus, à ma mère qui a été un véritable exemple de réussite pour moi et à mon frère, le meilleur confident qui m'ait été donné. Enfin je remercie mon mari, Michaël, qui est là depuis les débuts de mon parcours en études supérieures.

Merci à tous du fond du cœur.

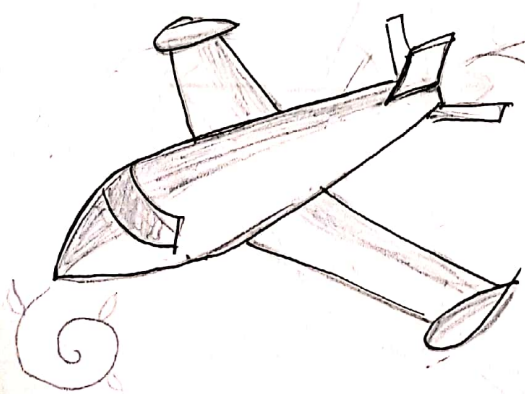


adhésion  

$$W_{SL} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta)$$



$$\cos \theta = \frac{\delta_{SV} - \delta_{SL}}{\gamma_{LV}}$$



Weibull





Dans le domaine de l'aéronautique les ensembles mécaniques sont usuellement assemblés avec des rivets, des vis et des écrous. Ces mécanismes imposent des ajouts de masse importants sur les ensembles mécaniques et des contraintes mécaniques locales. A grande échelle, ces défauts peuvent consommer beaucoup d'énergie pour être compensés. En plus de l'arrivée croissante de matériaux composites pouvant plus facilement être fragilisés, ces inconvénients ont amené à se pencher vers d'autres moyens d'assemblages dont notamment le collage.

Afin d'optimiser les assemblages collés, les surfaces peuvent être fonctionnalisées. Fonctionnaliser une surface permet de lui apporter des propriétés spécifiques. La texturation de surface fait partie des méthodes de fonctionnalisation des surfaces. Texturer une surface permet de changer ses propriétés chimiques et/ou de changer sa morphologie. Ainsi, de nombreuses surfaces innovantes ont été créées comme par exemple des surfaces à forte adhésion inspirées des pattes de geckos. S'inspirer de surfaces à forte adhésion est intéressant dans le cadre des assemblages collés.

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont pour objet la texturation de surfaces en aluminium par procédé mécanique de micro-moletage pour augmenter la tenue d'assemblages collés. La démarche utilisée a été dans un premier temps de déterminer des paramètres de forme de motifs de texturation favorables à une meilleure adhésion de la colle et donc à une surface à caractère hydrophile à l'aide de mesures de topographie de surface et de mouillage. Dans un second temps, l'adhésion de deux types de texturations a été caractérisée. Ainsi, les procédés de texturation par laser femtoseconde et par micro-moletage ont été comparés en analysant la physico-chimie de surfaces texturées grâce à des mesures de mouillage et d'XPS. Enfin, l'adhérence des surfaces texturées par plusieurs procédés de texturation a été déterminée avec des mesures de flexion trois points.

**Mots-clés :** Aluminium, texturation micrométrique, moletage, laser femtoseconde, adhésion, collage, mouillage, topographie.





---

## Abstract

---

In aerospace study, mechanical assemblies are usually made by riveting, screw and nuts. Those assemblies are then heavy, long of installation, unsightly, with heterogen mechanical stress. Nowadays with the development of improved materials properties with composites those processes are not optimized. So glued joints are a good candidate.

In order to optimize glued assemblies, surfaces can be functionalized. Surface functionalization allows specific surfaces properties. Surface functionalization can be obtained thanks to surface texturing, one of the surface functionalization methods. Surface texturing can change chemical properties and/or morphology of the material surface. Textured surfaces are interesting for academic and industrial researches. Thus, many innovative surfaces have been created, such as high-adhesion surfaces inspired by geckos' feet.

The work presented in this manuscript aims to texture aluminum surfaces by micro-knurling process to increase the mechanical strength of bonded assemblies. The approach developed consisted to determine texturing patterns favorable for better surface adhesion by glue and therefore to a hydrophilic surface thanks to wetting and topographical measurements. Then, the approach was to compare and characterize femtosecond laser and micro-knurling textured surface adhesion, with physico-chemical measurements. Finally, the adhesion of several textured surfaces was analyzed and compared with three points bending measures.

**Keywords :** Aluminum, micrometric texturing, knurling, femtosecond laser, adhesion, bonding, wetting, topography.



---

## Table des matières

---

<b>1</b>	<b>État de l'art</b>	<b>3</b>
1.1	Adhésion . . . . .	5
1.1.1	Généralités . . . . .	5
1.1.2	Modèles d'adhésion . . . . .	6
1.1.3	Introduction aux énergies et tensions de surface . . . . .	8
1.1.4	Mouillage . . . . .	15
1.1.5	Modèles d'énergie de surface . . . . .	25
1.2	Texturation de surface . . . . .	29
1.2.1	Texturations hydrophiles . . . . .	29
1.2.2	Méthodes de texturation de surface à l'échelle micrométrique . . . . .	39
1.2.3	Autres . . . . .	49
1.3	Collage . . . . .	50
1.3.1	Colles et adhésifs . . . . .	50
1.3.2	Préparation des surfaces . . . . .	53
1.3.3	Réalisation du collage . . . . .	54
<b>2</b>	<b>Matériaux et techniques expérimentales</b>	<b>63</b>
2.1	Aluminium 1050 . . . . .	64
2.2	Préparation des surfaces . . . . .	65
2.2.1	Polissage . . . . .	65
2.2.2	Protocole de nettoyage . . . . .	65
2.3	Procédés de texturation . . . . .	66
2.3.1	Sablage . . . . .	66
2.3.2	Laser femtoseconde . . . . .	67
2.3.3	Micro-moletage . . . . .	68
2.4	Caractérisations morphologiques et topographiques . . . . .	71
2.4.1	Microscopie confocale . . . . .	71
2.5	Caractérisations physico-chimiques . . . . .	74

2.5.1	Dispositif de mouillage . . . . .	74
2.5.2	XPS . . . . .	77
2.6	Collage . . . . .	79
2.7	Caractérisations mécaniques . . . . .	82
2.7.1	Essais de flexion trois points . . . . .	82
2.7.2	Statistiques de Weibull . . . . .	84
2.8	Qualification et mise au point du micro-moletage . . . . .	88
2.8.1	Morphologies de surface . . . . .	88
2.8.2	Mouillabilité . . . . .	92
<b>3</b>	<b>Micro-moletage et laser femtoseconde</b>	<b>99</b>
3.1	Échantillons étudiés . . . . .	100
3.2	Comparaison des morphologies de surface . . . . .	101
3.3	Mouillabilité dans le temps . . . . .	102
3.3.1	Mouillabilité des surfaces texturées par laser femtoseconde dans la littérature . . . . .	103
3.3.2	Évolution des angles de contact obtenus . . . . .	104
3.3.3	Hystérèses d'angles de contact . . . . .	107
3.4	Analyse chimique des surfaces par xps . . . . .	109
3.4.1	Spectres généraux . . . . .	110
3.4.2	Déconvolution des spectres . . . . .	110
3.4.3	Evolution du rapport C-O/C-C . . . . .	112
3.4.4	Abrasion . . . . .	113
3.5	Après stockage sous vide . . . . .	119
3.6	Conclusion du chapitre . . . . .	122
<b>4</b>	<b>Tenue mécanique des assemblages collés</b>	<b>125</b>
4.1	Échantillons étudiés . . . . .	126
4.2	Morphologies de surface . . . . .	129
4.2.1	Choix du motif de texturation . . . . .	129
4.2.2	Paramètres topographiques . . . . .	130
4.3	Adhérence en fonction du temps . . . . .	134
4.3.1	Ruptures adhésives . . . . .	134
4.3.2	Distribution de Weibull en fonction du temps . . . . .	137
4.3.3	Distribution de Weibull après cycle de vieillissement . . . . .	139
4.4	Interprétation des résultats . . . . .	140
4.5	Conclusion du chapitre . . . . .	142
<b>5</b>	<b>Conclusion générale</b>	<b>145</b>
<b>A</b>	<b>Energie de surface</b>	<b>151</b>
<b>B</b>	<b>Coupes microstructurales</b>	<b>153</b>

**C** **Fiches techniques**

**155**



---

## Introduction générale

---

Dans les industries aéronautiques ou navales, les ensembles mécaniques sont assemblés traditionnellement par rivetage ou par boulonnage. Néanmoins ce type d'assemblages impose un poids supplémentaire sur les engins non négligeable demandant une compensation en énergie coûteuse. De plus, de nombreuses études tendent à montrer que les contraintes mécaniques sont alors mal réparties usant plus rapidement les ensembles. Ainsi face à des besoins technologiques de plus en plus importants amenant à l'utilisation de matériaux plus efficaces comme les composites, face à la volonté constante de diminuer les coûts, face aux réglementations évoluant sans cesse, les assemblages collés connaissent un fort développement. L'un des nombreux avantages des assemblages collés est leur gain en poids comparativement aux assemblages rivetés par exemple. De plus les assemblages collés ne fragilisent pas les matériaux de type composite et les contraintes mécaniques sont plus homogènes ce qui pourrait augmenter la durabilité des assemblages. Malheureusement les zones collées doivent subir des efforts importants sur de grands ensembles mécaniques. Avoir des surfaces à adhésion optimisée pourrait permettre de les renforcer.

Pour cela les surfaces à coller peuvent être fonctionnalisées. Fonctionnaliser une surface permet de lui apporter des propriétés spécifiques. Dans le domaine optique, des surfaces fonctionnalisées permettent de donner aux verres des propriétés réfléchissantes spécifiques grâce à des traitements de verre par dépôts. Dans le domaine automobile des pièces mécaniques ont des surfaces fonctionnalisées de sorte à augmenter leur tenue à l'usure.

Une des méthodes pour fonctionnaliser une surface est de la texturer. Cela revient à lui imposer des motifs chimiques ou physiques de tailles pouvant aller de l'échelle millimétrique à l'échelle nanométrique. Des textures sur une surface permettent de changer les propriétés de la chimie de surface et/ou de la morphologie de celle-ci. Ces surfaces ainsi texturées sont intéressantes à étudier dans les domaines de la recherche et à exploiter pour des fins industrielles. Ainsi de nombreuses surfaces innovantes ont été créées comme les surfaces dites texturées par biomimétisme.

Un des exemples qui revient de façon régulière est celui de la feuille de lotus ou des pé-



tales de rose, dont la texture multi-échelle explique leur répulsion de l'eau. Les gouttes d'eau, rejetées par la surface où elles sont posées, tendent à s'équilibrer et prennent une forme parfaitement sphérique. Les feuilles de lotus et pétales de rose ont un caractère dit hydrophobe et cela explique la rosée du matin. D'autres surfaces au contraire ont des surfaces fortement attractives. Toujours par biomimétisme, les pattes de geckos et peaux de lézards sont source d'inspiration de texturation de surface. Les pattes de geckos dotées de nombreuses fibres micrométriques permettent aux geckos de créer des liaisons de Van der Waals avec d'autres molécules d'autres surfaces et peuvent ainsi marcher sur les murs. Les peaux de lézards sont texturées par des formes alvéolaires qui leur permettent d'absorber l'eau environnante, leur peaux sont des surfaces à caractère hydrophile et ont une meilleure adhésion.

Dans le cadre de l'étude présentée dans ce manuscrit, les surfaces sont texturées par procédé mécanique de micro-moletage dans le but d'obtenir des surfaces à caractère hydrophile, c'est-à-dire sur lesquelles l'eau s'étale facilement, et donc d'augmenter leur adhésion. Les texturations obtenues par micro-moletage sont comparées avec deux autres procédés de texturation : le procédé de texturation par sablage assez traditionnel dans les industries, et le procédé de texturation par laser femtoseconde répandu pour les texturations de surface contrôlées dans le milieu de la recherche.

Ce manuscrit s'organise en quatre chapitres. Le premier chapitre permet d'introduire toutes les notions nécessaires à la compréhension du collage, de la fonctionnalisation des surfaces à l'échelle micrométrique pour améliorer l'adhésion et des phénomènes physico-chimiques liés à l'adhésion. Les installations expérimentales ainsi que les matériaux utilisés sont présentés dans un deuxième chapitre. Ce chapitre présente notamment une partie avec les résultats de tests et mesures faits pour déterminer un paramètre de motif de texturation de surface favorable à une surface hydrophile. Ce motif est utilisé lors de l'étude de la physico-chimie de la surface texturée par micro-moletage, mais aussi par laser femtoseconde. Ainsi, le troisième chapitre présente une étude de comparaison de surfaces texturées par micro-moletage et par laser femtoseconde grâce à des mesures morphologiques et physico-chimiques faites en fonction du temps. Enfin, après une caractérisation à l'échelle des liaisons atomiques des surfaces texturées, l'adhérence des assemblages collés a été évaluée. Le quatrième chapitre présente l'étude faite afin de quantifier l'adhérence de surfaces texturées par micro-moletage. Suite au précédent chapitre et afin de pouvoir comparer les texturations faites par micro-moletage avec des texturations plus courantes, l'adhérence des assemblages texturés par micro-moletage est comparée avec des assemblages texturés par sablage, en majorité utilisé pour des collages, et enfin par laser femtoseconde. L'adhérence est quantifiée grâce à des tests de résistance mécanique et plus particulièrement de flexion trois points.

## Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Adhésion</b>	<b>5</b>
1.1.1	Généralités	5
1.1.2	Modèles d'adhésion	6
1.1.3	Introduction aux énergies et tensions de surface	8
	Forces de Van der Waals	8
	Force intermoléculaire	9
	Tension de surface	10
	Travail d'adhésion	13
1.1.4	Mouillage	15
	Mouillage partiel et total	15
	Surfaces parfaites	16
	Surfaces réelles	18
	a) Modèles de mouillage	18
	b) Hystérèses d'angles de contact	23
	c) Rugosité de surface et hystérèses d'angles de contact	24
1.1.5	Modèles d'énergie de surface	25
	a) Tension critique de Zisman	25
	b) Équations d'état	26
	c) Composantes de tension de surface	26
<b>1.2</b>	<b>Texturation de surface</b>	<b>29</b>
1.2.1	Texturations hydrophiles	29
	a) Dans la nature	29
	b) Texture hydrophile interprétée par la rugosité	34
1.2.2	Méthodes de texturation de surface à l'échelle micrométrique	39
	Texturation de surface par laser	39
	a) Textures hydrophiles texturées par laser	39

	b) Texturations biomimétiques par laser . . . . .	44
	Texturation de surface par micro-moletage . . . . .	47
1.2.3	Autres . . . . .	49
<b>1.3</b>	<b>Collage . . . . .</b>	<b>50</b>
1.3.1	Colles et adhésifs . . . . .	50
	Généralités . . . . .	50
	Les colles époxy . . . . .	51
1.3.2	Préparation des surfaces . . . . .	53
1.3.3	Réalisation du collage . . . . .	54
	Joints collés . . . . .	54
	Modes de sollicitations . . . . .	55
	Essais de résistance mécanique . . . . .	56
	a) Traction en bout . . . . .	56
	b) Pelage . . . . .	58
	c) Clivage . . . . .	58
	d) Flexions . . . . .	59

---

Le collage est une méthode d'assemblage très répandue. En effet, le collage est par exemple la seule méthode d'assemblage efficace de petites pièces comme dans le milieu électronique ou dans le milieu de la bijouterie. Permettant d'avoir une meilleure répartition des contraintes, d'alléger les structures, de moins les fragiliser et de leur donner un meilleur aspect visuel, le collage tend à être utilisé dans le domaine de l'aéronautique. Pour cela, il faut optimiser l'adhésion des assemblages collés afin de prévenir des principaux défauts d'un collage : la durabilité, la résistance aux contraintes mécaniques et aux conditions extrêmes de température et d'humidité.

Ce chapitre reprend des bases de l'adhésion afin de comprendre les phénomènes physico-chimiques intervenant au niveau de l'interface d'un assemblage collé, soit entre la colle et le substrat. Ensuite, la fonctionnalisation de surface par texturation micrométrique comme voie d'optimisation de l'adhésion est visitée. Enfin, le collage et les protocoles industriels pour des assemblages métalliques sont détaillés.

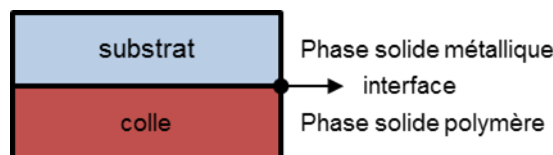
## 1.1 Adhésion

L'adhésion est l'ensemble des phénomènes physico-chimiques intervenant entre deux surfaces mises en contact. Elle est la clé d'un collage réussi. Il existe différents mécanismes d'adhésion explicités dans cette section.

### 1.1.1 Généralités

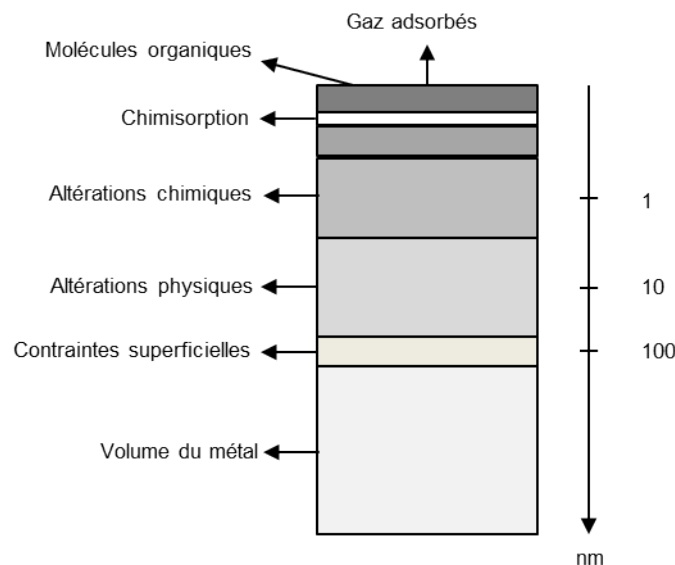
Tout d'abord, il est nécessaire de revenir sur les définitions et caractéristiques des surfaces, des phases et des interfaces [1].

Il est à noter une différence entre une phase et une interface. Une **phase** est une délimitation de l'espace possédant un état physique et une composition chimique distincte. Une **interface** sépare deux phases. Enfin une **surface** peut être définie comme étant un cas particulier d'interface. La figure 1.1 représente les notions de phase et d'interface dans le cas d'une interface colle/substrat.



**Figure 1.1** – Figure représentant un exemple de deux phases et d'une interface [1]

La surface a une certaine épaisseur possédant un gradient de propriétés. La surface peut être caractérisée comme étant la partie la plus désordonnée d'un matériau. La figure 1.2 présente un exemple de surface métallique. Sur cette figure, sept couches sont visibles. La couche principale est le volume du matériau ne subissant aucune interaction avec l'extérieur. Viennent ensuite, en partant du volume du matériau vers l'extérieur, les parties de la matière en surface subissant les interactions mécaniques et physiques dues à l'interaction du matériau avec l'extérieur. Puis, sont présentées les couches subissant des altérations et des modifications chimiques. Il y a des phénomènes de chimisorption et d'altérations chimiques par exemple. Et enfin, en extrême surface (en dessous du nm d'épaisseur) sont présentées les couches de contamination avec présence de molécules organiques et de gaz adsorbés.

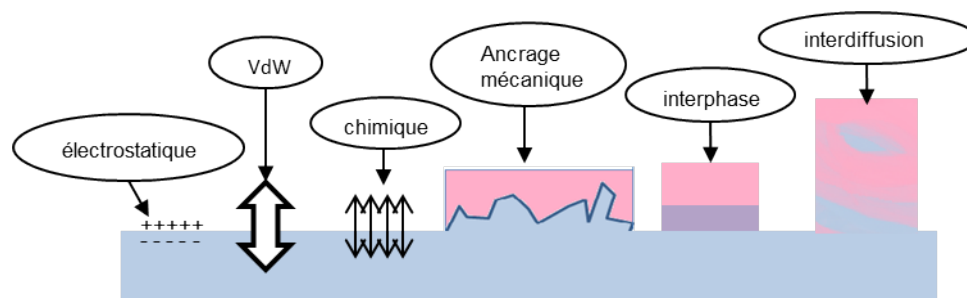


**Figure 1.2** – Figure représentant une surface métallique, inspirée de [2]

### 1.1.2 Modèles d'adhésion

L'adhésion peut être décomposée en six grandes familles (fig.1.3) [3–6] :

- l'adhésion par interactions électrostatiques,
- l'adhésion par interactions chimiques,
- l'adhésion par ancrage mécanique,
- l'adhésion par l'intermédiaire d'une interphase,
- l'adhésion par interdiffusion,
- l'adhésion par interactions de Van der Waals (VdW).



**Figure 1.3** – Figure représentant les différents mécanismes d'adhésion

L'adhésion par interactions électrostatiques a lieu lorsque les charges des deux matériaux mis en contact vont amener ces matériaux à s'attirer ou à se repousser. Pour cela il faut que les deux matériaux soit chargés et que l'échange d'électrons entre les deux soit suffisant pour atteindre des valeurs de forces proches des forces d'adhésion. Cela peut être le cas pour les polymères, mais cela est loin d'être le cas pour les surfaces métalliques. Ces

interactions sont donc peu considérables dans le cas des travaux de cette thèse.

Ensuite, l'adhésion peut se faire par interactions chimiques. Des réactions peuvent avoir lieu entre les matériaux si bien qu'ils vont créer des liaisons covalentes ou des échanges acido-basiques. Les matériaux bruts utilisés dans l'étude de ce manuscrit ne favorisent pas cette famille d'adhésion. Néanmoins cette adhésion peut être provoquée grâce à des produits chimiques. Les primaires d'adhérence, par exemple, sont composés de silane et permettent de créer des liaisons entre le substrat et la colle [5]. Ils ont en partie été utilisés et sont présentés de façon plus explicite par la suite.

Par ancrage mécanique, l'adhésif pénètre dans les aspérités du substrat créant ainsi un ancrage de la colle sur le substrat. Sur les surfaces texturées, ce phénomène est un véritable atout pour favoriser l'adhésion. Celui-ci peut même être provoqué, et l'est souvent dans le domaine du collage, en augmentant la rugosité de la surface. Cela peut se faire manuellement par grattage (avec du papier abrasif par exemple) ou par des procédés de texturation mécanique tel que le sablage et le grenailage qui sont présentés dans la section de texturation de surface.

Peuvent être ajoutés à la liste des familles d'adhésion les cas des interphases [5, 7–9]. Une interphase est une structure chimique et physique particulière se formant au niveau des interfaces. Sa nature est alors différente des matériaux en contact. Une des théories de présence d'une interphase entre un substrat métallique et un polymère peut expliquer certains résultats présentés dans ce manuscrit. Cette dernière est développée dans le chapitre 4.

Les matériaux peuvent être tout simplement miscibles, c'est-à-dire qu'ils peuvent se mélanger et l'adhésion est alors dite adhésion par interdiffusion.

Enfin, les interactions de van der Waals forme la famille d'adhésion maitresse dans les interactions avec les matières mises en contact et est donc l'interaction recherchée dans cette étude [5, 10]. Ce sont des forces attractives d'origine électrostatique. Elles sont explicitées dans la suite de ce chapitre.

Ainsi, il est possible d'intervenir sur l'adhésion selon six façons combinables. Dans le cas de l'étude présentée, les familles d'adhésion retenues sont celles de l'ancrage mécanique et des interactions de Van der Waals. En effet les substrats étudiés sont des surfaces de type métallique et texturées avec des motifs réguliers. Ces motifs vont certainement retenir la colle qui y sera apposée et les liaisons se formant entre les deux phases sont alors certainement des liaisons de Van der Waals qui sont explicités dans les sous-sections suivantes.

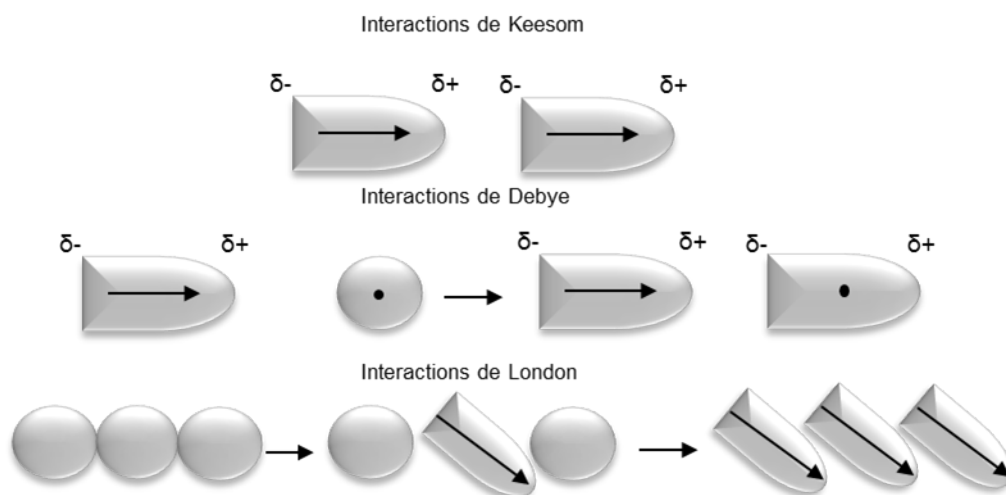
Un moyen d'appréhender les propriétés d'adhésion d'une surface est de comprendre les notions d'énergies et de mouillage des surfaces.

### 1.1.3 Introduction aux énergies et tensions de surface

Avant de comprendre comment deux matériaux se comportent lors de leur mise en contact, il faut comprendre comment la matière elle-même se comporte. Cette section a pour but la compréhension des énergies et des interactions présentes dans la matière.

#### Forces de Van der Waals

Ce sont des forces nommées en l'honneur de Johannes Diderik Van der Waals, qui fut le premier en 1873 à introduire ces forces dans les équations d'état [3]. Ce sont des interactions d'ordre électrique de faible intensité entre atomes et molécules. Elles sont de faible portée et ont trois origines : les interactions de Keesom, Debye et London (voir figure 1.4) [3, 11, 12].



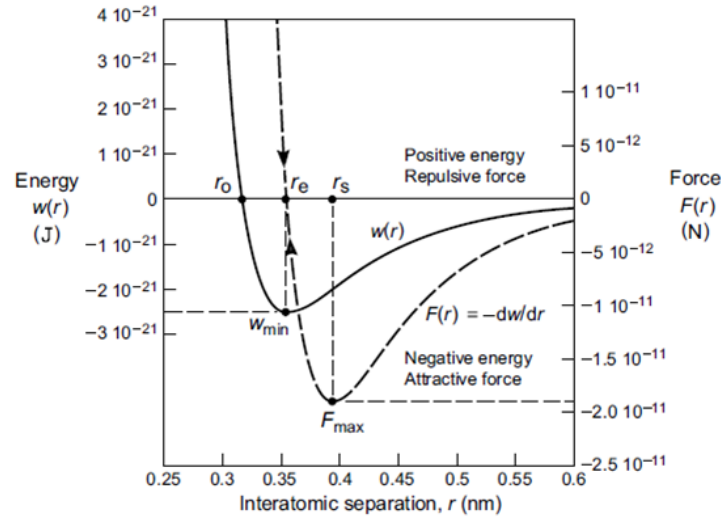
**Figure 1.4** – Figure schématisant les trois interactions de Van der Waals

Les interactions de Keesom sont dues à des interactions entre deux dipôles permanents, c'est-à-dire entre deux molécules possédant un moment dipolaire. Les interactions de Debye sont dues à des interactions entre un dipôle permanent et un dipôle induit. Un dipôle induit est un dipôle qui se forme au sein d'une molécule lorsque celle-ci est proche d'une molécule polaire ou d'un ion. Enfin les interactions de London se font entre deux dipôles induits. Toutes ces interactions entre deux atomes peuvent être décrites par la relation de Lennard-Jones :

$$U_{tot}(r) = 4U_0\left(\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^6\right) \quad (1.1)$$

L'équation (1.1) est une équation à deux termes. Un de ces deux termes est positif et représente les forces de répulsion entre deux atomes, le second terme est négatif et représente les forces d'attraction entre deux atomes. Lorsque les atomes étudiés sont à une

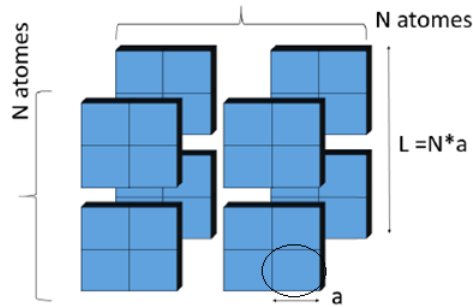
distance  $r_e$ , ils sont à l'équilibre. Cet équilibre est interprété grâce au puits de potentiel décrit par la relation de Lennard-Jones (figure 1.5).



**Figure 1.5** – Figure représentant un puits de potentiel de Lennard Jones, tiré de [3]

### Force intermoléculaire

La matière est physiquement cohérente grâce à des forces de cohésion dont les forces de Van der Waals entre ses atomes. Ces forces de cohésion, et les énergies de surfaces permettent de remonter à l'énergie totale d'un système.



**Figure 1.6** – Figure illustrant le système utilisé pour définir une énergie de surface. Inspiré de [3, 13]

Afin d'exprimer l'énergie totale du système étudié, le système est simplifié tel que représenté par la figure 1.6. Les forces d'interaction attractives  $U$  sont prises en compte telles que  $U < 0$ , afin de calculer l'énergie totale du système que l'on exprime par la relation (1.2).

$$E = \frac{6N^3U}{2} - \frac{6N^2U}{2} \quad (1.2)$$



Deux termes composent cette relation. Un terme d'ordre 3 relatif à l'énergie du volume du système et un terme d'ordre 2 relatif à l'énergie de la surface du matériau. Les deux termes sont divisés par deux car une interaction de Van der Waals compte des paires d'atomes, cela permet de ne pas compter deux fois le même atome. Les surfaces gagnent de l'énergie, le terme d'ordre 2 est donc négatif. En posant  $N^3 = \frac{V}{3^3}$  avec  $V$  le volume du système et  $N^2 = \frac{S}{6a^2}$  avec  $S$  l'aire du système la relation devient (1.3).

$$E = \frac{3U}{a^3}V - \frac{U}{2a^2}S \quad (1.3)$$

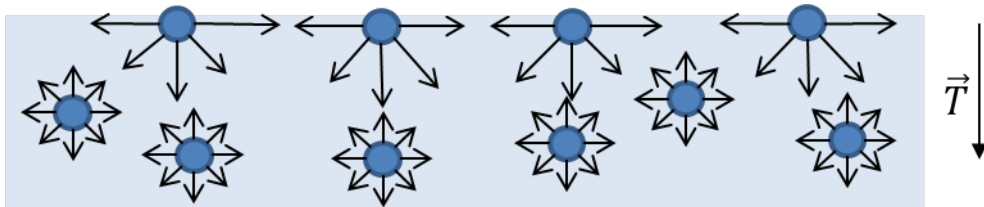
De la relation (1.3) est déduite l'expression de l'énergie de surface (1.4).

$$\gamma \approx \frac{U}{a^2} \quad (1.4)$$

### Tension de surface

Comme dit plus haut, un matériau est composé de molécules en interactions les unes avec les autres. Il est possible de représenter cela grâce aux liaisons attractives perçues par les molécules [12]. La figure 1.7 illustre les molécules d'un matériau avec des liaisons attractives. Il est alors visible qu'à la surface de celui-ci, une partie des interactions des molécules se trouvant alors en surface est brisée. L'énergie libre de la surface augmente alors de façon proportionnelle à la surface de l'interface.

On peut alors dire que les interactions des molécules en surface vont les tirer vers l'intérieur du matériau. Sur la figure 1.7 cela est exprimé par des flèches de liaisons attractives plus importantes. Ce phénomène est appelé tension de surface.



**Figure 1.7** – Figure représentant les interactions des molécules entre elles dans un matériau et en surface. Figure inspirée de [12]

En fonction de la nature des matériaux, la tension de surface s'exprime de façons différentes.

Les liquides sont déformables, ils peuvent donc se rééquilibrer énergétiquement en changeant de forme : ils prennent la forme d'une sphère. Les solides quant à eux ne peuvent pas se déformer. Ils minimisent l'énergie libre de leur surface en attirant des molécules extérieures.

Il est possible d'exprimer ces notions littéralement [3]. En effet, la définition thermodynamique de l'énergie libre de la surface permet de relier la tension de surface à l'énergie de surface. D'après le premier principe de la thermodynamique l'énergie du système fermé est égal à l'énergie échangée avec l'extérieur par transfert thermique et mécanique (1.5).

$$dU = TdS + \sigma dA + \sum_i (\mu_i dN_i) \quad (1.5)$$

Dans l'équation (1.5),  $U$  est l'énergie interne du système,  $TdS$  représente le transfert thermique,  $\sigma dA$  le travail du système requis pour accroître la surface (avec  $\sigma$  la tension de surface et  $dA$  la variation d'aire de la surface),  $N_i$  le nombre de moles de l'espèce chimique  $i$ , et  $\mu_i$  le potentiel chimique de l'espèce chimique  $i$ .

Par définition, l'énergie libre de la surface est exprimée par la relation (1.6).

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (1.6)$$

En remplaçant le terme  $dU$  dans l'équation (1.6) par l'équation (1.5), l'équation devient :

$$dF = \sigma dA - SdT + \sum_i (\mu_i dN_i) \quad (1.7)$$

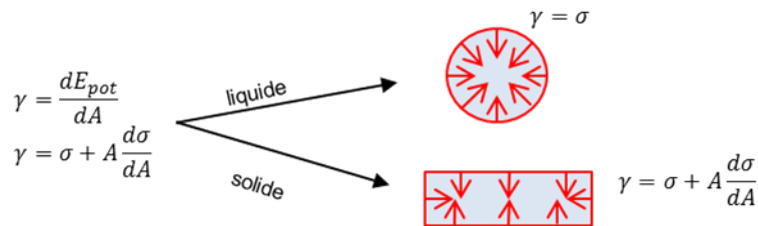
En considérant l'atmosphère comme ambiant et l'adsorption constante, on a  $dT = dN_i = 0$ . Cela amène à l'équation (1.8) qui est équivalente au travail à fournir pour augmenter la surface d'une aire de  $dA$ ,  $dW$ .

$$dF = dW = \sigma dA \quad (1.8)$$

Ainsi, en sachant que  $\gamma = \frac{dW}{dA}$ , il est possible d'écrire,

$$\gamma = \frac{d\sigma}{dA} A + \sigma \quad (1.9)$$

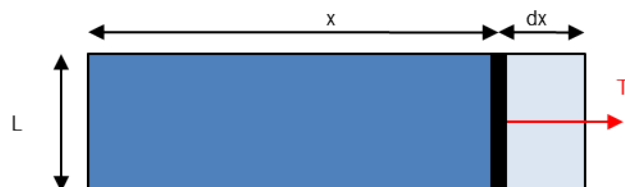
Cette équation n'est pas identique pour les liquides ou pour les solides. Pour les liquides, les molécules peuvent se réorganiser. Le terme  $\frac{\delta\sigma}{\delta A}$  est alors négligeable et la tension de surface est égal à l'énergie de surface. Ce n'est pas le cas pour les solides (figure 1.8).



**Figure 1.8** – Figure avec la relation entre les énergies de surface associées à un liquide ou à un solide

Les notions de travail et d'énergie de surface peuvent être exprimées de façon mécanique.

Pour accroître une surface, il faut vaincre la cohésion moléculaire interne. Pour cela, un certain travail est apporté. Les notions de travail et d'énergie de surface peuvent être illustrées avec un simple exemple représenté sur la figure 1.9.



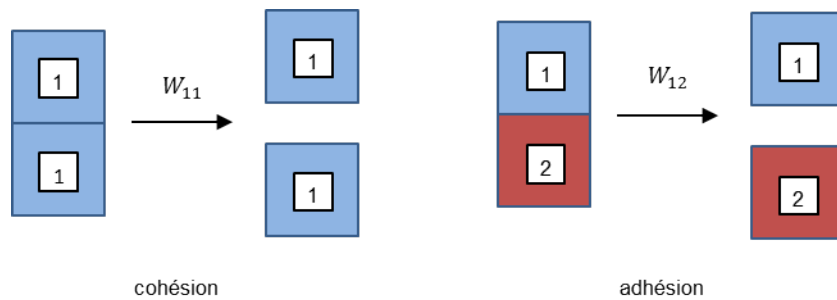
**Figure 1.9** – Figure illustrant la notion de tension et d'énergie de surface. La surface (double-face) est en bleue, une force  $T$  agit sur une parois (en gras) du système qui tend alors à agrandir sa surface d'une surface en bleu clair

Sur cet exemple (figure 1.9) la surface gagnée par la force  $T$  est équivalente à  $Ldx$ . Le travail exercé par cette force est  $W_T = Tdx$ . L'énergie à fournir pour augmenter la surface de  $Ldx$  est telle que  $E = 2\gamma Ldx$  avec  $\gamma$  l'énergie de surface.  $\gamma$  est donc exprimée tel que  $\gamma = T/2L$ .

### Travail d'adhésion

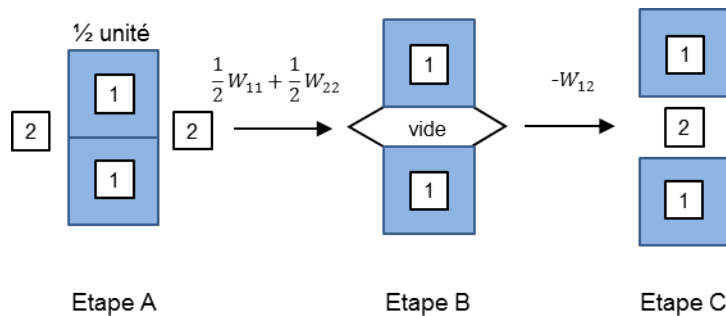
Les forces d'adhésion au sein d'un matériau ont été établies. Cette section met en avant les forces et phénomènes physico-chimiques entre deux matériaux.

La cohésion est l'ensemble des phénomènes physiques ou chimiques permettant d'unifier les éléments d'un même matériau. L'adhésion est l'ensemble des phénomènes physiques ou chimiques permettant de maintenir des éléments de matériaux différents. La figure 1.10 permet d'illustrer ces deux définitions [3]. Le travail de cohésion est le travail à apporter pour séparer deux surfaces d'un même matériau. Il s'agit alors de créer deux surfaces ce qui équivaut à deux fois l'énergie de surface tel que  $W_{11} = 2\gamma_1$ .



**Figure 1.10** – Figure définissant le travail de cohésion et d'adhésion. Inspiré de [3]

Pour exprimer le travail d'adhésion  $W_{12}$ , il faut procéder en trois étapes (voir figure 1.11).



**Figure 1.11** – Figure illustrant les étapes de calcul du travail d'adhésion. Inspirée de [3]

La figure 1.11 présente les trois étapes nommées A, B et C. Le système thermodynamique considéré est l'ensemble des matériaux 1 et 2. L'étape B est une étape fictive de transition permettant de mieux comprendre l'expression du travail d'adhésion. Il s'agit d'une pré-étape dans laquelle lors du début de la séparation des deux matériaux, on considère qu'il y a du vide qui se forme entre les interfaces. Les surfaces sont prises en compte

dans la démonstration comme des demies surfaces pour alléger l'écriture et réduire les facteurs multiplicateurs.

En passant de l'étape A à B, deux surfaces des matériaux 1 et 2 sont créées. Le travail pour passer de l'étape A à B est donc considéré comme égal à la somme de deux travaux d'adhésion définis tels que, à l'interface 11 :

$$\frac{1}{2}W_{11} = \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right)\gamma_1 \quad (1.10)$$

et à l'interface 22 :

$$\frac{1}{2}W_{22} = \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right)\gamma_2 \quad (1.11)$$

Les travaux sont positifs car le système perd de l'énergie.

En passant de l'étape B à C de l'énergie est gagnée par les systèmes lors de l'adhésion de 1 avec 2. Le travail est négatif et vaut :

$$-\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right)W_{12} \quad (1.12)$$

Ainsi, l'énergie de surface totale finale  $\gamma_{12}$  entre les deux matériaux est la somme des travaux exprimés plus haut telle que :

$$\gamma_{12} = \frac{1}{2}W_{11} + \frac{1}{2}W_{22} - W_{12}$$

Enfin, l'expression du travail d'adhésion (1.13), qui n'est autre que la relation de Dupré, permet de faire le lien entre le travail d'adhésion et les énergies de surface [14].

$$W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (1.13)$$

D'après la littérature,  $W_{12}$  peut s'écrire sous une autre forme dite forme de moyenne géométrique [3]. Cette expression est obtenue grâce à des relations de proportionnalité entre les énergies d'interactions et en posant des propriétés moléculaires dites P1 et P2. Le travail d'adhésion s'écrit alors  $W_{12} = -P1P2$  et pour les mêmes milieux il s'écrit  $W_{11} = P1^2$  et  $W_{22} = P2^2$ . Or  $W_{11} = 2\gamma_1$  et  $W_{22} = 2\gamma_2$ , ce qui amène à  $2\gamma_1 = P1^2$  et  $2\gamma_2 = P2^2$ . Enfin,  $\gamma$  s'exprime donc en fonction de  $W$  tel que :

$$W_{12} = -2\sqrt{\gamma_1\gamma_2}$$

Cela permet d'avoir une autre écriture de la relation de Dupré avec uniquement des énergies de surface comme termes (1.15).

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - |W_{12}| \quad (1.14)$$

soit :

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1\gamma_2} \quad (1.15)$$

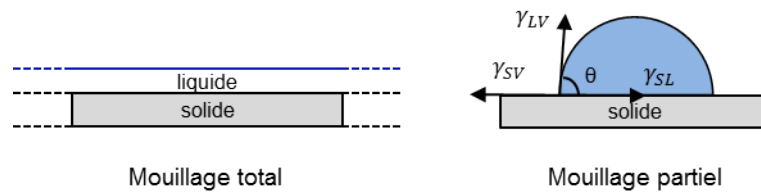
Dans le cas des études présentées dans ce document un des milieux 1 ou 2 est la phase liquide et l'autre est la phase solide. Le travail d'adhésion est alors le travail nécessaire pour séparer les deux phases. C'est le phénomène nécessaire à la compréhension du mouillage.

#### 1.1.4 Mouillage

Le mouillage est l'étude du comportement d'un liquide sur une surface. L'étude de ce comportement permet d'évaluer les propriétés physico-chimiques d'une surface et de remonter aux énergies de surface. En effet, en connaissant l'énergie de surface du liquide mouillant, il est possible d'appréhender l'énergie de surface du solide selon la géométrie d'une goutte de liquide déposée dessus. Il est nécessaire de connaître ces propriétés afin de prévoir le comportement de la colle avec la surface texturée et ainsi de quantifier l'adhésion de la surface pour l'optimiser. [15, 16].

#### Mouillage partiel et total

Il existe deux catégories de mouillage : le mouillage partiel et le mouillage total (figure 1.12).



**Figure 1.12** – Figure illustrant les cas de mouillage total et de mouillage partiel. Inspiré de [11]

Le mouillage décrit en fait les énergies des phases liquide, vapeur et solide, mises en contact [11]. Ainsi, lorsqu'une goutte est posée sur une surface solide et que celle-ci a un périmètre décrivant une ligne délimitant l'interface des trois phases, le mouillage est dit partiel. Cette ligne est appelée ligne triple et est une notion très importante du mouillage. Lorsque le liquide s'étale complètement le mouillage est dit total.

Pour déterminer le taux d'étalement d'une goutte, il est possible de faire un bilan des trois tensions superficielles en question. Les trois tensions superficielles sont  $\gamma_{SV}$  défini comme étant l'énergie entre les phases solide/vapeur,  $\gamma_{SL}$  l'énergie entre les phases solide/liquide et  $\gamma_{LV}$  l'énergie entre les phases liquide/vapeur. Ce bilan est appelé paramètre d'étalement, noté  $S$ , et s'exprime alors de la manière suivante :

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV}) \quad (1.16)$$

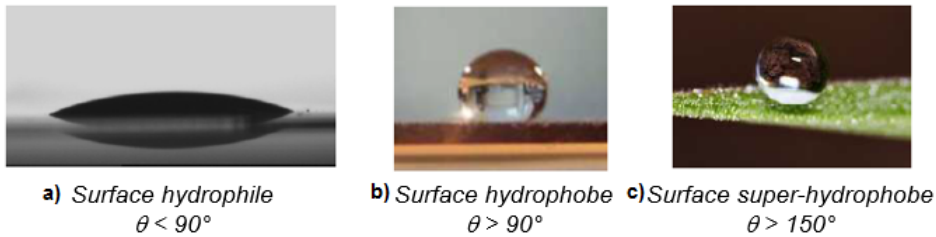
Lorsque  $S$  est positif, le mouillage est total. Le terme  $\gamma_{SV}$  est alors plus élevé que le terme  $\gamma_{SL} + \gamma_{LV}$  et la surface a tout intérêt, afin de minimiser son énergie, à ce que la phase

liquide la recouvre. Lorsque  $S$  est négatif, le mouillage est partiel. Le terme  $\gamma_{SL} + \gamma_{LV}$  est alors plus élevé et la surface n'a énergétiquement plus besoin que la phase liquide la recouvre.

Dans le cas d'un mouillage partiel, lorsqu'une goutte d'un liquide est posée sur une surface, il se forme un angle  $\theta$  entre les phases liquide, vapeur et solide appelé angle de contact, et souvent noté  $\theta$ . C'est en 1805 que Young aurait utilisé cet angle de contact pour la première fois pour quantifier le mouillage [17].

**Les études qui suivent sont concentrées sur les cas de mouillage partiel.**

Une surface peut avoir deux caractères en fonction du taux d'étalement de la goutte. Ainsi, la surface est dite hydrophile lorsque l'angle de contact est inférieur à  $90^\circ$ . Lorsque celui-ci est supérieur à  $90^\circ$ , la surface est dite hydrophobe (figure 1.13).



**Figure 1.13** – Figure représentant les cas d'hydrophilie a) et d'hydrophobie b) c) en fonction de l'angle de contact  $\theta$

### Surfaces parfaites

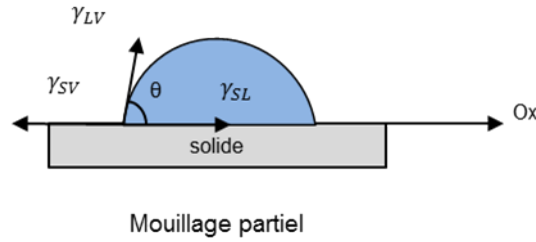
Une surface parfaite est une surface chimiquement homogène qui possède une topographie lisse. Sur une surface parfaite l'angle de contact est relié aux tensions de surfaces grâce à la relation d'Young (1.17) [17].

$$\cos \theta_y = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (1.17)$$

Cette relation peut être démontrée de deux façons. Une des démonstrations est basée sur le principe fondamental de la dynamique des forces (1.20) (figure 1.14) et la deuxième est une démonstration basée sur la méthode de calcul d'énergie de surface qui sera nommée méthode énergétique (figure 1.15).

*Approche selon le PFD appliqué sur un point de la ligne triple :*

$$\sum F_{ext}^{\vec{}} = m\vec{a} = \vec{0} \quad (1.18)$$



**Figure 1.14** – Figure de démonstration de la formule d’Young pour la méthode du principe fondamental de la dynamique des forces

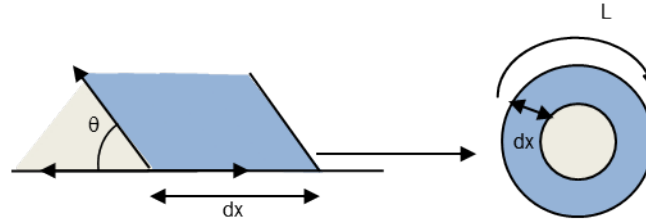
On projette sur Ox :

$$0 = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \cos \theta_y - \gamma_{SL} \quad (1.19)$$

Ce qui nous amène à la relation d’Young sous sa forme finale :

$$\cos \theta_y = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (1.20)$$

La projection se fait que sur Ox et non sur un axe vertical car la surface est considérée comme étant un solide indéformable [18].



**Figure 1.15** – Figure de démonstration de la formule d’Young pour la méthode énergétique. L représente le périmètre de la ligne triple de la goutte

*Approche par la méthode énergétique :*

Comme dit plus haut, la ligne triple est la ligne de contact entre la phase liquide et la phase solide. Pour la méthode énergétique l’énergie calculée est l’énergie nécessaire pour augmenter de  $Ldx$  la ligne triple (figure 1.15). A l’équilibre, la variation d’énergie est nulle, l’interface entre la phase solide et la phase vapeur tend à diminuer ( $-\gamma_{SV}$ ), alors que les interfaces entre les phases solide/vapeur ( $\gamma_{SV}$ ) et liquide/vapeur ( $\gamma_{SV}$ ) tendent à augmenter. La relation obtenue est alors la suivante :

$$dE = 0 = -\gamma_{SV}Ldx + \gamma_{LV} \cos \theta_y Ldx + \gamma_{SL}Ldx \quad (1.21)$$



Ce qui amène à la forme finale de la relation d'Young (1.22) :

$$\cos \theta_y = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (1.22)$$

En combinant la loi de Young avec la relation de Dupré ( $W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$ ), la relation de Young-Dupré est obtenue :

$$W_{SL} = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) \quad (1.23)$$

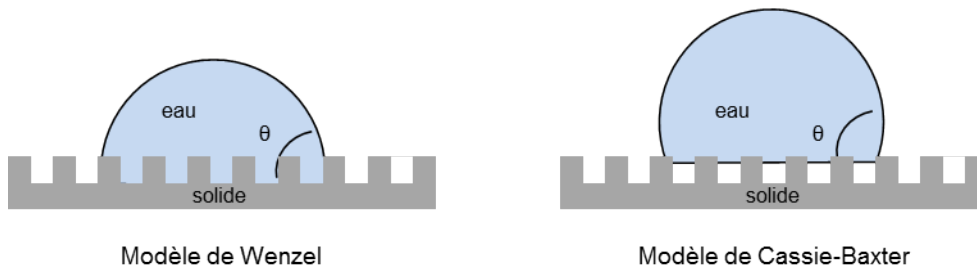
Cette équation permet d'établir un lien entre le travail d'adhésion et le mouillage et montre ainsi que le mouillage d'une surface permet d'appréhender son adhésion.

### Surfaces réelles

Les surfaces réelles ne sont pas chimiquement et topographiquement homogènes.

#### a) Modèles de mouillage

Il existe deux modèles principaux de description du mouillage sur surfaces réelles. Le modèle de **Wenzel** et le modèle de **Cassie-Baxter** (voir figure 1.16).

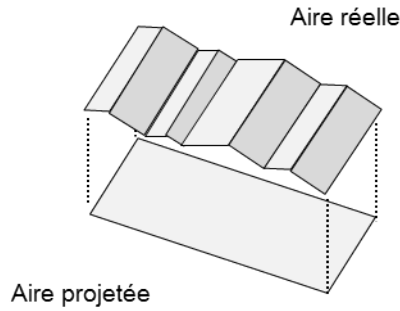


**Figure 1.16** – Figure illustrant une goutte s'étalant selon le modèle de Wenzel et une goutte selon le modèle de Cassie-Baxter [11, 19–21]

En 1936, Wenzel propose une relation entre les angles de contact et la rugosité. Ce modèle décrit le liquide comme recouvrant toutes les aspérités de la surface. La figure 1.18 illustre le déplacement de la ligne de contact d'une goutte dans le cas du modèle de Wenzel. La formule générale du modèle de Wenzel s'obtient à partir d'une description énergétique. L'énergie calculée est l'énergie à apporter pour augmenter l'interface solide/liquide de  $dx$  telle que, à l'équilibre :

$$dE = 0 = R(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})dx + \gamma_{LV}dx \cos \theta$$

$R$  est le facteur de rugosité de la surface, s'exprimant comme le rapport de l'aire réelle de la surface et l'aire projetée de la surface. La figure 1.17 illustre ce rapport.  $\theta$  est l'angle de contact de la goutte. En utilisant la relation de Young telle que  $\cos \theta_y = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$ , la

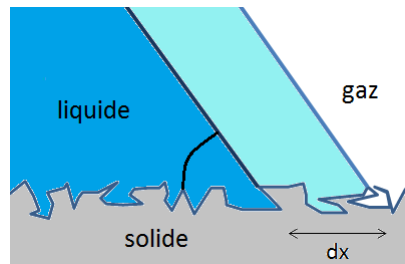


**Figure 1.17** – Figure illustrant le facteur de rugosité de la surface, noté  $R$ .

relation de Wenzel s'écrit alors :

$$\cos \theta = R \cos \theta_y$$

où  $\theta_y$  est l'angle de contact de Young obtenu sur la surface de même nature mais parfaitement plane.



**Figure 1.18** – Figure illustrant le déplacement de la ligne de contact sur un coin de goutte dans le cas de Wenzel. Figure inspirée de [11]

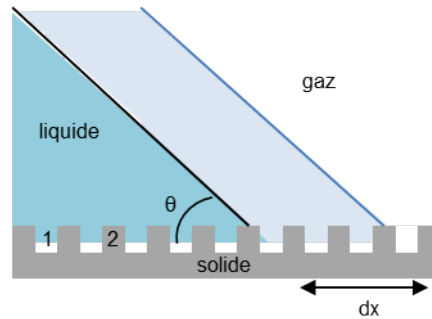
D'après cette relation, il est à noter que le modèle de Wenzel a pour principe d'amplifier le caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface en augmentant la rugosité  $R$ .

Le modèle de Wenzel possède deux cas particuliers. En effet, si l'angle de contact  $\theta = 0^\circ$  ou  $\theta = 180^\circ$ , le mouillage est dit respectivement nul ou total. D'après la relation de Wenzel cela est provoqué par un seuil de rugosité noté  $R^*$  tel que  $R^* = 1/\cos \theta_y$  [19].

Au contraire, le modèle de Cassie-Baxter décrit le liquide comme ne recouvrant pas toutes les aspérités de la surface. A l'origine, le modèle établi par Cassie et Baxter en 1944 devait être utilisé pour des surfaces planes mais chimiquement hétérogènes [21].

Ce modèle est aussi appliqué à des surfaces chimiquement homogènes et topographiquement composées de motifs périodiques. Ces motifs sont représentés dans la suite par leur fraction de surface noté  $f$ . Une fraction de surface est le rapport entre l'aire touchée

par la goutte avec l'aire réelle. Ainsi une surface avec deux motifs a deux fractions de surface pour chaque motif  $f_1$  et  $f_2$  tels que  $f_1 + f_2 = 1$ . On considérera que ces fractions de surface sont très inférieures à la taille de la goutte étudiée. La figure 1.19 illustre le déplacement d'une goutte sur une surface avec deux motifs 1 et 2.



**Figure 1.19** – Figure illustrant le déplacement de la ligne de contact d'un coin de goutte dans le cas de Cassie-Baxter. Figure inspirée de [11]

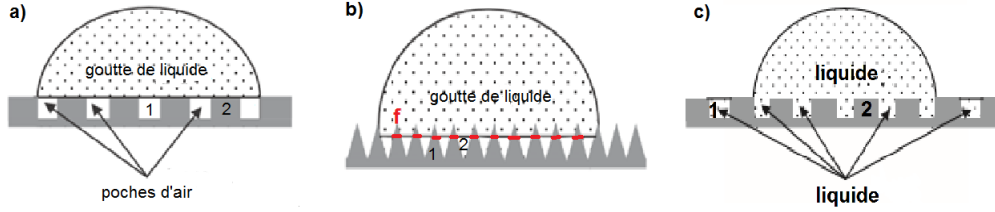
Tout comme pour le modèle de Wenzel, on définit la relation générale de Cassie-Baxter en revenant sur la variation d'énergie due à un faible déplacement de la goutte sur la surface et tendant à augmenter l'interface solide/liquide.

$$dE = f_1(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})_1 dx + f_2(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})_2 dx + \gamma_{LV} dx \cos \theta$$

Les indices 1 et 2 indiquent le motif sur lequel évolue la goutte. Au minimum d'énergie  $dE = 0$ , et en appliquant la relation d'Young pour chaque motif ( $\cos \theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L}$ ), la formule de Cassie-Baxter est obtenue (1.24).

$$\cos \theta = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (1.24)$$

Selon E. Bormashenko, le modèle de Cassie-Baxter peut traiter trois cas de mouillage [20]. Le cas "fakir", le cas "d'imprégnation" et enfin le cas "mixte".



**Figure 1.20** – Figure présentant les trois types de modèles Cassie-Baxter a) fakir b) mixte c) imprégnation. Figure extraite de [20]

-Cassie-Baxter fakir :

Sur ce modèle la goutte repose sur le sommet des aspérités de la surface. En reprenant l'équation (1.24) et en l'appliquant aux conditions de ce cas, i.e  $\theta_1 = \pi$  et  $f_1 = 1 - f_2$  l'équation obtenue est l'équation (1.25).

$$\cos \theta = -1 + f_2(1 + \cos \theta_2) \quad (1.25)$$

-Cassie-Baxter mixte :

Sur ce modèle la goutte entre en partie dans les aspérités de la surface. En reprenant le même raisonnement que pour le cas fakir l'équation associée est l'équation (1.26) avec les conditions  $\theta_2 = \pi$  et  $f_2 = 1 - f$  avec  $f$  la projection de l'air solide mouillée par le liquide (traits rouges de la figure 1.20 b) ) et  $r_f$  le facteur de rugosité tel que décrit dans le modèle de Wenzel.

$$\cos \theta = f r_f \cos \theta_1 + f - 1 \quad (1.26)$$

-Cassie-Baxter imprégnation :

Sur ce modèle la goutte imprègne les aspérités de la surface si bien que toutes les textures sont remplies de liquide mais le dessus est sec. En reprenant l'équation (1.24) et en l'appliquant aux nouvelles conditions relatives à ce cas, i.e  $\theta_1 = 0$  et  $f_1 = 1 - f_2$  l'équation est la (1.27).

$$\cos \theta = 1 - f_2 + f_2 \cos \theta_2 \quad (1.27)$$

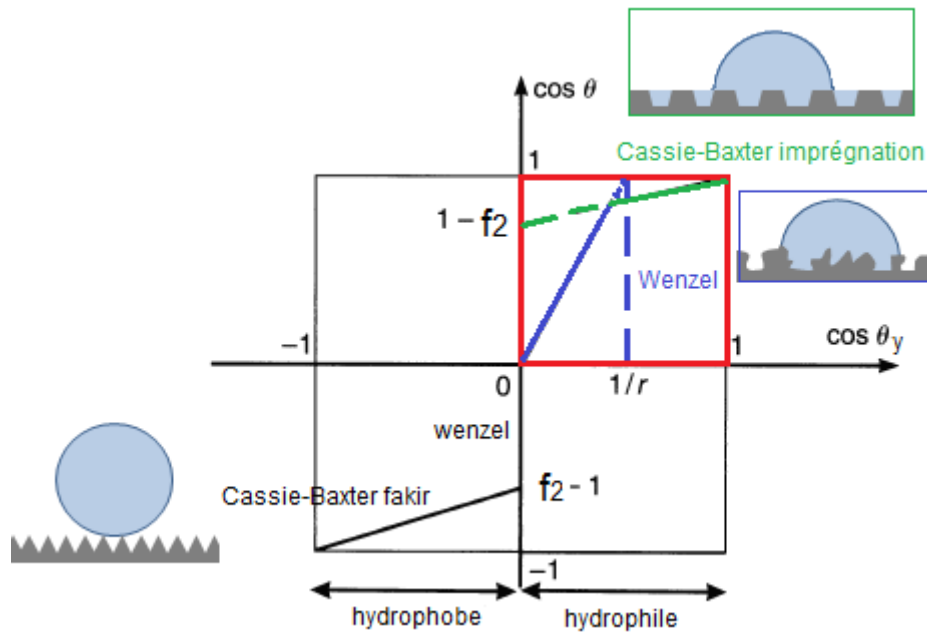
Les modèles de Wenzel et de Cassie-Baxter peuvent être présentés sous forme de graphe avec les cosinus des angles de contact de la surface texturée en fonction des angles de contact de la surface parfaitement plane (voir la figure 1.21). La figure 1.21 et les équations de Wenzel et de Cassie-Baxter (cas imprégnation voir équation (1.27)) imposent des angles critiques lors de la transition d'un modèle à l'autre. En effet, pour l'équation de Wenzel ( $\cos \theta = R \cos \theta_y$ ), un seuil est possible pour le facteur de rugosité tel que  $r_s = \frac{1}{|\cos \theta|}$ . Il peut être considéré qu'au-dessus de ce seuil le caractère de la surface est hydrophobe et qu'au-dessous il est hydrophile en ne se fiant qu'au modèle [22]. Pour le modèle de Cassie-Baxter imprégnation on peut aussi trouver un angle critique qui est une condition à l'application du régime imprégnation en se fiant à la relation établie dans ce cas. Pour retrouver cette condition, il faut revenir à la forme énergétique du modèle Cassie-Baxter imprégnation qui s'écrit sous la forme :

$$dE = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV})(r - f_2) + \gamma_{LV}(1 - f_2)$$

La condition est alors :

$$\cos \theta_c = \frac{1 - f_2}{r - f_2}$$

Avec  $\theta_c$  l'angle de contact critique et il faut que  $\theta < \theta_c$  pour être dans le cas Cassie-Baxter imprégnation [19, 23].

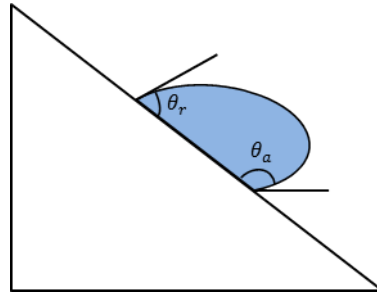


**Figure 1.21** – Figure récapitulant les différents modèles de mouillage avec l'angle de contact sur surface texturée en fonction de l'angle de contact de la surface plane [19]

## b) Hystérèses d'angles de contact

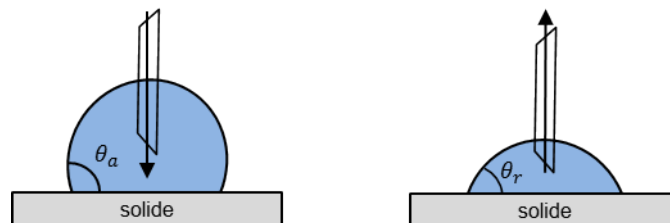
Sur les surfaces réelles, la relation de Young ne s'applique plus car l'angle de contact n'est plus unique. On parle alors d'hystérèse d'angle de contact. Il existe un intervalle d'angle de contact dont la valeur maximale est appelée angle d'avancée  $\theta_a$  et dont la valeur minimale est l'angle de reculée  $\theta_r$ . L'hystérèse est définie comme étant la différence entre les angles d'avancée et de reculée suivant la relation  $H = \theta_a - \theta_r$ . Il existe plusieurs méthodes de mesure de l'hystérèse dont la méthode de l'inclinaison et la méthode de l'ajout/retrait.

La méthode de l'inclinaison consiste à imposer un angle d'inclinaison à la surface sur laquelle la goutte est déposée. Au moment du démouillage imminent l'angle le plus élevé est l'angle d'avancée  $\theta_a$ , et l'angle le plus faible est l'angle de reculée  $\theta_r$ . La figure 1.22 représente une goutte inclinée avec une représentation des angles d'avancée et de reculée.



**Figure 1.22** – Figure illustrant la méthode "tilt" de mesure de l'hystérèse

La méthode de l' "ajout/retrait" consiste à enlever et à ajouter du volume de goutte liquide à l'aide d'une seringue. En augmentant son volume, l'augmentation imminente de l'interface solide/liquide indique l'angle d'avancée  $\theta_a$ . A l'inverse une diminution imminente de l'interface solide/liquide indique l'angle de reculée  $\theta_r$ . La figure 1.23 illustre une mesure d'angles d'avancée et d'angle de reculée par la méthode de "l'ajout/retrait" de volume.

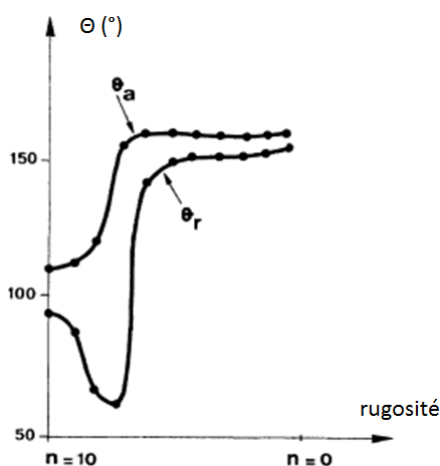


**Figure 1.23** – Figure illustrant la méthode "add/remove" de mesure de l'hystérèse

## c) Rugosité de surface et hystérèses d'angles de contact

Dans le travail présenté, les surfaces ont principalement des hétérogénéités topographiques. L'influence de la rugosité de la surface sur le mouillage des surfaces est donc considérable dans la compréhension des études menées.

Parmi les premières études les plus évoquées dans le domaine du mouillage, figure l'étude de Dettre et Johnson qui ont montré en 1964 une corrélation entre rugosité de surface et angle d'avancée et de reculée [24]. Ils ont regardé les angles de contact d'avancée et de reculée de gouttes d'eau sur une cire hydrophobe en fonction du nombre de recuits faits sur les échantillons. Les recuits ont pour conséquence sur la cire de diminuer progressivement sa rugosité. Ainsi c'est bien une relation entre la rugosité et les angles de contact qui a été établie (figure 1.24).



**Figure 1.24** – Figure présentant l'évolution des angles d'avancée  $\theta_a$  et de reculée  $\theta_r$  en fonction du nombre de recuits  $n$  et donc de la rugosité sur des échantillons de cire hydrophobe [25]

Sur la figure 1.24 la courbe présente une augmentation importante des angles d'avancée et de reculée qui met en évidence deux phénomènes. Avant cette augmentation, pour de faibles rugosités, l'angle d'avancée augmente tandis que l'angle de reculée diminue. A partir d'un certain seuil cette augmentation drastique est notable, les deux angles augmentent très rapidement et continuent d'augmenter ensemble, diminuant ainsi l'hystérèse d'angle de contact.

Ceci peut être interprété par le fait que, pour de faibles rugosités, la goutte épouse toutes les aspérités de la surface. La goutte est alors ancrée dans la surface et s'en sépare moins facilement. L'hystérèse d'angle de contact est donc important et  $\theta_a$  est élevé et  $\theta_r$  est beaucoup plus faible que  $\theta_a$ . A partir d'un certain seuil, la goutte repose sur le haut des aspérités et des poches d'air sont présentes au-dessous de la goutte. La goutte n'est alors plus autant ancrée sur la surface et s'en détache facilement, si bien que l'hystérèse d'angle

de contact est faible.  $\theta_r$  est alors proche de la valeur de  $\theta_a$ .

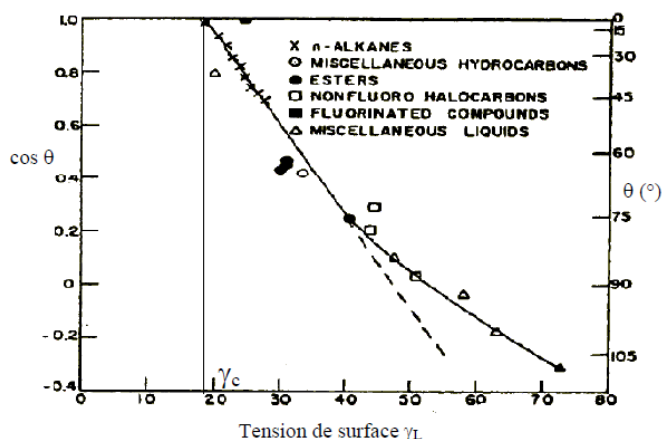
### 1.1.5 Modèles d'énergie de surface

Les surfaces ont des énergies dites énergies de surface qui ont été introduites en début de chapitre et qu'il est important d'appréhender si les surfaces sont à coller et à fonctionnaliser.

Les énergies de surfaces peuvent être calculées selon plusieurs modèles.

#### a) Tension critique de Zisman

Le modèle de Zisman fait le lien entre la tension de surface des liquides et l'angle de contact [26]. En effet, en combinant la relation de Dupré et la loi de Young, il est possible d'écrire la relation  $W_{SL} = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta)$ . Cela amène à des graphes tel que celui représenté sur la figure 1.25.



**Figure 1.25** – Figure illustrant l'approche de Zisman avec un graphe représentant des angles de contact en fonction de la tension de surface de plusieurs liquides sur une surface de Téflon [11]

L'approche de Zisman permet de déterminer une tension de surface critique  $\gamma_c$  au-dessous de laquelle le liquide mouille totalement la surface et au-dessus de laquelle le liquide mouille partiellement la surface. Il est à noter, d'après la figure 1.25, que les liquides apolaires de type alcane s'alignent sur une droite tandis que les liquides polaires s'en voient déviés.

L'inconvénient de cette approche est que les alcanes ne peuvent pas être appliqués sur toutes les surfaces et que les alcanes ont un intervalle de valeurs de tension de surface faible. Pour avoir une meilleure précision il faut se tourner vers des équations d'état.



### b) Équations d'état

Les approches d'équations d'état sont des approches qui prennent en compte toutes les interactions à l'interface solide/liquide.

L'approche de Berthelot [27] est définie par la relation (1.28). Toutes les relations des approches qui suivent sont obtenues en combinant la relation de Dupré et de Young.

$$\cos \theta = -1 + 2\sqrt{\frac{\gamma_{SV}}{\gamma_{LV}}} \quad (1.28)$$

D'un point de vue expérimental l'approche de Berthelot n'est pas convaincante. C'est pourquoi un facteur de correction y est apporté.

Cette correction amène à une nouvelle approche : l'approche de Neumann (1.29) qui s'exprime par la relation qui suit [11].

$$\cos \theta = -1 + 2\sqrt{\frac{\gamma_{SV}}{\gamma_{LV}}} e^{-\beta(\gamma_{SV}-\gamma_{LV})^2} \quad (1.29)$$

### c) Composantes de tension de surface

Dans cette catégorie, les approches présentées prennent en compte des interactions à l'interface solide/liquide différentes [11].

En effet, Fowkes a établi en 1964 que les interactions aux interfaces solide/liquide pouvaient être réparties en deux parties, une partie regroupant les interactions dispersives, et une partie regroupant les interactions non dispersives [28]. Pour le solide :

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^{nd}$$

et pour le liquide :

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^{nd}$$

Les interactions dispersives sont notées avec l'indice  $d$ , et les interactions non dispersives sont notées avec l'indice  $nd$ .

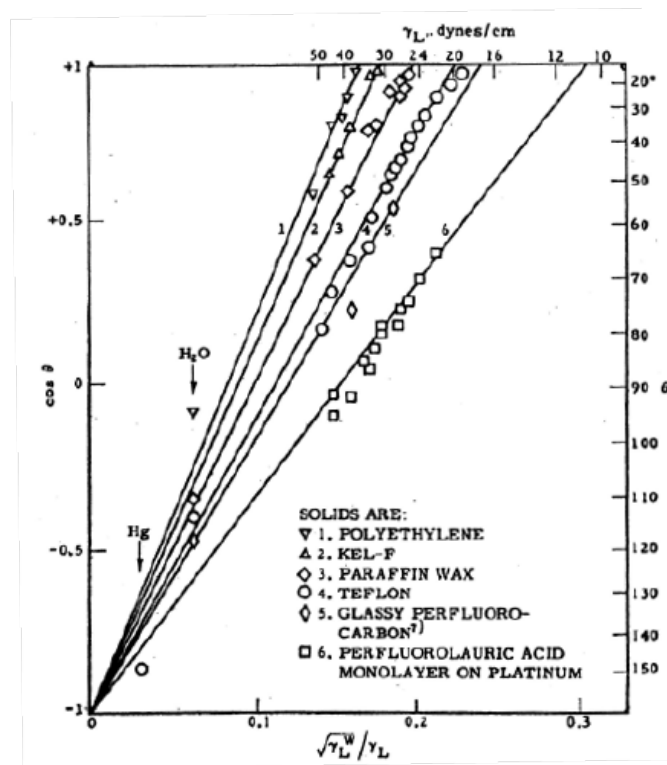
L'approche de Fowkes ne prend en compte que les interactions dispersives, c'est-à-dire les interactions de London [5, 11]. L'équation (1.30) est l'expression de cette approche. Elle est obtenue à partir du travail d'adhésion tel que :

$$W_{SL} = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d}$$

En remplaçant le travail par la relation de Young, cette relation se simplifie telle que :

$$\cos \theta = -1 + 2\sqrt{\gamma_{SV}^d} \sqrt{\frac{\gamma_{LV}^d}{\gamma_{LV}}} \quad (1.30)$$

Ainsi, en connaissant la tension de surface du liquide non polaire employé il est possible de tracer  $\cos \theta$  en fonction du terme  $\sqrt{\frac{\gamma_{LV}^d}{\gamma_{LV}}}$ . Pour plusieurs liquides apolaires sur une même surface, les points obtenus s'alignent sur une droite dont la pente est la tension de surface du solide. La figure 1.26 est extraite du travail de Fowkes et représente des droites tracées pour plusieurs surfaces [28]. Chaque point de chaque droite représente un liquide apolaire.



**Figure 1.26** – Figure représentant les angles de contact de liquides apolaires, de l'eau et du mercure en fonction de la tension de surface du liquide. Figure extraite de [11, 28]

Sur la figure 1.26, les droites sont parfaites pour les liquides apolaires. Cependant, le mercure et l'eau qui sont des liquides polaires, ne s'alignent pas sur des droites. La limite de cette approche, est qu'elle ne peut pas être appliquée à des liquides polaires puisqu'elle ne prend en compte que les interactions de London.

L'approche de Owens et Wendt est une approche pour laquelle les composantes dispersives et non dispersives, c'est-à-dire les interactions de London mais aussi de Debye, Keesom, et les liaisons H sont prises en compte [29]. Le travail peut s'exprimer sous forme

de moyenne géométrique tel que :

$$W_{SL} = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^{nd} \gamma_L^{nd}}$$

En appliquant la relation de Young-Dupré à cette expression du travail, l'équation d'Owens Wendt est alors l'équation (1.31).

$$\cos \theta = -1 + 2\sqrt{\gamma_{SV}^d} \sqrt{\frac{\gamma_{LV}^d}{\gamma_{LV}}} + 2\sqrt{\gamma_{SV}^{nd}} \sqrt{\frac{\gamma_{LV}^{nd}}{\gamma_{LV}}} \quad (1.31)$$

L'équation est à deux inconnues et peut être exprimée telle que :

$$\frac{\gamma_{LV}(1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_{LV}^d}} = \sqrt{\gamma_{SV}^{nd}} \frac{\sqrt{\gamma_{LV}^{nd}}}{\sqrt{\gamma_{LV}^d}} + \sqrt{\gamma_{SV}^d} \quad (1.32)$$

L'équation (1.32) est de la forme  $y = ax + b$ , où  $a$  et  $b$  doivent être déterminés pour obtenir les valeurs des composantes dispersives et non dispersives de la tension de surface du solide. Ainsi, pour plusieurs liquides de nature polaire et non polaire il est possible de tracer une droite et de déterminer les valeurs de tension de surface non dispersive grâce à la pente de la droite, et dispersive grâce à l'intersection de la droite sur l'axe des ordonnées (voir annexe A).

Enfin l'approche acide-base pour laquelle les trois interactions de Van der Waals (W) sont prises en compte mais aussi les interactions acido-basiques (+/-) d'échange d'électrons entre le solide et le liquide. En écrivant les interactions de Van der Waals avec l'indice  $W$  et les interactions acide-base avec l'indice  $AB$ , la tension de surface s'écrit telle que

$$\gamma = \gamma^W + \gamma^{AB}$$

Le travail peut donc être écrit tel que

$$W_{SL} = W_{SL}^W + W_{SL}^{AB}$$

Le solide peut donner des électrons (-) au liquide et en recevoir (+), de même le liquide peut donner (-) ou recevoir des électrons du solide(+). Le travail s'écrit alors :

$$W_{SL} = 2\sqrt{\gamma_S^W \gamma_L^W} + 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+}$$

Grâce à la relation de Young-Dupré, à partir de la relation du travail, il est possible d'écrire :

$$\gamma_{LV}(\cos \theta + 1) = 2\sqrt{\gamma_{SV}^W \gamma_{LV}^W} + 2\sqrt{\gamma_{SV}^+ \gamma_{LV}^-} + 2\sqrt{\gamma_{SV}^- \gamma_{LV}^+} \quad (1.33)$$

Pour l'approche acide-base, l'équation est à trois inconnues (voir équation (1.33)). Il faut alors trois liquides différents pour déterminer chaque terme de l'équation.

## 1.2 Texturation de surface

Les propriétés physico-chimiques d'une surface peuvent être modifiées en la fonctionnalisant. A cette fin, la surface peut subir des traitements physiques et/ou chimiques lui donnant de nouvelles propriétés.

Elle peut être fonctionnalisée grâce à des traitements changeant sa morphologie. Il s'agit de la texturation de surfaces [30]. Ces texturations peuvent être de nature chimique ou physique. Pour les études présentées dans ce manuscrit, l'échelle des texturations est de l'ordre du micromètre. Il en existe de nombreux exemples. Certaines texturations micrométriques ont été faites pour faciliter les transports de fluide ou pour réduire l'usure de pièces mécaniques en diminuant le coefficient de frottement [31, 32]. Plusieurs méthodes de texturation de surface à l'échelle micrométrique sont énonçables et il est à savoir que sur les métaux, il s'agit d'une étape indispensable pour améliorer les propriétés de surface telles que [2] :

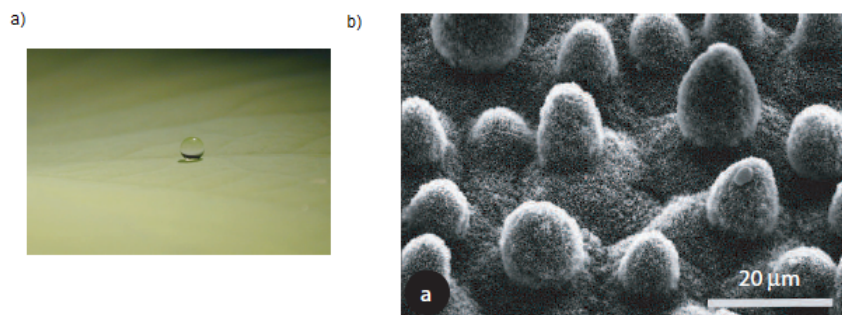
- résistance à la corrosion
- tenue à la fatigue
- résistance au frottement
- résistance à l'usure
- design
- biocompatibilité
- adhésion
- ...

Dans le contexte des assemblages en aluminium collés, l'objectif est de créer des surfaces texturées permettant d'optimiser leur adhésion et donc leur tenue. Pour cela, ce sont des texturations hydrophiles qui sont visées. En effet, la colle d'un assemblage collé doit être au maximum en contact avec la surface pour un collage optimal.

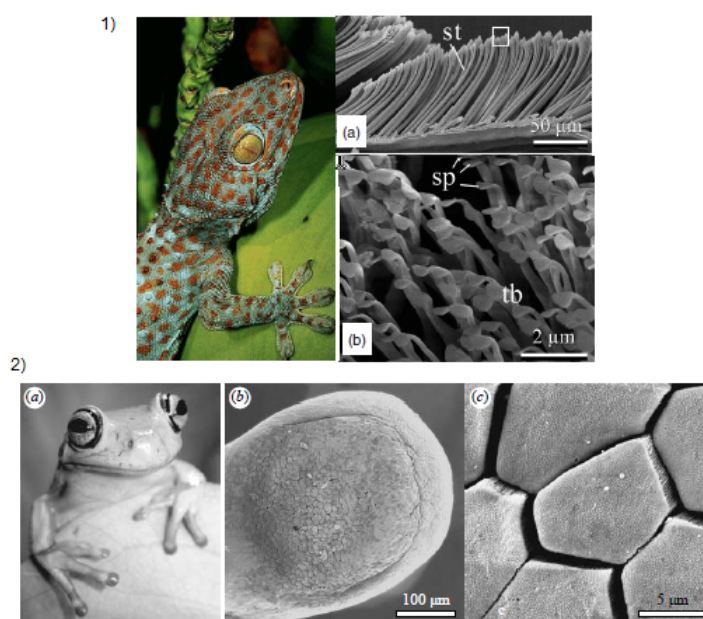
### 1.2.1 Texturations hydrophiles

#### a) Dans la nature

Les premières inspirations de texturations sont couramment faites par biomimétisme. C'est-à-dire qu'elles sont inspirées par des texturations observées dans la nature. Les exemples de surfaces texturées courantes sont les feuilles de lotus ou les pétales de rose pour les textures hydrophobes [33–36]. Les pattes des geckos et des grenouilles, par exemple, sont des inspirations pour les texturations à forte adhésion [37–42]. Les figures 1.27 et 1.28 en présentent quelques unes. Les analyser permet de mieux comprendre l'influence des texturations sur les phénomènes d'hydrophilie et d'hydrophobie des surfaces texturées.



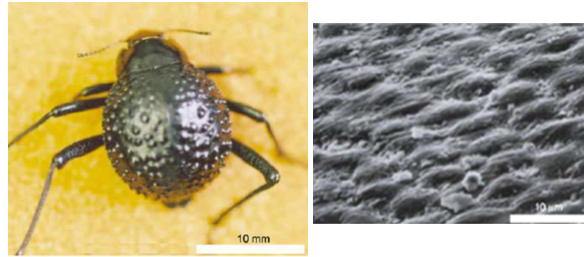
**Figure 1.27** – Figure illustrant une texture hydrophobe a) photo d'une goutte sur une feuille de lotus [33] et b) une image MEB d'une feuille de lotus. Adaptée de [33, 34]



**Figure 1.28** – 1) Figure illustrant la structure des pattes des geckos a) setae (st) elles-mêmes composées de spatules (sp) et de branches terminales (tb). Adaptée de [37] 2) Figure illustrant a) une grenouille arboricole blanche b) et des images SEM des textures sur ses pattes. Extrait de [38]

Nosonovsky et al. ont beaucoup étudié la biotribologie et la texturation de surface. Leur objectif étant principalement d'avoir des propriétés tribologiques de surfaces maîtrisées et écologiques [43–47]. Les motifs de texturation dont ils s'inspirent sont principalement biomimétiques. Un de leur ouvrage présente un recensement de texturations observées dans la nature en fonction de leur propriétés [43]. Les topographies remarquables pour l'étude de ce manuscrit concernent toutes celles qui permettraient d'atteindre un caractère de surface hydrophile et donc à forte adhésion. Nosonovsky *et al.* présentent les surfaces à forte adhésion comme des surfaces à caractère hydrophile avec des angles de contact relativement faibles et ayant un hystérèse d'angle de contact élevé [45]. Dans leurs études,

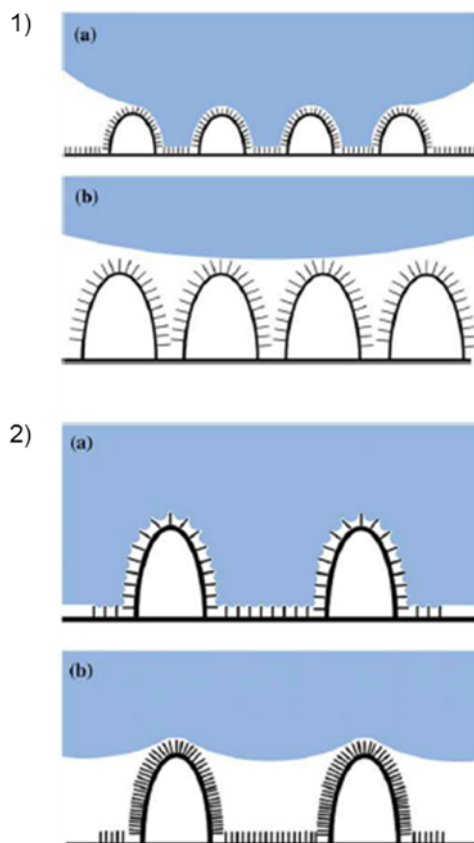
ils évoquent fortement les pattes de geckos comme étant une référence de surface à adhésion intelligente. En effet, les geckos ont la capacité de contrôler la rugosité de leur pattes grâce à des spatules multiéchelles et ainsi de contrôler l'adhésion de leurs pattes sur les surfaces [45]. Un autre exemple de texturation hydrophile est le coléoptère du désert. La figure 1.29 présente une image d'un coléoptère du désert ainsi qu'une image MEB de sa carapace. La texturation présentée, en plus d'être hydrophile, a la capacité de transporter l'eau de sa peau jusqu'à sa bouche. C'est un aspect qui a aussi été beaucoup cherché dans les études de Nosonovsky *et al.* pour améliorer la lubrification de matériaux.



**Figure 1.29** – Figure représentant une photographie d'un coléoptère du désert et une image MEB de la surface de sa carapace

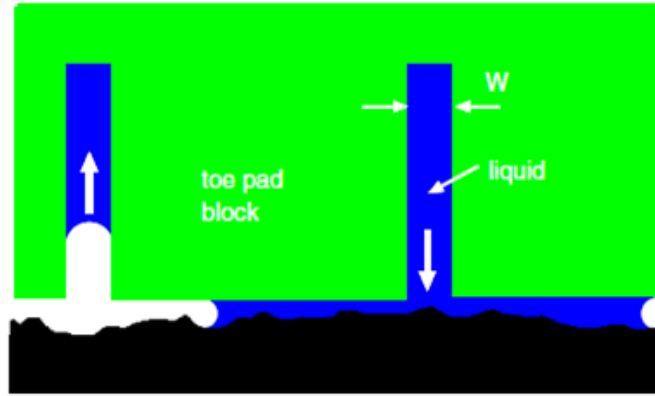
Néanmoins, peu de chiffres précis sont relevables dans leurs études pour des surfaces à caractère hydrophile. Ce sont les surfaces à caractère hydrophobe et superhydrophobe qui sont les plus recherchées. Malgré cela, ils isolent des paramètres topographiques essentiels pour des surfaces à forte adhésion. Il énoncent plus particulièrement l'étude de Bhushan *et al.* qui présente plusieurs motifs de surfaces multiéchelles retrouvées sur des pétales de rose. Ces motifs sont présentés sur la figure 1.30. Sur cette figure, il est à noter que ce sont les texturations les moins denses en motifs qui permettent une meilleure imprégnation du liquide.

Ces observations appuient le fait que les paramètres topographiques sont des paramètres clés pour contrôler l'adhésion d'une surface. De plus les texturations multiéchelles seraient d'un fort intérêt pour le collage, qui nécessite une surface de contact importante pour une meilleure efficacité.



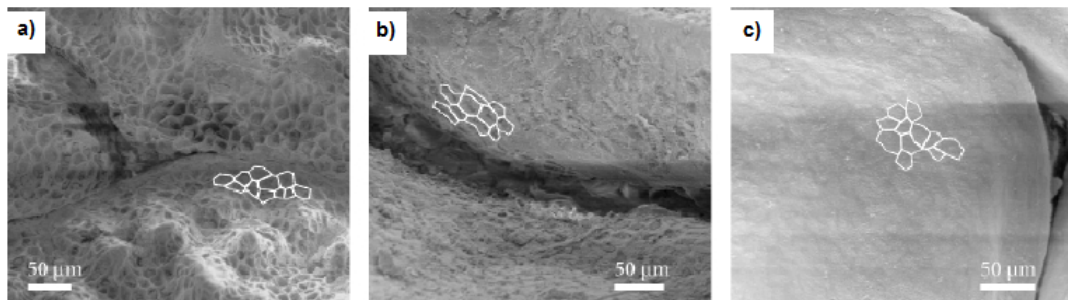
**Figure 1.30** – Figure illustrant plusieurs topographies sur des pétales de rose 1) selon la densité de dômes a) forte adhésion b) faible adhésion 2) selon la densité de motifs sur les dômes a) forte adhésion b) faible adhésion. Figure extraite de [48]

Persson *et al.* ont fait de nombreuses études similaires sur l'adhésion des surfaces par biomimétisme [37,39,49,50]. Ils évoquent l'adhésion intelligente des pattes de geckos comme le font Nosonovsky *et al.* mais aussi l'adhésion avec un liquide comme font les grenouilles. En effet celles-ci produisent un liquide sur leur patte dans des canaux assez petits pour que seule la capillarité régisse le comportement du liquide. Quand la distance entre une surface et la patte de la grenouille est inférieure à l'épaisseur d'un canal, le liquide sort de la patte. En séparant la patte de la surface, la distance devient plus importante que celle des canaux des pattes et ainsi le fluide entre de nouveau dans les canaux. C'est par ce mécanisme précis que les grenouilles contrôlent l'adhésion de leurs pattes sur les surfaces. Ici, c'est le fluide qui fait l'adhésion et non la topographie des pattes des grenouilles même si l'importance des phénomènes capillaires grâce aux texturations de surface est bien mise en évidence.



**Figure 1.31** – Figure illustrant le fonctionnement du liquide adhésif sur les pattes de grenouilles. Figure extraite de [39]

Tout comme les coléoptères du désert, les peaux des lézards peuvent être évoquées car elles ont un caractère très hydrophile. Leur topographie a notamment été étudiée par Commans *et al.*. La texturation des peaux de lézards en motif de forme alvéolaires est révélée comme étant superhydrophile (fig.1.32) à condition que celle-ci soit au préalable humide ce qui est un procédé qui peut facilement être obtenu puisque la texturation elle-même permet une bonne condensation de l'eau environnante [51].



**Figure 1.32** – Figure extraite de [51] représentant les structures alvéolaires sur différentes peaux de lézard a) *Moloch horridus* b) *Phrynosoma cornutum* et c) *Phrynocephalus arabicus*

Les texturations observées dans la nature permettent donc de trouver des inspirations pour créer des surfaces fonctionnalisées. Dans le cas de l'étude présentée dans ce manuscrit, ce sont les texturations hydrophiles et à forte adhésion qui sont recherchées. De nombreux cas existent dans la nature. Les pattes des grenouilles et des geckos possèdent une adhésion intelligente, les peaux des coléoptères du désert et des lézards sont hydrophiles. Mais vient alors la question des paramètres topographiques à isoler en priorité s'il faut répliquer les texturations observées dans la nature.



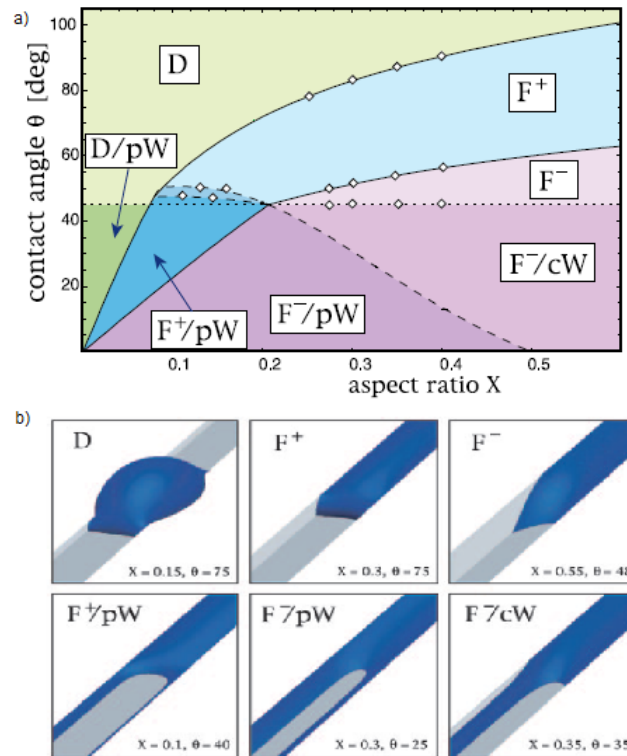
**b) Texture hydrophile interprétée par la rugosité**

L'action de la rugosité de surface sur le mouillage est un fait établi [52–54]. Afin de pouvoir appliquer les motifs que l'on observe dans la nature pour modifier le caractère des surfaces, de nombreux travaux abordent les liens entre des paramètres de rugosité et l'hydrophilie.

En exploitant les lois du mouillage, il est possible de retrouver des critères de mouillabilité en fonction de la rugosité de surface. De nombreuses études évoquent ces lois et ces critères dont David Quéré *et al.*. Ceux-ci mettent en évidence certains de ces critères en étudiant le mouillage sur les surfaces texturées. Ainsi, il existe un critère limite entre le mouillage total et l'imbibition (état "hemi-wicking") donné par l'équation (1.34) avec  $r$  le facteur de rugosité et  $f$  la surface non touchée par le liquide [55]. Ces relations peuvent être étudiées pour comprendre la rugosité idéale selon la mouillabilité désirée d'une surface. Néanmoins ces modèles restent théoriques et il existe toujours un écart important entre les phénomènes observés expérimentalement et la théorie.

$$\cos \theta^* = \frac{1 - f}{r - f} \quad (1.34)$$

Le caractère déterministe des surfaces rend délicat l'utilisation des paramètres classiques de rugosité de surface. Des études font le rapprochement entre le rapport de forme de surfaces texturées et les angles de contacts des mesures de mouillage. Ainsi, Seeman *et al.* ont fait des simulations numériques et des expériences de mouillage sur des surfaces en silicone texturées par photolithographie avec des motifs rainurés. Les gouttes sont déposées sur des surfaces texturées avec différents rapports de formes (rapport de la profondeur sur la largeur). L'ensemble est ensuite gelé et les surfaces sont ainsi analysées par AFM. Ils ont donc établi un diagramme représentant les différents régimes adoptés par les gouttes (figure.1.33.a)). Ils montrent alors que pour des angles de contact faibles, le liquide s'étale dans les coins dans la vallée des rainures. Pour les angles de contact plus élevés, le liquide prend la forme de gouttes ou suit les rainures sous forme de filament et est épinglé sur les coins supérieurs des rainures.

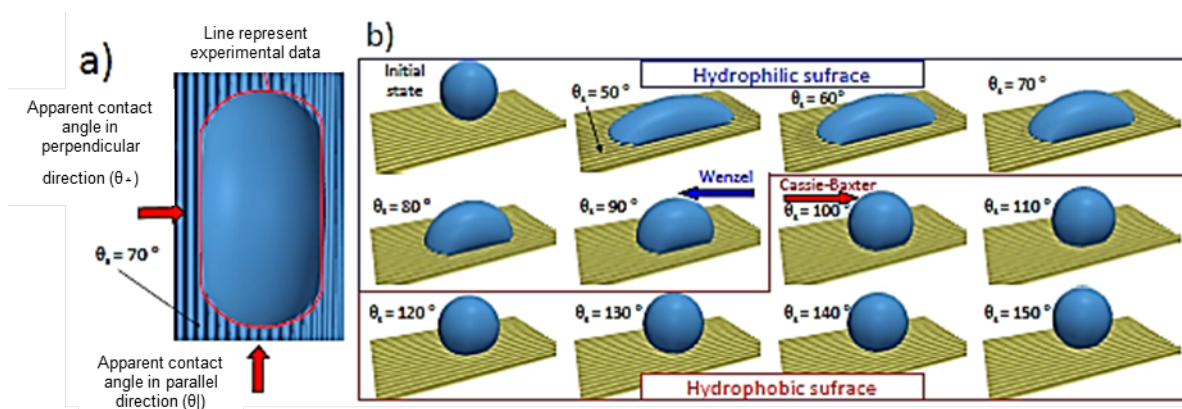


**Figure 1.33** – figures tirées de l'article de Seeman *et al.*.  $X$ , le rapport de forme des rainures a) 7 régimes b) D : gouttes, F : filets d'eau sur rainures, pw : eau sur bords hauts des rainures, cw : eau dans les arrêtes au fond des rainures. – et + représente la pression de Laplace négative ou positive, ainsi la courbure du liquide sera concave vers la phase gazeuse ou convexe

De nombreuses simulations basées sur plusieurs méthodes ont été établies concordant assez bien avec les expérimentations même si de nombreux phénomènes physico-chimiques restent difficiles à interpréter à cette échelle. L'article de Kubiak *et al.* présente une simulation de mouillage faite grâce au réseau de Boltzmann. Ils ont ainsi pu démontrer l'anisotropie du mouillage en fonction des modèles de Wenzel ou de Cassie-Baxter. Ils ont ainsi prouvé que sur une surface rainurée l'eau suit la topographie des rainures par capillarité lorsque cette surface est hydrophile et donc que le mouillage suit le modèle de Wenzel [56].

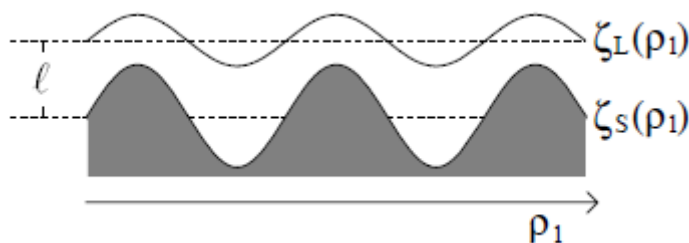
Eux et de nombreux auteurs appuient le fait que pour des surfaces à motifs de texturation anisotrope, plusieurs directions de mouillage sont observées [57,58]. C'est pourquoi plusieurs mesures doivent être faites, dans chaque sens d'étalement de la goutte sur les surfaces. Dans l'étude de leur article Kubiak *et al.*, font des mesures de mouillage dans deux directions : une dans le sens d'étalement de la goutte et une dans le sens perpendiculaire à l'étalement de la goutte. La figure 1.34 présente les résultats qu'ils obtiennent d'étalement d'une goutte de façon numérique en fonction du régime de Wenzel ou de Cassie-Baxter. Enfin, leur article stipule que des études plus approfondies sur l'interaction de la morpho-

logie de la surface sur l'interface solide/liquide est en cours et que la compréhension de ce phénomène est clé dans la prédiction du mouillage.



**Figure 1.34** – Figure représentant l'étalement d'une goutte selon le modèle de lattice boltzmann a) concordance entre simulation et expérimental b) étalement de la goutte selon un régime de Wenzel ou de Cassie-Baxter

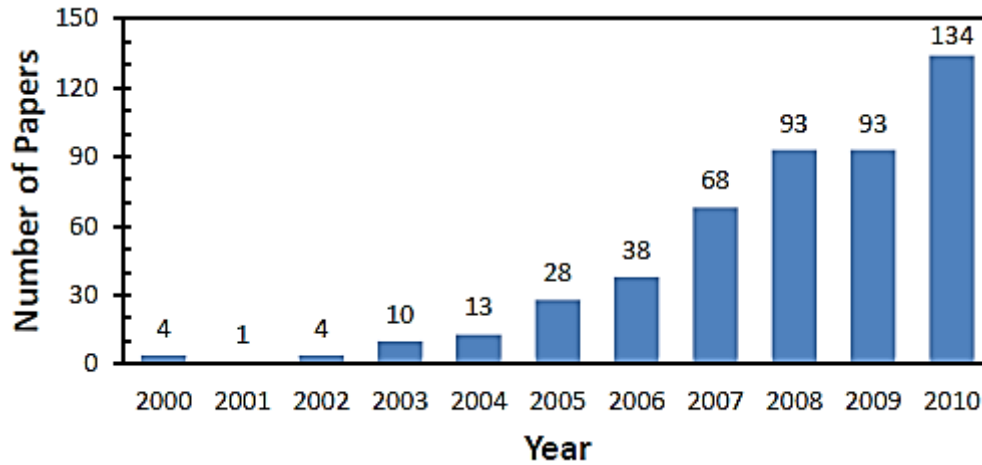
Andelmann et Netz ont apporté une étude théorique entre paramètres topographiques et hydrophilie [59]. Pour cela, grâce à l'adaptation de formules théoriques, ils ont évalué la différence d'énergie libre de la surface pour une épaisseur de liquide donnée non nulle. Cela leur a permis de lier la rugosité de la surface au paramètre d'étalement en mettant sous forme de fonction les phénomènes physiques des surfaces. Les phénomènes mis sous forme de fonction sont : l'énergie libre de la surface, l'épaisseur de la phase liquide et des approximations harmoniques. Les approximations harmoniques leur permettent de décrire la morphologie des surfaces  $\eta_S(\rho)$  et la forme de l'interface liquide/air  $\eta_L(\rho)$ . La figure 1.35 illustre une de ces approximations harmoniques avec  $\rho_1$  étant une des directions de la texturation de surface et  $l$  étant l'épaisseur du film de liquide déposée sur la surface. Ils concluent sur le fait que leurs expressions sont surtout valables pour des surfaces de faibles rugosités.



**Figure 1.35** – Figure illustrant la forme de la surface et de l'épaisseur de liquide sur la surface obtenue grâce à des approximations harmoniques

Comme vu, des études reprennent les modèles de Wenzel et de Cassie-Baxter afin d'expliquer les observations faites expérimentalement [23, 53, 60–62]. Ainsi, en se basant sur le modèle de Wenzel, Drelich *et al.* font le lien entre le facteur de rugosité et l'angle de contact [62]. En effet pour une bonne adhésion il faut idéalement favoriser le modèle de Wenzel, il faut que le liquide soit le plus au contact de la surface. Donc il faut extraire le facteur de rugosité idéal tel que  $r \geq \frac{1}{\cos\theta}$  pour que la surface initialement hydrophile devienne superhydrophile.

Déplorant le manque de littérature sur les surfaces hydrophiles, ils catégorisent les surfaces hydrophiles. Ainsi, ils définissent les différentes hydrophilies théoriquement, les différentes préparations de surfaces pour les rendre hydrophiles, et les différentes applications industrielles d'une surface hydrophile. La figure 1.36 présente le nombre d'articles sur l'hydrophilie publié par année montrant le peu d'études faites sur l'hydrophilie, mais avec des chiffres tout de même en augmentation.



**Figure 1.36** – Figure présentant un histogramme du nombre d'articles scientifiques paru sur les surfaces hydrophiles en fonction des années jusqu'à 2010. Figure extraite de [62]

La figure 1.37 présente un tableau récapitulant les caractéristiques essentielles à l'hydrophilie et des problématiques qu'elles entraînent et dont fait face leur étude.

No	Definition of Hydrophilic Surface	Problem
1.	Readily soluble in water	Metal oxides, ceramics and amphipathic substances do not dissolve in water, although some of them are hydrophilic
2.	Like spreads on like (polar spreads on polar)	Metals do not fit to this category
3.	Partition of particles between oil and aqueous phase and formation of either water-in-oil or oil-in-water emulsions	Most of the particles sit at the water-oil interface and quantification of their hydrophilicity is not possible
4.	Contact angle smaller than 90 degrees	Vast majority of solids, although their bare surface characteristics are very different
5.	Thick water film remains stable: no gas bubble attachment ("zero" receding contact angle)	Often caused by $\beta$ film (metastability). What is the advancing contact angle?
6.	Free energy of hydration smaller than $-113 \text{ mJ/m}^2$	Scale built based on research with compounds instead of solids and more research is needed to determine the value for solids. Solids are often anisotropic – orientation and packing of molecules and atoms will contribute to hydration energy
7.	No long-range hydrophobic forces	Hydrophobic forces between surfaces still stir controversy regarding their origins, range of operation, and wetting characteristic of surfaces between which they operate

**Figure 1.37** – Figure présentant un tableau récapitulant les caractéristiques essentielles à l'obtention d'un caractère de surface hydrophile et leur problématique. Figure extraite de [62]

Toutes les études présentées s'accordent sur les lois principales du mouillage. Néanmoins les applications restent restreintes et de nombreuses explications manquent encore. Les simulations mises en place tendent à prédire le mouillage des surfaces mais toutes partent d'hypothèses différentes et certaines se contredisent.

Il est à noter que beaucoup d'études remettent en question les modèles de Wenzel et Cassie-Baxter ou essaient de les revisiter [63–67]. Cette revisite se fait notamment sur le fait que les modèles ne prennent pas en compte la multiplicité de l'angle de contact en n'intégrant que l'angle de contact statique. Néanmoins dans le cadre de cette étude les lois de mouillage telles que connues sont appliquées. Cela permet de comparer les études menées dans ce manuscrit avec celles de la littérature.

Dans le cas de notre étude, la littérature permet de donner un ordre de grandeur des paramètres topographiques des texturations pour obtenir une surface à caractère hydrophile. L'étude de ce manuscrit s'est donc faite sur des motifs de texturation de type créneaux carrés à l'échelle micrométrique afin de garder une interprétation simple des résultats.

Il reste tout de même à définir les moyens de texturation à l'échelle micrométrique.

### 1.2.2 Méthodes de texturation de surface à l'échelle micrométrique

Il existe de nombreux procédés de texturation de surface à l'échelle micrométrique. Parmi ceux-ci figurent les procédés de laser femtoseconde et de texturation mécanique par micro-moletage.

#### Texturation de surface par laser

La texturation par laser est étudiée et reconnue car elle permet une bonne répétabilité des texturations et elle permet d'atteindre des panels d'échelles importants [20, 68]. Les lasers femtosecondes permettent de texturer des surfaces de façon très précise et aussi de réduire la corrosion induite des matériaux et d'éviter les apports de chaleur au matériau pendant la texturation [69]. Ils sont largement utilisés pour effectuer des texturations à l'échelle micrométrique sur de nombreuses matières telles que des polymères ou des métaux [70, 71].

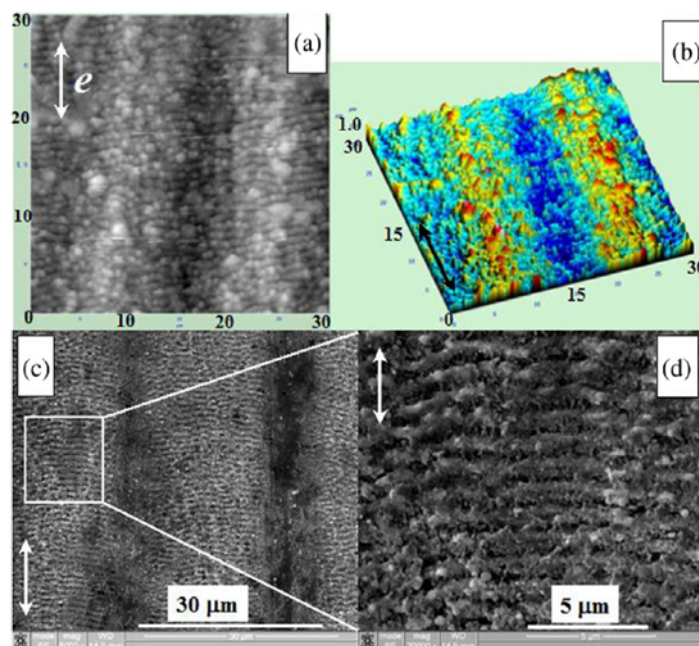
##### a) Textures hydrophiles texturées par laser

Même si de nombreuses publications traitent surtout des motifs de texturation rendant la surface hydrophobe [72], des résultats de texturations par laser ont été mises en évidence pour rendre les surfaces hydrophiles. Certaines de ces texturations sont présentées dans ce paragraphe.

Kolobov *et al.* ont effectué des mesures de mouillage sur des surfaces en titane (à faible et forte granulométrie cristalline) en fonction de différentes fluences de laser femtoseconde, et aussi en fonction de différents traitements chimiques de surface. Le laser utilisé est un laser femtoseconde dopé à l'ytterbium. Sa longueur d'onde est de 1030 nm, sa durée de pulsation de 300 fs, et sa fréquence de 1 MHz. Dans l'étude, les paramètres relevés sont la fluence ( $F$ ) et les nombres d'exposition ( $N$ ) différents tels que  $F = 1.3Jcm^{-2}etN = 25$ ,  $F = 0.65Jcm^{-2}etN = 10$  et enfin  $F = 0.8cm^{-2}etN = 4$ .

Les traitements de surface chimiques utilisés dans leur étude sont des traitements de nettoyage des surfaces. De nombreuses études telles que celle de Kolobov *et al.* évoquent l'importance du nettoyage des surfaces. En effet, la problématique de changer la chimie de la surface et donc de fausser l'interprétation des mesures de mouillage reste ouverte. Souvent, les protocoles de nettoyage divergent d'une étude à l'autre [73]. Ainsi dans cette étude, des procédés de nettoyage par bain ultrason et par nettoyage plasma dans de l'argon sont utilisés et comparés. Leur conclusion est que la surface la plus hydrophile est obtenue avec un nettoyage au plasma.

En effet sans aucun traitement l'angle de contact est de  $\theta = 67^\circ$ , de  $\theta = 40^\circ$  après un bain d'ultrason à l'éthanol et enfin l'angle de contact est de  $\theta \leq 10^\circ$  après un traitement

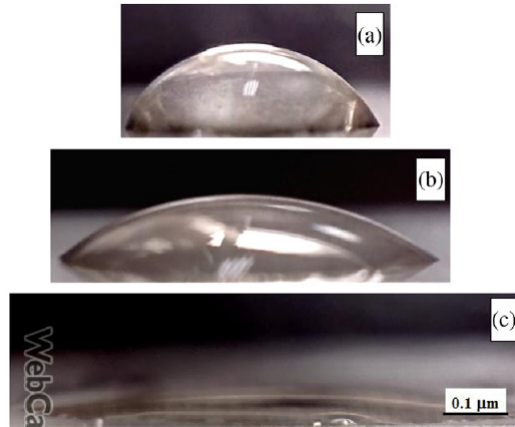


**Figure 1.38** – Figure illustrant les images SEM des surfaces en titane obtenues après texturation par laser femtoseconde. Figure extraite de [73]

plasma à l'argon (fig. 1.39).

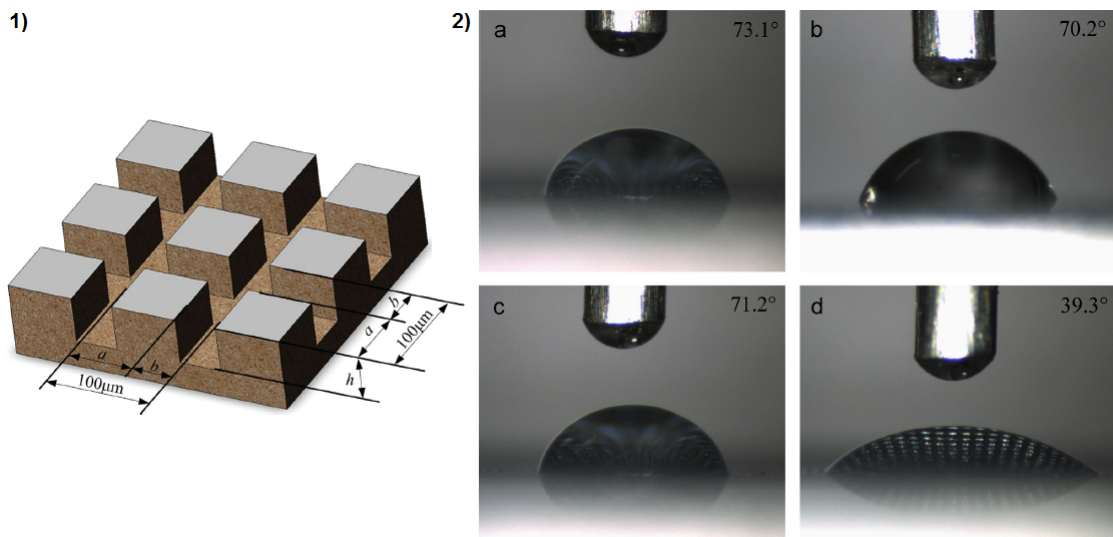
Ainsi, la texturation laser apporte une rugosité et une énergie de surface incontournable pour augmenter le mouillabilité d'une surface. Or, ils ont remarqué que la contamination organique était importante, et cela d'autant plus sur les surfaces à faible granulométrie cristalline.

Se pose alors la question de la conservation des échantillons, qu'ils estiment primordiale pour conserver une bonne mouillabilité des surfaces. L'élément manquant dans cette étude est l'étude de la mouillabilité de ces surfaces au cours du temps. Le temps d'efficacité des traitements évoqués n'y est pas mentionné.



**Figure 1.39** – Les images sont des gouttes posées sur une surface de titane a) sans nettoyage b) après bain à ultrason à éthanol c) après traitement plasma à l’argon. Figure extraite de [73]

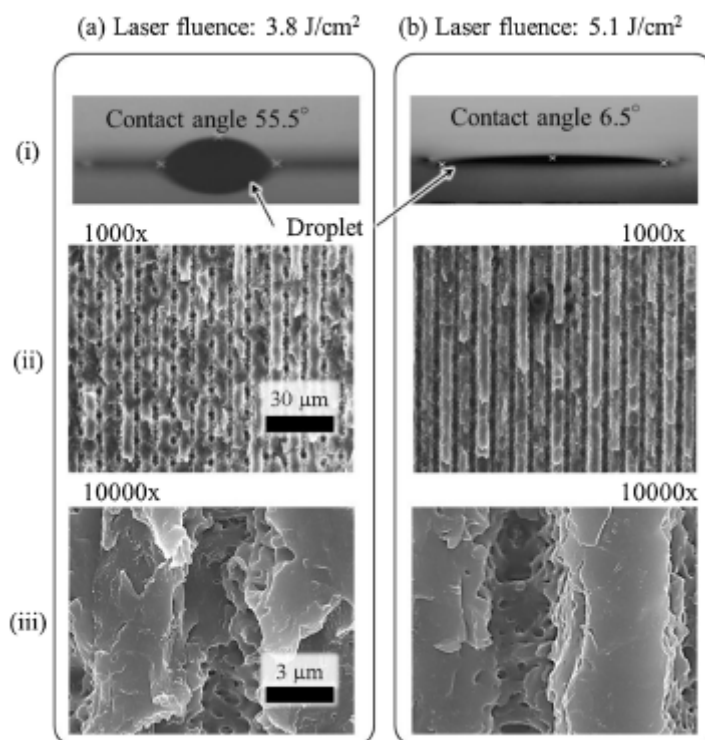
Des surfaces texturées avec des motifs carrés de paramètres topographiques différents de l’ordre de la dizaine de micromètre ont été mises au point au laser à fibre optique par Ma *et al.* [74]. On précisera que les paramètres du laser utilisés et relevés dans l’article sont : une longueur d’onde de  $1064\text{nm}$ , une fréquence de  $20\text{kHz}$ , un pas de  $5\mu\text{m}$  entre chaque balayage et enfin une vitesse de balayage de  $250\text{mm/s}$ . Les rapports de forme et les angles de contact sont présentés sur la figure 1.40. Des résultats sont donnés en fonction des paramètres de forme de la texturation et de la puissance laser effectuée pour chacun de ces rapports de forme. Une des conclusions de cet article est que l’augmentation de la profondeur  $h$  des motifs de la texturation augmente fortement l’hydrophilie de la surface.



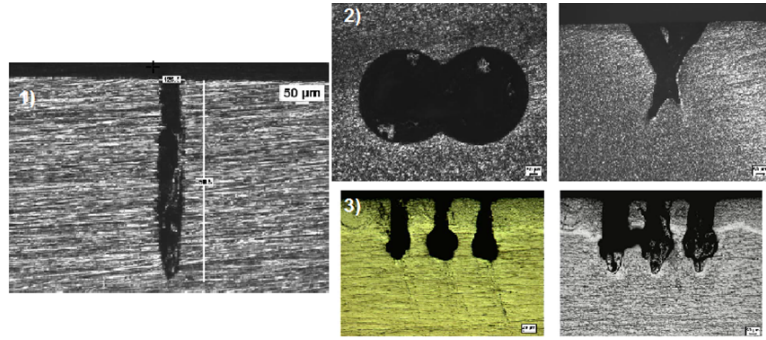
**Figure 1.40** – Figure extraite de [74] 1)modélisation de la texturation avec les paramètres  $a$ ,  $b$  et  $h$  variables 2) Résultats des angles de contacts obtenus telles que a)  $73.1^\circ$  b)  $70.2^\circ$  c)  $71.2^\circ$  d)  $39.3^\circ$



Dans le domaine de la biologie il est intéressant d'étudier les surfaces à caractère hydrophile pour faciliter l'accrochage de tissus vivants sur des surfaces. Ainsi Goya *et al.* ont utilisé des textures rainurées sur des puces électroniques en PMMA faites par laser femtoseconde pour fixer à des endroits spécifiques des anticorps [75]. Le laser utilisé est un laser femtoseconde titane saphir ayant pour paramètres : une pulsation d'une durée de  $158\text{fs}$ , d'une fréquence de  $1\text{kHz}$ . Les motifs effectués sur les surfaces sont des rainures de l'ordre du micron, différentes fluences laser ont été appliquées et les caractères de surface obtenus comparés. Dans ce travail en question le laser crée en fait une surface poreuse qui rend la surface superhydrophile avec un état "hemi-wicking", c'est-à-dire que la surface s'imprègne totalement du liquide [55]. Cet état est en général le plus reporté pour les surfaces superhydrophiles. D'après cet article plus la fluence est élevée plus la surface devient poreuse et donc superhydrophile. On retiendra alors une fluence de  $F = 5.1\text{J}/\text{cm}^2$  pour un angle de contact inférieur à  $10^\circ$  (voir figure 1.41).



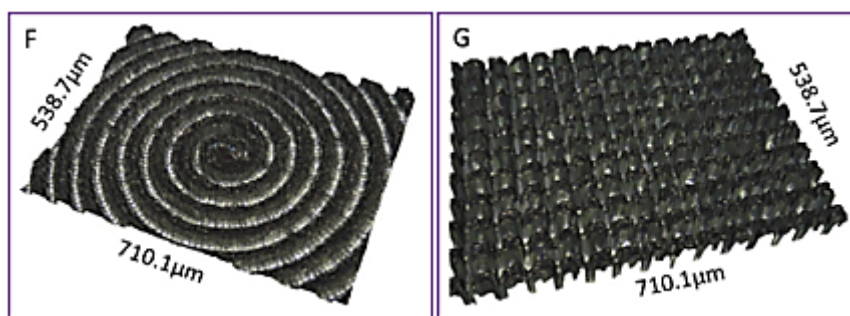
**Figure 1.41** – Figure présentant une comparaison d'angle de contact entre deux fluence de laser avec des images MEB des surfaces respectives étudiées. Figure extraite de [75]



**Figure 1.42** – Figures extraites de la publication de Man *et al.* [76] 1) trou par forage laser 2) forage angulaire vu respectivement de dessus et via une coupe 3) forage par laser avec attaque chimique a) pour former des vases b) pour former des vases reliés

Toujours pour une meilleure adhésion des tissus vivants sur des surfaces cette fois métalliques, des travaux montrent des motifs de texturation conçus pour optimiser un ancrage mécanique. Cela fait partie des solutions qu’ont proposées Man *et al.* dans leur papier sur l’amélioration de l’adhésion des joints par forage laser (voir figure 1.42) [76]. Le laser utilisé a les paramètres suivants : une puissance de  $10W$ , une fréquence de  $500Hz$ , et une pulsation d’une durée de  $5s$ . Il ne s’agit pas d’un laser femtoseconde comme les précédentes études. Ils ont pensé à des textures croisées grâce à des forages angulaires ou encore des texturations sous forme de vases qu’ils ont créées après forage avec des attaques de produits chimiques.

Spécifiquement dans le domaine de l’adhésion Pardal *et al.* ont mis en évidence l’efficacité de la texturation laser sur de l’acier sur des joints aluminium/acier faits par fusion de la matière par laser. Des essais mécaniques de type cisaillement sont effectués pour comparer l’influence des motifs de texturation [77]. Le laser utilisé pour texturer les surfaces est un laser nanoseconde ayant une durée de pulsation de  $220ns$ , une fréquence de  $28Hz$ , une longueur d’onde de  $1064nm$  et une énergie de pulsation maximale de  $0.71mJ$ . Par leur expériences ils ont prouvé que cette méthode permettait d’augmenter la résistance au cisaillement des surfaces mais aussi que les motifs les plus efficaces étaient ceux en forme de spirale et de grilles. La figure 1.43 présente ces motifs. Les motifs sont de l’ordre du micromètre et permettent d’obtenir une charge de cisaillement de  $5.6kN$  contre  $5kN$  qui était la valeur maximale obtenue dans la littérature. Les paramètres du laser sont une densité de puissance de  $PD = 20,1MW/m^2$  pour une durée d’interaction laser/ matière de  $5s$  pour la grille, pour la spirale ils sont de  $PD = 22,7MW/m^2$  pour un temps d’interaction de  $3s$ .



**Figure 1.43** – Texturations en forme de F) spirale et de G) grille.  
Figure extraite de [77]

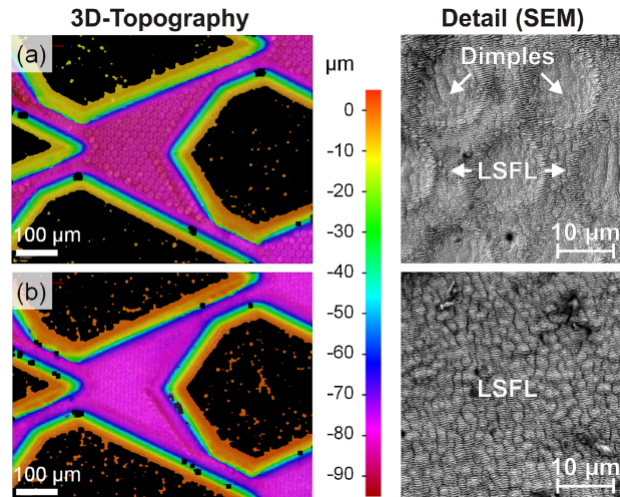
Les deux dernières études ne correspondent pas tout à fait aux attentes des études de l'impact de la texturation laser sur l'adhésion. Mais elles mettent en valeur le fait que la texturation peut être une solution pour augmenter l'ancrage mécanique des surfaces texturées et que le laser est un procédé de texturation permettant d'arriver à cette fin.

Les études présentées dans cette section sont très hétérogènes au niveau de leur contenu. Elles ne donnent pas les mêmes informations notamment en ce qui concerne les paramètres des laser utilisés et les paramètres topographiques. De plus, les texturations laser et les protocoles de nettoyage employés changent la chimie des surfaces. Il est alors difficile de savoir si c'est la chimie de la surface ou les paramètres topographiques qui détermine le caractère hydrophile de la surface.

### b) Texturations biomimétiques par laser

De nombreuses texturations biomimétiques sont des exemples phares de texturations hydrophiles. Parmi ceux-ci figurent la peau de lézard ou les ailes des coléoptères du désert. Ces motifs de texturation ont été imités au laser par Hermens *et al.* qui a analysé le caractère des surfaces créées grâce à des mesures de mouillage [31]. La figure 1.44 présente des cartographies et des images MEB des texturations laser effectuées sur des surfaces en acier. La figure 1.44 présente des réseaux capillaires et des micro cavités. Ceux-ci ont été élaborés avec les paramètres laser suivants : longueur d'onde de  $532\text{nm}$ , durée de pulsation de  $8\text{-}9\text{ps}$ , un nombre de passage de 128 à une énergie de  $1.1\text{J}/\text{cm}^2$ , et une fréquence de  $200\text{kHz}$  pour les canaux. Pour les cavités, les paramètres laser sont différents : une énergie de passage de  $1.5\text{J}/\text{cm}^2$  et une fréquence de  $1000\text{kHz}$ .

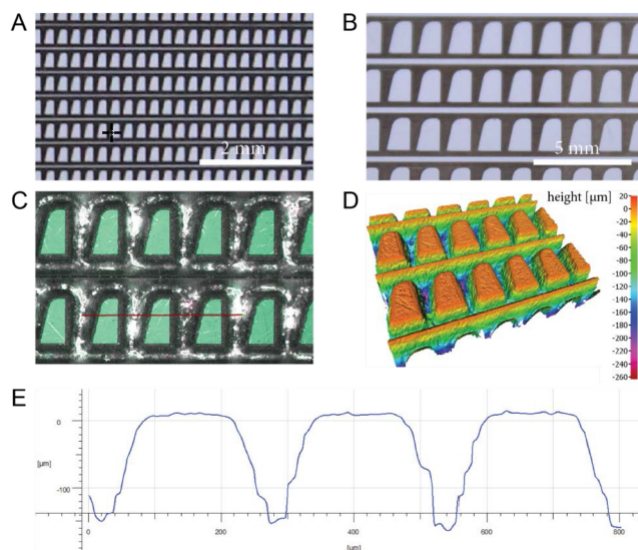
D'après cette étude, des cavités d'environ  $10\mu\text{m}$  superposées à des ripples permettent d'augmenter la rapidité du transport des fluides à  $0.49\text{mm}/\text{s}$  au lieu de  $0.34\text{mm}/\text{s}$  et donc permet aussi d'améliorer l'hydrophilie de la surface (fig.1.44).



**Figure 1.44** – Figure représentant une surface en acier avec des motifs en noirs et a) des réseaux capillaires avec des cavités en plus (dimples) b) des réseaux capillaires (ripples LSFL) sous les motifs

En s’inspirant de la nature, Commans *et al.* ont exploité les texturations des peaux de lézards pour créer une surface qui pourrait améliorer le transport de fluides (voir figure 1.45) [78]. La texturation créée a des motifs d’une centaine de microns de largeur et de profondeur. Dans cette publication, le transport du fluide est efficace mais le matériau et le fluide choisis sont déterminants. Pour une application à l’ingénierie mécanique la surface choisie est l’acier 38XCr-MoV5-1 et de l’huile en tant que phase liquide.

La lubrification n’est pas le but de l’étude présentée, néanmoins les texturations énoncées amènent à un bon étalement du liquide sur la surface ce qui pourrait être exploité pour trouver des surfaces à caractère hydrophile.



**Figure 1.45** – Figure extraite de [78] représentant les texturations faites avec différentes échelles. A) texture aux dimensions des peaux de lézards B) six fois plus grande que les échelles de la peau du lézard C) Vue de haut avec indication du lieu de coupe pour E C) image 3D avec de fausses couleurs E) Profil 2D des texturations

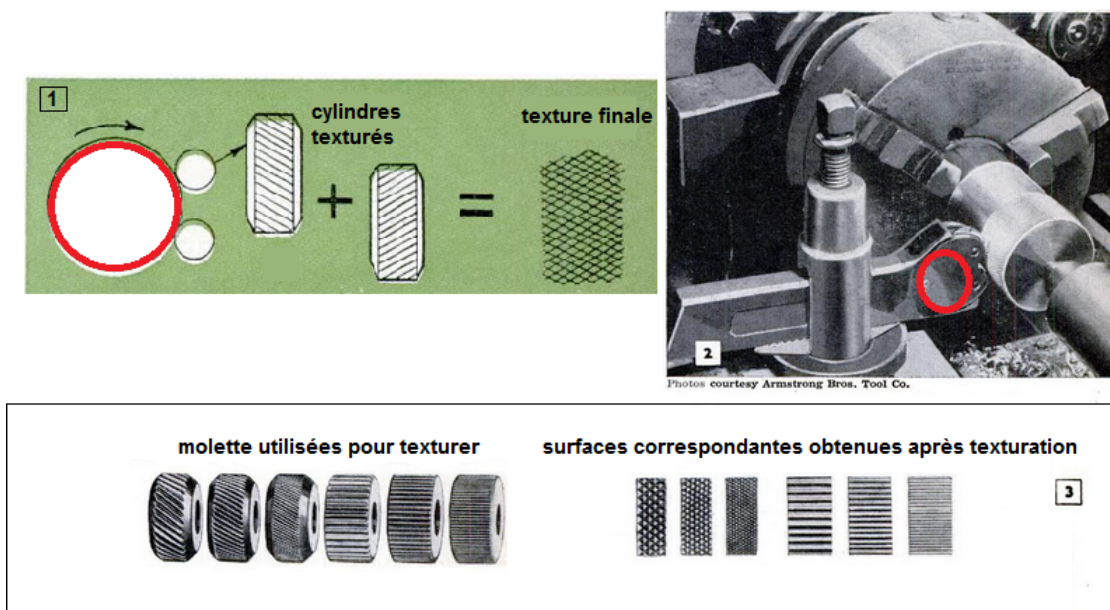
Ces différentes études de la littérature ont orienté les choix de caractéristiques de motifs de texturation pour les études de ce manuscrit vers des échelles de quelques microns. Cependant, il est à noter que nombre de ces études ne distinguent pas l'apport physique des motifs de texturation de l'apport chimique des différents traitements effectués. Ainsi il est difficile de savoir si ce sont les rapports de forme qui amplifient le caractère hydrophile de la surface ou si ce sont les protocoles de nettoyage ou l'interaction laser/matière.

### Texturation de surface par micro-moletage

La texturation choisie pour l'étude de ce manuscrit est une texturation mécanique. Il s'agit du moletage. La spécificité de l'étude présentée est l'échelle à laquelle le moletage est effectué : à l'échelle micrométrique. C'est donc le micro-moletage qui est évoqué. Le moletage est un procédé peu répandu dans la littérature, et d'autant plus pour des texturations faites pour de petites échelles de motifs.

Le moletage est une méthode de texturation qui sert à répliquer les motifs présents sur un cylindre sur un autre par déformation plastique [79]. Il est effectué historiquement avec un tour d'usinage et un outil de moletage muni d'une ou deux molettes. Ces molettes sont métalliques et ce procédé est utilisé depuis longtemps pour augmenter la capacité d'adhérence d'un cylindre ou tout simplement pour décorer.

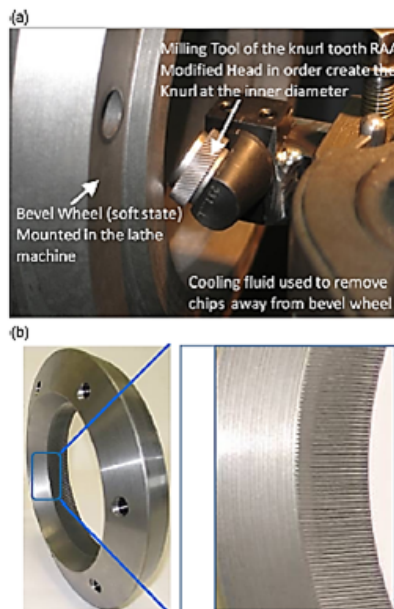
Ces motifs sont généralement des rainures de différents rapports de forme, qui, croisées permettent d'avoir des texturations variées grillagées en relief (voir figure 1.46).



**Figure 1.46** – Figure extraite de [79] avec 1) une schématisation du principe du moletage 2) Une photographie du montage datant de 1952 3) cylindres de texturation et surfaces texturées correspondantes

Des études récentes ont été menées afin d'utiliser le procédé de texturation par moletage pour remplacer certaines méthodes de texturations lourdes en coût, en temps et en poids sur les assemblages.

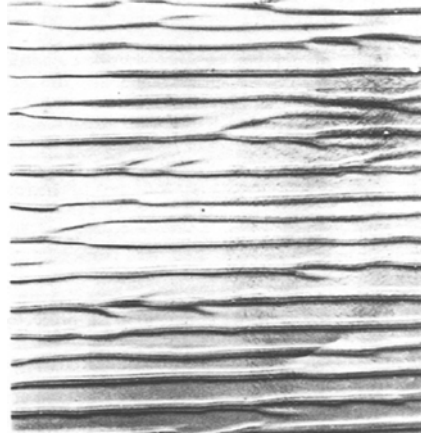
Par exemple Coban *et al.* ont étudié le moletage pour remplacer la soudure par laser dans les engrenages automobiles [80]. Pour leur étude, ils utilisent un différentiel d'essieu arrière de BMW. Les motifs de texturation par moletage sont de l'ordre du millimètre, ce sont des créneaux triangulaires d'une profondeur de  $0.4mm$  et de  $1mm$  de période. Leur étude a été en partie numérique afin de prévoir une concordance symétrique et mécanique entre les deux pièces moletées à assembler. En effet celles-ci étant assemblées par pression il est nécessaire que les texturations se complètent parfaitement pour que l'assemblage se fasse sans difficulté. La figure 1.47 présente une figure avec des photographies de cette étude.



**Figure 1.47** – Figure extraite de [80] avec a) photographie du procédé de moletage par fraisage utilisé sur une pièces d'un engrenage d'une transmission secondaire sur une automobile b) photographie de l'engrenage de la roue de chanfrein

Le procédé de moletage peut également être utilisé pour effectuer des revêtements texturés tel que présenté par Pulkrabek *et al.* [81]. Leur étude soulève les problèmes d'homogénéisation des couches de revêtement effectuées sur des toiles (voir figure 1.48). Lors du dépôt de fluide sur une toile, des rainures naturelles de fluide sont créées dues à la variation de flux de fluide durant le procédé. Ils proposent donc une texturation de la molette avec des motifs de type rainuré pour faire concorder les plis s'effectuant naturellement lors du dépôt afin d'en maîtriser l'épaisseur et l'homogénéité. Bien sûr la taille des motifs dépend alors de la nature du fluide déposé et leur étude présente une

relation entre les paramètres des rainures texturées sur la molette et la fréquence des stries naturelles en fonction des fluides. Les paramètres topographiques des motifs ne sont pas détaillés mais l'étude se fait plutôt par rapport à la densité de motifs par  $cm^2$ .



**Figure 1.48** – Figure extraite de [81] présentant une toile revêtue avec une molette dont les stries naturelles ont une fréquence de  $6\text{ ribs/cm}$

L'application de l'étude de cet article n'est pas en rapport direct avec l'étude de ce manuscrit. Néanmoins il permet de voir la variété d'utilisation du moletage pour de faibles échelles et de montrer le peu d'applications actuelles du micro-moletage.

### 1.2.3 Autres

Il existe de nombreuses autres méthodes de texturation à l'échelle micrométrique. Dans le domaine de l'usinage peuvent être comptées les texturations telles que le grenailage et le sablage qui sont des méthodes répandues dans l'industrie car rapides et efficaces pour éliminer les couches de faible adhésion en surface et augmenter la rugosité de la surface. En effet, une rugosité plus importante sur une surface permet de créer plus de liaisons entre la surface et la colle et donc d'augmenter l'adhésion du collage [82, 83]. Le laminage est un procédé qui permet de contrôler planéité, les caractéristiques mécaniques, ainsi que l'état de surface (rugosité, brillance,...) apportés à une surface. Les méthodes présentées ici permettent de texturer les surfaces mais de façon assez aléatoire. Le microperçage et le microfraisage permettent par exemple de texturer la surface de façon contrôlée.

Ensuite, il convient de citer d'autres méthodes de texturations retrouvées dans la littérature, et plus à l'échelle des laboratoires de recherche, telles que la gravure, le moulage, et les méthodes de texturation de surface avec des faisceaux à haute énergie telles que les faisceaux ioniques. [49, 84, 85].

Le sablage est utilisée pour une des études de ce manuscrit de thèse et est explicité dans le chapitre 2.



## 1.3 Collage

Le collage est un procédé industriel qui tend à être appliqué de façon plus courante. En effet le collage permet de délocaliser les contraintes mécaniques, d'alléger les assemblages traditionnellement faits par rivetage, et notamment depuis l'arrivée de matériaux fragiles de type composite, et de ne pas endommager les matériaux [86]. Le procédé de collage est à la clé d'un assemblage collé réussi [87]. Afin de maîtriser au mieux le collage, des procédures précises sont mises en place par les industries.

Cette section présente en premier lieu les différents types de colles et adhésifs appliqués en général avec une présentation des colles époxy en particulier qui sont les plus répandues aujourd'hui dans les industries.

La préparation de surface fait partie des étapes primordiales du collage. Les différentes préparations de surface sont donc récapitulées. La réalisation du collage se fait en fonction des contraintes mécaniques auxquelles sera soumis l'assemblage collé.

Il existe donc différents modes de collage qui sont présentés ainsi que les sollicitations mécaniques d'un assemblage collé et les essais de résistance mécanique typiques afin de contrôler l'efficacité du collage.

### 1.3.1 Colles et adhésifs

#### Généralités

Le collage est une technique d'assemblage utilisée depuis très longtemps. L'étude de A. Lamure permet de faire état des généralités du collage [5]. Déjà en 4500 avant Jésus Christ le bitume ou le brai de bouleau étaient utilisés pour la construction d'armes. Aujourd'hui les colles sont nombreuses et variées. Il est possible de regrouper les colles en plusieurs familles [5, 88] :

- les colles végétales
- les colles animales
- les colles minérales
- les colles thermodurcissables
- les colles thermoplastiques
- les colles souples
- les colles auto-adhésives

Parmi les colles végétales figurent les gommes, le caoutchouc, le colophane et l'amidon. Les gommes peuvent être trouvées sécrétées par les plantes et sont utilisées pour coller des papiers. Cassantes une fois séchées, des humectant de type glycérine peuvent être ajoutés pour les rendre plus flexibles. Le caoutchouc sous sa forme d'émulsion est en fait du latex qui peut être utilisé pour les collages papiers textiles et de cartons. Le colophane est présent dans les résines de certaines plantes. Il est peu coûteux mais inflammable, il est utilisé pour le collage de tissus lourds tels que les moquettes et les tapis. Enfin l'amidon est un polymère naturel extrait des féculs de pomme de terre et est utile pour un collage pénétrant dans des matériaux de type papier.

Existent également des colles animales à base de gélatine et de caséine. La gélatine est obtenue en faisant bouillir la peau et les os des animaux. C'est une colle plus forte que les colles végétales et qui permet de coller des petits meubles en bois. Malheureusement il s'agit d'une colle qui montre une faible résistance en température et en humidité élevées. La caséine est obtenue par précipitation de produit laitiers. Elle est plus résistante à de fortes température et humidité et est donc utilisée pour le collage de charpente par exemple [89].

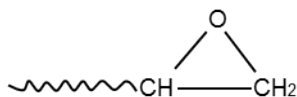
Parmi les colles minérales figurent les bitumes et les ciments colle. Le bitume est une matière organique issue de la distillation du charbon et du pétrole. Ce n'est pas une colle forte pouvant être appliquée pour de fortes adhérences mais il est résistant à l'humidité et permet de coller les matériaux fibreux tels que le bois et le papier. Les ciments colle sont des poudres à base de ciment de minéraux et de divers adjuvants. De forte adhérence, elles sont utilisées pour coller des dalles ou des blocs de béton par exemple [90].

Les autres types de colles peuvent être catégorisées. Ainsi il y a les colles therm durcissables qui durcissent par augmentation de température, les colles thermoplastiques composées des colles acryliques, cyanoacrylates, les vinyliques, les plastisols, les cellulosiques. Ensuite il y a les colles thermofusibles, puis les adhésifs souples composées de caoutchouc ou de silicone, et enfin les auto-adhésifs qui sont sensibles à la pression.

Les colles époxy, qui font partie des colles therm durcissables sont parmi les plus utilisées pour les assemblages collés.

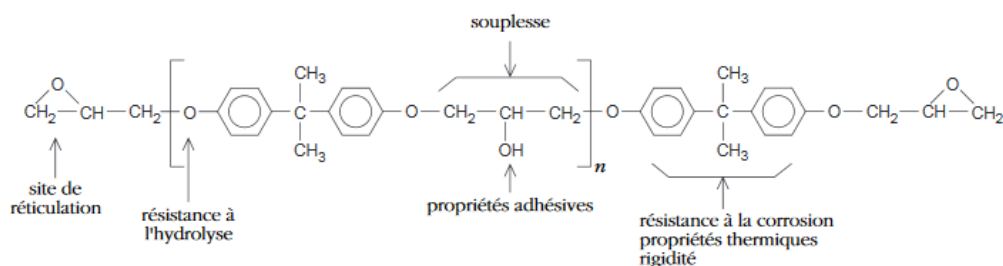
### **Les colles époxy**

Les colles époxy sont les colles liquides les plus communes utilisées pour des collages structuraux [87, 91–93]. Le groupe chimique époxy est présenté sur la figure 1.49. Un collage structural est un collage sur une structure dans laquelle la colle agit en tant que jonction [6]. La jonction fait partie intégrante de la structure et présente un niveau de résistance spécifique lorsqu'elle est soumise à une combinaison de contraintes pendant une durée spécifiée. La colle époxy est donc assez répandue dans les collages industriels. Les colles époxy peuvent être bicomposantes ou monocomposantes. C'est-à-dire qu'elles peuvent avoir une partie base et une partie durcisseur ou bien les deux peuvent être mélangés avec du trifluorure de bore qui permet de bloquer leur réaction jusqu'au moment d'un traitement thermique de l'assemblage.



**Figure 1.49** – Formule développée du groupe chimique époxy

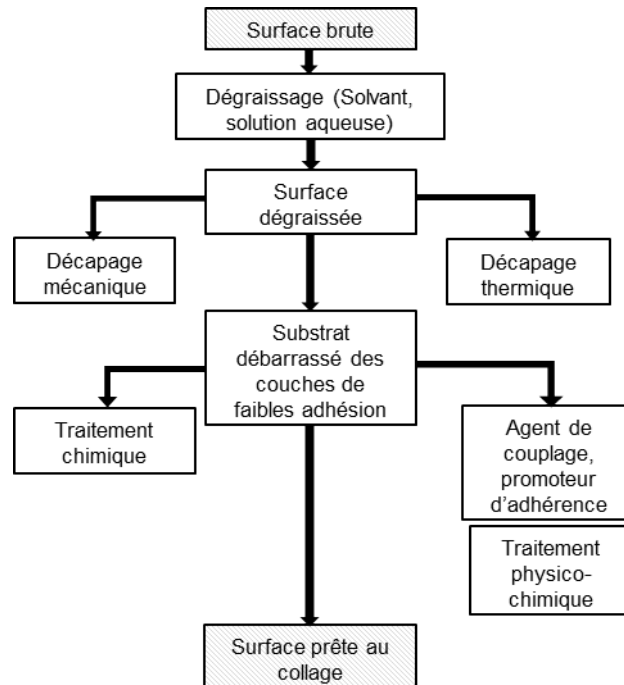
Pour les études de ce manuscrit la colle utilisée est une colle époxy bicomposante. Les colles époxy bicomposantes ont une base en résine dérivée DGEBA (DiGlycidyl Éther de Bisphénol A) et un durcisseur d'amines I ou II, d'anhydrides d'acides, de diacides, de polyamines ou de diisocyanates (voir figure 1.50). L'avantage d'une colle époxy bicomposante est qu'elle peut réticuler facilement et rapidement à température ambiante ou après un traitement thermique pour réduire le temps de durcissement. Elle peut tenir à de fortes températures et humidité. L'inconvénient est que certains durcisseurs sont nocifs ou provoquent des allergies [94].



**Figure 1.50** – Formule développée du diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA) extraite de [95]

### 1.3.2 Préparation des surfaces

Pour effectuer le collage d'assemblages, les surfaces à coller doivent être préparées [5,93,96,97]. La figure 1.51 schématise les étapes de préparation des surfaces avant collage.



**Figure 1.51** – Diagramme représentant les étapes de préparation des surfaces au collage [5,97]

La surface brute doit d'abord être nettoyée, et surtout dégraissée. Cela permet de la débarrasser des couches superficielles de surface de faible adhésion [98,99]. Ce dégraissage peut être effectué dans un bain alcalin chauffé ou non. Les produits utilisés sont alors des agents mouillants (tensio-actifs anioniques ou non toxiques), des émulsifiants (phosphates, carbonates, borates, silicates), des saponifiants (soude caustique, potasse), des agents complexants (cyanures, gluconates, citrates, EDTA), ou des additifs divers tels que des agents anti-moussants qui permettront de retirer efficacement les couches de graisses présentes en surfaces.

Ce dégraissage peut aussi être effectué à l'aide de solvants par bain à ultrason, par nettoyage par application d'un tissu propre non pelucheux imbibé sur la surface, par émulsion ou encore par vapeur [100,101].

Une fois dégraissée la surface doit subir un traitement pour augmenter sa rugosité et donc pour accroître la surface développée et donc les zones de contact entre la colle et la surface. Avoir une zone de contact plus élevée entre la colle et la surface permettra une meilleure adhérence de l'assemblage [102]. Pour effectuer cette augmentation de rugosité et retirer les couches de surfaces de faible adhésion, la surface peut subir un décapage

thermique ou un décapage physique avec des procédés de type grenailage, sablage et ponçage [100, 103, 104].

Les procédés évoqués précédemment sont des procédés physiques et il existe aussi des traitements chimiques tels que les anodisations, les chromations, les phosphatations, les attaques sulfochromiques, ou encore les passivations qui permettent de créer des couches réactives sur la surface. Les surfaces peuvent également subir un traitement physico-chimique de type plasma, corona ou flammage afin d'augmenter l'adhésion des surfaces.

Le plasma est un gaz ionisé (oxygène, azote, hélium, argon ou ammoniac) qui est ensuite projeté sur la surface à traiter afin de l'oxyder. Le corona est basé sur le même principe, mais effectue une oxydation de surface plus faible. Le plasma est un procédé augmentant l'adhésion et pouvant augmenter jusqu'à un facteur 2 l'énergie de pelage [101, 105].

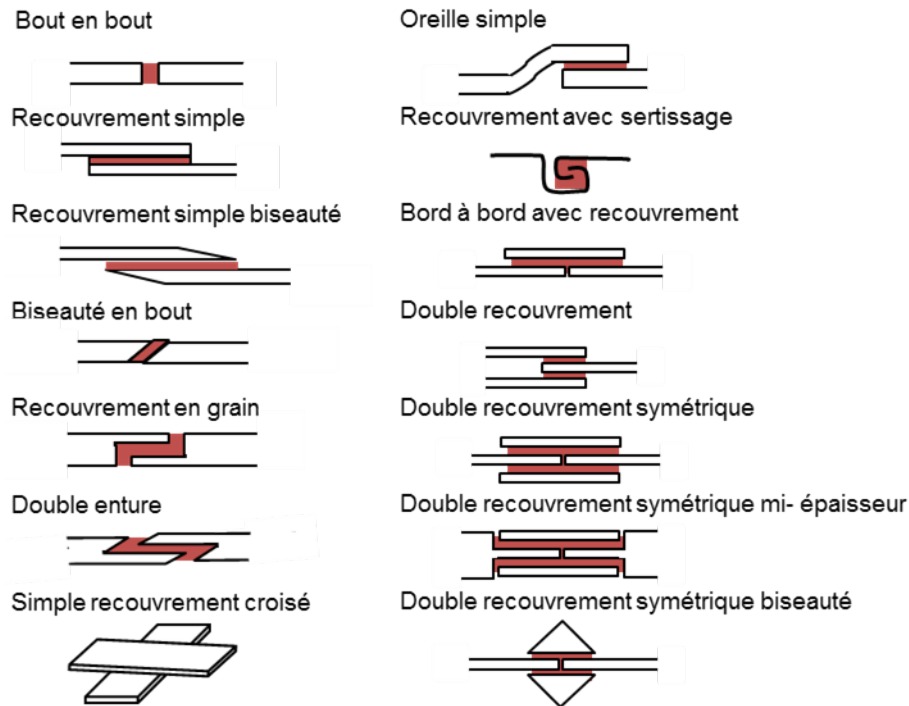
Le flammage permet d'oxyder la surface grâce à une flamme oxydante. Ensuite des promoteurs d'adhérence sont typiquement appliqués sur les surfaces pour augmenter leur adhésion [106, 107]. Les groupes fonctionnels du promoteur d'adhérence vont réagir avec les groupes fonctionnels de la colle permettant ainsi une meilleure adhésion de la colle sur le substrat de 1 à 5% [106].

Enfin les surfaces ainsi préparées sont prêtes à être collées.

### 1.3.3 Réalisation du collage

#### Joint collés

Il existe différents types d'assemblages collés [5, 108, 109]. Ceux-ci sont représentés sur la figure 1.52. Ainsi figurent plusieurs combinaisons de joints bout en bout et de joints à recouvrement. Pour faire un collage efficace il est important que les surfaces en contact soient maximales, que l'épaisseur du joint de colle soit homogène et que la géométrie du collage évite au maximum la concentration des contraintes mécaniques. Ainsi le joint doit être mis sous tension dans la direction la plus favorable. La résistance des joints peut être quantifiée en fonction de la résistance d'un joint à un test en cisaillement fait de façon industrielle et donnée par le fournisseur. Les dimensions des aires des surfaces à coller pour former les assemblages sont dépendantes de l'épaisseur de la colle.



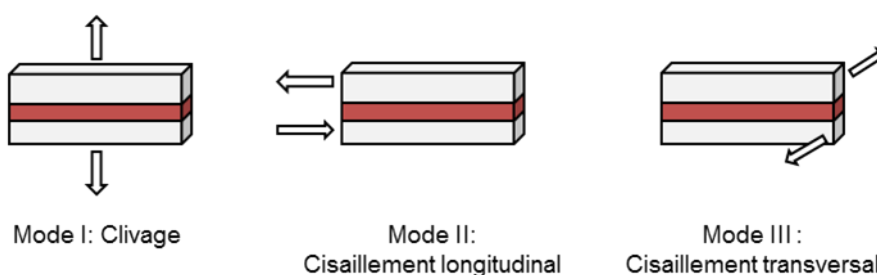
**Figure 1.52** – Figure représentant les combinaisons d’assemblages collés. Figure inspirée de [5, 109]

Toutes ces combinaisons d’assemblages sont les plus communes et leur application varie en fonction des contraintes mécaniques que doit subir l’assemblage [110]. D’après Cognard *et al.*, les assemblages qui favorisent de plus faibles concentrations de contraintes mécaniques sont les assemblages à recouvrement et/ou biseautés [111–113]. Ce sont donc les assemblages qui seront les plus favorisés dans les industries. Parmi eux on compte le recouvrement simple, le recouvrement simple biseauté, le recouvrement en grain, la double enture, le simple recouvrement croisé, l’oreille simple, le recouvrement avec sertissage, le double recouvrement symétrique ou non et à mi-épaisseur ou non, et enfin le double recouvrement biseauté (voir figure 1.52).

Les géométries les plus simples sont celles qui seront les plus utilisées dans l’industrie car ce sont les moins onéreuses de mise en œuvre. Par exemple, un recouvrement simple biseauté sera plus utilisé qu’un recouvrement en grain. Les géométries de collage en bout et bord à bord sont, quant à elles, très déconseillées car les assemblages collés de ces façons cassent facilement.

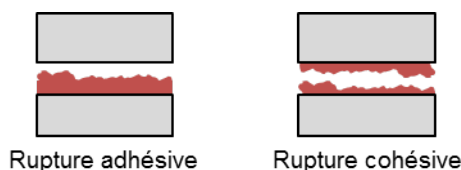
### Modes de sollicitations

Il existe plusieurs sollicitations mécaniques des assemblages collés qui peuvent être réparties en trois modes (voir la figure 1.53). Ces trois modes sont le clivage, le cisaillement longitudinal et le cisaillement transverse. Ces modes permettent de catégoriser les différents essais de résistance mécanique appliqués sur les assemblages collés [113].



**Figure 1.53** – Figure représentant les trois modes de sollicitations des assemblages collés. Figure inspirée de [113]

Ces sollicitations amènent à deux types de ruptures des éprouvettes, des ruptures adhésives ou des ruptures cohésives. Les ruptures sont dites adhésives lorsque la rupture est localisée à l'interface entre le joint de colle et le substrat. Les ruptures sont dites cohésives lorsque la rupture est initiée dans le joint de colle. La figure 1.54 présente une figure illustrant une rupture dite adhésive et une rupture dite cohésive.



**Figure 1.54** – Figure représentant les ruptures adhésives et cohésives

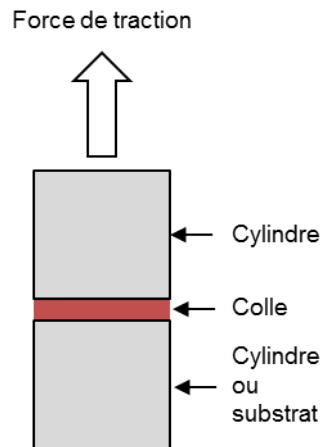
### Essais de résistance mécanique

Il existe différents essais de résistance mécanique pour quantifier la résistance des assemblages collés. Ainsi Allen *et al.* en recense des centaines [114]. Parmi les plus récurrents figurent les essais de traction en bout, de pelage, de clivage et les essais de flexion [115].

#### a) Traction en bout

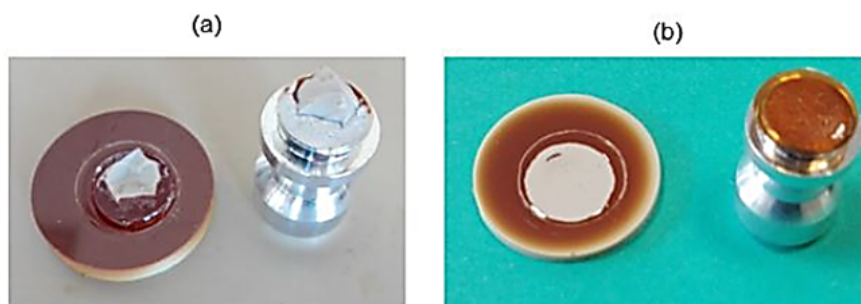
Cet essai est basé sur la traction de deux cylindres collés avec l'adhésif à tester. La contrainte de rupture est ainsi mesurée. Il s'agit d'un essai que l'on retrouve facilement dans l'industrie pour sa simplicité de mise en œuvre et d'application. Néanmoins l'inconvénient principal de cet essai est le contrôle de l'homogénéité de l'épaisseur de la colle entre les deux cylindres et de l'alignement parfait des deux cylindres pendant le collage. En effet une épaisseur irrégulière entraîne des contraintes mécaniques localisées et les mesures sont alors très dispersives. Cet essai est également réalisé avec un cylindre et un substrat ce qui peut être utile dans le cas d'une surface avec des traitements spécifiques comme des

dépôts ou des texturations de surface [116]. La figure 1.55 schématise cet essai.



**Figure 1.55** – Figure schématisant un essai de traction en bout

Cet essai est efficace pour donner des valeurs quantitatives d'adhérence des assemblages collés. En effet ce test permet d'avoir en grande quantité des valeurs de force d'arrachement et donc de caractériser l'efficacité de divers traitements de surfaces. Par exemple, Dufils J. [116] a utilisé ce test afin de tester un revêtement PLC sur du PEEK avec et sans traitement plasma à l'oxygène. Il a ainsi démontré que le plasma à oxygène augmente considérablement l'adhérence de l'assemblage avec une force d'arrachement de  $1400N$  contre  $560N$  sans. La figure 1.56 présente une figure extraite de l'étude de Dufils où figurent les photographies de joints décollés par traction. Sur la photographie a) la rupture est cohésive dans le PEEK montrant ainsi l'efficacité de traitement au plasma, sur la photographie b) la rupture est adhésive montrant l'inefficacité du collage.



**Figure 1.56** – Figure montrant les faciès de rupture d'essais de traction en bout sur du PEEK avec un dépôt DLC a) avec plasma b) sans plasma. Figure extraite de [116]

L'inconvénient de cet essai est qu'il est difficile de contrôler l'épaisseur de la colle ce qui rend l'essai dispersif. Il faut donc un nombre élevé d'éprouvettes ce qui est très onéreux dans le cas de l'étude de ce manuscrit.



## b) Pelage

L'essai de pelage consiste à tirer une bande flexible collée sur un substrat rigide. Il est classé en tant que mode I et mode II (voir figure 1.57). Il s'agit d'un essai fortement utilisé car il peut facilement être mis en œuvre [111,112,117–120]. Les études de pelage prennent en compte l'angle  $\theta$  de pelage qui est un paramètre important dans la compréhension des phénomènes mécaniques de l'essai [121–125].

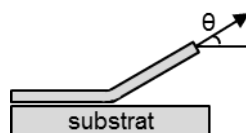


Figure 1.57 – Figure schématisant un essai de pelage

L'avantage de cet essai est qu'il permet d'être mis en œuvre simplement, que la propagation de la fissure est contrôlable, et que l'interface entre le substrat et la colle est sollicitée [109]. Néanmoins ce test impose deux substrats : un support et une bande pelable. Ensuite il impose aussi que l'adhésif soit souple. Ces deux aspects sont de fortes contraintes pour l'étude présentée car cela impose un choix de colle dépendant du test et non plus du domaine de l'industrie aéronautique, et enfin cela doublerait fortement les coûts de devoir traiter les surfaces de deux substrats.

## c) Clivage

L'essai de clivage fait partie du mode I [126,127]. Il consiste à insérer un coin d'une hauteur définie au niveau du joint de colle. Cela crée une rupture dans le joint par déformation de l'éprouvette. La fissure ainsi créée est analysée afin de quantifier l'adhérence de l'éprouvette [128]. Ce test permet de suivre l'évolution de la fissure et de calculer l'énergie d'adhésion. En effet l'énergie d'adhésion peut être reliée au taux de restitution d'énergie élastique [93]. Un des inconvénients de ce test est qu'il faut prendre en compte la déflexion des éprouvettes [109]. De plus il ne permet pas d'avoir de façon certaine des ruptures à l'interface des éprouvettes collées, or cette information est essentielle dans le cadre de l'étude présentée.

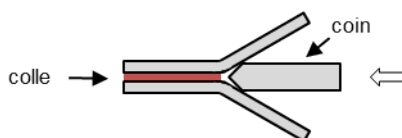
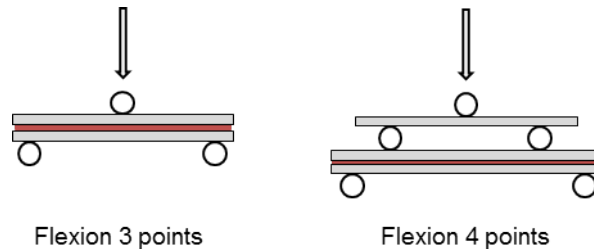


Figure 1.58 – Figure schématisant un essai de clivage en coin

#### d) Flexions

Les essais de flexions des éprouvettes font partie du mode II. Il en existe de nombreux dont les plus communs sont les essais de flexion 3 points et de flexion 4 points [113,129]. La figure 1.59 présente les schémas de ces essais.

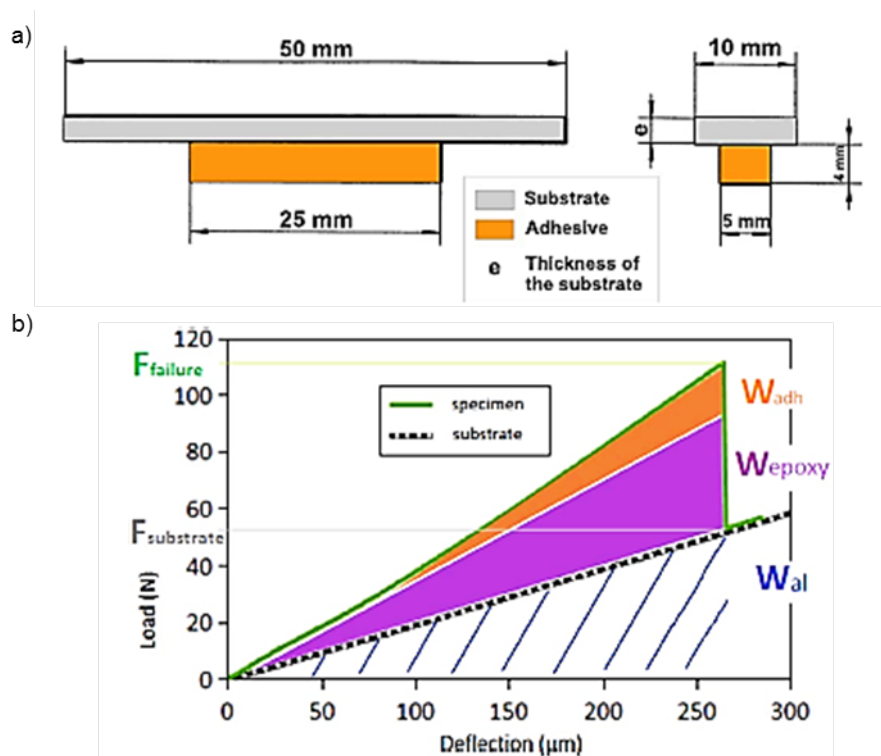


**Figure 1.59** – Figure schématisant un essai de flexion 3 points et un essai de flexion 4 points

L'essai de flexion trois points a été mis en avant par Sauvage *et al.* sur des assemblages aluminium/époxy comme étudié dans l'étude présentée [130]. Leur travail s'inspire d'une norme, *EN1966* : 2009, qui sera reprise dans le manuscrit.

Cette norme consiste à mouler un plot de colle sur un substrat grâce à un montage spécifique, qui sera présenté dans le chapitre 2, et à effectuer des mesures de force en fonction de la flèche. Sauvage *et al.* ont utilisé l'essai de flexion trois points afin d'avoir une caractérisation d'adhérence à l'interface substrat/colle de l'éprouvette mais aussi de pouvoir visionner l'initiation de la rupture et la propagation de la fissure à l'aide d'un dispositif de mouchetis et de suivi image par image à fréquence d'une image toutes les 3 secondes.

La figure 1.60 présente des figures extraites de l'étude de Sauvage *et al.*. Un extrait de la norme y est présenté avec les dimensions des éprouvettes requises. Ensuite est présentée une figure de la force de charge sur l'éprouvette en fonction de la flèche où sont mises en couleurs les différentes énergies de l'éprouvette selon des formulations développées par Sauvage *et al.*.



**Figure 1.60** – Figure reprenant les illustrations de l'article de Sauvage *et al.* a) éprouvette collée selon la norme *EN1966 : 2009* b) courbe obtenue de la force de charge en fonction de la flèche, avec partage des différentes énergies de l'éprouvette

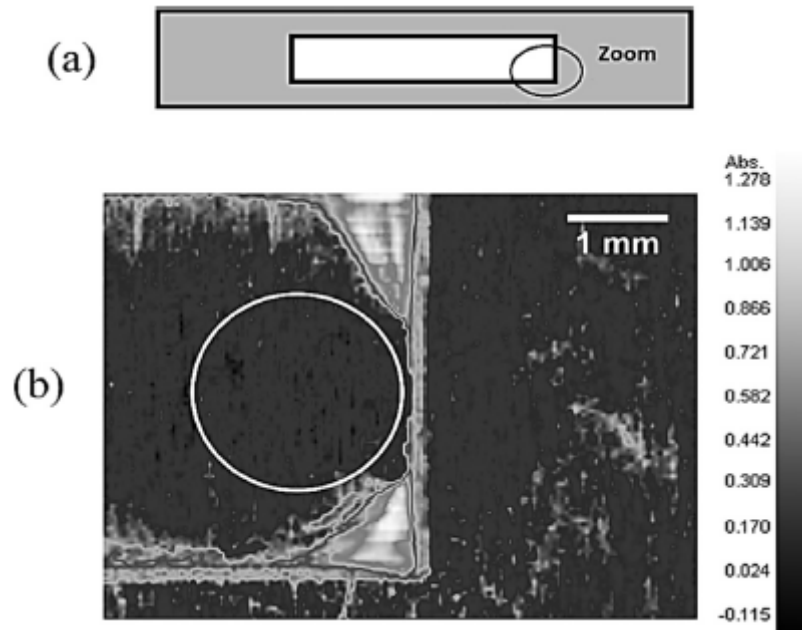
Selon leur étude, l'énergie totale de l'éprouvette est la somme de l'énergie de la colle, du substrat et enfin de l'adhésion. L'énergie du substrat se calcule expérimentalement en effectuant des mesures de flexions trois points sur le substrat seul. L'énergie de la colle se calcule telle que :

$$W_{epoxy} = \frac{1}{2} \times F_{epoxy} \times d \times \frac{a}{L}$$

$F_{epoxy}$  représente la force de charge,  $d$  représente la flèche,  $a$  représente la longueur du bloc de colle et  $L$  représente la longueur entre les 2 points d'appui du dispositif de flexions de trois points. Ils ont rajouté le terme  $\frac{a}{L}$  afin de prendre en compte le fait que le bloc de colle ne couvre pas toute la longueur entre les appuis.

Ils ont ensuite démontré que les résultats sont plus répétables pour des épaisseurs de bloc de colle contrôlées, et une épaisseur de substrat de 1mm.

Enfin, ils ont déterminé que les initiations de rupture se font en bordure d'éprouvette telle que le montre la figure 1.61. Sur cette figure, les éprouvettes sont en aluminium, la colle utilisée est une colle époxy DGEBA et la surface a subi un traitement de silane. Les éprouvettes sont trempées dans une solution de 1% de silane pendant 24h. Ce traitement est considéré comme celui apportant la plus forte adhérence aux éprouvettes contrairement à un nettoyage seul à l'acétone ou à un traitement au chlorure d'hydrogène.



**Figure 1.61** – Figure extraite de l'article de Sauvage *et al.* [130]. a) photographie d'une éprouvette décollée avec la zone étudiée pour l'imitation de rupture entourée b) Image IR de cette zone avec initiation de rupture encadrée

La formule développée par Sauvage *et al.* implique un comportement purement élastique de l'éprouvette, ce qui n'est pas forcément le cas dans l'étude présentée dans ce manuscrit. Ensuite le traitement au silane est un traitement chimique et ce type de traitement ne permet pas de quantifier uniquement l'apport de la texturation de la surface à l'adhérence tel que souhaité.

De nombreuses variantes et autres essais mécaniques existent en grand nombre. Néanmoins pour l'étude présentée seuls les essais ci-présents ont été considérés. En effet il s'agit d'essais les plus quantitatifs et les plus faciles de mise en œuvre. Pourtant ils sont encore pour certains pas entièrement compris mécaniquement et donnent des résultats expérimentaux très dispersifs. C'est pourquoi certaines études sont faites numériquement afin de répondre à ces problématiques [131, 132]. Néanmoins la partie numérique n'est pas exploitée dans cette étude.

Le tableau 1.1 récapitule les avantages et inconvénients énoncés plus haut de ces 4 essais.

Essais	Avantages	Inconvénients
Traction en bout	Simple de réalisation, application industrielle	Très dispersif, épaisseur du joint de colle non homogène
Pelage	Simple de réalisation, sollicitation de l'interface colle/substrat, contrôle de la vitesse de propagation de fissure	Nécessité d'une bande pelable, adhésif souple et fin
Clivage	Mise en œuvre simple, suivi de la propagation de fissure	Flexion des substrats à prendre en compte
Flexions 3 points	Mise en œuvre simple, caractérisation de l'interface colle/substrat	Seule l'interface colle/substrat est caractérisée et pas l'assemblage structural

**Table 1.1** – Tableau énonçant les avantages et inconvénients des essais mécaniques de traction en bout, de pelage, de clivage et enfin de flexions 3 points

Parmi ces essais, les essais de flexion trois points sont utilisés dans la suite de cette étude. Les raisons justifiant cela sont tout d'abord que c'est l'interface colle/substrat qui est sollicitée incitant alors les ruptures adhésives. Les collages efficaces sont ceux pour lesquelles les ruptures sont cohésives lors des essais de résistance mécanique. Cela indique que le traitement des substrats étaient efficaces. Néanmoins pour pouvoir comparer les traitements de surface entre eux il faut provoquer la rupture à l'interface entre le substrat et la colle, c'est-à-dire provoquer une rupture adhésive pour pouvoir quantifier l'efficacité des traitements de surface entre eux. Ensuite, le dispositif de flexion trois points de la norme *EN1966 : 2009*, telle qu'utilisée par Sauvage *et al.*, permet de traiter des surfaces de substrat plus faibles. Ce qui est moins onéreux pour effectuer des traitements de surface sur les substrats tels que des traitements par laser femtoseconde.

Ainsi les essais mécaniques développés dans la suite de ce manuscrit sont les essais de flexions trois points.

---

## Matériaux et techniques expérimentales

---

### Sommaire

---

<b>2.1 Aluminium 1050</b> . . . . .	<b>64</b>
<b>2.2 Préparation des surfaces</b> . . . . .	<b>65</b>
2.2.1 Polissage . . . . .	65
2.2.2 Protocole de nettoyage . . . . .	65
<b>2.3 Procédés de texturation</b> . . . . .	<b>66</b>
2.3.1 Sablage . . . . .	66
2.3.2 Laser femtoseconde . . . . .	67
2.3.3 Micro-moletage . . . . .	68
<b>2.4 Caractérisations morphologiques et topographiques</b> . . . . .	<b>71</b>
2.4.1 Microscopie confocale . . . . .	71
<b>2.5 Caractérisations physico-chimiques</b> . . . . .	<b>74</b>
2.5.1 Dispositif de mouillage . . . . .	74
2.5.2 XPS . . . . .	77
<b>2.6 Collage</b> . . . . .	<b>79</b>
<b>2.7 Caractérisations mécaniques</b> . . . . .	<b>82</b>
2.7.1 Essais de flexion trois points . . . . .	82
2.7.2 Statistiques de Weibull . . . . .	84
<b>2.8 Qualification et mise au point du micro-moletage</b> . . . . .	<b>88</b>
2.8.1 Morphologies de surface . . . . .	88
Choix du type de motif . . . . .	88
Variation des paramètres de motifs . . . . .	91
2.8.2 Mouillabilité . . . . .	92

---

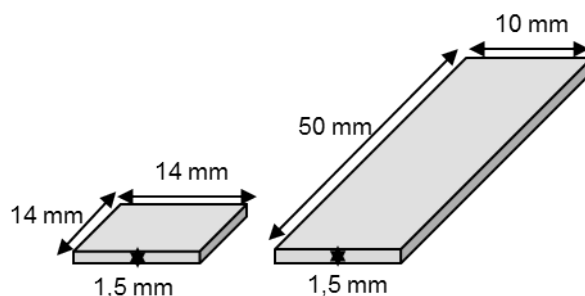
Ce chapitre reprend l'ensemble des matériaux et toutes les techniques expérimentales utilisées au cours des travaux de thèse présentés dans ce manuscrit. Ainsi le type de matériau utilisé, soit l'aluminium, y est détaillé. Puis les différentes préparations sur ce matériau avant les différentes mesures comme le polissage et le protocole de nettoyage y sont décrites. Ensuite sont présentées les différentes méthodes de texturations de surfaces. Puis viennent les méthodes de caractérisations des surfaces physico-chimiques, morphologiques, topographiques et les méthodes de caractérisations mécaniques des surfaces utilisées. Enfin une partie est dédiée à la mise au point de la texturation micrométrique par micro-moletage.

## 2.1 Aluminium 1050

Le matériau utilisé ici est un des matériaux principalement utilisé pour les assemblages en aéronautique : l'aluminium. L'aluminium utilisé dans ces travaux de thèse est un aluminium 1050. Sa composition est donnée dans le tableau 2.1. Il s'agit d'un aluminium quasiment pur avec un pourcentage massique de 99.5% en aluminium ce qui fait de ce matériau un aluminium ductile d'une dureté Vickers de 34HV. Il a été choisi pour sa facilité de texturation par voie mécanique et en tant que matériau modèle pour les procédés de texturations étudiés ici. L'aluminium est reçu sous forme de plaque brute laminée de 1.5mm d'épaisseur sans traitement ou sous forme d'éprouvettes polies de 50mm × 10mm et d'épaisseur de 1.5mm. Pour les études de ce manuscrit, deux tailles d'échantillons sont utilisées. Des échantillons carrés de 14mm × 14mm sont coupés par fraisage dans les plaques et les échantillons de tailles adaptés aux essais mécaniques voulus de 50mm × 10mm sont utilisés tels quels. Ces deux types d'échantillons sont schématisés sur la figure 2.1.

Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Ti
99.5	0.05	0.05	0.05	0.40	0.25	0.07	0.05

**Table 2.1** – Composition de l'aluminium 1050 en pourcentage massique maximum



**Figure 2.1** – Schématisation des tailles de pièces utilisées dans les études des travaux de ce manuscrit

## 2.2 Préparation des surfaces

Dans cette section sont décrites les différentes préparation de surface de polissage et de nettoyage avant les texturations et mesures physico-chimiques.

### 2.2.1 Polissage

Pour texturer des surfaces d'amplitude de l'ordre de quelques de microns il faut que celles-ci soient initialement planes et lisses. Avoir une surface initialement lisse permet de texturer les surfaces de façon homogène. Pour cela un protocole de polissage rigoureux a été mis en place pour les échantillons reçus sous forme de plaque brute. Les pièces sont d'abord mises en forme par fraisage de dimensions  $14mm \times 14mm$ . Puis elles sont disposées dans des palets cylindriques en résine d'enrobage avant polissage. Ces palets seront tenus à la main pendant tout le protocole car le matériau est ductile et un automatisme de tenue des résines implique des rayures non négligeables sur les pièces. Le protocole de polissage s'effectue en trois étapes, classées par ordre de mise en œuvre. Les tissus et suspensions sont :

- Tissu de  $9\mu m$  imbibé de suspension liquide à particule de diamant de  $9\mu m$  pendant  $3min$  à  $150tr/min$
- Tissu de  $1\mu m$  imbibé de suspension liquide à particule de diamant de  $1\mu m$  pendant  $3min$  à  $150tr/min$
- Tissu de  $0.05\mu m$  imbibé de silice colloïdale avec des grains de  $0.05\mu m$  pendant  $15min$  à  $250tr/min$

Ce protocole de polissage permet d'obtenir des pièces avec des états de surface poli-miroir d'un paramètre de rugosité arithmétique  $R_a = 50nm$ . Ce paramètre est estimé par microscopie confocale sur plusieurs zones d'une pièce poli-miroir obtenue après polissage. Les autres pièces étudiées de  $50mm \times 10mm$  ont été polies industriellement après usinage des pièces par le fournisseur ROCHOLL et ont le même état de surface que celui obtenu après le protocole de polissage évoqué précédemment et possèdent donc un  $R_a$  de  $50nm$  environ.

### 2.2.2 Protocole de nettoyage

Un protocole spécifique de nettoyage est effectué avant chaque type de caractérisation de surface. Ci-dessous est donné un récapitulatif de chaque protocole de nettoyage pour chaque caractérisation.

Après polissage les pièces sont nettoyées selon les étapes suivantes :

- Rinçage à l'acétone
- Rinçage à l'eau distillée
- Séchage thermique

Avant chaque mesure de mouillage :

- Bain à ultrason d'acétone pendant  $10min$



- Rinçage à l'eau distillée
- Séchage au jet d'azote

Avant chaque mesure de caractérisation topographique et morphologique :

- Bain à ultrason d'acétone pendant 10min
- Rinçage à l'eau distillée
- Séchage thermique

Avant chaque collage associé aux essais mécaniques :

- Nettoyage des surfaces à l'acétone à l'aide d'un papier imbibé
- Texturation de surface
- Nettoyage des surfaces texturées à l'aide d'un papier imbibé d'acétone

Ce protocole de nettoyage est effectué en se basant sur un protocole de type industriel utilisé dans l'aéronautique et repris du protocole du CETIM.

## 2.3 Procédés de texturation

Les trois procédés de texturation mis en œuvre dans ce travail de thèse sont : la texturation par sablage, la texturation par laser femtoseconde et enfin la texturation par micro-moletage.

### 2.3.1 Sablage

Pour les études de ce manuscrit certaines pièces sont texturées par sablage. La figure 2.2 présente une image MEB d'une surface texturée par sablage. Les grains de sable utilisés sont en corindon et ont un diamètre de  $65\mu m$ . Un protocole rigoureux de nettoyage est appliqué pour chaque sablage selon la procédure industrielle du CETIM. Les pièces sont d'abord dégraissées une par une à l'aide d'un tissu imbibé d'acétone. Ensuite, elles sont fixées sur une plaque par dizaines et disposées dans l'enceinte de sablage. L'embout de jet de sable est maintenu à environ  $10cm$  de la surface à sabler et est déplacé dans la longueur des pièces puis dans la largeur avec une inclinaison de  $45^\circ$ . Après le sablage, elles sont dégraissées à nouveau toujours à l'aide d'un tissu imbibé d'acétone.

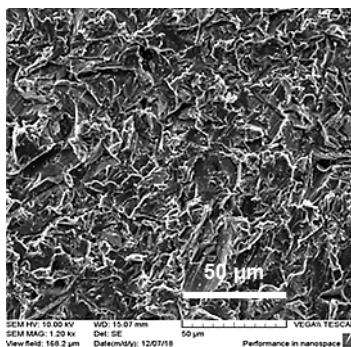


Figure 2.2 – Image MEB d'une surface sablée

La question s'est posée de savoir si le nombre de passages du jet de sablage avait une conséquence sur les paramètres d'état de surface des pièces en aluminium 1050. Il a été démontré par des mesures de microscopie confocale que le nombre de passages sur les surfaces n'impactait pas la rugosité de la surface. En effet il a été effectué jusqu'à 4 passages sur des substrats à texturer et les paramètres d'état de surface sont similaires pour chaque nombre de passages comme montré sur le tableau 2.2.

	1 passage	2 passages	3 passages	4 passages
$R_a(\mu m)$	2	2	2	2
$R_z(\mu m)$	10	11	9	11
$Sdr(\%)$	12	13	9	11

**Table 2.2** – Tableau récapitulatif des paramètres d'état de surface des texturations de surface faites respectivement par sablage, par micro-moletage et par laser femtoseconde

Le nombre de passage effectué sur le substrat s'est donc limité à un avec un passage supplémentaire par besoin d'homogénéisation de la texturation. Les paramètres topographiques sont donc de  $R_a(\mu m) = 2\mu m$ , de  $R_z = 10\mu m$  et de  $Sdr = 12\%$ .

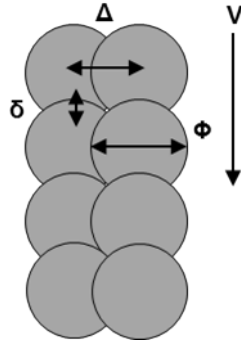
Néanmoins il est à noter que la physico-chimie des surfaces sablées est encore peu étudiée et connue et que le nombre de passage sur la surface à texturer pourrait avoir un impact sur le taux d'oxydation des substrats et donc sur l'adhérence du collage.

### 2.3.2 Laser femtoseconde

Le procédé de texturation par laser est utilisé dans deux études des travaux présentés. La texturation obtenue dans les deux études correspond aux mêmes motifs de texturation, mais des paramètres de laser différents sont utilisés.

Dans le chapitre 3, le laser utilisé est un laser à impulsions ultra brèves issu de la plateforme "*Ultrafast Surface Design platform*" de chez MANUTECH-USD. Il s'agit d'un laser à haute puissance avec des impulsions de  $400fs$  et de  $1030nm$  de longueur d'onde et un taux de répétition de  $100kHz$ . Le faisceau laser est de forme gaussienne avec une fluence de  $1.6J.cm^{-2}$ . La texturation de la surface a été faite grâce un dispositif de déplacement de l'échantillon sur trois axes. Afin d'obtenir des motifs de type rainures à l'échelle micrométrique sur les surfaces le diamètre du faisceau est de  $\Phi = 33\mu m$  avec un recouvrement dans la longueur de  $\delta = 5\mu m$ , la vitesse de balayage de la surface est de  $V = 0.5m.s^{-1}$  et le déplacement latéral est de  $\Delta = 27\mu m$ . La figure 2.3 schématise tous ces paramètres.

Dans le chapitre 4, le même laser femtoseconde est utilisé. Les motifs de texturations de surface sont les mêmes pour toute l'étude. Dans ce chapitre, le nombre d'échantillons est



**Figure 2.3** – Schématisation du procédé du balayage du laser sur la surface à texturer avec  $\Delta$  le déplacement latéral du faisceau laser,  $\delta$  le recouvrement du faisceau dans la longueur de balayage et  $\Phi$  le diamètre du faisceau

important. Les échantillons sont donc texturés en trois séries. Ces trois séries sont effectuées avec des fluences de valeurs différentes, de respectivement  $1.6$ ,  $1.7$  et  $2.8 J.cm^{-2}$ . Les diamètres du faisceau sont de respectivement  $32.5$ ,  $31.5$  et  $24.8 \mu m$  avec un recouvrement dans le longueur de  $\delta = 5 \mu m$ , la vitesse de balayage de la surface est de  $V = 0.5 m.s^{-1}$  et le déplacement latéral est de  $\Delta = 27 \mu m$ . Les paramètres de fluence et de diamètre de faisceau sont différents d'une série à l'autre pour des raisons inconnues et certainement dû, d'après MANUTECH-USD, au dispositif du laser femtoseconde.

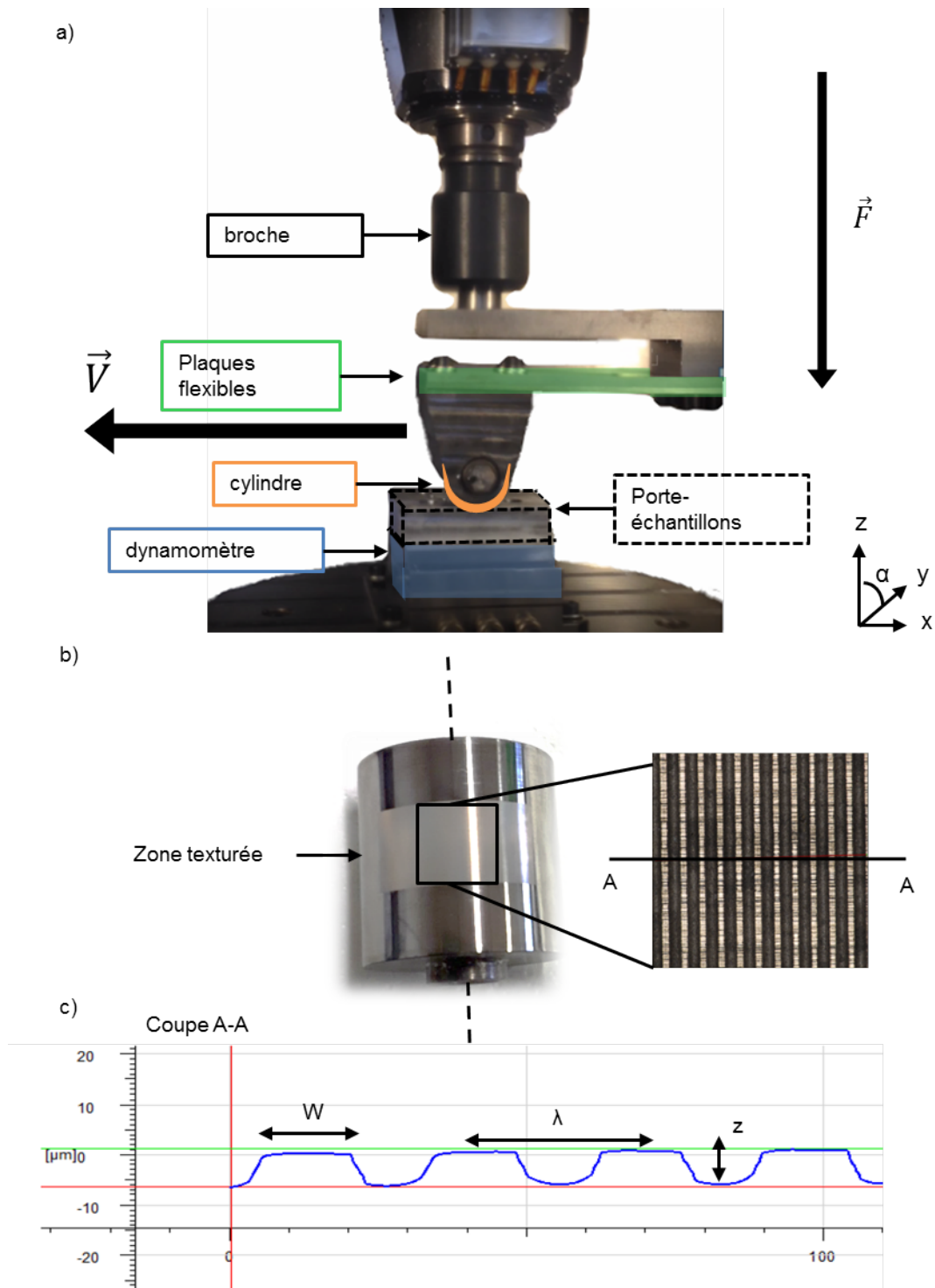
### 2.3.3 Micro-moletage

Le micro-moletage consiste à répliquer un motif présent sur un cylindre sur une surface. La réplcation se fait par déformation plastique de la surface lors de la rotation sans frottement du cylindre sur la surface. Le procédé de texturation par micro-moletage s'effectue en deux étapes. La première étape consiste à texturer la molette et la seconde étape est la réplcation de ce motif sur la surface à texturer.

Le cylindre est un cylindre en alliage d'acier 42CD4. Il a été toilé et a subi un traitement de nitruration afin d'augmenter sa dureté locale à  $800$  HV et de faciliter la texturation par micro-moletage sans l'endommager. Les motifs du cylindre ont été réalisés par laser femtoseconde d'une période de  $27 \mu m$ , d'une profondeur de  $7 \mu m$  et de haut de rainures de  $14 \mu m$ . Ce sont des motifs inspirés de la littérature pour favoriser le caractère hydrophile de la surface à texturer (voir chapitre "Etat de l'art") et sont élaborés selon les rapports de forme possibles par laser femtoseconde (voir figure 2.4).

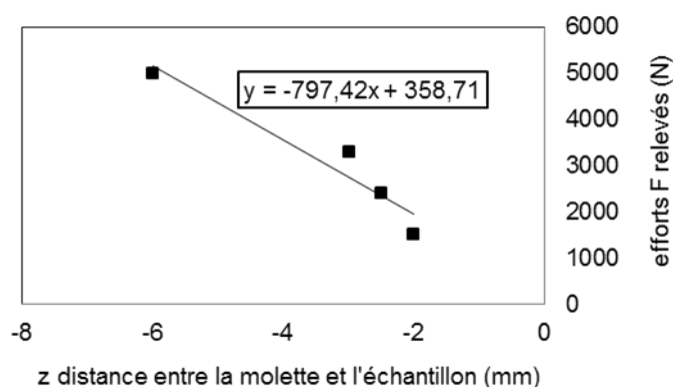
Le cylindre est installé sur un montage adapté pour un centre d'usinage cinq axes. La figure 2.4 présente ce montage. Il est composé de plaques flexibles permettant d'obtenir une relation linéaire entre les efforts imposés sur la surface pendant la texturation et la distance entre le cylindre et la surface. A travers les efforts appliqués, on fait alors varier

la profondeur des motifs de la texturation.



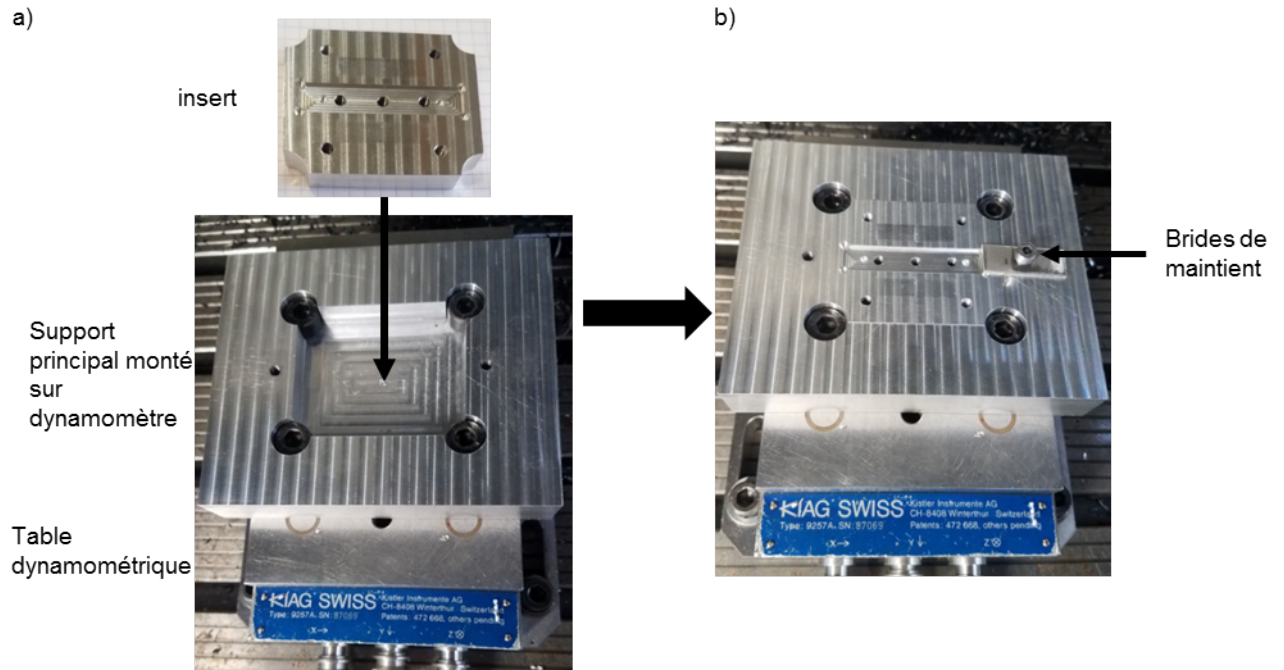
**Figure 2.4** – Schématisation du montage de micro-moletage : a) Photographie schématisée de l'ensemble du montage b) Photographie du cylindre texturé par laser avec cartographie de la texturation c) Profil de la texturation selon la coupe A-A

La figure 2.5 montre cette relation linéaire pour un ajout de plaques de dimensions  $150\text{mm} \times 70\text{mm} \times 7,5\text{mm}$  pour un échantillon de  $14\text{mm} \times 14\text{mm}$ . Les efforts sont relevés sur un dynamomètre installé sous le porte-échantillons. Deux types de portes-échantillons ont été élaborés. Le premier porte-échantillon est un support dans lequel un emplacement de  $1\text{mm}$  de profondeur est prévu pour les échantillons de dimensions  $14\text{mm} \times 14\text{mm}$ . Pour les échantillons de dimensions  $50\text{mm} \times 10\text{mm}$  un simple emplacement de  $1\text{mm}$  de profondeur n'a pas suffi à maintenir convenablement les échantillons pendant la texturation, ce qui a entraîné leur plastification.



**Figure 2.5** – Courbe représentant l'effort de la molette (N) sur la surface à texturer en fonction de  $z$  la consigne de déplacement de la broche (mm)

Afin d'éviter cela, et de faciliter le retrait du support après texturation, un système en deux parties a été élaboré. La figure 2.6 présente ce système. La première partie est en aluminium et se fixe sur le dynamomètre et est donc le support principal. Sur ce support vient se positionner un insert dans la même matière et dans lequel il y a un emplacement aux mesures de l'échantillon et de  $1\text{mm}$  de profondeur. Au niveau de cet emplacement trois trous sont percés au travers de l'insert pour que des vis permettent de déloger les échantillons de leur emplacement après texturation sans les plastifier. Des brides en inox viennent en plus maintenir la pièce pendant la texturation.



**Figure 2.6** – Photographie du porte-échantillons a) Séparément l'insert et le support principal de  $60 \times 50 \times 10 \text{ mm}$  b) Support global muni de plus de brides de maintien en inox

## 2.4 Caractérisations morphologiques et topographiques

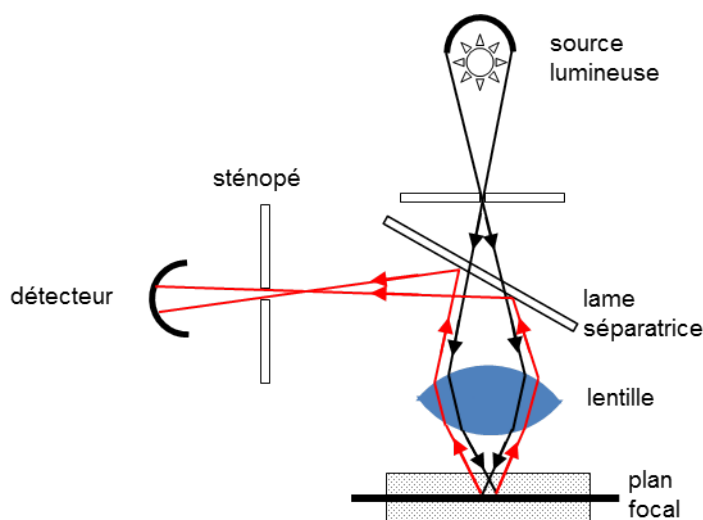
Une méthode de caractérisation a été majoritairement utilisée afin de déterminer les morphologies et les topographies des surfaces étudiées. La microscopie confocale a été utilisée afin de caractériser les morphologies et topographies des surfaces notamment pour évaluer la texturation effectuée sur celles-ci. Des images ont été faites par microscopie à balayage électronique de façon occasionnelle afin d'avoir une meilleure visibilité des texturations. Les images ainsi faites étant rares dans les travaux présentés dans ce manuscrit seule la microscopie confocale sera explicitée dans ce chapitre.

### 2.4.1 Microscopie confocale

La microscopie confocale permet d'obtenir des images de faible profondeur de champs. L'objectif du microscope effectue des plans focaux à plusieurs profondeurs de la surface créant ainsi une série d'image 2D de la surface sur une profondeur donnée. A partir de cette série d'images il est possible de reproduire une image recomposée tridimensionnelle de la surface. Celle-ci peut être étudiée pour obtenir la topographie de la surface et obtenir les paramètres d'état de la surface. La figure 2.7 présente le principe de fonctionnement d'un microscope confocal. Les microscopes confocaux ont généralement un laser pour source lumineuse à la place d'un faisceau de lumière blanche concentré par une lentille. Le faisceau balaie la surface à analyser par position d'un sténopé devant un détecteur dans un plan focal conjugué au plan focal de l'objectif. Ainsi seuls les photons du plan focal traversent

le sténopé et ceux des autres plans sont stoppés. Une image nette du plan focal est obtenue et c'est en changeant de profondeur et donc de plan focal qu'il est possible d'obtenir une série d'image  $2D$  qui une fois assemblées permettent de reconstituer une surface tridimensionnelle.

Le microscope confocal utilisé est le modèle ALICONA InfiniteFocus G5. Il possède comme particularité d'avoir un capteur multifonction et une combinaison d'éclairage coaxial et annulaire. Les axes de l'InfiniteFocus sont équipés de codeurs optiques pour un positionnement précis des tables de positionnement en  $x$  et  $y$  et donc de l'échantillon. L'interface automatisée permet une répétabilité efficace des mesures.



**Figure 2.7** – Schématisation du principe de fonctionnement d'un microscope confocale

Pour la suite de l'étude seul le grossissement  $\times 50$  a été utilisé. Le tableau 2.3 récapitule les caractéristiques de l'objectif  $\times 50$  et la résolution du microscope utilisé.

Grossissement	$\times 50$
Ouverture numérique	0.6
Résolution latérale topographique la plus fine ( $\mu m$ )	0.64
Bruit de mesure (nm)	3
Résolution verticale (nm)	20
Vitesse de balayage verticale ( $\mu m.s^{-1}$ )	200 – 2000
Vitesse de mesure	$1.7 \text{ millions de points. sec}^{-1}$
Hauteur mesurable	de $0.02 \mu m$ à $10 mm$
Rugosité minimum mesurable ( $R_a$ ) en $\mu m$	0.06
Rugosité minimum mesurable ( $S_a$ ) en $\mu m$	0.036

**Table 2.3** – Tableau présentant les caractéristiques de l'objectif  $\times 50$  et la résolution du microscope Alicona InfiniteFocus G5

En ce qui concerne les paramètres de rugosité étudiés selon la norme ISO 4288, les paramètres d'état de surface étudiés sont récapitulés dans le tableau 2.4 avec leur expression mathématique et une figure explicative [133].

Le paramètre  $R_a$  est le paramètre d'état de surface le plus répandu. Il permet de donner une variation de hauteurs de reliefs de la surface par rapport à une ligne moyenne de profil. La longueur des profils mesurés dépend de l'estimation du paramètre de rugosité arithmétique  $R_a$  [32, 134]. Dans le cas des mesures présentées le  $R_a$  est estimé comme étant compris entre 1 et 2. Ainsi des profils de  $4mm$  de longueur ont été mesurés afin de prendre en compte la bonne longueur d'évaluation de profil.

Ensuite le paramètre  $R_z$  permet de donner une estimation de la hauteur du profil en faisant la moyenne entre la différence des cinq plus grands pics avec les cinq plus grandes vallées du profil.

Le paramètre  $R_{ku}$  permet d'évaluer la planéité de la surface. Si ce paramètre est supérieur à 3 la surface est dite *leptokurtoïc* et présente un aspect plus "piquant". Lorsque ce paramètre est inférieur à 3, la surface est dite *platykurtoïc* et la surface a un aspect plus "lisse".

Enfin le paramètre étudié dans ce manuscrit est le paramètre de surface  $S_{dr}$ . Celui-ci permet d'évaluer le taux de développement de la surface, plus il est proche de 0% plus la surface se rapproche de l'aspect de la surface projetée et est plane, plus il est proche de 100% plus la surface est complexe. Ces paramètres ont été choisis comme pertinents pour la suite des études car ils permettent une comparaison et une caractérisation efficace des texturations de surface.



Paramètre	Expression	Illustration
$R_a$ ( $\mu m$ )	$\frac{1}{l} \int_0^l  y(x)  dx$	<p>The graph shows a surface profile <math>y(x)</math> over a length <math>l</math>. A horizontal line represents the 'Ligne moyenne' (average line). A specific point <math>y_i</math> is marked on the profile.</p>
$R_z$ ( $\mu m$ )	$\frac{1}{n} (\sum_{i=1}^n p_i - \sum_{i=1}^n v_i)$	<p>The graph shows a surface profile <math>y(x)</math> with five peaks labeled <math>p_1</math> to <math>p_5</math> and five valleys labeled <math>v_1</math> to <math>v_5</math>.</p>
$R_{ku}$	$\frac{1}{lR_q^4} \int_{-\infty}^{\infty} y^4 p(y) dy$	<p>Two graphs illustrating surface roughness. The top graph shows a highly irregular profile labeled <math>R_{ku} &gt; 3</math>. The bottom graph shows a smoother profile labeled <math>R_{ku} &lt; 3</math>.</p>
$S_{dr}$ (%)	$\frac{\sum \sum A_{ij} - A}{A}$	<p>A 3D diagram of a surface with area elements <math>A_{ij}</math> and total area <math>A</math>.</p>

**Table 2.4** – Tableau présentant les paramètres d'état de surface étudiés avec leur expression mathématique et une figure explicative [133]

## 2.5 Caractérisations physico-chimiques

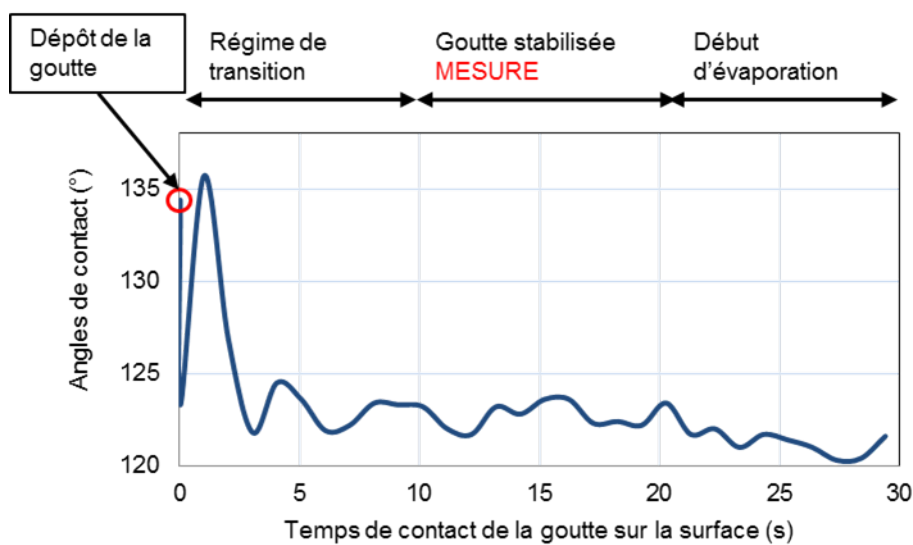
Des techniques de caractérisations physico-chimiques des surfaces ont été mises en œuvre. Faire des mesures de physico-chimie des surfaces permet de comprendre leur nature et les interactions qu'elles auront avec les liquides. Les méthodes utilisées dans cette étude sont les mesures de mouillage et les mesures par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).

### 2.5.1 Dispositif de mouillage

Dans l'étude présentée dans ce document des mesures de mouillage ont été effectuées. Le mouillage est l'étude du comportement d'un liquide sur une surface. L'étude de ce comportement permet d'évaluer une partie des propriétés physico-chimiques d'une surface. Il est nécessaire de connaître ces propriétés afin de prévoir le comportement de la colle avec la surface texturée et ainsi de quantifier l'adhésion de la surface pour l'optimiser.

Il existe plusieurs méthodes de mesure de mouillage. La méthode de la goutte posée

est la méthode utilisée tout au long des études de ce manuscrit. Expérimentalement la seringue a une aiguille de  $0.5\text{mm}$  de diamètre et plusieurs gouttes sont posées sur une même surface afin de réduire les incertitudes de mesure. L'environnement de mesure de mouillage est maintenu à une température de  $23^{\circ}\text{C}$  et à une humidité relative comprise entre 30 et 50%*HR*. Lors du dépôt de la goutte un temps d'adaptation sur la surface de 10 secondes est nécessaire avant de prendre la mesure d'angle de contact (voir figure 2.8). Les gouttes posées ont un volume assez faible de  $3\mu\text{l}$  afin que les phénomènes de gravité s'exerçant sur la goutte soient négligeables. Les angles de contact sont les angles entre les interfaces solide/liquide, liquide/gaz et solide/gaz de la goutte. N'étant pas uniques à cause des hétérogénéités chimiques et morphologiques des surfaces, des mesures d'hystérèses des angles de contact sont faites.

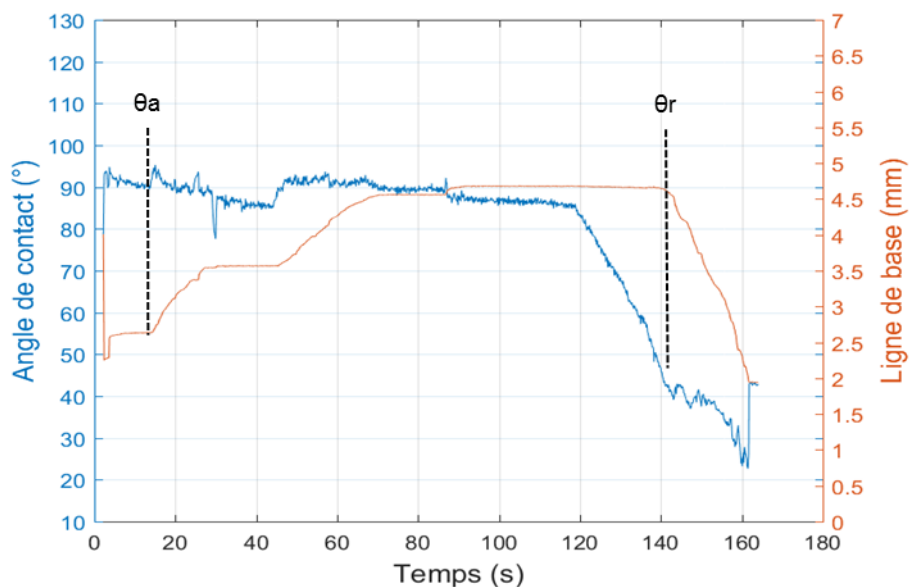


**Figure 2.8** – Courbe représentant les angles de contact en fonction du temps d'une mesure d'angle de contact

Pour calculer un hystérèse d'angle de contact, les angles d'avancée et de reculée sont mesurés expérimentalement. Parmi les méthodes de mesures d'hystérèses qui peuvent être effectuées, celle de l'ajout et du retrait de volume sur une goutte posée est celle choisie pour cette étude. Pour cela, une aiguille en téflon de  $0.5\text{mm}$  de diamètre extérieur est utilisée afin de ne pas déformer l'enveloppe de la goutte. Une goutte de  $3\mu\text{l}$  est posée sur la surface et l'aiguille y est plantée assez profondément et de façon à être centrée. Le volume de la goutte est alors augmenté jusqu'à  $10\mu\text{l}$  avec une injection de  $10\mu\text{l}/\text{min}$  pour ne pas entrer dans un régime dynamique d'évolution de la goutte qui fausserait les valeurs des angles. L'angle d'avancée est l'angle relevé pendant l'augmentation du volume de la goutte juste avant que le diamètre de la goutte n'augmente.

Ensuite, le volume de la goutte est diminué jusqu'à ce qu'un volume important de la goutte ait été aspiré. En effet, les angles de reculée sont difficilement mesurables et correspondent

à l'angle de contact mesuré juste avant que le diamètre de la goutte ne diminue. La figure 2.9 présente une mesure d'hystérèse d'angle de contact avec l'évolution de l'angle de contact et de la ligne de base (diamètre de contact de la goutte sur la surface) d'une goutte en fonction du temps. Sur ladite figure, la mesure de l'angle d'avancée  $\theta_a$  et de l'angle de reculée  $\theta_r$  y sont annotés.



**Figure 2.9** – Figure représentant la mesure d'hystérèse d'angle de contact sur un graphique de variation de l'angle de contact et de la ligne de base en fonction du temps. Les angles d'avancée et de reculée,  $\theta_a$  et  $\theta_r$ , y sont annotés

Les mesures de mouillage effectuées sont faites à l'aide d'un goniomètre (DSA30 de KRÜSS). Le dispositif est présenté sur la figure 2.10. Il est composé d'une seringue graduée automatisée à l'aide d'un piston permettant de contrôler le volume des gouttes créées. Les gouttes posées sont observées à l'aide d'un rétro-éclairage et d'un capteur CCD. Le logiciel détermine l'enveloppe de la goutte par rapport à la ligne de base de la goutte attribuée manuellement par l'utilisateur, et calcule la tangente au niveau des points triples pour remonter jusqu'aux angles de contact à gauche et à droite de la goutte. Dans cette étude, les images des vidéos faites pendant les mesures ont été mesurées via le logiciel imageJ lorsque les angles de reculée étaient trop faibles pour être détectables par le logiciel du DSA30.

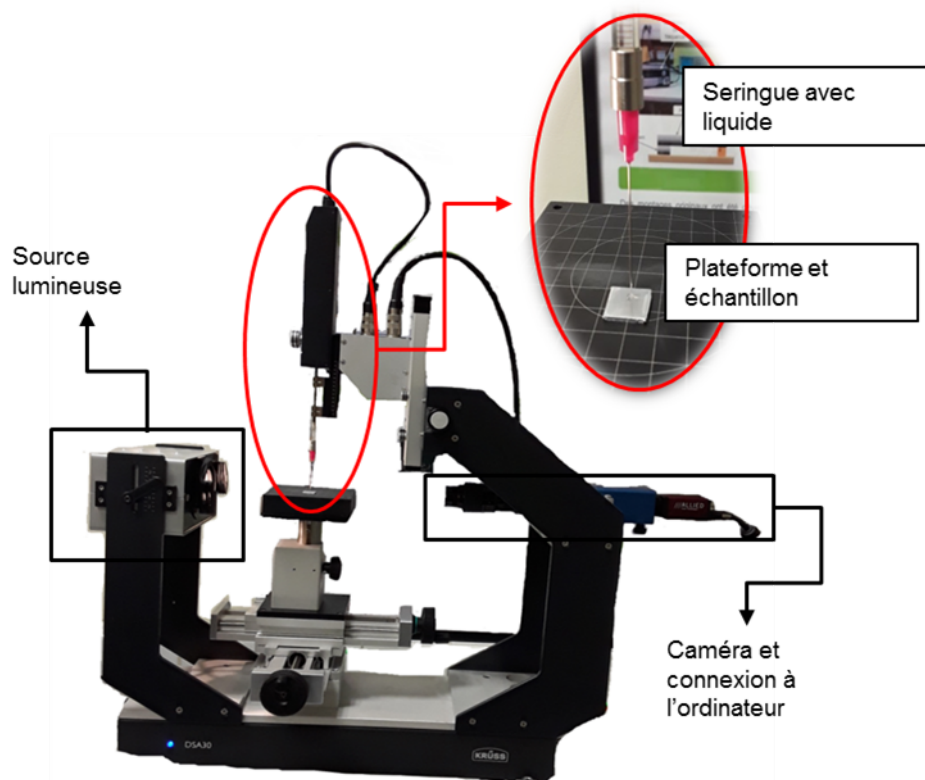
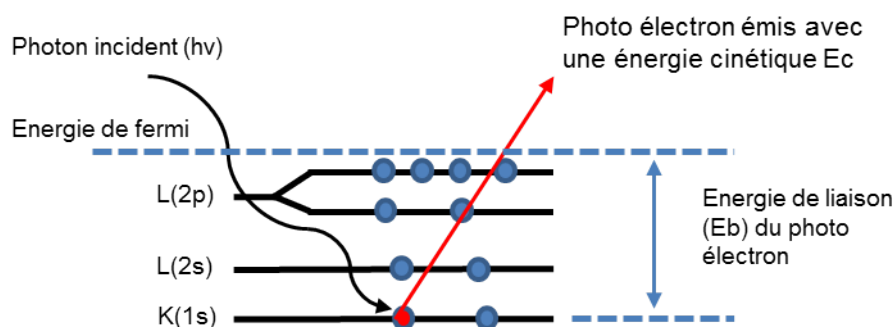


Figure 2.10 – Photographie schématisée du dispositif de mouillage

### 2.5.2 XPS

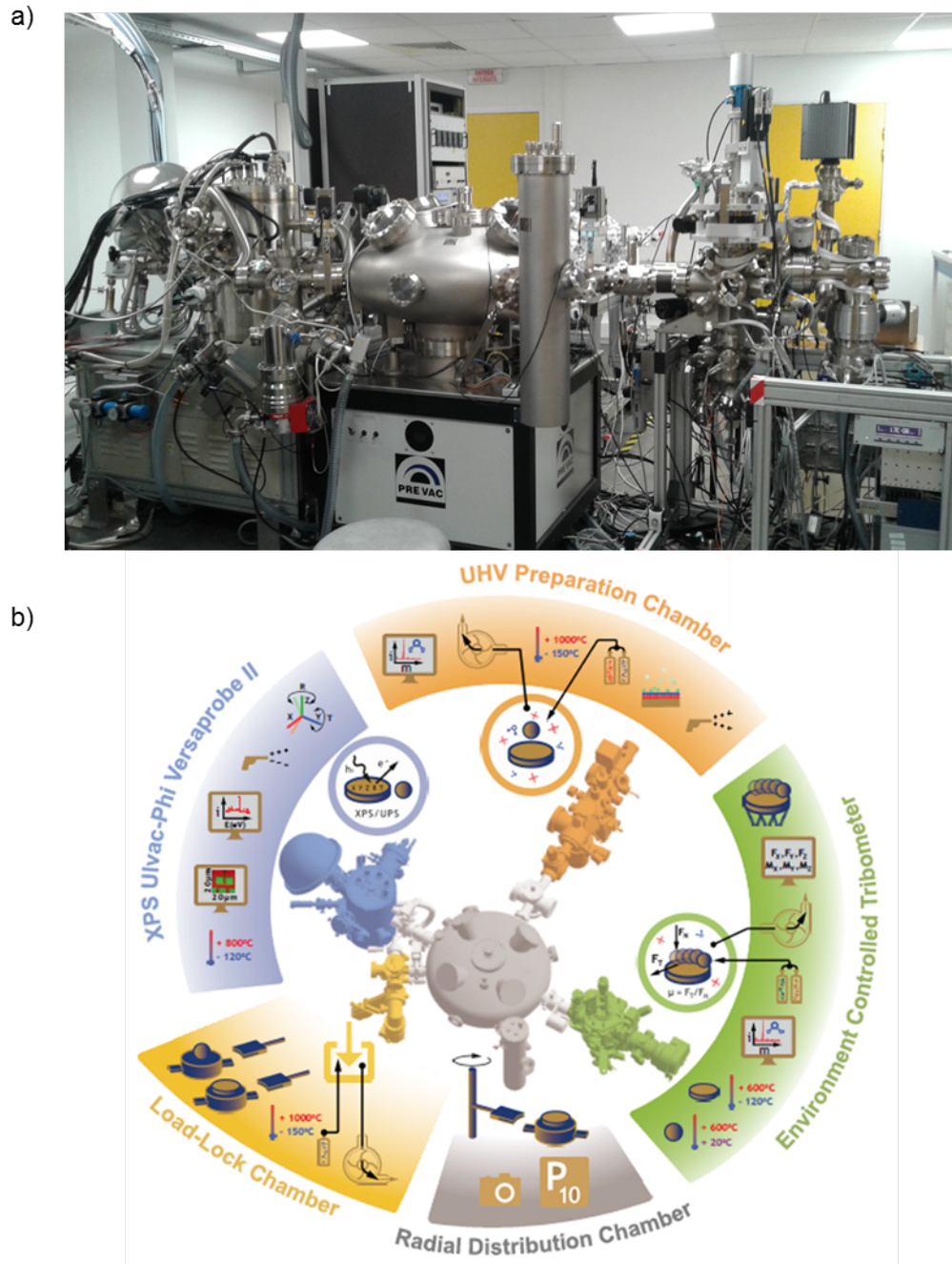
Lors d'une mesure par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), l'échantillon est bombardé par des rayons X d'une certaine longueur d'onde connue. La surface émet alors des photoélectrons récoltés par différents détecteurs qui quantifient l'énergie cinétique des photoélectrons. Connaissant la longueur d'onde et l'énergie cinétique des photoélectrons, il est possible de remonter à l'énergie de liaison des photoélectrons (voir figure 2.11). Les photoélectrons ont des énergies propres à chaque élément, ce qui permet de déterminer la composition chimique de l'échantillon [135].



**Figure 2.11** – Schéma de principe de fonctionnement de mesure par XPS

Le spectromètre utilisé pour les mesures de l'étude de ce manuscrit est le modèle Ulvac-Phi Versaprobe II (voir figure 2.12). Il possède une source monochromatique d'Al  $K\alpha$  de diamètre de faisceau compris entre 10 et 200  $\mu m$ . Deux types de spectres sont obtenus. Tout d'abord, des spectres généraux appelés survols avec une gamme d'énergie de 0 à 1100 eV, une incrémentation de 0.8 eV toutes les 0.2 s et une énergie de passage de 187.85 eV. Les spectres généraux permettent de donner une information de composition en éléments principaux des surfaces. Ces éléments peuvent être étudiés plus précisément grâce à des spectres en haute résolution qui donnent des informations sur la nature des liaisons de ces éléments et de leur quantité relative. Afin de corriger les résidus d'effets de charge, tous les pics sont calés de sorte à ce que le pic de carbone  $C_{1s}$  corresponde à sa valeur de référence soit à 284.8 eV. Dans l'étude qui suit les éléments particulièrement étudiés sont le carbone correspondant au pic  $C_{1s}$ , l'aluminium correspondant au pic  $Al_{2p}$  et l'oxygène correspondant au pic  $O_{1s}$ . Les gammes d'énergies prises pour ces pics sont respectivement de 278 à 293 eV, de 65 à 80 eV et de 525 à 540 eV. Chacun de ces pics est effectué à une énergie de passage de 23.5 eV pendant respectivement 2.4 1.2 et 1.2 s avec une incrémentation de 0.2 eV.

Les pics obtenus sont étudiés grâce au logiciel *Multipak* permettant de créer une courbe de tendance sur les spectres à haute résolution selon une fonction Gaussienne-lorentzienne. Ces courbes permettent de donner l'état chimique et d'oxydation de l'élément étudié.

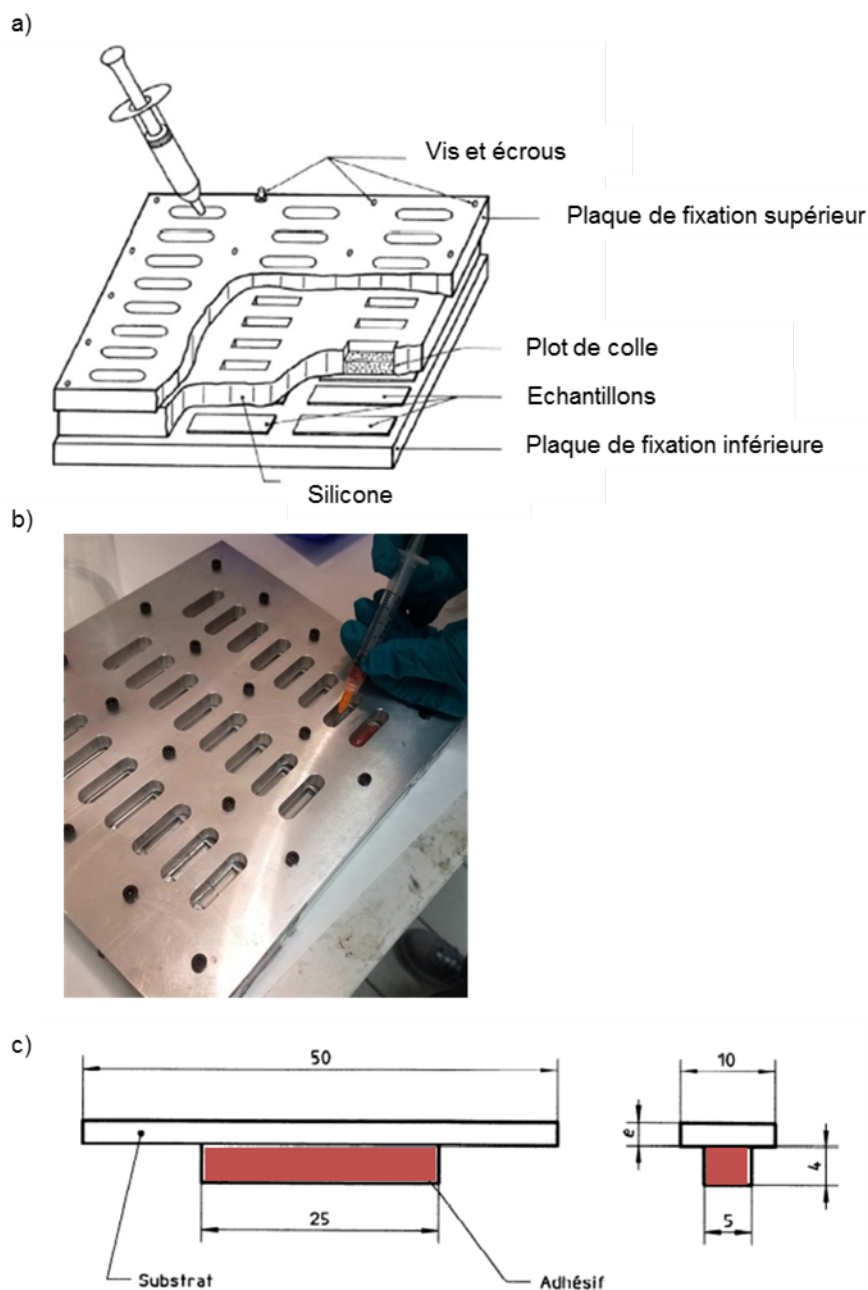


**Figure 2.12** – Représentation de l'installation du Tribomètre contenant la partie XPS à environnement analytique contrôlé (TEAC) du LTDS a) photographie de l'installation b) schématisation de l'installation extrait de poster officiel du LTDS

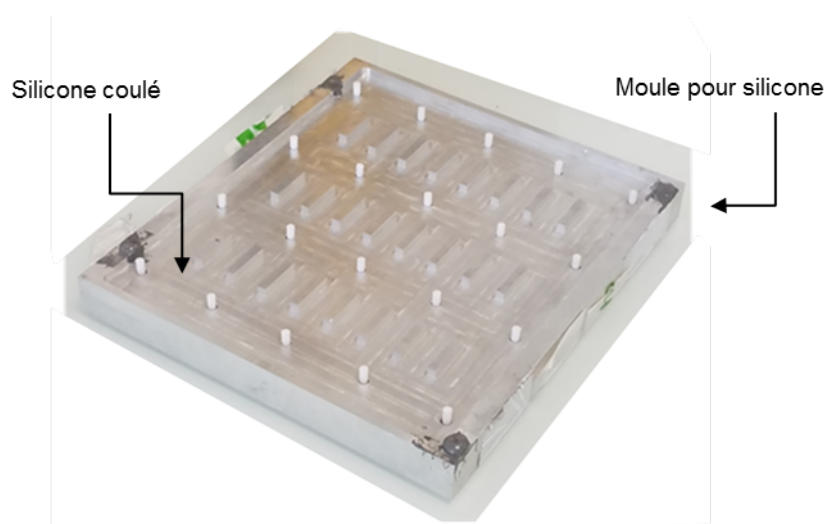
## 2.6 Collage

Pour cette étude, seule la sollicitation mécanique d'une interface colle/surface est souhaitée. Des plots de colle sont donc moulés sur les surfaces à l'aide d'un dispositif adapté de la norme EN 1966 : 2009 visible sur la figure 2.13 avant de subir les essais de résistance mécanique. Une première plaque de fixation inférieure sert de support pour des échan-

tillons de dimensions  $50 \times 10\text{mm}$ . Ensuite un moule en silicone est apposé sur celle-ci et donc sur les échantillons étudiés. Dans cette étude le moule en silicone est en PDMS de référence PDMS sylgard <sup>®</sup> 184 silicone elastomer (voir annexe C). Ce matériau possède une dureté shore A de 44 et est choisi pour sa rigidité assez élevée pour avoir des formes de plots de colle répétables et est assez souple pour un démoulage facilité des plots de colle. Le silicone est coulé dans un moule adapté au montage de collage, voir la figure 2.14.



**Figure 2.13** – a) Dispositif de préparation des éprouvettes selon la norme EN 1966 : 2009 b) Photographie du montage de collage c) Schématisation d'une éprouvette collée avec ses dimensions extraite de la norme EN 1966 : 2009

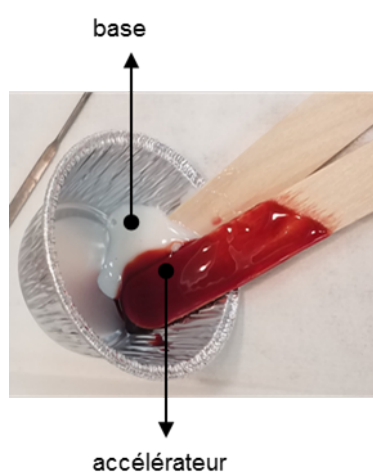


**Figure 2.14** – Photographie du moule utilisé pour faire un silicone adapté au montage de collage (voir figure 2.13)



Le colle choisie est la colle 9323 B/A (Base/Accélérateur) de chez 3M Scotch-Weld (voir figure 2.15). Il s'agit d'une colle de type époxy bicomposant thixotrope. Elle est utilisée en industrie pour sa forte adhésion et sa ténacité en milieu chaud et humide. Ces caractéristiques sont représentatives du type de colle attendu pour des assemblages collés dans le milieu aéronautique. La fiche technique de la colle est mise en annexe C de ce document. La colle est introduite à l'aide d'une seringue graduée et d'une aiguille de  $1.43\text{mm}$  de diamètre intérieur. Elle est insérée dans la seringue à l'aide d'une spatule au lieu d'un remplissage par aspiration pour éviter les bulles d'air dans la colle et donc des défauts dans les plots de colle. Afin d'avoir une meilleure répétabilité de la forme des plots de colle, le moule en silicone est rempli à ras bord puis l'excédent est raclé.

Le montage entier subi ensuite un traitement thermique de  $65^{\circ}\text{C}$  pendant  $2\text{h}$  afin d'accélé-



**Figure 2.15** – Photographie de la base et de l'accélérateur de la colle 9323 B/A avant mélange

rer la polymérisation de la colle. Après le traitement thermique les échantillons surmontés des plots de colle sont démoulés.

## 2.7 Caractérisations mécaniques

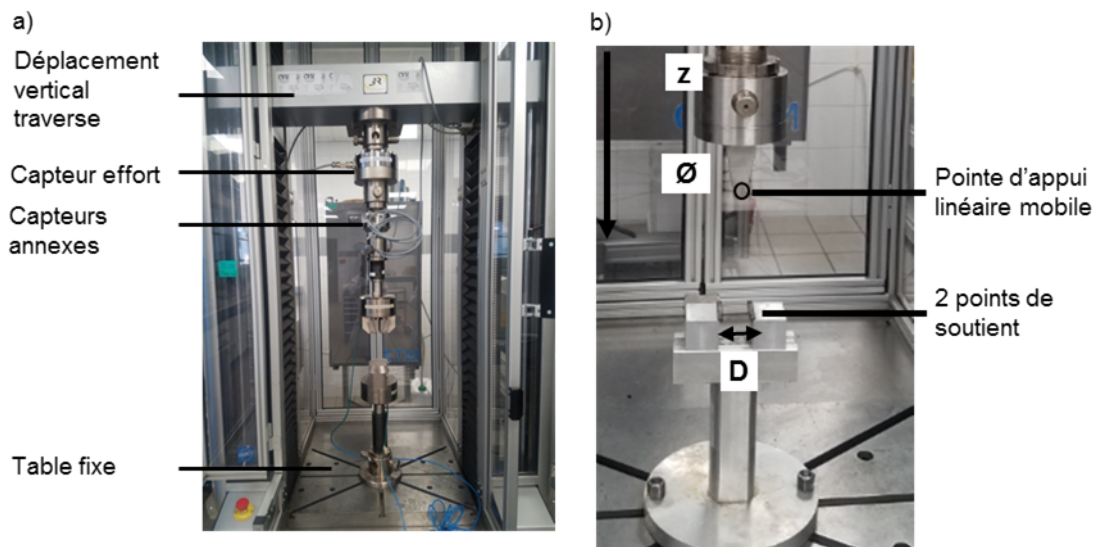
Comme vu dans le chapitre *Etat de l'art*, il existe de nombreux procédés de sollicitation mécanique d'assemblages mécaniques. Dans cette étude l'attention est portée sur l'adhérence à l'interface des assemblages collés. Pour cela, les essais de résistance mécanique choisis sont les essais de flexions trois points car ils sont les plus représentatifs des sollicitations mécaniques à l'interface colle/surface.

### 2.7.1 Essais de flexion trois points

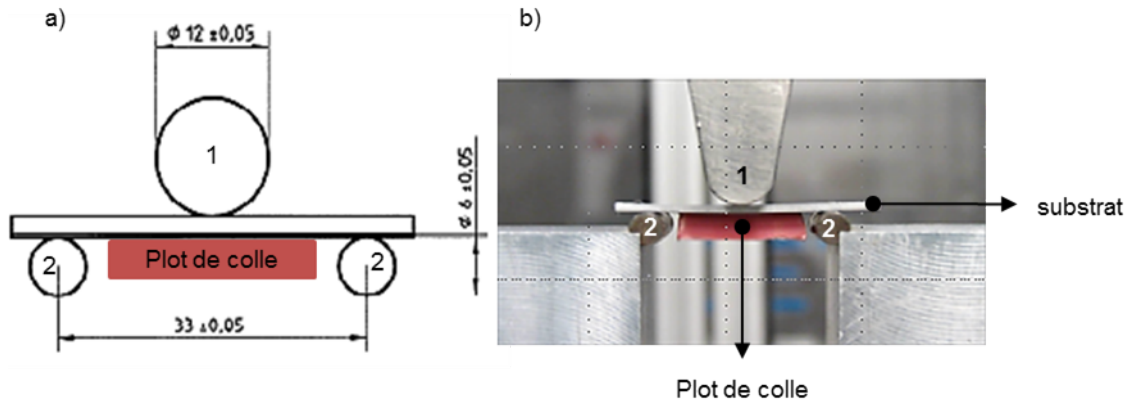
Pour les essais de résistance mécanique sur les joints collés c'est l'essai de flexion trois points qui a été retenu pour les études de ce manuscrit. En effet les essais de pelage imposaient la texturation d'une zone importante du substrat tout comme les essais de

clivage. Cependant le paramètre déterminant dans le choix de l'essai est la caractérisation de l'adhésion à l'interface entre la colle et la surface texturée de l'assemblage collé [136,137].

La figure 2.16 présente une photographie du dispositif de flexions trois points utilisé. L'ensemble est composé d'une traverse à déplacement vertical d'une vitesse de  $0.5\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ , d'un ensemble de capteurs d'efforts et d'une table fixe sur lequel est mis en place le montage de flexions trois points. Le montage de flexions trois points est conçu selon la norme *EN1966 : 2009* comme le montre la figure 2.17 [138].



**Figure 2.16** – Dispositif de flexions trois points : a) dispositif global composé d'une traverse mobile de différents capteurs d'efforts et d'une table mobile b) montage de flexions trois points composé de deux points d'appuis de distance  $D = 33\text{mm}$  et d'un point de pression d'une pointe linéaire de diamètre  $\phi = 12\text{mm}$

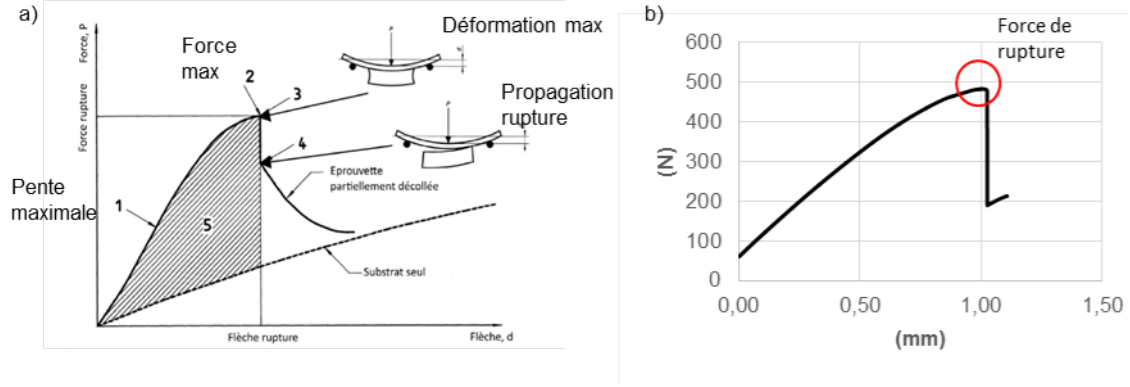


**Figure 2.17** – Figure représentant a) une illustration inspirée de la norme *EN1966 : 2009* de positionnement de l'éprouvette sur le montage de flexions trois points avec 1 le poinçon et les points 2 les points d'appuis de l'éprouvette [138] et b) une photographie d'une éprouvette positionnée sur le montage de flexion 3 points

Le poinçon peut être assimilé à un cylindre effectuant une pression normale sur toute la largeur de l'éprouvette. L'interface est alors sollicitée entre la colle et la surface de l'éprouvette. Lorsque le plot de colle se détache de la surface, une force de rupture est relevée. La figure 2.18 montre la courbe de la force en fonction de la flèche présente dans la norme *EN1966 : 2009* et une courbe obtenue expérimentalement avec le point relevé expérimentalement qui est le point correspondant à la force à laquelle le plot de colle se détache du substrat. Sur les courbes obtenues expérimentalement il est présenté l'évolution de la force imposée sur l'éprouvette en fonction de l'élongation. L'élongation est la distance parcourue par la traverse. Or il a été vérifié que cette élongation était équivalente à la distance parcourue par la pointe à partir du moment où elle touche l'éprouvette. Donc il est considéré que la flèche est équivalente à l'élongation. Ces forces de ruptures sont comparées selon les différentes surfaces étudiées et sont étudiées selon le modèle de Weibull.

### 2.7.2 Statistiques de Weibull

Afin de quantifier l'adhérence à l'interface de l'assemblage collé en fonction de la configuration de la surface étudiée, il est intéressant de regarder la probabilité de rupture de l'éprouvette pour chaque configuration. Dans l'étude présentée ici, la rupture est associée au détachement du plot de colle de la surface. L'ingénieur suédois Weibull inventa une façon de décrire les statistiques de rupture appelées statistiques de Weibull [139]. Ces statistiques sont applicables pour des ruptures fragiles, c'est-à-dire des ruptures avec des déformations macroscopiques et donc peu de relâchement d'énergie. Ces statistiques sont basées sur la théorie du maillon le plus faible. Le matériau étudié est homogène, isotrope statistiquement et la rupture est amorcée par le défaut le plus critique. Weibull propose alors une fonction de probabilité de survie empirique  $P_S$  des éprouvettes à un



**Figure 2.18** – a) Illustration inspirée de la norme *EN1966 : 2009* d'une courbe de force du point d'appui sur l'éprouvette en fonction de la flèche. b) Graphique obtenu expérimentalement similaire à celui présenté dans la norme sur lequel est relevée la force de rupture [138]

chargement en traction sous la contrainte  $\sigma$  selon l'équation 2.1.

$$P_S(V_0) = \exp\left(\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right) \quad (2.1)$$

Cette équation s'applique à une proportion identique d'échantillons à un volume  $V_0$  fixe avec  $\sigma_0$  et  $m$  des constantes. En rassemblant tous les échantillons, tel que  $V = nV_0$ , l'équation 2.1 devient alors l'équation 2.2, et donc la probabilité de rupture s'écrit selon l'équation 2.3.

$$P_S(V) = \exp\left(\left(\frac{-V}{V_0} \frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right) \quad (2.2)$$

$$P_R(V) = 1 - \exp\left(\left(\frac{-V}{V_0} \frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right) \quad (2.3)$$

Dans les études menées dans ce manuscrit, les statistiques de Weibull ont été adaptées. D'après la théorie, une densité de probabilités a trois paramètres : un paramètre de forme, un paramètre d'échelle et un paramètre de position. Le paramètre de position est le paramètre de décalage de la courbe de probabilité par rapport à l'origine. Ce paramètre n'a pas été étudié par la suite. Le module de Weibull est le paramètre de forme  $m$ , avec le paramètre d'échelle  $\lambda$  ces deux paramètres sont les paramètres de Weibull. La variable est la force de rupture  $x$ . Ces paramètres peuvent être déterminés tel que :

$$\begin{aligned} 1 - P_R(V) &= \exp\left(\left(-\frac{x}{\lambda}\right)^m\right) \\ \ln(1 - P_R(V)) &= \ln\left(\exp\left(\left(-\frac{x}{\lambda}\right)^m\right)\right) \\ \ln(1 - P_R(V)) &= -\frac{x^m}{\lambda} \\ \ln(-\ln(1 - P_R(V))) &= m(\ln(x) - \ln(\lambda)) \end{aligned}$$

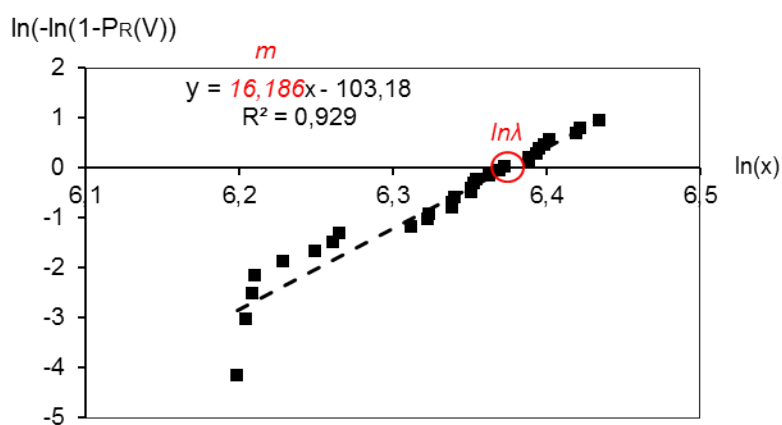
ce qui se ramène à une équation linéaire de type

$$y = ax' + b$$

Ainsi est obtenue une équation linéaire. Cette équation permet de déterminer les paramètres de Weibull avec  $a$  étant le module de Weibull  $m$  et  $b = \ln \lambda$  l'intersection entre la droite et l'axe des abscisses.

Afin d'obtenir cette droite, les probabilités de rupture sont calculées pour une série de mesures telles que  $P_R = \frac{n-0.5}{n_{total}}$ . Le numérateur  $n - 0.5$  est posé en supposant que les chances que toutes les éprouvettes rompent ou ne rompent pas du tout sont nulles.

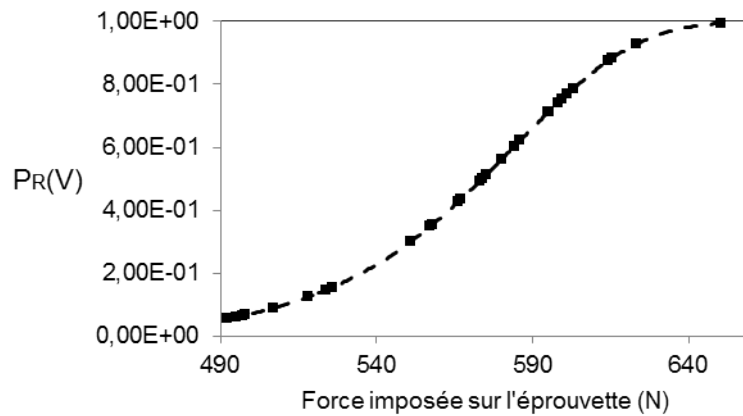
La figure 2.19 présente un exemple de détermination des paramètres de Weibull sur une série de mesure de flexions trois points. Cette série de mesures est extraite d'une expérimentation de faisabilité sur des éprouvettes de l'étude de ce manuscrit.



**Figure 2.19** – Figure représentant un exemple de détermination des paramètres de weibull  $m$  et  $\lambda$  grâce à un changement de variable

En calculant une loi de Weibull sur les mesures de force de ruptures relevées et avec les paramètres de Weibull il est possible de tracer une courbe de distribution de Weibull représentant les probabilités de rupture en fonction des efforts de rupture tel que le montre la figure 2.20.

Pour les mesures expérimentales 30 répétitions sont faites par configuration de surface afin de réduire le plus possible les erreurs de la loi de Weibull [140].



**Figure 2.20** – Figure représentant un exemple de distribution de Weibull

## 2.8 Qualification et mise au point du micro-moletage

Dans cette section, les texturations pouvant être faites par micro-moletage et leur mouillabilité sont étudiées.

Le premier objectif a été de déterminer un motif de texturation et de le reproduire par micro-moletage. En effet le micro-moletage est un procédé de texturation répandu dans la mécanique générale à l'échelle macroscopique. Cependant dans le cadre de ce projet les texturations attendues sont similaires à celles présentées dans le chapitre *État de l'art* et sont à une échelle micrométrique. Le procédé de micro-moletage est peu utilisé à cette échelle et est peu présenté dans la littérature. Après sélection d'un type de motifs, la maniabilité du dispositif de micro-moletage pour obtenir plusieurs rapports de forme de motif est étudiée. En effet le rapport de forme des motifs présents sur une surface influence l'interaction entre un liquide et la surface.

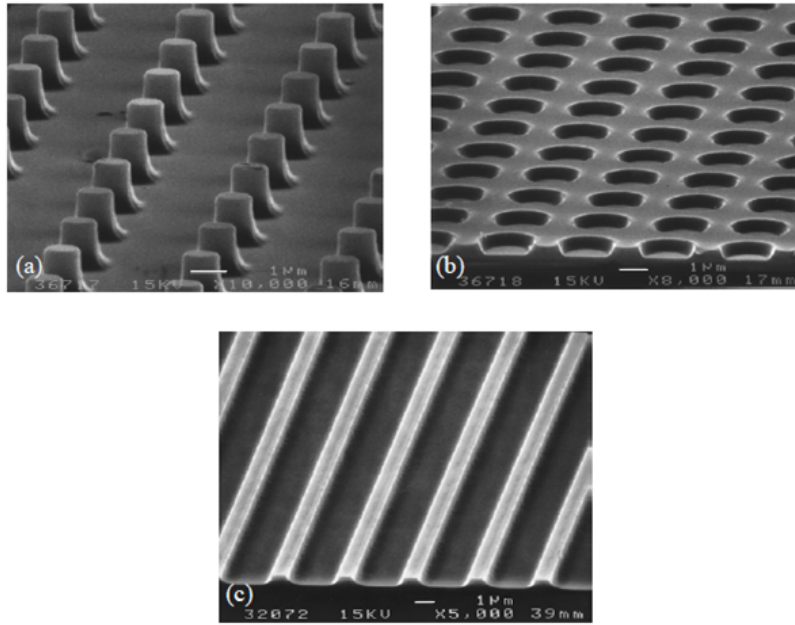
Ainsi, dans un deuxième temps, le rapport de forme qui optimiserait le caractère hydrophile de la surface a été déterminé grâce à des mesures de mouillage et d'hystérèses d'angles de contact sur des texturations avec des motifs de trois rapports de forme différents. Le rapport de forme ainsi sélectionné a été utilisé dans les études des chapitres suivants de ce manuscrit.

### 2.8.1 Morphologies de surface

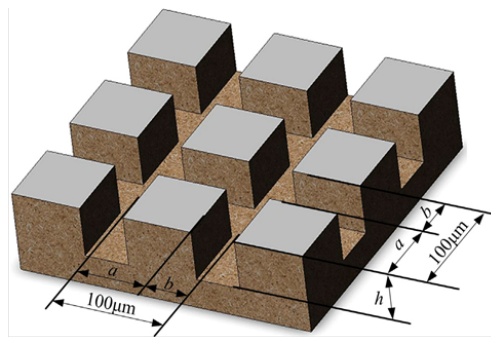
Cette section présente la première étape de ce projet qui a été de déterminer le type de motif de surface à créer et donc de déterminer un motif de texturation favorable à une surface hydrophile.

#### Choix du type de motif

L'inspiration d'un motif de texture à étudier s'est basée sur de nombreux travaux de la littérature. En effet certains motifs sont récurrents dans l'étude des texturations de surfaces. Bico présente l'étude de ces motifs dans ses travaux (voir figure 2.21), les cavités, les picots et les rainures font partie des motifs les plus répandus. La littérature présentée dans le chapitre *"État de l'art"* reprend certaines de ces études où ces motifs reviennent encore et où les paramètres à l'échelle micrométrique ont des ordres de grandeur comparables. Entre les texturations plutôt modèles et les texturations bio inspirées reviennent des ordres de grandeur de dizaine de microns [31, 43, 74]. La figure 2.22 montre des motifs de texturation sous forme de plots carrés avec des paramètres de forme différents. La figure 2.23 présente une surface faite par laser multi-échelle inspirée des peaux de lézards. Ce type de texturation est un aboutissement intéressant à avoir avec la technique de texturation par micro-moletage utilisée dans ce manuscrit.



**Figure 2.21** – Images MEB de texturations faites par lithographie, figure extraite de la thèse de Bico a) plots b) cavités c) rainures [141]



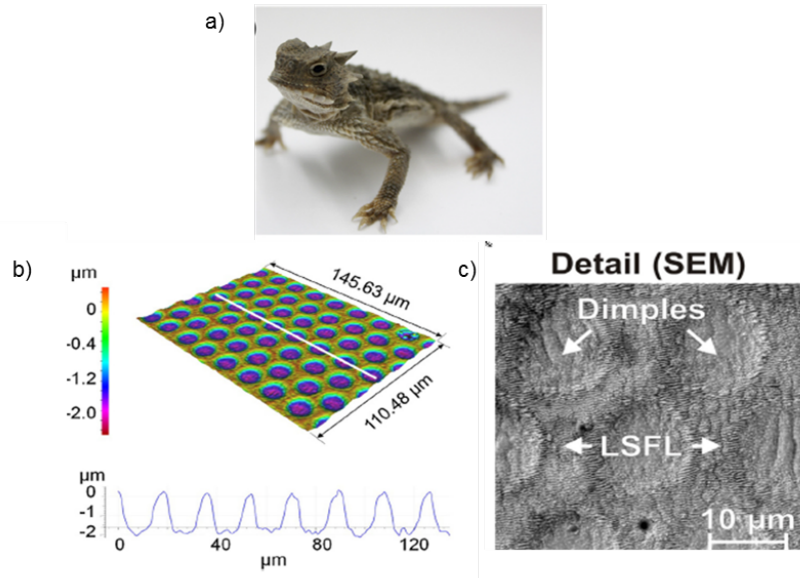
	$a/\mu\text{m}$	$b/\mu\text{m}$	$h/\mu\text{m}$	Laser output power/W	
Textured surface	T1	30	70	8	2.4
	T2	50	50	8	2.4
	T3	60	40	4	2.3
	T4	60	40	20	2.6

**Figure 2.22** – Représentation d'une surface avec des motifs en forme de plots avec différentes variations de paramètres amenant aux texturations T1, T2, T3 et T4 présentées dans le tableau sous la schématisation des motifs de surface [74]

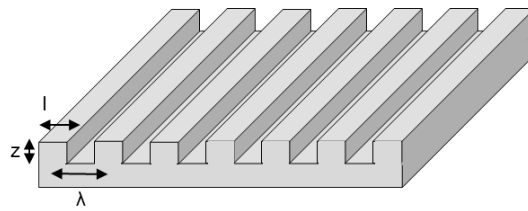
Afin d'avoir une première étude avec une texturation modèle, facilement reproductible et industrialisable, des texturations de type rainurées en créneaux carrés ont été choisies (voir figure 2.24). Cela permet en plus d'avoir une texture débouchante et d'évacuer plus facilement l'air lors de l'étalement d'un liquide sur la surface texturée [61]. La figure 2.24 montre une schématisation de ces motifs. La largeur des rainures de  $l = 10\mu\text{m}$  et la période des rainures crête à crête de  $\lambda = 27\mu\text{m}$  sont déterminées par la texturation initiale de la



molette décrite dans la *section* 2.4.2. Le paramètre de profondeur des rainures  $z$  est le paramètre sur lequel il est possible d'intervenir en maîtrisant l'effort de la molette sur la surface lors de la texturation. Néanmoins il ne peut pas être plus élevé que la profondeur de la texture de la molette et est dépendant de la capacité de déformation du matériau de la surface à texturer.



**Figure 2.23** – Texturation d'une surface en acier au carbone 16MnCr au moyen d'un laser picoseconde  $\Phi = 1.7 J.m^{-2}$ ,  $\lambda = 532 nm$ ,  $\tau = 8-9 ps$  et  $f = 1000 kHz$  a) photographie du lézard source d'inspiration du motif de texturation b) cartographie et profil de la surface texturée c) image MEB d'une zone de surface texturée. [31]

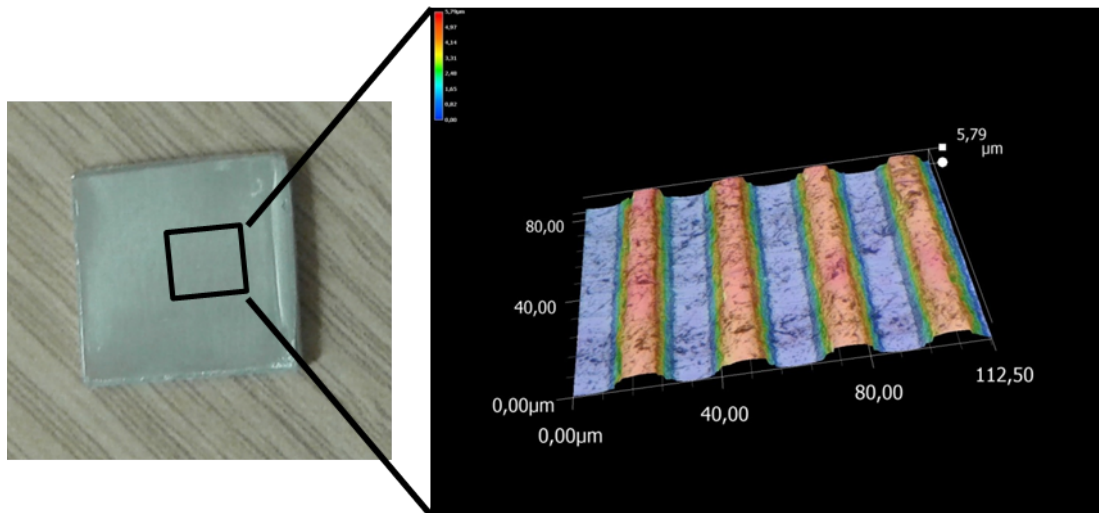


**Figure 2.24** – Schématisation de la texturation modèle étudiée dans ce chapitre avec  $l = 10 \mu m$ ,  $\lambda = 27 \mu m$  et  $z$  la profondeur des motifs

### Variation des paramètres de motifs

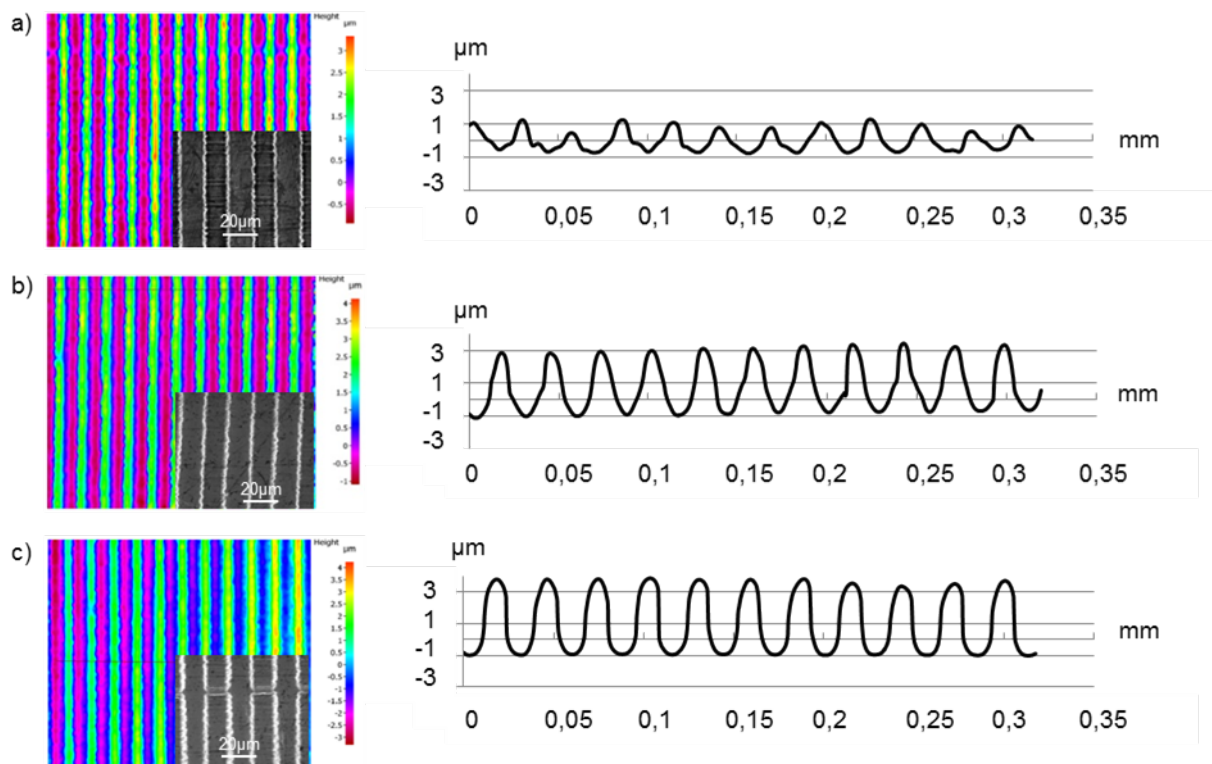
La rugosité et les rapports de forme des texturations ont de fortes conséquences sur les interactions entre les fluides et les surfaces texturées. C'est pourquoi il est important d'évaluer le meilleur rapport de forme pour avoir une texturation la plus favorable à un caractère hydrophile.

Grâce au montage permettant de texturer par micro-moletage, plusieurs rapports de formes sont possibles en faisant plusieurs profondeurs de texturation grâce aux plaques flexibles permettant d'imposer un effort variable sur la molette lors du déplacement de la broche et qui donne lieu à une fonction linéaire entre l'effort imposé sur la molette et la distance entre la molette et l'échantillon. La figure 2.25 présente une photographie d'un échantillon texturé par moletage et la cartographie d'une zone d'une surface texturée par moletage.



**Figure 2.25** – Figure représentant une photographie d'un échantillon texturé par moletage puis d'une cartographie faite au microscope numérique d'une surface texturée par moletage

Ainsi, un panel de trois texturations a été étudié avec des profondeurs respectives de 1.5, 3.5 et 5  $\mu\text{m}$ . La figure 2.26 présente des cartographies en fonction des profondeurs de texturations obtenues après texturation par micro-moletage des surfaces. Ces cartographies mettent en évidence l'efficacité du procédé de texturation par micro-moletage pour ce type de nature de surface et de la maniabilité de différents rapports de formes. Le tableau 2.5 récapitule les paramètres topographiques des surfaces de texturation de profondeur différentes.



**Figure 2.26** – Cartographies, images MEB (x2500) et profils de surfaces texturées à différentes profondeurs par micro-moletage telles que a)  $z = 1.5\mu m$  b)  $z = 3.5\mu m$  et c)  $z = 5\mu m$

Paramètres de rugosité	$z = 1.5\mu m$	$z = 3.5\mu m$	$z = 5\mu m$
$R_a(\mu m)$	0.8	1.34	2
$R_z(\mu m)$	3.3	3.6	5
$R_{ku}$	1.7	1.23	1.3
$S_{dr}(\%)$	1	7.8	12.8

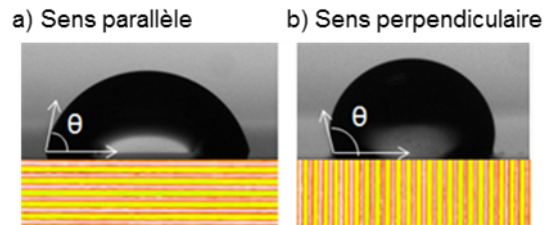
**Table 2.5** – Paramètres de rugosité des surfaces texturées par laser femtoseconde et par micro-moletage

### 2.8.2 Mouillabilité

Des mesures de mouillage ont été faites sur les surfaces texturées par micro-moletage afin d'étudier l'influence des rapports de forme. Cette influence peut indiquer le rapport de forme le plus hydrophile et donc celui ayant une meilleure adhésion. Les prochains chapitres s'appuient sur les paramètres de forme les plus hydrophiles à l'issue de cette sous-section.

Six gouttes sont posées par surface. Les motifs de texturation sont de type rainures et sont donc anisotropes. Cela amène à une direction d'étalement privilégiée des gouttes qui est un phénomène bien étudié dans la littérature et évoqué dans le chapitre "Etat de

*l'art*". Les gouttes vont alors privilégier un étalement dans la direction d'orientation des rainures. Afin de simplifier les mesures, les deux directions sont départagées et le sens parallèle est désigné lorsque le plan de vue de la goutte posée est parallèle à la direction des rainures et le sens perpendiculaire est désigné lorsque le plan de vue de la goutte posée est perpendiculaire à la direction des rainures, voir la figure 2.27.

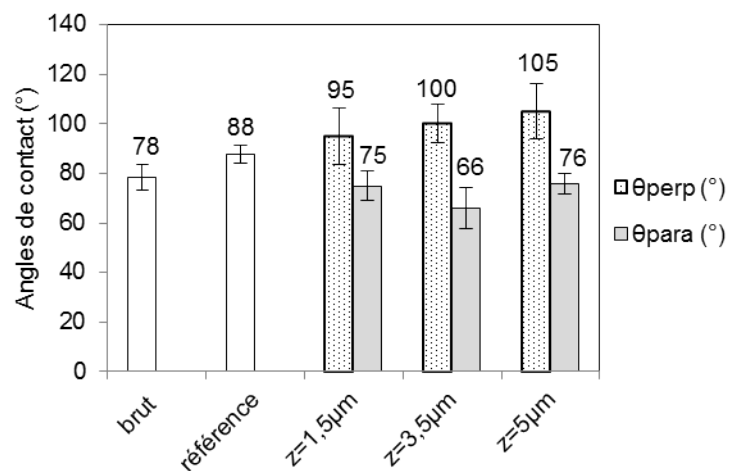


**Figure 2.27** – Représentation des directions d'étalement de goutte selon a) le sens parallèle lorsque le plan de vue de la goutte est parallèle à la direction des rainures et b) le sens perpendiculaire lorsque le plan de vue de la goutte est perpendiculaire à la direction des rainures

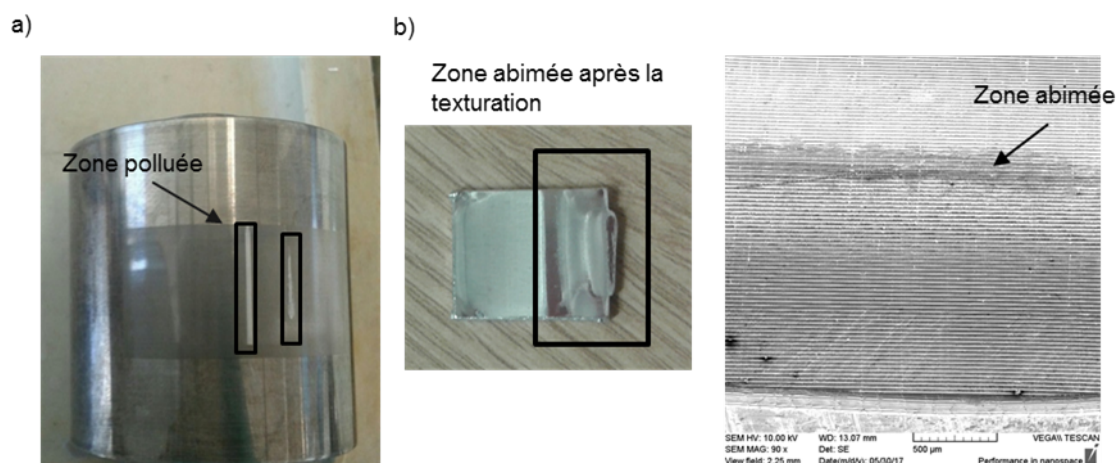
La figure 2.28 présente les angles de contact sur les surfaces en alu 1050 texturées par micro-moletage. Il y a une surface brute, une surface de référence, une surface de  $1.5\mu m$  de profondeur, deux surfaces de  $3.5\mu m$  de profondeur et enfin deux surfaces de  $5\mu m$  de profondeur. Ces répartitions ne sont pas égales car certaines surfaces texturées n'ont pas été exploitables à cause de la pollution en résidus d'aluminium sur la molette lors de la texturation.

La figure 2.29 présente une photographie de la molette polluée et une image MEB d'une zone abimée d'une surface texturée. Ce problème a été résolu par la suite grâce à un procédé de nettoyage dans une solution de soude de 25% pendant 15 min suivi d'un rinçage à l'eau puis à l'éthanol et enfin d'un séchage thermique dès apparition de pollution. Les angles de contact sont donc faits sur les doublons quand c'est possible afin de diminuer au maximum les incertitudes de mesures d'angles de contact. La référence a en moyenne un angle de contact de  $88^\circ$ , soit  $10^\circ$  de plus que la surface brute sans traitement de polissage. En ce qui concerne les trois types de texturations avec trois types de profondeurs différentes, les angles de contact dans le sens perpendiculaire sont à peu près équivalents et d'environ  $100^\circ$ . Une singularité est observée pour le sens parallèle des rainures de  $3.5\mu m$  de profondeur avec  $66^\circ$ . En effet, dans le sens parallèle les angles de contact pour des profondeur de  $1.5\mu m$  ou de  $5\mu m$  sont les mêmes et d'environ  $75^\circ$ .

Afin de valider que les angles de contact obtenus sur la figure 2.28 sont dus uniquement à l'influence de la morphologie de la surface et non à la chimie de la surface des mesures de mouillage ont également été élaborées avec des surfaces revêtues d'or. L'or est un élément neutre, donc les angles de contact obtenus ne peuvent être dus qu'à la morphologie de la surface. Ainsi la figure 2.30 présente les valeurs des angles de contact pour une pièce de ré-



**Figure 2.28** – Angles de contact sur des surfaces en alu 1050, pour une surface brute (sans polissage), de référence (poli-miroir) et de trois surfaces texturées par micro-moletage avec des motifs rainurés de profondeurs  $z = 1.5\mu\text{m}$ ,  $z = 3.5\mu\text{m}$  et  $z = 5\mu\text{m}$

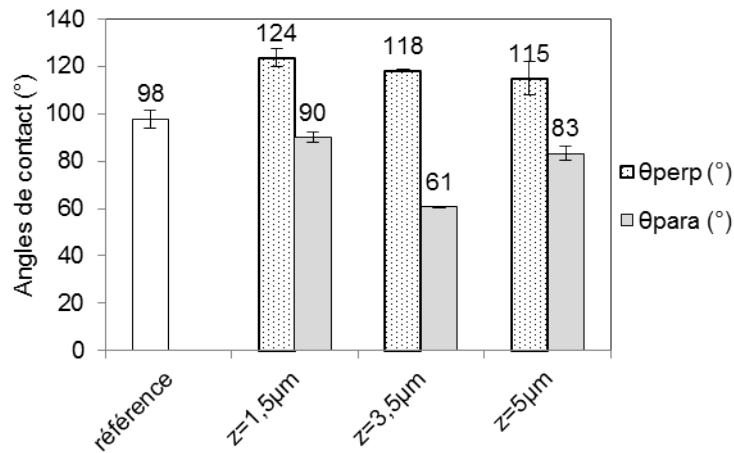


**Figure 2.29** – Pollution de la texture de la molette en aluminium pendant la texturation par micro-moletage a) Photographie de la molette polluée par de l'incrustation en aluminium b) Photographie puis image MEB d'une surface texturée avec une zone abimée visible étant à l'origine ou une conséquence de la pollution en aluminium de la molette

férence avec un dépôt en or et des surfaces texturées de 1.5, 3.5 et 5µm de profondeur avec un dépôt d'or. Sur la référence les angles de contact sont de 98°. Sur la surface texturée de 1.5µm les angles de contact sont en moyenne de 124° dans le sens perpendiculaire et de 90° dans le sens parallèle. Sur la surface de 3.5µm de profondeur les angles de contact sont de 118° dans le sens perpendiculaire et de 61° dans le sens parallèle. Enfin, sur la

surface de  $5\mu\text{m}$  les angles de contact sont de  $115^\circ$  dans le sens perpendiculaire et de  $83^\circ$  dans le sens parallèle.

Tout comme pour les surfaces qui n'ont pas de dépôt d'or, les angles de contact sont assez peu sensibles à la différence de profondeur. En effet, les angles de contact sont assez proches dans le sens perpendiculaire mais la même singularité pour la profondeur de  $3.5\mu\text{m}$  de profondeur est observée.



**Figure 2.30** – Angles de contact sur des surfaces en alu 1050 avec un dépôt d'or, pour une surface de référence (poli-miroir) et de trois surfaces texturées par micro-moletage avec des motifs rainurés de profondeurs  $z = 1.5\mu\text{m}$ ,  $z = 3.5\mu\text{m}$  et  $z = 5\mu\text{m}$

En comparant les mesures d'angles de contact des surfaces texturées sans dépôt et avec dépôt en or, il peut être observé que les surfaces texturées avec dépôt en or ont globalement des angles de contact plus importants.

Sur la référence en or, les angles de contact mesurés sont en moyenne de  $98^\circ$ , alors que sur la référence en aluminium les angles de contacts mesurés sont en moyenne de  $88^\circ$ . Nous pourrions alors nous attendre à ce que l'augmentation des angles de contact dans le sens perpendiculaire conserve cet écart de  $10^\circ$ .

Or, dans le sens perpendiculaire, l'écart est en moyenne de  $20^\circ$  entre la référence en or et les surfaces texturées en or, et l'écart est en moyenne de  $10^\circ$  entre la référence en aluminium et les surfaces texturées en aluminium.

Cela pourrait s'expliquer simplement grâce à la relation de Wenzel. En effet, la relation de Wenzel s'écrit telle que  $\cos \theta = R \cos \theta_y$ . Plus  $\theta_y$  sera grand, plus les angles de contact sur la surface rugueuse seront importants. Donc, les angles de contact sont plus importants sur la surface texturée couverte d'or par rapport à la référence couverte d'or que les angles

de contact sur les surfaces texturées en aluminium car l'angle de contact de la référence est plus élevée sur la référence en or d'après le modèles de Wenzel. Nous soulèverons le fait que, sur les surfaces texturées avec des motifs périodiques, il est difficile d'appliquer le modèle de Wenzel tel quel. Par exemple, les surfaces présentées dans cette étude ont une direction de texturation due aux rainures. Les gouttes ont alors un sens d'étalement, et les angles de contacts ne sont pas uniques. Ce cas n'est pas explicité par le modèle de Wenzel.

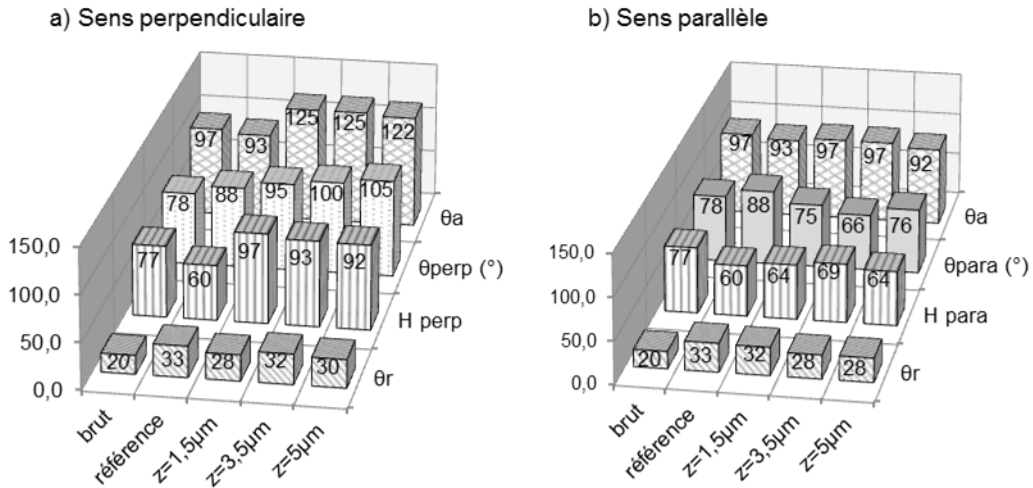
Un simple calcul géométrique permet de calculer les facteurs de rugosité  $r$  selon les profondeurs des motifs de texturation (voir tableau 2.6). Rappelons que le facteur  $r$  selon Wenzel représente le rapport de l'aire réelle de surface sur l'aire projetée de la surface.

$z(\mu m)$	r
$z = 1.5\mu m$	1.06
$z = 3.5\mu m$	1.07
$z = 5\mu m$	1.11

**Table 2.6** – Facteur de rugosité  $r$  en fonction des profondeurs des motifs de texturation  $z$

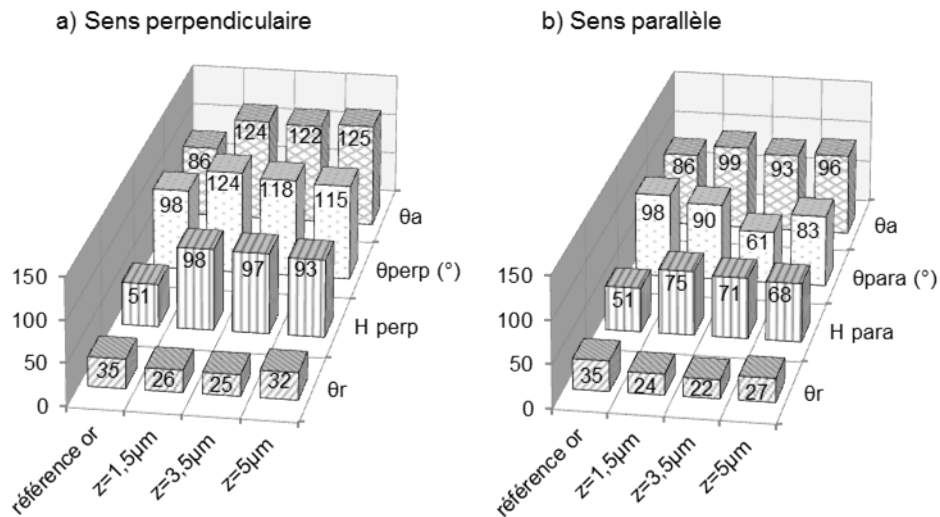
Le facteur de rugosité est plutôt faible et varie peu entre les différentes profondeurs des motifs de texturation. Cela explique donc que les angles de contacts soient proches en fonction des profondeurs des motifs.

Les surfaces n'étant pas parfaites les angles de contact ne sont pas uniques et ne suffisent pas à apporter une conclusion pertinente sur le caractère des surfaces. Afin de compléter ces valeurs, des mesures d'hystérèses d'angles de contact sont faites. La figure 2.31 présente les mesures d'angles de contact présentées précédemment mais aussi les mesures d'angle d'avancée, de reculée et donc d'hystérèses ( $H = \theta_a - \theta_r$ ). Les mesures d'angle d'avancée et de reculée sont moyennées sur 5 gouttes par surface et les hystérèses présentés sont la différence entre les angles d'avancées et de reculées moyennés. D'après la figure 2.31 les hystérèses sont similaires entre les texturations de profondeurs différentes. Cette constatation est en accord avec les valeurs des angles de contact qui sont aussi similaires en fonction des profondeurs de texturations. Néanmoins la singularité dans le sens parallèle pour une profondeur de  $z = 3.5\mu m$  n'est plus observée.



**Figure 2.31** – Représentation graphique des angles de contact sur une surface brute, une référence (poli-miroir), et des surfaces texturées par micro-moletage avec des motifs rainurés de profondeur  $z = 1.5\mu m$ ,  $z = 3.5\mu m$  et  $z = 5\mu m$  pour a) le sens perpendiculaire de texturation et b) le sens parallèle de texturation

De la même façon que pour les angles de contact, des hystérèses d'angle de contact ont été mesurés sur les surfaces revêtues d'un dépôt en or (voir figure 2.32). Ces hystérèses sont similaires pour chaque profondeur de texture et sont donc en accord avec les constatations faites sur les surfaces non revêtues.



**Figure 2.32** – Représentation graphique des hystérèses des angles de contact sur une surface référence (poli-miroir) couverte d'un dépôt en or et des surfaces texturées par micro-moletage avec des motifs rainurés de profondeur  $z = 1.5\mu m$ ,  $z = 3.5\mu m$  et  $z = 5\mu m$  couverte d'un dépôt en or pour a) le sens perpendiculaire de texturation et b) le sens parallèle de texturation



La texturation avec une profondeur de  $z = 3.5\mu m$  est choisie dans la suite de l'étude de ce manuscrit. En effet elle possède une singularité intéressante dans le sens parallèle de la texturation avec une profondeur de  $z = 3.5\mu m$  qui donne un caractère plus hydrophile à la surface. De plus, expérimentalement, les topographies des surfaces texturées par micro-moletage sont très répétables pour cette valeur de profondeur. Ainsi les prochaines études se feront avec ce paramètre de profondeur de texture.

---

Effets de la micro-texturation par voie mécanique de micro-moletage et par laser femtoseconde sur la mouillabilité de l'aluminium en fonction du temps

---

## Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Échantillons étudiés</b>	<b>100</b>
<b>3.2</b>	<b>Comparaison des morphologies de surface</b>	<b>101</b>
<b>3.3</b>	<b>Mouillabilité dans le temps</b>	<b>102</b>
3.3.1	Mouillabilité des surfaces texturées par laser femtoseconde dans la littérature	103
3.3.2	Évolution des angles de contact obtenus	104
3.3.3	Hystérèses d'angles de contact	107
<b>3.4</b>	<b>Analyse chimique des surfaces par xps</b>	<b>109</b>
3.4.1	Spectres généraux	110
3.4.2	Déconvolution des spectres	110
3.4.3	Evolution du rapport C-O/C-C	112
3.4.4	Abrasion	113
<b>3.5</b>	<b>Après stockage sous vide</b>	<b>119</b>
<b>3.6</b>	<b>Conclusion du chapitre</b>	<b>122</b>

---

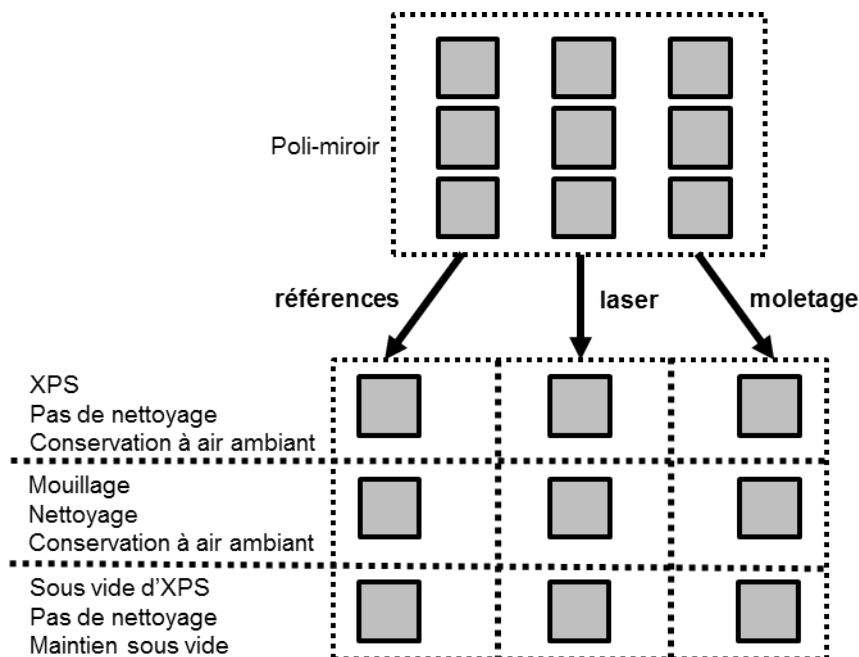
Dans ce chapitre, une étude de la physico-chimie des surfaces texturées par micro-moletage est étudiée en fonction du temps. Comme évoqué dans le chapitre 1, étudier la physico-chimie des surfaces texturées permet d'appréhender les phénomènes d'adhésion qui pourraient avoir des conséquences sur l'adhérence des assemblages collés. Afin de contextualiser la texturation par micro-moletage avec d'autres texturations plus répandues, une comparaison entre deux texturations micrométriques de surface est faite : la texturation mécanique par micro-moletage et la texturation par laser femtoseconde. La texturation par laser femtoseconde est répandue de nos jours notamment pour texturer des surfaces à l'échelle micrométrique. En effet cette méthode de texturation permet d'atteindre un éventail important de types et de rapports de forme de motifs de texturation. Néanmoins, il a été démontré dans de nombreuses études que la texturation laser d'une surface activait énergiquement l'extrême surface, rendant la chimie de surface fraîchement texturée instable. La chimie de surface étant instable une instabilité des mesures de mouillage au cours du temps est observée. Une alternative est alors étudiée ici, la texturation mécanique par micro-moletage.

Pour comparer ces deux méthodes et pour valoriser le micro-moletage en tant que remplaçant potentiel à un procédé de texturation de type laser femtoseconde une comparaison des mesures morphologiques et physico-chimique entre les surfaces texturées par micro-moletage et par laser femtoseconde est effectuée. Les mesures d'ordre morphologique des surfaces sont faites par microscopie confocale et les mesures physico-chimiques sont faites par des mesures XPS et des mesures de mouillage au cours du temps.

La majorité des résultats présentés ici fait l'objet d'une publication dans le journal *Applied Surface Science* dont la référence complète est : S.Divin-Mariotti *et al.*, *Applied Surface Science* 479 (2019) 344–350.

### 3.1 Échantillons étudiés

Pour cette étude, les échantillons utilisés sont en aluminium 1050 de  $14 \times 14 \text{ mm}$  de côté et de  $1.5 \text{ mm}$  d'épaisseur. Ils sont décrits dans le chapitre 2. Afin de comparer l'évolution de la chimie de l'extrême surface des pièces avec l'évolution des mesures de mouillage au cours du temps, des mesures XPS et de mouillage sont faites de façon simultanée. Pour organiser cela, des séries d'échantillons ont été créées telles que définies sur la figure 3.1.



**Figure 3.1** – Schématisation de la répartition des échantillons pour l'étude de ce chapitre

Ainsi neuf échantillons ont été répartis en trois séries. Chaque série d'échantillons est composée d'une référence (échantillon poli-miroir), d'un échantillon texturé par laser et d'un échantillon texturé par micro-moletage. Une des séries est destinée aux mesures XPS, ces échantillons ne subissent pas de traitement de nettoyage et sont conservés à air ambiant dans une enceinte à hygrométrie et température mesurable, soit à  $23^{\circ}C$  et entre 30 et 50% d'humidité relative. Une seconde série est dédiée aux mesures de mouillage, ces échantillons subissent un traitement de nettoyage de  $10min$  en bain d'acétone tel que décrit dans le chapitre 2 avant chaque mesure et sont conservés à air ambiant également, c'est-à-dire à  $23^{\circ}C$  et entre 30 et 50% d'humidité relative. Enfin, une dernière série d'échantillons est destinée à rester sous vide de l'installation XPS pour disposer d'une série d'échantillons n'ayant subi aucune pollution extérieure, et étudier l'influence de l'environnement de stockage des échantillons sur l'évolution de la chimie de l'extrême surface et sur les mesures de mouillage [142].

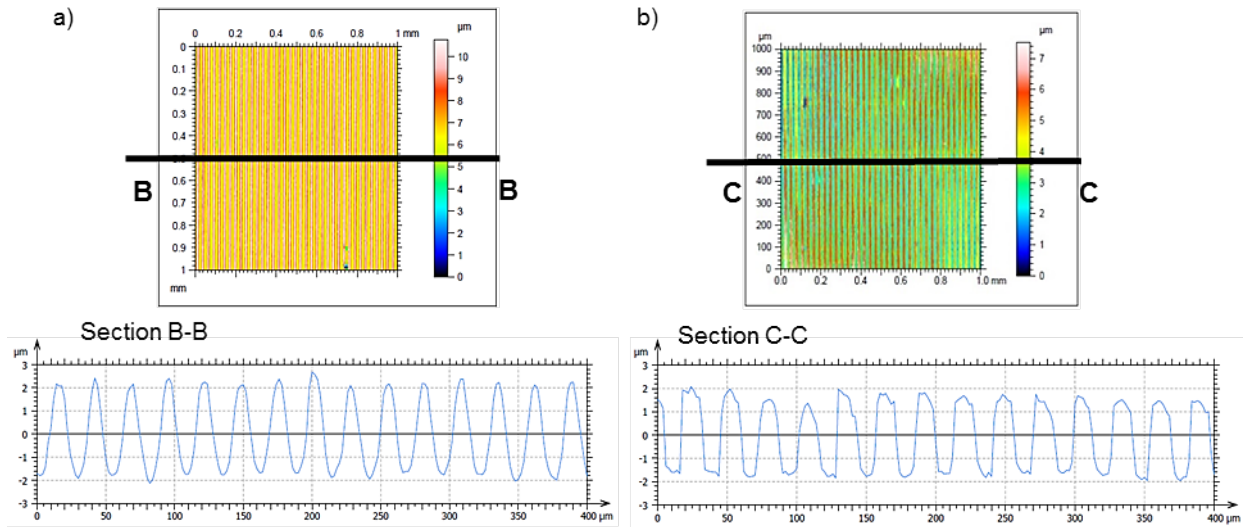
## 3.2 Comparaison des morphologies de surface

Dans le chapitre 2, il a été énoncé le choix d'un type de texturation utilisé pour l'étude du présent chapitre. Ainsi les texturations choisies sont des texturations de type créneaux carrés débouchants de  $27\mu m$  de période crête à crête et de  $3.5\mu m$  de profondeur. Ces motifs sont faits par laser femtoseconde et par micro-moletage.

Afin de comparer les morphologies des surfaces texturées par laser femtoseconde et par micro-moletage, des cartographies et des profils sont faits par microscopie confocale (voir figure 3.2). Les paramètres d'état de surface étudiés sont  $R_a$ ,  $R_z$ ,  $R_{ku}$  et  $S_{dr}$ . Les paramètres  $R_a$ ,  $R_z$  et  $R_{ku}$  sont choisis pour leur récurrence dans la littérature,  $S_{dr}$  permet de quantifier le taux d'accroissement de la surface (voir le chapitre 2). Ils sont analysés pour chaque type de texturation (voir tableau 3.1).

Ces paramètres révèlent que les topographies des surfaces texturées par micro-moletage ou par laser femtoseconde sont très proches. Le micro-moletage peut donc être proposé comme bonne alternative à la texturation laser femtoseconde pour ces paramètres topographiques.

Cependant, il est à noter que le profil de la surface texturée par laser femtoseconde est plus sinusoïdal que le profil de la texturation par micro-moletage, dû au profil gaussien du faisceau du laser. Ainsi, le haut et le bas des créneaux du profil de la surface texturée par micro-moletage semblent plus "aplatis" que le profil de la surface texturée par laser femtoseconde. De même, les pentes du profil semblent plus abruptes. Les recherches sur ce point n'ont pas été menées, et les effets de cet aspect sur les mesures faites n'ont pas été poussées. Mais il s'agit de paramètres qu'il serait intéressant d'étudier.



**Figure 3.2** – Figure représentant une cartographie avec vue de dessus et un profil extrait pour une surface a) texturée par laser femtoseconde et b) une surface texturée par micro-moletage

### 3.3 Mouillabilité dans le temps

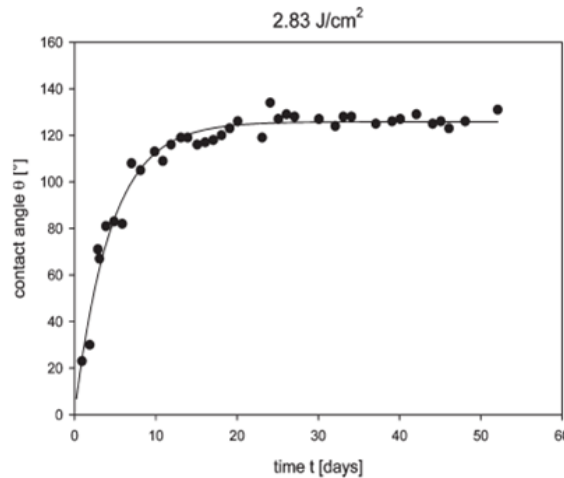
Les résultats des mesures de mouillage sur les échantillons des différentes séries sont présentés dans cette partie.

Paramètres de rugosité	Surface texturée par laser	Surface texturée par micro-moletage
$R_a(\mu m)$	1.4	1.3
$R_z$	4.3	3.5
$R_{ku}$	0.2	-0.1
$S_{dr}(\%)$	6.9	7.8

**Table 3.1** – Paramètres de rugosité des surfaces texturées par laser femtoseconde et par micro-moletage

### 3.3.1 Mouillabilité des surfaces texturées par laser femtoseconde dans la littérature

Dans la littérature, des études menées par Kietzig *et al.* ou encore Bizi-Bandoki *et al.* sur des surfaces texturées au laser femtoseconde ont montré que les mesures de mouillage évoluaient au cours du temps avec un passage de la surface d'un caractère hydrophile à hydrophobe [141–144]. La figure 3.3 représente l'évolution des angles de contact sur une surface en AISI 630 texturée par laser femtoseconde de fluence de  $2.83 J/cm^2$ . Une augmentation des angles de contact de  $20^\circ$  juste après texturation à  $120^\circ$  au bout de 10 jours environ y est observée.

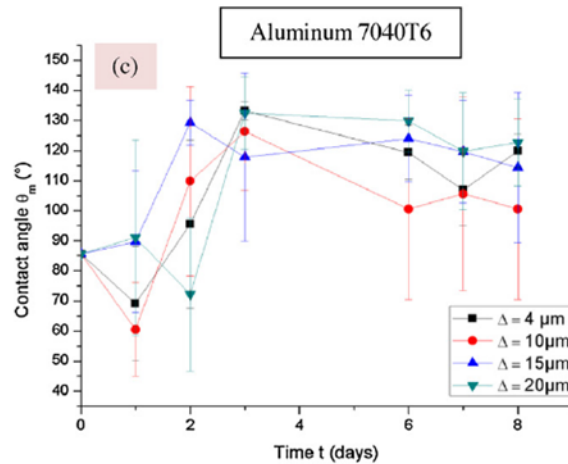


**Figure 3.3** – Evolution des angles de contact en fonction du temps de l'AISI 630 texturée par laser avec une fluence de  $2.83 J/cm^2$  [142]

Dans l'étude concernée, l'explication apportée est que la surface fraîchement texturée par laser femtoseconde est hautement réactive [145, 146]. Cette réactivité active la réaction de décomposition du  $CO_2$  sur la surface amenant à un premier dépôt de carbone sur la surface. Immédiatement après la texturation, la surface n'est pas encore entièrement recouverte de carbone et des liaisons avec de l'oxygène qui est un élément polaire comme l'eau sont possibles. La surface est donc hydrophile. Mais au cours du temps des éléments de carbone qui sont non-polaires continuent de se déposer ce qui augmente l'hydrophobie

de la surface au cours du temps.

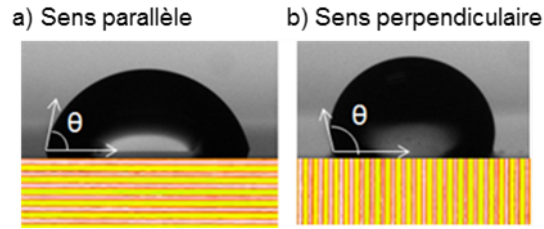
De même, d'après l'étude de Bizi-Bandoki *et al.*, la figure 3.4 représente les angles de contact sur de l'aluminium 7040T6 texturé par laser femtoseconde en fonction du temps pour plusieurs paramètres topographiques de surface. L'observation à faire est la même, une transition d'un caractère hydrophile de la surface à hydrophobe est notable. Il s'agit ici d'une transition plus rapide qui se fait en 2 jours. Par exemple les angles de contact de la texturation d'une période  $\Delta = 4\mu m$  augmente de  $70^\circ$  à  $135^\circ$ .



**Figure 3.4** – Evolution des angles de contact en fonction du temps de l'aluminium 70040T6 texturé par laser d'une densité de puissance de  $2.65 \times 10^{13} W/cm^2$  [143]

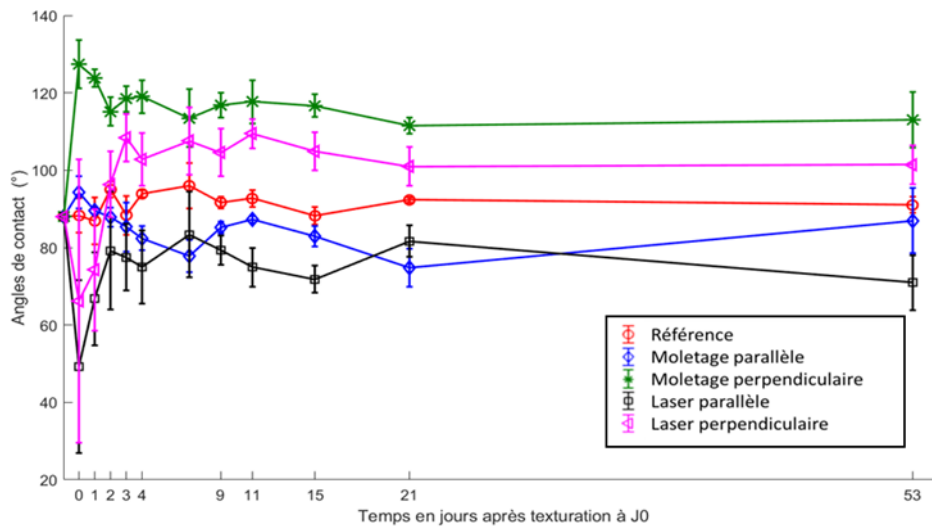
### 3.3.2 Évolution des angles de contact obtenus

La figure 3.6 représente les angles de contact d'une pièce de référence (poli-miroir), d'une surface texturée par laser femtoseconde et d'une surface texturée par micro-moletage en fonction du temps. Les surfaces texturées étant anisotropes, deux directions d'observation des angles de contacts sont proposés : parallèlement et perpendiculairement, tel que proposé dans le chapitre 2 (voir figure 3.5). J0 représente le jour de texturation des éprouvettes. Comme attendu, les angles de contacts de la pièce de référence sont quasiment constant en fonction du temps et présentent une valeur de  $88^\circ \pm 4^\circ$ .



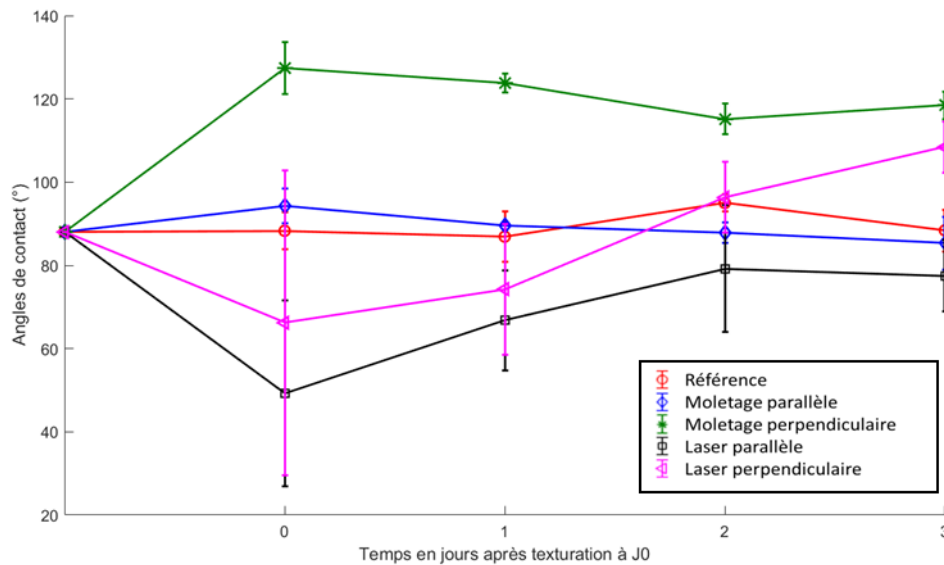
**Figure 3.5** – Représentation des directions d'étalement de goutte selon a) le sens parallèle lorsque le plan de vue de la goutte est parallèle à la direction des rainures et b) le sens perpendiculaire lorsque le plan de vue de la goutte est perpendiculaire à la direction des rainures

En ce qui concerne la surface texturée par micro-moletage, deux observations majeures peuvent être faites. Tout d'abord, dans le sens parallèle les angles de contact sont proches de ceux de la référence avec une valeur de  $94^\circ \pm 4^\circ$ . Dans le sens perpendiculaire l'angle de contact vaut  $127^\circ \pm 6^\circ$ . Cela se traduit par une forte anisotropie de l'étalement de la goutte avec une différence de  $31^\circ$  entre le sens parallèle et le sens perpendiculaire. Enfin, les angles de contact de la surface texturée par micro-moletage présentent une bonne stabilité au cours du temps.



**Figure 3.6** – Evolution des angles de contact en fonction du temps





**Figure 3.7** – Evolution des angles de contact en fonction du temps sur les trois premiers jours suivant la texturation des surfaces

Les surfaces texturées par laser femtoseconde ont un comportement différent. Ainsi les angles de contact évoluent. Ce comportement n'est pas retrouvé sur la surface texturée par micro-moletage. Ainsi sur la surface texturée par laser femtoseconde on remarque une forte évolution des angles de contact dans les premiers jours après texturation (figure 3.7). Les angles de contact sont faibles immédiatement après texturation puis augmentent au cours des trois premiers jours qui suivent la texturation. La surface passe d'un caractère hydrophile à un caractère hydrophobe. A J0, dans la direction parallèle l'angle de contact est de  $50^\circ \pm 22^\circ$ . Dans la direction perpendiculaire l'angle de contact est de  $70^\circ \pm 37^\circ$ . Il est à noter que les incertitudes sont importantes pour les angles de contact des jours proches de la texturation. Cela peut s'expliquer par la forte réactivité de la surface juste après texturation. Les angles de contact augmentent jusqu'à J3, en passant d'une valeur d'angle de contact de  $50^\circ \pm 22^\circ$  à une valeur de  $75^\circ \pm 37^\circ$  dans la direction parallèle. Dans la direction perpendiculaire les angles de contact passent d'une valeur de  $70^\circ \pm 37^\circ$  à une valeur de  $103^\circ \pm 7^\circ$ . A partir de trois jours après la texturation (J3), les angles de contact se stabilisent dans les deux directions jusqu'à 53 jours après texturation. Les angles de contact sont alors d'environ  $80^\circ$  dans le sens parallèle, et d'environ  $110^\circ$  dans le sens perpendiculaire.

Comme décrit dans les publications de Kietzig *et al.* et Bizi-bandoki *et al.* cette évolution des angles de contact ne peut pas être due à la topographie [142, 143]. Dans le cas présent la topographie n'évolue pas et les angles de contact sont constants sur la surface texturée par micro-moletage. Ce phénomène ne peut donc qu'être dû qu'à la chimie de la surface. La stabilisation des angles de contact après les trois jours qui suivent la texturation vont de pair avec de faibles écarts-types. Ce qui peut être un indice de la diminution

de la réactivité de la surface trois jours après la texturation.

### 3.3.3 Hystérèses d'angles de contact

En plus des angles de contact, il est important de mesurer les hystérèses d'angles de contact [1, 147, 148]. Ainsi des mesures d'hystérèses ont été faites en fonction du temps sur une référence (poli-miroir), une surface texturée par micro-moletage et une surface texturée par laser. J0 représente le jour de la texturation de surface par micro-moletage et par laser. La figure 3.8 montre les hystérèses faits un jour après texturation et 21 jours après texturation. Les mesures d'hystérèses ont été faites en mesurant l'angle d'avancée et de reculée d'une goutte par méthode de variation de volume de la goutte posée (voir chapitre 2).

Sur cette figure, les angles de reculée de toutes les pièces ont quasiment la même valeur pour chaque surface. Un jour après texturation l'angle de reculée prend une valeur comprise entre 21 et 26°. 21 jours après la texturation les angles de reculée ont des valeurs comprises entre 33 et 44°. Les écarts entre les valeurs citées sont des incertitudes de mesures. Ainsi, les angles de reculée sont indépendants du type de texturation et tendent à augmenter au cours du temps.

En ce qui concerne les angles d'avancée, la référence a une valeur de 90° environ. L'angle d'avancée est donc stable et indépendant du temps sur la référence.

Sur les pièces texturées, les directions perpendiculaires des rainures sont favorables à de plus importantes valeurs d'angles d'avancée. Comme observé pour les mesures de mouillages, cela est dû au piégeage des gouttes dans les rainures.

Ainsi pour la surface texturée par micro-moletage l'angle d'avancée est de 126° un jour après texturation puis de 104° 21 jours après texturation.

Pour la surface texturée par laser femtoseconde l'angle d'avancée est de 115° un jour après texturation puis de 102° après texturation. Les angles d'avancée tendent donc à diminuer au cours du temps dans la direction perpendiculaire.

Dans la direction parallèle les angles d'avancée de la surface texturée par micro-moletage ou par laser femtoseconde ont des valeurs proches de celles de la référence. Ainsi un jour après texturation ceux-ci sont respectivement pour la surface texturée par micro-moletage et pour la surface texturée par laser de 86° et de 85° puis à 21 jours après texturation de 79° et de 89°. Ainsi dans le sens parallèle des rainures sur les pièces texturées par micro-moletage ou par laser femtoseconde la surface a le même comportement que la référence pour les angles d'avancée.

Les angles de reculée ont donc tendance à augmenter de façon homogène au cours du temps. Les angles d'avancée ont, quant à eux, tendance à diminuer. Les hystérèses tendent donc à diminuer en fonction du temps.

Sur la référence, l'hystérèse est de 65° ± 3° un jour après texturations sur les autres pièces. 21 jours après texturation, des autres pièces, l'hystérèse diminue et prend une valeur

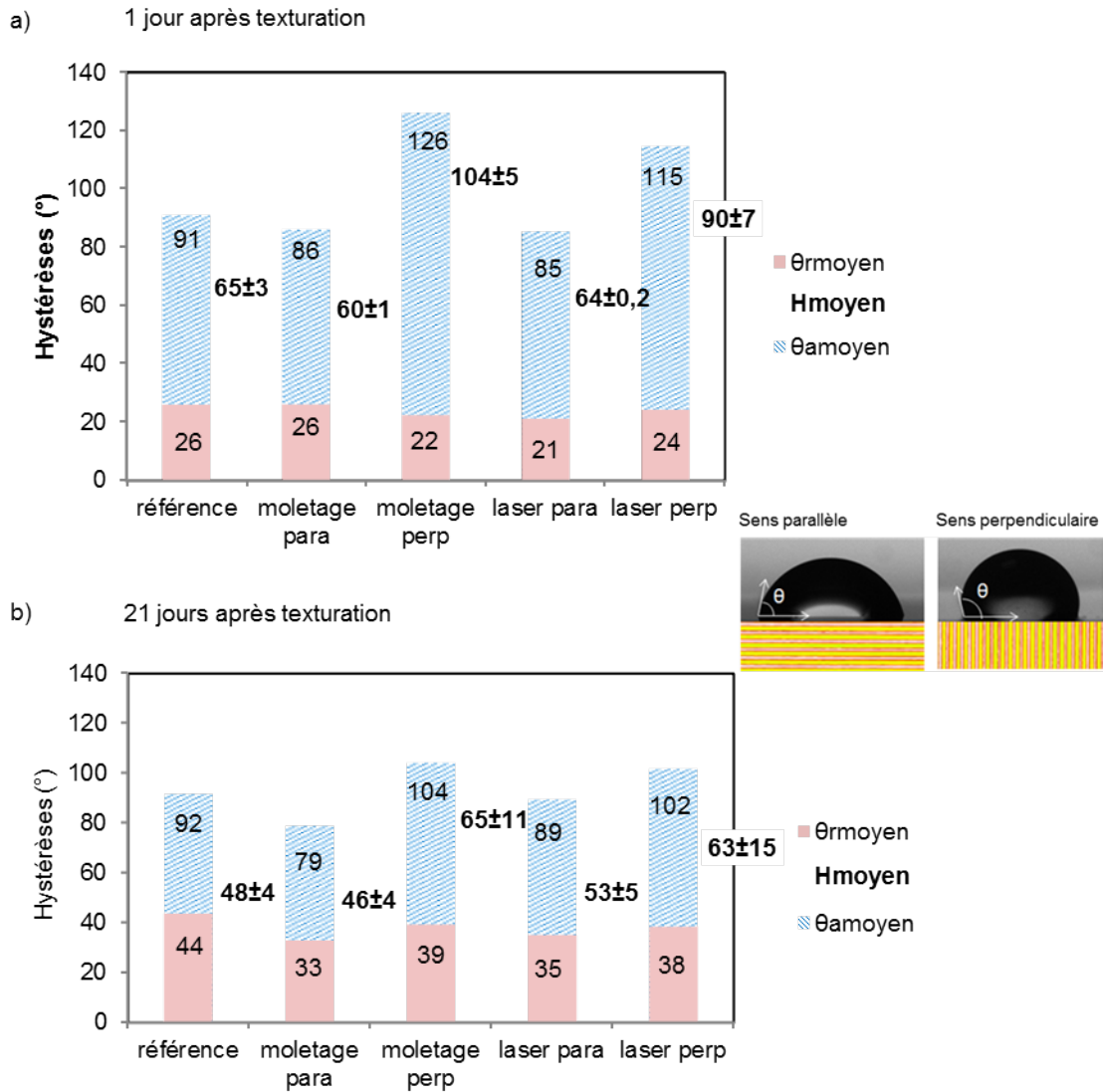
$48^\circ \pm 4^\circ$ .

Sur la surface texturée par micro-moletage, un jour après texturation, les hystérèses sont de  $60^\circ \pm 1^\circ$  dans le sens parallèle et de  $104^\circ \pm 5^\circ$  dans le sens perpendiculaire. 21 jours après texturation, les hystérèses des angles de contact prennent une valeur  $46^\circ \pm 4^\circ$  dans le sens parallèle et de  $65^\circ \pm 11^\circ$  dans le sens perpendiculaire.

Sur la surface texturée par laser femtoseconde, les hystérèses ont une valeur de  $64^\circ \pm 0.2^\circ$  dans le sens parallèle et de  $90^\circ \pm 7^\circ$  dans le sens perpendiculaire. 21 jours après texturation, les hystérèses d'angles de contact ont une valeur de  $53^\circ \pm 5^\circ$  dans le sens parallèle et de  $63^\circ \pm 15^\circ$  dans le sens perpendiculaire.

D'après la figure 3.8, les hystérèses tendent à diminuer quelque soit le procédé de texturation de surface.

Néanmoins, il ne faut pas oublier que les mesures expérimentales d'hystérèses sont délicates. En effet lorsque les gouttes sont bien ancrées sur la surface, les mesures d'angles de reculée sont plus difficiles. Il est donc nécessaire d'interpréter les valeurs d'hystérèses avec mesure.



**Figure 3.8** – Hystérèses des angles de contact a) Pour une référence, une pièce texturée par micro-moletage dans les sens parallèle et perpendiculaire et une pièce texturée par laser dans les sens parallèle et perpendiculaire 1 jour après la texturation de surface b) Pour les mêmes pièces 21 jours après la texturation de surface

### 3.4 Analyse chimique des surfaces par xps

Dans cette partie sont présentés les résultats des analyses XPS. Ces analyses ont été faites pour évaluer la chimie de la surface. Evaluer la chimie de la surface peut permettre de comprendre le comportement des surfaces mouillées en faisant un lien entre la chimie de surface et les angles de contact obtenus.

	Référence	Laser	micro-moletage
$C_{1s}$	51.2	32.7	73.9
$O_{1s}$	32	45.5	17
$Al_{2p}$	18	22	9.1
$C_{1s}/O_{1s}$	1.6	0.7	4.3

**Table 3.2** – Pourcentage atomiques relevé 53 jours après texturation de Al, O et C pour une référence, une surface texturée par laser femtoseconde et une par micro-moletage

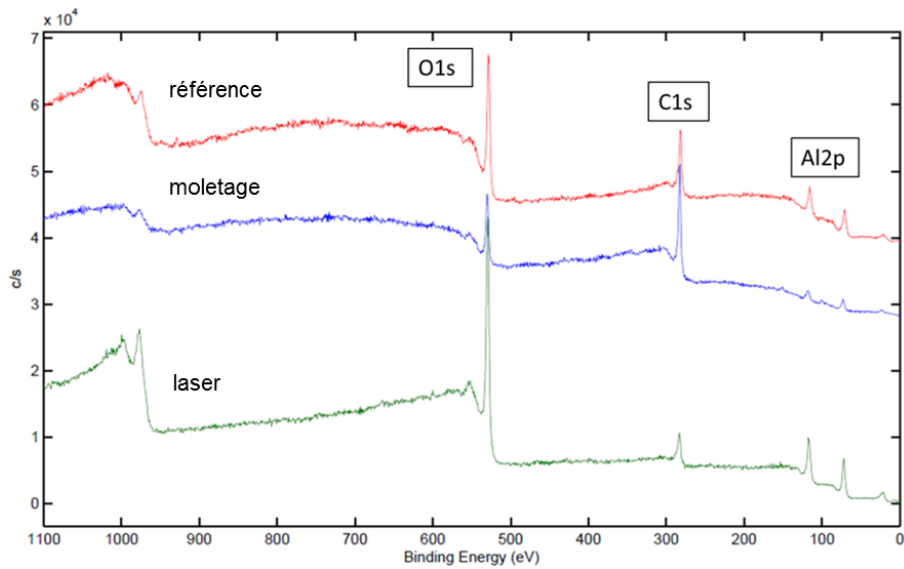
### 3.4.1 Spectres généraux

La figure 3.9 présente les survols d'une référence (en rouge), d'une surface texturée par micro-moletage (en bleu) et d'une surface texturée par laser femtoseconde (en vert). Ces mesures ont été faites immédiatement après la texturation des pièces. Ces survols permettent de mettre en avant les principaux éléments composant les extrêmes surfaces des pièces. D'après la figure 3.9 ces éléments sont les mêmes pour les trois surfaces et sont l' $Al_{2p}$ , l' $O_{1s}$  et le  $C_{1s}$ . Au cours du temps, les survols des trois surfaces ont les mêmes éléments principaux. Les pourcentages relatifs de chacun de ces éléments sont donnés dans le tableau 3.2. D'après les études de la littérature (voir partie 3.3.1), les éléments oxygène et carbone sont à l'origine du caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface. Ainsi, l'étude de manuscrit s'est particulièrement intéressée à ces éléments. Étant donnée la relativité des pourcentages des éléments chimiques, un rapport entre les élément C et O, noté C/O, est fait pour pouvoir comparer la quantité de ces éléments entre les pièces (voir figure 3.2).

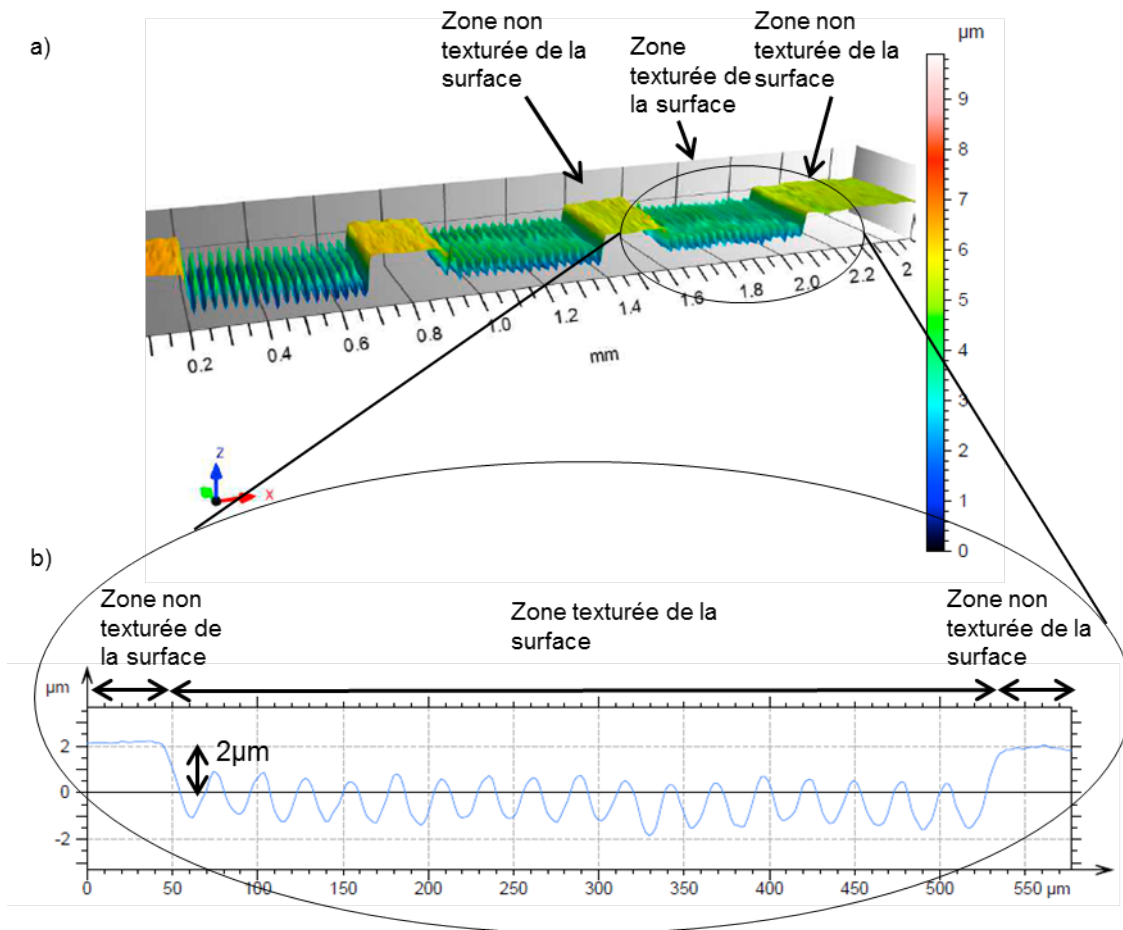
Sur la surface texturée par micro-moletage ce rapport C/O est le plus élevé avec une valeur de 4.3 contre 1.6 sur la référence. Cela révèle l'importance de carbone sur cette surface et peut être expliqué par l'environnement de texturation emprunt aux lubrifiants d'usage. Néanmoins cela ne change pas le comportement de la surface puisque les angles de contact sont quasiment invariants au cours du temps. Au contraire, la surface texturée par laser présente le rapport le plus faible de 0.7. Cela peut être expliqué par l'ablation de la surface lors de la texturation amenant à la décontamination de l'extrême surface et à une forte réactivité de celle-ci. On estime cette ablation de l'ordre de  $2\mu m$  entre la ligne moyenne du profil de la zone de la surface texturée et la zone de la surface non texturée. La figure 3.10 présente une cartographie d'une surface avec des zones texturées par laser et des profils associés.

### 3.4.2 Déconvolution des spectres

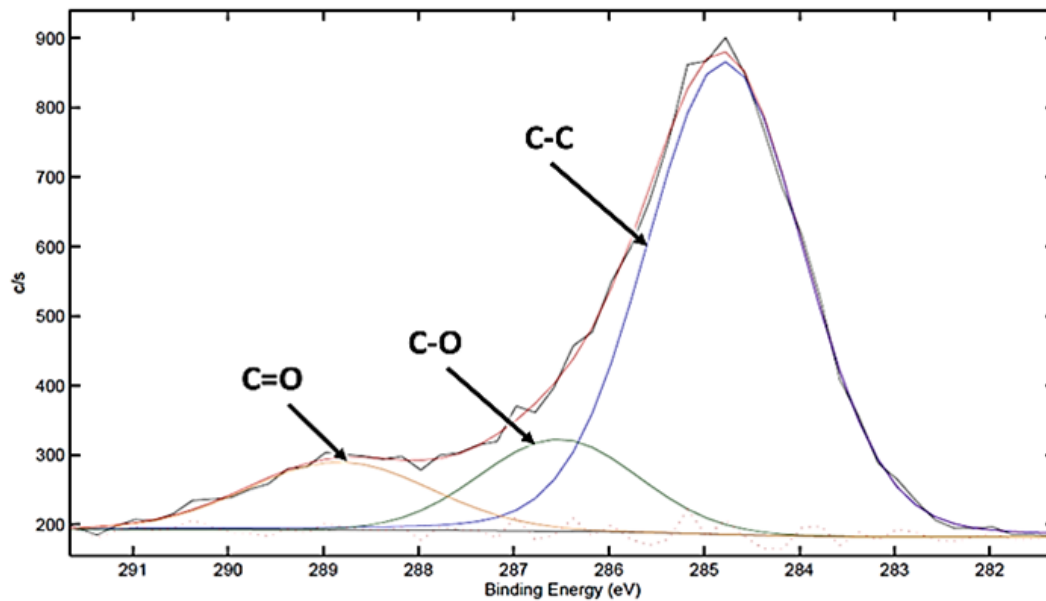
Faire des spectres XPS à haute résolution permet de pouvoir estimer le pourcentage de liaisons impliqué par un élément chimique. Ainsi un spectre en haute résolution concentré sur un pic de carbone permet de donner la nature des liaisons de carbone ainsi que la proportion de celles-ci. La figure 3.11 montre un exemple de déconvolution d'un pic de



**Figure 3.9** – survols XPS d’une référence, d’une surface texturée par micro-moletage et d’une surface texturée par laser immédiatement après texturation



**Figure 3.10** – a) cartographie d’une surface d’aluminium 1050 avec des zones texturées de motifs rainurés et d’autres non b) profil associé



**Figure 3.11** – Exemple de déconvolution d'un pic de carbone  $C_{1s}$  en haute résolution

Eléments		Positions (eV)	Pourcentages atomiques		
			Référence	Laser	micro-moletage
$C_{1s}$	$C - C ; C - CH$	284.8	41.1	24.9	64.8
	$C - O ; C - O - C$	286.6	6.7	4.6	7.4
	$C = O ; O - C = O$	288.9	3.4	3.3	1.7
$O_{1s}$	Oxides	531.9	32	45.3	17
$Al_{2p}$	Al métal	72.2	2	2.5	0.7
	$AlO(OH), Al_2O_3, Al(OH)_3$	74.6	16	19.5	8.4

**Table 3.3** – Pourcentage des liaisons atomiques relevé 53 jours après texturation de Al, O et C pour une référence, une surface texturée par laser femtoseconde et une par micro-moletage

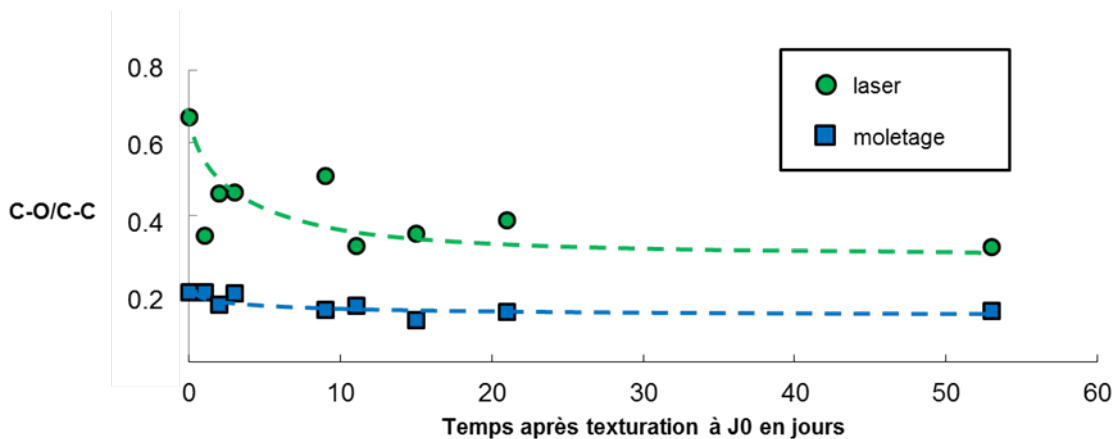
carbone. Cette étude a été faite pour les pics  $Al_{2p}$ ,  $O_{1s}$  et  $C_{1s}$ . Les pourcentages des liaisons atomiques associées sont récapitulées dans le tableau 3.3. Ces pourcentages sont relevés 53 jours après texturation car les pics de carbone ont été relevés en meilleure qualité.

### 3.4.3 Evolution du rapport C-O/C-C

Comme vu dans la section "Mouillabilité dans le temps", les études se basent sur l'évolution des liaisons de carbone pour expliquer l'évolution de la mouillabilité des surfaces texturées par laser. C'est pourquoi, les liaisons carbonées polaires (C-O, C-O-C, C=O et O-C=O), ont été comparées avec les liaisons carbonées non polaires (C-C et C-CH), grâce à un ratio appelé C-O/C-C. Ce ratio sert alors à estimer le taux de liaisons polaires sur le taux de liaisons apolaires. Plus ce ratio est important, plus les liaisons polaires sont importantes et donc la surface tendra à être plus hydrophile. Au contraire plus il est faible,

plus la surface tend à être hydrophobe.

La figure 3.12 montre l'évolution de ce rapport en fonction du temps après la texturation. Des courbes de tendance sont ajoutées pour mettre en évidence visuellement la diminution du rapport C-O/C-C de la surface texturée par laser contrairement au rapport de la surface texturée par micro-moletage qui reste quasiment constant. Cette constance est cohérente avec la stabilité des angles de contact de la surface texturée par micro-moletage. Ainsi le rapport est de 0.2 à J0 et de 0.1 à J53. Cet écart de 0.1 est négligeable par rapport à l'évolution du rapport pour la surface texturée par laser pour laquelle le ratio passe de 0.7 à J0 à 0.3 à J53. Cette diminution de 0.4 va de paire avec la diminution des angles de contact en fonction du temps de la surface texturée par laser femtoseconde. L'évolution des angles de contact peut donc être liée à l'évolution de la chimie de surface et plus particulièrement à l'évolution du rapport C-O/C-C.



**Figure 3.12** – Evolution du rapport C-O/C-C pour une surface texturée par laser et une surface texturée par micro-moletage en fonction du temps post-texturation

#### 3.4.4 Abrasion

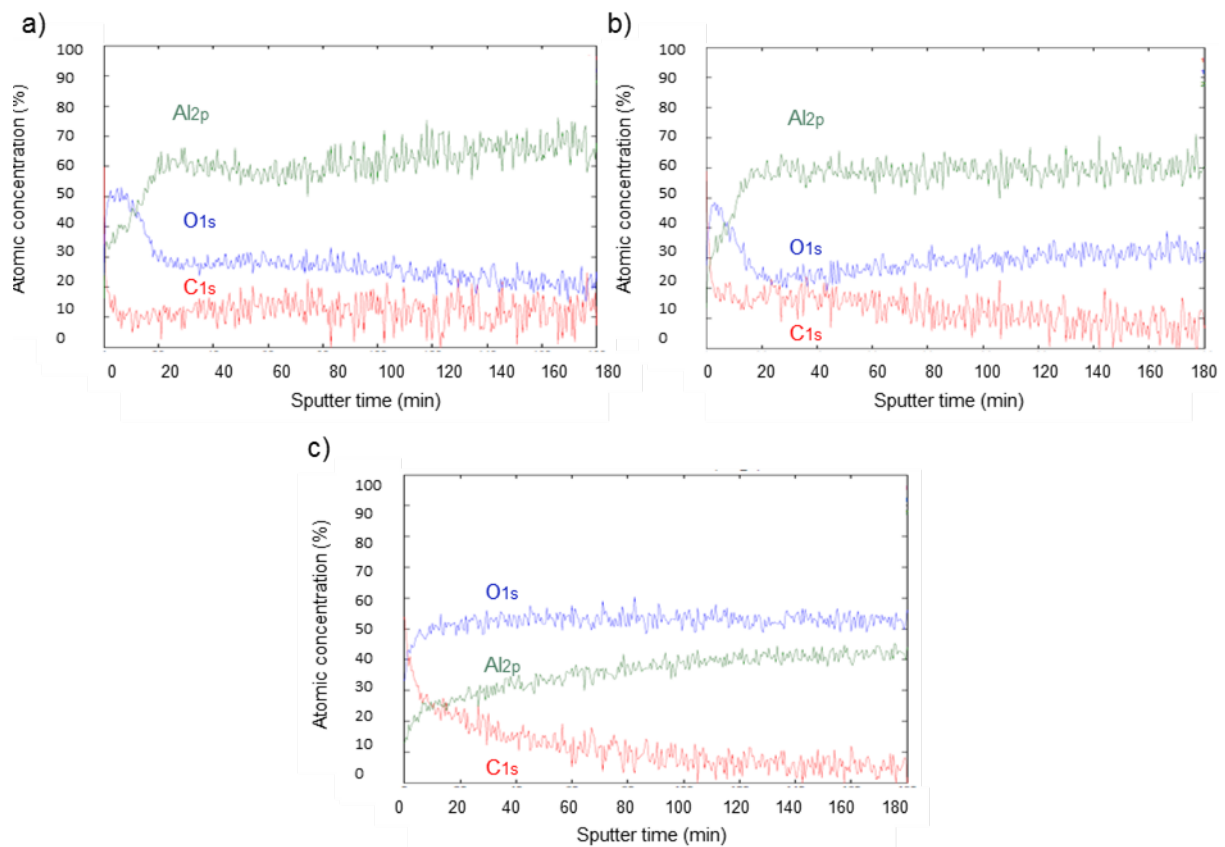
Afin de vérifier que les couches superficielles de carbone sont bien à l'origine de l'hydrophobie observée sur les pièces texturées notamment par laser femtoseconde, des abrasions ont été réalisées. Des abrasions sont effectuées sur des surfaces de  $2\text{mm}^2$  pendant  $180\text{min}$  avec des ions de faible énergie pour abraser une épaisseur de couche assez faible en fonction du temps. Pendant ces  $180\text{min}$  des mesures XPS sont prises à des intervalles de  $30\text{s}$ . Les survols obtenus sont réalisés sur un intervalle de  $1100\text{eV}$  avec une incrémentation de  $0.8\text{eV}$  toutes les  $0.2\text{s}$  et une énergie de passage de  $187.85\text{eV}$ .

La figure 3.13 représente les profils d'abrasion d'une référence, d'une surface texturée par micro-moletage et d'une surface texturée par laser femtoseconde, des éléments  $C_{1s}$ ,  $O_{1s}$  et  $Al_{2p}$ .



Le profil de la référence montre une décroissance rapide de  $C_{1s}$ , une augmentation en  $Al_{2p}$  et enfin une augmentation puis une diminution en  $O_{1s}$ . La surface texturée par micro-moletage a un profil d'abrasion similaire à la référence avec une décroissance rapide de  $C_{1s}$ , une augmentation en  $Al_{2p}$  et enfin une augmentation puis une diminution en  $O_{1s}$ . Le profil d'abrasion de la surface texturée par laser femtoseconde est plus spécifique. En effet,  $C_{1s}$  diminue toujours fortement mais moins rapidement et est donc très présent en surface. En conséquence de la diminution en  $C_{1s}$ ,  $O_{1s}$  augmente de la même manière que  $Al_{2p}$  et  $Al_{2p}$  et  $O_{1s}$  tendent vers la même valeur à 180min.

La texturation laser semble donc modifier la composition chimique de la surface. Il y a beaucoup plus d'éléments oxygénés que sur la référence et la surface texturée par micro-moletage. Cependant, la surface texturée par micro-moletage présente plus d'éléments carbonés en début d'abrasion.

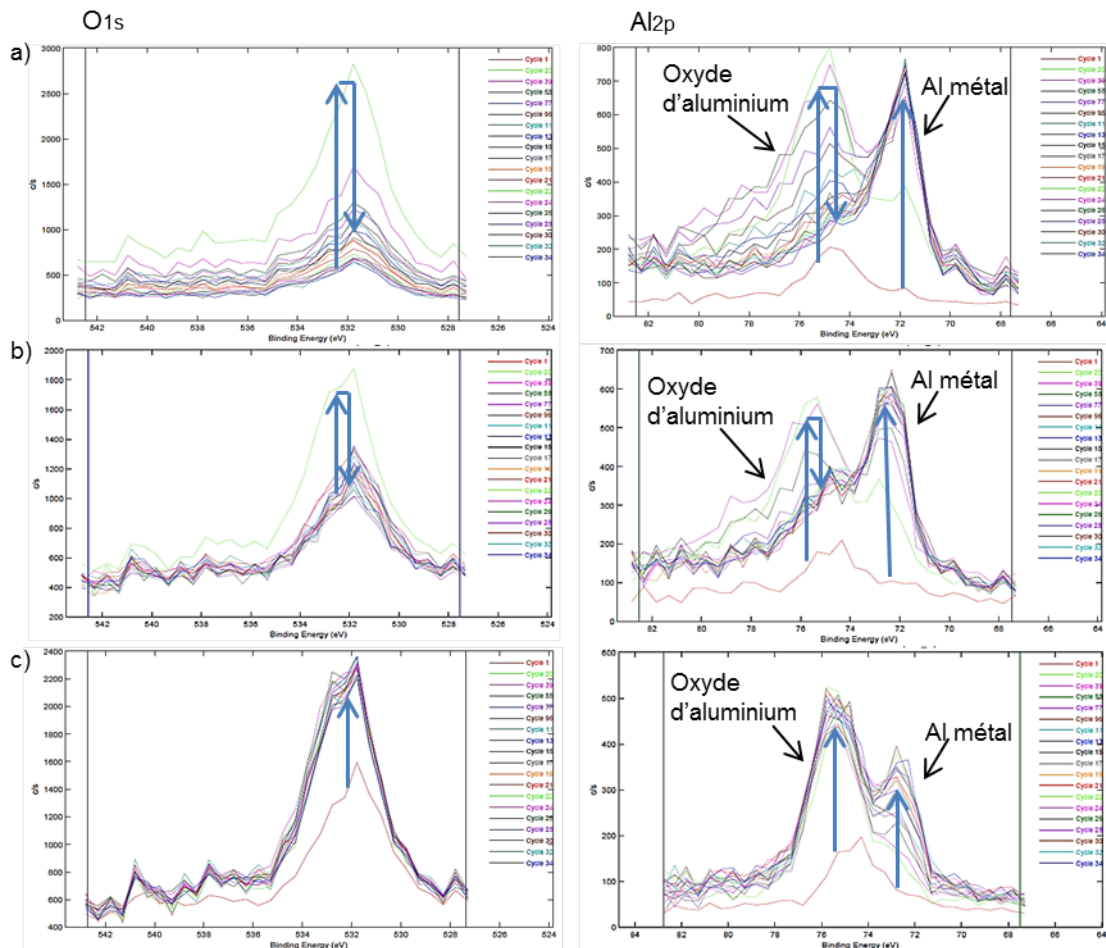


**Figure 3.13** – Profils généraux d'abrasion pour les éléments  $C_{1s}$ ,  $O_{1s}$  et  $Al_{2p}$  a) de la référence b) de la surface texturée par micro-moletage c) de la surface texturée par laser femtoseconde

Des spectres en haute résolution ont été faits pour les éléments principaux présents sur les surfaces de référence, texturée par micro-moletage et texturée par laser femtoseconde. Ces spectres ont été faits avec une incrémentation de  $0.2eV$  toutes les  $3.6s$  et une énergie de passage de  $23.50eV$ . Les intervalles d'énergie sont : de  $65$  à  $80eV$  pour les pics  $Al_{2p}$ , de  $525$  à  $540eV$  pour les pics  $O_{1s}$ , et sur un intervalle d'énergie de  $278$  à  $293eV$  pour les pics

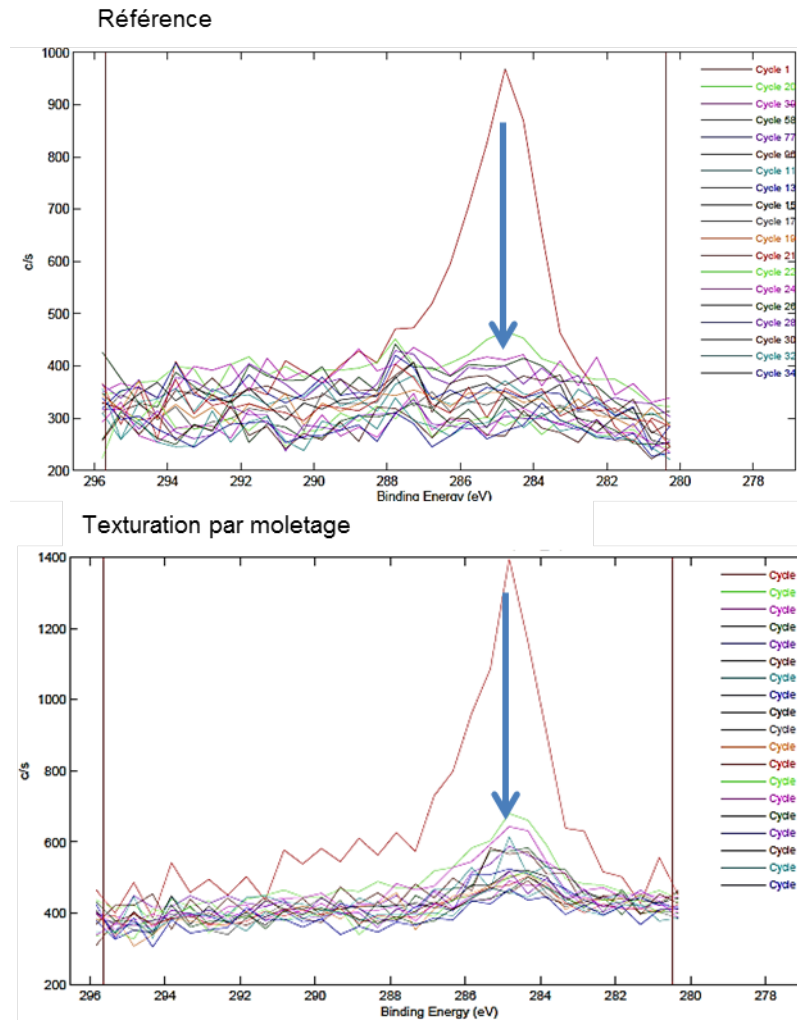
$C_{1s}$ . Les extrêmes surfaces de la référence et de la surface texturée par micro-moletage ont la même composition de surface. Sur les trois surfaces les observations faites pour  $C_{1s}$  sont les mêmes que pour celles faites sur les profils généraux. Ainsi la concentration en  $C_{1s}$  chute au cours du temps pendant l'abrasion.

La figure 3.14 présente les spectres haute définition des éléments  $O_{1s}$  et  $Al_{2p}$ . Ces éléments sont particulièrement intéressants à étudier car la surface texturée par laser femtoseconde n'a pas la même composition en extrême surface que la surface de référence et la surface texturée par micro-moletage. En effet sur la figure 3.14 la concentration en oxygène augmente suite à la diminution en carbone puis diminue avec l'augmentation en aluminium métal. Les oxydes d'aluminium, en parallèle de la concentration en oxygène augmentent puis diminuent. Sur la surface texturée par laser la concentration en oxygène augmente tout comme les oxydes d'aluminium. Il est donc supposé que la surface est fortement oxygénée lors de la texturation par laser femtoseconde.



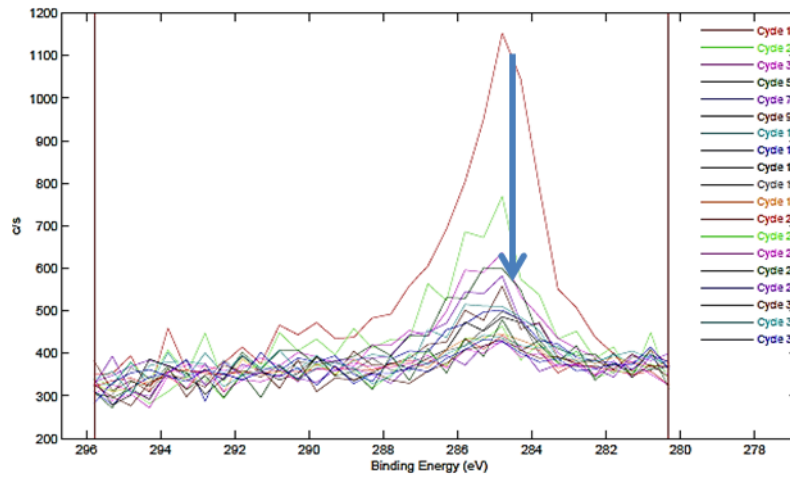
**Figure 3.14** – Profils HD d’abrasion sur 96 cycles en 180 min des éléments  $O_{1s}$  et  $Al_{2p}$  a) de la référence (poli-miroir) b) de la surface texturée par micro-moletage c) de la surface texturée par laser femtoseconde

L'abrasion enlève une grande partie du carbone sur les surfaces. La figure 3.15 présente les profils en haute définition de l'élément  $C_{1s}$  de la référence et de la surface texturée par micro-moletage. D'après cette figure, le carbone est très présent sur les surfaces, et l'abrasion enlève quasiment la totalité du carbone dès le premier cycle d'abrasion. Celui-ci est donc bien lié à la pollution organique de l'air ambiant.



**Figure 3.15** – Profils HD d'abrasion sur 96 cycles en 180 min de l'élément  $C_{1s}$  pour la référence et la surface texturée par micro-moletage

La figure 3.16 présente le profil en haute définition de l'élément  $C_{1s}$  de la surface texturée par laser femtoseconde. Cette figure vient appuyer les observations faites sur le profil général d'abrasion d'une surface texturée par laser femtoseconde. En effet, le carbone est plus présent dans les couches superficielles de la surface texturée par laser femtoseconde que pour celles des surfaces de référence et texturée par micro-moletage. Il est visible sur la figure 3.16 que plusieurs cycles sont nécessaires avant que le carbone ne soit plus présent dans les couches superficielles de la surface.



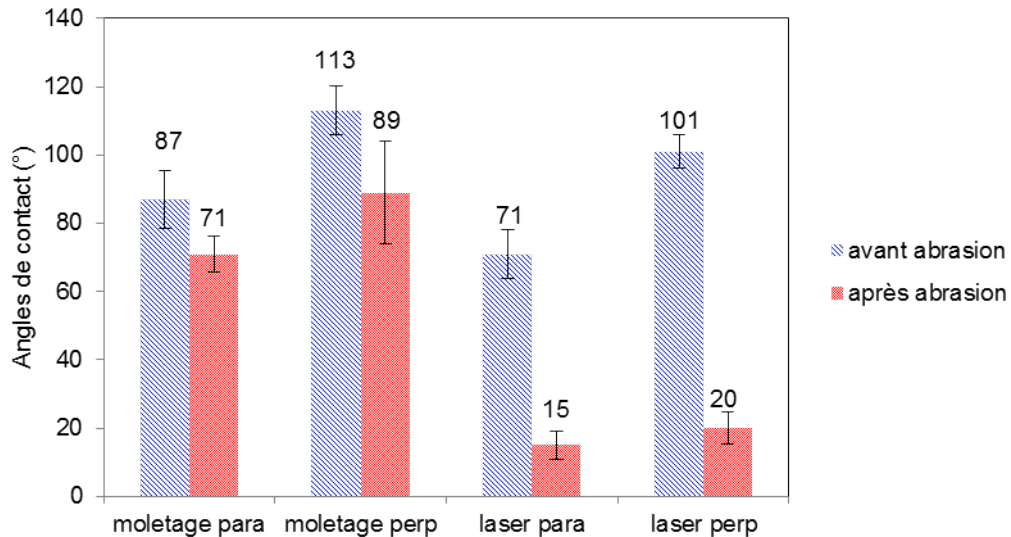
**Figure 3.16** – Profils HD d’abrasion sur 96 cycles en 180 min de l’éléments  $C_{1s}$  pour la surface texturée par laser.

Le procédé de texturation par laser femtoseconde apporte donc à la surface, non seulement une quantité plus importante en éléments oxygénés, mais aussi en éléments carbonés.

Pour vérifier l’action du carbone sur le caractère hydrophile ou hydrophobe des surfaces étudiées une abrasion totale sur les pièces texturées par micro-moletage et par laser femtoseconde a été faite afin de retirer la couche carbonée en extrême surface puis de faire des mesures de mouillage. Pour abraser totalement les surfaces, un spot d’ions de  $1\text{cm}$  de diamètre d’une énergie de  $20.3\text{keV}$  pendant  $13\text{min}$  a été utilisé. D’après l’étude des spectres, la surface texturée par micro-moletage possède 30% de carbone environs après abrasion et la surface texturée par laser femtoseconde 10% après abrasion.

La figure 3.17 présente les angles de contact avant et après abrasion pour les pièces texturées par micro-moletage et par laser femtoseconde dans les sens parallèle et perpendiculaire. Pour la pièce texturée par micro-moletage les angles de contact passent de  $87^\circ$  à  $71^\circ$  dans le sens parallèle et de  $113^\circ$  à  $89^\circ$  dans le sens perpendiculaire. Pour la pièce texturée par laser femtoseconde les angles de contact diminuent d’avantage que pour la surface texturée par micro-moletage. Ainsi, les angles de contact passent de  $71^\circ$  à  $15^\circ$  dans le sens parallèle puis de  $101^\circ$  à  $20^\circ$  dans le sens perpendiculaire. Cela justifie d’autant plus l’explication de forte présence d’éléments oxygénés dans l’extrême surface de la surface texturée par laser femtoseconde contrairement à l’extrême surface de la surface texturée par micro-moletage.

La figure 3.18 montre les hystérèses des angles de contact 21 jours après texturation puis après abrasion des surfaces texturées par micro-moletage et par laser femtoseconde dans les sens parallèle et perpendiculaire. Ainsi, sur la surface texturée par micro-moletage les hystérèses après abrasion sont de  $34^\circ \pm 8^\circ$  dans le sens parallèle et de  $54^\circ \pm 11^\circ$  dans le sens perpendiculaire. Les hystérèses ne sont presque pas différents des hystérèses obtenus 21 jours après texturation. Or, la surface texturée par micro-moletage présente une forte



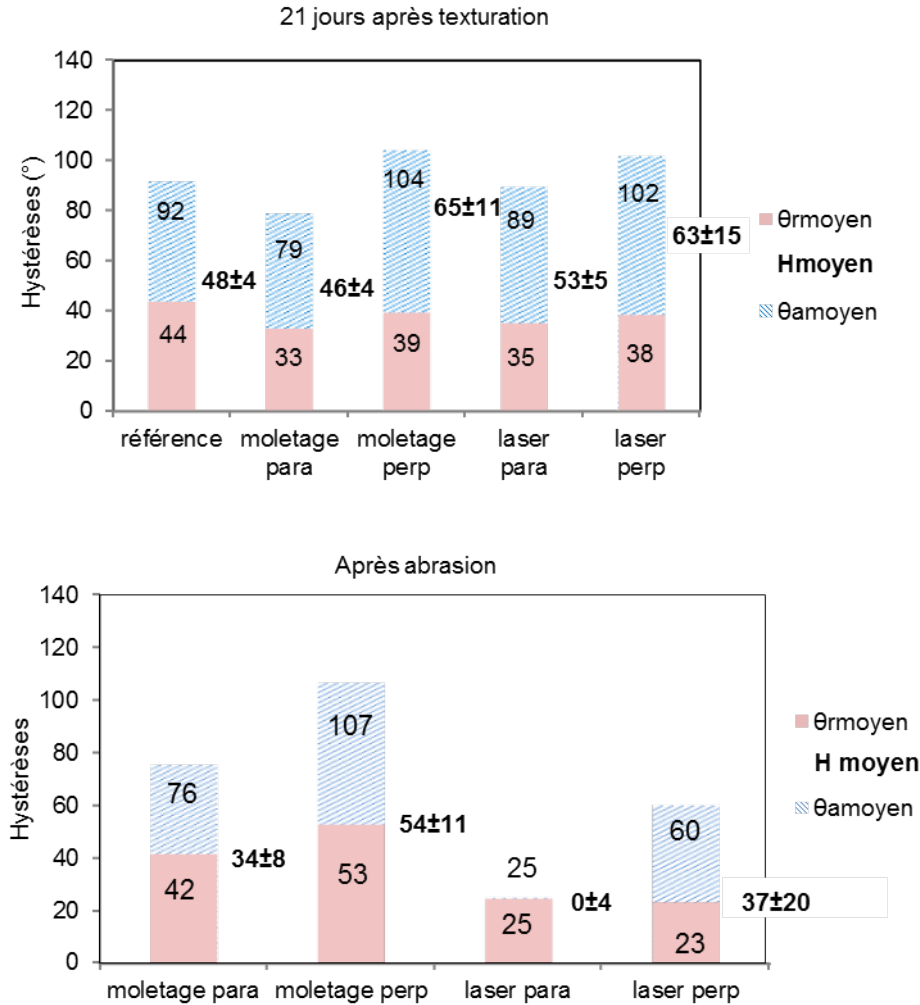
**Figure 3.17** – Angles de contact après abrasion des surfaces texturées par micro-moletage et par laser femtoseconde dans les sens parallèle et perpendiculaire

quantité d'éléments carbonés qui n'a donc pas dû assez être ôtée.

Sur la surface texturée par laser femtoseconde, les hystérèses après abrasion sont de  $0^\circ$  dans le sens parallèle et de  $37^\circ \pm 20^\circ$  dans le sens perpendiculaire. Les hystérèses après abrasion sont beaucoup plus faibles que ceux mesurés 21 jours après texturation. Cela peut s'expliquer par le fait que les éléments carbonés sont alors moins présents en surface que les éléments oxygénés.

L'adhésion semble alors plus importante sur les surfaces abrasées texturées par laser femtoseconde. En effet, les angles d'avancée sont moins importants que sur les surfaces abrasées texturées par moletage ce qui montre que la goutte mouille facilement la surface. De même les angles de reculée sont faibles sur les surfaces abrasées texturées par laser femtoseconde, ce qui démontre l'ancrage de la goutte sur la surface.

L'abrasion faite sur une surface texturée par laser et une surface texturée par micro-moletage révèle une forte présence de carbone en extrême surface. Une fois les surfaces abrasées et la couche de carbone diminuée, les angles de contact sur les surfaces chutent. L'élément de carbone peut donc bien être considéré comme une source d'hydrophobie de la surface.

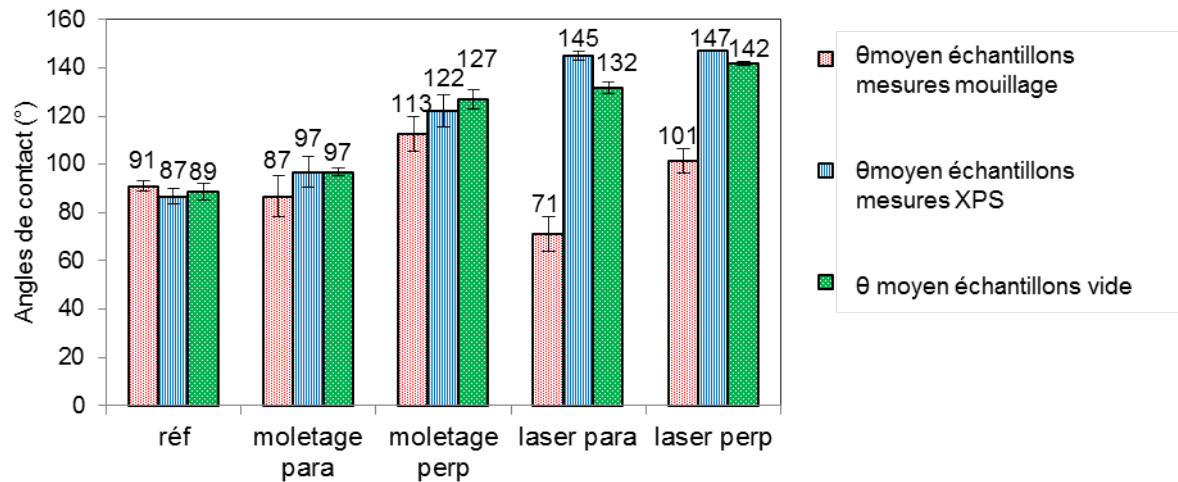


**Figure 3.18** – Hystérèses d’angles de contact 21 jours après texturation puis après abrasion des surfaces texturées par micro-moletage et par laser femtoseconde dans les sens parallèle et perpendiculaire

### 3.5 Mouillabilité et analyses chimiques des échantillons stockés sous vide

A terme, c’est-à-dire 53 jours après texturation, des mesures physico-chimiques sur toutes les séries d’échantillons confondues présentées dans la figure 3.1 ont été menées. La figure 3.19 expose les résultats de mouillage sur toutes les pièces, c’est-à-dire pour les références de chaque série, les surfaces texturées par laser femtoseconde et les surfaces texturées par micro-moletage de chaque série. Les angles de contact de la série d’échantillons dédiés aux mesures de mouillage sont ceux reportés sur la figure 3.6.

La première observation pouvant être faite ici est que les angles de contact sur les références de toutes les séries sont similaires et proches de 90°.



**Figure 3.19** – Présentation des angles de contact sur les échantillons de toutes les séries (voir 3.1)

De même en ce qui concerne les pièces texturées par micro-moletage, les angles de contact de toutes les séries sont stables et valent environs  $92^\circ$  dans le sens parallèle et  $120^\circ$  dans le sens perpendiculaire. Les valeurs dans le sens perpendiculaire sont plus importantes que dans le sens parallèle tel qu'énoncé dans la sous-section "*Évolution des angles de contact obtenus*", et dont l'explication est le piégeage de la goutte dans les rainures dans le sens perpendiculaire entraînant des angles de contact plus importants que dans le sens parallèle.

En ce qui concerne les pièces texturées par laser femtoseconde les valeurs des angles de contact sont différentes en fonction des séries étudiées.

Dans le sens parrallèle, l'échantillon XPS et l'échantillon maintenu sous vide présentent des angles de contact similaires, respectivement de  $145^\circ$  et  $132^\circ$ . L'échantillon analysé en mouillage, quant à lui, présente un angle de contact nettement plus faible, autour de  $71^\circ$ . Dans le sens perpendiculaire, l'échantillon XPS et l'échantillon maintenu sous vide présentent une nouvelle fois des angles de contact similaires, de  $147^\circ$  et  $142^\circ$ . Là encore, l'échantillon analysé en mouillage présente une valeur d'angle de contact nettement plus faible, autour de  $101^\circ$ .

Les références et les surfaces texturées par micro-moletage ont des surfaces neutres chimiquement et qui n'évoluent pas en fonction du temps d'après la partie "*Analyse chimique des surfaces par XPS*". La similarité des angles de contact pour ces échantillons confirme cela. Néanmoins les angles de contact obtenus sur les surfaces texturées par laser femtoseconde sont inattendues. En effet il a été vu dans la partie précédente que les angles de

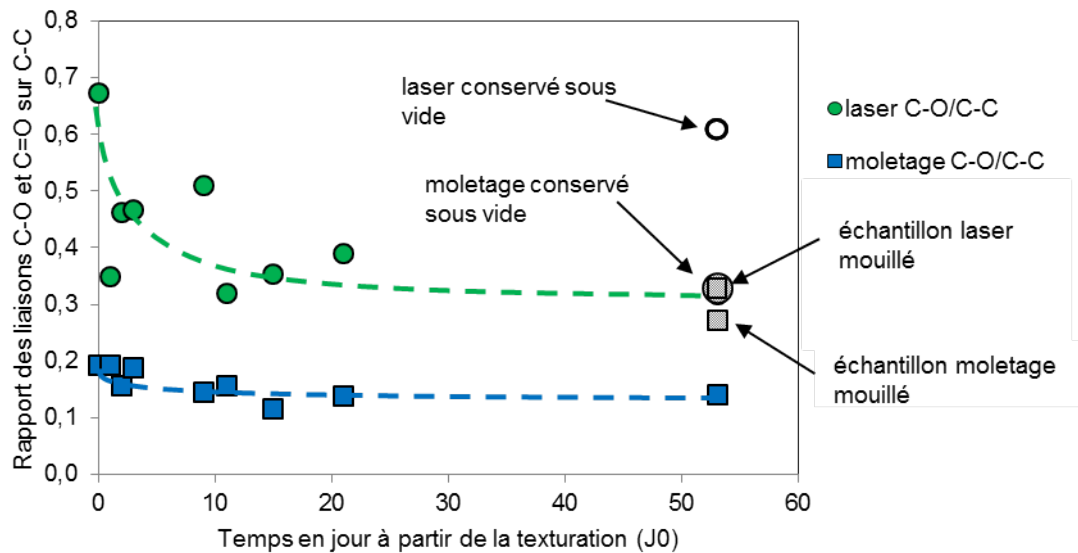
contact de la surface texturée par laser femoseconde sont très bas juste après texturation et augmentent rapidement dans les trois premiers jours après texturation. Cela s'explique par l'évolution de la chimie de sa surface et notamment à l'augmentation des liaisons de carbone sur la surface. Nous nous attendions à ce que la chimie de la surface de la pièce texturée par laser femoseconde mise sous vide n'évolue pas. Ses angles de contact auraient donc dû rester bas.

Or, la figure 3.19 montre que ces angles de contact sont équivalents à ceux obtenus sur la surface des XPS qui est conservée à air ambiant et qui donc a vu sa surface évoluer. Un autre point important peut être soulevé. Les angles de contact de la surface des mesures de mouillage ont des valeurs moins élevées que les autres surfaces. Nous pourrions penser alors, que mouiller une même surface tous les jours peut changer sa chimie de surface. Le fait que la surface voit de l'eau tous les jours peut la rendre plus hydrophile que celles qui ne subissent pas de mesure de mouillage. Des exemples de ce cas de figure sont présentés dans le chapitre 1. Ainsi, Commans *et al.* énonce le fait qu'il faut que la surface texturée en alvéoles soit au préalable humide pour être hydrophile.

A J53, des mesures XPS ont été effectuées sur les surfaces de toutes les séries confondues. La figure 3.20 présente une superposition de la figure 3.12 avec les rapports C-O/C-C des surfaces de toutes les séries d'échantillons. Sur cette figure, le rapport C-O/C-C de la surface texturée par laser femoseconde est proche du rapport obtenu à J0 immédiatement après texturation. Le rapport C-O/C-C n'explique donc pas dans ce cas les valeurs importantes des angles de contact de la surface texturée par laser femoseconde et conservée sous vide.

Une explication plausible serait que le vide dans lequel les échantillons étaient conservés ne soit pas parfait et qu'un élément indétectable par mesure XPS de type hydrogène ait réagit avec la surface la rendant hydrophobe.





**Figure 3.20** – Superposition de la figure 3.12 aux valeurs Evolution du rapport C-O/C-C pour une surface texturée par laser et une surface texturée par micro-moletage en fonction du temps post-texturation

### 3.6 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre deux types de texturations sur de l'aluminium 1050 ont été comparées : une texturation mécanique par micro-moletage et une texturation de type laser femtoseconde. La comparaison s'est faite sur la morphologie des surfaces texturées et sur l'évolution de la physico-chimie des surfaces au cours du temps. Pour cela des mesures de microscopie confocale ont été faites ainsi que des mesures de mouillage et d'XPS de façon simultanée.

La comparaison de la morphologie de surface des deux surfaces texturées a montré que le micro-moletage peut produire des motifs comparables à ceux obtenus par laser femtoseconde de façon plus rapide et moins coûteuse. En effet les paramètres de surface et les formes des profils conservent les mêmes propriétés principales. Néanmoins, un procédé de type micro-moletage permet de faire des créneaux avec des pentes plus importantes que celles possibles par laser femtoseconde. Ce paramètre mérite des recherches plus approfondies quant aux applications possibles et aux conséquences sur les mesures de mouillage. Il est également à remarquer que les dessus et vallées de créneaux sont plus plats pour les texturations obtenues par micro-moletage que par laser femtoseconde dû au faisceau de type gaussien du laser. Les texturations par micro-moletage permettent donc d'atteindre des topographies anguleuses qui sont plus délicates à obtenir par laser femtoseconde

Les surfaces texturées par laser femtoseconde montrent une transition de nature de surface en fonction du temps avec un premier caractère hydrophile tout de suite après texturation puis hydrophobe. Le caractère hydrophobe est présent à partir de trois jours puis perdure jusqu'à 53 jours après texturation. La surface est donc certainement stable

chimiquement 3 jours après texturation par laser femtoseconde.

Cette transition peut s'expliquer par l'évolution d'un ratio de liaisons de carbones et plus précisément par l'évolution d'un ratio de liaisons de carbone-oxygène et de liaisons carbone-carbone. En effet une augmentation en liaison carbone-carbone est observée en même temps qu'une augmentation des angles de contact. Le mouillage peut donc être relié à un paramètre de chimie de surface grâce à un rapport de liaisons de carbone. Cela est en accord avec la littérature et les précédentes études faites selon lesquelles la surface fraîchement réactive active la réaction de décomposition du  $CO_2$  sur la surface amenant à un premier dépôt de carbone sur la surface. Le dépôt continu de carbone au cours du temps amènerait à une augmentation des liaisons carbone-carbone de caractère hydrophobe par rapport aux liaisons carbone-oxygène de nature hydrophile. Cela explique l'augmentation des angles de contact et de l'hydrophobie au cours du temps.

De plus, l'abrasion des surfaces texturées par laser femtoseconde et par micro-moletage révèle une importante présence de carbone en extrême surface. Sur les surfaces abrasées les angles de contact sont plus faibles pour la surface texturée par micro-moletage et beaucoup plus faibles pour la surface texturée par laser femtoseconde. Le carbone est donc bien un élément à l'origine de l'hydrophobie des surfaces.

Malgré cette affirmation les mesures d'angles de contact et mesures XPS effectuées sur les pièces stockées sous vide présentent des particularités. Les angles de contact effectués sur les pièces restées sous vide ne sont plus compatibles avec le rapport C-O/C-C. Cela est probablement dû à un vide non parfait ayant conduit la surface à évoluer d'une autre façon. Ces éléments n'ayant pas été détectés par XPS, des mesures plus poussées sur la nature des éléments chimiques présents sur les surfaces stockées sous vide de l'XPS devraient être faites pour approfondir l'interprétation de ces mesures.

En conclusion de ce chapitre, le procédé de texturation par micro-moletage peut être une bonne alternative à un procédé modifiant chimiquement la surface texturée tel que le procédé de laser femtoseconde. Moins cher et plus rapide, cette méthode de texturation permet de délimiter l'influence des paramètres topographiques des interactions chimiques de la surface des pièces texturées. Elle pourrait ainsi permettre de maintenir une stabilité et une durabilité des surfaces texturées à une échelle micrométrique.



---

### Influence de différentes texturations et traitements de surface sur l'adhérence des assemblages d'aluminium collés

---

#### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Échantillons étudiés</b>	<b>126</b>
<b>4.2</b>	<b>Morphologies de surface</b>	<b>129</b>
4.2.1	Choix du motif de texturation	129
4.2.2	Paramètres topographiques	130
<b>4.3</b>	<b>Adhérence en fonction du temps</b>	<b>134</b>
4.3.1	Ruptures adhésives	134
4.3.2	Distribution de Weibull en fonction du temps	137
4.3.3	Distribution de Weibull après cycle de vieillissement	139
<b>4.4</b>	<b>Interprétation des résultats</b>	<b>140</b>
<b>4.5</b>	<b>Conclusion du chapitre</b>	<b>142</b>

---

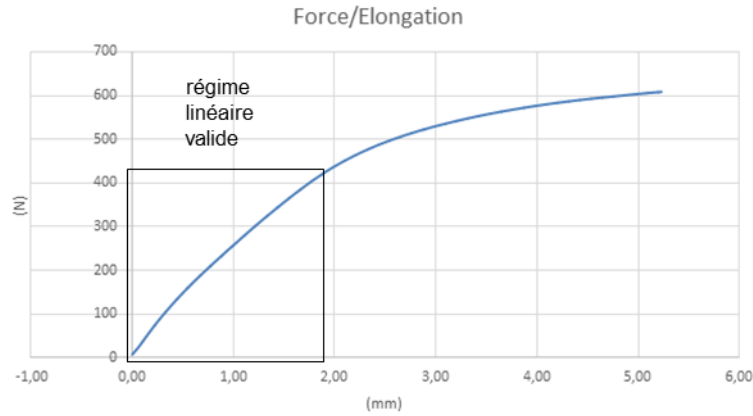
Les chapitres précédents ont permis de comprendre les interactions physico-chimiques intervenant sur l'adhésion des surfaces texturées par micro-moletage. Les propriétés physico-chimiques d'une surface sont reliées au travail d'adhésion par la relation de Young-Dupré. Malgré la théorie il est très difficile de relier la physico-chimie d'une surface avec l'adhérence de celle-ci notamment à l'échelle d'un assemblage collé. Ce chapitre présente les études faites afin de quantifier l'adhérence des substrats texturés. Une comparaison de l'adhérence d'assemblages collés entre trois texturations micrométriques de surface est réalisée : la texturation par sablage, la texturation mécanique par micro-moletage et la texturation par laser femtoseconde.

La texturation par sablage est étudiée dans ce chapitre car elle permet d'augmenter efficacement la surface développée et donc d'augmenter l'ancrage mécanique des colles. Elle est donc privilégiée comme traitement de surface d'éprouvettes avant collage auprès des industriels partenaires du CETIM. La texturation par laser est étudiée dans ce chapitre afin d'approfondir la comparaison avec le procédé de texturation par micro-moletage.

Pour quantifier l'adhérence à l'interface colle/surface des assemblages collés, des essais mécaniques de flexion trois points sont effectués sur les éprouvettes afin de relever la force de rupture de l'éprouvette à l'interface entre la colle et le substrat. Ensuite des courbes de Weibull pour chaque traitement de surface d'éprouvette permettent de hiérarchiser l'adhérence des différentes configurations entre elles.

## 4.1 Échantillons étudiés

Pour cette étude, les échantillons utilisés sont en aluminium 1050 de  $50\text{mm} \times 10\text{mm}$  et de  $1.5\text{mm}$  d'épaisseur. Ils sont décrits dans le chapitre "*Matériaux et techniques expérimentales*". L'aluminium 1050 étant un matériau très ductile (34HV) les éprouvettes plastifieraient en flexion avant que le plot de colle ne se détache du substrat et les mesures seraient inexploitables. Un raidisseur est donc ajouté sur l'éprouvette avant les essais de flexions trois points. Il s'agit d'une plaquette en acier à outil de type HSS du même format que le substrat, soit de  $50\text{mm} \times 10\text{mm}$  et de  $1\text{mm}$  d'épaisseur. La figure 4.1 présente la courbe d'un essai de flexions trois points sur le substrat avec ajout du raidisseur. Le régime linéaire d'élasticité y est encadré. En dehors du régime linéaire, il y a plastification de l'éprouvette. Par ailleurs, nous pouvons noter que le régime linéaire encadré n'est pas parfait. Cela indique que le métal constituant l'éprouvette plastifie ici aussi. Ces régimes sont semblables pour toutes les éprouvettes, cela nous permet donc tout de même de comparer les forces de rupture des éprouvettes.



**Figure 4.1** – Figure représentant la courbe de l'évolution de la force imposée sur l'éprouvette substrat+raidisseur en fonction de l'enfoncement du poinçon

Afin de comparer les trois texturations avec des traitements de surface typiques pour le collage, plusieurs configurations ont été étudiées. Ces configurations sont résumées dans le tableau 4.1.

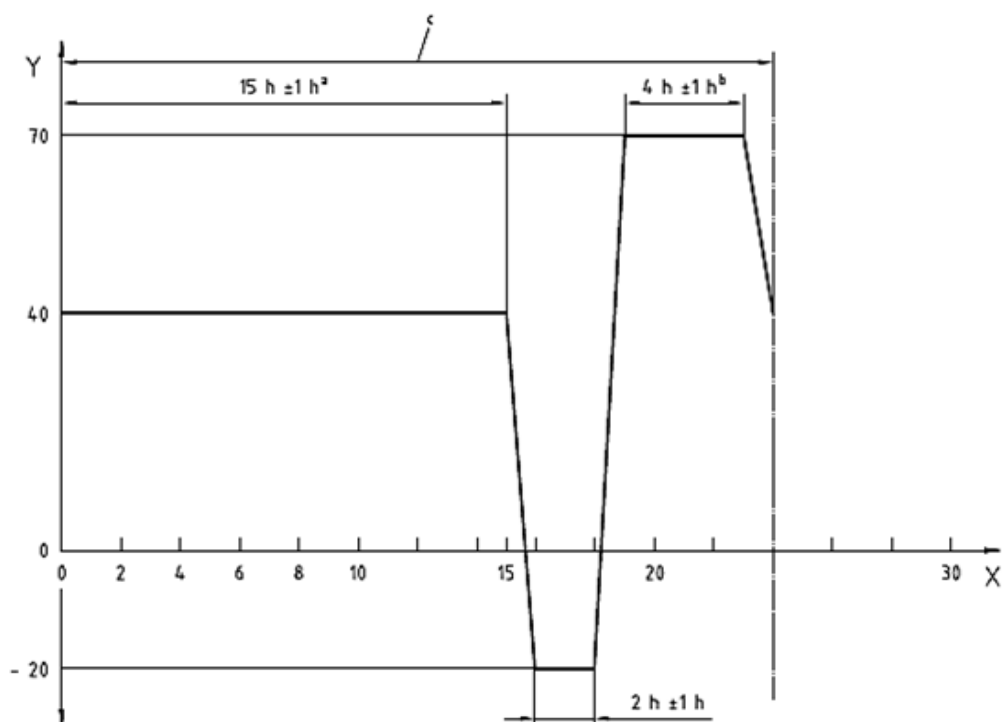
Trois types de texturations de surface sont comparées : la texturation par sablage, par laser femtoseconde et par micro-moletage. Sur ces texturations, l'impact des traitements chimiques est également étudiés.

Ainsi pour les surfaces texturées par micro-moletage et par sablage une série d'échantillons est testée avec un primaire d'adhérence et une autre série d'échantillons est testée sans primaire d'adhérence. Le primaire d'adhérence utilisé est le primaire B0102 appliqué à la brosse sur les surfaces texturées et dégraissées. Les surfaces texturées par laser femtoseconde sont très réactives après texturation donc aucun primaire n'a été appliqué. Dans le chapitre précédent, il a été vu que les surfaces texturées par laser sont très réactives et évoluent rapidement (en quelques jours) chimiquement au cours du temps. Afin de pouvoir isoler ce phénomène, les essais mécaniques ont été effectués en fonction du temps. Ainsi les collages ont été en plusieurs temps. Certaines séries ont été collées immédiatement après texturation ( $T_0$ ) et d'autres dix jours après ( $T_{10}$ ).

	<b>Sablage</b>	<b>micro-moletage</b>	<b>laser</b>
<b>Primaire</b>	sans et avec	sans et avec	sans
T	$T_0$ $T_{10}$ $T_{0vieilli}$	$T_0$ $T_{10}$ $T_{0vieilli}$	$T_0$ $T_{10}$ $T_{0vieilli}$
<b>Nbre d'éprouvettes</b>	180	180	90

**Table 4.1** – Tableau récapitulatif des configurations des surfaces avant collage et essais de flexion 3 points

Dans les domaines de l'aéronautique, il est important de caractériser un assemblage collé en fonction de sa capacité de résistance à des températures et des humidités extrêmes. Des éprouvettes texturées (par sablage, micro-moletage et laser femtoseconde) collées sont donc mises en cycle de vieillissement [89,149,150]. A cette fin, les éprouvettes sont collées immédiatement après texturation. Le cycle de vieillissement choisi est un cycle typiquement utilisé pour les collages et est présenté sur la figure 4.2 [151]. Il s'agit d'un cycle de 24h répété 21 fois, c'est-à-dire pendant trois semaines. Chaque cycle possède une période à 40°C à 90% d'humidité relative, une transition de température à -20°C et enfin une période à 70°C à 50% d'humidité relative.



**Légende**

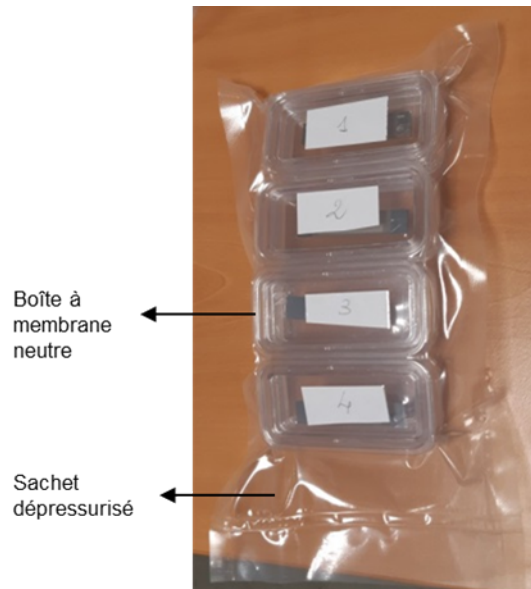
- X durée d'exposition (h)
- Y température (°C)
- <sup>a</sup> Au moins 90 % h.r.
- <sup>b</sup> (50 ± 5) % h.r.
- <sup>c</sup> Un cycle à répéter *n* fois.

**Figure 4.2** – Schématisation du cycle de vieillissement extrait de la norme EN ISO 9142 représentant la courbe en température en fonction du temps. L'humidité est annotée en légende du cycle [151].

Chaque configuration de surface est effectuée en 30 exemplaires afin que les fonctions de répartition selon Weibull soient fiables [140].

Après collage et avant les mesures de flexions trois points, les éprouvettes sont gardées

à atmosphère ambiante, c'est-à-dire à une température moyenne de  $20^{\circ}$  et à une humidité variant entre 30% et 50%. A  $T_0$ , pour être sûr que la surface texturée par laser n'évolue pas entre la texturation et le collage, les échantillons fraîchement texturés sont préservés dans des boîtes à membranes neutres dans des sachets dépressurisés avant collage (voir figure 4.3).



**Figure 4.3** – Photographie d'un sachet dépressurisé contenant des substrats texturés par laser femtoseconde dans des boîtes à membrane neutres

## 4.2 Morphologies de surface

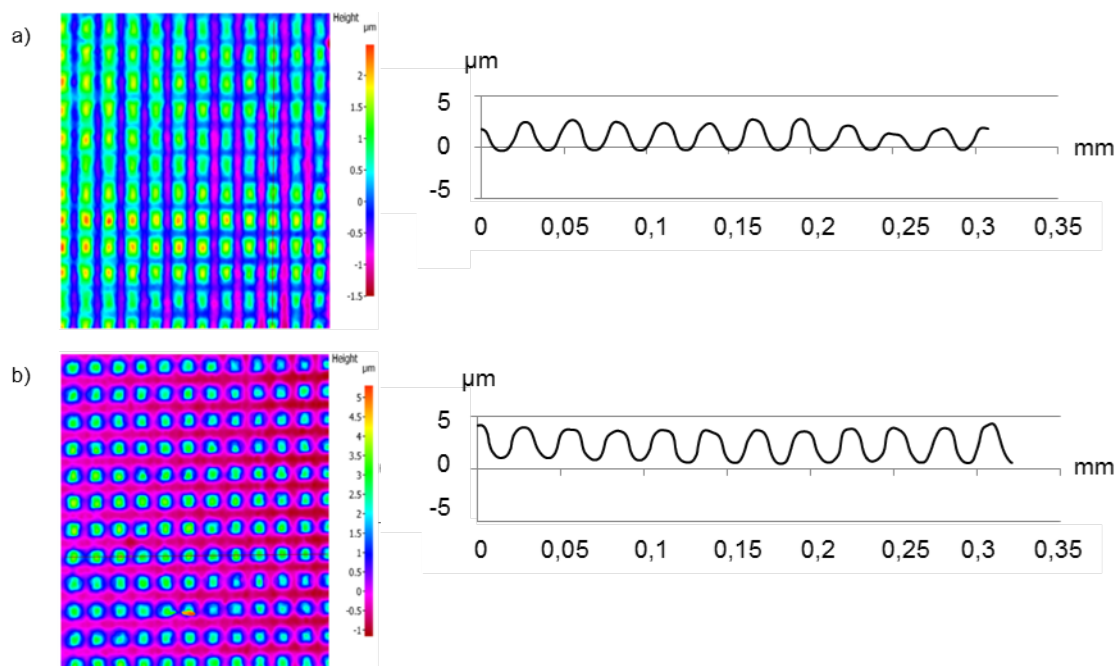
Comme énoncé précédemment, plusieurs traitements de surface sont effectués. Dans ces traitements figurent les texturations faites par sablage, par micro-moletage et enfin par laser femtoseconde.

### 4.2.1 Choix du motif de texturation

Le motif de texturation pour les texturations faites par micro-moletage et par laser femtoseconde a été choisi suite à l'étude du chapitre précédent. En effet, les texturations présentées jusque là dans ce manuscrit étaient des texturations en forme de créneaux carrés, soit des rainures sur les surfaces. Or, cela impliquait des complications dans les interprétations des valeurs des angles de contact des mesures de mouillage. En effet l'anisotropie des texturations implique une anisotropie de l'étalement des gouttes par les pressions de Laplace. Un des motifs possible avec la même molette du dispositif de micro-moletage est de croiser les rainures afin d'avoir un quadrillage. Il faut alors effectuer deux passages de la molette sur la surface en imposant un angle entre les directions de passage de la molette.



Ce motif permet de valoriser la possibilité de texturer des surfaces de plusieurs types de motifs et de rapports de forme avec une seule molette et donc un seul dispositif de micro-moletage. Ainsi des croisements de rainures ont été effectués sur des pièces en aluminium 1050 de  $14 \times 14\text{mm}$ . L'angle de croisement pour la suite est de  $90^\circ$  afin de garder une texturation isotrope. La figure 4.4 présente des cartographies et des profils associés. Sur cette figure sont présentées des texturations de quadrillages obtenues par micro-moletage de profondeur de texturation de  $z = 1.5\mu\text{m}$  et de  $z = 3.5\mu\text{m}$ .



**Figure 4.4** – Cartographie et profil d’une surface texturée par micro-moletage a) de  $z = 1.5\mu\text{m}$  de profondeur b) de  $z = 3.5\mu\text{m}$  de profondeur

#### 4.2.2 Paramètres topographiques

Les topographies de surface obtenues après les texturations faites par sablage, par micro-moletage et par laser femtoseconde sont analysées au microscope confocal.

Les motifs de texturation faits par sablage ne peuvent pas être contrôlés. Les paramètres topographiques obtenus sont récapitulés dans le tableau 4.2. Ce sont des surfaces qui peuvent avoir des aspérités importantes allant jusqu’à une dizaine de microns de profondeur mais qui restent des surfaces avec une texturation très aléatoire.

Les texturations faites par laser femtoseconde sont effectuées afin d’avoir une comparaison avec celles des texturations faites par micro-moletage. Les motifs sont donc basés sur les quadrillages de la texturation par micro-moletage. Les cartographies et profils de

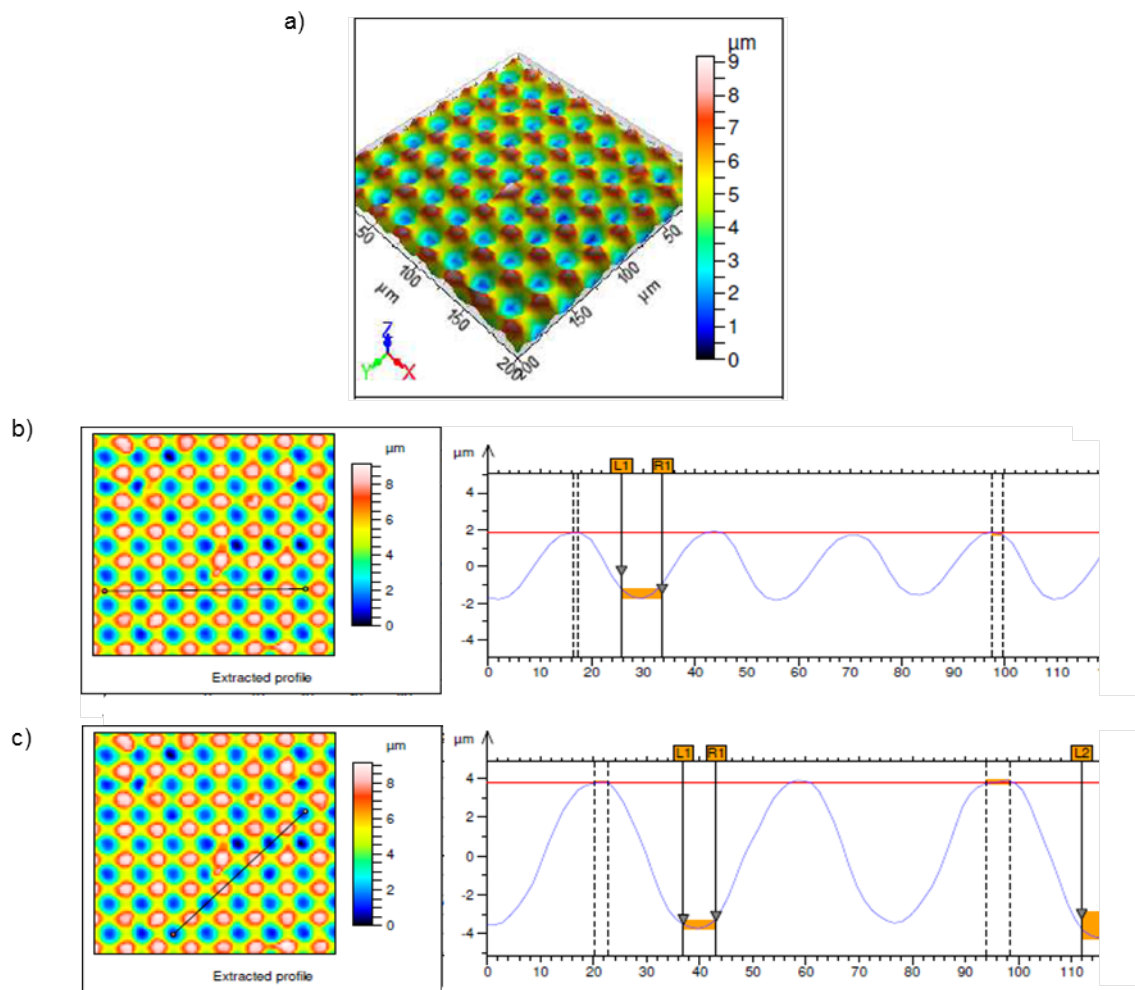
$R_a(\mu m)$	$R_z(\mu m)$	$S_{dr}(\%)$
2	10	12

**Table 4.2** – Tableau récapitulant les paramètres d'état de surface des texturations de surface faites par sablage

surface sont présentés sur la figure 4.5.

La texturation est cependant plus spéciale que celle faite par micro-moletage. En effet, le fait d'avoir des surfaces avec des motifs en forme de plots implique un balayage du laser dans les deux directions de la surface. Ce croisement des passages du laser implique que certaines parties de la surface voient deux fois plus de photons, donc que des vallées de la surface soient deux fois importantes que sur les autres parties de la surface.

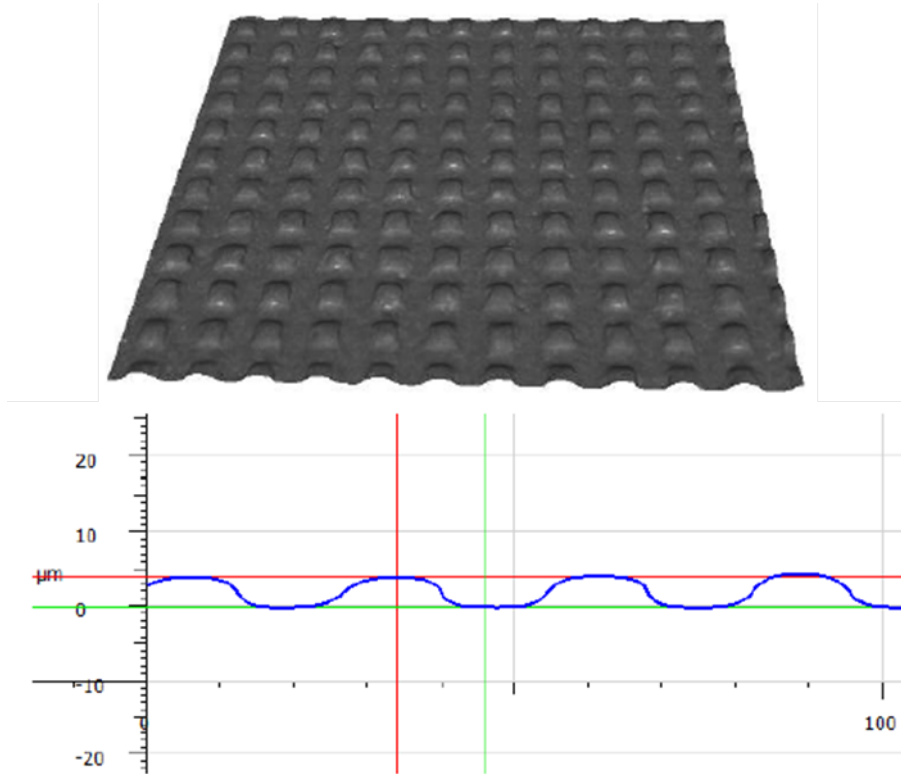
La figure 4.5 présente ce phénomène avec une direction dans laquelle les vallées sont de  $3.5\mu m$  et une direction dans laquelle elles sont de  $7\mu m$ , soit deux fois plus grandes. Le paramètre  $S_{dr}$  de la surface est de 19%. Cette valeur comparée à la valeur de  $S_{dr} = 8\%$  de la surface texturée par micro-moletage peut être expliquée par les vallées dans les zones de recouvrement du faisceau laser (voir figure 4.5).



**Figure 4.5** – a) Cartographie en 3D d’une zone d’un substrat texturé par laser femtoseconde. Cartographie et profil d’une surface texturée par laser femtoseconde avec b) une direction de texturation avec des vallées de profondeur de  $z = 3.5\mu m$  et c) une direction de texture avec des vallées de profondeur de  $z = 7\mu m$

Par micro-moletage, les texturations sont celles présentées lors du choix du motif. La figure 4.6 présente une cartographie en 3D d’un substrat texturé par micro-moletage. Les paramètres de topographie de surface sont présentés dans le tableau 4.3. Ces paramètres sont tels que  $R_a = 1.5\mu m$ ,  $R_z = 3.5\mu m$  et  $Sdr = 8\%$ . Le  $R_a$  est du même ordre de grandeur que le sablage ce qui nous permet d’avoir une bonne comparaison entre ces deux texturations de surface. Néanmoins il est à noter que les texturations par sablage peuvent amener à des profondeurs allant jusqu’à une dizaine de microns de profondeur. Or, la profondeur des texturations est un paramètre clé pour l’ancrage mécanique de la colle. Ce facteur est à prendre en compte pour l’interprétation des résultats de cette étude. De plus il en est de même pour les texturations faites par laser. Les motifs sont en parties deux fois plus importants que ceux des motifs faits par micro-moletage dû au procédé de laser femtoseconde. La surface développée des substrats texturés par laser est donc plus

importante que les surfaces texturées par sablage ou par micro-moletage. Ce constat est appuyé par le fait que le paramètre  $S_{dr}$  est le plus important pour les substrats texturés par laser.



**Figure 4.6** – Cartographie en 3D d’une zone d’un substrat texturé par micro-moletage et un profil associé

$R_a(\mu m)$	$R_z(\mu m)$	$S_{dr}(\%)$
1.5	3.5	8

**Table 4.3** – Tableau récapitulant les paramètres d’état de surface des texturations de surface faites par micro-moletage

Le tableau 4.4 récapitule les paramètres topographiques des texturations faites par sablage, laser femtoseconde et par micro-moletage. Pour les texturations faites par laser femtoseconde, à cause des recouvrements des zone de recouvrement des passages de faisceau laser induisant des profondeurs de motifs deux fois trop grandes, il existe plusieurs directions de texturation et il est alors difficile d’extraire des paramètres  $R_a$  et  $R_z$  de la surface pour les comparer aux paramètres des autres texturations. Nous comparerons alors plutôt les paramètres  $S_{dr}$ , et la paramètres topographiques de surface,  $S_a$  et  $S_z$ , sont donnés pour information.

Procédé de texturation	$R_a(\mu m)$	$R_z(\mu m)$	$S_{dr}(\%)$
Sablage	2	10	12
Micro-moletage	1.5	3.5	8
	$S_a(\mu m)$	$S_z(\mu m)$	$S_{dr}(\%)$
Laser	1.9	11.5	19

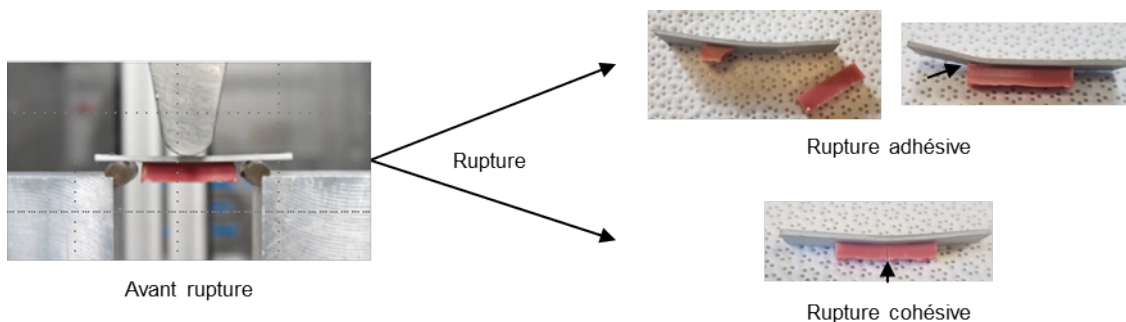
**Table 4.4** – Tableau récapitulant les paramètres d'état de surface des texturations de surface faites par sablage, laser femtoseconde et micro-moletage

### 4.3 Adhérence en fonction du temps

Les essais de résistance mécanique amènent à deux types de ruptures : les ruptures adhésives et cohésives. Les ruptures sont dites adhésives lorsque la rupture de l'assemblage se fait à l'interface entre la colle et le substrat. Les ruptures sont cohésives lorsqu'elles s'initient dans la colle. Ainsi un assemblage collé est efficace surtout si les ruptures sont cohésives car cela démontre un bon traitement de surface avant collage. Or, afin de comparer et de hiérarchiser l'optimisation de l'adhérence des traitements de surface ce sont les ruptures adhésives qui sont recherchées et plus particulièrement les efforts de ruptures adhésives.

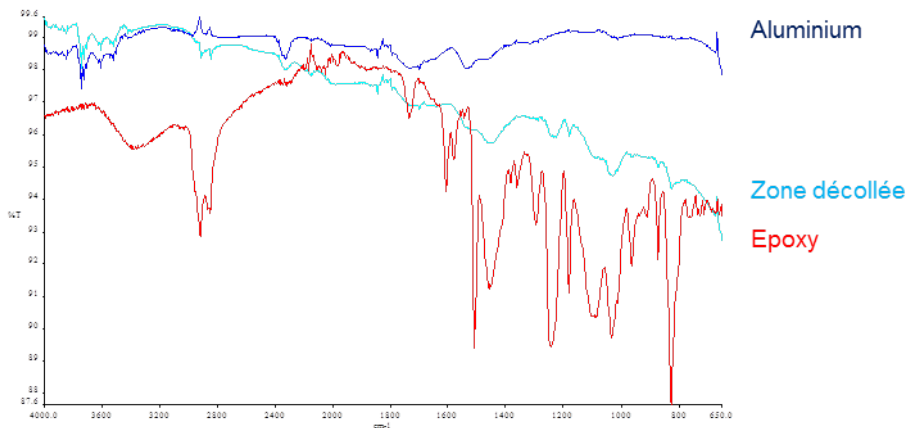
#### 4.3.1 Ruptures adhésives

Les interprétations des ruptures adhésives sont difficiles. En effet il est difficile de savoir la délimitation entre rupture adhésive et cohésive à l'interface des surfaces collées. Les ruptures obtenues sont présentées sur la figure 4.7. Lorsqu'une rupture a lieu dans la colle, c'est une rupture cohésive. Lorsqu'une rupture a lieu à l'interface entre le substrat et la colle, c'est une rupture adhésive. Or, des traces résiduelles de colle sont toujours observables sur le substrat après rupture adhésive. Une étude a donc été menée afin de savoir si les ruptures peuvent être considérées comme adhésives et non comme cohésives superficielles.



**Figure 4.7** – Photographies respectivement d'une éprouvette sur le dispositif de flexions trois points puis des éprouvettes ayant subies des ruptures adhésives et cohésives

Des spectres IR ont donc été mesurés afin de déterminer si les ruptures sont bien adhésives et pas cohésives superficielles, auquel cas un fin film de colle reste sur la surface décollée. La figure 4.8 présente les spectres IR d'une zone décollée d'une éprouvette sablée, de colle époxy type et d'un substrat brut sans colle. Sur cette figure de nombreux pics du spectre d'une zone décollée sont en concordance avec les spectres types d'une colle époxy. Ainsi des résidus de colle sont présents sur la surface après rupture. Mais ces spectres ne permettent pas de déterminer s'il s'agit d'un film fin de colle résiduel sur la colle ou de morceaux de colle présents de façon non homogène sur le substrat.



**Figure 4.8** – Spectres IR de la zone d'éprouvette sans colle, d'une zone sans décollée et d'une courbe de colle époxy type.

Des images MEB ont permis de voir que des points de colle étaient présents sur le substrat après décollage. La figure 4.9 présente une photographie d'une éprouvette sablée avec en évidence la zone décollée et une image MEB de transition entre la zone décollée et la zone brute de l'éprouvette sablée. Sur cette figure des résidus ponctuels sont visibles sur la surface par imagerie MEB. Il peut donc en être conclut que le plot de colle ne se décolle pas entièrement et que des résidus de colle restent ancrés sur la surface de façon hétérogène. Cet ancrage est supposé dû au texturations.

Dans le cadre de cette étude, les ruptures seront considérées comme adhésives lorsque la rupture aura lieu à l'interface entre la colle et le substrat malgré des traces de colles résiduelles éventuelles sur la surface décollée. La rupture sera supposée dans l'interface de la colle et du substrat.

Ce choix est également appuyé par de nombreuses études affirmant la présence d'une interphase entre l'aluminium et la colle. La figure 4.10 représente une théorie d'interphase entre l'aluminium et la colle de type polymère. Cette théorie est portée par Roche [8], selon lequel l'interphase est une succession de couches dissemblables. Ces interphases peuvent se former de différentes manières et changent selon les paramètres utilisés (humidité à l'interface, agents durcisseurs, temps de polymérisation, gélification, vitrification...). Par exemple, Barthès-Labrousse explique que cela peut se faire en plusieurs étapes. Tout d'abord la

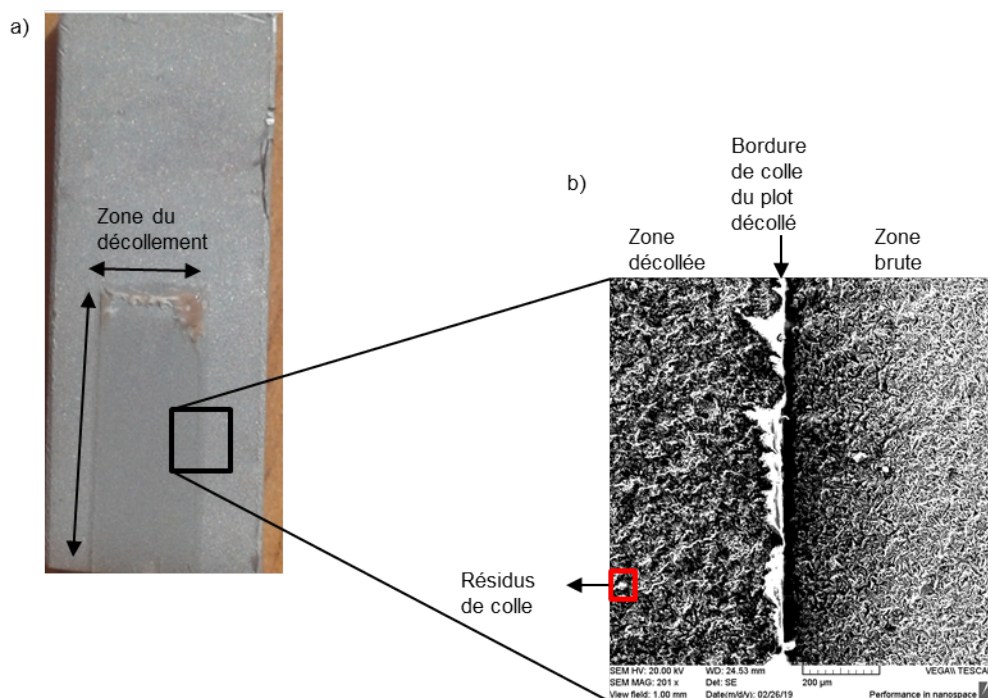


Figure 4.9 – Image MEB d’une zone d’une éprouvette décollée

couche d’hydroxyde ou d’oxyde d’aluminium se dissout, ensuite les fonctions amines de la colle époxy réagissent avec la surface créant ainsi des complexes organométalliques, enfin ces complexes organométalliques migrent dans la colle [9]. Ainsi, une interphase se forme entre la colle et le substrat d’aluminium [7].

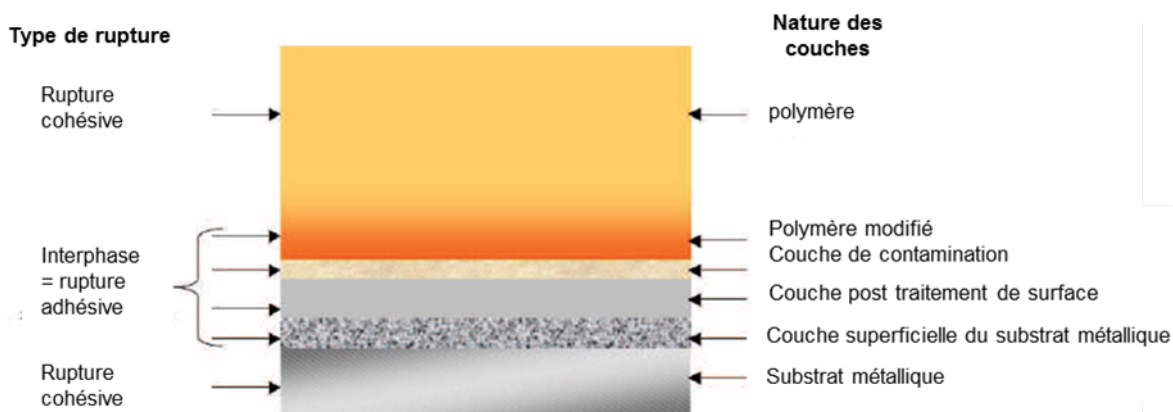


Figure 4.10 – Figure représentant une interphase colle/substrat. La légende de droite indique le type de rupture en fonction de la zone de l’assemblage où celle-ci à lieu. La légende de gauche indique la nature des couches de l’assemblage. Figure extraite de [7]

### 4.3.2 Distribution de Weibull en fonction du temps

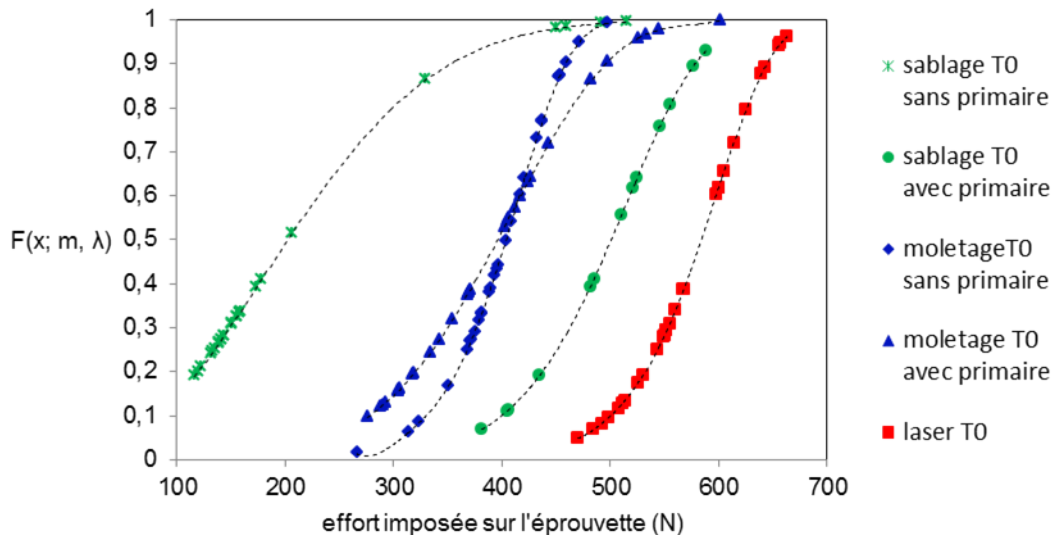
Les figures 4.11 et 4.12 représentent les fonctions de répartition des forces de rupture des éprouvettes collées à respectivement  $T_0$  et  $T_{10}$ . Les fonctions de répartition sont définies par trois paramètres. Le paramètre de position, qui n'est pas approfondi dans cette étude, le paramètre de forme  $m$  qui est le module de Weibull et  $\lambda$  le paramètre d'échelle. Les éprouvettes représentées sont les éprouvettes texturées par sablage (avec et sans primaire), par micro-moletage (avec et sans primaire) et par laser (sans primaire). Pour chaque courbe 30 répétitions sont effectuées et seules les ruptures adhésives sont prises en compte.

La figure 4.11 représente les fonctions de répartition pour les éprouvettes qui ont été collées immédiatement après texturation. Sur cette figure les courbes de répartition des forces de rupture pour les surfaces sablées sans primaire semble faussée car la dispersion des forces de rupture est trop importante. Cette courbe est donc difficilement exploitable.

Le premier constat est que les ruptures suivent la loi de Weibull représentée par les courbes de tendance en pointillés noirs.

Le primaire n'a quasiment pas d'effet sur les éprouvettes texturées par micro-moletage. Ceci est cohérent puisque l'efficacité du primaire d'adhérence est surtout attendu après le cycle de vieillissement.

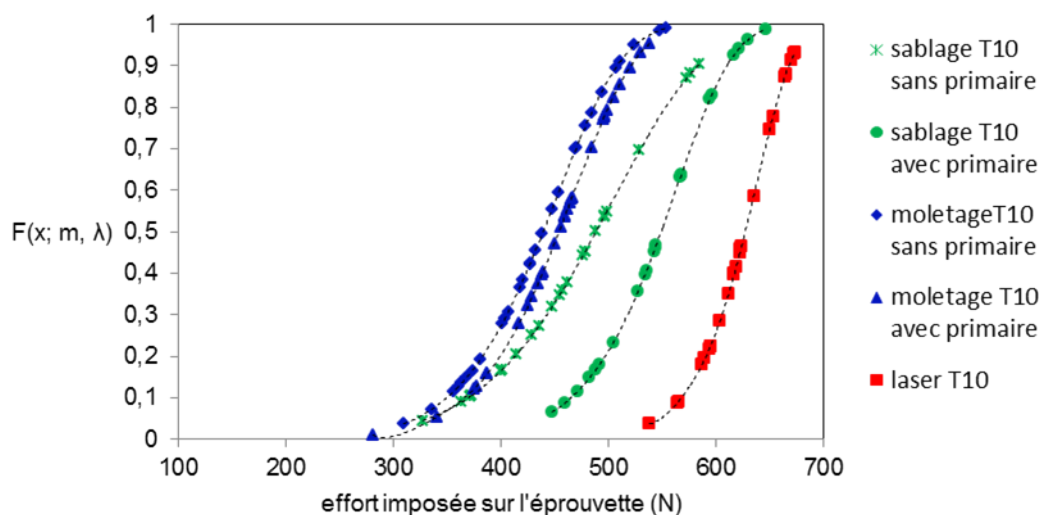
Ensuite les courbes sont hiérarchisables. Dans l'ordre croissant des forces de rupture les texturations de surface peuvent être classées telles que : *micro - moletage* < *sablage* < *laser*. La force de rupture de 50% des éprouvettes texturées par micro-moletage est de 400N, de presque 500N pour les éprouvettes texturées par sablage (avec primaire) et de presque 600N pour les éprouvettes texturées par laser.



**Figure 4.11** – Figure représentant les fonctions de répartition des forces de ruptures pour les éprouvettes texturées par sablage, par micro-moletage et par laser femtoseconde et collées immédiatement après texturation. Les points de chaque série sont ajustés par une loi de Weibull



La figure 4.12 représente les fonctions de répartition d'efforts de rupture pour les éprouvettes qui ont été collées 10 jours après texturation. Sur cette figure la courbe de répartition des forces de rupture pour les surfaces sablées sans primaire est plus proche de la courbe pour les surfaces sablées avec primaire et est moins dispersive que celle de la figure 4.11. Ce qui appuie l'erreur supposée précédemment pour les résultats à  $T_0$ . Les courbes avec ou sans primaire pour les éprouvettes texturées par sablage et par micro-moletage sont proches. Les courbes sont tout de même toujours hiérarchisables telles que :  $micro - moletage < sablage < laser$ . La force de rupture de 50% des éprouvettes texturées par micro-moletage est de  $450N$ , de presque  $500N$  pour les éprouvettes texturées par sablage en moyenne et de  $650N$  pour les éprouvettes texturées par laser. Il y a un écart non pertinent des forces de rupture des éprouvettes lorsque le collage est effectué immédiatement ou 10 jours après texturation.



**Figure 4.12** – Figure représentant les fonctions de répartition des forces de ruptures pour les éprouvettes texturées par sablage, par micro-moletage et par laser femtoseconde et collées 10 jours après texturation. Les points de chaque série sont ajustés par une loi de Weibull

Les courbes sont donc très comparables entre les temps  $T_0$  et  $T_{10}$ . Il peut donc être conclu que l'évolution physico-chimique en fonction du temps des propriétés de mouillabilité pour les surfaces texturées par laser femtoseconde ne se retrouve pas sur les propriétés d'adhérence.

Les texturations sont hiérarchisables selon les forces de rupture telles que  $micro - moletage < sablage < laser$ .

Le primaire ne paraît pas efficace au cours du temps pour les surfaces texturées par sablage et par micro-moletage.

Enfin la forte dispersion des éprouvettes texturées par sablage peut être mise en avant. En effet, parmi les éprouvettes texturées par sablage de nombreuses éprouvettes ont rompu de

façon cohésive. Le tableau 4.5 récapitule le nombre d'éprouvettes avec ruptures cohésives en fonction des traitements chimiques et des temps  $T_0$  ou  $T_{10}$ . Ainsi le nombre d'éprouvette est plus important pour les éprouvettes ayant comme traitement un primaire d'adhérence à  $T_{10}$ .

Le constat à faire est que la texturation de surface par sablage est plus dispersive et moins contrôlable que les texturations de surfaces faites par micro-moletage et par laser.

	$T_0$	$T_{10}$
sans primaire	4/30	3/30
avec primaire	17/30	8/30

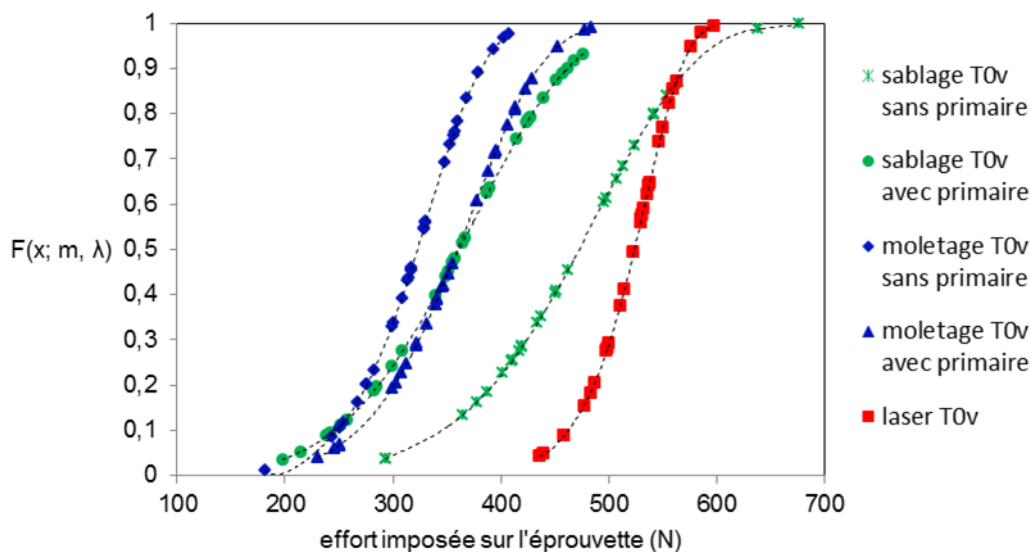
**Table 4.5** – Tableau récapitulatif du nombre d'éprouvettes texturées par sablage, ayant rompu de façon cohésive

Ces texturations ont été évaluées par rapport au temps entre le collage et la texturation de surface. La tenue des assemblages collés est ensuite testée après un cycle de vieillissement. Après le cycle de vieillissement est attendue une différence plus importante entre les valeurs des efforts de ruptures des texturations avec et sans primaire d'adhérence. Une diminution générale des valeurs est également attendue car l'interface entre le substrat et la colle devrait être fragilisée.

### 4.3.3 Distribution de Weibull après cycle de vieillissement

La figure 4.13 représente les fonctions de répartition des forces de rupture des éprouvettes collées après un cycle de vieillissement. Les éprouvettes représentées sont les éprouvettes texturées par sablage (avec et sans primaire), par micro-moletage (avec et sans primaire) et par laser (sans primaire). Pour ces essais encore, chaque courbe est tracée avec 30 points de mesures et seules les ruptures adhésives sont prises en compte.

Sur cette figure, le premier constat est que le primaire d'adhérence n'a pas l'effet escompté. Les courbes des texturations de surface par micro-moletage avec ou sans primaire sont proches. De plus, les valeurs des efforts de rupture des éprouvettes texturées par sablage sans primaire d'adhérence sont même supérieures aux valeurs des éprouvettes sablées avec primaire d'adhérence. Sans primaire d'adhérence, les efforts de rupture de 50% des éprouvettes sont d'environ  $300N$  pour les éprouvettes texturées par micro-moletage et de  $450N$  pour les éprouvettes texturées par sablage. Avec primaire d'adhérence, les efforts de rupture de 50% des éprouvettes texturées par micro-moletage et par sablage sont de  $350N$ . Enfin, 50% des éprouvettes texturées par laser femtoseconde rompent à environ  $500N$ . Le deuxième constat est que les valeurs des efforts de rupture sont globalement plus faibles que les valeurs des éprouvettes rompues à  $T_0$  ou  $T_{10}$ .



**Figure 4.13** – Figure représentant les fonctions de répartition des forces de ruptures pour les éprouvettes texturées par sablage, par micro-moletage et par laser femtoseconde après cyclage. Les points de chaque série sont ajustés par une loi de Weibull

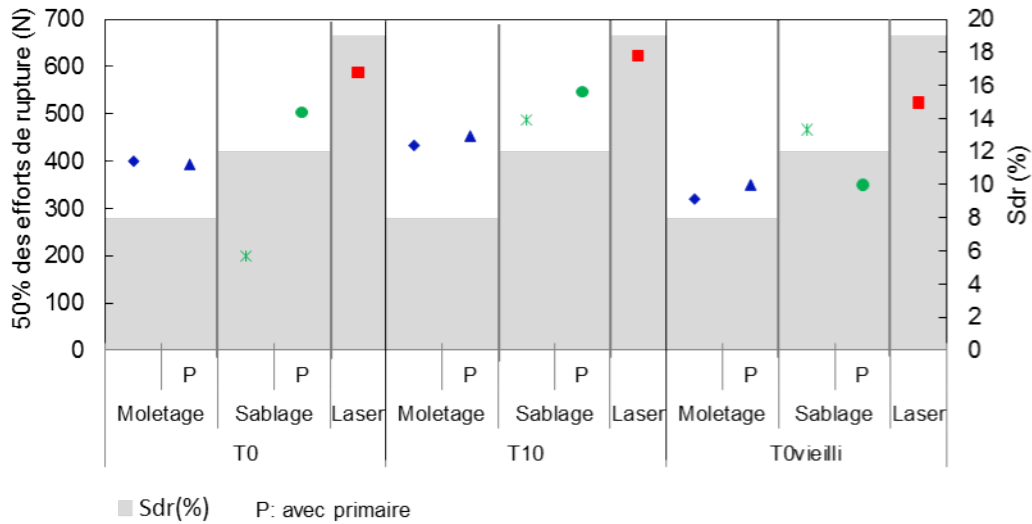
#### 4.4 Analyse des mesures de topographie des surfaces et des essais mécaniques

La figure 4.14 est une figure récapitulative des valeurs des efforts de ruptures sur 50% des éprouvettes pour chaque type de configuration de surface. En plus y figure une zone grisée pour chaque configuration, représentant la valeur du paramètre d'état de surface  $S_{dr}$  en pourcentage sur un total de 20%.

Le premier constat pouvant être fait est que seules les mesures faites sur les texturations par sablage ne sont pas répétables d'une configuration à l'autre. En effet, à  $T_0$ , les mesures de force de rupture ont 300N d'écart entre les surfaces ayant un primaire d'adhérence et celles sans primaire. Cela pourrait s'expliquer par l'efficacité du primaire d'adhérence. Néanmoins, à  $T_{10}$ , les efforts de rupture sont similaires avec ou sans primaire. Les surfaces n'ayant probablement pas de changement physico-chimique important au cours du temps l'évolution de la surface ne peut pas être un argument. Enfin, après cycle de vieillissement ( $T_{0v}$ ), les surfaces texturées par sablage et traitées avec un primaire d'adhérence ont même des valeurs d'efforts de rupture inférieures à celles des surfaces qui n'ont pas été traitées avec un primaire d'adhérence.

Contrairement aux efforts de rupture des éprouvettes texturées par sablage, les efforts de rupture des éprouvettes texturées par micro-moletage et par laser sont répétables d'une configuration à l'autre.

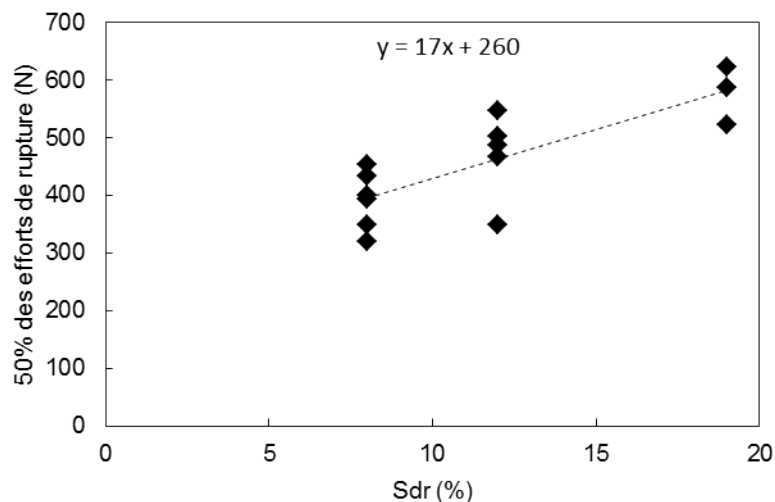
Tout d'abord, il est à noter que l'effet du primaire pour les surfaces texturées par micro-



**Figure 4.14** – Figure représentant les texturations de surface classées selon les temps entre les texturations et le collage et le cycle de vieillissement. Les différents traitements de surface, avec ou sans primaire, et le taux d'accroissement de surface,  $S_{dr}$  y sont spécifiés

moletage est négligeable. Ainsi, il n'y a pas de différence de valeur d'effort de rupture notable entre les éprouvettes avec et sans primaire d'adhérence. Ensuite le vieillissement physico-chimique des surfaces pendant 10 jours à air ambiant n'a pas d'influence sur l'adhérence des éprouvettes. Les valeurs sont de 50N plus élevées environ ce qui peut être négligeable. Cependant après cycle de vieillissement les efforts de ruptures sont tous plus faibles de 100N environ ce qui indique une fragilisation de l'interface substrat/colle pour pour l'ensemble des éprouvettes. Le cycle de vieillissement ne fragilise donc pas une configuration de surface plus que l'autre.

Néanmoins, une hiérarchisation des texturations de surface est visible. Les efforts de ruptures sont les plus faibles pour les surfaces texturées par micro-moletage, et ils sont les plus forts pour les surfaces texturées par laser femtoseconde. Cette hiérarchisation peut être expliquée par le taux d'accroissement de la surface. En effet, la figure 4.15 représente les efforts de rupture de 50% des éprouvettes de chaque type de texturation de surface en fonction du paramètre topographique  $S_{dr}$ . Sur cette figure, les taux d'accroissement sont associés aux valeurs les plus élevées des efforts de rupture. Une courbe de tendance linéaire, en pointillée, avec son équation associée sont sur la figure. Cela amène donc au constat que les efforts de rupture sont surtout dépendants du taux d'accroissement des surfaces plus qu'au type de texturation de surface. Le point correspondant à la valeur de rupture de 50% des éprouvettes texturées par sablage, sans traitement par un primaire, à  $T_0$ , n'est pas reporté sur ce graphique. En effet, comme il a été énoncé plus haut ces mesures sont certainement fausses et inclure le point correspondant aurait faussé la courbe de tendance linéaire.



**Figure 4.15** – Figure représentant les efforts de rupture de 50% des éprouvettes pour chaque type de configuration en fonction de l'accroissement de la surface  $S_{dr}$

## 4.5 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, l'adhérence de plusieurs configurations de traitement de surface a été comparée sur de l'aluminium 1050 : des texturations faites par sablage avec et sans primaire d'adhérence, des texturations faites par laser sans primaire d'adhérence et des texturations faites par micro-moletage avec et sans primaire d'adhérence. Ces comparaisons ont été faites sur les morphologies des surfaces selon les différents traitements. Enfin leur adhérence a été comparée grâce à des mesures d'essais mécaniques, et plus particulièrement des essais de flexions trois points.

La comparaison de la morphologie de surface des différentes configurations de surfaces a tout d'abord montré que les texturations faites par sablage ne sont pas contrôlables. Les aspérités de surface peuvent aller jusqu'à  $10\mu m$  de profondeur et leur distribution est inhomogène sur la surface. Les texturations faites par laser femtoseconde sont plus contrôlables. Cependant, pour les texturations de type quadrillage, plusieurs passages du faisceau laser sont effectués sur la surface. Or, les profondeurs des motifs de texturation sont imposées par le nombre de photons qui atteignent la surface. Ainsi certaines zones de la surface ont des profondeurs deux fois plus importantes qu'attendues. Les texturations obtenues par micro-moletage sont les plus homogènes et les plus efficaces pour ce type de motif de texturation de surface.

Les éprouvettes texturées par sablage sont les éprouvettes ayant des mesures d'efforts de rupture les moins répétables. Cela indique que la texturation par sablage est la moins fiable, pour la topographie des surfaces, et pour l'adhérence des éprouvettes.

Les différentes configurations de surface sont hiérarchisables selon les efforts de rupture des éprouvettes associées. Ainsi, quelque soit le temps  $T$  de mesure, les efforts de rupture sont, dans l'ordre croissant, associés aux éprouvettes texturées par micro-moletage, puis par sablage et enfin par laser femtoseconde.

Le vieillissement de 10 jours des surfaces texturées à air ambiant n'a pas d'impact sur l'adhérence des éprouvettes collées. Ainsi l'évolution physico-chimique des surfaces texturées n'a pas de conséquences sur l'adhérence des éprouvettes collées. Ceci est inattendu au vue des résultats de l'évolution physico-chimique des surfaces texturées par laser dans le chapitre précédent. Cependant, les éprouvettes ayant subies un cycle de vieillissement, avec variation de température et d'humidité, ont toutes des efforts de rupture moins importantes de  $100N$  que sans cycle de vieillissement. Le vieillissement des surfaces n'est donc pas dépendant du type de configuration de surface.

La hiérarchisation des surfaces est donc plus probablement reliée à la topographie des surfaces. En effet la tendance des valeurs d'efforts de rupture de surface, et donc l'adhérence, est dépendante de la topographie de la surface. En effet, plus le taux d'accroissement de la surface est élevée, plus l'adhérence est bonne et donc l'effort de rupture est important.

En conclusion de ce chapitre, la texturation de surface par procédé de micro-moletage est très répétable au niveau des topographies de surface et de l'adhérence des éprouvettes collées. C'est un procédé de texturation de surface qui pourrait remplacer d'autres texturations de surface telles que le sablage, qui est moins fiable pour l'adhérence des assemblages collés. De plus, exploiter un taux d'accroissement de surface plus important des surfaces texturées, avec des motifs de texturation de surface de profondeurs plus importantes permettrait sans doute d'atteindre des valeurs de résistance mécaniques plus intéressantes et aussi élevées que celles obtenues par laser femtoseconde dans cette étude.



---

### Conclusion générale

---

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont eu pour but de tester un nouveau procédé mécanique de texturation : le micro-moletage pour optimiser la tenue mécanique des assemblages collés. Pour cela, le procédé mécanique de texturation a été mis en place ainsi que l'évaluation de la faisabilité d'une texturation mécanique à l'échelle micrométrique sur des surfaces en aluminium 1050. Ensuite, l'évolution physico-chimique du procédé de moletage a été comparée à celle d'un procédé de texturation répandu aux échelles de texturations visées : le laser femtoseconde. Enfin, des essais de résistance mécanique ont été effectués sur différentes configurations de surfaces afin de quantifier et comparer les différentes adhérences des éprouvettes collées.

Il a tout d'abord été mis en place un protocole expérimental de texturation mécanique par micro-moletage de surface. Le dispositif de micro-moletage a été installé sur la broche d'un centre d'usinage 5 axes. Des plaques flexibles intégrées au dispositif de moletage permettent d'établir une relation linéaire entre les efforts de la broche et la distance entre la molette et les éprouvettes. Ainsi il est possible de contrôler la profondeur des motifs des texturations de surface. De plus cela permet de réduire les coûts de production des éprouvettes car une molette permet de texturer les surfaces avec des motifs de rapport de forme différents. Dans les études de ce manuscrit, seuls certains des paramètres du dispositif de texturation par micro-moletage ont été utilisés. Il serait intéressant d'étudier les limites du procédé de micro-moletage dont l'impact de la taille de la molette sur des texturations à l'échelle micrométrique. Parmi ces limites peuvent également être comptées les limites de profondeurs de motifs. Les surfaces pourraient être revêtues après le moletage pour les rendre moins ductiles et donc plus industrialisables. Les types de motifs accessibles par micro-moletage pourraient être établis.

Les motifs de texturation ont été choisis d'après les motifs récurrents de la littérature et afin d'avoir une texturation modèle reproductible aisément industriellement. La textu-



ration par micro-moletage doit se faire en deux étapes. D'abord il faut texturer la molette et ensuite vient la réplication des motifs sur les substrats. La molette est en acier 42CD4. La texturation sur la molette a été faite par laser femtoseconde et des motifs de type créneaux carrés ont donc été choisie avec pour dimensions : le haut des rainures à  $14\mu m$ , une profondeur de  $6\mu m$  et une période de  $27\mu m$ . Pour d'autres études, il serait intéressant d'étudier d'autres motifs, des motifs anisotropes tels que des quadrillages de plots avec des angles différents de  $90^\circ$ . Ce type de motifs peut être atteint en croisant des rainures et donc en imposant un angle de rotation de l'éprouvette entre les deux passages de la molette. Cela pourrait permettre d'avoir des quadrillages d'angles différents toujours avec une seule molette.

Trois réplifications avec trois rapports de forme différents ont été testés sur des éprouvettes en aluminium. Ainsi des rainures ont été obtenues avec des profondeurs de  $1.5\mu m$ ,  $3.5\mu m$  et enfin de  $5\mu m$ . Mécaniquement, les profondeurs de motifs de texturation de surface les plus répétables sont celles de  $z = 3.5\mu m$ . En effet l'homogénéité de la texturation est plus importante. Cela est certainement dû à la forte ductilité du matériau. Lorsque les profondeurs sont trop importantes, le substrat texturé a des parties usées et non exploitables. Il serait donc intéressant d'étudier la faisabilité du procédé de texturation par moletage sur des matériaux moins ductiles.

Des mesures de mouillage ont ensuite été effectuées sur les trois profondeurs de motifs de texturation afin de déterminer une tendance hydrophile de la surface en fonction du rapport de forme de la texturation. L'anisotropie de la texturation de surface implique une anisotropie d'étalement de la goutte sur la surface induisant des mesures de mouillage dans deux directions. Une direction selon laquelle le plan de vue de la goutte est parallèle à la direction de la texturation (nommée parallèle) et une direction selon laquelle le plan de vue de la goutte est perpendiculaire à la direction de la texturation (nommée perpendiculaire). Ainsi dans la direction perpendiculaire, les angles de contact sont environs de  $30^\circ$  plus importants que dans la direction parallèle. Ce phénomène s'explique par le piégeage des gouttes dans les rainures. Les texturations de surface dont les motifs de profondeurs de  $3.5\mu m$  possèdent des valeurs d'angle de contact légèrement inférieures. Cette observation, mêlée au fait que les réplifications sont plus répétables pour ces profondeurs, a amené la sélection de ce rapport de forme pour la suite des études.

L'interprétation des mesures de mouillage est délicate tant que l'influence de la chimie de surface n'est pas séparée de l'influence de la topographie de la surface. Ainsi afin d'évaluer l'impact de la topographie de la surface uniquement, des éprouvettes ont été couvertes d'un dépôt d'or après texturation par moletage. Les mêmes rapports de forme ont été produits et les mesures de mouillage ont révélé que les tendance étaient les mêmes avec ou sans dépôt d'or. Ainsi le procédé de moletage est un procédé purement mécanique et n'impacte par la chimie de la surface.

Le micro-moletage a été comparé au laser femtoseconde, un procédé de texturation de surface répandu à l'échelle micrométrique. La comparaison a consisté à comparer l'évolu-

---

tion physico-chimique des surfaces au cours du temps, sur 53 jours, grâce à des mesures simultanées d’XPS et de mouillage. D’après des mesures de microscopie confocale, aucune surface texturée par micro-moletage ou par laser femtoseconde n’évolue au cours du temps d’un point de vue topographique. Il en est autrement quant à la chimie des surfaces.

En effet, d’après les mesures de mouillage et d’XPS, les surfaces texturées par laser femtoseconde évoluent chimiquement au cours du temps. En trois jours environ, les angles de contact augmentent de  $30^\circ$  dans le sens parallèle et de  $40^\circ$  dans le sens perpendiculaire. Au bout de 3 jours, les angles de contact se stabilisent et atteignent des valeurs de  $80^\circ$  dans la direction parallèle et de  $110^\circ$  dans la direction perpendiculaire. Les angles de contact sont plus faibles dans la direction parallèle car la goutte s’étale dans la direction des rainures alors que dans la direction perpendiculaire, la goutte est retenue par les bords des motifs rainurés. Il y a donc une transition du caractère hydrophile de la surface à un caractère hydrophobe durant les trois premiers jours suivant la texturation, puis une stabilisation. Ce phénomène est justifié grâce à des mesures d’XPS.

Le rapport du nombre de liaisons carbones oxygénées avec le nombre de liaisons de carbone carbone (noté C-O/C-C) est une bonne corrélation entre l’évolution de la chimie de la surface et l’évolution des mesures de mouillage.

Lorsque la surface est texturée par laser femtoseconde, de nombreuses liaisons de carbone oxygénée sont présentes sur la surface. Ces liaisons créent des liaisons avec les molécules d’eau et la surface est donc hydrophile. Au cours du temps, des liaisons de carbone carbone, couvrent la surface et donnent à la surface son caractère hydrophobe. Si le rapport C-O/C-C évolue en 10 jours et non en 3 jours comme le font les mesures de mouillage, cela est certainement dû au fait qu’au bout de 3 jours assez de liaisons carbone carbone couvrent la surface pour qu’elle soit hydrophobe même si des liaisons de carbone oxygéné sont encore présentes.

Les mesures de mouillage sont constantes sur les surfaces texturées par micro-moletage. Dans la direction parallèle les angles de contact sont en moyenne de  $80^\circ$  et dans le sens perpendiculaire les angles de contact sont en moyenne de  $120^\circ$ . Comme dans le cas de la texturation faite par laser femtoseconde, les angles de contact sont plus faibles dans la direction parallèle car la goutte s’étale dans la direction des rainures alors que dans la direction perpendiculaire, la goutte est retenue par les bords anguleux des motifs rainurés. Encore une fois les mesures montrent que le procédé de texturation par moletage ne modifie pas la chimie de la surface. De plus, le rapport C-O/C-C est stable, justifiant ainsi la stabilité des angles de contact et donc de la physico-chimie de la surface.

Le procédé de texturation par micro-moletage est donc un procédé répétable au niveau de la topographie de surface et au niveau de l’évolution de la physico-chimie de la surface. Il serait intéressant d’étudier la réaction des liaisons de carbone oxygéné sur les molécules présentes dans des colles de type époxy et plus particulièrement de la colle 9323 B/A qui est utilisée dans les études ci-présentes. Cela permettrait de quantifier l’adhésion des surfaces en aluminium pour la colle 9323 B/A spécifiquement. De plus, la question du

mouillage avec des fluides visqueux se pose. Les mesures de mouillage classiques avec de la colle posent des problèmes d'écoulement et de comportement de fluides visqueux sur des surfaces métalliques. Le mouillage de la colle sur les substrats n'a donc pas pu être étudiée. Il serait possible, par exemple, de penser à un dispositif spécifique de seringue jetable, et de chauffage de la colle pendant le mouillage pour réduire la viscosité de la colle au moment du dépôt de la goutte.

Enfin, il existe une relation certaine entre les angles de contact et le travail d'adhésion mis en évidence par la relation de Young-Dupré. Or de nombreuses corrections des lois connues de mouillage émergent dans la littérature récente. Notamment, la loi de Young-Dupré ne prend en compte qu'un angle unique, ce qui n'est pas le cas sur les surfaces réelles. Plus de théorie pourrait être faite afin de possiblement établir une loi pouvant quantifier le travail d'adhésion selon les mesures de mouillage.

Une fois la physico-chimie des substrats établie, leur adhérence a été déterminée dans la dernière étude de la thèse. Ainsi, des essais de résistance mécaniques par flexion trois points ont été faits sur des éprouvettes en aluminium 1050 de  $50\text{mm} \times 10\text{mm}$  et de  $1\text{mm}$  d'épaisseur. Des plots de colle ont été moulés sur les substrats grâce à un dispositif spécifique inspiré de la norme *EN1966 : 2009* afin d'obtenir des plots de colle de  $25\text{mm} \times 5\text{mm}$  et de  $5\text{mm}$  d'épaisseur. Le procédé de moletage a été comparé à deux procédés de texturation : le sablage qui est un procédé mécanique utilisé pour augmenter de façon rapide et efficace la rugosité des substrats et le laser femtoseconde qui est répandu pour son efficacité de texturation à l'échelle micrométrique. Les études physico-chimiques des surfaces texturées par laser femtoseconde ont montré que leur chimie évoluaient au cours du temps. Ainsi les essais de résistance mécanique ont été faits après avoir moulé les plots de colle immédiatement après texturation (T0), dix jours après texturation (T10) et enfin après un cycle de vieillissement (T0vieilli) afin de vérifier l'efficacité des texturations pour des applications de type aéronautique.

Chaque configuration d'éprouvette est répétée 30 fois. Lors des essais de flexion trois points, les forces de rupture sont mesurées. La force de rupture est relevée comme étant la force à laquelle le plot de colle se détache du substrat. Celles-ci sont analysées grâce à la loi de Weibull qui permet de comparer les configurations de traitement de surface entre elles. En effet, la loi de Weibull permet d'établir une fonction de distribution des valeurs de force de rupture des éprouvettes.

Le temps d'attente avant collage après texturation et l'ajout d'un primaire d'adhérence n'ont pas d'influence significative sur la résistance mécanique des éprouvettes quelque soit le procédé de texturation. Ainsi à T0, la force de rupture de 50% des éprouvettes texturées par micro-moletage est de  $400\text{N}$ , de presque  $500\text{N}$  pour les éprouvettes texturées par sablage (avec primaire) et de presque  $600\text{N}$  pour les éprouvettes texturées par laser. A T10, la force de rupture de 50% des éprouvettes texturées par micro-moletage est de  $450\text{N}$ , de presque  $500\text{N}$  pour les éprouvettes texturées par sablage en moyenne et de  $650\text{N}$  pour les éprouvettes texturées par laser.

---

Le cycle de vieillissement fragilise les interfaces des éprouvettes d'environ 100N pour tous les types de configurations de surface. Le primaire d'adhérence n'a pas d'efficacité notable. De plus, cela signifie que la topographie de surface n'est pas un facteur influent sur la fragilisation de l'interface colle/substrat.

A chaque temps de mesure, les forces de rupture sont hiérarchisables tel que : micro-moletage < sablage < laser. Cela est certainement dû à la différence de topographie entre chaque texturation. Les texturations faites par sablage sont inégales et les mesures d'essais mécaniques sont peu répétables. Ce n'est pas le cas des texturations par micro-moletage et par laser femtoseconde qui ont des mesures très répétables.

Les forces de rupture sont certainement plus importantes pour les éprouvettes texturées par laser femtoseconde car les topographies de surface ont des motifs plus profonds dû au procédé de texturation. Les surfaces texturées par micro-moletage ont des motifs moins profonds mais de motifs de type quadrillage de plots sont des topographies de surface plus accessibles que par laser femtoseconde. Les forces de rupture des éprouvettes texturées par micro-moletage pourraient se rapprocher des celles des éprouvettes texturées par laser femtoseconde en augmentant la profondeur des motifs.

Les travaux présentés dans ce manuscrit pourraient être complétés dans diverses directions. Tout d'abord, les limites du procédé de moletage peuvent être largement explorées afin d'utiliser le micro-moletage au maximum de son potentiel. La taille du cylindre par rapport aux caractéristiques des surfaces à texturées pourrait être optimisée. Le dispositif pourrait être renforcé, pour éviter l'usure des plaques flexibles, pour éviter la pollution de la molette lors des texturations et pour texturer des motifs de plus grande profondeur par exemple. Ensuite, le matériau utilisé est l'aluminium 1050. C'est un matériau modèle ductile, mais il a des propriétés mécaniques éloignées de celles des matériaux utilisés couramment dans le domaine de l'aéronautique. Il serait donc intéressant d'extrapoler les études faites dans ce manuscrit à d'autres matériaux moins ductiles. Puis, la profondeur des motifs étudiés reste faible par rapport à celles vues dans la littérature. Il faudrait donc optimiser encore les motifs de texturation en fonction de l'amélioration du procédé de micro-moletage. Enfin, les mesures physico-chimiques de mouillage et d'XPS pourraient être mieux reliées aux mesures d'adhérence d'éprouvettes collées en effectuant du mouillage à la colle et en établissant un lien chimique entre les liaisons de la colle et les liaisons présentes sur les surfaces texturées. Pour cela, il faudrait élaborer un dispositif de mouillage à la colle.



---

Energie de surface

---

Des mesures d'énergie de surface ont été effectuées sur les surfaces texturées par micro-moletage. Le but a été de déterminer l'apport en énergie d'une texturation de surface de type mécanique.

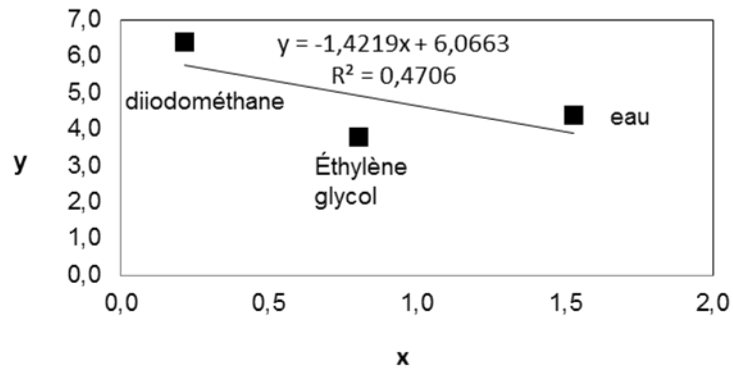
La figure A.1 présente une droite tracée selon le modèle d'Owens Wendt. Des angles de contact ont été mesurés sur une surface en aluminium 1050, texturée par micro-moletage avec des motifs en créneau carré. Trois liquides ont été utilisés, du diiodométhane, de l'éthylène glycol et enfin de l'eau. Trois répétitions ont été effectuées pour chaque liquide, et la moyenne de l'angle de contact a été prise. Les trois points obtenus permettent d'établir l'équation de la droite qui est en fait l'équation (1.32) et donc de trouver les composantes dispersive et non dispersive de la tension de surface de l'aluminium texturé.

Rappelons que l'équation d'Owens-Wendt peut s'écrire sous la forme  $y = ax + b$  telle que :

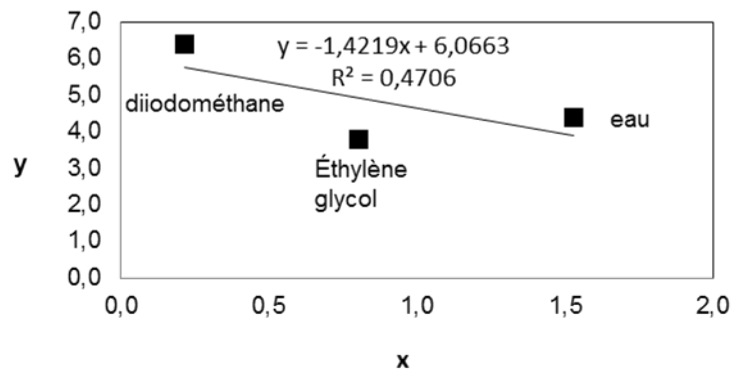
$$\frac{\gamma_{LV}}{\gamma_{LV}^d} (1 + \cos \theta) = \sqrt{\frac{\gamma_{SV}^{nd}}{\gamma_{LV}^d}} \frac{\sqrt{\gamma_{LV}^{nd}}}{\sqrt{\gamma_{LV}^d}} + \sqrt{\frac{\gamma_{SV}^d}{\gamma_{LV}^d}}$$

D'après les équations de droite trouvées, la tension de surface de l'aluminium 1050 texturée est de  $39mN/m$  alors que la tension de surface de l'aluminium non texturé (surface référence poli-miroir) est de  $30.5mN/m$  d'après des mesures faites selon le même protocole (voir figure A.2).

L'apport en énergie de surface sur la surface texturée n'est pas très importante. De plus, les coefficients de détermination des équations trouvées est faible ( $< 0.5$ ). Cela démontre la sensibilité des approches de détermination des énergies de surface. Les énergies de surfaces ne sont donc pas approfondies dans les études de ce document.



**Figure A.1** – Figure représentant la courbe des mesures d'énergies de surface selon le modèle d'Owens-Wendt pour une surface texturée par moletage.

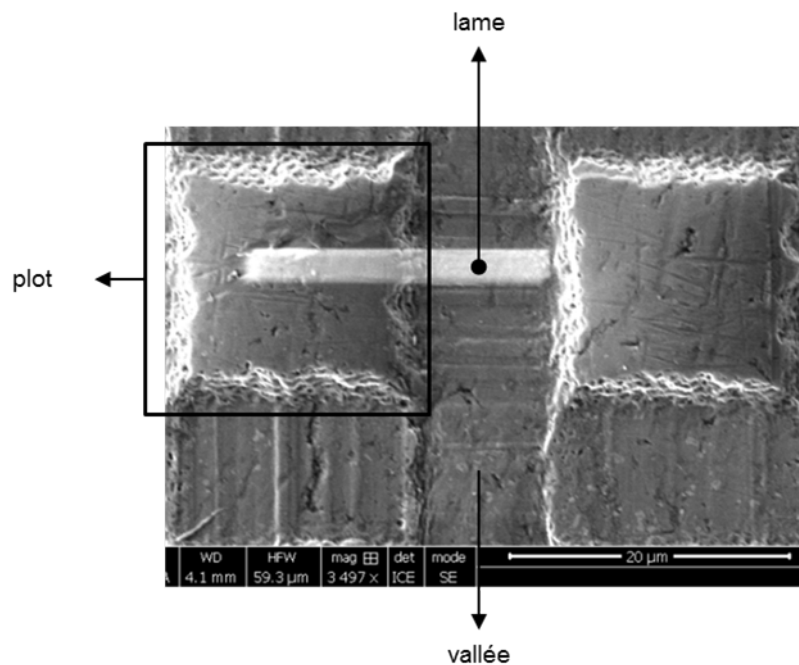


**Figure A.2** – Figure représentant la courbe des mesures d'énergies de surface selon le modèle d'Owens-Wendt pour une référence (poli-miroir).

## Coupes microstructurales

Afin d'analyser le comportement des grains de l'aluminium 1050 lors d'une texturation par micro-moletage, des coupes au FIB ont été effectuées. La surface analysée est prélevée sur une surface texturée en quadrillage de plots, de  $3.5\mu\text{m}$  de profondeur, et de  $27\mu\text{m}$  de période.

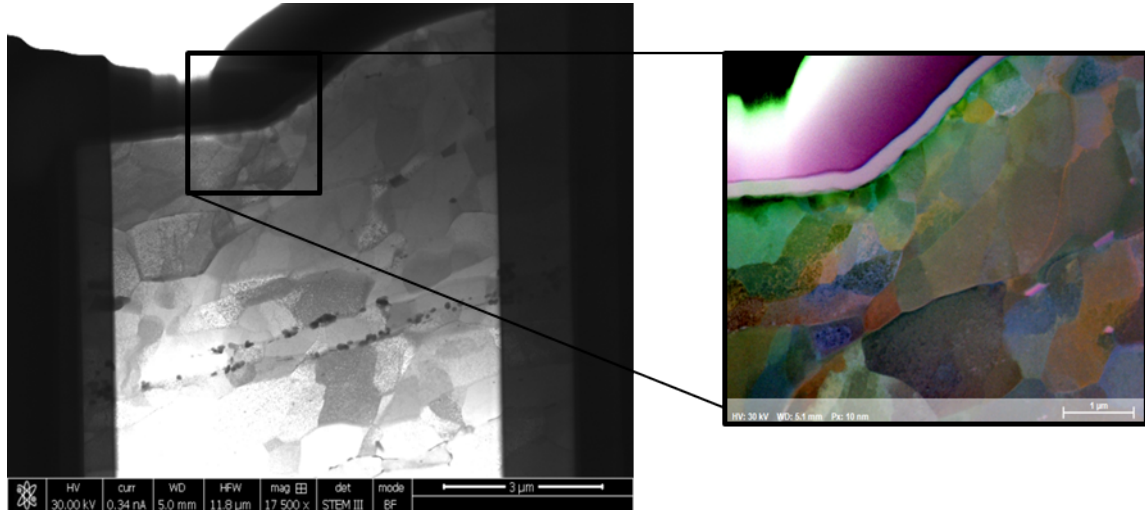
Une lame de  $6\mu\text{m} \times 6\mu\text{m}$  et de  $50\text{-}100\text{nm}$  d'épaisseur est découpée au FIB du centre d'un plot jusqu'au centre d'une vallée tel que le montre la figure B.1



**Figure B.1** – Figure représentant une image MEB de la lame à découper dans une surface en aluminium 1050 texturée de quadrillage de plots.



La figure B.2 présente une coupe au FIB d'un bord de plot. Sur cette figure les grain du matériau sont visibles. Néanmoins il est à noter que les grains ne semblent pas avoir modifiés suite la texturation par micro-moletage. En effet ils ne semblent ni plus petits, ni allongés.



**Figure B.2** – Figure représentant une coupe microstructurale et une analyse par EBSD sur le bord d'un plot.

Pour des profondeurs de motif de texturation de  $3.5\text{mm}$  le procédé de micro-moletage ne semble pas modifier les grains de la surface. L'analyse microstructurale des surfaces texturées par micro-moletage n'a pas été plus approfondie dans les études de ce manuscrit. Néanmoins il serait intéressant d'étudier cela de plus près, pour de profondeurs de motifs plus importantes par exemple, afin de connaître de façon plus précise l'interaction des matériaux et du procédé de texturation par moletage.

## ANNEXE C

---

Fiches techniques

---

### Homologations et conformités

BOEING

BMS 10-128 rev ORG Type 1 Grade A, Class A (conforme)

EUROCOPTER

ECS 2395

### SOCOGEL B0102 est un sol-gel utilisant une technologie brevetée par BOEING.

Les produits sol-gel sont des solutions aqueuses de sels de zirconium activés par un composé organo-métallique. Ils sont particulièrement performants pour la préparation de surface avant collage des adhésifs. Après application, la solution forme un revêtement hybride fortement adhérent sur les métaux tels que l'aluminium, le titane et les aciers inoxydables et favorise l'adhérence des systèmes collage.

Les performances du SOCOGEL B0102 sont conformes aux exigences aéronautiques en vigueur et offrent une alternative intéressante aux anodisations (chromique, sulfurique, ...) reconnues comme extrêmement dangereuses pour les utilisateurs, et générateurs de coûts croissants liés aux traitements des déchets (bains, effluents). SOCOGEL B0102 est plus économique en terme de coûts d'application, et en coût de traitement des effluents. Il ne nécessite pas de rinçage après application. Il sèche à température ambiante.

Le SOCOGEL B0102 est disponible en kits bi-composants, en version incolore.

Cette technologie de revêtement est couverte par un ou plusieurs des brevets suivants :  
6,077,885 - 5,866,652 - 792922 - 2,198,548 - 5,939,197 - 5,849,110 - 5,814,137 - 5,869,141 - 5,789,085 -  
5,869,140 - 7,001,666 - 6,605,365 - 6,770,371 - 5,958,578 - 6,037,060 - US20040099183

## UTILISATIONS

SOCOGEL B0102 est un produit de préparation de surface avant collage. Il confère aux différents adhésifs, d'excellentes propriétés d'adhérence sur les surfaces métalliques, ainsi que sur les matériaux composites.

SOCOGEL B0102 s'applique sur pièces élémentaires, sous-ensemble, ou avion assemblé. Il est utilisé aussi bien par les OEM, que par les MRO lors des opérations de maintenance fuselage.

## MISE EN OEUVRE

### INSTRUCTIONS DE MELANGE

- Le produit est bi-composant : une partie C et une partie G

- Verser la partie C dans la partie G.
- En fonction de la taille du kit, mélanger ou secouer énergiquement pendant au moins 30 secondes. (pour les kits de plus d'1 litre, utiliser un mixeur propre)
- Laisser la solution réagir pendant au moins 30 minutes. Re-mélanger avant application.

**ATTENTION** : les deux parties doivent être sans précipité. Dans le cas contraire, le produit doit être mis au rebut. Les emballages d'origine doivent être parfaitement clos. SOCOGEL B0102 est un produit bi-composant avec une durée de vie limitée. Kit à usage unique.

### PREPARATION DE SURFACE

SOCOGEL B0102 doit être appliqué sur une surface parfaitement dégraissée et désoxydée chimiquement, mécaniquement ou poncée manuellement. La désoxydation manuelle peut être réalisée par décapage, papier abrasif grade 180 ou plus, ou au Scotch Brite.

### APPLICATION

SOCOGEL B0102 s'applique par pulvérisation, aspersion, brossage ou trempage.

**Note:** Appliquer le SOCOGEL B0102 dans un délai de 24 heures après désoxydation. Protéger la surface traitée de la contamination si l'opération de collage n'est pas réalisée aussitôt après le traitement SOCOGEL.

**Par pulvérisation** : pulvériser le produit pour humidifier la surface sans que le produit ne coule. Un écoulement inégal peut causer une apparence irrégulière. Appliquer la solution de SOCOGEL de façon à ce que la surface reste mouillée pendant environ 2 minutes. Enlever l'excédent de produit dans les endroits où il est retenu comme le long des rebords. Absorber ou éponger l'excédent de telle sorte qu'il ne reste qu'un film fin et mouillé sur la surface. Laisser sécher 1 h minimum avant application de l'adhésif. Le temps de séchage peut être réduit en utilisant de l'air chaud pulsé à 60°C (120°F) 10-15 minutes environ.

## CARACTÉRISTIQUES TECHNIQUES

Aspect . . . . .	légèrement coloré après mélange
Temps d'induction . . . . .	30 minutes
Durée de vie du produit après induction . . . . .	12 heures après mélange
Capacité de recouvrement . . . . .	30 m <sup>2</sup> /litre
Point de congélation . . . . .	-24°C/-11°F

## PRÉCAUTIONS D'EMPLOI ET DE STOCKAGE

Stocker en emballages d'origine fermés en-dessous de 40°C/104°F.

Durée de vie : 12 mois à partir de la date d'emballage. La péremption est notée sur l'étiquette du produit par "use before".

Lire attentivement la fiche de données de sécurité.

SOCOGELB0102\_14001A2FR Date : 20-01-2014 Rédigé et vérifié par : JPF-BLT

Les kits ne doivent être utilisés qu'une seule fois. Ne pas utiliser des flacons ouverts.

**Cette fiche annule et remplace la précédente.**

Les informations de cette notice sont données de bonne foi mais n'ont qu'une valeur indicative et n'impliquent par conséquent aucun engagement, ni aucune garantie de notre part, notamment en cas d'atteinte aux droits appartenant à des tiers du fait de l'utilisation de nos produits. Les données qui y sont exposées rendent compte d'essais effectués par SOCOMORE qui se réserve par ailleurs le droit d'apporter des modifications techniques au produit. Ces données ne doivent en aucun cas se substituer aux essais préliminaires qu'il est indispensable d'effectuer pour l'adéquation du produit à chaque cas déterminé. Nous vous invitons à vérifier dans tous les cas la législation locale applicable à l'utilisation de notre produit. Nos services sont à votre disposition pour information.

SOC09ELB0102\_14001A2FR Date : 20-01-2014 Rédigé et vérifié par : JPF-BLT



# Scotch-Weld™ 9323 B/A

## Colle Structurale

### Fiche technique

Octobre, 2010

Dernière version : Mai 1999

#### Description du produit

La colle 3M Scotch-Weld™ 9323 B/A est un produit bicomposants thixotrope offrant les propriétés suivantes :

Polymérisation à une température de 20-25°C, mais peut être accélérée par une légère cuisson.

Les assemblages une fois polymérisés possèdent de bonnes performances à la chaleur et sont tenaces.

Les assemblages, une fois polymérisés, conservent remarquablement leurs performances après vieillissement en milieu hostile.

Excellente résistance au pelage.

Possède un temps de travail étendu qui permet le conditionnement en cartouche SEMKIT.

La colle, une fois mélangée, s'écoule lentement, ce qui permet une application aisée.

#### Propriétés physiques moyennes

(ceci n'est pas une spécification)

	Base : 9323 B	Accélérateur : 9323 A
Couleur	blanc crème	Rouge
Base	résine époxyde modifiée	amines – modifiés
Densité	1,18	1,06
Consistance	pâte thixotrope	Gel
Rapport de mélange de poids	100	27
Rapport de mélange en volume	100	30
Temps de travail à 23°C ± 2 pour 50 g de mélange	150 mn pour 50 g de mélange 120 mn pour 130 g de mélange 60 mn pour 160 g de mélange	

#### Performances du produit

Les résultats suivants ont été obtenus dans les laboratoires 3M dans des conditions déterminées.

Les méthodes d'application générales et procédures d'assemblage sont décrites ci-après :

Ces résultats sont des valeurs typiques obtenues avec la XA 9323 B/A lors d'assemblages testés au cisaillement et au pelage en T.

##### 1. Résistance au cisaillement

Les échantillons utilisés pour le test au cisaillement ont été constitués selon la méthode ASTM D 102-75 à partir de deux plaques d'aluminium 2024 T3 plaqué, d'une épaisseur de 1,6 mm, les surfaces sont préparées à l'aide de la méthode de décapage FDL décrite cidessous.

Les éprouvettes sont tractées à la vitesse de 2,54 mm/min. Épaisseur du cordon de colle : 100 à 200 microns.

Température du test	15 jours T° ambiante	24 heures à T° ambiante + 1 h à 80°C	2 h à 65°C
- 55°C ± 3	128.1	29.0	
+ 23°C ± 2	36.2	40.8	23.7
+ 60°C ± 2	29.0	23.0	39.6
+ 82°C ± 2	22.1	23.4	-
+ 120°C ± 2	4.0	3.5	25.4
+ 150°C ± 2	2.6	2.5	-

Toutes ces valeurs sont en MPa

## 2. Résistance au pelage en T

Les échantillons utilisés pour le test de pelage en T ont été constitués à partir de deux plaques d'aluminium 2024 T3 plaqué. Les échantillons sont découpés en éprouvettes de 210 mm x 210 mm x 0,80 mm.

La préparation de surface est effectuée à l'aide de la méthode de décapage FDL décrite cidessous :

### Cycle de polymérisation (en N/cm)

Température du test	24 heures à 23° ± 2°C T° ambiante + 1 h à 80°C ± 2°C	2 h à 65°C ± 2°C
- 55°C ± 3°C	10	12
23°C ± 2°C	52	58
+ 82°C ± 2°C	43	54

## 3. Sensibilité à l'environnement

Les valeurs typiques ont été obtenues avec des plaques d'aluminium 2024 T3 d'une épaisseur de 1,6 mm.

Les éprouvettes destinées au test de cisaillement ont été constituées selon la méthode ASTM D 1002-72.

Quelles que furent les conditions de vieillissement, les tests ont toujours été opérés à température ambiante et les éprouvettes ont été tractées à une vitesse de 2,54 mm/min. Résultats en MIa

Contrôle :	1	2
Immersion pendant 30 jours	38.2	41.6
Eau à T° ambiante	34.3	38.9
Essence à T° ambiante	36.6	38.0
M15 à T° ambiante	30.2	32.0
JP4 à T° ambiante	35.8	39.3
Huile de moteur à T° ambiante	36.4	40.9
(20w40)	37.3	36.8
Huile hydraulique à T° ambiante	33.9	35.1
(SkydrollR 500 B)	34.9	33.1
5 % pulvérisation eau salée à 35°C	32.8	35.3
120°C air chaud	37.0	36.0
70°C, 95 % humidité relative		
50°C, 95 % humidité relative		

Résistance OLS en Mpa

1 - Polymérisation pendant 15 jours à T° ambiante.

2 - 24 heures à T° ambiante + polymérisation à 80°C pendant 60 min.

## 4. Résistance aux chocs

Les résultats suivants ont été obtenus à l'aide d'assemblages réalisés à partir d'un système d'impact par pendule 120D selon la méthode de test AFNOR 76 115.

Matériaux : dessus 25 mm x 25 mm x 8 mm - dessous

35 mm x 25 mm x 8 mm : 2024 T3 décapé à l'acide.

Épaisseur du cordon de colle = C.A. 120 microns

Unité = Kj/cm<sup>2</sup>

**Module de cisaillement/arrachement à 23° C (ASTM DG 38-64T/ASTM-DG95)**

Les propriétés ont été obtenues sur un lot de Scotch Weld 9323 après une cuisson de 2 heures à 65° C ± 2° C sous une pression de 100 KPa.

- Module d'Young = 2870 MPa
- Module de cisaillement = 1070 MPa
- Coefficient de poisson = 0,37

**Module d'arrachement**

(Pendule de torsion AFNOR NFT 51-034)

Les caractéristiques ont été déterminées sur un lot de 9323 après une cuisson de 2 heures à 65° C ± 2° C sous une pression de 100 KPa

Température du test	Module d'Young (MPa)
- 40° C ± 3° C	3302 +/- 246
+ 23° C ± 2° C	2133 +/- 144
- 70° C ± 2° C	1502 +/- 144

**Cycle de polymérisation**

	15 jours à T° ambiante	24 heures à T° ambiante + 1 h à 80° C	2 h à 65° C
Valeur de l'impact en Kj/cm <sup>2</sup>	17,4 ± 4,4	28,7 ± 3,3	32,2 ± 3,2

**Application du produit**

Afin d'obtenir les performances nécessaires pour un bon assemblage, ainsi que leur reproductivité, le respect des conditions de mise en oeuvre est aussi important que le choix de l'adhésif ou la géométrie du joint.

D'une mauvaise application de la colle, peut découler une défaillance partielle ou totale de l'assemblage.

La colle 9323 B/A donnera d'excellents résultats sous diverses conditions d'application. Les performances du produit décrites plus haut, ont été obtenues en respectant les conditions de mise en oeuvre suivantes :

Si d'autres méthodes d'application sont envisagées, il est recommandé de vérifier, au préalable, qu'elles permettent d'obtenir les résultats recherchés.

**Préparation de surface**

Afin d'obtenir les performances maximales du produit, il est nécessaire de l'appliquer sur des surfaces parfaitement propres, sèches et non grasses. Une méthode de nettoyage donnant une surface parfaitement mouillable à l'eau est généralement satisfaisante. Les préparations de surface doivent être complètement évaluées avec la colle, particulièrement si la résistance à un environnement spécial est recherché.

Recommandations pour le nettoyage de l'aluminium

- Dégraissage alcalin - par exemple Oakite n°164 en solution à 10 % dans l'eau pendant 10 à 20 minutes à 85° C ± 5° C, et rinçage à l'eau immédiat et abondant.
- Traitement sulfochromique pendant 10 minutes à 65° C ± 3° C dans des solutions suivantes :

Décapage FPL (pour faire 1 l)

Acide sulfurique concentré : 332 g

Bichromate de sodium : 44,8 g

Eau distillée : ajouter pour faire 1/1,5 g

2024 T3 aluminium dégraissé percé au foret.

Précaution : utiliser un masque respiratoire adéquat et une protection pour la peau lors de l'utilisation des solutions acides.

Rincer les plaques à l'eau courante déionisée.

Sécher 15 minutes à l'air puis 10 mn en étuve à 65° C ± 5° C. Il est conseillé d'effectuer le collage ou l'application d'un primaire dans les 4 h qui suivent la préparation de surface.



**Mélange  
et application  
de la colle**

Lire attentivement les précautions d'emploi qui s'appliquent à ce produit :

**Proportion du mélange**

	Poids	Volume
Base B (blanc crème)	100	100
Durcisseur A (rouge)	27	30

Prendre soin de bien mélanger la colle jusqu'à l'obtention d'une couleur uniforme. Un bon mélange est important pour obtenir les meilleurs résultats de ce produit.

**Temps de travail**

Le temps de travail à 23°C pour 50 g de mélange est d'environ 2 h 30.

Le temps de travail du mélange sera allongé en réduisant la température ou la quantité de colle et sera raccourci par une température plus élevée ou une quantité plus importante de colle.

Exemple :

50 g de mélange

temps de travail : 2 h 30

127 g de mélange : 2 h 30

150 g de mélange : 1 h 00

Attention : le mélange génère de la chaleur.

**Application**

Le mélange peut être appliqué à l'aide d'une spatule, d'un couteau ou de matériel d'extrusion adéquat.

**Nettoyage**

L'excédent de colle non polymérisé, ainsi que l'équipement se nettoient avec des solvants de type cétonique\*.

\* Lors de l'utilisation de solvant, éteindre toutes sources d'ignition proches et respecter les précautions d'emploi appropriées pour l'utilisation de tels matériaux.

**Cycle de polymérisation**

– Pression de collage :

Une pression permettant de maintenir les pièces en position pendant toute la durée du cycle est suffisante pour permettre l'étalement de la colle sur toute la surface à encoller et éviter la distorsion et l'expansion thermique des pièces collées.

Les résultats reportés dans le paragraphe "performances du produit" ont été obtenus avec une pression de collage de 10 à 20 kPa.

– Durée et température de polymérisation :

Les durées et températures de polymérisation ci-dessous ont été utilisées pour obtenir les valeurs typiques développées dans le paragraphe "Performances du produit".

Le produit atteint des performances structurales

[> 7 MPa] après 4 heures à température ambiante, toutefois la polymérisation est pratiquement totale après 24 h à 23°C et le produit atteint ses performances

optimales après :

15 jours à 23°C ± 2°C

2 h à 65°C ± 5°C

24 h à 23°C ± 2°C

+ 1 heure à 30°C

**Conditions  
de stockage**

Stocker le produit à ± 23°C pour une durée de vie maximale. Assurer une rotation de stock sur la base "premier entré-premier sorti". Sur demande, votre attaché commercial Département Techniques Adhésives Industrielles pourra vous indiquer la durée de vie du produit prévue dans vos conditions de stockage.

**Précautions  
d'emploi**

Base et durcisseur contiennent respectivement résines époxydes et amines. Les parts A et B sont irritantes pour la peau et les yeux et peuvent entraîner une sensibilisation par contact

avec la peau. Le contact direct avec les yeux, de la partie A - durcisseur - risque de provoquer de graves lésions oculaires. La partie A est nocive en cas d'ingestion.

– Éviter l'inhalation et le contact avec les yeux des particules et poussières pouvant être créées par l'abrasion ou l'usinage du produit polymérisé.

- 
- En cas de contact avec la peau, laver à l'eau et au savon.
  - Nettoyer les vêtements souillés avant de les remettre.
  - Éviter de respirer les vapeurs pendant la manipulation et la polymérisation du produit.
  - Éviter le contact avec la peau et les yeux.
- En cas d'ingestion, ne pas faire vomir. Faire boire deux verres d'eau et appeler d'urgence un médecin.
- Porter un vêtement de protection, des gants et des lunettes pendant l'utilisation.
- 

**Informations  
additionnelles**

Pour toute demande d'information additionnelle, contacter l'adresse ci-dessous.  
Fiches de données et de sécurité : <http://www.quickfds.fr>

---

**Remarques  
importantes**

Les informations et données techniques contenues dans cette fiche technique sont basées sur des essais effectués en toute bonne foi. Cependant, il s'agit de résultats moyens qui ne peuvent être utilisés en tant que spécification. De nombreux facteurs peuvent affecter les performances d'un produit 3M sur une application donnée, comme les conditions dans lesquelles le produit est appliqué ainsi que les conditions environnementales et délais dans lesquels on attend une performance du produit. Puisque ces facteurs dépendent de l'utilisateur, nous recommandons donc à nos utilisateurs :

- De réaliser des essais industriels dans les conditions exactes de l'application envisagée, et de s'assurer que notre produit satisfait à ces contraintes ;
- De nous consulter préalablement à toute utilisation particulière.

Les conditions de garantie de ce produit sont régies par nos conditions générales de vente, les usages et la législation en vigueur.

**3M France**

Département Solutions colles et adhésifs pour l'industrie  
Boulevard de l'Oise, 95006 Cergy Pontoise Cedex  
Téléphone : 01 30 31 62 64 – Fax : 01 30 31 78 62

Site : <http://www.3m.fr/collesetadhesifs>

Pour toutes informations sur les autres produits 3M



## Encapsulants

# Dow Corning® 184 Silicone Elastomer

### FEATURES

---

- Flowable
- RT and heat cure
- High tensile strength
- Same as Sylgard 182 but with RT cure capability
- UL and Mil Spec tested

### BENEFITS

---

- Rapid, versatile cure processing controlled by temperature
- High transparency allows easy inspection of components
- Can be considered for uses requiring UL and Mil Spec requirements

### COMPOSITION

---

- 2-part
- 10:1 mix ratio
- Polydimethylsiloxane elastomer

### APPLICATION METHODS

---

- Automated metered mixing and dispensing
- Manual mixing

Transparent encapsulant with good flame resistance

### APPLICATIONS

- General potting applications
- Power supplies
- Connectors
- Sensors
- Industrial controls
- Transformers
- Amplifiers
- High voltage resistor packs
- Relays
- Adhesive/encapsulant for solar cells
- Adhesive handling beam lead integrated circuits during processing

### TYPICAL PROPERTIES

Specification Writers: These values are not intended for use in preparing specifications. Please contact your local Dow Corning sales office or your Global Dow Corning Connection before writing specifications on this product.

Property	Unit	Value
Viscosity (Part A)	cP	5175
	mPa-sec	5175
	Pa-sec	5.2
Viscosity (Mixed)	cP	3500
	mPa-sec	3500
	Pa-sec	3.5
Specific Gravity (Uncured Base)	-	1.03
Specific Gravity (Cured)	-	1.04
Working Time at 25°C (Pot Life - hours)	hr	1.4
Cure Time at 25°C	hrs	48
Heat Cure Time @ 100°C	minutes	35
Heat Cure Time @ 125°C	minutes	20
Heat Cure Time @ 150°C	minutes	10

---

## DESCRIPTION

Dow Corning® silicone encapsulants are supplied as two-part liquid component kits. When liquid components are thoroughly mixed, the mixture cures to a flexible elastomer, which is well suited for the protection of electrical/electronic applications. Dow Corning silicone encapsulants cure without exotherm at a constant rate regardless of sectional thickness or degree of confinement. Dow Corning silicone elastomers require no post cure and can be placed in service immediately following the completion of the cure schedule. Standard silicone encapsulants require a surface treatment with a primer in addition to good cleaning for adhesion while primerless silicone encapsulants require only good cleaning. Underwriters Laboratory (UL) 94 recognition is based on minimum thickness requirements. Please consult the UL Online Certifications Directory for the most accurate certification information.

## MIXING AND DE-AIRING

The 10:1 mix ratio these products are supplied in gives one latitude to tune the modulus and hardness for specific application needs and production lines. In most cases de-airing is not required.

## PREPARING SURFACES

In applications requiring adhesion, priming will be required for many of the silicone encapsulants. See the Primer Selection Guide for the correct primer to use with a given product. For best results, the primer should be applied in a very thin, uniform coating and then wiped off after application. After application, it should be thoroughly cured prior to application of the silicone elastomer. Additional instructions for primer usage can be found in the information sheets specific to the individual primers.

## PROCESSING/CURING

Thoroughly mixed Dow Corning silicone encapsulant may be poured/dispensed directly into the

## TYPICAL PROPERTIES, continued

Property	Unit	Value
Tensile Strength	psi	1025
	MPa	7.1
	kg/cm <sup>2</sup>	71
Elongation	%	120
Tear Strength (Die B)	ppi	5
	N/cm	2
Durometer Shore A	-	44
Dielectric Strength	volts/mil	475
	kV/mm	19
Volume Resistivity	ohm*cm	2.9E+14
Dielectric Constant at 100 Hz	-	2.72
Dielectric Constant at 100 kHz	-	2.68
Dissipation Factor at 100 hz	-	0.00257
Dissipation Factor at 100 kHz	-	0.00133
Mil Specification	NA	Mil Spec
Agency Listing	-	UL 94V-0
Shelf Life at 25°C	months	24
Refractive Index @ 589 nm	-	1.4118
Refractive Index @ 632.8 nm	-	1.4225
Refractive Index @ 1321 nm	-	1.4028
Refractive Index @ 1554 nm	-	1.3997

container in which it is to be cured. Care should be taken to minimize air entrapment. When practical, pouring/dispensing should be done under vacuum, particularly if the component being potted or encapsulated has many small voids. If this technique cannot be used, the unit should be evacuated after the silicone encapsulant has been poured/dispensed. Dow Corning

silicone encapsulants may be either room temperature (25°C/77°F) or heat cured. Room temperature cure encapsulants may also be heat accelerated for faster cure. Ideal cure conditions for each product are given in the product selection table. Two-part condensation cure encapsulants should not be heat accelerated above 60°C (140°F).

## **POT LIFE AND CURE RATE**

Cure reaction begins with the mixing process. Initially, cure is evidenced by a gradual increase in viscosity, followed by gelation and conversion to a solid elastomer. Pot life is defined as the time required for viscosity to double after Parts A and B (base and curing agent) are mixed and is highly temperature and application dependent. Please refer to the data table.

## **USEFUL TEMPERATURE RANGES**

For most uses, silicone elastomers should be operational over a temperature range of -45 to 200°C (-49 to 392°F) for long periods of time. However, at both the low- and high temperature ends of the spectrum, behavior of the materials and performance in particular applications can become more complex and require additional considerations. For low-temperature performance, thermal cycling to conditions such as -55°C (-67°F) may be possible, but performance should be verified for your parts or assemblies. Factors that may influence performance are configuration and stress sensitivity of components, cooling rates and hold times, and prior temperature history. At the high-temperature end, the durability of the cured silicone elastomer is time and temperature dependent. As expected, the higher the temperature, the shorter the time the material will remain useable.

## **COMPATIBILITY**

Certain materials, chemicals, curing agents and plasticizers can inhibit the cure of addition cure adhesives. Most notable of these include: Organotin and other organometallic compounds, Silicone rubber containing organotin catalyst, Sulfur, polysulfides, polysulfones or other sulfur containing materials, unsaturated hydrocarbon plasticizers, and some solder flux residues. If a substrate or material is questionable with respect to potentially causing inhibition of cure, it is recommended that a small

scale compatibility test be run to ascertain suitability in a given application. The presence of liquid or uncured product at the interface between the questionable substrate and the cured gel indicates incompatibility and inhibition of cure.

## **REPAIRABILITY**

In the manufacture of electrical/electronic devices it is often desirable to salvage or reclaim damaged or defective units. With most non-silicone rigid potting/encapsulating materials, removal or entry is difficult or impossible without causing excessive damage to internal circuitry. Dow Corning silicone encapsulants can be selectively removed with relative ease, any repairs or changes accomplished, and the repaired area reprinted in place with additional product. To remove silicone elastomers, simply cut with a sharp blade or knife and tear and remove unwanted material from the area to be repaired. Sections of the adhered elastomer are best removed from substrates and circuitry by mechanical action such as scraping or rubbing and can be assisted by applying Dow Corning® brand OS Fluids. Before applying additional encapsulant to a repaired device, roughen the exposed surfaces of the cured encapsulant with an abrasive paper and rinse with a suitable solvent. This will enhance adhesion and permit the repaired material to become an integral matrix with the existing encapsulant. Silicone prime coats are not recommended for adhering products to themselves.

## **PACKAGING**

In general, Dow Corning silicone 1:1 mix ratio encapsulants are supplied in nominal 0.45-, 3.6-, 18- and 200-kg (1-, 8-, 40- and 440-lb) containers, net weight. Dow Corning silicone 10:1 mix ratio encapsulants are supplied in nominal 0.5-, 5-, 25- and 225-kg (1.1-, 11-, 55- and 495-lb) containers, net weight. Packaging options may vary by product. Consult Dow Corning Customer

Service at (989) 496-6000 for additional packaging options.

## **USABLE LIFE AND STORAGE**

Shelf life is indicated by the "Use Before" date found on the product label. Refer to the product label for storage temperature requirements. Special precautions must be taken to prevent moisture from contacting these materials. Containers should be kept tightly closed and head or air space minimized. Partially filled containers should be purged with dry air or other gases, such as nitrogen. Exposure to moisture could reduce adhesion and cause bubbles to form.

## **HANDLING**

### **PRECAUTIONS**

**PRODUCT SAFETY INFORMATION REQUIRED FOR SAFE USE IS NOT INCLUDED IN THIS DOCUMENT. BEFORE HANDLING, READ PRODUCT AND MATERIAL SAFETY DATA SHEETS AND CONTAINER LABELS FOR SAFE USE, PHYSICAL AND HEALTH HAZARD INFORMATION. THE MATERIAL SAFETY DATA SHEET IS AVAILABLE ON THE DOW CORNING WEBSITE AT [WWW.DOWCORNING.COM](http://WWW.DOWCORNING.COM), OR FROM YOUR DOW CORNING REPRESENTATIVE, OR DISTRIBUTOR, OR BY CALLING YOUR GLOBAL DOW CORNING CONNECTION.**

## **HEALTH AND ENVIRONMENTAL INFORMATION**

To support Customers in their product safety needs, Dow Corning has an extensive Product Stewardship organization and a team of Product Safety and Regulatory Compliance (PS&RC) specialists available in each area. For further information, please see our website, [www.dowcorning.com](http://www.dowcorning.com) or consult your local Dow Corning representative.

## **LIMITATIONS**

This product is neither tested nor represented as suitable for medical or pharmaceutical uses.

## **LIMITED WARRANTY INFORMATION PLEASE READ CAREFULLY**

The information contained herein is offered in good faith and is believed to be accurate. However, because conditions and methods of use of our products are beyond our control, this information should not be used in substitution for customer's tests to ensure that our products are safe, effective, and fully satisfactory for

the intended end use. Suggestions of use shall not be taken as inducements to infringe any patent. Dow Corning's sole warranty is that our products will meet the sales specifications in effect at the time of shipment. Your exclusive remedy for breach of such warranty is limited to refund of purchase price or replacement of any product shown to be other than as warranted.

**DOW CORNING SPECIFICALLY  
DISCLAIMS ANY OTHER  
EXPRESS OR IMPLIED  
WARRANTY OF FITNESS FOR  
A PARTICULAR PURPOSE OR  
MERCHANTABILITY.**

**DOW CORNING DISCLAIMS  
LIABILITY FOR ANY  
INCIDENTAL OR  
CONSEQUENTIAL DAMAGES.**

*We help you invent the future.™*

**dowcorning.com**



---

## Bibliographie

---

- [1] H. Y. Erbil. *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*. Wiley, 2006.
- [2] R. Lévêque. *Traitement et revêtements de surface des métaux*. Dunod, 2007.
- [3] Jacob Israelachvili. *Intermolecular and surfaces forces*. Elsevier, 2011.
- [4] A.J Kinloch. The science of adhesion. *Journal of materials science*, 1980.
- [5] Alain Lamure. Mécanismes d'adhésion, 2016.
- [6] Pierre Gilles De Gennes, Françoise Brochard-Wyart, and David Quéré. *Conception et assemblage multimatériaux, le collage structural*. Lavoisier, 2010.
- [7] Mickael Pomes-Hadda. *Caractérisations et performance des assemblages colles époxyde-amine/aluminium*. PhD thesis, Université de Toulouse, 2015.
- [8] A. A. Roche. Les théories de l'adhésion et mesure de l'adhérence. *Le vide, les couches minces*, 257 : 197–230, 1991.
- [9] M.-G. Barthès-Labrousse. Adhesion mechanisms at amine-cured epoxy/aluminium interfaces. *The Journal of adhesion*, 57 (1-4) : 65–75, 1996.
- [10] C. J. Van Oss, R. J. Good, and M. K. Chaudhury. The role of van der waals forces and hydrogen bonds in "hydrophobic interactions" between biopolymers and low energy surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 111(2) : 378-390, 1986.
- [11] Murielle Bouteau. *Propriétés de mouillage de surfaces chimiquement hétérogènes*. PhD thesis, Université de Cergy-Pontoise, 2007.
- [12] Antonin Marchand. *Mouillage statique et dynamique : Influences géométriques aux échelles moléculaires*. PhD thesis, Université Paris VII – Denis Diderot, 2011.
- [13] D. Mazuyer. Cours de m2, filière sise, surface physics : capillarity and wetting, 2015.
- [14] Anathase Dupré. *Théorie mécanique de la Chaleur*. Gauthier Villars, 1869.
- [15] José Bico. *Mécanismes d'imprégnation : Surfaces texturées, Bigouttes, Poreux*. PhD thesis, Université de Paris VI, 2000.
- [16] K.L. Mittal. *Advances in Contact Angles, Wettability and Adhesion*. Wiley, 2015.



- [17] Thomas Young. An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions*, 1805.
- [18] David Quéré. Rough ideas on wetting. *Elsevier Sciences*, 2002.
- [19] Pierre Gilles De Gennes, Françoise Brochard-Wyart, and David Quéré. *Capillarity and wetting phenomena*. Springer, 2002.
- [20] Edward Bormashenko. Progress in understanding wetting transitions on rough surfaces. *Elsevier Sciences*, 2014.
- [21] A.B.D Cassie and S. Baxter. Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc.* 40, 546-551, 1944.
- [22] C. Ishino, K. Okumura, and D. Quéré. Wetting transition on rough surfaces. *Europhys. Lett.*, 68(3) : 419-425, 2004.
- [23] J. Bico, C. Tordeux, and D. Quéré. Rough wetting. *Europhys. Lett.*, 2001.
- [24] R.E Johnson and R.H Dettre. Contact angle, wettability, and adhesion. *Advances in Chemistry Series*, 1964.
- [25] Pierre Gilles De Gennes. Wetting : statics and dynamics. *Review of modern physics*, 1985.
- [26] Zisman. In contact angles wettability and adhesion. *Chemical series*, 1964.
- [27] D. Berthelot. Sur le mélange des gaz, 1898.
- [28] F. M. Fowkes. Attractive forces at interfaces. *Ind. Eng. Chem.*, 56 (12) : 40-52, 1964.
- [29] D.K Owens and R.C Wendt. Estimation of the surface free energy of polymers. *J. Appl Polym. Sci.*, 13, 1741, 1969.
- [30] C.J. Evans and J. Bryan. "structured", "textured" or "engineered" surfaces, 1999.
- [31] U. Hermens, S.V. Kirner, P. Emonts, C. AND, E. Skoulas, A. Mimidis, H. Mescheder, K. Winands, J. Krüger, E. Stratakis, and J. Bonse. Mimicking lizard-like surface structures upon ultrashort laser pulse irradiation of inorganic materials. *Appl. Surf. Sci.*, 2016.
- [32] B. Rappet. Etats de surface, mesure.
- [33] Mathilde Callies Reyssat. *Splendeur et misère de l'effet lotus*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2007.
- [34] C. NEINHUS and W. BARTHLOTT. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. *Annals of botany* 79 : 667-677, 1997.
- [35] S. Herminghaus. Roughness-induced non-wetting. *Europhys. Lett.*, 52(2), pp.165-170, 2000.
- [36] James F. Schumacher, N. Aldred, Maureen E. Caloow, John A. Finlay, Anthony S. Clare, and Anthony B. Brennan. Species-specific engineered antifouling topographies : correlations between the settlement of algal zoospores and barnacle cyprids. *Biofouling : The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research*, 23 :5, 307-317, 2007.
- [37] B.J.N Persson, O. Albohr, U. Tartaglino, A.I Volokitin, and E. Tasatti. On the nature of surface roughness with application to contact mechanisms, sealing, rubber friction and adhesion. *J. Phys. : Condens. Matter* 17 R1-R62, 2005.

- 
- [38] W. Federle, W.JB Barnes, W. Baumgartner, P. Drechsler, and J.M Smith. Wet but not slippery : boundary friction in tree frog adhesive toe pads. *J.R. Soc. Interface* 3,689-697, 2006.
- [39] B.J.N Persson. Wet adhesion with application to tree frog adhesive toe pads and tires. *J. Phys. : Condens. Matter* 19,376110(16pp), 2007.
- [40] G. Huber, Gorb S. N., N. Hosoda, R. Spolenak, and E. Arzt. Influence of surface roughness on gecko adhesion. *Acta Biomaterialia* 3, 607-610, 2007.
- [41] J. Xie, M. Li, Q. Dai, W. Huang, and X. Wang. Key parameters of biomimetic patterned surface for wet adhesion. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 82 : 72-78, 2018.
- [42] M. Li, J. Xie, Q. Dai, W. Huang, and X. Wang. Effect of wetting case and softness on adhesion of bioinspired micropatterned surfaces. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 78 : 266-272, 2018.
- [43] M. Nosonovsky and B. Bhushan. *Biomimetics, Energy Conservation and Sustainability*. Springer, 2012.
- [44] M. Nosonovsky and B. Bhushan. *Multiscale Dissipative Mechanisms and Hierarchical Surfaces*. Springer, 2008.
- [45] M. Nosonovsky and B. Bhushan. Multiscale friction mechanisms and hierarchical surfaces in nano- and bio-tribology. *Materials Science and Engineering, R* 58 : 162-193, 2007.
- [46] M. Nosonovsky and B. Bhushan. Capillary effects and instabilities in nanocontacts. *Ultramicroscopy* 108 : 1181- 1185, 2008.
- [47] M. Nosonovsky and B. Bhushan. Hierarchical roughness optimization for biomimetic superhydrophobic surfaces. *Ultramicroscopy* 107 : 969-979, 2007.
- [48] B. Bhushan and E. K. Her. Fabrication of superhydrophobic surfaces with high and low adhesion inspired from rose petal. *Langmuir*, 26 : 8207-8217, 2010.
- [49] U. Pettersson and S. Jacobson. Influence of surface texture on boundary lubricated sliding contacts. *Tribol.Int.*, 36 (11) : 857-864, 2003.
- [50] B. N. J. Persson and M. Scaraggi. Lubricated sliding dynamics : Flow factors and stribek curve. *Eur. Phys. J. E*, 34 : 113, 2011.
- [51] P. Commans, C. Effertz, F. Hischen, K. Staudt, W. Böhme, and W. Baumgartner. Moisture harvesting and water transport through specialized micro-structures on the integument of lizards. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2, 204-214, 2011.
- [52] J. Bico, C. Tordeux, and D. Quéré. Rough wetting. *Europhys. Lett.*, 55(2) : 214-220, 2001.
- [53] K.J Kubiak, M.C.T Wilson, T.G Mathia, and Ph. Carval. Wettability versus roughness of engineering surfaces. *Wear* 271, 523-528, 2011.
- [54] D. Quéré. Wetting and roughness. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 38 : 71-99, 2008.

- [55] J. Bico, U. Thiele, and D. Quéré. Wetting of textured surfaces. *Physicochemical and Engineering Aspects* 206, 41–46, 2002.
- [56] K.J Kubiak and T.G Mathia. Anisotropic wetting of hydrophobic and hydrophilic surfaces - modelling by lattice boltzmann method. *Procedia Engineering* 00, 000–000, 2013.
- [57] L. He, W. Liang, Z. Wang, and A. Akbarzadeh. A three-dimensional model for analyzing the anisotropic wetting behavior of striped surfaces. *Colloids and Surfaces, A* 552 : 67–74, 2018.
- [58] J. Tang, Y. Yu, X. Hu, X. Mo, W. Zhou, X. Dai, L. Shan, and Yu D. Study on the characteristics of the capillary wetting and flow in open rectangular microgrooves heat sink. *Applied thermal engineering*, 143 : 90-99, 2018.
- [59] R.R Netz and D. Andelman. Roughness-induced wetting. *Phys. Rev. E*, 55, 687, 1997.
- [60] D. Quéré. Modulation du mouillage par des microtextures. *La houille blanche N* 4, 2003.
- [61] R. Seeman, M. Brinkmann, E.J Kramer, Lange F.F., and R. Lipowsky. Wetting morphologies at microstructured surfaces. *PNAS*, 102, 1848-1852, 2005.
- [62] J. Drelich, E. Chibowski, Denis D. Meng, and K. Terpilowski. Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and materials. *Soft Matter*, Vol. 7, No. 21, pp. 9804-9828., 2011.
- [63] S. Swain Peter and R. Lipowsky. Contact angles on heterogeneous surfaces : a new look at cassie’s and wenzel’s laws, 1998.
- [64] L. Gao and MacCarthy T. J. How wenzel and cassie were wrong. *Langmuir*, 23 : 3762-3765, 2007.
- [65] X Xu and X. Wang. Analysis of wetting and contact angle hysteresis on chemically patterned surfaces. *SIAM J Appl Math*, 71 : 1753-1779, 2011.
- [66] G. Whyman and T. Bormashenko, E. NAD Stein. The rigorous derivation of young, cassie-baxter and wenzel equations and the analysis of the contact angle hysteresis phenomenon. *Chemical Physics Letters*, 450 : 355–359, 2008.
- [67] A. Sarkar and A-M. Kietzig. General equation of wettability : A tool to calculate the contact angle for rough surface. *Chemical Physics Letters*, 574 : 106–111, 2013.
- [68] S. Costil, A. Lamraoui, C. Langlade, O. Heintz, and R. Oltrab. Surface modifications induced by pulsed-laser texturing—influence of laser impact on the surface properties. *Applied Surface Science* 288, 542– 549, 2014.
- [69] S. Valette, P. Steyer, L. Richard, B. Forest, C. Donnet, and Audouard. Influence of femtosecond laser marking on the corrosion resistance of stainless steels. *Applied Surface Science*, 252, 4696–4701, 2006.
- [70] Groenendijk M. N. W. and J. Meijer. Surface microstructures obtained by femtosecond laser pulses. *Annals of the CIRP Vol.* 55, 2006.

- 
- [71] S. Hammouti, B. Beaugiraud, M. Salvia, C. Mauclair, A. Pascale-Hamri, and S. Benayoun, S. AD Valette. Elaboration of submicron structures on peek polymer by femtosecond laser. *Applied Surface Science*, 327 : 277–287, 2015.
- [72] V. D. Ta, A. Dunn, T. J. Wasley, J. Li, R. W. Kay, J. Stringer, P. J. Smith, E. Esenturk, C. Connaughton, and J. D. Shepard. Laser textured superhydrophobic surfaces and their applications for homogeneous spot deposition. *Applied Surface Science*, 365 : 153–159, 2016.
- [73] Yury R. Kolobov, Marina Yu Smolyakova, Anastasia Yu Kolobova, Audrey A. Lonin, Sergey I. Kudryashov, Sergey V. Makarov, Pavel N. Saltuganov, Dmitry A. Zayarny, and Alexander E. Ligachev. Superhydrophobic textures fabricated by femtosecond laser pulses on sub-micro and nano-crystalline titanium surfaces. *Laser Phys. Lett.* 11, 125602 (4pp), 2014.
- [74] C. Ma, S. Bai, Y. Meng, and X. Peng. Hydrophilic control of laser micro-square-convexes surfaces. *Materials Letters* 109, 316–319, 2013.
- [75] Kenji Goya, Yuji Yamachoshi, Yusuke Fuchiwaki, Masato Tanaka, Toshihiko Ooie, Kaori Abe, and M. Katoka. Femtosecond laser direct fabrication of micro-grooved textures on a capillary flow immunoassay microchip for spatially-selected antibody immobilization. *Sensors and Actuators B* 239, 1275–1281, 2017.
- [76] H.C. Man, K.Y Chiu, and X. Guo. Laser surface micro-drilling and texturing of metals for improvement of adhesion joint strength. *Applied Surface Science* 256, 3166–3169, 2010.
- [77] G. Pardal, S. Meco, A. Dunn, S. Williams, S. Ganguly, Duncun P. Hand, and Krystian L. Wlodarczyk. Laser spot welding of laser textured steel to aluminium. *Journal of Materials Processing Technology* 241, 24–35, 2017.
- [78] P. Commans, K. Winanads, K. Arntz, F. Klocke, and W. Baumgartner. Laser-based biomimetic functionalization of surfaces : from moisture harvesting lizards to specific fluid transport systems. *Int. J. of Design & Nature and Ecodynamics. Vol. 9, No. 3*, 206–215, 2014.
- [79] Popular mechanics magazine, 1952.
- [80] H. Coban, A.K.M. De Silva, and D.K. Harrison. Mill-knurling as an alternative to laser welding for automotive drivetrain assembly. *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 58 : 41–44, 2009.
- [81] W. W Pulkrabek and J. D. Munter. Knurl roll design for stable rotogravure coating. *Chemical Engineering Science*, 38 (8) : 1309-1314, 1983.
- [82] Y. Kajihare, Y. Tamura, F. Kimura, G. Suzuki, N. Nakura, and Yamaguchi E. Joining strength dependence on molding conditions and surface textures in blast-assisted metal-polymer direct joining. *Manufacturing Technology*, 67 : 591-594, 2018.

- [83] R. Ishino, M. Sunahata, and S. Takada. The effect of shot peening process on improvement of a magnetostrictive torque sensor with helical knurls. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 272–276, e1697–e1699, 2004.
- [84] T. Ibatan, M.S. Uddin, and M.A.K. Chowdhury. Recent development on surface texturing in enhancing tribological performance of bearing sliders. *Surface & Coatings Technology*, 2015.
- [85] A.H. Cannon and W.P. King. Casting metal microstructures from a flexible and reusable mold. *J.Micromechanics Microengineering*, 19 (9) : 095016, 2009.
- [86] Lingling Peng. *Modélisation numérique d’assemblages collés : Application à la réparation de structures en composites*. PhD thesis, Université de Bourgogne, 2013.
- [87] A. W. Espie. The performance of adhesive joints- a uk initiative. *Int. J. Adhesion and Adhesives*, 13 (3) : 211-212, 1993.
- [88] H. Ancenay. Assemblages collés. *Techniques de l’ingénieur : Travail des matériaux, assemblage*, B5540 v1, 1968.
- [89] Marie-Anne Bruneaux. *Durabilité des assemblages collés : Modélisation mécanique et physico-chimique*. PhD thesis, Università degli Studi di Roma “Tor Vergata”, 2004.
- [90] Thi-Hoa-Tam Nguyen. *Modèle d’endommagement des assemblages collés : identification et application à la description d’un essai de vieillissement accéléré*. PhD thesis, Ecole nationale des ponts et chaussées, 2008.
- [91] R. G. Schmidt and J. P. Bell. Epoxy adhesion to metals. *Epoxy Resins and Composites II* : 33-71, 2005.
- [92] Olivier Mario. *Etude du vieillissement des assemblages structuraux acier/aluminium : Influence de l’environnement sur le dimensionnement*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2007.
- [93] Sylvain Popineau. *Durabilité en milieu humide d’assemblages structuraux collés type alu-minium/composite*. PhD thesis, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2005.
- [94] Dermatoses professionnelles aux résines époxy, allergologie, dermatologie professionnelle, inrs, revue documents pour le médecin du travail, 2002.
- [95] C. Barrère and F. Dal maso. Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés. *Revue de l’institut français du pétrole*, 52 (3) : 317-335, 1997.
- [96] J. P. Jeandrou. Conception et assemblage multimatériaux, le collage structural. *Matériaux & Techniques*, 80 (4-5) : 11-15, 1992.
- [97] Romain Brethous. *Assemblages collés modèles à base d’adhésifs nanostructurés : interdiffusion entre des copolymères triblocs et une résine époxyde*. PhD thesis, Université de Toulouse, 2013.
- [98] M. E. R. Shanahan. Adhesion. *GFP*, 7 : 247, 1987.
- [99] W. D. Bascom and R. L. Patrick. The surface chemistry of bonding metals with polymer adhesives. *Adhesive Age* : 25-32, 1974.

- 
- [100] B. B. Johnsen and A. Stori. Reflection-absorption ft-ir studies of the specific interaction of amines and an epoxy adhesive with gps treated aluminium surfaces. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 23 (2) : 155-163, 2003.
- [101] G. K. A. Kodokian and A. J.. Kinloch. *Journal of Materials Science Letters*, 7 : 625-627, 1988.
- [102] Christohper A. Brown. Fundamental scales of adhesion and area-scale fractal analysis. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 41 (13) : 1927-1933, 2001.
- [103] M. Shahid and S. A. Hashim. Cleavage strength of stell/composite joints. *Journal of adhesion*, 73 (4) : 365-384, 2000.
- [104] F. Dorval, A. Denoyelle, and J.-C. Joud. Influence d'un primaire d'adhésion à fonction amine sur le vieillissement en milieu humide d'un assemblage colle epoxy/acier inoxydable : 196-199. 2001.
- [105] M. E. R. Shanahan and C. Bourgès-Monnier. Effects of plasma treatment on the adhesion of an epoxy composite. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 16 (2) : 129-135, 1996.
- [106] S. G. Hong and J. Boerio. Adhesive bondong of clean and oil-contaminated electrogalvanized steel substrates. *Journal of Adhesion* 49 : 133-149, 1995.
- [107] M. Bermont, W. Brockmann, M. F. Guimon, and G. Pfister-Guillouzo. Improvement of the durability of zinc-coated steel/epoxy bonded joints. *Journal of Adhesion* 41 (1-4) : 147-168, 1993.
- [108] H. Yu, W. Huang, and X. Wanf. The effect of dimple chapes on friction of paralell surfaces. *Journal of Engineering Tribology*, 225, Part J, 693 : 703, 2011.
- [109] Alexandre Sauvage. *Caractérisation et modélisation de l'adhérence dans les assemblages collés*. PhD thesis, L'université de Haute Alsace, 2016.
- [110] R. D. Adams. Adhesion. *London*, 15 : 1, 1991.
- [111] P. Cognard. *Caractéristiques, mise en oeuvre des colles*, 2013.
- [112] P. Cognard. *Collage des matériaux : Mécanismes. classification des colles*, 2008.
- [113] J. Cognard. *Science et technologie du collage*. Presses Polytechniques et universitaires romandes, 2000.
- [114] K. W. Allen. Adhesion measurement of films ad coatings. *Polymer International*, 39 (1) : 77-77, 1996.
- [115] I.K. Mohammed, M.N. Charalambides, and A.J. Kinloch. Modelling the interfacial peeling of pressure sensitive adhesives. *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, 222 : 141-150., 2014.
- [116] Johnny Dufils. *Elaboration d'un composite DLC-PEEK texturé par laser femtoseconde et caractérisation de ses propriétés mécaniques et tribologiques*. PhD thesis, Université de Lyon, 2017.

- [117] AJ Kinloch, CC LAU, and JG Williams. The peeling of flexible laminates. *Int. J. Fract.*; Vol. 66 (1) : 45–70., 1994.
- [118] AJ Kinloch. The science of adhesion : part 2 mechanic and mechanisms of failure. *J. Mater. Sci.*, 17 : 617-651, 1982.
- [119] MD Thouless and Yang. Q.D. A parametric study of the peel test. *J. Adhes.*, 28 (4-5) : 176-184., 2008.
- [120] J.G. Williams. Energy release rates for the peeling of flexible membranes and the analysis of blister tests. *Int. J. Fract*, 87 (1) : 265-288., 1997.
- [121] Afnor. Série aérospatiale : Matériaux non-métalliques-systèmes d'adhésifs structuraux, méthodes d'essai, partie 2 : Essai de pelage métal-métal.
- [122] Afnor. Série aérospatiale : Matériaux non-métalliques, systèmes d'adhésifs structuraux, méthodes d'essai, partie 3 : Essai de pelage métal-nid d'abeilles.
- [123] Afnor. Adhésifs : Essai de pelage pour un assemblage collé flexible-sur-rigide, partie 1 : Pelage à 90°.
- [124] Afnor. Adhésifs : Essai de pelage pour un assemblage collé flexible-sur-rigide, partie 2 : Pelage à 180°.
- [125] Afnor. Adhésifs : Essai de pelage en t d'assemblages collés flexible sur flexible.
- [126] B. Cotterell. The root rotation in double cantilever beam and peel tests. *Mater.*, 38 : 571-584., 2006.
- [127] Racine Ly. *Modélisation du comportement des assemblages collés analyse métrologique et prise en compte des dissipations plastique et visqueuse*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2017.
- [128] Afnor. Adhésifs structuraux : Evaluation qualitative de la durabilité des assemblages collés-essai de clivage au coin.
- [129] J.Y. Sener, T. Ferracin, L. Caussin, and F. Delannay. On the precision of the wedge-opened double cantilever beam method for measuring the debonding toughness of adhesively bonded plates. *Int. J. Adhes. Adhes.*, 22 (2) : 129-137., 2002.
- [130] J.-B. Sauvage, M. Aufray, J.-P. Jeandrou, P. Chalandon, D. Poquillon, and M. Nardn. Using the 3-point bending method to study failure initiation in epoxide-aluminum joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 75 : 181-189, 2017.
- [131] M.K. Budzik, J. Jumel, N. Ben Salem, and M.E.R. Shanahan. Instrumented end notched flexure – crack propagation and process zone monitoring part ii : Data reduction and experimental. *Int. J. Solids Struct.*, 50 : 310–319., 2013.
- [132] H. Yoshihara. Mode i and mode ii initiation fracture toughness and resistance curve of medium density fiberboard measured by double cantilever beam and three-point bend end-notched flexure tests. *Eng. Fract. Mech.*, 77 (13) : 2537–2549., 2010.
- [133] E.S. Gadelmawla, M.M Koura, T.M.A Maksoud, I.M. Elewa, and H.H. Soliman. Roughness parameters. *Materials Processing Technology* 123, 133-145, 2002.

- 
- [134] R. Leach. *Characterisation of areal surface texture*. Springer, 2013.
- [135] J. Ruste. Microscopie électronique à balayage-principe et équipement. *Techniques de l'ingénieur : Mesures-analyses Techniques d'analyse, P865v3*, 2013.
- [136] J-B. Sauvage, M. Aufray, J-P. Jeandrau, P. Chalandon, D. Poquillon, and M. Nardin. Using the 3-point bending method to study failure initiation in epoxide-aluminum joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 75 : 181-189, 2017.
- [137] S. Genty, J-B. Sauvage, P. Tingaut, and M. Aufray. Experimental and statistical study of three adherence tests for an epoxy-amine/alumin alloy system : Pull-off, single lap joint and three-point bending tests. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 79 : 50-58, 2017.
- [138] Afnor. Adhésifs structuraux : Caractérisation d'une surface par mesure de l'adhérence au moyen de la méthode de la flexion en trois points.
- [139] Michaël. F. Ashby and David R. H Jones. *Matériaux 1. Propriété , application est conception*. 3ème édition, Dunod, 2008.
- [140] Damien Mauduit. *Caractérisation et modélisation probabiliste de la rupture fragile de l'AlSi CE9F et d'une alumine cofrittée pour composants embarqués à applications spatiales*. PhD thesis, Ecole Nationale des Mines de d'Albi-Carmaux, 2016.
- [141] A.-M. Kietzig, M. N. Mirvakili, S. Kamal, P. Englezos, and S. G. Hatzikiriakos. Laser-patterned super-hydrophobic pure metallic substrates : Cassie to wenzel wetting transitions. *Journal of Adhesion Science and Technology* 25, 2789-2809, 2011.
- [142] A.-M. Kietzig, S. G. Hatzikiriakos, and P. Englezos. Patterned superhydrophobic metallic surfaces. *Langmuir*, 25(8), 4821-4827, 2009.
- [143] P. Bizi-Bandoki, S. Valette, E. Audouard, and Benayoun S. Time dependency of the hydrophilicity and hydrophobicity of metallic alloys subjected to femtosecond laser irradiations. *Applied Surface Science*, 2013.
- [144] D. Singh Patel, A. Singh, K. Balani, and Ramkumara J. Topographical effects of laser surface texturing on various time-dependent wetting regimes in ti6al4v. *Surface & Coatings Technology*, 349 : 816-829, 2018.
- [145] B. Raillard, L. Gouton, E. Ramos-Moore, Grandthyll S., F. Müller, and F. Mücklich. Ablation effects of femtosecond laser functionalization on steel surfaces. *Surface & Coatings Technology* 207, 102-109, 2012.
- [146] O. Raimbault, S. Benayoun, K. Anselme, C. Mauclair, T. Bourgade, A-M. Kietzig, Girard-Lauriault P-L., S. Valette, and C. Donnet. The effects of femtosecond laser-textured ti-6al-4v on wettability and cell response. *Materials Science and Engineering C* 69, 311-320, 2016.
- [147] M. O. Robbins and J. F. Joanny. Contact angles hysteresis on random surfaces. *EPL*, 3 (6) : 729-735, 1987.
- [148] C. W. Extrand. Contact angles hysteresis on surfaces with chemically heterogeneous islands. *Langmuir*, 19 : 3793-3796, 2003.



- [149] J-A. Petit, Y. Baziard, V. Nassiet, and B. Hassoune-Rhabbour. Durabilité des assemblages collés. *Techniques de l'ingénieur : Mesures-analyses Techniques d'analyse, P865v3*, 2005.
- [150] J. Leplat, P. Bidaud, and D. Thévenet. Caractérisation des interfaces colle/substrat des assemblages collés : application aux structures hydroliennes, 2017.
- [151] Afnor. Adhésifs : Guide pour la sélection de conditions normales d'essai de vieillissement en laboratoire des assemblages collés.