



**HAL**  
open science

# Analyse de l'effet du vieillissement en milieu humide sur le comportement mécanique d'adhésifs en assemblages sous sollicitations multiaxiales

Nicolas Arnaud

► **To cite this version:**

Nicolas Arnaud. Analyse de l'effet du vieillissement en milieu humide sur le comportement mécanique d'adhésifs en assemblages sous sollicitations multiaxiales. Génie mécanique [physics.class-ph]. Université de Bretagne occidentale - Brest, 2014. Français. NNT : 2014BRES0100 . tel-03621246

**HAL Id: tel-03621246**

**<https://theses.hal.science/tel-03621246v1>**

Submitted on 28 Mar 2022

**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.

**THÈSE / UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE**

*sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne*

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE**

*Spécialité : Génie mécanique*

*Mention : Très honorable*

**École Doctorale EDSM**

présentée par

**Nicolas ARNAUD**

Préparée au Laboratoire Brestois de Mécanique  
et des Systèmes (EA 4325) à l'ENSTA Bretagne  
et en collaboration avec l'IFREMER

**Analyse de l'effet du  
vieillessement en milieu  
humide sur le comportement  
mécanique d'adhésifs en  
assemblages sous  
solllicitations multiaxiales**

**Soutenue le 18 novembre 2014 à l'ENSTA Bretagne**  
devant le jury composé de :

**Olivier ALLIX, président**

Professeur des Universités, LMT Cachan, Cachan

**Frédéric JACQUEMIN, rapporteur**

Professeur des Universités, GeM, Saint Nazaire

**Jean-François FERRERO, rapporteur**

Professeur des Universités, ICA, Toulouse

**Peter DAVIES, examinateur**

Docteur – Ingénieur HDR, Ifremer, Brest

**Laurent SOHIER, examinateur**

Maître de Conférences, LBMS, Brest

**Romain CREAC'HCADEC, co-encadrant**

Maître de Conférences HDR, LBMS, Brest

**Bruno MORTAIGNE, invité**

Docteur – Ingénieur, Responsable du domaine scientifique  
« Matériaux, Chimie, Energie », DGA/DS/MRIS, Bagneux

**Jean-Yves COGNARD, directeur de thèse - invité**

Professeur des Universités, LBMS, Brest (absent)

**Jean-Marc BERTHIER, invité**

EADS Executive Expert Technologies & Materials  
Airbus Helicopters – EADS, Marignane (absent)







## Remerciements

Après six ans passés à l'ENSTA Bretagne, voici le moment de tourner la page. Mon parcours de doctorant, après mon cursus d'élève, a été une expérience incroyablement enrichissante. Aussi, je tiens à remercier l'ensemble des acteurs de ce parcours.

Tout d'abord, concernant l'évaluation de mon travail, je remercie Frédéric Jacquemin et Jean-François Ferrero pour avoir accepté la lourde tâche de rapporteur, Olivier Allix qui m'a fait l'honneur de présider mon jury, ainsi que Peter Davies, Laurent Sohier, Romain Créac'hcadec et Bruno Mortaigne pour avoir examiné mon travail avec une grande attention.

Concernant l'encadrement, je remercie Jean-Yves Cognard, à qui vont mes premières pensées et avec qui j'aurais aimé pouvoir travailler plus longuement. J'ai apprécié les premières directions scientifiques qu'il a insufflées au projet et les échanges que nous avons pu avoir. Aussi, tous mes vœux de rétablissement l'accompagnent. J'en viens donc à exprimer un très grand merci à Romain Créac'hcadec, qui a su assumer en cours de route la fonction non officielle de directeur de thèse (le titre officiel serait amplement mérité !) et qui a grandement contribué à l'aboutissement de cette thèse. J'ai pris beaucoup de plaisir à travailler avec lui et j'ai particulièrement apprécié les discussions que nous avons pu avoir, tant scientifiques qu'extra-professionnelles, au bureau, pendant les essais ou autour d'une bière, ainsi que les bons moments passés, notamment durant les conférences. Je garde d'ailleurs un très bon souvenir de ma première conférence, à Friedrichshafen où naquit, déjà à l'époque, l'expression « this is my boss ».

Du côté de l'Ifremer, j'adresse un merci tout particulier à Peter Davies pour son accueil chaleureux et sa disponibilité, qui m'ont permis de réaliser les campagnes de vieillissement dans de bonnes conditions. De plus, son immense savoir dans le domaine du vieillissement en milieu marin a toujours donné lieu à des conversations scientifiques des plus stimulantes et instructives pour moi, tout en me permettant d'éviter de nombreux écueils durant la thèse. Je suis également très reconnaissant envers Pierre-Yves Le Gac qui s'est montré très disponible et m'a permis de « survivre » à la partie physico-chimie qui s'est avérée incontournable durant la thèse.

Plus généralement, j'ai grandement apprécié les trois années passées au LBMS, pour sa qualité scientifique mais surtout pour l'ambiance qui y règne. Je tenais donc à remercier la majorité du

personnel, notamment l'équipe MMA au complet et en particulier l'équipe des assembleurs. Certains n'échapperont pas aux remerciements nominatifs :

- Sylvain Moyne, pour sa bonne humeur, son aide concernant Abaqus et plus généralement les problèmes numériques, et pour la préparation de la soutenance.
- Nicolas Carrère et sa porte toujours ouverte pour parler collage, lois de comportement, éléments finis ou de choses bien plus légères.
- Julien Maurice dont la thèse a précédé la mienne et qui s'est montré très disponible pour transmettre le flambeau.
- Nathalie Léal, qui est un peu la maman des thésards, pour les coups de main récurrents, administratifs notamment.
- Les techniciens et plus particulièrement Didier Penchenat et Laurent Kerneis, le premier pour les différentes idées et réponses aux problèmes matériels et le deuxième pour m'avoir aidé à réaliser des collages à plusieurs reprises.
- Jean-Yves Leroux, pour les différentes après-midi passées à chercher une solution à mes demandes concernant le cluster de calcul.
- Yann Marco, Cédric Doudard, David Thévenet pour le coup de main donné à la préparation de la soutenance et leurs idées synthétiques qui m'ont permis d'éclaircir mes propos.

Je remercie la majorité des thésards pour l'ambiance et les bons moments passés. Plus particulièrement je pense à mes collègues de bureau pour nos échanges toujours très philosophiques et scientifiques : Sarah (et son bon caractère), Bis (une vraie star qui sème ses cartes de visite) et Pierre (mon acolyte de conférences). Ces deux derniers forment la bande des kite-surfeurs professionnels qui m'a permis de m'aérer l'esprit pendant la dernière année, bande complétée par Pierrick (et son humour identique au mien qui fait de nous des incompris du grand public).

Pour finir, toute ma gratitude va à mes proches, pour leur soutien et pour avoir supporté mon caractère parfois peu évident à gérer : Elodie, ma sœur et surtout mes parents, qui m'ont toujours soutenu depuis 26 ans. Sans cela, il est clair que je n'en serais pas là. Je remercie également mes amis, en particulier ceux qui ont fait le déplacement pour ma soutenance, souvent de loin.

# Table des matières

TABLE DES MATIERES .....	i
TABLE DES FIGURES .....	vii
LISTE DES TABLEAUX .....	xv
INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE I : ETAT DE L'ART DU COMPORTEMENT MECANIQUE DES ADHESIFS ET DE LEUR VIEILLISSEMENT ...	5
<b>I.1. Le collage structural .....</b>	<b>7</b>
I.1.1 Définition – avantages – inconvénients.....	7
I.1.2 Différents types d'adhésifs structuraux.....	8
I.1.3 Le collage structural dans l'aéronautique.....	9
I.1.3.a) Contexte industriel .....	9
I.1.3.b) Règlementation REACH.....	11
<b>I.2. Propriétés physico-chimiques des adhésifs structuraux .....</b>	<b>13</b>
I.2.1 Synthèse d'un adhésif époxy : développement d'un polymère .....	13
I.2.2 Théorie de l'adhésion : développement d'une interface/interphase .....	13
I.2.2.a) Deux paramètres d'adhésion mécanique facilement étudiables et modifiables : rugosité et mouillage.....	14
I.2.2.b) L'interphase.....	17
I.2.3 Propriétés mécaniques de l'assemblage collé .....	19
I.2.3.a) Influence de l'assemblage.....	19
I.2.3.b) Influence de l'épaisseur du joint de colle .....	20
I.2.3.c) Influence du taux de déformation.....	20
I.2.3.d) Influence de la température .....	20
I.2.3.e) Influence de la pression hydrostatique .....	21
I.2.4 Traitement de surface et cuisson : deux paramètres influents du procédé de collage.....	21
I.2.4.a) Traitement de surface.....	22
I.2.4.b) Cuisson .....	23
<b>I.3. Vieillessement des assemblages collés en milieu humide .....</b>	<b>23</b>
I.3.1 Mécanismes de diffusion de l'eau dans les polymères .....	24
I.3.1.a) Modèle de Fick .....	24
I.3.1.b) Autres modèles de diffusion .....	27
I.3.2 Conséquences de la diffusion d'eau sur les polymères.....	28
I.3.2.a) Dégradations réversibles : plastification et gonflement .....	28
I.3.2.b) Dégradations irréversibles : hydrolyse, lessivage et dégradation osmotique.....	30

I.3.2.c)	Réticulation secondaire et relaxation des contraintes résiduelles .....	31
I.3.3	Conséquences de la diffusion d'eau sur l'interface métal/adhésif .....	31
I.3.4	Facteurs influençant le vieillissement en milieu humide .....	33
I.3.4.a)	Chargement mécanique.....	33
I.3.4.b)	Influence d'un milieu salin (NaCl).....	34
I.3.4.c)	Traitement de surface.....	34
I.3.4.d)	Facteur température : vieillissement accéléré .....	35
<b>I.4.</b>	<b>Approches générales de dimensionnement des assemblages collés .....</b>	<b>36</b>
I.4.1	Modes de chargement .....	36
I.4.2	Effets de bords.....	37
I.4.3	Approche mécanique de la rupture et approche en contraintes .....	39
<b>I.5.</b>	<b>Modèles numériques de comportement.....</b>	<b>39</b>
I.5.1	Modèles de comportement élasto-plastique pour un assemblage non vieilli .....	40
I.5.2	Couplage diffusion-mécanique.....	45
I.5.2.a)	Modélisation de la diffusion.....	45
I.5.2.b)	Couplage diffusion-mécanique .....	46
<b>I.6.</b>	<b>Méthodes de caractérisation des adhésifs époxy et des assemblages .....</b>	<b>47</b>
I.6.1	Essais massiques.....	47
I.6.2	Approche mécanique de la rupture.....	48
I.6.2.a)	Essais en mode I .....	48
I.6.2.b)	Essais en modes mixtes.....	49
I.6.2.c)	Essais de clivage en coin .....	50
I.6.2.d)	Tests de pelage .....	50
I.6.3	Approche en contraintes.....	51
I.6.3.a)	Essais de cisaillement sur assemblage collé .....	51
I.6.3.b)	Essais de traction sur assemblage collé .....	54
I.6.3.c)	Essais multiaxiaux sur assemblage collé .....	54
I.6.3.d)	Difficultés inhérentes aux assemblages collés .....	56
I.6.3.e)	Prise en compte de ces difficultés dans le choix des essais de caractérisation.....	57
<b>I.7.</b>	<b>Stratégie d'identification inverse du comportement d'un adhésif en assemblage .....</b>	<b>60</b>
I.7.1	Pourquoi une identification inverse ?.....	60
I.7.1.a)	Répartition non uniforme des contraintes dans la couche de colle à l'état non vieilli.....	60
I.7.1.b)	Gradient de concentration en eau dans la couche de colle durant le vieillissement .....	61
I.7.1.c)	Problème inverse.....	61
I.7.2	Exemple d'une identification inverse .....	61
I.7.3	Retour à la problématique de la thèse .....	62
I.7.4	Quelques notions d'optimisation .....	62
<b>I.8.</b>	<b>Conclusions sur l'état de l'art du comportement mécanique des adhésifs et de leur vieillissement</b>	<b>63</b>
 <b>CHAPITRE II : CARACTERISATION MECANIQUE DE L'ETAT NON VIEILLI .....</b>		<b>65</b>
<b>II.1.</b>	<b>Etablissement d'une référence .....</b>	<b>67</b>
II.1.1	Sélection d'un adhésif.....	67
II.1.1.a)	Présentation de l'adhésif .....	67
II.1.1.b)	Cycles de cuisson .....	69
II.1.2	Sélection d'un traitement de surface .....	69
II.1.3	Protocole expérimental .....	70

<b>II.2. Essais de traction sur éprouvettes massiques.....</b>	<b>70</b>
<b>II.3. Essais Arcan modifié.....</b>	<b>73</b>
II.3.1 Présentation de l'essai Arcan modifié .....	73
II.3.1.a) Un essai de sollicitations multiaxiales .....	73
II.3.1.b) Une géométrie d'éprouvette spécifique .....	74
II.3.2 Etude expérimentale .....	75
II.3.2.a) Procédure expérimentale .....	75
II.3.2.b) Résultats expérimentaux .....	77
<b>II.4. Identification de la loi de comportement de l'état non vieilli.....</b>	<b>79</b>
II.4.1 Etude de la répartition des contraintes dans la couche de colle .....	79
II.4.2 Modèle de type Mahnken-Schlimmer .....	81
II.4.3 Procédure d'identification inverse du modèle.....	82
II.4.3.a) Technique d'identification inverse .....	83
II.4.3.b) Procédure d'identification inverse du modèle .....	85
II.4.4 Résultats de l'identification inverse des paramètres du modèle .....	86
<b>II.5. Conclusion sur la caractérisation mécanique de l'état non vieilli .....</b>	<b>88</b>

<b>CHAPITRE III : INTEGRATION DE L'EFFET DU VIEILLISSEMENT EN MILIEU HUMIDE DANS LE MODELE DE COMPORTEMENT IDENTIFIE.....</b>	<b>89</b>
<b>III.1. Démarche de résolution adoptée .....</b>	<b>91</b>
<b>III.2. Identification des lois de diffusion : suivi gravimétrique .....</b>	<b>91</b>
<b>III.3. Intégration de la loi de diffusion identifiée dans un modèle numérique de diffusion .....</b>	<b>94</b>
<b>III.4. Essais de traction sur éprouvettes massiques en vieillissement .....</b>	<b>96</b>
III.4.1 Première mise en évidence rapide des phénomènes .....	97
III.4.1.a) Cycle de cuisson Basse Température (BT) .....	98
III.4.1.b) Cycle de cuisson Haute Température (HT) .....	99
III.4.2 Etude fine des phénomènes .....	100
III.4.2.a) Analyse du comportement mécanique .....	101
III.4.2.b) Analyse de l'évolution de la masse.....	104
III.4.2.c) Analyse DSC (Differential Scanning Calorimetry) .....	104
III.4.2.d) Discussions sur l'origine du second phénomène .....	106
<b>III.5. Essais Arcan modifié en vieillissement .....</b>	<b>107</b>
III.5.1 Démarche adoptée .....	107
III.5.2 Cycle de cuisson Basse Température (BT) .....	109
III.5.3 Cycle de cuisson Haute Température (HT) .....	113
III.5.4 Adaptation des résultats expérimentaux Haute Température (HT) .....	117
III.5.4.a) Démarche adoptée .....	117
III.5.4.b) Résultats.....	117
<b>III.6. Stratégie d'identification inverse globale intégrant l'effet du vieillissement dans le modèle de Mahnken-Schlimmer .....</b>	<b>119</b>
III.6.1 Stratégie d'identification .....	119
III.6.1.a) Processus d'identification globale sur plusieurs temps de vieillissement .....	119
III.6.1.b) Identification séquentielle des paramètres .....	122
III.6.2 Adaptation par manque de données expérimentales.....	123
III.6.3 Mise en place .....	124

III.6.4	Comparaison des résultats expérimentaux et de la réponse simulée avec les paramètres identifiés .....	126
III.6.5	Discussion sur les résultats de l'identification .....	127
III.6.6	Investigation des lieux de plastification .....	128
III.6.7	Evolution de la viscosité.....	131
<b>III.7.</b>	<b>Conclusions sur l'intégration de l'effet du vieillissement dans le modèle.....</b>	<b>132</b>
<b>CHAPITRE IV : DEVELOPPEMENT D'UN NOUVEL ESSAI PLUS ADAPTE A L'ETUDE DU VIEILLISSEMENT DES ASSEMBLAGES COLLES EN MILIEU HUMIDE : ESSAI DE TRACTION/ COMPRESSION - TORSION (TTC) .....</b>		<b>135</b>
<b>IV.1.</b>	<b>Origine du besoin d'un nouvel essai .....</b>	<b>137</b>
<b>IV.2.</b>	<b>Présentation de l'essai TTC.....</b>	<b>138</b>
<b>IV.3.</b>	<b>Sélection d'une géométrie d'éprouvette .....</b>	<b>140</b>
IV.3.1	Conditions nécessaires à un bon essai .....	140
IV.3.2	Géométries considérées .....	140
IV.3.3	Hypothèses de modélisation.....	141
IV.3.4	Résultats des simulations .....	143
IV.3.4.a)	Analyse à l'interface et dans le plan moyen du joint de colle .....	143
IV.3.4.b)	Conclusion sur la première analyse.....	146
IV.3.4.c)	Tracé de la contrainte dans la couche de colle dans le plan Mises-p .....	147
IV.3.4.d)	Conclusion sur le choix d'une géométrie d'éprouvette .....	148
<b>IV.4.</b>	<b>Description du dispositif expérimental TTC et des résultats expérimentaux .....</b>	<b>149</b>
IV.4.1	Préparation des éprouvettes .....	149
IV.4.2	Présentation du dispositif expérimental .....	150
IV.4.3	Procédure expérimentale .....	153
IV.4.4	Résultats expérimentaux .....	154
<b>IV.5.</b>	<b>Validation de l'essai TTC sur l'état non vieilli .....</b>	<b>155</b>
IV.5.1	Comparaison Arcan modifié/TTC .....	155
IV.5.2	Validation de la loi de comportement identifiée à l'état non vieilli .....	158
<b>IV.6.</b>	<b>Etude du vieillissement des éprouvettes TTC.....</b>	<b>160</b>
IV.6.1	Simulation de la diffusion d'eau dans une éprouvette TTC.....	160
IV.6.2	Essais TTC sur éprouvettes vieilles .....	161
IV.6.3	Première validation du modèle identifié tenant compte de la concentration en eau .....	166
<b>IV.7.</b>	<b>Conclusions sur le développement d'un essai TTC .....</b>	<b>168</b>
<b>CHAPITRE V : PREPARATION DE SURFACE ET INTERFACE .....</b>		<b>169</b>
<b>V.1.</b>	<b>Etude de nouvelles préparations de surface « propres ».....</b>	<b>171</b>
V.1.1	Présentation des avantages des coatings de Fluorotechnique .....	171
V.1.2	Essais Arcan modifié sur les coatings de Fluorotechnique .....	172
V.1.3	Cahier des charges de l'étude .....	175
V.1.4	Premier point du cahier des charges : études physico-chimiques sur les coatings Microseal® et détermination du liant .....	176
V.1.4.a)	Etude de rugosité 1D .....	177
V.1.4.b)	Essais de mouillage statique .....	179
V.1.4.c)	Etudes MEB et EDX .....	182



<i>V.2. Premières conclusions sur la préparation de surface et l'interface .....</i>	<i>192</i>
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>195</b>
<b>ANNEXE 1 : TRAVAUX LIES A L'ETUDE .....</b>	<b>199</b>
<b>ANNEXE 2 : ESSAIS DE MOUILLAGE STATIQUE .....</b>	<b>201</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>207</b>



# Table des figures

<b>Fig. 1.</b> Appontage d'un NH90 Caïman sur la frégate Aquitaine [NH90].	2
<b>Fig. I.1.</b> Répartition des contraintes pour différents assemblages [LOC 95].	7
<b>Fig. I.2.</b> Pièces collées dans un hélicoptère : (a) Composites [HEX 01], (b) Métalliques [CO 03] et (c) Modèle de pale d'hélicoptère [TAW 12].	10
<b>Fig. I.3.</b> Augmentation du pourcentage en masse de matériaux composites utilisés sur les hélicoptères [BER 12].	11
<b>Fig. I.4.</b> Codification européenne des assemblages et substances dangereuses [WIK].	12
<b>Fig. I.5.</b> Synthèse des résines à base de bisphénol A [BAR 92].	13
<b>Fig. I.6.</b> Mécanismes d'adhésion mis en jeu dans le procédé de collage [BRU 04].	14
<b>Fig. I.7.</b> Exemple de profil de rugosité [UNI].	15
<b>Fig. I.8.</b> Angle de contact à la dépose d'une goutte de liquide sonde.	15
<b>Fig. I.9.</b> Composition de l'interphase [BRU 04].	18
<b>Fig. I.10.</b> Mise en évidence de l'interphase par nano-indentation [DAV 09].	18
<b>Fig. I.11.</b> Le collage structural : une science plurielle.	19
<b>Fig. I.12.</b> Influence de la vitesse sur la réponse de l'adhésif [CRE 08a].	20
<b>Fig. I.13.</b> Dépendance du comportement d'un adhésif à la température sur un essai Arcan modifié en cisaillement [BAD 12].	21
<b>Fig. I.14.</b> Influence de la pression hydrostatique [COG 10a].	21
<b>Fig. I.15.</b> Influence de la cuisson sur le comportement d'un adhésif époxy [LAP 02].	23
<b>Fig. I.16.</b> Exemple de diffusions fickiennes [BOR 09a].	26
<b>Fig. I.17.</b> Exemple de comparaison de diffusion Fickienne et dual-Fick [LOH 05].	27
<b>Fig. I.18.</b> Courbe de prise en eau caractéristique d'une diffusion de type Carter et Kibler [CAR 78].	28
<b>Fig. I.19.</b> Effet de la plastification sur une macromolécule [VER 06].	28
<b>Fig. I.20.</b> Exemple de courbes d'absorption/séchage : résumé des différentes interactions possibles [POP 05].	31
<b>Fig. I.21.</b> Mécanismes d'endommagement d'un assemblage collé par l'eau selon Cognard [COGN00].	32
<b>Fig. I.22.</b> Schéma récapitulatif des différents modes d'absorption d'eau dans un assemblage collé [BRU 04].	33
<b>Fig. I.23.</b> Effet de différents traitements de surface sur la durabilité d'un assemblage aluminium-époxy soumis à un vieillissement accéléré dans l'eau à 50°C [KIN 87].	34
<b>Fig. I.24.</b> Résultats du test Boeing en coin pour différents traitements de surface et primaires [ABE 06].	35
<b>Fig. I.25.</b> Prise de masse en fonction du temps de vieillissement pour différentes températures [POP 05].	36

<b>Fig. I.26.</b> Assemblage collé : (a) Modes de chargement [JOA 07] et (b) Modes de propagation d'une fissure [TI].	37
<b>Fig. I.27.</b> Influence de la forme du bourrelet de colle, d'après [HIL 94], reproduit par [ADA 05] avec les efforts normalisés par [MAU 12].	37
<b>Fig. I.28.</b> Exemple de géométrie identifiée par Cognard : (a) Epreuve, (b) Zoom près des bords libres et (c) Contrainte dans l'épaisseur du joint de colle, dans le plan moyen et à l'interface, pour une sollicitation de traction [COG 08].	38
<b>Fig. I.29.</b> Limites du modèle Exposant Drucker-Prager [MAU 12] : (a) Loi d'écoulement et (b) Mauvaise description du comportement dans la direction de compression.	44
<b>Fig. I.30.</b> Illustration de l'efficacité du modèle de type Mahnken-Schlimmer [MAU 12], comparaison des résultats expérimentaux et simulés.	44
<b>Fig. I.31.</b> Evolution de la concentration en eau dans une couche de colle vieillie en eau à 50°C [MUB 09].	46
<b>Fig. I.32.</b> Evolution de la contrainte de von Mises à l'interface le long du recouvrement d'une éprouvette Arcan modifié pour différents temps de vieillissement [BOR 09b].	46
<b>Fig. I.33.</b> Essais massiques : (a) Essai Iosipescu [INSTRON] et (b) Essai Arcan originel [ARC 87].	47
<b>Fig. I.34.</b> Essais de traction dog-bone pour différents temps de vieillissement en eau déionisée à 20°C pour un adhésif époxy [BOR 09b].	48
<b>Fig. I.35.</b> Essais en mode I : (a) DCB et (b) TDCB [BRO 97].	49
<b>Fig. I.36.</b> Essai en mode I (TDCB) en vieillissement en milieu humide [KIN 07].	49
<b>Fig. I.37.</b> Essai en modes mixtes : (a) MMB et (b) Essai de Fernlund et Spelt [FER 94].	49
<b>Fig. I.38.</b> Essai de clivage en coin : (a) Dispositif [BRO 97] et (b) Evolution de l'énergie d'adhésion au cours du temps en eau à 35°C [POP 06].	50
<b>Fig. I.39.</b> Essais de pelage: (a) Rouleau flottant et (b) Tambour grim pant [BRO 97].	51
<b>Fig. I.40.</b> Essais de simple recouvrement : (a) Dispositif expérimental et (b) Résultats après différents temps vieillissement [LEG 13].	51
<b>Fig. I.41.</b> Essai de double recouvrement sur un adhésif époxy: (a) Mise en place et (b) Comparaison de l'état non vieilli et vieilli 6 mois en eau de mer à 20°C [BOR 09a].	52
<b>Fig. I.42.</b> Essai TAST [KNO 00] : (a) Epreuve et (b) Evolution de la contrainte à rupture et du module d'Young avec le temps de vieillissement à 30°C/100% HR.	53
<b>Fig. I.43.</b> Essai de torsion sur tubes [COG 11].	53
<b>Fig. I.44.</b> Répartition des contraintes dans une éprouvette cylindrique au cours d'un vieillissement dans l'eau à 60°C [WAH 02] : (a) Contrainte de traction et (b) Contrainte de cisaillement.	54
<b>Fig. I.45.</b> Essai Arcan modifié par Gineste [GIN 93] : (a) Montage et (b) Serrage de l'éprouvette.	55
<b>Fig. I.46.</b> Essais de traction-torsion : (a) [MAH 05] et (b) [VER 06].	55
<b>Fig. I.47.</b> Montage d'essai TAST modifié [CRE 08a].	57
<b>Fig. I.48.</b> Dispositif de collage des éprouvettes TAST modifié [CRE 08a].	58
<b>Fig. I.49.</b> Essai TAST modifié : (a) Géométrie et (b) Etude de la répartition des contraintes dans le joint de colle [CRE 08a].	58
<b>Fig. I.50.</b> Essai Arcan modifié [CRE 08a] : (a) Dispositif expérimental et (b) Principe de fonctionnement [COG 05], (c) Epreuve collée, (d) Zoom sur les becs et (e) Géométrie des becs.	59
<b>Fig. I.51.</b> Analyse éléments-finis de l'essai Arcan modifié : (a) Repère et (b) Distribution de contraintes pour une sollicitation de traction-cisaillement [COG 05].	59
<b>Fig. I.52.</b> Exemple de résultat d'un essai Arcan modifié de cisaillement [CRE 08a].	60
<b>Fig. I.53.</b> Identification du comportement d'un adhésif : schématisation du problème.	61

<b>Fig. I.54.</b> Stratégie d'identification inverse de Le Saux [VLS 10].	62
<b>Fig. II.1.</b> Interface aluminium-adhésif au MEB : (a) X 500 et (b) X 2000.	67
<b>Fig. II.2.</b> Analyse MEB d'un collage aluminium-époxy : (a) Vue d'ensemble, (b) Zoom sur la zone de gauche, (c) Zoom sur la zone de droite, (d) Zoom sur (c), (e) Analyse EDX de (b) et (f) Analyse EDX de (d).	68
<b>Fig. II.3.</b> Obtention de la colle : (a) Pot rempli des deux composants et placé dans le Speedmixer™ et (b) Colle mélangée.	70
<b>Fig. II.4.</b> Traction sur éprouvettes massiques : (a) Eprouvettes manufacturées et (b) Essai de traction et dispositif de corrélation d'images.	71
<b>Fig. II.5.</b> Essais de traction sur éprouvettes massiques pour les cycles de cuisson BT et HT : (a) Zone corrélée, (b) Champ de déformation longitudinale et (c) Courbes de traction.	72
<b>Fig. II.6.</b> Eprouvettes massiques de traction : (a) Après rupture et (b) Faciès de rupture avec bulles.	72
<b>Fig. II.7.</b> Dispositif Arcan modifié : (a) Vue générale, (b) Découplage en partie Normale et Tangentielle en fonction de l'angle de sollicitation.	73
<b>Fig. II.8.</b> Différentes configurations d'essai Arcan modifié : (a) Traction, (b) Traction-cisaillement, (c) Cisaillement et (d) Compression-cisaillement.	74
<b>Fig. II.9.</b> Eprouvette Arcan modifié : (a) Substrats avec talons, (b) Collée et (c) Collée et talons coupés avec zoom près du joint de colle.	74
<b>Fig. II.10.</b> Dispositif Arcan modifié et système de corrélation d'images : (a) Essai de traction-cisaillement (45°) et (b) Post-traitement.	76
<b>Fig. II.11.</b> Substrats Arcan modifié : (a) Après anodisation et (b) Après collage.	76
<b>Fig. II.12.</b> Résultats Arcan modifié pour le cycle Basse Température : (a) Traction (0°), traction-cisaillement partie normale (45°), compression-cisaillement partie normale (135°) et (b) Cisaillement (90°), traction-cisaillement partie tangentielle (45°), compression-cisaillement partie tangentielle (135°).	77
<b>Fig. II.13.</b> Résultats Arcan modifié pour le cycle Haute Température : (a) Traction (0°), traction-cisaillement partie normale (45°), compression-cisaillement partie normale (135°) et (b) Cisaillement (90°), traction-cisaillement partie tangentielle (45°), compression-cisaillement partie tangentielle (135°).	77
<b>Fig. II.14.</b> Forces et déplacements à rupture pour les deux cycles de cuisson BT et HT.	78
<b>Fig. II.15.</b> Comparaison des faciès de rupture pour les cycles BT et HT.	79
<b>Fig. II.16.</b> Modélisation 2D élastique d'un essai Arcan modifié en traction-cisaillement (45°) : (a) Maillage utilisé, (b) Zoom sur le bord de l'éprouvette, (c) Répartition des contraintes dans le joint de colle et (d) Zoom au bord du joint de colle.	80
<b>Fig. II.17.</b> [MAU12] : (a) Influence de $a_2^*$ sur le ratio DT/DN à 45° et 135° pour un élément volumique et (b) Evolution du même ratio pour des résultats expérimentaux.	82
<b>Fig. II.18.</b> Modélisation 3D de l'essai Arcan modifié pour identification inverse : (a) Vue de face, (b) Vue de profil et (c) Zoom sur les becs.	83
<b>Fig. II.19.</b> Schéma de l'identification inverse.	84
<b>Fig. II.20.</b> Pour les cycles de cuisson Basse Température (BT) et Haute Température (HT) et pour différents niveaux d'écrouissage ( $e_v$ ) : (a) Fonction seuil, (b) Fonction d'écrouissage, (c) Loi d'écoulement et (d) Tableau récapitulatif des paramètres de Mahnken-Schlimmer identifiés.	86
<b>Fig. II.21.</b> Comparaison pour le cycle Basse Température des résultats expérimentaux des essais Arcan modifié (trait-plein) et du modèle identifié (pointillés) : (a) Traction (0°), traction-	

cisaillement partie normale (45°), compression-cisaillement partie normale (135°) et (b) Cisaillement (90°), traction-cisaillement partie tangentielle (45°), compression-cisaillement partie tangentielle (135°).....	87
<b>Fig. II.22.</b> Comparaison pour le cycle Haute Température des résultats expérimentaux des essais Arcan modifié (trait-plein) et du modèle identifié (pointillés) : (a) Traction (0°), traction-cisaillement partie normale (45°), compression-cisaillement partie normale (135°) et (b) Cisaillement (90°), traction-cisaillement partie tangentielle (45°), compression-cisaillement partie tangentielle (135°).....	87
<b>Fig. III.1.</b> Carrés massiques : (a) Manufacturés, (b) Avant immersion et (c) Immergés dans le cuves de vieillissement de l'Ifremer.....	92
<b>Fig. III.2.</b> Suivi gravimétrique en eau de mer : (a) Cycle BT (25 et 40°C, 0.4 et 1 mm), (b) Cycle HT (25 et 40°C, 0.4 et 1 mm), (c) Superposition des courbes BT et HT pour les carrés de 1 mm d'épaisseur et (d) Seconde étude des temps courts à 40°C. ....	93
<b>Fig. III.3.</b> Simulation de la diffusion dans une éprouvette Arcan modifié : (a) Modèle éléments-finis, (b) Evolution de la concentration moyenne relative au cours du temps et (c) Temps de vieillissement identifiés accompagnés des profils de concentration dans la couche de colle vue de dessus.....	95
<b>Fig. III.4.</b> Validation de l'identification des lois de diffusion : (a) Modèle éléments-finis d'un carré massique et (b) Comparaison avec les résultats du suivi gravimétrique pour le cycle BT et HT à 40°C. ....	96
<b>Fig. III.5.</b> Eprouvettes H2 : (a) Quelques éprouvettes manufacturées, (b) Dans un bac de vieillissement à l'Ifremer et (c) Transportées dans un sac scellé. ....	97
<b>Fig. III.6.</b> Exemple de dispersions à l'issue de trois essais de traction. ....	97
<b>Fig. III.7.</b> Cycle de cuisson BT : (a) Résultats du vieillissement à 25°C, (b) Résultats du vieillissement à 40°C, (c) Récapitulatif des différents temps de vieillissement et (d) Superposition de quelques courbes à 25 et 40°C.....	98
<b>Fig. III.8.</b> Cycle de cuisson HT : (a) Résultats du vieillissement à 25°C, (b) Résultats du vieillissement à 40°C, (c) Récapitulatif des différents temps de vieillissement et (d) Superposition des courbes à 25 et 40°C et zoom sur le coude plastique. ....	99
<b>Fig. III.9.</b> Nouvelles éprouvettes de traction massiques : (a) Manufacturées et (b) Récapitulatif des configurations considérées dans l'étude fine des phénomènes. ....	101
<b>Fig. III.10.</b> Essais de traction sur éprouvettes massiques pour les cycles BT et HT : (a) Eprouvettes de référence, (b) Eprouvettes de références recuites 1 mois au four à 40°C, (c) Eprouvettes de référence vieilles en eau de mer 1 mois à 40°C et (d) Eprouvettes de référence vieilles en eau de mer 1 mois à 40°C puis séchées un mois à 40°C. ....	102
<b>Fig. III.11.</b> Pour chaque configuration résumée dans Tab. III.1, essais de traction sur les cycles : (a) BT et (b) HT. ....	103
<b>Fig. III.12.</b> Analyses DSC : (a) TA Instruments\ Q200™ [TAI] et (b) Tg déterminées graphiquement. ....	104
<b>Fig. III.13.</b> Résultats des analyses DSC pour les deux cycles de cuisson pour chaque configuration résumée dans Tab. III.1. ....	105
<b>Fig. III.14.</b> Eprouvettes Arcan modifié avant découpe des talons et avant vieillissement : (a) Cycle BT et (b) Cycle HT.....	108
<b>Fig. III.15.</b> Eprouvettes Arcan modifié : (a) Dans le bac de vieillissement à 40°C à l'Ifremer et (b) Après vieillissement. ....	108

<b>Fig. III.16.</b> Résultats Arcan modifié en vieillissement pour le cycle BT : (a) 0°, (b) 90°, (c) 45°-normal, (d) 45°-tangential, (e) 135°-normal, et (f) 135°-tangential. ....	110
<b>Fig. III.17.</b> Facies de rupture après essai Arcan modifié pour le cycle BT, pour l'état de référence et les 4 temps de vieillissement. ....	111
<b>Fig. III.18.</b> Pour les essais Arcan modifié, cycle BT, de haut en bas : Forces, DN et DT à rupture moyennés sur les trois essais avec l'écart type en barre. De gauche à droite : traction, traction-cisaillement, cisaillement, compression- cisaillement (0, 45, 90 et 135°) pour l'état non vieilli et les quatre temps de vieillissement.....	112
<b>Fig. III.19.</b> Résultats Arcan modifié en vieillissement pour le cycle HT : (a) 0°, (b) 90°, (c) 45°-normal, (d) 45°-tangential, (e) 135°-normal, et (f) 135°-tangential. ....	114
<b>Fig. III.20.</b> Facies de rupture après essai Arcan modifié pour le cycle HT, pour l'état de référence et les 4 temps de vieillissement. ....	115
<b>Fig. III.21.</b> Pour les essais Arcan modifié, cycle HT, de haut en bas : Forces, DN et DT à rupture moyennés sur les trois essais avec l'écart type en barre. De gauche à droite : traction, traction-cisaillement, cisaillement, compression- cisaillement (0, 45, 90 et 135°) pour l'état non vieilli et les quatre temps de vieillissement.....	116
<b>Fig. III.22.</b> Résultats Arcan modifié pour le nouvel état, cycle HT + recuit 1 mois à 40°C, superposés aux résultats de vieillissement du cycle HT : (a) 0°, (b) 90°, (c) 45°-normal, (d) 45°-tangential, (e) 135°-normal, et (f) 135°-tangential. ....	118
<b>Fig. III.23.</b> Procédure d'identification inverse globale de l'effet du vieillissement sur le comportement d'un adhésif en assemblage. ....	120
<b>Fig. III.24.</b> Modèle éléments-finis très fin utilisé pour l'étude de convergence au maillage. ....	121
<b>Fig. III.25.</b> Pour les éprouvettes ayant subi les cycles de cuisson Basse Température (BT), Haute Température (HT) et HT recuit 1 mois au four : (a) Surface seuil initiale, (b) Loi d'écoulement initiale, (c) Fonction d'écrouissage, et (d) Tableau récapitulatif des paramètres de Mahnken-Schlimmer identifiés, une petite liberté est laissée sur les paramètres en grisés lors de l'identification. ....	123
<b>Fig. III.26.</b> Pour les éprouvettes ayant subi les cycles de cuisson Haute Température (HT) et HT recuit 1 mois au four à différentes concentration en eau (0, 0.1, 0.2 et 0.35) : (a) Tableau récapitulatif des paramètres de Mahnken-Schlimmer identifiés, (b) Surface seuil initiale, (c) Fonction d'écrouissage et (d) Loi d'écoulement initiale. ....	125
<b>Fig. III.27.</b> Comparaison numérique (traits pointillés) - expérimental (traits pleins) suite à l'identification inverse globale : (a) 0°, (b) 90°, (c) 45°-normal, (d) 45°-tangential, (e) 135°-normal, et (f) 135°-tangential. ....	127
<b>Fig. III.28.</b> Essais Arcan modifié HT en cisaillement (90°), apparition de la plasticité (rouge) dans la demi-couche de colle vue de dessus et points correspondants sur les courbes Force-Déplacement, à : (a) $t_0$ , (b) $t_1$ , (c) $t_2$ , (d) $t_3$ et (e) $t_4$ . ....	129
<b>Fig. III.29.</b> Essais Arcan modifié HT en traction (0°), apparition de la plasticité (rouge) dans la demi-couche de colle vue de dessus et points correspondants sur les courbes Force-Déplacement, à : (a) $t_0$ , (b) $t_1$ , (c) $t_2$ , (d) $t_3$ et (e) $t_4$ . ....	130
<b>Fig. III.30.</b> Profils de concentration aux différents temps de vieillissement. ....	131
<b>Fig. III.31.</b> Essais Arcan modifié à 90° pour le cycle HT avant et à la fin du vieillissement.....	132
<b>Fig. IV.1.</b> Essai Arcan modifié : (a) Domaine de sollicitations couvert, (b) Dans le caisson hyperbare (CHEM) de l'Ifremer [MAU 12], (c) Directions de chargement disponibles dans le CHEM et (d) Domaine de sollicitations couvert dans le CHEM.....	138



<b>Fig. IV.2.</b> Essai TTC : domaine de sollicitations couvert. ....	139
<b>Fig. IV.3.</b> Epreuve de Traction/Compression-Torsion : (a) Modèle CAO 3D et (b) Modèle axisymétrique 2D. ....	141
<b>Fig. IV.4.</b> Géométries locales près du joint de colle qui seront analysées par éléments-finis : (a) Bords droits, (b) Bords nettoyés, (c) Becs avec bords nettoyés, (d) Congés avec bords nettoyés et (e) Congés avec becs et bords nettoyés. ....	141
<b>Fig. IV.5.</b> Modèle éléments-finis : conditions limites. ....	142
<b>Fig. IV.6.</b> Maillage d'une éprouvette TTC : (a) Vue globale, (b) Zoom sur la zone centrale et (c) Zoom sur le joint de colle près du bord.....	143
<b>Fig. IV.7.</b> Distribution de contraintes (hydrostatique et von Mises) le long du recouvrement, au milieu de la couche de colle et à l'interface, pour la géométrie à bords droits (Fig. IV.4(a)), résultats pour : (a) Un essai de traction et (b) Un essai de torsion. ....	144
<b>Fig. IV.8.</b> Zoom sur Fig. IV.7 pour se placer à une échelle correcte pour la suite de l'étude : (a) Essai de traction et (b) Essai de torsion. ....	144
<b>Fig. IV.9.</b> Distribution de contraintes (hydrostatique et von Mises) le long du recouvrement, au milieu de la couche de colle et à l'interface, pour la géométrie à bords nettoyés (Fig. IV.4(b)), résultats pour : (a) Un essai de traction et (b) Un essai de torsion.....	145
<b>Fig. IV.10.</b> Distribution de contraintes (hydrostatique et von Mises) le long du recouvrement, au milieu de la couche de colle et à l'interface, pour la géométrie à becs et bords nettoyés (Fig. IV.4(c)), résultats pour : (a) Un essai de traction et (b) Un essai de torsion. ....	145
<b>Fig. IV.11.</b> Distribution de contraintes (hydrostatique et von Mises) le long du recouvrement, au milieu de la couche de colle et à l'interface, pour la géométrie avec congés et bords nettoyés (Fig. IV.4(d)), résultats pour : (a) Un essai de traction et (b) Un essai de torsion. ....	146
<b>Fig. IV.12.</b> Distribution de contraintes (hydrostatique et von Mises) le long du recouvrement, au milieu de la couche de colle et à l'interface, pour la géométrie avec congés, becs et bords nettoyés (Fig. IV.4(e)), résultats pour : (a) Un essai de traction et (b) Un essai de torsion. ....	146
<b>Fig. IV.13.</b> Localisation des points de la couche de colle dans le plan Mises-p en traction (0°), traction-torsion (45°), torsion (90°), compression-torsion (135°) et compression (180°), pour une éprouvette à : (a) Bords droits (Fig. IV.4(a)), (b) Zoom sur le (a) pour une meilleure échelle, (c) Bords nettoyés (Fig. IV.4(b)), (d) Becs et bords nettoyés (Fig. IV.4(c)), (e) Congés et bords nettoyés (Fig. IV.4(d)), et (e) Congés, becs et bords nettoyés (Fig. IV.4(e)). ....	147
<b>Fig. IV.14.</b> Préparation des éprouvettes : (a) Substrats avec becs, (b) Substrat inférieur avec de la colle, (c) Substrat supérieur avec de la colle, (d) Substrats mis en place, couvercle vissé, avec une fenêtre pour nettoyer la bavure de colle et (e) Eprouvette collée et cuite. ....	149
<b>Fig. IV.15.</b> Montage d'essai TTC : (a) Eprouvette peinte pour la corrélation d'images, (b) Eprouvette avec les deux griffes positionnées avant serrage, (c) Serrage des vis après mise en place de la bague de protection et (d) Vue de coupe du système de serrage. ....	151
<b>Fig. IV.16.</b> Montage d'essai TTC : (a) Configuration de traction, (b) Configuration de compression, (c) Montage placé sur la machine de traction-torsion, (d) Montage placé sur la machine de traction-torsion, bague de protection retirée, système de corrélation d'images en place, et (e) Conditions limites durant le test. ....	152
<b>Fig. IV.17.</b> Montage d'essai TTC : (a) Zone visible pour la corrélation d'images, (b) Corrélation et rectangles artificiels pour le post-traitement, (c) Etape de post-traitement : création du cylindre, du plan et des points.....	153

<b>Fig. IV.18.</b> Résultats des essais TTC en traction (0°), traction-torsion (45°), torsion (90°) et compression-torsion (135°) : (a) Force-Déplacement normal pour 0°, 45°-normal, 135°-normal, (b) Couple-Déplacement tangential pour 90°, 45°-tangential, 135°-tangential, (c) Courbes Force-Couple et (d) Courbes déplacement normaux-tangentiels.....	154
<b>Fig. IV.19.</b> Comparaison des résultats expérimentaux Arcan modifié / TTC : (a) 0°, (b) 90°, (c) 45°-normal, (d) 45°-tangential, (e) 135°-normal et (f) 135°-tangential.....	156
<b>Fig. IV.20.</b> Simulation de l'essai TTC avec becs ; avec et sans nettoyage : (a) En traction (0°) et (b) En torsion (90°).....	158
<b>Fig. IV.21.</b> Maillage utilisé pour la simulation de la réponse de l'essai TTC, avec symétrie cyclique : (a) Vue globale et (b) Vue près du joint de colle.....	159
<b>Fig. IV.22.</b> Géométrie du bord libre de l'adhésif pour quatre épaisseurs de joint de colle : 0.1, 0.2, 0.4 et 0.7 mm [COG 10b].....	159
<b>Fig. IV.23.</b> Comparaison des essais TTC (traits pleins) et de la réponse simulée avec le modèle identifié au chapitre II (pointillés) : (a) Direction normale et (b) Direction tangentielle...160	160
<b>Fig. IV.24.</b> Diffusion d'eau de mer à 40°C dans une éprouvette TTC : (a) Profils de diffusion le long du recouvrement pour 2, 10, 22, 40, 60, 100, 120, 140, 160 jours, et (b) Exemple d'un profil plan de diffusion et concentration moyenne relative au cours du temps pour les éprouvettes TTC comparées aux Arcan, mise en évidence des temps de vieillissement choisis et identification sur (a). ....	161
<b>Fig. IV.25.</b> Préparation d'éprouvettes TTC : (a) Cuisson au four dans les 5 dispositifs de collage et (b) Mouchetis noir et blanc.....	162
<b>Fig. IV.26.</b> Essais TTC en vieillissement, $t_0$ =non vieilli, $t_1=t_0 + 19$ jours et $t_2=t_0 + 139$ jours : (a) 0°, (b) 90°, (c) 45°-normal, (d) 45°-tangential, (e) 135°-normal et (f) 135°-tangential. ....	163
<b>Fig. IV.27.</b> Profils de rupture dans chaque direction de chargement pour chaque temps de vieillissement.....	164
<b>Fig. IV.28.</b> Pour l'essai TTC sur le cycle HT, de haut en bas : Force, Couple, DN et DT à rupture moyennés sur les trois essais avec l'écart type en barre. De gauche à droite : traction, traction-torsion, torsion, compression-torsion (0, 45, 90 et 135°) pour l'état non vieilli et les deux temps de vieillissement avec le pourcentage de variation par rapport à la référence. ....	165
<b>Fig. IV.29.</b> Comparaison en vieillissement des résultats TTC expérimentaux (traits pleins) et de leur réponse simulée à l'aide du modèle de comportement dépendant de la concentration en eau identifié au chapitre III (pointillés) : (a) 0°, (b) 90°, (c) 45°-normal, (d) 45°-tangential, (e) 135°-normal et (f) 135°-tangential. ....	167
<b>Fig. V.1.</b> NH90 Caïman : (a) Localisation du système de repliage de la poutre de queue [NH90 a], (b) Zoom sur le système [NH90 b] et (c) Poutre de queue repliée [NH90 c]. ....	171
<b>Fig. V.2.</b> Eprouvettes Arcan traitées avec Microseal® : (a) A la réception et (b) Durant le collage.....	173
<b>Fig. V.3.</b> Essais Arcan modifié : (a) 0° sur Microseal® 100-1, (b) 90° sur Microseal® 100-1, (c) 0° sur Microseal® 200-1 et (d) 90° sur Microseal® 200-1.....	173
<b>Fig. V.4.</b> Facies de rupture après essais Arcan modifié pour les deux coatings : (a) 0° et (b) 90°.....	174
<b>Fig. V.5.</b> Déplacements et forces à rupture pour les deux coatings : (a) 0° et (b) 90°.....	174
<b>Fig. V.6.</b> Analyse d'un substrat au rugosimètre Taylor Hobson Surtronic 3+™ : (a) Dispositif de mesure et (b) Profil de rugosité généré après passage du rugosimètre sur une ligne.....	177
<b>Fig. V.7.</b> Appareil de mouillage statique Digidrop.....	179

<b>Fig. V.8.</b> Dépose de gouttes de liquide sonde sur un substrat ayant reçu le revêtement Microseal® 100-1 à base graphite. ....	180
<b>Fig. V.9.</b> Photos permettant la mesure de l'angle de contact, pour un substrat ayant reçu le revêtement Microseal® 100-1 à base graphite avec dépose d'une goutte de liquide sonde : (a) Eau, (b) Formamide et (c) Diiodométhane. ....	180
<b>Fig. V.10.</b> Photos permettant la mesure de l'angle de contact, pour un substrat ayant reçu le revêtement Microseal® 200-1 à base bisulfure de molybdène avec dépose d'une goutte de liquide sonde : (a) Eau, (b) Formamide et (c) Diiodométhane. ....	181
<b>Fig. V.11.</b> Carrés recouverts de coating à analyser au MEB. ....	183
<b>Fig. V.12.</b> Observations MEB d'un substrat en aluminium 2017 non traité : (a) x100, (b) x1000, (c) x2500 et (d) Etude EDX de la composition de la zone à grossissement moyen (x1000). ....	183
<b>Fig. V.13.</b> Cartographie des éléments à x 2500 sur une zone représentative du substrat en aluminium 2017 non traité : (a) Image MEB, (b) Magnésium, (c) Aluminium et (d) Cuivre. ....	184
<b>Fig. V.14.</b> Observations MEB d'un substrat en aluminium 2017 traité par Microseal® 100-1 à base graphite : (a) x100, (b) x1000, (c) x2500 et (d) Etude EDX de la composition de la zone à grossissement moyen (x1000). ....	185
<b>Fig. V.15.</b> Cartographie des éléments à x 2500 sur une zone représentative du substrat en aluminium 2017 traité par Microseal® 100-1 à base graphite : (a) Image MEB, (b) Carbone, (c) Oxygène, (d) Magnésium, (e) Aluminium, (f) Silicium, (g) Souffre et (h) Cuivre. ....	187
<b>Fig. V.16.</b> Observations MEB d'un substrat en aluminium 2017 traité par Microseal® 200-1 à base bisulfure de molybdène : (a) x100, (b) x1000, (c) x2500 et (d) Etude EDX de la composition de la zone à grossissement moyen (x1000). ....	188
<b>Fig. V.17.</b> Cartographie des éléments à x 2500 sur une zone représentative du substrat en aluminium 2017 traité par Microseal® 200-1 à base bisulfure de molybdène : (a) Image MEB, (b) Carbone, (c) Oxygène, (d) Magnésium, (e) Aluminium, (f) Silicium, (g) Souffre, (h) Cuivre et (i) Molybdène. ....	190
<b>Fig. V.18.</b> Zoom x800 sur le « défaut » observé. ....	190
<b>Fig. V.19.</b> Cartographie des éléments à x 2000 sur le défaut observé: (a) Image MEB, (b) Carbone, (c) Oxygène, (d) Aluminium, (e) Souffre, (f) Cuivre et (g) Molybdène. ....	192
<b>Fig. 20.</b> Identification des modèles d'interaction pour Microseal® 100-1 : (a) Zisman et (b) Owens-Wendt. ....	204
<b>Fig. 21.</b> Identification des modèles d'interaction pour Microseal® 200-1: (a) Zisman et (b) Owens-Wendt. ....	206



## Liste des tableaux

<b>Tab. I.1</b>	Récapitulatif des phénomènes de dégradation communs aux systèmes époxy/métal.....	24
<b>Tab. I.2.</b>	Principaux modèles élasto-plastiques 3D avec prise en compte de la pression hydrostatique [MAU 12].....	43
<b>Tab. III.1.</b>	Récapitulatif du nombre d'éprouvettes vieilles par configuration. ....	97
<b>Tab. III.2.</b>	Principaux acteurs des vieillissements physiques et chimiques. ....	106
<b>Tab. IV.1.</b>	Récapitulatif des chargements appliqués. ....	142
<b>Tab. V.1.</b>	Paramètres de rugosité pour un substrat non-traité. ....	177
<b>Tab. V.2.</b>	Paramètres de rugosité pour un substrat traité avec Microseal® 100-1.....	178
<b>Tab. V.3.</b>	Paramètres de rugosité pour un substrat traité avec Microseal® 200-1.....	178
<b>Tab. V.4.</b>	Résultats du modèle de Zisman, d'Owens-Wendt et de Van Oss pour les traitements Microseal®. ....	181
<b>Tab. 5.</b>	Tableau récapitulatif de tous les essais de mouillage statique réalisés. ....	204
<b>Tab. 6.</b>	Données moyennées pour un substrat traité par Microseal® 100-1. ....	204
<b>Tab. 7.</b>	Résultats du modèle de Zisman pour le traitement Microseal® 100-1.....	205
<b>Tab. 8.</b>	Résultats du modèle d'Owens-Wendt pour le traitement Microseal® 100-1.....	205
<b>Tab. 9.</b>	Résultats du modèle de Van Oss pour le traitement Microseal® 100-1. ....	205
<b>Tab. 10.</b>	Données moyennées pour un substrat traité par Microseal® 200-1.....	205
<b>Tab. 11.</b>	Résultats du modèle de Zisman pour le traitement Microseal® 200-1.....	206
<b>Tab. 12.</b>	Résultats du modèle d'Owens-Wendt pour le traitement Microseal® 200-1.....	206
<b>Tab. 13.</b>	Résultats du modèle de Van Oss pour le traitement Microseal® 200-1. ....	206





# Introduction

Le collage structural, technique d'assemblage multi-matériaux, est aujourd'hui très répandu dans de nombreuses industries. Dans l'aéronautique [HAR 11], la tendance à l'allègement des structures et l'utilisation croissante des matériaux composites fait du collage structural une technique d'assemblage en pleine expansion ces dernières décennies. Dans l'industrie aérospatiale [DES 11], les structures sont soumises à d'énormes chargements mécaniques lors des phases d'accélération et sont exposées à des températures extrêmes. Ces structures utilisent des matériaux composites et des matériaux métalliques, qu'il est nécessaire d'assembler, par des techniques de collage notamment. Dans l'industrie automobile [BUR 11], les objectifs de réduction de consommation de carburant et d'allègement des structures, font également du collage structural une technologie en plein développement. Du point de vue de la résistance au crash, la formulation des adhésifs permet de créer des colles optimisées par l'utilisation de charges qui engendrent une dissipation l'énergie du choc. La liaison collée transmet les efforts de manière continue, contrairement au soudage par point qui ne les transmet que localement. Ces deux spécificités confèrent aux structures collées un grand potentiel de dissipation d'énergie. Le collage structural est également très utilisé dans le domaine de la construction civile [BOE 11]. La liste des applications est longue : assemblage de bois, pose d'un sol (carrelage, linoleum ou bien encore textile), systèmes d'ancrage, etc. Le mortier, au sens large est un adhésif.

Concernant l'industrie maritime [DAV 11], le milieu marin est agressif. Les matériaux composites fibrés sont largement utilisés car ils sont légers et résistants à la corrosion. Ces matériaux peuvent être assemblés par collage. De nombreux exemples sont à citer: sur les bateaux de plaisance, l'assemblage des cloisons en contre-plaqué à l'intérieur de la cale ou l'assemblage pont-coque. Dans le cas des bateaux de course, où performance rime avec allègement des structures, les structures sont généralement réalisées par collage entre une peau composite époxy et une âme en mousse ou nid d'abeille. Pour des applications offshore, le collage structural peut être employé par exemple pour l'assemblage de pipe. Des structures métalliques peuvent être assemblées et réparées par ce procédé [BOR 09b]. En effet, les soudures qui assemblent classiquement ces matériaux sont difficiles à réaliser car les normes de sécurité sur les plateformes offshore sont très strictes. De plus, ces liaisons sont corrodées en environnement humide, ce qui oblige leur remplacement régulier. Le collage est une solution pour éviter ces problèmes.

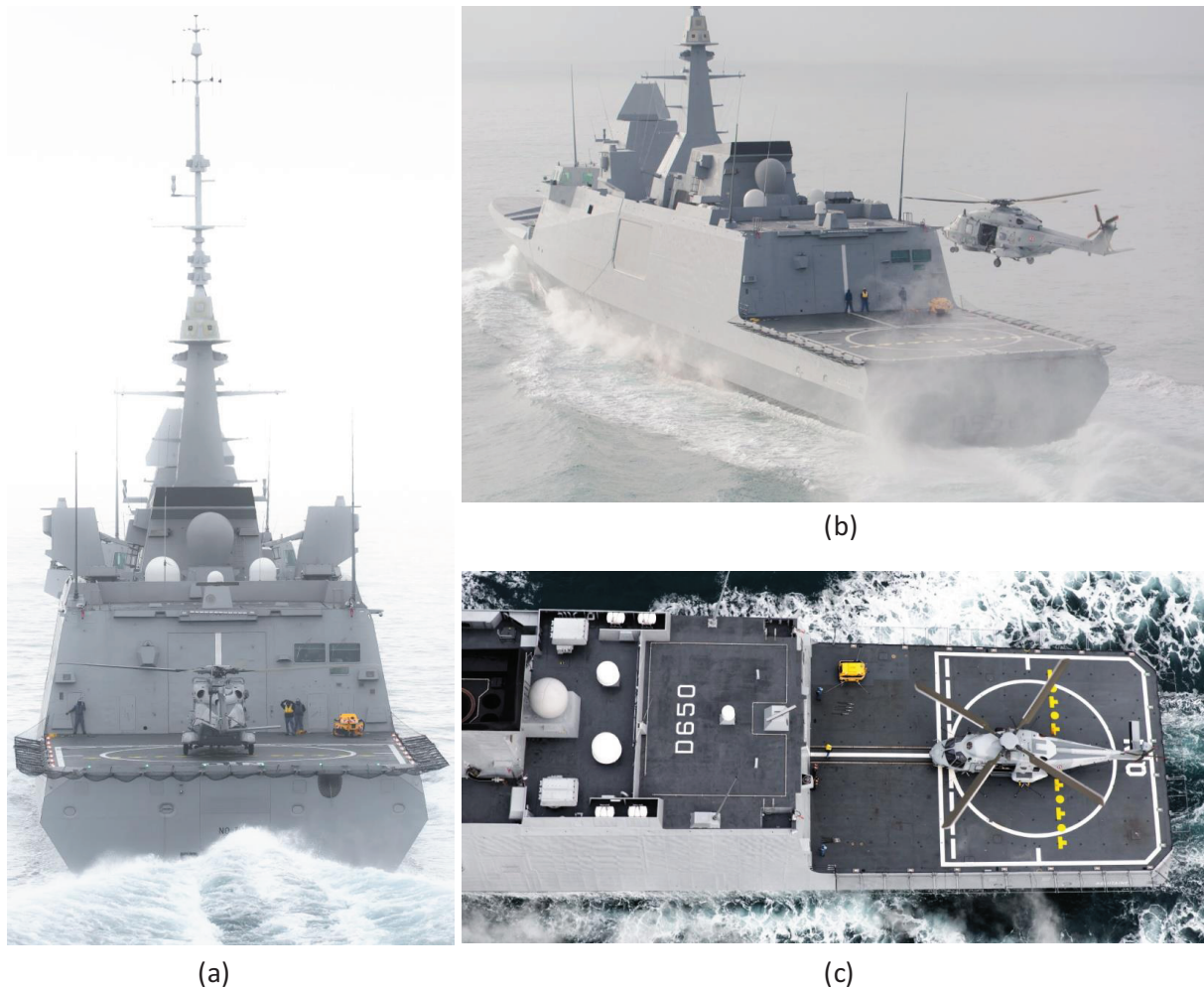
Cependant, les adhésifs employés sur les structures marines sont affectés par le milieu humide. Les propriétés mécaniques sont alors directement impactées, de manière réversible ou irréversible. Les cinétiques de modification dépendent de nombreux paramètres, notamment de la formulation de l'adhésif et de l'environnement. Ainsi, la question de la durabilité est une problématique centrale dans l'étude des assemblages collés en milieu marin. Elle reste le frein principal à un développement

plus large des adhésifs dans l'industrie maritime. Plus généralement, même hors des environnements humides, la problématique de durabilité reste un frein majeur.

Le cadre de la thèse se situe dans les applications de type aéronautique, plus particulièrement pour les hélicoptères. Les appareils concernés sont de type NH90 dans leur version marine (NFH), nommés NH90 Caïman marine. Ils sont fabriqués par la société NHIndustries [NHI], compagnie française possédée par Airbus Helicopters, AgustaWestland et Fokker Aerostructures. L'une des principales caractéristiques du NH90 est un fuselage tout composite résistant à la corrosion, au crash et présentant une faible signature radar. Il peut opérer depuis les côtes ou à partir d'une frégate jusqu'à des conditions de mer de force 5. Pour être déployé sur de telles frégates ou des porte-hélicoptères, il est notamment doté en option d'un système de repliage automatique des pales et du pylône de queue.

Ses principales missions concernent la lutte anti surface, la lutte anti sous-marine, le contre-terrorisme en mer, le transport de commandos, le sauvetage en mer, l'assistance aux bâtiments en détresse, l'évacuation sanitaire ainsi que la logistique.

L'étude se situe donc à la frontière entre applications aéronautiques et marines. En effet, comme illustré en Fig. 1, les NH90 Caïman marine œuvrent en milieu marin jusqu'à de fortes mers. Cet environnement humide affecte les assemblages collés.



**Fig. 1. Appontage d'un NH90 Caïman sur la frégate Aquitaine [NH90].**



Le premier objectif de l'étude est de caractériser le comportement des assemblages collés, sur hélicoptères. Cette étude est donc indissociable de l'analyse de l'effet du vieillissement en milieu humide sur le comportement des assemblages collés. Lors de leur vie en service, les appareils sont confrontés à différents environnements. L'exposition au milieu humide est donc cyclique, voire irrégulière. Les structures ne se trouvent pas dans un environnement à humidité et température constantes. La démarche mise en place ici se restreint à l'étude de structures immergées en eau de mer, à température constante. La méthode développée est applicable aux environnements humides de type brouillard salin et avec plus de travail elle pourra être transposée à des cycles d'absorption-désorption d'eau, correspondant à la vie en service d'un appareil marin. Le fuselage du NH90 est en matériaux composites, mais de nombreuses pièces restent métalliques. La démarche est développée uniquement pour les matériaux métalliques, mais pourra être transposée aux matériaux composites.

Le second objectif est de formuler de nouvelles préparations de surface, respectueuses des nouvelles normes environnementales, et de les qualifier en leur appliquant la méthode d'analyse de l'effet du vieillissement en milieu humide. Cela doit permettre de sélectionner, *in fine*, une préparation de surface satisfaisante du point de vue des performances et de la durabilité. En effet, les préparations de surface avant collage actuelles sont appelées à disparaître, car classifiées comme très néfastes par des procédures comme la procédure européenne REACH [REA]. Il faut donc leur trouver des remplaçantes.

Pour mener à bien cette étude, la première étape a été de mener un état de l'art du collage structural permettant de passer en revue les enjeux liés au collage, les propriétés physico-chimiques des adhésifs et le vieillissement des structures collées. Les approches de dimensionnement ont ensuite été présentées. D'un côté, les principaux modèles de comportement adaptés à la description du comportement des adhésifs structuraux en assemblage ont été recensés. D'un autre côté, les principaux essais permettant de déterminer expérimentalement le comportement des colles et des assemblages collés ont été passés en revue. Pour finir, des stratégies de type identification inverse ont été reconnues comme nécessaires à la résolution du problème et ont donc été présentées. Ces stratégies couplent simulations éléments-finis et algorithmes d'optimisation dans le but de déterminer le jeu de paramètres matériau permettant la meilleure description des résultats expérimentaux.

Une démarche de résolution a ensuite été proposée et utilisée pour l'identification du comportement des assemblages collés, à l'état non vieilli dans un premier temps. Cette identification, sans l'effet d'un vieillissement en milieu humide, était déjà une problématique à part entière. La résoudre a nécessité l'utilisation d'essais de traction sur éprouvettes massives et surtout la constitution d'une base de données expérimentales par des essais Arcan modifié. Ces essais permettent de solliciter un adhésif dans un assemblage pour des sollicitations de traction/compression-cisaillement. Ils ont été mis en œuvre pour un adhésif époxy ayant subi deux cycles de cuisson différents et présentant donc des degrés de polymérisation différents. L'identification a nécessité un logiciel éléments-finis dans lequel était implémenté un modèle de type Mahnken-Schlimmer, la loi de comportement choisie pour l'étude. La détermination des paramètres du modèle a recouru à des techniques inverses, utilisées dans une procédure d'identification séquentielle. Ainsi, deux jeux de paramètres matériau ont été identifiés à l'état non vieilli.

La troisième étape visait à intégrer l'effet du vieillissement dans le modèle de comportement identifié, en rendant les paramètres matériau dépendants de la concentration en eau. Une démarche d'identification inverse globale, faisant appel à plusieurs temps de vieillissement, a été mise en place. La méthode consistait en l'utilisation de techniques d'identification développées pour l'état non vieilli et adaptées à la prise en compte du vieillissement. Les lois de diffusion d'eau dans l'adhésif ont été déterminées par suivi gravimétrique et ont ensuite été implémentées dans un logiciel éléments-finis. Des essais de traction sur éprouvettes massiques et des essais Arcan modifié ont alors été effectués après différents temps d'immersion d'éprouvettes. Les premiers avaient pour but de mettre en évidence et de comprendre les effets mis en jeu durant le vieillissement. Les seconds constituaient une base de données expérimentales à différents temps de vieillissement. Une procédure séquentielle d'identification, s'inspirant de l'état non vieilli a été mise en place et appliquée à l'adhésif, pour les deux cycles de cuisson. Deux jeux de paramètres, dépendants de la concentration en eau ont alors été obtenus et analysés.

L'analyse de l'effet du vieillissement réalisée s'est avérée complexe et quelque peu lourde. L'essai Arcan présente certaines limites notamment pour l'étude du vieillissement en milieu humide. Un essai de Traction/Compression-Torsion a donc été développé. Il s'est trouvé être plus adapté aux problématiques d'études et permettait de bien compléter l'essai Arcan modifié. La sélection d'une géométrie d'éprouvette a d'abord été réalisée par une étude éléments-finis. Le dispositif d'essai a alors été détaillé ainsi que les résultats expérimentaux à l'état non vieilli. Ces résultats ont illustré les points forts de l'essai. De plus, ils ont permis une validation des paramètres matériau identifiés à l'état non vieilli avec l'essai Arcan modifié. Des essais ont alors été réalisés à deux temps de vieillissement pour une première validation du modèle intégrant l'effet du vieillissement en milieu humide.

Pour finir, la dernière partie est revenue à l'objectif initial de l'étude : développer et caractériser de nouvelles préparations de surface « propres ». Des études physico-chimiques ont été réalisées sur une préparation de surface actuelle afin de comprendre son fonctionnement. Une démarche de réponse à la problématique a été mise en place, permettant de mettre en évidence les premières influences de la préparation sur le comportement mécanique.

## Chapitre I :

# Etat de l'art du comportement mécanique des adhésifs et de leur vieillissement

### Résumé

Un état de l'art a été réalisé dans ce chapitre, permettant la mise en évidence des problématiques liées à l'étude des assemblages collés et à leur vieillissement en milieu humide. Une présentation du collage structural ainsi que de ses applications dans le domaine de l'aéronautique a été effectuée. Le comportement d'un assemblage collé dépend des propriétés de l'adhésif et des interfaces ou interphases, c'est-à-dire la frontière que l'adhésif développe avec les substrats. La compréhension des mécanismes d'adhésion et de la résistance mécanique nécessite donc la l'étude du matériau polymère colle et de l'interphase développée. La qualité de cette dernière est primordiale pour obtenir un bon collage. Des traitements de surface efficaces garantissent aujourd'hui une interphase performante et durable. Cependant, les traitements employés sont peu écologiques et sont peu à peu interdits dans le cadre de procédures européennes de type REACH.

Les hélicoptères ciblés par la thèse évoluent dans des environnements marins. Ce type de milieu peut être très pénalisant pour la performance des structures collées, notamment du point de vue de la durabilité. Une revue des connaissances sur le vieillissement des assemblages collés en milieu humide a donc été réalisée. Les approches de dimensionnement classiques ont ensuite été évoquées, ce qui a alors permis d'aborder les modèles de comportement élasto-plastiques capables de décrire le comportement des adhésifs. Ces modèles nécessitent d'être alimentés, pour leur identification, par des résultats expérimentaux obtenus à l'aide d'essais mécaniques, dont la majorité a été recensée. Une attention particulière a été prêtée à la capacité de ces essais à réduire les effets de bords, classiques des assemblages collés. A l'issue de cette revue, un modèle et un essai ont été identifiés comme les plus à même de répondre à la problématique d'étude : un modèle de type Mahnken-Schlimmer et un essai multiaxial Arcan modifié. Une dernière étape s'est attachée à déterminer les techniques permettant d'utiliser ce modèle et cet essai pour caractériser le comportement des assemblages collés en prenant en compte l'effet du milieu humide. Ces techniques sont essentiellement de type identification inverse.

## Contenu :

<b>I.1. Le collage structural .....</b>	<b>7</b>
I.1.1 Définition – avantages – inconvénients.....	7
I.1.2 Différents types d'adhésifs structuraux.....	8
I.1.3 Le collage structural dans l'aéronautique.....	9
<b>I.2. Propriétés physico-chimiques des adhésifs structuraux .....</b>	<b>13</b>
I.2.1 Synthèse d'un adhésif époxy : développement d'un polymère .....	13
I.2.2 Théorie de l'adhésion : développement d'une interface/interphase .....	13
I.2.3 Propriétés mécaniques de l'assemblage collé .....	19
I.2.4 Traitement de surface et cuisson : deux paramètres influents du procédé de collage .....	21
<b>I.3. Vieillessement des assemblages collés en milieu humide .....</b>	<b>23</b>
I.3.1 Mécanismes de diffusion de l'eau dans les polymères .....	24
I.3.2 Conséquences de la diffusion d'eau sur les polymères.....	28
I.3.3 Conséquences de la diffusion d'eau sur l'interface métal/adhésif.....	31
I.3.4 Facteurs influençant le vieillissement en milieu humide .....	33
<b>I.4. Approches générales de dimensionnement des assemblages collés .....</b>	<b>36</b>
I.4.1 Modes de chargement.....	36
I.4.2 Effets de bords.....	37
I.4.3 Approche mécanique de la rupture et approche en contraintes .....	39
<b>I.5. Modèles numériques de comportement.....</b>	<b>39</b>
I.5.1 Modèles de comportement élasto-plastique pour un assemblage non vieilli .....	40
I.5.2 Couplage diffusion-mécanique.....	45
<b>I.6. Méthodes de caractérisation des adhésifs époxy et des assemblages .....</b>	<b>47</b>
I.6.1 Essais massiques.....	47
I.6.2 Approche mécanique de la rupture.....	48
I.6.3 Approche en contraintes.....	51
<b>I.7. Stratégie d'identification inverse du comportement d'un adhésif en assemblage .....</b>	<b>60</b>
I.7.1 Pourquoi une identification inverse ?.....	60
I.7.2 Exemple d'une identification inverse .....	61
I.7.3 Retour à la problématique de la thèse .....	62
I.7.4 Quelques notions d'optimisation .....	62
<b>I.8. Conclusions sur l'état de l'art du comportement mécanique des adhésifs et de leur vieillissement</b>	<b>63</b>

## I.1. Le collage structural

### I.1.1 Définition – avantages – inconvénients

Le collage consiste à rendre deux parties solidaires l'une de l'autre. Il est utilisé depuis la préhistoire et est une des premières techniques d'assemblage modernes à avoir été mise en œuvre. Très employé par les animaux, comme les araignées qui enduisent leurs fils de toile pour piéger leurs proies ou les moules qui s'accrochent aux surfaces, il est mis à disposition par la nature sous nombreuses formes : la gomme arabique extraite de l'acacia, la glu extraite de l'écorce du houx, le bitume, la caséine du lait. Les premières applications industrielles furent pour l'aéronautique au cours du XX<sup>ème</sup> siècle et le développement des résines synthétiques ainsi que les progrès de la chimie des polymères ont permis l'utilisation du collage dans tous les domaines industriels.

Aujourd'hui, les adhésifs sont généralement appliqués à l'état liquide ou mou. La résistance du collage survient après le durcissement de l'adhésif. Quand cette résistance est suffisante pour joindre des pièces structurales entre elles (châssis, pales, vitrages...) et garantir l'intégrité de la structure, on parle alors de collage structural. Selon J. Cognard [COGN 00], un adhésif est dit structural « s'il donne à des joints en recouvrement, formés de deux lames d'aluminium, de dimensions normalisées, une résistance à la rupture supérieure ou égale à 10 MPa ». Avec le qualificatif de structural, la notion de durabilité est également sous-entendue, car l'adhésif faisant partie à part entière de la structure, il doit généralement résister toute la durée de vie de la structure.

Le collage structural offre de nombreux avantages sur les techniques d'assemblage mécanique comme le vissage, le soudage, le rivetage et le clinchage. Premièrement, le collage permet de réaliser une connexion continue entre deux surfaces, ce qui évite les concentrations de contraintes générées par des vis ou rivets et permet d'obtenir un état de contrainte bien plus homogène, comme illustré en Fig. I.1. La résistance mécanique est donc augmentée, pour un poids quasi-identique. En effet, même si plus de matière est utilisée pour coller toute une surface, le rapport de densité est cinq fois plus faible pour un adhésif que pour les métaux utilisés pour le rivetage, le vissage et la soudure par point. Deuxièmement, il est possible d'assembler des matériaux de natures différentes par collage. Par exemple l'acier et l'aluminium, ou plus généralement les métaux et les matériaux composites, qui ne peuvent être soudés ensemble. De plus, les températures utilisées pour la cuisson des adhésifs sont bien inférieures aux températures induites lors d'un soudage, les propriétés des matériaux ne sont donc pas affectées. Concernant les matériaux composites qui peuvent difficilement supporter des perçages, le collage est la meilleure solution d'assemblage. Pour finir, il est possible d'obtenir une fonction secondaire avec les adhésifs en modifiant leur formulation : étanchéité, isolation thermique, électrique ou sonore, meilleures propriétés vibratoires.

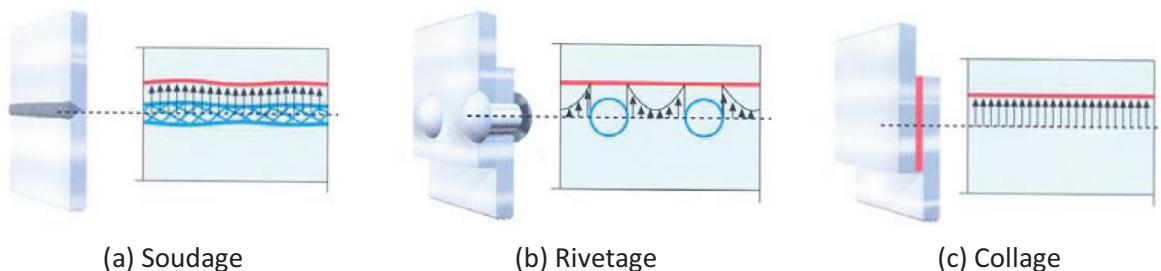


Fig. I.1. Répartition des contraintes pour différents assemblages [LOC 95].

Cependant, le collage présente certains inconvénients. Tout d'abord, la mise en application des adhésifs peut s'avérer lourde et difficile. En effet, les surfaces sont rarement collées telles quelles. Elles doivent généralement subir un traitement en vue de favoriser leur adhésion [CRI 11], comme un nettoyage-dégraissage-abrasion et éventuellement l'application d'un primaire d'accroche. L'omission de tels traitements peut avoir de fortes conséquences sur la tenue des assemblages collés, notamment en termes de durabilité. Certains adhésifs nécessitant une polymérisation à haute température, des contraintes résiduelles peuvent apparaître lors du refroidissement. De plus, les épaisseurs de collage sont généralement faibles, entre 0.2 et 0.5 mm, ce qui complique fortement la mise en œuvre pour des applications industrielles. D'autre part, du point de vue environnemental et de l'hygiène et sécurité, des progrès sont à faire. En effet, les traitements de surface avant collage sont généralement à base de solvants ou d'acides et donc polluants. Des directives européennes comme la procédure REACH [REA] visent à limiter l'emploi de telles préparations dans un futur proche. Par ailleurs, la composition des adhésifs est généralement nocive pour les utilisateurs qui doivent les manipuler avec précaution.

Un autre frein au développement du collage structural est la difficulté de démonter les pièces collées, en fin de vie pour un recyclage, mais surtout pour maintenance ou inspection en service. Ainsi, la durabilité de l'assemblage collé doit être garantie tout au long de sa vie. Ici se pose le principal problème du collage structural : le manque de confiance de la part des industriels qui doivent garantir la tenue de leurs structures pour des dizaines d'années. L'amélioration de la confiance de l'industrie envers le collage structural passe par une compréhension plus poussée des adhésifs et de leur tenue au vieillissement, l'établissement de modèles numériques de comportement des assemblages collés plus précis, un respect plus strict des procédés de mise en œuvre lors des collages et le développement de moyens de contrôle non-destructif permettant de suivre l'état des structures collées au cours de leur vie.

### **I.1.2 Différents types d'adhésifs structuraux**

Les adhésifs structuraux peuvent être classés selon différents critères : leur mode de durcissement, leur forme, leur famille chimique. Concernant le durcissement des adhésifs, c'est-à-dire leur polymérisation, trois types d'adhésifs se retrouvent [COGN 00] :

- Les thermodurcissables dont la polymérisation irréversible est initiée par une réaction chimique.
- Les thermoplastiques dont la polymérisation est activée par une réaction avec des composants atmosphériques (humidité, oxygène...).
- Les élastomères, thermofusibles.

Quatre familles d'adhésifs structuraux principales se distinguent :

- Les adhésifs phénoliques

Ils se décomposent en résines phénol-formol ou crésol-formol et sont thermodurcissables, avec nécessité d'imposer précisément pression et température pendant la polymérisation. Ces adhésifs sont très efficaces pour le collage de bois.

- Les adhésifs acryliques

Ici la famille se subdivise en plusieurs branches : les acryliques à deux composants à activation thermique et les anaérobiques qui polymérisent au contact du métal (réaction redox) et en l'absence d'oxygène. Se distinguent aussi les polymérisables par UV, qui nécessitent au moins un substrat transparent et les cyanoacryliques qui polymérisent en présence d'humidité en surface des substrats.

- Les adhésifs polyuréthanes

Ce sont des adhésifs mono-composants thermoplastiques qui polymérisent après variation de température ou de pression ou bi-composants thermodurcissables. Après polymérisation, ils sont caractérisés par des chaînes formant une alternance de fragments durs et mous, ce qui leur confère souplesse et ténacité.

- Les adhésifs époxydes

Il s'agit d'adhésifs thermodurcissables composés de deux parties : résine et durcisseur. Malgré le très grand nombre de résines époxy, elles dérivent essentiellement de deux composants, les bisphénol A et F. Le durcisseur vient créer une réaction de polycondensation et débute la polymérisation en créant un réseau de chaînes. Le durcissement peut se faire à température ambiante ou avec apport de chaleur en cuisson.

### **I.1.3 Le collage structural dans l'aéronautique**

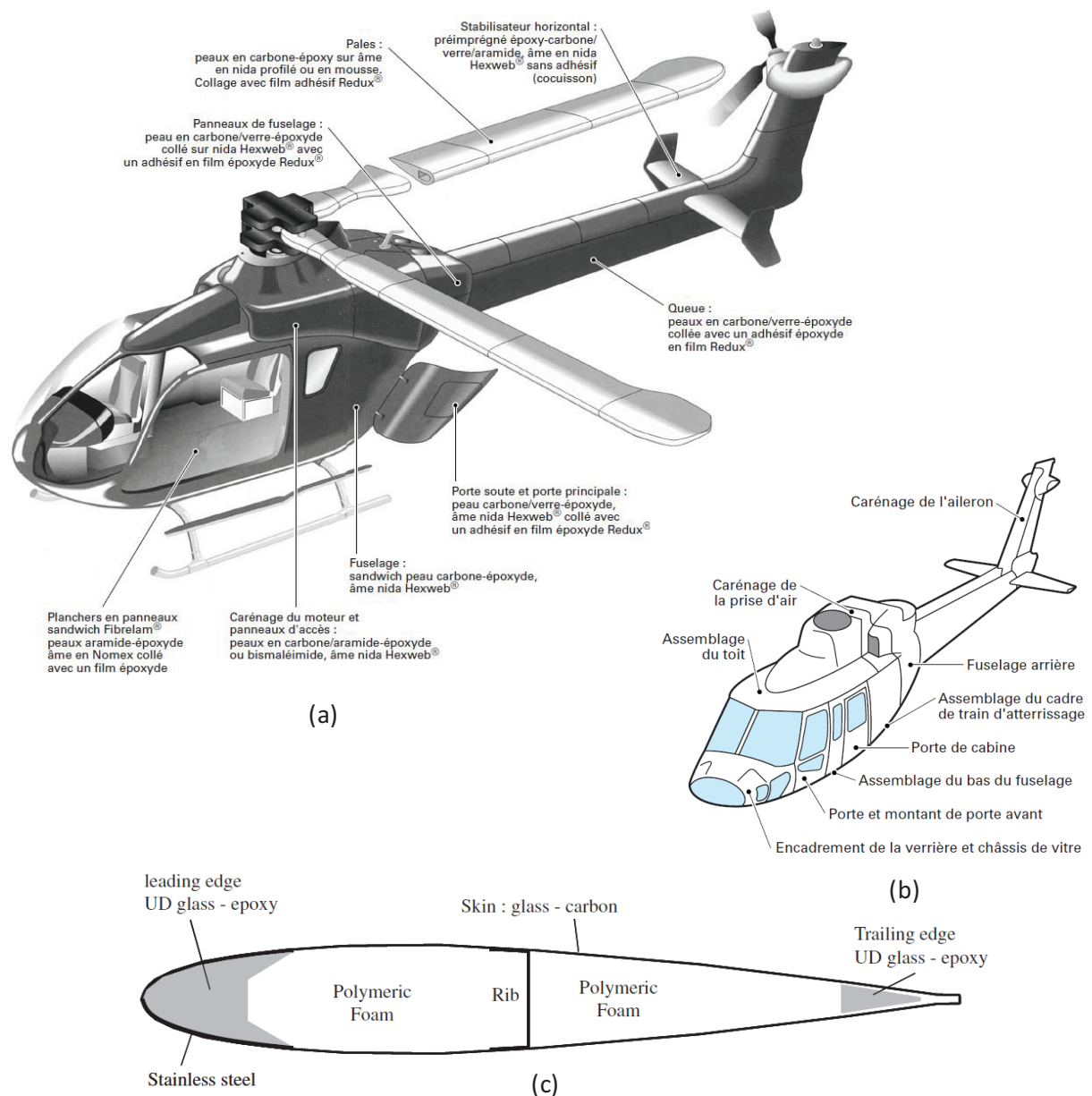
#### *I.1.3.a) Contexte industriel*

Dans l'aéronautique, selon Hart-Smith in. [DAS 10], le collage structural est majoritairement réalisé à l'aide d'adhésifs époxy, phénoliques ou acryliques. Ce sont des produits synthétiques dont la forme finale est obtenue par une réaction chimique. Ils se retrouvent sous forme de film ou de pâte/liquide (un ou deux composants). Ils permettent de réaliser des assemblages de métaux ou de composites.

Auparavant, le collage était utilisé pour des applications non-structurales. Récemment, il est entré dans les structures primaires (Fig. I.2(a) et (b)), c'est-à-dire les structures dont la perte d'intégrité menace l'appareil. Il peut également être employé pour protéger des pièces en cas d'impact. C'est le cas sur des aubes de réacteur ou sur des bords d'attaque de pales d'hélicoptère (Fig. I.2(c)) [TAW 12], où des pièces métalliques sont collées sur des structures composites. L'augmentation croissante de la part de ces matériaux composites dans les hélicoptères [BER 12], jusqu'à 50% en poids pour les appareils actuels, entraîne également l'utilisation croissante de collage comme technique d'assemblage (Fig. I.3).

Cependant, le manque de données sur la tenue dans le temps des assemblages collés est un frein à leur développement dans l'industrie. De plus, il est très difficile de qualifier un assemblage collé après collage. La majorité des techniques d'inspection non destructives permettent de détecter les vides entre les pièces collées, mais pas les « kissing bonds », c'est-à-dire des collages présentant des zones de défauts où les substrats sont en contact mais il n'y a pas de colle entre eux.

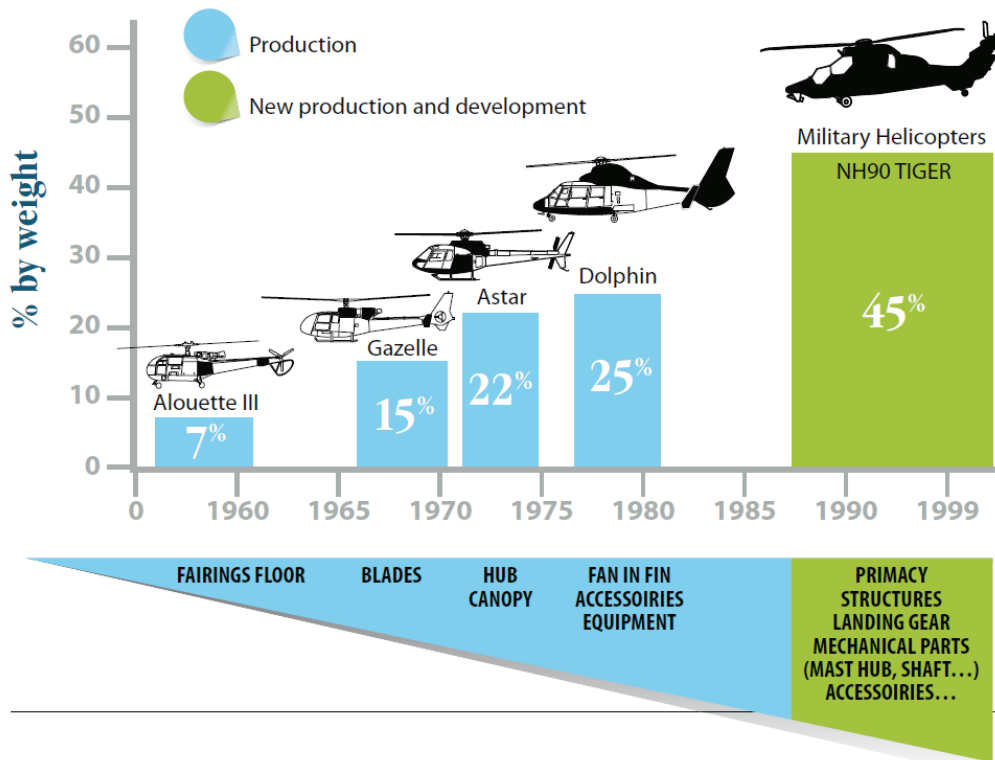




**Fig. I.2. Pièces collées dans un hélicoptère : (a) Composites [HEX 01], (b) Métalliques [CO 03] et (c) Modèle de pale d'hélicoptère [TAW 12].**

Selon Hart-Smith, le facteur culturel est le principal frein à ce développement. En effet, si un collage est manufacturé de façon incorrecte, il s'avère impossible après collage de restaurer 100% de la force et la durabilité du joint collé. Il est donc nécessaire de mener une politique de 100% de réussite au premier collage, qui demande une rigueur et un process particuliers.

Selon Davies in [DAS 10], les adhésifs majoritairement utilisés pour des applications marines sont les polyuréthanes, les méthacrylates, et les époxys. Selon Cowling [COW 97] dans un rapport de 1997, la durabilité des assemblages collés sur le long terme dans des conditions sévères est incertaine, du fait du manque de données de dimensionnement. Beaucoup de travail a été réalisé depuis pour étudier la durabilité de collages en milieux marins, mais cette raison reste un frein au développement du collage structural dans l'industrie.



**Fig. I.3. Augmentation du pourcentage en masse de matériaux composites utilisés sur les hélicoptères [BER 12].**

L'étude des assemblages collés pour applications aéronautiques en milieu marin (cas des hélicoptères de la marine Française) est donc une problématique ouverte pour laquelle un long chemin reste à parcourir avant d'avoir une confiance et un recul suffisants, nécessaires à une diffusion massive dans l'industrie. D'autre part, la qualité des collages et leur durabilité sont dues en grande partie aux traitements de surface appliqués avant collage. Ces traitements de surface sont aujourd'hui mis en péril par des réglementations environnementales, ouvrant de nouvelles problématiques, détaillées dans la section suivante.

#### *1.1.3.b) Règulation REACH*

REACH (Registration, Evaluation, Authorization and restriction of Chemicals) est une réglementation européenne [REA] entrée en vigueur le 1<sup>er</sup> juin 2007. Elle constitue le règlement sur l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et les restrictions des substances chimiques dans l'industrie européenne (fabrication, importation, mise sur le marché).

Selon le site du ministère français du développement durable, quatre objectifs sont visés :

- « Protéger la santé humaine et l'environnement face aux risques potentiels des substances chimiques.
- Instaurer une information complète et transparente sur la nature et les risques des substances, du fournisseur au client final.
- Sécuriser la manipulation des substances chimiques par les salariés dans l'entreprise en imposant le respect de normes de sécurité.

- Renforcer la compétitivité de l'industrie, en particulier l'industrie chimique européenne, secteur clé de l'économie en Europe. »

Les industriels doivent donc déclarer au niveau européen les substances qu'ils manipulent, fabriquent ou importent, en quantités supérieures à 1 tonne/an. Après cet enregistrement, la substance peut alors être déclarée inoffensive ou présentant des risques maîtrisables : elle est alors utilisable sous conditions. Dans le dernier cas où la substance présente des risques, son utilisation doit être encadrée ou même interdite. Il faut alors trouver un composé de substitution. C'est le cas notamment des substances CMR (Cancérogènes, Mutagènes, Reprotoxiques).

Dans le cadre des applications de collage, les traitements de surface à base de chrome hexavalent sont particulièrement concernés. En effet, le chrome hexavalent en solution aqueuse, sous forme d'acide chromique est utilisé pour réaliser des oxydations anodiques des alliages d'aluminium et de magnésium, pour améliorer l'accrochage des adhésifs et la tenue à la corrosion. C'est une des préparations de surface les plus utilisées – sinon, la plus utilisée – pour le collage dans l'aéronautique. Cette partie sera détaillée plus en avant dans l'étude bibliographique.

Le chrome hexavalent est classé au niveau des cyanures en termes de rejets et classé T<sup>+</sup> en termes de toxicité (Fig. 1.4). Son utilisation est interdite dans le domaine de l'automobile depuis 2007. Cependant, dans l'aéronautique, bien qu'extrêmement menacée par la procédure REACH, la substance a obtenu des dérogations pour une durée indéterminée par l'absence de produits de substitution équivalents [LEV 07].



**Fig. 1.4. Codification européenne des assemblages et substances dangereuses [WIK].**

Trouver un substitut à de tels produits est devenu un des enjeux de l'industrie aéronautique. C'est le cas de Critchlow qui a mené de nombreuses études sur le chrome hexavalent [CRI 06] et qui rassemble actuellement de grands industriels [CRI 14], dont les deux plus grands avionneurs Airbus

et Boeing, en vue d'un consortium afin de trouver un substitut aux préparations de surface contenant du chrome hexavalent. Un chapitre de la thèse s'intéressera en partie à cette problématique.

## I.2. Propriétés physico-chimiques des adhésifs structuraux

### I.2.1 Synthèse d'un adhésif époxy : développement d'un polymère

L'adhésif utilisé dans cette thèse est de référence Hysol®EA9309.3NA [HYS] de la société Structil (Vert le Petit – France). C'est un adhésif à base époxy, de la famille des thermodurcissables, bi-composant : une résine époxy DGEBA et un durcisseur amine. Il est employé par Airbus Helicopters.

Le détail de la synthèse d'un adhésif est donc restreint à une résine époxyde DGEBA (diglycidyléther du bisphénol A) [BAR 92]. Dans cette synthèse, une certaine quantité de bisphénol A réagit en présence de soude avec de l'épichlorhydrine pour obtenir la réaction présentée en Fig. I.5.

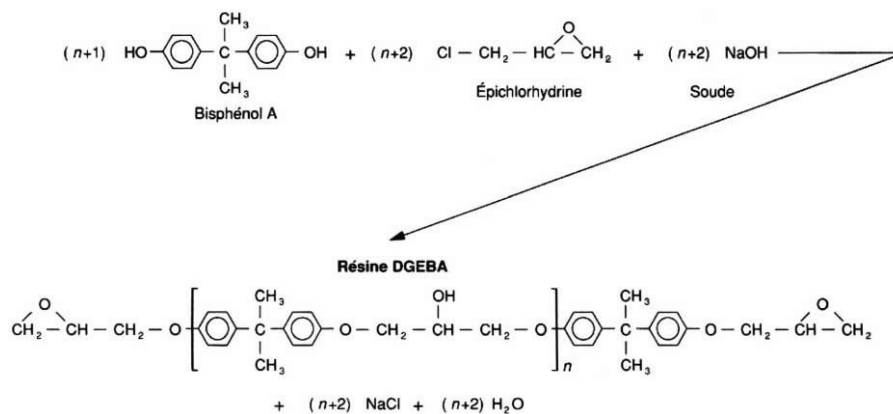


Fig. I.5. Synthèse des résines à base de bisphénol A [BAR 92].

A chaque extrémité de chaîne synthétisée se trouvent des groupes époxydiques. Ils sont responsables de la très grande réactivité des résines époxydes. Peuvent également réagir les groupes hydroxyles OH situés au milieu de la chaîne. Ils initient la réaction avec les durcisseurs du type anhydride. L'ajout d'un durcisseur sur la résine provoque une réaction de réticulation pour former un réseau tridimensionnel.

### I.2.2 Théorie de l'adhésion : développement d'une interface/interphase

La synthèse de l'adhésif époxy pour un assemblage collé comprend deux aspects. La création d'un polymère et surtout la création d'un assemblage, donc le développement d'une interface adhésif-substrat. Cette interface est source de bien des questions dans la littérature, concernant son épaisseur, ses caractéristiques, sa composition exacte et son évolution dans le temps et en fonction des sollicitations de l'assemblage (vieillessement hygrothermique par exemple). Or, elle joue un rôle fondamental dans la tenue mécanique d'un joint de colle. Concernant la rupture, une rupture est

dite adhésive si elle intervient à l'interface colle-substrat et adhésive-mixte si elle intervient sur chaque interface. Elle est dite cohésive lorsqu'elle survient dans le joint de colle. Pour ce type de collage, on parle de « bon collage » car schématiquement, on réussit à créer une interface résistante et ainsi obtenir le maximum des propriétés de l'adhésif. Les trois grands mécanismes d'adhésion sont synthétisés par Bruneaux [BRU 04] en Fig. 1.6 : l'adhésion mécanique, l'adhésion spécifique physique et l'adhésion spécifique chimique.

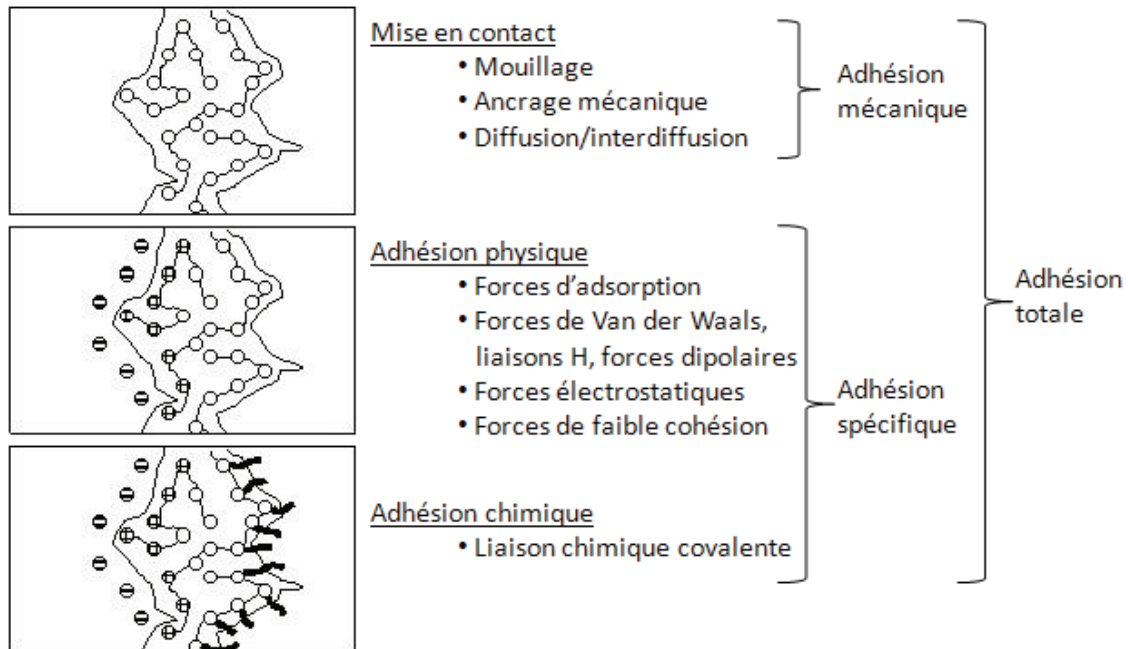


Fig. 1.6. Mécanismes d'adhésion mis en jeu dans le procédé de collage [BRU 04].

1.2.2.a) Deux paramètres d'adhésion mécanique facilement étudiables et modifiables : rugosité et mouillage

L'adhésion ne saurait se résumer à l'étude et la maîtrise d'un seul des mécanismes illustrés en Fig. 1.6. Cependant, l'étude de l'adhésion spécifique, surtout chimique est plutôt du ressort d'un chimiste lors de la formulation d'adhésifs alors que l'adhésion mécanique, en particulier le mouillage et l'ancrage mécanique, sont des paramètres facilement mesurables et surtout modifiables par n'importe quel utilisateur d'adhésif via des traitements de surface plus ou moins simples (abrasion, anodisation, plasma...).

- Rugosité

Plus les porosités et aspérités du substrat sont élevées, plus la colle pénètre et plus l'ancrage mécanique est bon [MAC 25]. Ce paramètre est piloté par la rugosité. Toutefois, si l'augmentation de la rugosité permet une augmentation de l'aire effective de contact et donc une augmentation du nombre de liaisons interfaciales, une rugosité trop élevée conduit à un piégeage de bulles d'air lors de la polymérisation, ce qui fragilise l'interface formée. La rugosité est donc un paramètre important mais sensible de l'adhésion mécanique : il existe une rugosité optimale pour réaliser un « bon » collage. La rugosité peut être mesurée directement via un rugosimètre qui donne différentes informations (Fig. 1.7). Ra est l'écart arithmétique du profil. Il représente la variation moyenne de

profil par rapport à la ligne moyenne.  $R_q$  est l'écart moyen quadratique du profil.  $R_p$  est la hauteur maximale de saillie et  $R_v$  est la profondeur maximale de creux.  $R_t$  est la hauteur maximale du profil, la somme de la plus grande hauteur de saillie et de la plus grande profondeur de creux.

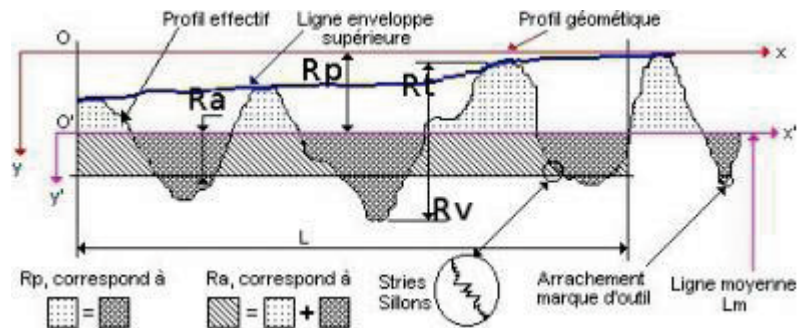


Fig. 1.7. Exemple de profil de rugosité [UNI].

- Mouillage

Les adhésifs étant généralement appliqués sous forme liquide, il faut étudier la manière dont ils s'étalent sur la surface des substrats, on parle de mouillage ou mouillabilité [SHA 64] [COGN 00]. Ce mouillage permet de remonter aux énergies de surface qui caractérisent l'aptitude d'une surface à créer des liaisons, de type van der Waals ou hydrogène. L'énergie libre de surface  $\gamma$ , également appelée tension superficielle, correspond au travail  $W$  à fournir pour augmenter la surface  $S$  d'une unité :

$$\gamma = \frac{dW}{dS} \quad (1.1)$$

Pour caractériser les énergies de surface de solides, la technique de mouillage statique est généralement utilisée. Le principe est la dépose, sur un substrat à caractériser, de gouttes de différents liquides dont les énergies de surface sont connues. Ces liquides sont appelés liquides sondes. En présence d'air, le liquide s'étale (il « mouille » la surface) ou il forme une goutte. Dans ce dernier cas, un angle de contact peut être défini comme l'angle entre l'intersection de l'interface liquide/solide et l'interface liquide/vapeur (Fig. 1.8).

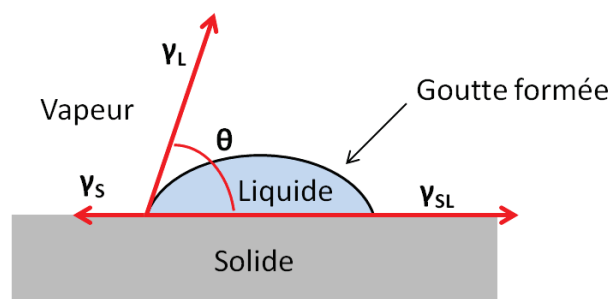


Fig. 1.8. Angle de contact à la dépose d'une goutte de liquide sonde.

L'angle de contact  $\theta$  d'un point triple peut être relié aux énergies de surface des trois interfaces (solide-gaz  $\gamma_S$ , solide-liquide  $\gamma_{SL}$ , liquide-gaz  $\gamma_L$ ) par l'équation de Young :

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta \quad (1.2)$$

Un angle de contact élevé indique une énergie de surface de solide faible ou une faible affinité chimique (faible degré de mouillabilité). Au contraire, un angle de contact faible indique une grande énergie de surface de solide ou une grande affinité chimique et un degré de mouillage élevé, voire complet. Par exemple, un angle de contact nul apparaît quand la goutte est totalement étalée, c'est un mouillage complet.

L'objectif est de déterminer l'énergie de surface du solide  $\gamma_S$  (ou de ses composantes) grâce à la mesure de l'angle de contact  $\theta$  de différents liquides sondes dont les énergies de surface  $\gamma_L$  (ou leurs composantes) sont connues. L'énergie d'interaction de surface de l'interface solide-liquide  $\gamma_{SL}$  n'est généralement pas connue. Elle peut cependant être estimée grâce à différents modèles d'interaction.

- Modèle de Zisman [ZIS 64]

Ce modèle d'interaction repose sur une méthode empirique permettant de caractériser une surface. En effet, Zisman a observé que la relation entre la tension superficielle du liquide déposé  $\gamma_L$  et  $\cos\theta$  est linéaire. Pour chaque liquide déposé,  $\gamma_L$  est connu et  $\theta$  est mesuré, ce qui permet de tracer une droite dans le graphe  $\cos\theta = f(\gamma_L)$ . Par extrapolation, il est possible de déterminer la valeur de  $\gamma$  pour laquelle  $\cos\theta = 1$ . Cette valeur est appelée tension critique et notée  $\gamma_c$ . Elle correspond à la tension maximale d'un liquide qui mouille complètement le solide et est une caractéristique de la surface. Une valeur élevée de  $\gamma_c$  correspond à une énergie de surface élevée mais n'est pas équivalente à  $\gamma_S$ .

Ce modèle est un modèle simple qui est adapté à l'étude de surfaces très peu polaires.

- Modèle d'Owens-Wendt à deux composantes [OWE 69]

Ce modèle est utilisé pour caractériser l'énergie de surface ainsi que la polarité d'une surface. En effet, l'évaluation des interactions entre les substances polaires (métaux, céramiques, et liquides comme l'eau, les alcools, etc.) n'est pas possible avec le modèle de Zisman.

Le modèle d'Owens-Wendt repose sur la séparation des énergies de surface des liquides et du solide en deux composantes, l'une dite dispersive notée  $\gamma^d$  et l'autre dite polaire notée  $\gamma^p$ , avec respectivement pour la phase liquide et solide une énergie de surface totale :

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p \quad (1.3.1)$$

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad (1.3.2)$$

Le modèle est gouverné par l'équation suivante (1.4) qui dérive de l'équation de Young (1.2) :

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_L^d \cdot \gamma_S^d} + 2\sqrt{\gamma_L^p \cdot \gamma_S^p} \quad (1.4)$$



$\gamma_L, \gamma_L^d$  et  $\gamma_L^p$  sont connus pour chaque liquide sonde et  $\theta$  est mesuré. D'après l'équation (1.4), le tracé des points pour au moins deux liquides dans le plan  $(\sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}}, \frac{\gamma_L(1+\cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_L^d}})$  est une droite d'équation  $y = ax+b$ , avec  $a^2 = \gamma_S^p$  et  $b^2 = \gamma_S^d$ . Une régression linéaire permet de trouver  $a$  et  $b$  et donc  $\gamma_S^d$  et  $\gamma_S^p$ . L'addition de ces deux composantes suivant l'équation (1.3.2) donne  $\gamma_S$ .

Ce modèle est applicable à des surfaces présentant une polarité faible ou modérée.

- Modèle de Van Oss à trois composantes [VAN 93]

Dans ce modèle, la composante polaire est divisée en deux composantes : l'énergie de surface due aux interactions acides  $\gamma^a$  et celle due aux interactions basiques  $\gamma^b$ . La composante acide représente la propension d'une surface à avoir des interactions polaires avec une seconde surface qui peut agir de façon basique en donnant des électrons. Inversement la composante basique représente la propension d'une surface à avoir des interactions polaires avec une autre surface que peut agir de façon acide en acceptant des électrons. Ainsi, pour réaliser un bon collage sur une surface, il faut que si la colle présente une composante polaire acide (respectivement basique), la surface présente une composante polaire basique (respectivement acide). On a donc :

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^{a-b} \quad (1.5.1)$$

$$\gamma_S^{a-b} = 2\sqrt{\gamma_S^a \cdot \gamma_S^b} \quad (1.5.2)$$

L'équation qui régit ce modèle est la suivante :

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_L^d \cdot \gamma_S^d} + 2\sqrt{\gamma_L^b \cdot \gamma_S^a} + 2\sqrt{\gamma_L^a \cdot \gamma_S^b} \quad (1.6)$$

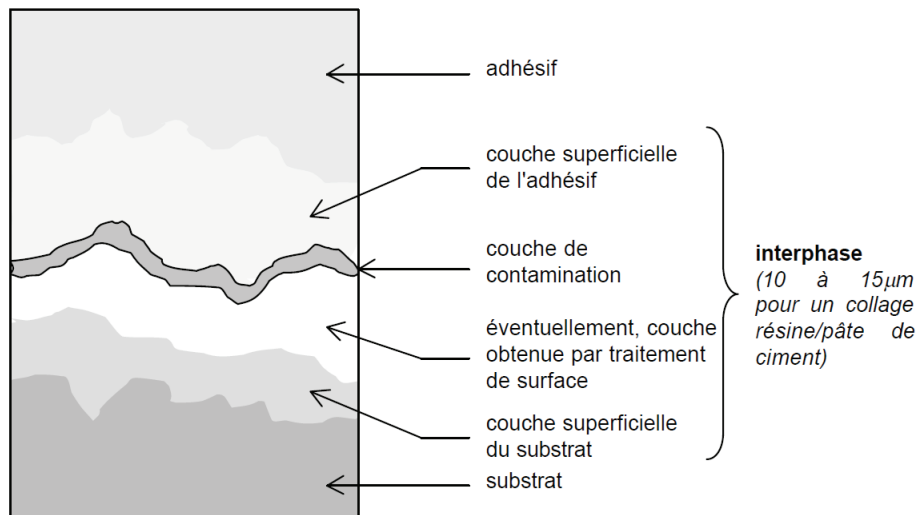
Encore une fois, sont connus  $\gamma_L, \gamma_L^d, \gamma_L^a$  et  $\gamma_L^b$ ,  $\theta$  est mesuré et l'utilisation d'au moins trois liquides sondes permet de déduire  $\gamma_S^d, \gamma_S^a$  et  $\gamma_S^b$  puis  $\gamma_S$ .

Ce modèle à trois composantes est plus robuste que les autres théories, en particulier dans les cas de grandes composantes polaires où les interactions acides/basiques sont de grande importance. La théorie est la plus adaptée pour les surfaces de type inorganiques, organométalliques ou contenant des ions.

### 1.2.2.b) L'interphase

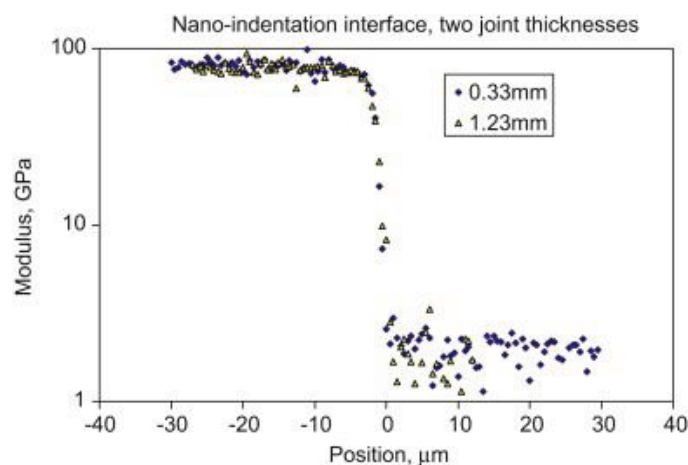
Le terme interface désigne la frontière substrat-adhésif. Cependant, cette interface n'existe pas réellement dans le sens où il n'y a pas d'un côté le substrat et de l'autre l'adhésif, il y a plutôt une zone de transition entre les deux, cette zone est nommée interphase. Elle est décrite par Bruneaux [BRU 04] et détaillée en Fig. I.9. Par abus de langage, le terme interface est souvent utilisé pour la décrire, mais en toute rigueur il y a un empilement substrat - interface1 - interphase - interface2 - adhésif.





**Fig. I.9. Composition de l'interphase [BRU 04].**

Cette interphase nait de la réaction entre les monomères époxydes et amines et les oxydes/hydroxydes présents en surface des substrats métalliques. Sa composition et son épaisseur varient fortement en fonction des substrats et de l'adhésif. Roche et al. [ROC 02] identifient par variation de température de transition vitreuse  $T_g$  une interphase d'épaisseurs différentes pour un collage époxy-aluminium et époxy-titane. L'ordre de grandeur de cette interphase est de plusieurs centaines de microns. Davies et al. [DAV 09] détectent quant à eux une interphase de l'ordre de 10 microns par nano-indentation (Fig. I.10), de l'ordre de la rugosité des substrats. Cette couche présente des propriétés physico-chimiques et mécaniques très variables dans son épaisseur. La rupture survient généralement dans cette interphase puisqu'elle contient des couches de faible cohésion et de contamination.



**Fig. I.10. Mise en évidence de l'interphase par nano-indentation [DAV 09].**

### I.2.3 Propriétés mécaniques de l'assemblage collé

La démonstration vient d'être faite que l'étude de l'interphase est nécessaire pour comprendre le comportement d'un assemblage collé. De même, l'adhésif reste avant tout un matériau polymère qu'il faut analyser. La Fig. I.11 représente donc la science du collage structural, qui est une science plurielle. Son étude se situe à la frontière entre science des polymères (1), physico-chimie des surfaces et des interfaces (2) et mécanique (3). La compréhension et la prédiction du comportement des assemblages collés nécessite un dialogue fort entre ces trois domaines et ne saurait se résumer à l'étude d'un seul. Cependant, pour chacun de ces domaines, des compétences sont nécessaires. Ainsi, en fonction de la personne étudiant le collage, des approches différentes seront adoptées.

Dans le cadre de la thèse, une approche plutôt mécanicienne sera choisie, avec l'analyse du comportement mécanique d'un point de vue macroscopique et l'utilisation d'outils mécaniques. Un dialogue sera réalisé avec les deux autres domaines. Par exemple, l'étude des phénomènes de poursuite de polymérisation ou de plastification de l'adhésif par l'eau se situe dans la zone (A). L'étude des problématiques de préparation de surface se situe, quant à elle, plutôt dans la zone (B).

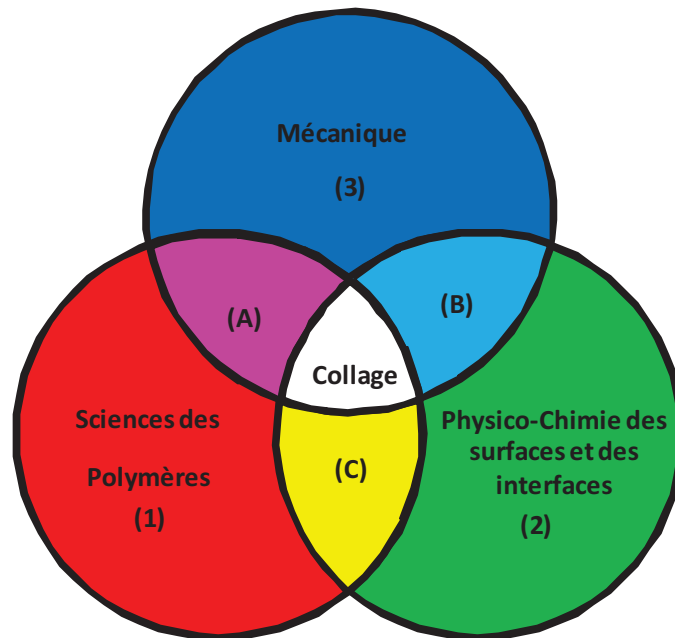


Fig. I.11. Le collage structural : une science plurielle.

#### I.2.3.a) Influence de l'assemblage

Comme souligné précédemment, l'adhésif dans un assemblage collé est un polymère entre deux interfaces/interphases. Les propriétés mécaniques d'un assemblage collé sont donc différentes de celles du polymère seul. D'autre part, cette différence entre propriétés d'un adhésif massif et propriétés d'un adhésif en assemblage est encore plus vraie du fait du confinement de l'adhésif dans un assemblage collé. En effet, les substrats contraignent fortement l'adhésif en assemblage et interdisent certaines déformations. L'adhésif en assemblage se comporte donc différemment de l'adhésif seul.

### 1.2.3.b) Influence de l'épaisseur du joint de colle

Des études ont montré que l'épaisseur du joint de colle avait une influence significative sur les propriétés d'un adhésif en assemblage. Davies et al. [DAV 09] remarquent que pour des assemblages aluminium-époxy, cet effet est le plus prononcé pour des sollicitations de traction et engendre des contraintes à plastification et des déformations à rupture bien plus faibles lorsque l'épaisseur du joint de colle augmente. Kawashita et al. [KAW 08] observent également que pour le même type d'assemblage, l'épaisseur a une influence sur les énergies de fracture. Il est donc nécessaire de maîtriser très précisément l'épaisseur des joints de colle. Pour des essais de caractérisation, il faut également choisir des épaisseurs représentatives des applications visées.

### 1.2.3.c) Influence du taux de déformation

Les adhésifs étant des matériaux visqueux, leur comportement mécanique est sensible au taux de déformation, même dans le cas de vitesses de chargement faibles. Créac'hadec [CRE 08a] donne un exemple de cet effet dans sa thèse, pour un essai Arcan modifié en cisaillement, pour trois vitesses de traverse différentes. Les courbes force en fonction du déplacement près du joint de colle (Fig. I.12) montrent une augmentation des propriétés mécaniques avec la vitesse (forces à rupture notamment).

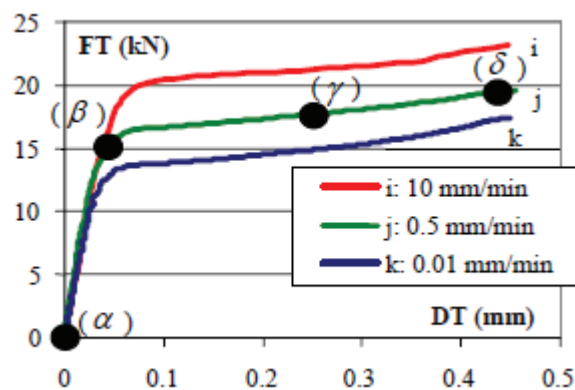
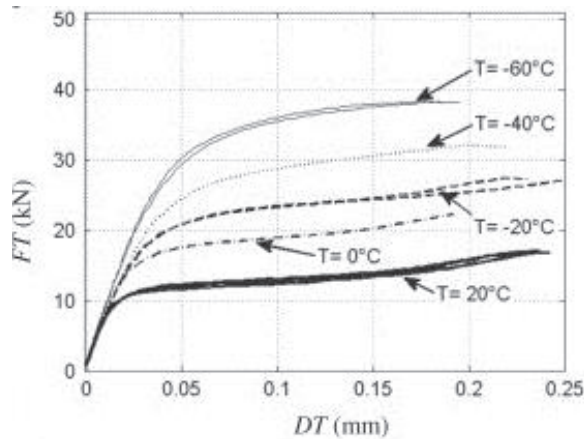


Fig. I.12. Influence de la vitesse sur la réponse de l'adhésif [CRE 08a].

### 1.2.3.d) Influence de la température

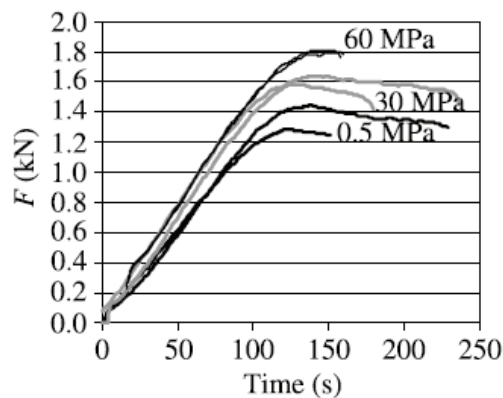
Un adhésif est avant tout un polymère. L'augmentation de la température le mènera d'un état vitreux vers un état caoutchoutique au passage de la température de transition vitreuse  $T_g$ . Les propriétés mécaniques du polymère changent totalement d'un état à l'autre, mais même en service, dans l'état vitreux, l'adhésif présente un comportement très sensible à la température. Cela est illustré expérimentalement (Fig. I.13) par Badulescu et al. avec des essais de type Arcan modifié [BAD 12]. Sauf cas particuliers, en service, l'adhésif ne doit pas franchir la  $T_g$  sous peine de voir ses propriétés mécaniques s'effondrer.



**Fig. I.13. Dépendance du comportement d'un adhésif à la température sur un essai Arcan modifié en cisaillement [BAD 12].**

*I.2.3.e) Influence de la pression hydrostatique*

L'influence de la pression hydrostatique est désormais reconnue et souvent intégrée dans les modèles numériques [RAG 73]. Cognard et al. [COG 10a] la mettent en évidence sur des essais massiques (Fig. I.14), TAST modifié et Arcan modifié réalisés à l'intérieur d'un caisson hyperbare pour différentes pressions appliquées.



**Fig. I.14. Influence de la pression hydrostatique [COG 10a].**

Les facteurs liés au polymère et l'assemblage qui influencent les propriétés mécaniques d'un assemblage collé sont recensés, il est désormais intéressant de considérer les facteurs provenant du procédé de collage.

**I.2.4 Traitement de surface et cuisson : deux paramètres influents du procédé de collage**

Un adhésif a beau être performant, si le procédé de collage n'est pas adapté, le collage ne sera pas de bonne qualité. Les deux paramètres les plus importants dans l'opération sont le traitement de surface et la cuisson de l'assemblage.

#### 1.2.4.a) *Traitement de surface*

Les traitements de surface sont souvent nécessaires pour maximiser les forces d'adhésion. L'objectif est de produire une surface de substrat propre, stable, de bonne rugosité, sans contaminant aucun en supprimant les couches d'oxydes faibles en surface (Kwakernaak et al. dans [DIL 10]). Il est également recherché l'augmentation de la différence d'énergie de surface entre les substrats et la colle pour obtenir de bonnes propriétés de mouillage. Pour des substrats métalliques, Critchlow [CRI 11] résume les différents traitements de surface existants :

- Mécanique

Ce genre de traitement a généralement pour but de supprimer les couches fragiles en surface et créer de la rugosité. Ils sont généralement précédés et suivis d'un dégraissage. La création d'aspérités permet, après collage, de disperser les contraintes dans et à l'extérieur de l'interphase. Elle permet également un meilleur ancrage mécanique. L'opération se réalise par exemple par projection de particules de corindon de taille et à pression constantes.

- Chimique

La solution chimique la plus commune est l'attaque acide dans le but de supprimer les couches friables organiques ou non : oxydes faibles, oxydes hydratés, produits de corrosion. Après rinçage, la surface est censée présenter une haute énergie de surface. Seule une couche d'oxyde fine mais imperméable reste en surface.

- Electrochimique

Ces traitements sont les plus recommandés car ils confèrent les meilleures propriétés initiales et de durabilité aux assemblages : mouillage, rugosité, stabilité mécanique et passivation. Ils sont cependant compliqués à utiliser, couteux et jugés indésirables pour des questions environnementales. Les meilleurs résultats sont obtenus pour des anodisations par acide chromique, phosphorique ou sulfurique. Ces traitements sont préférés par les entreprises aéronautiques européennes pour le premier et Boeing pour le second. L'anodisation par acide sulfurique présente des performances un peu moins élevées mais réalise une meilleure protection contre la corrosion. L'anodisation par acide chromique réalise un bon compromis entre protection contre la corrosion et adhésion mais est amené à disparaître à plus ou moins brève échéance (réglementation REACH) car très nocive.

- Primaire d'adhérence

L'objectif est de renforcer l'interface adhésif-substrat par la dépose d'une couche de primaire organique ou organométallique. Les primaires sont généralement de type silane, comme le  $\gamma$ -GPS. Ils ont pour effet la création de liaisons covalentes entre l'oxyde métallique et la colle, alors que pour des substrats non-traités, existent seulement des liaisons secondaires bien plus faibles [WAN 96]. Avec le choix du bon primaire, l'avantage est de créer une interface substrat-primaire forte mais aussi une interface primaire-adhésif renforcée alors qu'à l'origine, le système substrat-adhésif était moins compatible.

#### 1.2.4.b) Cuisson

La cuisson a logiquement un fort impact sur l'établissement des propriétés mécaniques. Température et durée de cuisson sont les deux paramètres influant, comme le montrent Lapique et al. [LAP 02]. Ils tracent l'évolution du module d'Young et de la contrainte à rupture pour différentes cuissons d'un adhésif époxy, à l'aide d'essais de traction sur éprouvettes massives (Fig. I.15).

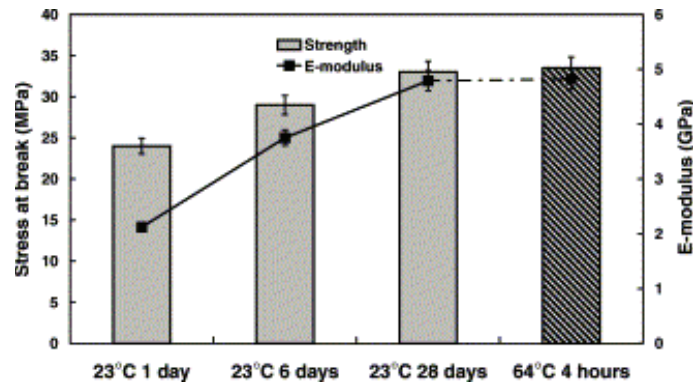


Fig. I.15. Influence de la cuisson sur le comportement d'un adhésif époxy [LAP 02].

### I.3. Vieillessement des assemblages collés en milieu humide

Dès leur mise en œuvre, les assemblages collés sont soumis aux agressions de l'environnement extérieur, notamment l'humidité, les UV, les solvants, la température ou les contraintes mécaniques imposées qui auront tendance à dégrader l'adhésif. Ces sollicitations peuvent être couplées et cycliques. C'est pourquoi la question de durabilité a une si grande importance dans le choix du recours au collage structural. Dans le cadre de cette thèse, sont concernés les hélicoptères de type marin, rendant l'étude du vieillissement en milieu humide nécessaire. Le terme « milieu humide » concerne les milieux dont l'atmosphère possède une teneur en vapeur d'eau comprise en 0 et 100 % d'Humidité Relative (HR). L'eau liquide est donc concernée et plus particulièrement l'eau de mer pour les appareils opérant en mer. Les milieux humides ont des effets sur les propriétés chimiques, physico-chimiques et mécaniques des adhésifs, ainsi que sur l'interface substrat-polymère. Ces effets sont gouvernés par les phénomènes de diffusion qui contrôlent l'avancée de l'eau dans l'assemblage.

Doyle et al. [DOY 09] ont étudié la durabilité des assemblages collés aluminium/époxy exposés à 7 fluides différents, à 65°C. Ils ont pu observer plusieurs phénomènes à l'origine de cette dégradation, généralisables à la majorité des systèmes adhésif époxy/métal, regroupés dans Tab. I.1.

Ces principaux effets du vieillissement en milieu humide seront donc présentés dans cette partie ainsi que les mécanismes de diffusion à l'origine du vieillissement, en se restreignant au cas d'assemblages collés aluminium-époxy, cadre de l'étude.

Environnements aqueux	Dégradation : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Plastification de la résine</li> <li>• Diminution de la température de transition vitreuse (Tg) suite à la pénétration de l'eau</li> <li>• Corrosion du substrat</li> </ul> Prise en eau amplifiée par l'accentuation de la fissuration due à : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Gonflement de la résine</li> <li>• Baisse de la Tg</li> <li>• Croissance de la couche d'oxyde</li> </ul>
Solvants non polaires (essence, fluide hydraulique)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gonflement de la résine</li> <li>• Plastification de la résine</li> </ul>
Dichlorométhane (décapant pour peinture) : s'avère être le composé le plus endommageant	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Lessivage</li> <li>• Dégradation chimique de l'adhésif</li> </ul>

**Tab. I.1 Récapitulatif des phénomènes de dégradation communs aux systèmes époxy/métal.**

### I.3.1 Mécanismes de diffusion de l'eau dans les polymères

La connaissance des mécanismes de dégradation des assemblages collés nécessite de prédire les gradients de concentration d'humidité dans les assemblages et donc de déterminer les mécanismes de diffusion des molécules d'eau. De nombreux modèles mathématiques existent pour cela [VER 06], [CRA 68], du plus simple comme le modèle de diffusion fickienne [CRA 68] à des modèles lourds à utiliser.

#### I.3.1.a) Modèle de Fick

Le modèle est basé sur deux lois et traduit le fait que la diffusion intervient sans interaction particulière entre l'espèce diffusante et le polymère. Il réalise l'analogie au transfert de chaleur par conduction dans un milieu isotrope : le déplacement des molécules de composé diffusant est aléatoire [VER 06]. Ainsi, pour un matériau isotrope, le gradient de concentration C de l'espèce diffusante est proportionnel au flux de matière F qu'il induit, ce qui donne l'équation (1.7.1) [CRA 68]. La deuxième équation (1.7.2) représente la conservation de matière durant la diffusion :

$$F = -D \cdot \overrightarrow{\text{grad}C} \quad (1.7.1)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div} \vec{F} \quad (1.7.2)$$

Avec F : Flux de matière de l'espèce diffusante ( $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )  
 D : Coefficient de diffusion ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )  
 C : Concentration de l'espèce diffusante ( $\text{m}^{-3}$ )

En considérant une diffusion unidirectionnelle dans la direction  $x$ , les deux lois de Fick se simplifient de la façon suivante :

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.81)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial F}{\partial x} \quad (1.8.2)$$

Pour un coefficient de diffusion  $D$  indépendant de la concentration, ces deux équations se combinent :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.9)$$

Dans le cas d'une plaque d'épaisseur mince  $2e$ , de longueur et largeur infinies (diffusion uniquement dans l'épaisseur), immergée dans un environnement extérieur de concentration d'espèce diffusante  $C_1$ , avec une concentration d'espèce diffusante  $C_0$  établie et uniforme dans la plaque de polymère, l'évolution spatiale et temporelle de la concentration en espèce diffusante  $C$  se traduit par :

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp\left(-D \frac{(2n+1)^2}{4e^2} \pi^2 t\right) \cos \frac{(2n+1)\pi \cdot x}{2e} \quad (1.10)$$

Avec  $x$  : Distance à partir du plan milieu de la plaque, dans la direction de l'épaisseur (m)  
 $e$  : Demi-épaisseur de la plaque (m)  
 $t$  : Temps d'immersion dans le milieu fluide diffusant (s)

En considérant que  $C_0 = 0$ , c'est-à-dire qu'initialement le polymère est sec et que  $M_{\infty}$  est la masse à saturation, la masse de composé absorbée au temps  $t$ ,  $M_t$ , est obtenue par intégration de (1.10) :

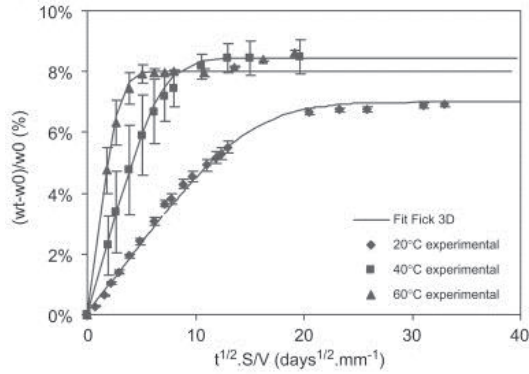
$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-D \frac{(2n+1)^2}{4e^2} \pi^2 t\right) \quad (1.11)$$

Ainsi, les courbes caractéristiques d'une diffusion fickienne sont une évolution linéaire du gain en masse en fonction de la racine carrée du temps suivi d'une stabilisation à une masse de saturation. Un exemple est donné en Fig. 1.16, les points correspondent aux mesures expérimentales et les traits pleins aux modèles de Fick. Ce type de pesée pour suivre l'évolution de la masse se nomme suivi gravimétrique.

Pour les faibles gains de masse, c'est-à-dire  $\frac{M_t}{M_{\infty}} < 0.5$ , (1.11) peut être approximée à  $10^{-3}$  près en (1.12) qui permet de déterminer le coefficient de diffusion  $D$  d'après les relevés de masse.

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = \frac{4}{e} \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}} \quad (1.12)$$





**Fig. I.16. Exemple de diffusions fickiennes [BOR 09a].**

Dans l'absolu, les essais de pesée se font sur des éprouvettes parallélépipédiques dont l'épaisseur est grande devant les autres dimensions, mais même si la diffusion est majoritaire dans l'épaisseur, elle intervient sur les six faces du parallélépipède. Un facteur correctif [CRA 75] valable sur les faibles concentrations absorbées peut permettre de s'approcher du bon coefficient de diffusion suivant :

$$D_{réel} = D_{obs} \left(1 + \frac{e}{L} + \frac{e}{h}\right)^2 \quad (1.13)$$

- Avec  $D_{obs}$  : Coefficient déduit pour une hypothèse de diffusion 1D (1.12)  
 $D_{réel}$  : Coefficient corrigé  
 $e$  : Demi-épaisseur de la plaque (m)  
 $L$  : Demi-longueur de la plaque (m)  
 $h$  : Demi-largeur de la plaque (m)

Si l'hypothèse simplificatrice de diffusion 1D n'est pas faite en équation (1.8), la relation (1.11) donnant la masse  $M_t$  se transforme en :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2 (2m+1)^2 (2p+1)^2} \exp \left[ -D \cdot \pi^2 t \left( \frac{(2n+1)^2}{4e^2} + \frac{(2m+1)^2}{4L^2} + \frac{(2p+1)^2}{4h^2} \right) \right] \quad (1.14)$$

En pratique, le coefficient de diffusion dépend peu de la concentration en espèce diffusante mais dépend par contre de la température car les phénomènes de diffusion sont thermo-activés.  $D$  suit ainsi une loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1.15)$$

- Avec  $E_a$  : Energie d'activation de la diffusion ( $J \cdot mol^{-1}$ )  
 $D_0$  : Constante de diffusion ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )  
 $T$  : Température d'essai (K)  
 $R$  : Constante des gaz parfaits ( $8.3145 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ )

### 1.3.1.b) Autres modèles de diffusion

Dans la pratique, la diffusion dans les polymères n'est pas forcément fickienne avec une stabilisation de la masse à une masse de saturation jusqu'à des temps infinis. En effet, les courbes d'absorption/désorption peuvent présenter plusieurs régimes, par exemple un régime fickien avec stabilisation de la masse puis reprise en eau. Les raisons d'un type de diffusion non-fickien sont multiples : chute de  $T_g$ , coefficient de diffusion dépendant de la concentration de l'espèce diffusante ou du temps [WEI 76] [FUJ 61]. Les principaux modèles non-fickiens peuvent être résumés en deux groupes principaux : les modèles de type dual-Fick ou les modèles de type Langmuir.

Un modèle de diffusion en deux phases fickiennes peut permettre d'expliquer les prises de masse. Dans ce cas le modèle est appelé dual-Fick. Il regroupe deux diffusions fickiennes en parallèle, chaque diffusion ayant un coefficient de diffusion et une masse à saturation propres. La somme des deux masses de saturation donne le niveau de saturation total. Ce type de modèle permet un adoucissement des courbes de prise en masse entre la partie linéaire et le plateau de saturation (Fig. I.17).

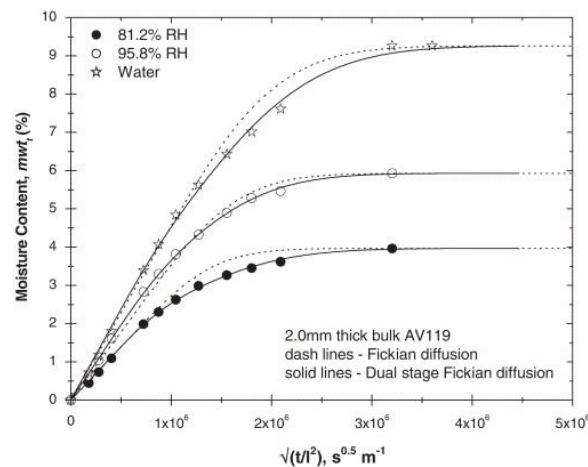


Fig. I.17. Exemple de comparaison de diffusion Fickienne et dual-Fick [LOH 05].

Les modèles de type Langmuir sont majoritairement les modèles de Langmuir [DEW 82][BOR 09a] ou Carter et Kibler [CRA 75] [CAR 78] [POP 06]. Dans ces modèles, il faut distinguer deux types d'espèces diffusantes : la partie liée et la partie mobile (aussi appelée libre). A chacune de ces deux composantes est associée une probabilité pour que l'une se transforme en l'autre. Dans ce type de modèle, un léger amortissement (différent du dual-fickien) apparaît sur la courbe de prise en eau visible en Fig. I.18 pour une absorption relative de 0.5 qui correspond à un pseudo-équilibre. Contrairement, au modèle de Fick, ce type de loi dépend de l'épaisseur de l'échantillon.

Les modèles de diffusion non-fickiens ne sont pas présentés plus en détail car les diffusions rencontrées durant la thèse sont de type fickiennes. Les différents mécanismes de diffusion étant identifiés, il est dès lors théoriquement possible de connaître les niveaux de concentration en eau dans un adhésif au cours du temps. Il est donc intéressant d'investiguer les mécanismes de dégradation induits par cette diffusion.

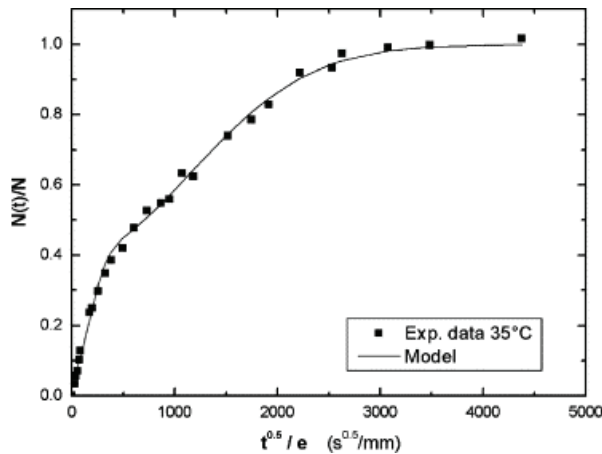


Fig. I.18. Courbe de prise en eau caractéristique d’une diffusion de type Carter et Kibler [CAR 78].

### I.3.2 Conséquences de la diffusion d’eau sur les polymères

Pour clarifier les notations et les idées, l’espèce diffusante sera désormais de l’eau. Les effets de la diffusion d’eau sur les polymères sont de deux types [PET 05] [FOX 54]: les effets réversibles qui disparaissent après séchage du polymère et les effets irréversibles.

#### I.3.2.a) Dégradations réversibles : plastification et gonflement

La plastification est le phénomène réversible principal. Lorsque les molécules d’eau pénètrent dans le polymère, elles provoquent la rupture (Fig. I.19) des liaisons secondaires de type van der Waals ou des liaisons hydrogène entre les groupes polaires et des chaînes macromoléculaires voisines [HOD 86]. La mobilité des chaînes va donc augmenter, ce qui va avoir des conséquences sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques du polymère [ENN 89] [NEV 92] [SHA 89].

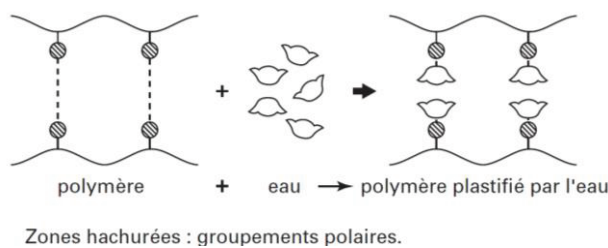


Fig. I.19. Effet de la plastification sur une macromolécule [VER 06].

Les principales conséquences mécaniques sont une chute du module d’Young, du seuil de plasticité et de rupture et une augmentation de l’allongement à rupture. La principale conséquence physico-chimique est la chute, jusqu’à une valeur constante, de la température de transition vitreuse  $T_g$ . Cette dernière peut être approximée par la loi de Fox-Flory [FOX 54] qui traduit une loi des mélanges:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{m_p}{T_g(p)} + \frac{m_e}{T_g(e)} \quad (1.16)$$

Avec  $m_e$  : Fraction massique d'eau  
 $m_p$  : Fraction massique de polymère  
 $T_g(e)$  : Tg de l'eau  
 $T_g(p)$  : Tg du polymère

Une autre façon d'estimer la Tg est d'utiliser la théorie des volumes libres [KEL 61] [IVA 00]. En effet, avec la rupture des liaisons secondaires, le volume total augmente. La Tg est donnée par l'équation de Kelly Bueche [KEL 61] [IVA 00] :

$$T_g = \frac{\alpha_p V_p T_g(p) + \alpha_e (1 - V_p) T_g(e)}{\alpha_p V_p + \alpha_e (1 - V_p)} \quad (1.17)$$

Avec  $V_p$  : Fraction massique de polymère

$\alpha_p$  (respectivement  $\alpha_e$ ) : Différence pour le polymère (respectivement pour l'eau) entre les coefficients de dilatation à l'état liquide et vitreux :  $\alpha = \alpha_{\text{liquide}} - \alpha_{\text{vitreux}}$

Le deuxième principal effet réversible est le gonflement. Il est gouverné par deux phases. Une première où le volume augmente peu par rapport au volume d'eau absorbé car les molécules d'eau absorbées se placent dans les volumes libres du réseau polymère et n'exercent donc pas de contraintes sur ce réseau. Une petite part d'eau absorbée se lie tout de même au polymère par liaison hydrogène provoquant la plastification. Lorsque tous les volumes libres sont remplis, la deuxième phase débute : le phénomène de liaison hydrogène domine la diffusion. Quand une molécule d'eau se lie au polymère, elle libère une place dans un volume libre ; l'absorption d'eau depuis l'extérieur se fait donc de proche en proche. Ainsi, lors de cette phase, le volume de gonflement est sensiblement égal au volume d'eau absorbé.

Dans le cas de résines époxy, peu chargées, le gonflement est peu élevé et ses effets restent faibles devant les autres phénomènes en présence. Cependant, dans le cas de matériaux avec un grand nombre de charges ou dans le cas des matériaux composites, le problème est différent. Ainsi, le gonflement de la matrice et la différence de propriétés mécaniques entre la matrice et les renforts (ou charges) induit des contraintes dans le composite (ou l'adhésif), qui peuvent rapidement détériorer l'interface matrice/renfort (ou charges) [JAC 14].

Le gonflement se mesure facilement par pesée d'Archimède en pesant l'échantillon dans l'air et immergé dans un fluide (eau, éthanol, ...). L'écriture du Principe Fondamental de la Statique permet d'obtenir l'expression du volume de l'échantillon :

$$V \equiv \frac{M_{\text{air}} - M_{\text{liq}}}{\rho_{\text{liq}}} \quad (1.18)$$

Et le taux de gonflement est donné par la relation :

$$\frac{V - V_0}{V_0} \quad (1.19)$$

Avec  $M_{air}$  : Masse de l'échantillon pesée dans l'air  
 $M_{liq}$  : Masse de l'échantillon pesée dans le fluide  
 $\rho_{liq}$  : Masse volumique du fluide  
 $V$  : Volume de l'échantillon  
 $V_0$  : Volume de l'échantillon initial (avant prise en eau et gonflement)

Le taux de gonflement mesuré peut être comparé au gonflement théorique qui se base sur l'hypothèse théorique que la variation de volume est égale au volume d'eau absorbé pendant la diffusion. Le gonflement théorique est donc obtenu par la relation :

$$\frac{dV_m}{V_0} = m_{eau} \cdot \frac{\rho_{adh}}{\rho_{eau}} \quad (1.20)$$

Avec  $dV_m/V_0$  : Gonflement théorique  
 $m_{eau}$  : Masse d'eau absorbée à t  $((M_t - M_0)/M_0)$   
 $\rho_{adh}$  : Masse volumique de l'adhésif dans son état non vieilli  
 $\rho_{eau}$  : Masse volumique de l'eau

### 1.3.2.b) Dégradations irréversibles : hydrolyse, lessivage et dégradation osmotique

L'hydrolyse [XIA 97] provoque des ruptures de chaînes dans le réseau polymère 3D et peut diminuer fortement les propriétés mécaniques du matériau. Elle provoque une augmentation de la masse du matériau qui se retrouve après séchage. L'hydrolyse intervient entre les molécules d'eau contenues dans le polymère et des groupes polaires du réseau car leur affinité est grande, selon la réaction suivante :

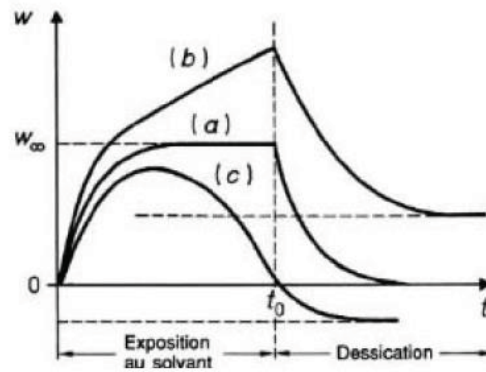


Des fragments de chaînes se retrouvent libres dans le réseau polymère. Cette chaîne peut potentiellement diffuser vers le milieu extérieur, c'est le lessivage. Cela peut être mis en évidence par pesée lors de la diffusion, la masse augmente dans un premier temps puis diminue. De plus, si l'échantillon est séché, sa masse sera inférieure à sa masse initiale.

Un troisième mécanisme pouvant intervenir est la dégradation osmotique [VER 06]. Lorsque des chaînes sont hydrolysées et se mêlent à l'eau contenue dans le polymère, un gradient osmotique se crée entre l'eau du milieu extérieur et l'eau piégée dans le polymère. Cette force de transport génère une pression osmotique qui peut créer des microcavités, puis des cloques dans le polymère. Cette observation est vraie pour une eau de vieillissement déionisée car l'eau déionisée possède une activité maximale. La différence d'activité entre les eaux extérieures et intérieures au polymère est donc maximale. Le phénomène a cependant tendance à disparaître pour un vieillissement en milieu salin [HAU 92].

Ces phénomènes peuvent être illustrés sur une courbe simple de prise en masse  $w$  (variation de masse par rapport à la valeur initiale) lors d'une diffusion suivie d'un séchage (Fig. 1.20). Le premier

cas (a) représente une interaction purement physique et réversible entre les molécules d'eau absorbées et le polymère. La courbe (b) illustre une interaction chimique et donc irréversible avec une masse qui aura augmenté après séchage (cas de l'hydrolyse par exemple). La courbe (c) représente une interaction chimique donc irréversible et une dégradation du polymère car des espèces migrent hors du réseau, la masse est plus faible après séchage que la masse initiale (cas d'une hydrolyse suivie d'un lessivage).



**Fig. I.20. Exemple de courbes d'absorption/séchage : résumé des différentes interactions possibles [POP 05].**

### I.3.2.c) *Réticulation secondaire et relaxation des contraintes résiduelles*

Dans certain cas, un effet bénéfique est observé lors du vieillissement : une légère augmentation de la  $T_g$ . Cela serait dû à la plastification du polymère qui lui permet de terminer sa réticulation. En effet, les petites molécules non réagies voient leur mobilité augmenter et peuvent se frayer un passage dans le réseau pour se combiner. Ce mécanisme est nommé réticulation secondaire.

D'autres auteurs comme Bowditch [BOW 96] observent une augmentation des contraintes à rupture et plus généralement des propriétés mécaniques au cours du vieillissement alors qu'un effet de dégradation est plutôt attendu. Ils justifient ce phénomène par une compétition entre une dégradation de l'adhésif par l'eau et une relaxation des contraintes résiduelles. En effet, la plastification de l'adhésif par l'eau permet de relâcher les contraintes résiduelles dans la couche de colle induites par la cuisson de l'adhésif.

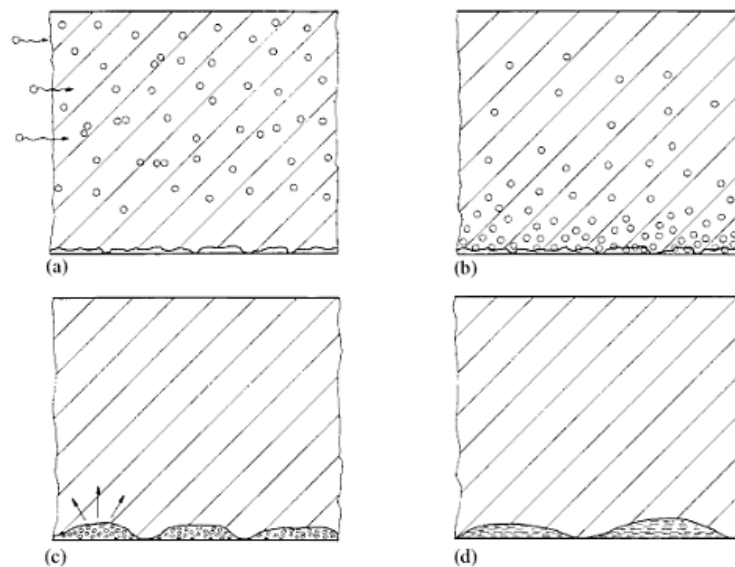
Cependant, dans le cas d'une résine époxy, Yu et al. [YU 13] ont montré que les contraintes résiduelles sont négligeables devant les autres phénomènes en jeu.

### I.3.3 **Conséquences de la diffusion d'eau sur l'interface métal/adhésif**

Il a été observé que dans certains cas, les mécanismes de dégradations identifiés sur le polymère ne peuvent expliquer à eux seuls les chutes rapides d'adhésion des assemblages collés [VIN 01]. Ces observations laissent à penser que la dégradation n'est pas entièrement due au vieillissement du polymère, mais plutôt fortement pilotée par des mécanismes ayant lieu à l'interface

adhésif/substrat. En effet, les ruptures ont tendance à passer de cohésives pour un état non vieilli à interfaciales pour un assemblage vieilli, cela suggérant une dégradation de l'interface. Dans ces cas là, la diffusion au sein de l'interface substrat/adhésif est bien plus rapide que la diffusion identifiée dans le polymère [PRO 06].

Pour étudier la diffusion dans un assemblage collé, il n'est plus possible de déduire le coefficient de diffusion par pesée, car le poids des substrats rend la mesure imprécise. Il est cependant possible selon certain auteurs de l'estimer en mesurant les variations de module élastique lors de la diffusion. Ainsi, Zanni-Deffarges [ZAN 95] observe que le coefficient de diffusion est bien plus grand dans un assemblage collé que dans un adhésif époxy massique. Il justifie cela par une diffusion par capillarité à la ligne triple substrat oxydé/adhésif humide/adhésif sec, le déséquilibre au point triple provoquant une accélération de la progression de l'eau vers l'interface. Le mécanisme avancé par J. Cognard [COGN 00] est un mécanisme d'endommagement osmotique en quatre phases (Fig. I.21). Dans un premier temps (a), l'eau diffuse dans l'adhésif et se lie aux sites polaires. Ensuite (b), elle se condense dans les pores et à l'interface (bulles d'air et défauts de collage). Au contact des substrats métalliques l'eau réagit et dissout des oxydes métalliques, ainsi se crée une pression osmotique élevée dans l'interface (c). Pour finir (d), les vacuoles formées en surface de substrats coalescent et forment des agrégats qui se rejoignent jusqu'à rupture de l'interface.



**Fig. I.21. Mécanismes d'endommagement d'un assemblage collé par l'eau selon Cognard [COGN00].**

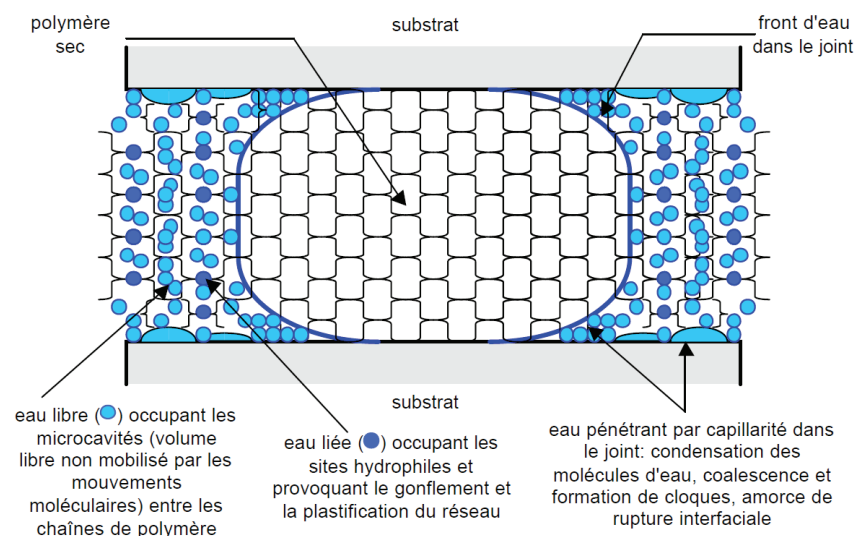
Kinloch [KIN 87], quand à lui, explique la dégradation interfaciale par une approche thermodynamique. Il part du principe que l'adhésion s'effectue uniquement via des liaisons physiques et calcule un travail d'adhésion. Lors de la diffusion, quand de l'eau est présente à l'interface adhésif-substrat, ce travail d'adhésion est modifié. Cette modification au passage de l'eau génère une force qui déplace l'adhésif par rapport à la surface du substrat et a pour effet de rompre les liaisons secondaires adhésif-substrat.

Les observations diffèrent en fonction des auteurs et des assemblages étudiés. Certains auteurs comme Kinloch [KIN 87], Brewis [BRE 90] ou Popineau [POP 05] observent que les dégradations interfaciales s'initient à partir d'un taux critique d'eau présent à l'interface. Des divergences existent également sur la définition de ce taux critique. Par exemple, la concentration critique pour laquelle s'initient les ruptures des liaisons aluminium-époxy est de 1.1% pour Popineau. D'un autre côté, Adams [ADA 97] ne retrouve pas ce taux critique d'eau avant initiation. En effet, les pertes de propriétés mécaniques qu'il observe sur des assemblages simple recouvrement aluminium-époxy sont plus lentes que l'augmentation de la concentration en eau dans l'adhésif.

L'analyse de faciès de rupture d'assemblages collés peut montrer des traces de corrosion en surface des substrats. Cependant, cette corrosion semble survenir post-délaminage, comme le supposent Gledhill et Kinloch [GLE 74] et Funke et Leidheiser [FUN 85] [LEI 87]. Cela a été expérimentalement confirmé plus tard par Fay et Davis [DAV 93] sur des assemblages simple recouvrement acier-époxy.

Un dernier mécanisme pouvant intervenir dans la dégradation interfaciale est le délaminage cathodique dans le cas de substrats métalliques concernés par une protection cathodique. Ce point ne sera pas développé car ce type de substrat ne concerne pas l'étude.

Un schéma (Fig. I.22) détaillant la progression de l'eau dans un assemblage collé permet de bien résumer cette partie sur l'effet de l'eau sur les assemblages collés métal-époxy.



**Fig. I.22. Schéma récapitulatif des différents modes d'absorption d'eau dans un assemblage collé [BRU 04].**

### I.3.4 Facteurs influençant le vieillissement en milieu humide

#### I.3.4.a) Chargement mécanique

Kinloch [KIN 83] a montré que l'application de contraintes mécaniques est un facteur influençant le vieillissement. En effet, l'application de contraintes extérieures vient ouvrir des cavités et des vides dans l'adhésif qui absorbe plus d'eau et peut être plus sévèrement endommagé. Knox [KNO 00] suggère que la contrainte appliquée fragilise les liaisons à l'interface colle-substrat. Les réactions



chimiques de destruction de liaisons seraient alors accélérées, ceci augmentant la diffusion interfaciale. Certains auteurs comme Bowditch [BOW 96] considèrent que la contrainte appliquée n'a pas d'effet sur le vieillissement si elle est en dessous d'un certain seuil.

#### 1.3.4.b) Influence d'un milieu salin (NaCl)

Les observations sur l'influence du milieu salin varient d'un auteur à l'autre. Pour Fay et Maddison [FAY 90], l'immersion dans un milieu salin à 50°C entraîne une chute des propriétés mécaniques plus importante qu'une immersion en eau distillée. Ils justifient ce phénomène par des réactions redox ou électrochimiques ayant lieu à l'interface époxy-acier provenant de la diffusion de NaCl depuis le milieu de vieillissement.

Concernant les cinétiques de diffusion, la diffusion en eau salée est plus rapide qu'en eau pure, mais la quantité absorbée est moindre, cela pouvant se justifier par une réaction d'osmose inverse [WEI 12]. En effet, l'activité de l'eau salée étant faible, le transport osmotique a plutôt tendance à se faire du polymère vers le milieu extérieur, cela menant à un équilibre de la diffusion plus rapide.

#### 1.3.4.c) Traitement de surface

- Influence du traitement de surface physique ou chimique

Le traitement de surface peut avoir des effets spectaculaires sur la durabilité d'un assemblage exposé à un milieu humide. Selon Kinloch [KIN 87], le meilleur prétraitement favorisant la durabilité est l'anodisation par acide phosphorique. Il propose également un classement des préparations de surface les plus communes en matière de tenue au vieillissement en milieu humide, pour des assemblages collés époxy-aluminium (Fig. 1.23). Il montre ainsi qu'à performances égales dans un état non vieilli, la durabilité des assemblages peut être très différente d'un traitement à l'autre lors d'un vieillissement en milieu aqueux.

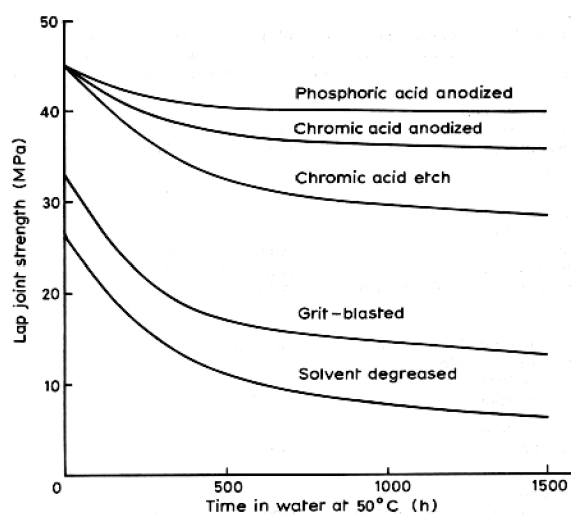


Fig. 1.23. Effet de différents traitements de surface sur la durabilité d'un assemblage aluminium-époxy soumis à un vieillissement accéléré dans l'eau à 50°C [KIN 87].

- Influence d'un primaire d'adhérence

Comme expliqué plus tôt, un primaire d'adhérence a pour but d'améliorer la compatibilité entre le substrat et la colle. Il permet également d'augmenter l'imperméabilité de la surface en comblant les irrégularités de surface du substrat, ceci empêchant la création de cavités lors de la polymérisation, cavités très pénalisantes pour la durabilité en milieu humide comme expliqué précédemment. Abel et al. [ABE 06] donnent une comparaison (Fig. I.24) entre différents traitements de surface (CAA anodisation par acide sulfurique, PAA anodisation par acide phosphorique), abrasion et l'utilisation d'un primaire de type silane en termes d'énergies de fracture pour un test Boeing en coin, en fonction du temps d'exposition à un environnement humide. Les performances du primaire sont de l'ordre de celles d'une anodisation à l'acide. Cependant, durant le vieillissement, il est moins efficace qu'une anodisation par acide phosphorique.

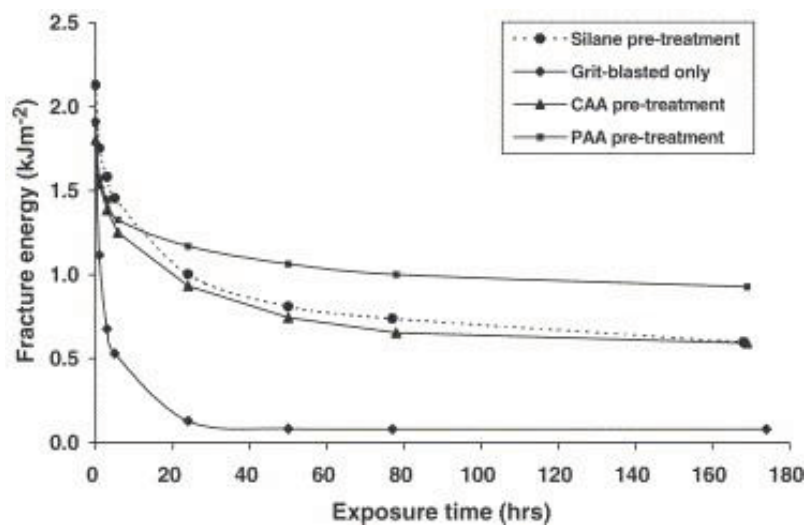


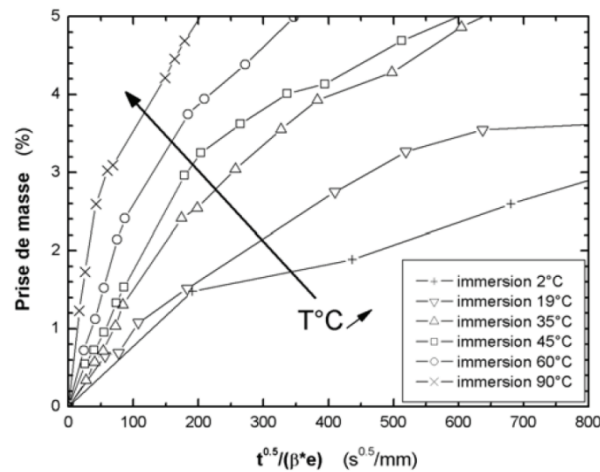
Fig. I.24. Résultats du test Boeing en coin pour différents traitements de surface et primaires [ABE 06].

Il est possible d'augmenter encore les bénéfices de ce type de traitement en rajoutant un deuxième primaire, ou en couplant traitement de surface chimique, mécanique et primaire en optimisant les paramètres de rugosité, mouillage et concentration en primaire.

#### 1.3.4.d) Facteur température : vieillissement accéléré

Il est admis que le facteur température influence fortement le vieillissement. Il permet de réaliser un vieillissement accéléré en augmentant les cinétiques de diffusion [POP 05] (Fig. I.25) et donc de dégradation. En effet, le coefficient de diffusion suivant une loi d'Arrhenius (équation (1.15)), la connaissance de plusieurs coefficients de diffusion à différentes températures doit permettre d'écrire le coefficient de diffusion comme une fonction de la température. Ainsi il est possible de connaître les cinétiques de diffusion pour une température d'intérêt, via un vieillissement accéléré en restant à des échelles de temps raisonnables. Malheureusement, les essais de vieillissement réels peuvent donner des résultats différents de ceux attendus après vieillissement accéléré [BRO 97]. Ashcroft, Digby et Shaw [ASH 01] vont même jusqu'à conclure qu'il n'y a pas de moyen de corrélation simple entre vieillissement naturel et vieillissement accéléré. Ce dernier permet uniquement d'éliminer à l'avance des adhésifs qui se comporteront trop mal en vieillissement humide et de sélectionner ceux qui se comportent éventuellement bien. Cependant, le vieillissement accéléré

est souvent la seule méthode disponible pour approcher les caractéristiques de durabilité à long terme des assemblages.



**Fig. I.25. Prise de masse en fonction du temps de vieillissement pour différentes températures [POP 05].**

Pour réaliser un vieillissement pertinent, il est nécessaire, à part cas spécifiques, de prêter attention à la Tg de l'adhésif. En effet, il a été montré précédemment que la Tg diminuait avec l'absorption d'eau et la plastification de l'adhésif. Il faut donc choisir une température de vieillissement qui ne dépasse pas la Tg la plus basse atteinte, sous peine de passer de l'état vitreux à caoutchoutique et changer complètement les propriétés de l'adhésif et fausser le vieillissement. D'autre part, l'adhésif risque de poursuivre sa polymérisation dans le cas où il ne serait pas totalement polymérisé.

## I.4. Approches générales de dimensionnement des assemblages collés

Deux approches se distinguent généralement pour caractériser et modéliser les assemblages collés : l'approche en contraintes et la mécanique de la rupture. La première s'attache à la description de la relation contrainte-déformation tandis que la seconde se concentre sur la propagation d'une fissure déjà existante. D'autres approches mêlant les deux premières ont également été développées.

### I.4.1 Modes de chargement

Les différents modes de chargement sont décrits en Fig. I.26 pour chaque approche de dimensionnement. Les contraintes de pelage et de clivage sont les plus pénalisantes pour un assemblage collé. La règle de dimensionnement habituelle est de les réduire au maximum et favoriser des contraintes de cisaillement.

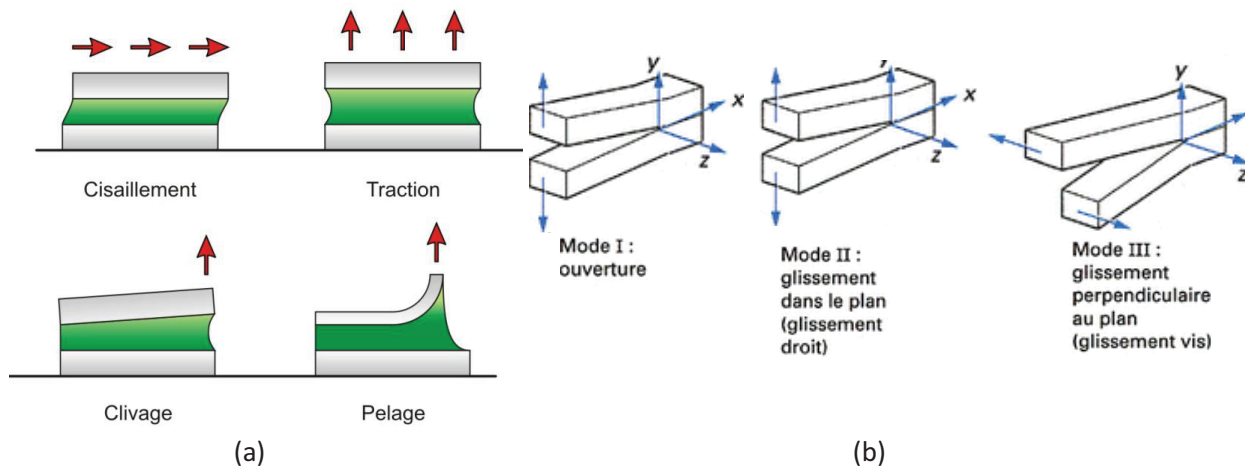


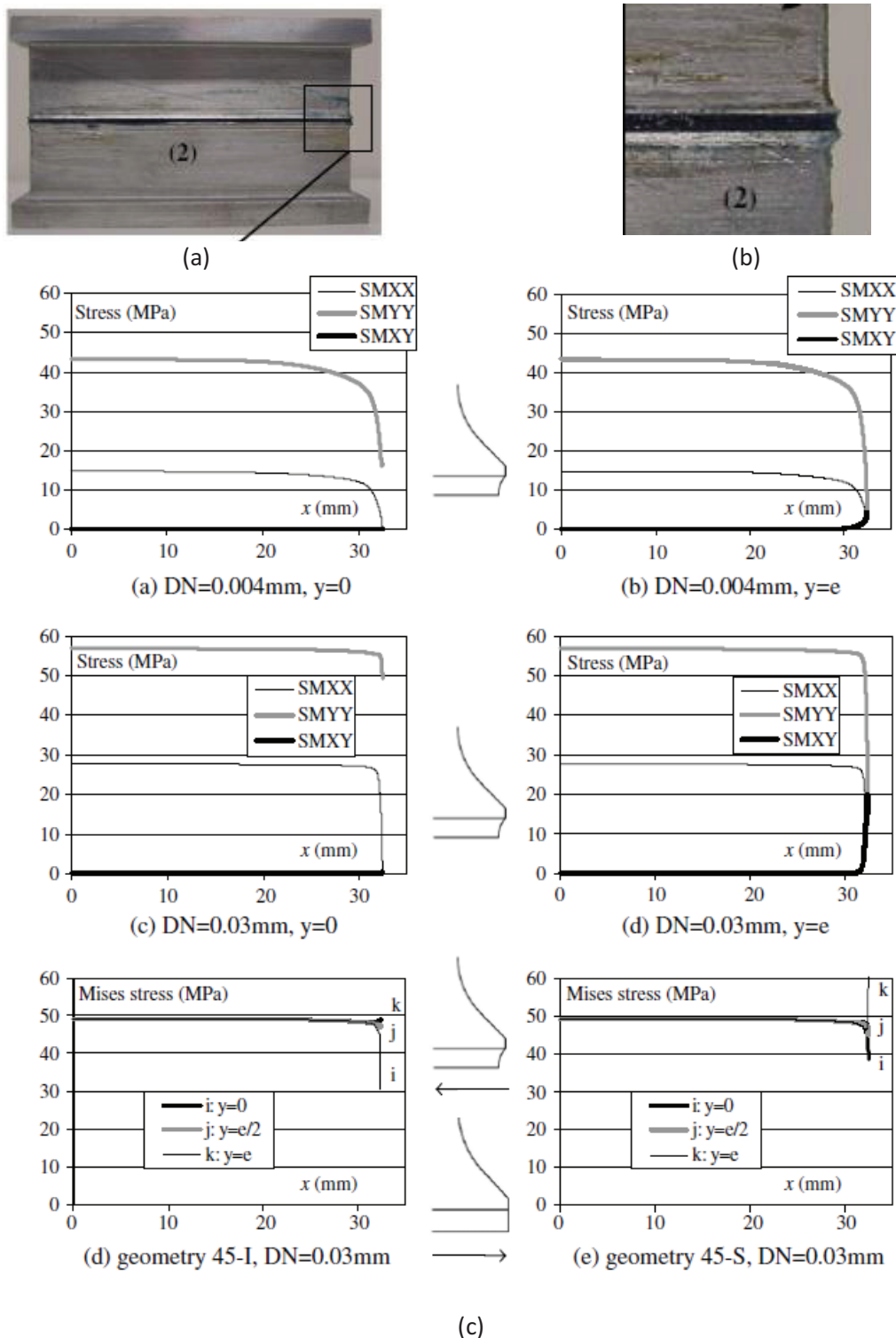
Fig. I.26. Assemblage collé : (a) Modes de chargement [JOA 07] et (b) Modes de propagation d'une fissure [TI].

### I.4.2 Effets de bords

Hentinen dans [ADA 05] résume les charges à ruptures d'essais de simple recouvrement obtenus par Hildebrand [HIL 94] pour différentes géométries de substrats et de bourrelets de colle au niveau du bord de recouvrement (« spew fillet »). Ces auteurs démontrent en Fig. I.27 que la géométrie des bords est de grande importance. Par exemple, entre la géométrie A d'un bord droit et les géométries I, J, K et M, la force à rupture est multipliée par 5.5. Dans la démarche de dimensionnement des structures, il est donc vital de prendre en compte ces effets de bords qui mènent à une rupture prématurée des assemblages.

Joint	Joint strength	Critical part
A	1.00	Adhesive
C	2.64	Adhesive
F	3.65	Adhesive
G	4.68	Adhesive
I	5.51	Metal & Adhesive
K	5.51	Metal
L	5.51	Metal
M	5.51	Metal

Fig. I.27. Influence de la forme du bourrelet de colle, d'après [HIL 94], reproduit par [ADA 05] avec les efforts normalisés par [MAU 12].



**Fig. 1.28. Exemple de géométrie identifiée par Cognard : (a) Epreuve, (b) Zoom près des bords libres et (c) Contrainte dans l'épaisseur du joint de colle, dans le plan moyen et à l'interface, pour une sollicitation de traction [COG 08].**

Les concentrations de contraintes observées proviennent de la grande différence de rigidité entre les substrats et l'adhésif. D'autre part, la déformation des substrats peut engendrer des contraintes de pelage. De nombreuses études analytiques [QIA 01], [WU 04], [LEG 87] ont été proposées pour analyser l'influence de la géométrie sur la concentration de contraintes dans le cadre des assemblages bi-matériaux. Cognard [COG 08] s'en est inspiré pour réaliser une étude numérique de

choix de géométrie d'éprouvette sur un essai Arcan modifié. Il propose différentes géométries optimisées à becs (Fig. I.28(a-b)) qui annulent quasiment la concentration de contraintes près des bords libres de l'adhésif (Fig. I.28(c)).

### **I.4.3 Approche mécanique de la rupture et approche en contraintes**

La modélisation des structures collées et de la rupture est une tâche peu aisée. Comme énoncé précédemment, deux approches sont généralement adoptées pour cela : L'approche en contraintes ou l'approche mécanique de la rupture. Selon Kinloch [KIN 87], ces deux approches sont complémentaires dans le sens où l'approche en contraintes permet le dimensionnement initial des structures, l'identification de l'influence des paramètres géométriques, la connaissance de la magnitude des efforts et l'identification des zones sensibles des structures. La mécanique de la rupture permet complémentirement d'étudier la rupture des joints adhésifs et d'estimer les durées de vie en service de structures endommagées ou présentant des défauts. Dans tous les cas, il n'existe pas d'approche standard et les méthodes sont nombreuses.

L'approche en contraintes est historiquement la première à avoir été utilisée pour prédire la rupture des structures collées. Des méthodes analytiques [DAS 11] existent pour des démarches de pré-dimensionnement où de nombreux cas de charges peuvent être rapidement envisagés. Pour des résultats plus précis, des géométries complexes ou pour traiter les singularités [ADA 05] [DAS 08], il est nécessaire de recourir aux éléments-finis. Des modèles de comportement précis sont alors nécessaires. La mécanique de la rupture permet de prédire la rupture de structures présentant une fissure existante et de calculer les énergies intervenant dans la propagation.

## **I.5. Modèles numériques de comportement**

Le comportement des adhésifs est généralement visqueux, avec de fortes dépendances au temps. Des modèles prenant en compte la viscosité sont donc souvent utilisés [CRE 08b] pour décrire le comportement des adhésifs. Dans le cadre de l'étude, seuls des chargements monotones sont réalisés. De plus, les chargements sont réalisés à vitesse de traverse constante pour s'affranchir au maximum des effets de vitesse. Ainsi, la viscosité n'est pas prise en compte dans l'étude. Le dernier point expliquant cela est la démarche adoptée par le Laboratoire Brestois de Mécanique et des Systèmes. Ce travail s'inscrit dans la suite du travail réalisé par Maurice [MAU 12], qui a prouvé que dans le cadre utilisé, la viscosité pouvait être négligée et a mis cela à profit pour développer un modèle de comportement élasto-plastique poussé permettant de décrire le comportement des adhésifs en assemblage sous sollicitation multiaxiales, sous condition des hypothèses évoquées précédemment.

Cette partie va donc s'attacher à réaliser dans un premier temps une revue des principaux modèles de comportement élasto-plastique permettant de décrire le comportement d'un adhésif en assemblage. L'objectif est d'identifier un modèle qui permettra de décrire le comportement de l'état non vieilli de l'adhésif, puis à terme qui permettra d'y intégrer l'effet de la concentration en eau lors du vieillissement. Dans un deuxième temps, l'étude du problème de couplage diffusion-mécanique sera réalisée.

### I.5.1 Modèles de comportement élasto-plastique pour un assemblage non vieilli

L'objectif est de déterminer un modèle numérique robuste permettant de décrire le comportement d'un adhésif en assemblage, non vieilli. Le comportement peut être décrit par un modèle élasto-plastique et les effets visqueux sont négligés. Dans ce cadre [LEM 00], le tenseur des déformations  $\underline{\underline{\varepsilon}}$  peut être scindé en deux parties : le tenseur des déformations réversibles (élastiques)  $\underline{\underline{\varepsilon}}^e$  et les déformations irréversibles (plastiques)  $\underline{\underline{\varepsilon}}^p$  selon l'équation :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \underline{\underline{\varepsilon}}^e + \underline{\underline{\varepsilon}}^p \quad (1.22)$$

La limite entre le comportement élastique et le comportement plastique est décrite par la fonction seuil  $f$  (1.23), dépendant du tenseur des contraintes  $\underline{\underline{\sigma}}$  et des variables d'état  $\underline{\underline{V}}_i$ .

$$f = f(\underline{\underline{\sigma}}, \underline{\underline{V}}_i) \leq 0 \quad (1.23)$$

Le domaine réversible est décrit par  $f < 0$  alors que les transformations irréversibles surviennent pour  $f = 0$  tant que le chargement est dirigé vers l'extérieur du domaine.

L'évolution de la surface seuil (position et taille dans l'espace des contraintes) est définie par les variables d'état via des fonctions d'écroûissage. Dans le cadre de la plasticité, plusieurs formalismes existent pour décrire la fonction seuil, la fonction d'écoulement et les fonctions d'écroûissage, avec  $\lambda$  le multiplicateur plastique et  $\underline{\underline{A}}_i$  les forces thermodynamiques associées aux  $\underline{\underline{V}}_i$ .

- La plasticité standard généralisée considère qu'une seule fonction est nécessaire pour décrire seuil, écoulement et écroûissage, ce qui en plus de l'équation (1.23), donne la fonction d'écoulement comme :

$$d\underline{\underline{\varepsilon}}^p = d\lambda \frac{\partial f}{\partial \underline{\underline{\sigma}}} \quad (1.24)$$

Et les fonctions d'écroûissage comme :

$$d\underline{\underline{V}}_i = -d\lambda \frac{\partial f}{\partial \underline{\underline{A}}_i} \quad (1.25)$$

- Le formalisme associé utilise une fonction d'écroûissage différente :

$$d\underline{\underline{V}}_i = -d\lambda \frac{\partial F}{\partial \underline{\underline{A}}_i} \quad (1.26)$$

- Le formalisme non-associé propose d'utiliser une fonction différente pour l'écoulement et l'écroutissage :

$$d\varepsilon^p = d\lambda \frac{\partial G}{\partial \underline{\underline{\sigma}}} \quad (1.27.1)$$

$$dV_{=i} = -d\lambda \frac{\partial F}{\partial \underline{\underline{A}}_i} \quad (1.27.2)$$

Ces fonctions devant être indépendantes de la base considérée, elles sont écrites en fonction des invariants du tenseur des contraintes qui est généralement décomposé en partie hydrostatique et déviatorique  $\underline{\underline{S}}$  selon l'équation (1.28), avec  $\underline{\underline{Id}}$  le tenseur identité d'ordre 3 :

$$\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{S}} + p\underline{\underline{Id}} \quad (1.28)$$

Les invariants peuvent être écrits comme la composante hydrostatique (1.29.1), la contrainte équivalente de von Mises (1.29.2) et le troisième invariant (1.29.3):

$$p = \frac{1}{3} tr(\underline{\underline{\sigma}}) \quad (1.29.1)$$

$$\sigma_{VM} = \sqrt{\frac{3}{2} \underline{\underline{S}} : \underline{\underline{S}}} \quad (1.29.2)$$

$$I_3 = \det(\underline{\underline{\sigma}}) \quad (1.29.3)$$

Comme expliqué précédemment, la pression hydrostatique a une grande influence sur le comportement des adhésifs en assemblage. Il est donc nécessaire d'écrire les modèles en fonction de la contrainte hydrostatique en plus de la contrainte équivalente de von Mises pour bien décrire le comportement des adhésifs.

Maurice [MAU 12] recense la majorité des lois utilisées pour décrire le comportement des adhésifs prenant en compte le second invariant (Tab. I.2).



Modèle	Référence	Fonction seuil initiale (f=0)	Fonction d'écoulement initiale (G=0)	Paramètres	
				Nb	Définition
von Mises Modifié	[WAN 00] [DUN 03]	$f = \sigma_{VM} - \sigma_0 - \mu_{VM} p$	-	2 <sup>1</sup>	$\sigma_0$ : Contrainte à plastification initiale en cisaillement $\mu_{VM}$ : Sensibilité à la pression hydrostatique
Tresca Modifié	[WAN 00]	$f = \tau_{\max} - \tau_0 - \mu_t p$ $\tau_{\max} = \max_{i \neq j}  \sigma_i - \sigma_j $	-	2 <sup>1</sup>	$\tau_0$ : Contrainte à plastification initiale en cisaillement $\mu_t$ : Sensibilité à la pression hydrostatique
Drucker-Prager Linéaire (DPL)	[WAN 00] [DEA 04]	$f = t - d - p \tan \beta$ $t = \frac{\sigma_{VM}}{2} \left[ 1 + \frac{1}{K} - \left( 1 - \frac{1}{K} \right) \left( \frac{r}{\sigma_{VM}} \right)^3 \right]$	$G = t - p \tan \psi$	4	$d$ : Dépend de l'écoulement $\beta$ : Angle dans le plan méridional K : Sensibilité au troisième invariant $\psi$ : Angle dans le plan déviatorique $r^3 = \frac{27}{2} J_3$
<i>+ 1 courbe expérimentale pour l'écoulement</i>					
Exposant Drucker-Prager (EDP)	[WAN 00] [DEA 04] [JOU 08] [MAL 09] [COG 10a]	$f = a \sigma_{VM}^b + p - p_{t0}$	$G = \sqrt{(e \tilde{\sigma} _0 \tan \psi)^2 + \sigma_{VM}^2} + p \tan \psi$	6	$a$ : Paramètre matériau $b$ : Paramètre matériau $p_{t0}$ : Contrainte hydrostatique en traction pure à plastification $e$ : Paramètre matériau $\tilde{\sigma} _0$ : Contrainte à plastification initiale équivalente $\psi$ : Angle de dilatation
<i>+ 1 courbe expérimentale pour l'écoulement</i>					
Modèle cap plasticity	[WAN 00]	<i>DPL modifié avec:</i> $f = \sqrt{(p - p_a)^2 + \left[ \frac{Rt}{1 + \alpha - \alpha / \cos \beta} \right]^2} - R(d + p_a \tan \beta)$	NA	6 <sup>1</sup>	Paramètres de DPL et: R : Allure de la courbe "cap" $\alpha$ : Coefficient de transition $p_a$ : Contrainte hydrostatique de compression à plastification

Modèle de cavitation	[IMA 02] [DUN 03] [DEA 04]	$f = \left( \frac{\sigma_{VM}}{\sigma_M} \right)^2 - (q_1 s)^2$ $+ 2q_1 s \cosh \left( \frac{3p}{2\sigma_M} \right) - \left( 1 - \mu \frac{p}{\sigma_M} \right)^2$	$G = \left( \frac{\sigma_{VM}}{\sigma_M} \right)^2 - (q_1 s)^2$ $+ 2q_1 s \cosh \left( \frac{3p}{2\sigma_M} \right) - \left( 1 - \mu' \frac{p}{\sigma_M} \right)^2$	8*	$q_1$ : Effet des interactions des vides $\mu$ : Sensibilité à la pression hydrostatique (Seuil) $\mu'$ : Sensibilité à la pression hydrostatique (loi d'écoulement) $s$ : Fraction volumique effective $\sigma_M$ : Contrainte à plastification
				<i>+ 1 courbe expérimentale pour l'écroissage</i>	
Rolfes	[ROL 08] <sup>2</sup>	$f = \sigma_{VM}^2 - a_1 p - a_0$	$G = \sqrt{\sigma_{VM}^2 + \alpha p^2}$	3	$a_1$ : Paramètre du seuil $a_0$ : Paramètre du seuil $\alpha$ : Paramètre de la loi d'écoulement
				<i>+ 2 courbes expérimentales pour l'écroissage</i>	
Mahnken-Schlimmer (MS)	[MAH 05] [JOU 08]	$f = \sigma_{VM}^2 - \frac{1}{3} [Y_0^2 - a_1 Y_0 p - a_2 p^2]$	$G = \sigma_{VM}^2 - \frac{1}{3} [Y_0^2 - a_1^* Y_0 p - a_2^* p^2]$	8*	$a_1$ : Paramètre du seuil $a_2$ : Paramètre du seuil $Y_0$ : Contrainte à plastification en cisaillement $a_1^*$ : Paramètre de la loi d'écoulement $a_2^*$ : Paramètre de la loi d'écoulement
				<i>+ 2 courbes expérimentales pour l'écroissage</i>	
Mahnken-Schlimmer (MS) modifié	[MAU 13]	$f = \sigma_{VM}^2 - \frac{1}{3} [Y_0^2 - a_1 Y_0 p - a_2 p^2]$	$G = \sigma_{VM}^2 - \frac{1}{3} [Y_0^2 - a_1^* Y_0 p - a_2^* p^2] \text{ si } p > 0$ $G = \sigma_{VM}^2 - \frac{1}{3} [Y_0^2 - a_1^* Y_0 p - a_3^* p^2] \text{ si } p < 0$	8*	$a_1$ : Paramètre du seuil $a_2$ : Paramètre du seuil $Y_0$ : Contrainte à plastification en cisaillement $a_1^*$ : Paramètre de la loi d'écoulement $a_2^*$ : Paramètre de la loi d'écoulement $a_3^*$ : Paramètre de la loi d'écoulement
				<i>+ 2 courbes expérimentales pour l'écroissage</i>	

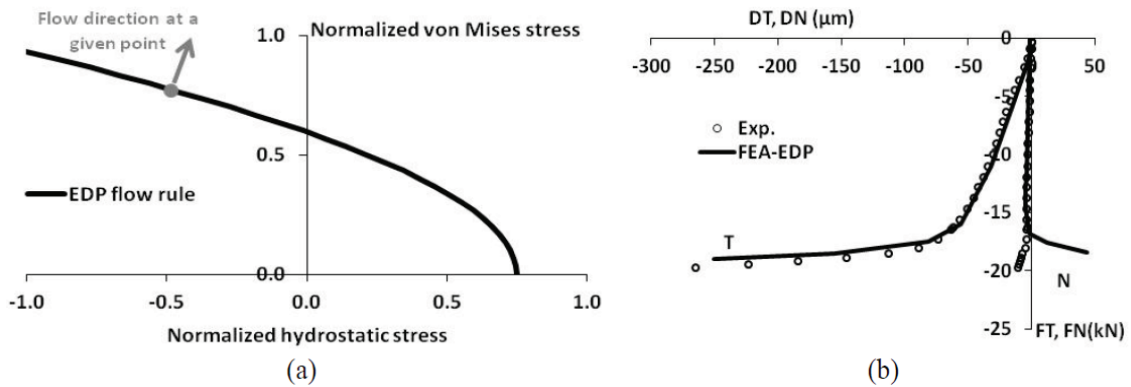
**Tab. I.2. Principaux modèles élasto-plastiques 3D avec prise en compte de la pression hydrostatique [MAU 12].**

\* : Incluant les paramètres des fonctions d'écroissage

<sup>1</sup>: Uniquement pour la fonction seuil initiale

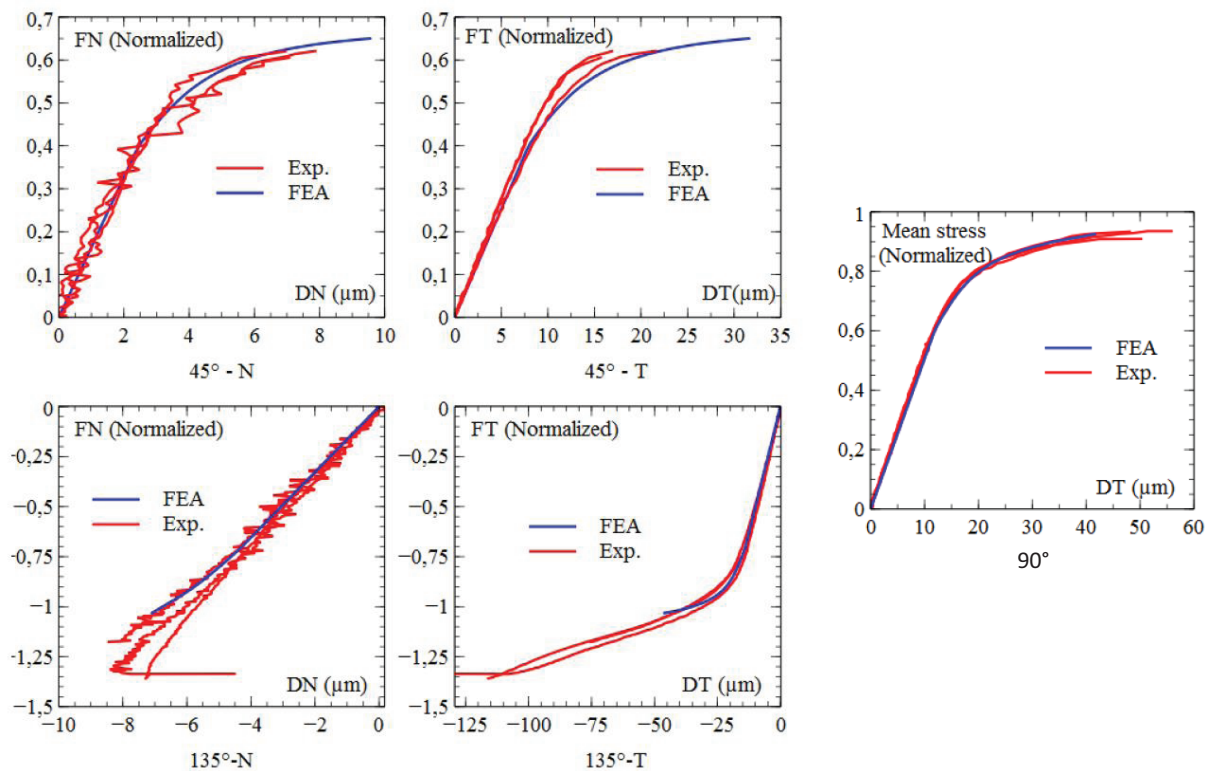
<sup>2</sup>: Développé pour les matrices époxy dans les composites textiles

La comparaison des différentes études résumées ici montre que le formalisme non-associé doit être utilisé pour décrire correctement le comportement des adhésifs. En effet, le ratio entre les réponses non-linéaires normales et tangentielles des adhésifs soumis à des sollicitations mixtes est assez important [CRE 09] [JOU 10]. De plus, il a été observé que les fonctions seuil et d'écoulement doivent s'écrire sous forme quadratique car une forme linéaire ne donne pas de résultats corrects.



**Fig. 1.29. Limites du modèle Exposit Drucker-Prager [MAU 12] : (a) Loi d'écoulement et (b) Mauvaise description du comportement dans la direction de compression.**

Le modèle proposé par Mahnken et Schlimmer [MAH 05] et utilisé par Jousset et al. [JOU 10] est le plus adapté pour décrire le comportement des adhésifs structuraux. Il fait suite au modèle Exposit Drucker-Prager qui ne permet pas une bonne description des sollicitations mixtes de compression car observé dans le plan von Mises - pression hydrostatique, l'écoulement est orienté vers les pressions hydrostatiques positives, ce qui correspond à une dilatation quand la plasticité s'initie (Fig. 1.29).



**Fig. 1.30. Illustration de l'efficacité du modèle de type Mahnken-Schlimmer [MAU 12], comparaison des résultats expérimentaux et simulés.**

Maurice utilise le modèle de Mahnken-Schlimmer, en introduisant cependant une dissymétrie dans la fonction d'écoulement pour mieux décrire les sollicitations mixtes de compression.

Le modèle de Mahnken-Schlimmer modifié par Maurice sera utilisé dans cette étude, car il a montré de très bonnes capacités à décrire le comportement des adhésifs sous sollicitation multiaxiales (Fig. I.30), même en compression mixte.

## I.5.2 Couplage diffusion-mécanique

Le problème de diffusion est un problème couplé. La diffusion d'eau dans la couche de colle influe sur la réponse mécanique de l'assemblage. Pour simuler cette dernière, il faut donc modéliser la diffusion, puis réaliser le couplage diffusion-mécanique.

### I.5.2.a) Modélisation de la diffusion

Comme illustré en section I.3, plusieurs lois de diffusion existent, mais pour des raisons de simplicité, la loi de Fick est la plus souvent utilisée [CRO 97] [CRO 05] [HUA 07], ce qui correspond bien au cas de l'étude et la diffusion est considérée comme n'intervenant pas à l'interface. Les essais gravimétriques permettent de déterminer le coefficient de diffusion de la loi de Fick pour une température de vieillissement donnée. Si le code éléments-finis utilisé permet de réaliser des analyses de transferts thermiques de type « Heat transfert », comme Abaqus par exemple, il est possible de simuler directement la diffusion fickienne par une équivalence concentration-température. En effet, loi de Fick et loi de Fourier sont analogues. Pour rappel, la loi de Fourier est donnée en équation :

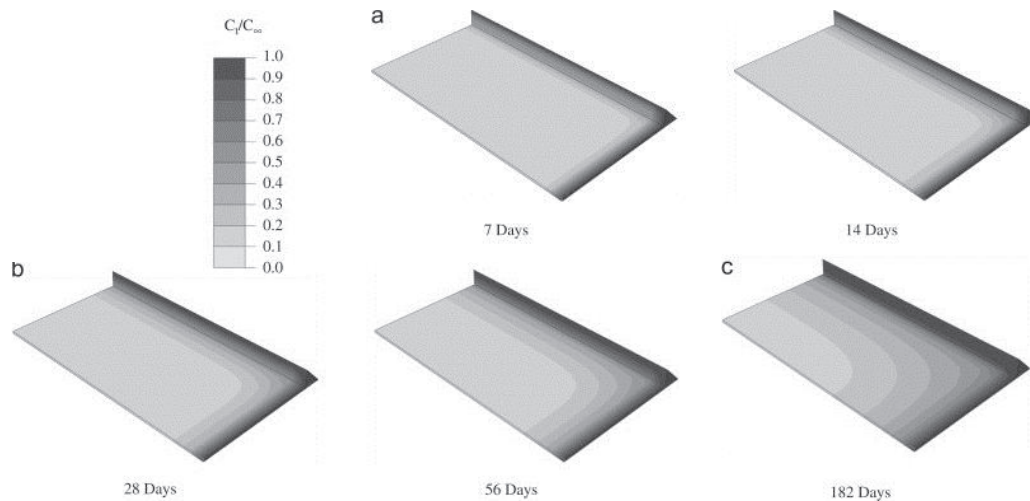
$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho.c} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (1.30)$$

Avec T : Température (K)  
λ : Conductivité thermique (N.s<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)  
ρ : Masse volumique (g.m<sup>-3</sup>)  
c : Chaleur spécifique (J.g<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

L'équivalence concentration-température se fait donc via l'égalité :

$$D = \frac{\lambda}{\rho.c} \quad (1.31)$$

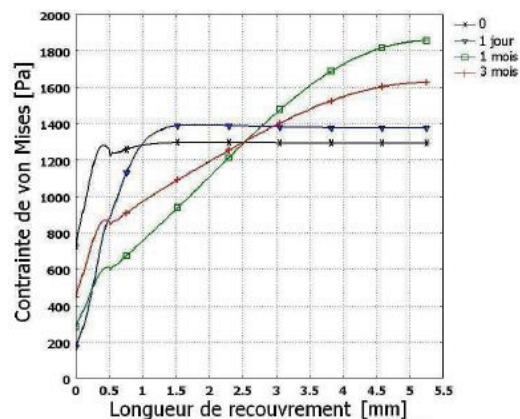
Ainsi, il est possible de simuler le profil de concentration en eau dans la couche de colle à tout moment. Un exemple de simulation de diffusion obtenue par Mubashar et al. [MUB 09] est donné en Fig. I.31.



**Fig. 1.31. Evolution de la concentration en eau dans une couche de colle vieillie en eau à 50°C [MUB 09].**

### 1.5.2.b) Couplage diffusion-mécanique

La deuxième étape est de modéliser la réponse mécanique de l'éprouvette vieillie. Dans le cas où l'utilisateur possède une loi de comportement dépendant de la concentration en eau, il faut uniquement préciser au logiciel éléments-finis le temps de vieillissement considéré. Le logiciel utilise simplement le profil de concentration au temps demandé pour calculer la réponse mécanique de l'éprouvette. Bordes [BOR 09b] réalise un tel couplage à l'aide du logiciel Comsol Multiphysics® et détermine l'évolution des profils de contraintes dans une éprouvette Arcan modifié au cours du vieillissement (Fig. 1.32).



**Fig. 1.32. Evolution de la contrainte de von Mises à l'interface le long du recouvrement d'une éprouvette Arcan modifié pour différents temps de vieillissement [BOR 09b].**

Les méthodes numériques permettant de simuler le comportement d'un adhésif à l'état non-veilli ont été mises en évidence. De même, le couplage diffusion-mécanique permettant d'obtenir la réponse d'un adhésif vieilli est possible, à condition de posséder une loi de comportement dépendant de la concentration en eau. L'étape suivante est de trouver un essai permettant de caractériser un adhésif. Une revue des principaux essais est donc réalisée dans la partie suivante.

## I.6. Méthodes de caractérisation des adhésifs époxy et des assemblages

Pour caractériser les adhésifs, de nombreux essais sont disponibles. Ils peuvent être très simples à mettre en œuvre, donnant des résultats de base, ou aller jusqu'à des essais multiaxiaux nécessitant un grand savoir faire et du temps. Cependant, ces derniers donnent une grande base de données expérimentales et permettent de caractériser très finement les adhésifs en assemblage.

Ces essais peuvent être recensés en trois groupes. Les essais sur adhésif seul, aussi appelés essais massiques, les essais correspondant à l'approche mécanique de la rupture qui fournissent des informations sur l'énergie dissipée lors de la propagation d'une fissure dans l'adhésif et les essais correspondant à l'approche en contraintes, où l'adhésif est appliqué en faible épaisseur (quelques dixièmes de millimètres) entre deux substrats.

### I.6.1 Essais massiques

La première idée la plus simple est de solliciter l'adhésif sous forme massique. Les éprouvettes en traction sont généralement de forme dog-bone et sont difficiles à réaliser car le mélange d'un adhésif bi-composant entraîne fatalement l'apparition de bulles d'air qui vont se retrouver dans les éprouvettes et vont mener à des ruptures prématurées. Des méthodes comme l'injection sous vide permettent de limiter le nombre de bulles, mais une éprouvette viable est difficile à obtenir. D'après da Silva [DAS 12], il est possible d'injecter dans un moule ou réaliser des films d'adhésifs, selon la norme [NF T 76-142], puis de découper des éprouvettes dog-bone à l'emporte pièce. Dans ce cas, les bulles d'air sont moins nombreuses mais se pose le problème du réglage de l'épaisseur. L'essai de traction est réalisé selon la norme [NF EN ISO 527].

Pour des sollicitations de torsion, des barreaux ou des cylindres peuvent être utilisés. Cependant, leur fabrication est encore bien plus complexe que les éprouvettes dog-bone. Les normes [ASTM D 695], [ISO 604] et [NF T 51-101] fournissent des géométries d'éprouvette de compression (cube, parallélépipède, plaque, cylindre).

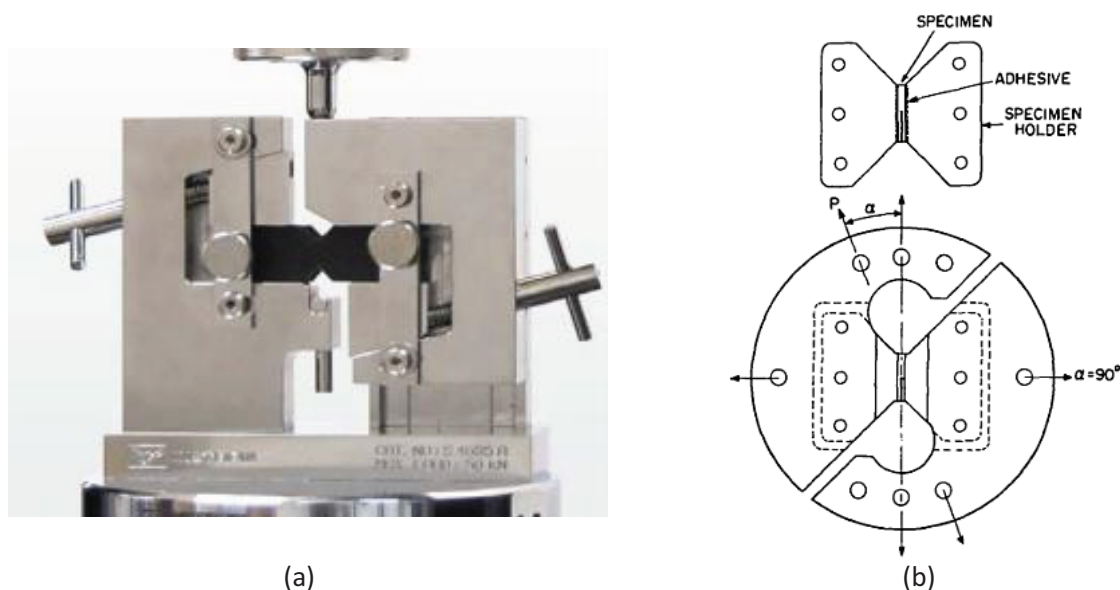
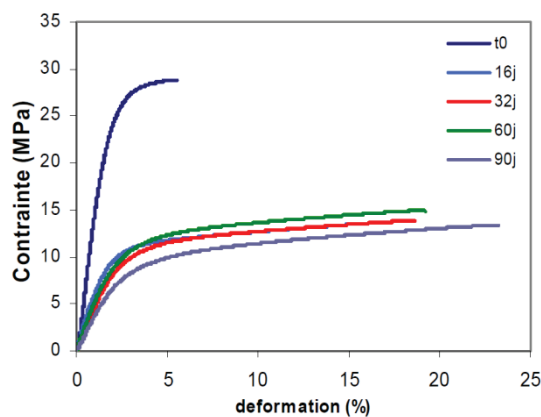


Fig. I.33. Essais massiques : (a) Essai losipescu [INSTRON] et (b) Essai Arcan original [ARC 87].

Deux essais originaux sont l'essai de cisaillement losipescu massique (Fig. I.33(a)) selon [ASTM D 5379] et l'essai Arcan [ARC 87] permettant des sollicitations mixtes de traction-cisaillement pour matériaux polymères renforcés (Fig. I.33(b)).

Ces essais donnent une idée sommaire des propriétés d'un adhésif, mais comme présenté en partie I.2.3, le comportement d'un adhésif massique est différent de celui d'un adhésif en assemblage. Les essais massiques ne tiennent pas compte de l'assemblage qui fait intervenir adhésif, préparation de surface et substrats. Un essai massique peut donc être une solution rapide pour comparer divers effets d'environnement comme le vieillissement sur le comportement d'un adhésif, mais il ne saurait être utilisé seul pour caractériser un adhésif.

C'est généralement le premier essai utilisé pour investiguer l'effet du vieillissement en milieu humide. Cette utilisation est illustrée en Fig. I.34 où Bordes observe dans sa thèse [BOR 09b] sur des essais de traction dog-bone une rapide dégradation de l'adhésif avec la prise en eau.



**Fig. I.34. Essais de traction dog-bone pour différents temps de vieillissement en eau déionisée à 20°C pour un adhésif époxy [BOR 09b].**

## I.6.2 Approche mécanique de la rupture

Les essais décrits ci-après permettent de caractériser l'endommagement et la rupture des adhésifs en assemblage en mesurant les énergies de fissuration en mode I et II. Très peu d'essais existent pour le mode III, il est généralement considéré comme égal au mode II, ce qui reste une hypothèse conservatrice. Les énergies de fissuration  $G$  sont notées  $G_I$  et  $G_{II}$  pour les modes I et II purs. L'énergie de fissuration correspond à l'énergie nécessaire pour fissurer une aire unitaire. Une fissure propage lorsque l'énergie de fissuration dépasse l'énergie critique de fissuration  $G_C$  ( $G_{IC}$  et  $G_{IIC}$  pour les modes I et II). Elle est aussi appelée taux de restitution d'énergie critique.

### I.6.2.a) Essais en mode I

DCB (Double Cantilever Beam) et TDCB (Tapered Double Cantilever Beam) (Fig. I.35) sont deux essais en mode I. Ils consistent en deux substrats épais collés sur une partie de leur longueur. La partie non collée peut être assimilée à une pré-fissure qui peut se propager sous l'application d'une force d'ouverture au bout des substrats, permettant de calculer les  $G_{IC}$ . Ces essais sont décrits dans la norme [ISO 25217:2009].



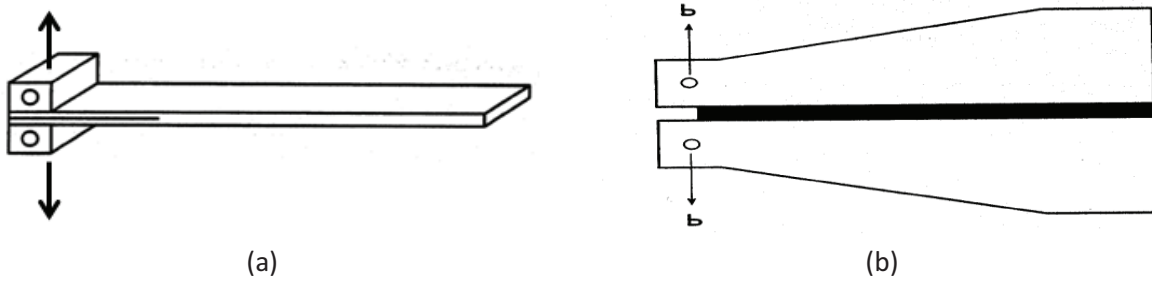


Fig. 1.35. Essais en mode I : (a) DCB et (b) TDCB [BRO 97].

L'essai TDCB est utilisé par Kinloch et al. [KIN 07] pour déterminer les énergies de fissuration pour différents milieux de vieillissement aqueux (Fig. 1.36).

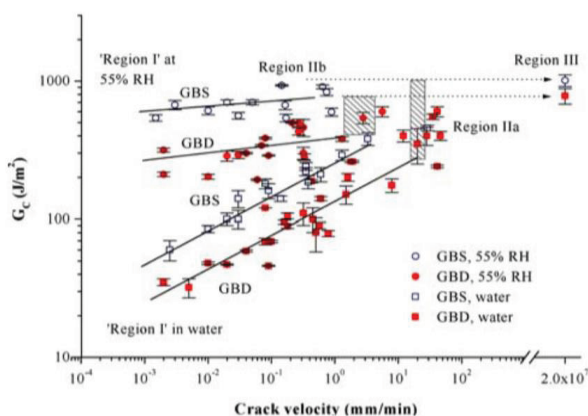


Fig. 1.36. Essai en mode I (TDCB) en vieillissement en milieu humide [KIN 07].

1.6.2.b) Essais en modes mixtes

L'objectif est de solliciter des éprouvettes similaires à des éprouvettes DCB en mode mixte. Le ratio entre les modes I et II peut être fixe ou alors ajustable avant l'essai comme par exemple pour les essais MMB ou l'essai de Fernlund et Spelt [FER 94] (Fig. 1.37).

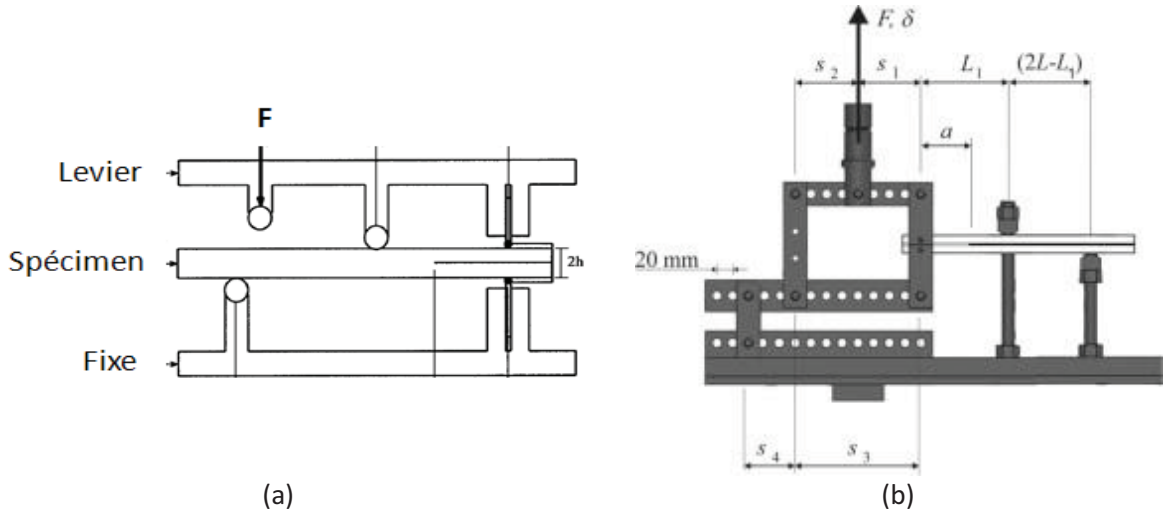


Fig. 1.37. Essai en modes mixtes : (a) MMB et (b) Essai de Fernlund et Spelt [FER 94].



### 1.6.2.c) Essais de clivage en coin

L'essai de clivage en coin (de Boeing) [ASTM D3762] est utilisé pour étudier la durabilité de joints adhésifs en différentes conditions de vieillissement. Il permet de déterminer la résistance interfaciale des assemblages [BRO 97]. Pour cela, un coin est enfoncé entre deux substrats collés (Fig. I.38(a)). Après une attente pour atteindre un équilibre, le dispositif est placé dans le milieu de vieillissement. La propagation de la fissure est étudiée au cours du temps et l'énergie de fracture peut être obtenue.

Budzik et al. [BUD 09] utilisent un essai en coin instrumenté par une série de jauges de déformation permettant de suivre la longueur de fissure en continu et ainsi calculer précisément l'énergie de fissuration. Popineau et Shanahan [POP 06] déterminent l'évolution de différents paramètres mécaniques en eau déionisée à 35°C au cours du temps (Fig. I.38(b)) grâce à un essai de clivage en coin.

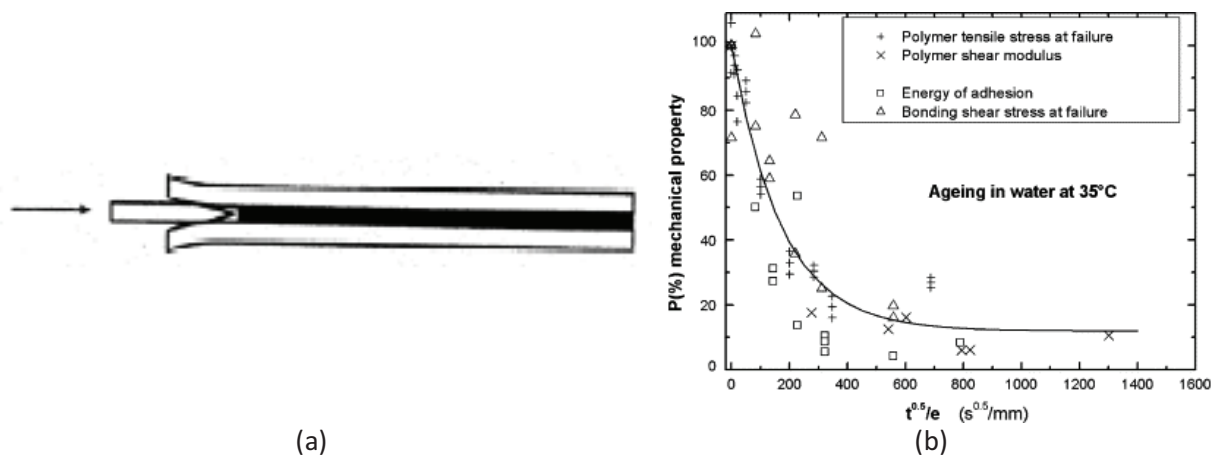
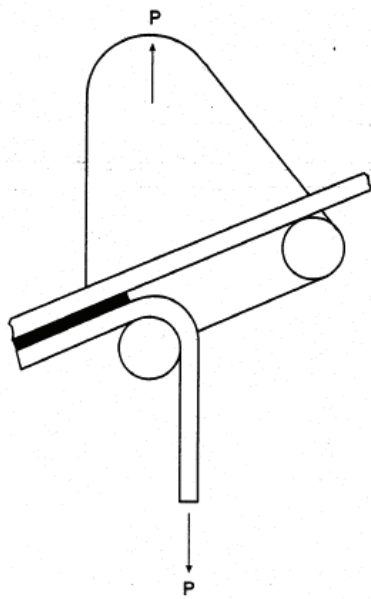


Fig. I.38. Essai de clivage en coin : (a) Dispositif [BRO 97] et (b) Evolution de l'énergie d'adhésion au cours du temps en eau à 35°C [POP 06].

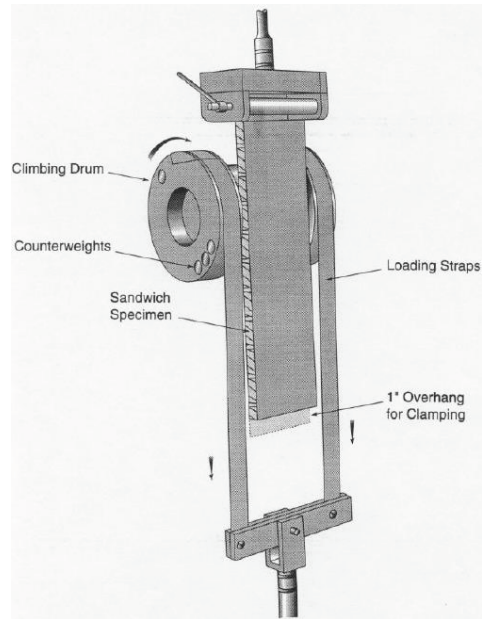
### 1.6.2.d) Tests de pelage

Dans les cas précédents, les substrats se déforment de manière élastique. Pour se rapprocher de conditions industrielles, il peut être nécessaire de réaliser des essais de pelage avec de grandes déformations plastiques des substrats. Deux exemples sont les essais rouleau flottant [ASTM D3167] et tambour grim pant [ASTM D1781] (Fig. I.39).

Les essais de mécanique de la rupture décrits sont régulièrement utilisés pour étudier l'effet du vieillissement en milieu humide sur la durabilité des assemblages. Dans le cadre de l'étude, des essais de l'approche en contraintes seront plutôt utilisés car l'objectif est de déterminer l'effet du vieillissement sur le comportement élasto-plastique. Les essais concernés par cette approche sont décrits ci-après.



(a)



(b)

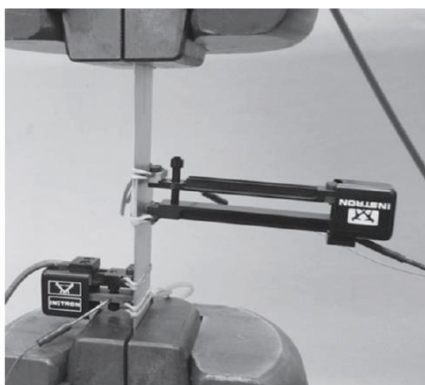
Fig. I.39. Essais de pelage: (a) Rouleau flottant et (b) Tambour grim pant [BRO 97].

### I.6.3 Approche en contraintes

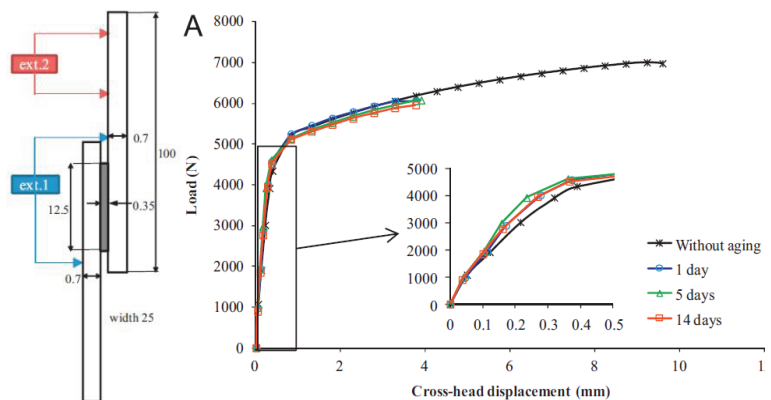
Différents types de sollicitations sont disponibles, mais la majorité des essais restent des essais de cisaillement.

#### I.6.3.a) Essais de cisaillement sur assemblage collé

- Essai simple recouvrement



(a)

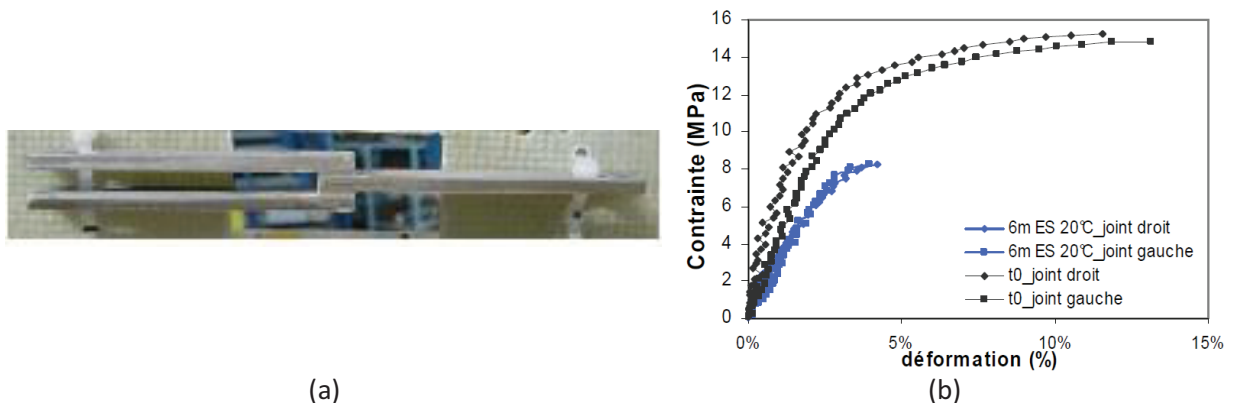


(b)

Fig. I.40. Essais de simple recouvrement : (a) Dispositif expérimental et (b) Résultats après différents temps vieillissement [LEG 13].

Cet essai est certainement le plus utilisé dans le domaine de l'industrie. C'est un assemblage de deux substrats fin collés en recouvrement, selon la norme [NF EN 1465] ([ISO 4587]). Il est simple à mettre en place, et permet de comparer rapidement différents assemblages collés. C'est un bon moyen de comparer par exemple des adhésifs ou des préparations de surface ou de mettre en évidence l'effet de l'environnement. C'est le cas de Leger et al. [LEG 13] qui étudient l'impact du vieillissement dans l'eau à 70°C pour des joints de simple recouvrement époxy-acier galvanisé (Fig. I.40).

Cependant, la géométrie de l'essai fait apparaître des sollicitations de flexion et les substrats développent de larges déformations plastiques, l'état de contrainte généré est complexe. En outre, il est très difficile de séparer la contribution des substrats de celle de l'adhésif. De plus il a été montré plus tôt en partie I.4.2 que la géométrie des bords de recouvrement avait une très grande influence sur les charges à rupture pour ce type d'essai. Ces inconvénients font du test de simple recouvrement un candidat inadéquat pour caractériser le comportement d'un adhésif. Une alternative, toujours peu adaptée, pour diminuer le moment de flexion est de réaliser un test de double recouvrement. Bordes et al. [BOR 09a] utilisent cet essai de double recouvrement pour étudier l'effet du vieillissement en fonction du temps d'immersion dans l'eau (Fig. I.41).



**Fig. I.41. Essai de double recouvrement sur un adhésif époxy: (a) Mise en place et (b) Comparaison de l'état non vieilli et vieilli 6 mois en eau de mer à 20°C [BOR 09a].**

- TAST

Dans le but de faire disparaître les sollicitations de flexion inhérentes à l'essai de simple recouvrement, le même type d'essai est réalisé avec des substrats épais, de l'ordre de 10 mm (Fig. I.42(a)). C'est l'essai TAST (Thick Adherend Shear Test) inspiré de la norme [NF EN 14869-2] ([ISO 11003-2]). De cette façon, les substrats épais restent dans le domaine élastique. Cependant, il est impossible d'éviter les concentrations de contraintes à l'extrémité du joint de colle et une répartition non uniforme des contraintes de cisaillement dans l'adhésif.

Knox et Cowling [KNO 00] utilisent cet essai pour étudier l'influence du vieillissement en milieu humide (100% HR, 30°C) notamment sur le module d'Young et la contrainte en rupture (Fig. I.42(b)). Ils observent que l'application d'une précharge ou le nettoyage des bourrelets de colle ont un effet néfaste sur la durabilité de l'assemblage. La remarque sur les bourrelets revient souvent dans la littérature et peut s'expliquer physiquement : si les bourrelets sont présents, l'humidité doit parcourir plus de chemin dans la colle avant d'atteindre un même point.

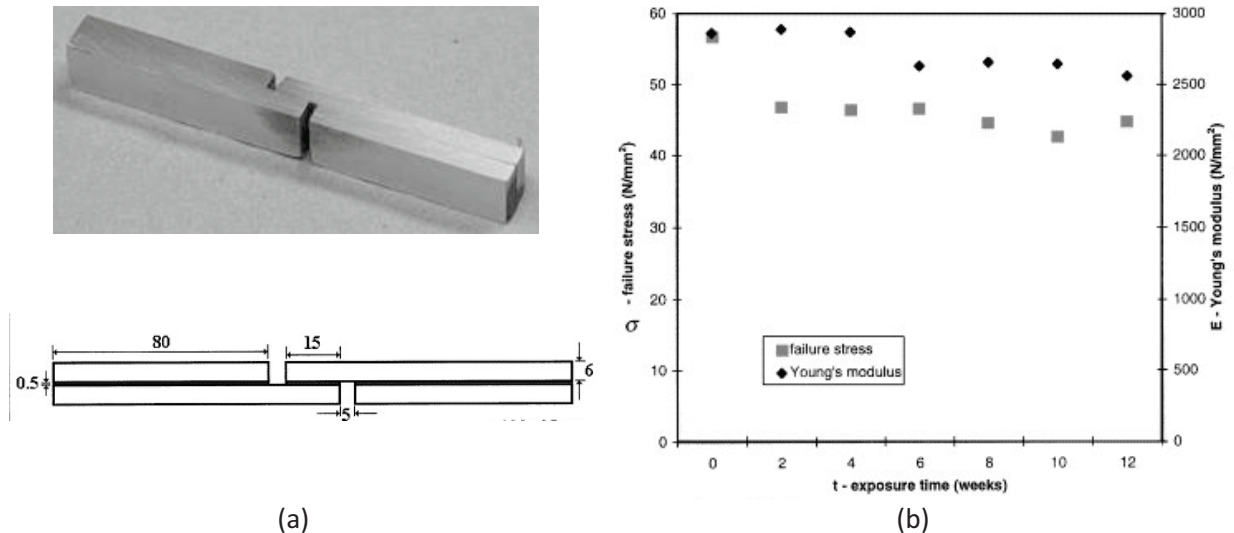


Fig. 1.42. Essai TAST [KNO 00] : (a) Epreuve et (b) Evolution de la contrainte à rupture et du module d'Young avec le temps de vieillissement à 30°C/100% HR.

- Essai de torsion sur cylindres collés

Une alternative aux essais de recouvrement pour des chargements de cisaillement est la torsion de cylindres [COG 11], généralement creux, collés bout-à-bout (Fig. 1.43), équivalents du napkin ring. L'essai est décrit par la norme [ISO 11003-1] ([ASTM E 229-92]). L'état de contrainte obtenu dans le joint de colle est dominé par du cisaillement. L'avantage de cet essai est de présenter une distribution des contraintes de cisaillement uniforme, sans surcontraintes aux bords du joint de colle [ADA 78]. Son inconvénient est la nécessité de contrôler très précisément le collage pour éviter tout défaut de coaxialité ou de planéité entre les tubes.

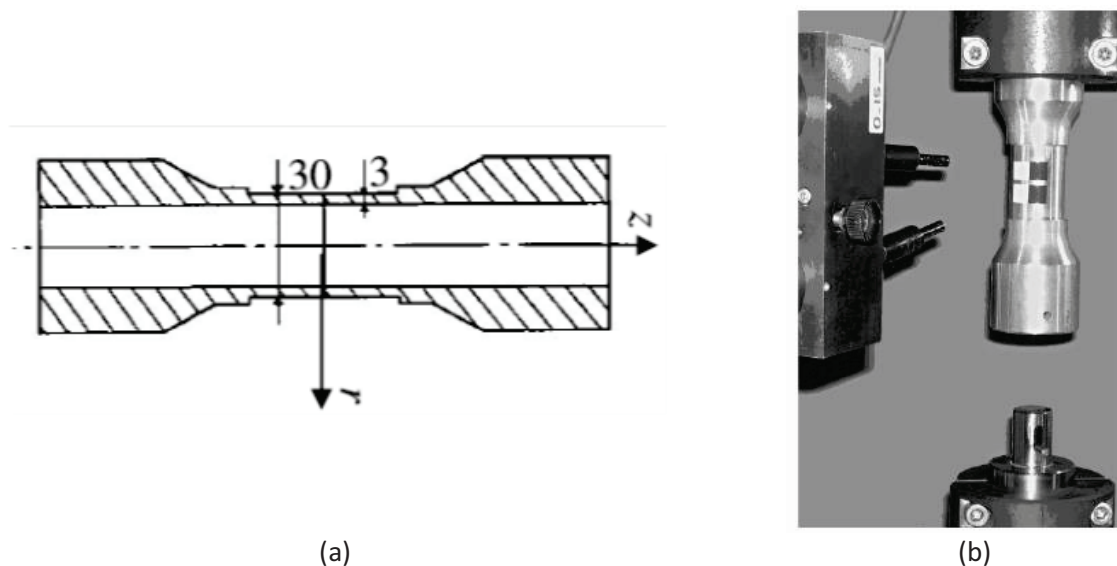
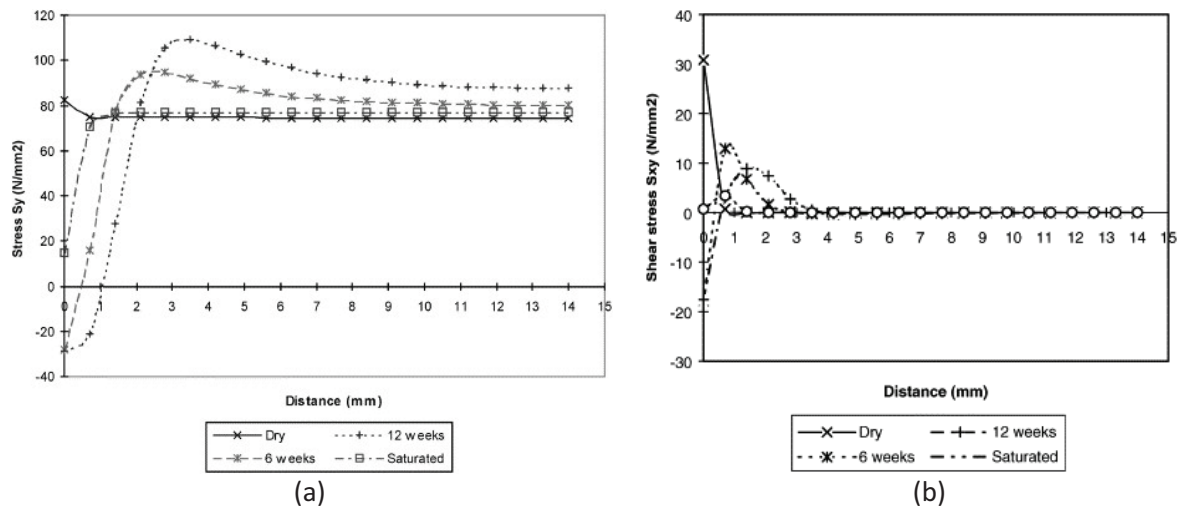


Fig. 1.43. Essai de torsion sur tubes [COG 11].

### 1.6.3.b) Essais de traction sur assemblage collé

- Essai de traction sur cylindres collés

Il est également possible d'utiliser des géométries de cylindres, généralement creux, collés bout-à-bout, pour des sollicitations de traction. Cependant, dans ce type d'essai l'état de contraintes dans le joint de colle n'est pas uniquement de traction [JEA 85] et l'essai peut générer de forts effets de bords [COG 05]. Ainsi ce n'est pas un essai de traction pure. Wahab et al. [WAH 02] étudient la diffusion d'eau dans une telle éprouvette (cylindre plein) et l'évolution de la répartition des contraintes au cours d'un vieillissement en milieu aqueux (Fig. 1.44).



**Fig. 1.44. Répartition des contraintes dans une éprouvette cylindrique au cours d'un vieillissement dans l'eau à 60°C [WAH 02] : (a) Contrainte de traction et (b) Contrainte de cisaillement.**

### 1.6.3.c) Essais multiaxiaux sur assemblage collé

Les essais précédents donnent des informations partielles sur le comportement des adhésifs étant donné qu'ils représentent des sollicitations unidirectionnelles. Le comportement des adhésifs étant 3D, des essais multiaxiaux permettent de donner des informations complètes sur leur comportement.

- Essai Arcan

L'essai Arcan [ARC 87] a été modifié par Gineste [GIN 93] (Fig. 1.45) pour être adapté aux assemblages collés et augmenter la plage de sollicitations. Ainsi, lorsque le montage est placé dans une machine de traction, la sélection des trous appropriés permet de réaliser au choix : traction, cisaillement et cinq sollicitations mixtes intermédiaires.



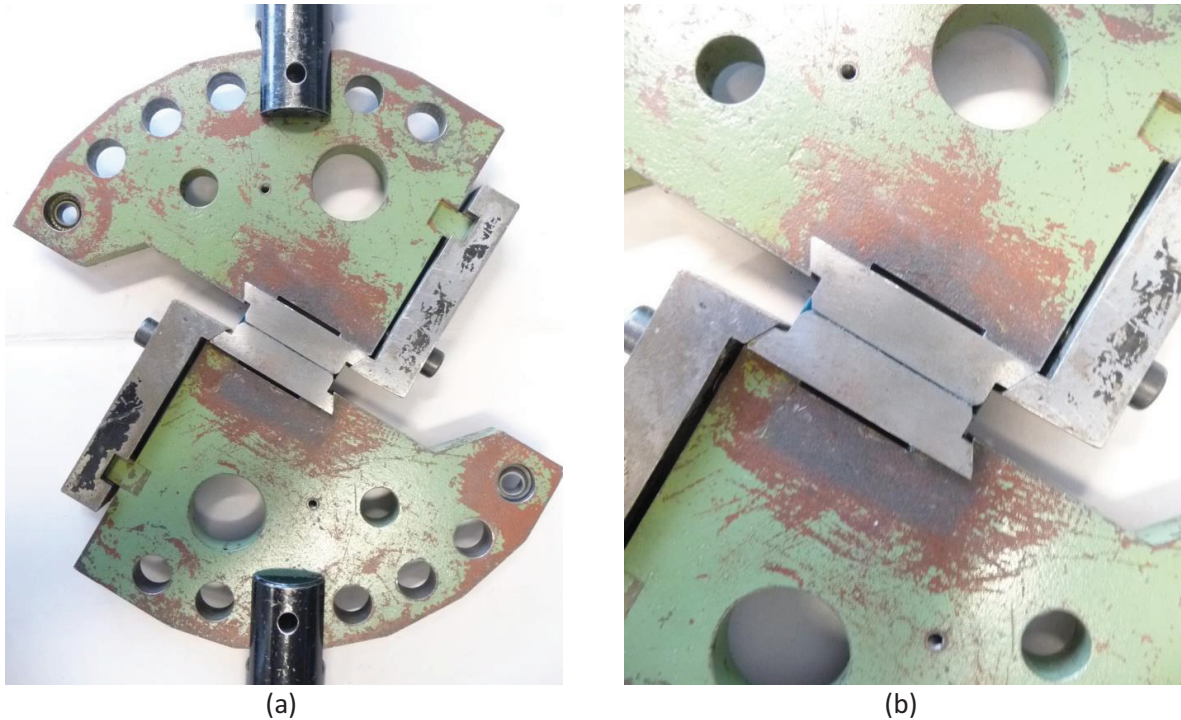


Fig. 1.45. Essai Arcan modifié par Gineste [GIN 93] : (a) Montage et (b) Serrage de l'éprouvette.

- Essai de traction-torsion sur cylindres creux collés bout-à-bout

L'idée est d'utiliser les essais sur tubes collés bout-à-bout précédents pour des sollicitations mixtes de traction-torsion. Ce type d'essai a été largement utilisé par Mahnken et al. [MAH 05] (Fig. 1.46(a)) puis par Jousset et al. [JOU 10] pour identifier des modèles de comportement de type Mahnken-Schlimmer. L'inconvénient de cet essai est de nécessiter une instrumentation lourde et un collage précis comme indiqué précédemment. Tout comme l'essai précédent, cet essai ne permet pas de réaliser des sollicitations de compression mixte. Vernet et al. [VER 06] utilisent cet essai pour étudier le comportement non-linéaire et l'endommagement de l'adhésif (Fig. 1.46(b)).

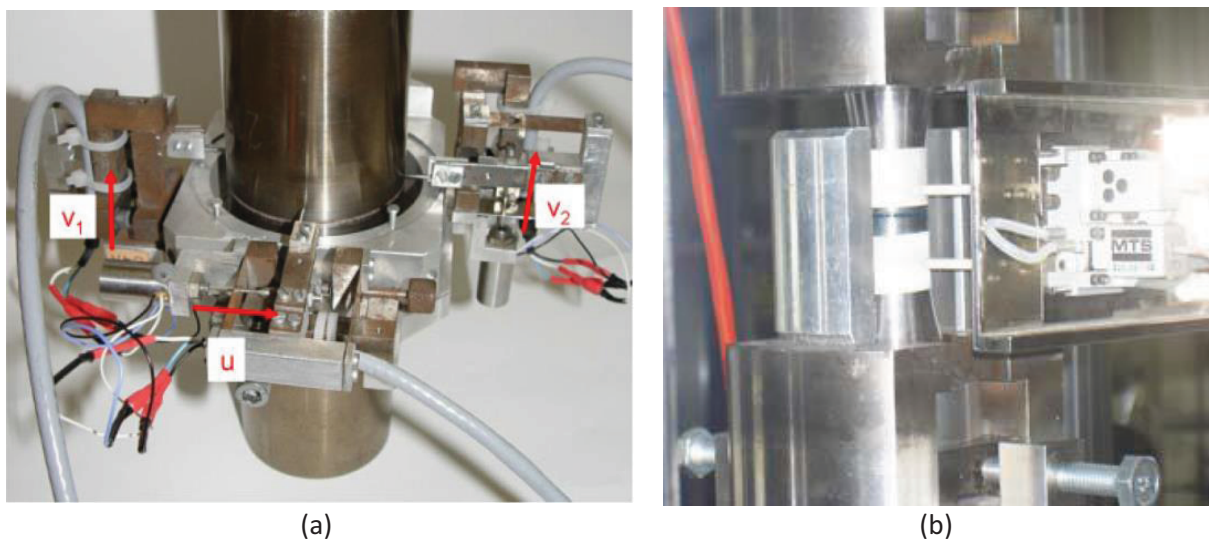


Fig. 1.46. Essais de traction-torsion : (a) [MAH 05] et (b) [VER 06].

#### 1.6.3.d) Difficultés inhérentes aux assemblages collés

Comme souligné dans la présentation des principaux essais de caractérisation d'assemblages collés, plusieurs problèmes surviennent classiquement avec ces assemblages. Le premier est la réalisation d'un bon collage. En effet, l'épaisseur et l'alignement doivent être contrôlés précisément pour éviter toute source de dispersion pendant les essais. Cette difficulté peut être mise de côté et surmontée par le choix d'un montage de collage adapté. Restent trois difficultés principales énoncées plus tôt : l'influence de la géométrie aux bords du collage, l'état de contrainte non uniforme dans l'adhésif et la déformation des substrats dans un assemblage qui est non-négligeable.

- Géométrie près des bords : effets de bords et bourrelets de colle

Comme souligné précédemment, la plupart des assemblages collés (excepté les tubes collés en torsion) montrent des concentrations de contraintes aux bords des joints de colle, aussi appelés effets de bords, une modification de la géométrie des substrats près des bords libres de l'adhésif permet de réduire ces effets.

La solution utilisée par Cognard et al. [COG 05] pour modifier l'essai Arcan et Créac'hcadec [CRE 08a] pour modifier l'essai TAST est d'introduire un fraisage dans les substrats près des bords du joint de colle, appelé bec. Cette géométrie vient abaisser localement la rigidité globale des substrats et réduit donc l'effet de bords. Ces modifications seront présentées plus en détail dans la section suivante.

Concernant les bourrelets de colle, ils influent également sur les effets de bords. La première observation est qu'ils sont très aléatoires : deux collages ne généreront pas le même bourrelet. Pour des raisons de reproductibilité d'essais il est donc plus raisonnable de les supprimer. De plus, Cognard a montré que pour des essais Arcan, le nettoyage diminuait les effets de bords [COG 08].

La limitation des effets de bords est très importante pour un essai de caractérisation, car sans elle, les concentrations de contraintes mènent à des ruptures prématurées des assemblages avec le développement de peu de plasticité et une dispersion importante des résultats expérimentaux.

- Etat de contrainte non uniforme dans l'adhésif

Dans un assemblage collé, la répartition des contraintes est généralement 3D et non uniforme. Dans le cas des tests classiques l'état de contrainte est non-maitrisé et des effets de bords sont présents. Dans le cas des essais qui réduisent les effets de bords, des gradients de contraintes apparaissent dans la couche de colle, mais l'état de contrainte obtenu est maitrisé. Dans les deux cas, le passage de courbes force-déplacement à des courbes contrainte-déformation n'est pas du tout immédiat et les formules analytiques existant dans la littérature pour des essais de simple recouvrement ou des essais de torsion sur tube sont vite limitées pour décrire la partie plastique du comportement des adhésifs. Des techniques d'identification inverses sont donc nécessaires pour identifier les lois de comportement des adhésifs en assemblage.

- Déformation des substrats non-négligeable

Comme souligné plus tôt, la déformation des substrats dans les assemblages collés est non négligeable. Etant donné que les épaisseurs de joint de colle sont très faibles, le calcul des déformations passe par la mesure des déplacements au niveau des substrats. L'adhésif ayant une rigidité relativement élevée, les substrats se déforment et cette déformation doit être prise en compte dans les modèles éléments finis servant à l'identification inverse des lois de comportement. Par ailleurs, la métrologie peut s'avérer difficile en fonction de la géométrie de l'essai (collage de jauges de déformation, mesure sans contact...).

#### 1.6.3.e) Prise en compte de ces difficultés dans le choix des essais de caractérisation

Les difficultés étant identifiées, il est possible de modifier certains essais existant pour intégrer des améliorations et les rendre plus adaptés à la caractérisation des adhésifs.

- TAST modifié

Suivant les remarques précédentes, Créac'hcadec a cherché dans sa thèse [CRE 08a] à améliorer l'essai TAST. Il a repensé la géométrie de l'éprouvette : la zone utile est la zone de recouvrement (Fig. I.47(c)), les longs substrats sont simplement utiles pour l'essai et peuvent être remplacés par un montage d'essai (Fig. I.47(a-b)). Les problèmes d'alignement des longs substrats au moment du collage sont ainsi fortement réduits. De plus, il a développé un montage de collage spécial (Fig. I.48) qui permet de garantir l'épaisseur de collage et de fabriquer plusieurs éprouvettes avec un seul montage, par découpe après collage. Par la même occasion, il en a tiré profit pour ajouter des becs (Fig. I.48(c)). Les dispositifs de collage et d'essai sont donc là pour limiter les dispersions et garantir un essai propre. Les becs s'attachent à réduire les effets de bords, comme illustré en Fig. I.49.

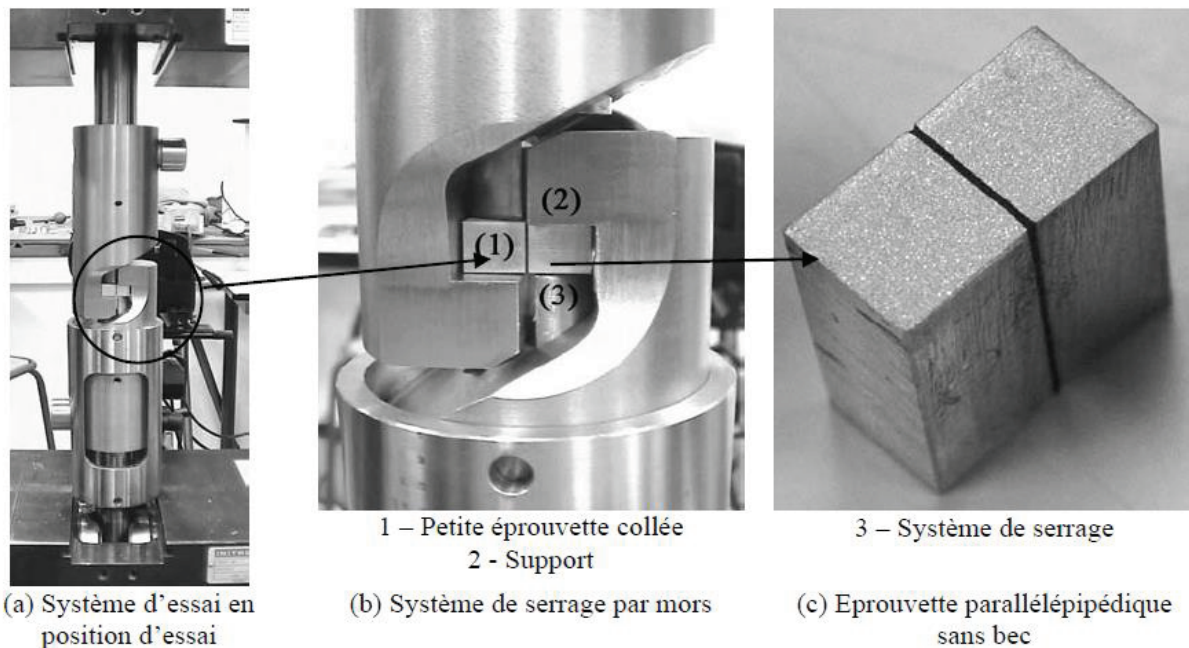


Fig. I.47. Montage d'essai TAST modifié [CRE 08a].



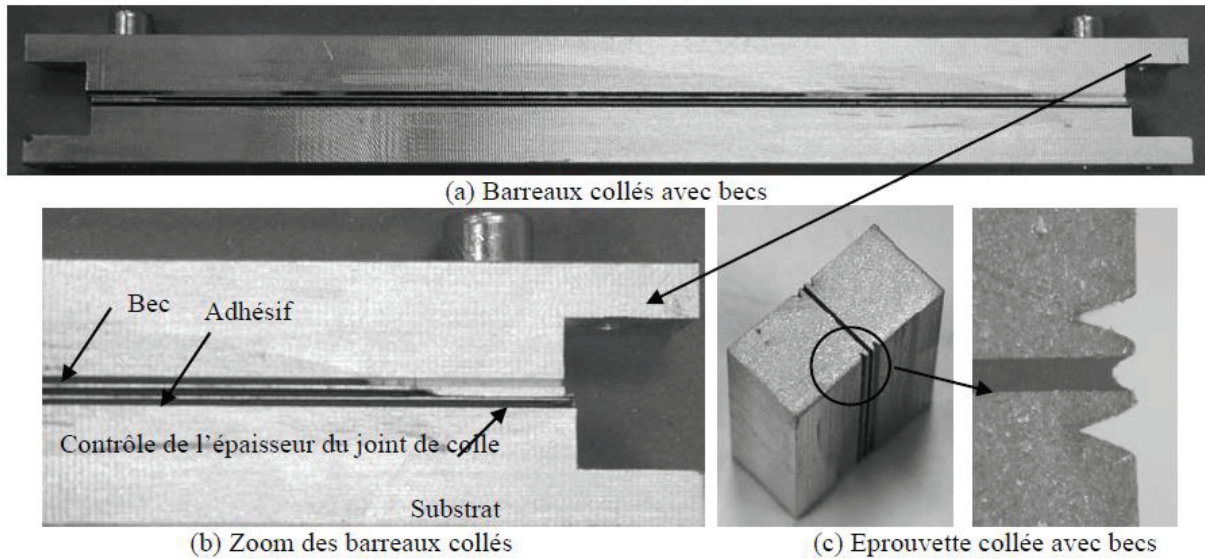


Fig. 1.48. Dispositif de collage des éprouvettes TAST modifié [CRE 08a].

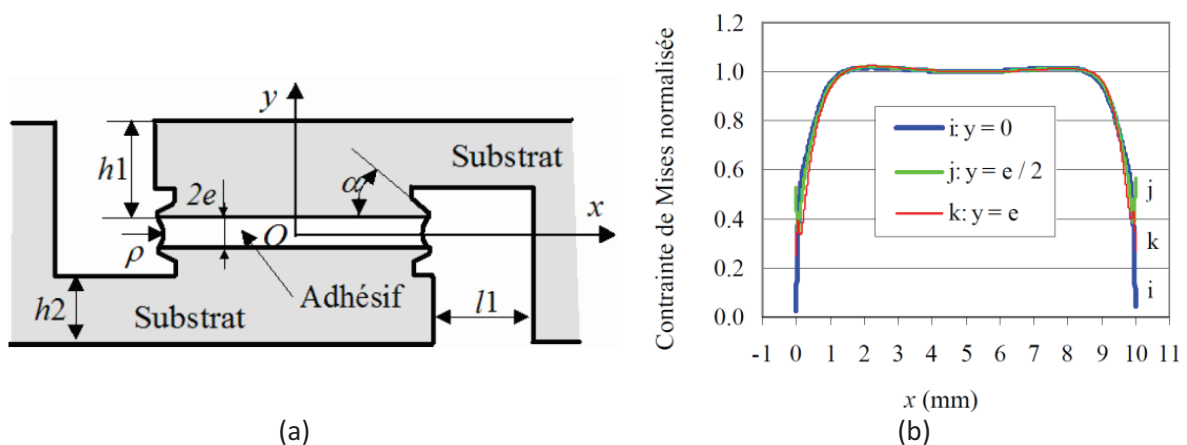
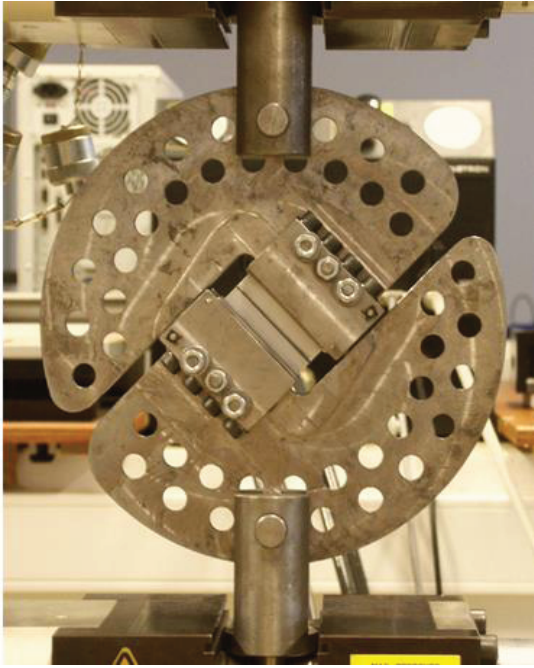


Fig. 1.49. Essai TAST modifié : (a) Géométrie et (b) Etude de la répartition des contraintes dans le joint de colle [CRE 08a].

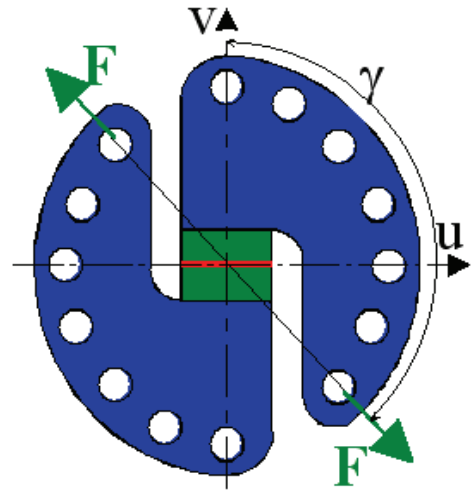
- Essai multiaxial Arcan modifié

Trois idées importantes ont été utilisées par Cognard et al. [COG 05] pour modifier l'essai Arcan. La première est de modifier légèrement la géométrie du montage et de le prolonger (Fig. 1.50(a)). Il est ainsi possible de réaliser également des sollicitations de compression-cisaillement, très rarement traitées expérimentalement. Le principe de fonctionnement est présenté en Fig. 1.50(b) : la sollicitation est définie grâce à l'angle  $\gamma$  qui représente les trous par lesquels fixer le dispositif dans la machine de traction.

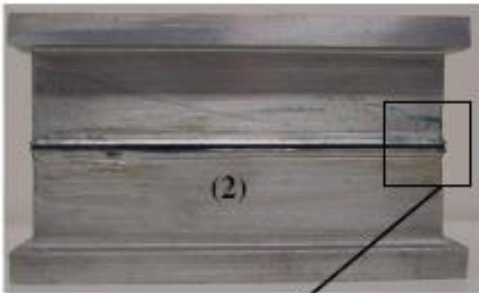
La deuxième idée est d'utiliser un dispositif évitant toute précharge de l'adhésif lors du serrage de l'éprouvette. La dernière idée est de rajouter des becs tout autour des substrats près du joint de colle (Fig. 1.50(c-e)) pour diminuer très fortement les effets de bords (Fig. 1.51) et d'utiliser un montage de collage dédié qui permet de garantir l'épaisseur de collage.



(a)



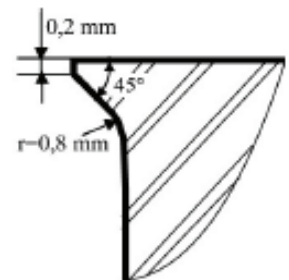
(b)



(c)

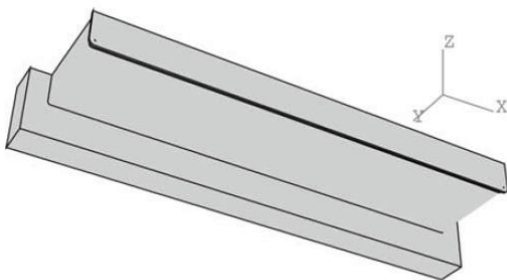


(d)

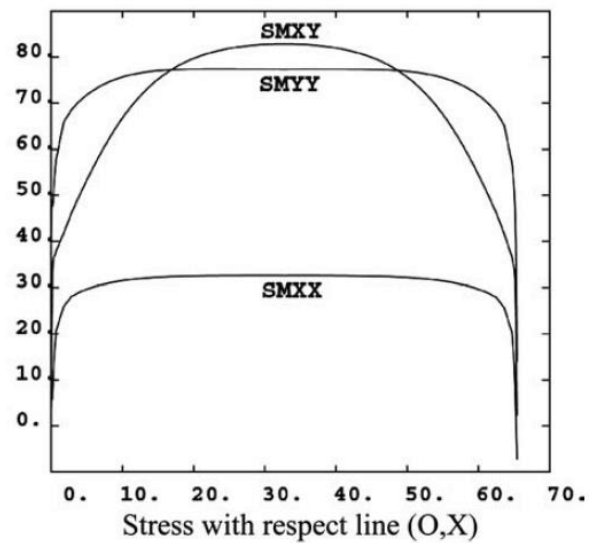


(e)

Fig. I.50. Essai Arcan modifié [CRE 08a] : (a) Dispositif expérimental et (b) Principe de fonctionnement [COG 05], (c) Epreuve collée, (d) Zoom sur les becs et (e) Géométrie des becs.



(a)



(b)

Fig. I.51. Analyse éléments-finis de l'essai Arcan modifié : (a) Repère et (b) Distribution de contraintes pour une sollicitation de traction-cisaillement [COG 05].

- Choix de l'essai Arcan modifié pour l'étude

Selon les critères énoncés précédemment, l'essai est donc bien adapté à la caractérisation des adhésifs en assemblage. Néanmoins, cet essai, comme celui de traction-torsion sur tube présente l'inconvénient d'être long à mettre en place et n'est pas normalisé. Toutefois, c'est cet essai qui sera utilisé dans la suite de ce travail pour caractériser le comportement des adhésifs car il permet des sollicitations multiaxiales nécessaires à l'identification des lois de comportement comme indiqué précédemment. De plus, il présente une minimisation des effets de bords, et a l'avantage d'être présent, connu et maîtrisé dans le laboratoire. Il a déjà montré son utilité pour identifier des modèles élasto-plastiques de type Mahnken-Schlimmer (Fig. I.30).

## I.7. Stratégie d'identification inverse du comportement d'un adhésif en assemblage

### I.7.1 Pourquoi une identification inverse ?

Dans le cas de l'étude, les résultats d'un essai Arcan sont des courbes Force-Déplacement, illustrées en Fig. I.52. La force est enregistrée durant l'essai, le déplacement est calculé près du joint de colle par corrélation d'images. Le modèle de comportement utilisé est le modèle de Mahnken-Schlimmer modifié par Maurice. Les inconnues du problème sont les paramètres matériau.

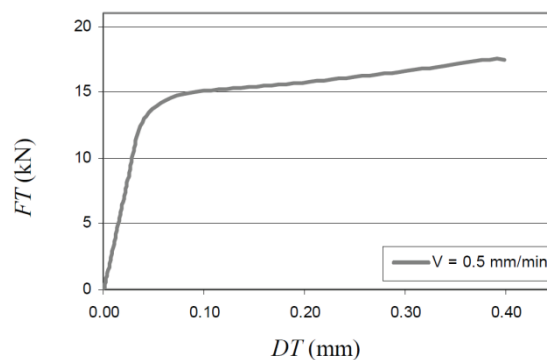


Fig. I.52. Exemple de résultat d'un essai Arcan modifié de cisaillement [CRE 08a].

#### I.7.1.a) Répartition non uniforme des contraintes dans la couche de colle à l'état non vieilli

Comme illustré en Fig. I.51, la répartition des contraintes dans la couche de colle n'est pas uniforme. De plus, la déformation des substrats contribue aux déplacements mesurés au niveau de ces derniers. Par conséquent, il n'est pas possible de remonter directement des courbes expérimentales à des courbes contrainte-déformation dans la colle.

### 1.7.1.b) Gradient de concentration en eau dans la couche de colle durant le vieillissement

Durant le vieillissement, le problème énoncé précédemment est toujours présent et en plus s'ajoute un gradient de concentration en eau dans la couche de colle pendant la diffusion (Fig. I.31). La concentration en eau agissant directement sur les propriétés mécaniques, un gradient de propriétés mécaniques apparaît dans la colle, rendant toute tentative d'identification directe impossible.

### 1.7.1.c) Problème inverse

Le problème est ici inverse, résumé en Fig. I.53, dans le sens où la donnée des courbes expérimentales ne permet pas de remonter directement aux inconnues, du fait des deux problèmes énoncés. En revanche, il est possible de générer une courbe Force-Déplacement simulée en utilisant un jeu de paramètres matériau aléatoire et de comparer cette courbe à la donnée expérimentale.

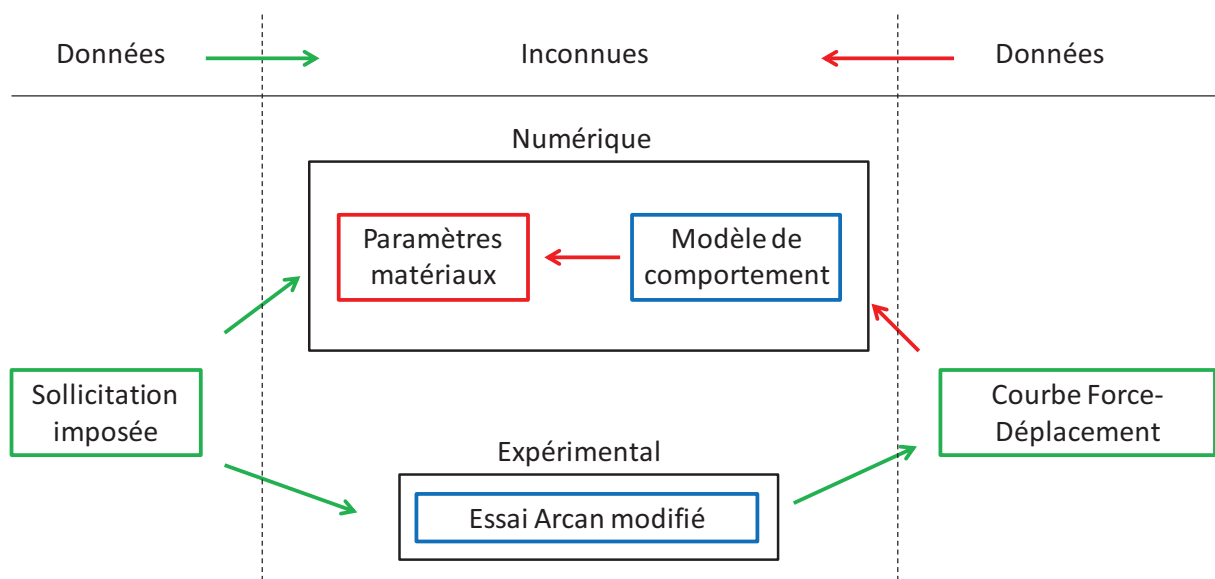


Fig. I.53. Identification du comportement d'un adhésif : schématisation du problème.

## 1.7.2 Exemple d'une identification inverse

La résolution d'un problème inverse repose généralement sur le couplage entre un logiciel de calcul éléments-finis et un logiciel d'optimisation.

Dans sa thèse, Le Saux [VLS 10] est confronté à un problème identique : identifier les paramètres matériau d'une loi de comportement à partir d'essai de micro-dureté instrumentée sur matériau polymère. Un calcul éléments-finis s'effectue à partir d'un jeu de paramètres matériau initial. Ce calcul permet de simuler une courbe d'indentation qui est comparée à une courbe d'indentation expérimentale. Pour cela, une erreur aux moindres carrés est calculée entre les deux courbes. Cette erreur est envoyée à un logiciel d'optimisation qui réalise un test : si l'erreur est minimale, le jeu de paramètres est optimal, sinon le logiciel boucle et génère un nouveau jeu de paramètres. La procédure est résumée en Fig. I.54.

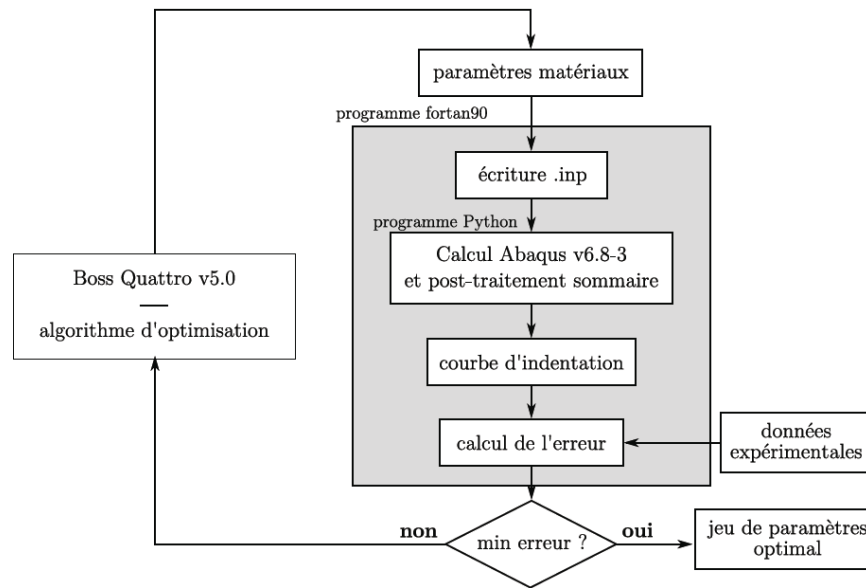


Fig. I.54. Stratégie d'identification inverse de Le Saux [VLS 10].

### I.7.3 Retour à la problématique de la thèse

Dans le cas de l'étude, le principe est identique à l'exemple précédent, mais la courbe d'indentation calculée est ici une courbe Force-Déplacement. Maurice et al. [MAU 12] [MAU 13] utilisent une démarche analogue pour déterminer les paramètres de son modèle de type Mahnken-Schlimmer à partir d'essais Arcan modifié pour des adhésifs de type aéronautique en assemblage. Avant lui Mahnken et Schlimmer [MAH 05] avaient fait de même avec des essais de traction-torsion sur tube, ainsi que Jousset et al. [JOU 10] pour un adhésif de type automobile.

Cette méthode doit permettre d'identifier le comportement d'un adhésif non vieilli en assemblage. L'étude se complique encore en considérant l'effet du vieillissement et le gradient de concentration en eau qui apparaît dans la couche de colle. Il est rarement pris en compte dans la littérature. En effet, même si la concentration est non uniforme dans la couche de colle, les auteurs réalisent souvent une moyenne [LOH 05] ou une loi des mélanges [ZAN 95] pour obtenir simplement une évolution des paramètres avec la concentration moyenne. D'autre part, les paramètres identifiés sont généralement les paramètres élastiques [BOR 09a] ou des paramètres de fissuration [POP 06], rarement ceux d'une loi de comportement élasto-plastique relativement complexe de type Mahnken-Schlimmer. Il est donc nécessaire de mettre en place une stratégie rigoureuse dans cette étude pour identifier les paramètres matériau et l'influence du vieillissement.

### I.7.4 Quelques notions d'optimisation

Selon la documentation du logiciel Boss/Quattro (Samtech) [R&R 03], une optimisation revient à minimiser une fonction objectif à l'aide de variables de design, éventuellement sous contraintes. L'ensemble des valeurs de variables de design constitue l'espace de design. L'optimisation fait appel à un système d'analyse externe, dans le cas de l'étude cela correspond au couplage avec le logiciel de calcul éléments-finis.

Deux approches se distinguent pour résoudre un problème d'optimisation : l'approche locale et l'approche globale. Dans l'approche locale, les algorithmes d'optimisation utilisent seulement des informations au point de l'espace de design considéré, et possiblement à quelques points précédents. Les informations sont calculées à chaque itération d'optimisation, permettant de reconstruire les approximations du problème. Les approches globales utilisent les informations de tout l'espace de design. Avant d'utiliser un algorithme, la méthode construit une approximation de l'espace de design. Cela requiert plusieurs appels au système d'analyse externe. L'appel d'algorithmes permet alors de résoudre le problème d'optimisation.

Les deux méthodes ont leurs avantages et inconvénients. L'approche locale nécessite peu d'appels au système d'analyse mais ne converge pas toujours. De plus, quand elle converge, cela peut être vers un optimum local, sans garantie d'atteindre l'optimum global. L'approche globale requiert plus d'appels au système externe, mais une fois que cela est réalisé et que le programme est satisfait par l'approximation, une approximation globale explicite du problème est disponible. Il est alors facile d'utiliser l'algorithme d'optimisation en partant de plusieurs points pour atteindre un optimum global du problème approximé. Cependant, si la surface de design est complexe à approximer (forme complexe), une grande perte d'information est possible.

Un algorithme reconnu comme efficace par Le Saux [VLS 10] et Maurice [MAU 12] pour résoudre des problèmes d'optimisation équivalents à ceux de la thèse est l'algorithme GCMMA (Globally Convergent Method for Moving Asymptotes) proposé par Svanberg [SVA 95] et implanté dans Boss/Quattro.

## **I.8. Conclusions sur l'état de l'art du comportement mécanique des adhésifs et de leur vieillissement**

Dans ce chapitre, un état de l'art a été réalisé sur les assemblages collés. Le collage structural a été présenté, pour des applications aéronautiques, en milieu marin et majoritairement pour des collages métal-métal. Il en est ressorti que le collage est une science plurielle, à la frontière entre mécanique, science des polymères et physico-chimie des surfaces et des interfaces. La problématique sous-jacente à l'interface est le traitement de surface qui a une importance primordiale sur la tenue et la durabilité de l'assemblage. Les traitements de surface efficaces actuels sont peu à peu interdits par des réglementations européennes, de type REACH, qui nécessitent donc un remplacement des préparations actuelles par des préparations plus « propres ».

Les effets du vieillissement marin ont été présentés et des méthodes d'analyse de ce phénomène ont été identifiées. Les approches de dimensionnement des assemblages collés ont ensuite été brièvement détaillées, ainsi que leurs difficultés inhérentes. L'approche en contraintes a été adoptée et il a été montré qu'une grande attention doit être portée aux effets de bords. Les modèles de comportement des adhésifs ont ensuite été présentés. Une hypothèse a été réalisée : la viscosité est négligée dans la thèse car les chargements étudiés sont monotones. Une revue des modèles élasto-plastiques a alors été effectuée afin de mettre en évidence un modèle permettant de décrire l'état non vieilli de l'adhésif. Le choix s'est porté vers un modèle de type Mahnken-Schlimmer et la manière de réaliser un couplage diffusion-mécanique par éléments-finis a été investiguée. Le modèle de



comportement retenu étant un modèle 3D, son identification nécessite l'utilisation d'essais mécaniques sous différents chargements. Une revue des principaux essais mécaniques a donc été entreprise : essais massiques, essais de fissuration et essais de comportement. Une distinction a été faite dans cette catégorie entre les essais uni-axiaux et les essais multiaxiaux. Les essais prenant en compte les difficultés inhérentes aux assemblages collés, comme les effets de bords, ont été repérés. Ainsi, un essai de type Arcan modifié s'est révélé le plus approprié à l'étude, car il s'attache à réduire les effets de bords et permet d'obtenir une base de données expérimentales sous différentes directions de chargement, nécessaire à l'identification du modèle de type Mahnken-Schlimmer. Par ailleurs, cet essai est bien maîtrisé dans le laboratoire.

Après la définition des modèles et des essais utilisés durant la thèse, une dernière partie s'est attachée à mettre en lumière les stratégies d'identification permettant de résoudre la problématique initiale et d'intégrer l'effet du vieillissement dans le modèle de comportement identifié. En effet, du fait de la non-uniformité des contraintes et de la concentration en eau dans la couche de colle, une identification directe des paramètres matériau du modèle est impossible. Des techniques d'identification inverse sont nécessaires. Elles reposent sur le couplage entre un logiciel éléments-finis et un logiciel d'optimisation.

∞

Les essais, les méthodes et les modèles permettant la caractérisation du comportement d'un adhésif ont été mis en évidence. L'étape suivante va consister à identifier le comportement d'un adhésif dans un assemblage, dans un premier temps à l'état non vieilli.

## Chapitre II :

# Caractérisation mécanique de l'état non vieilli

### Résumé

Ce chapitre s'est attaché à caractériser un adhésif en assemblage à l'état non vieilli. Pour cela, un protocole expérimental a été mis en place. Une référence a été définie, c'est-à-dire le choix de substrats en aluminium, d'un traitement de surface par anodisation à l'acide sulfurique et d'un adhésif époxy utilisé par Airbus Helicopters. Deux cuissons différentes ont été étudiées pour cet adhésif : un cycle de cuisson Basse Température (BT) et un cycle de cuisson Haute Température (HT). Des essais de traction sur éprouvettes massiques ont été réalisés. Le chapitre précédent a montré que l'essai Arcan modifié est un essai bien adapté à l'identification du comportement des adhésifs, principalement grâce à la réduction des effets de bords et aux sollicitations multiaxiales qu'il permet. Il a été présenté ici en détail et les essais ont été mis en œuvre, pour les deux cycles de cuisson. Les résultats ont constitué deux bases de données expérimentales pour l'état non vieilli. Ces dernières ont été utilisées pour l'identification d'un modèle de comportement élasto-plastique de type Mahnken-Schlimmer. Pour cela, le modèle a été introduit et la procédure d'identification a été détaillée. Elle repose sur des techniques inverses qui couplent calculs éléments-finis et processus d'optimisation. Un jeu de paramètres matériau a alors été déterminé pour chaque cycle de cuisson, permettant une bonne description du comportement déterminé expérimentalement. A l'issue de ce chapitre, le comportement de l'assemblage « de référence » à l'état non vieilli est identifié.



## Contenu :

<b>II.1. Etablissement d'une référence .....</b>	<b>67</b>
II.1.1 Sélection d'un adhésif .....	67
II.1.1.a) Présentation de l'adhésif .....	67
II.1.1.b) Cycles de cuisson .....	69
II.1.2 Sélection d'un traitement de surface .....	69
II.1.3 Protocole expérimental .....	70
<b>II.2. Essais de traction sur éprouvettes massives.....</b>	<b>70</b>
<b>II.3. Essais Arcan modifié.....</b>	<b>73</b>
II.3.1 Présentation de l'essai Arcan modifié .....	73
II.3.1.a) Un essai de sollicitations multiaxiales .....	73
II.3.1.b) Une géométrie d'éprouvette spécifique .....	74
II.3.2 Etude expérimentale .....	75
II.3.2.a) Procédure expérimentale .....	75
II.3.2.b) Résultats expérimentaux .....	77
<b>II.4. Identification de la loi de comportement de l'état non vieilli.....</b>	<b>79</b>
II.4.1 Etude de la répartition des contraintes dans la couche de colle .....	79
II.4.2 Modèle de type Mahnken-Schlimmer .....	81
II.4.3 Procédure d'identification inverse du modèle.....	82
II.4.3.a) Technique d'identification inverse .....	83
II.4.3.b) Procédure d'identification inverse du modèle .....	85
II.4.4 Résultats de l'identification inverse des paramètres du modèle .....	86
<b>II.5. Conclusion sur la caractérisation mécanique de l'état non vieilli .....</b>	<b>88</b>

## II.1. Etablissement d'une référence

### II.1.1 Sélection d'un adhésif

#### II.1.1.a) Présentation de l'adhésif

Un des objectifs de la thèse est d'étudier la durabilité en milieu humide d'assemblages collés ayant subi différents traitements de surface et d'identifier un traitement performant durant le vieillissement. Pour ce faire, la première étape est de définir une référence substrats-traitement de surface-colle, de type aéronautique. Les substrats utilisés sont en aluminium 2017 et la colle est un adhésif époxy bi-composant, de référence Hysol® EA9309.3NA [HYS], fourni par la société Structil et utilisé par Airbus Helicopters. La résine est de type époxyde et le durcisseur amine.

La Fig. II.2 (a) présente une étude au Microscope Electronique à Balayage (MEB) d'un assemblage de type Arcan modifié aluminium-adhésif-aluminium, dont une interface est présentée en Fig. II.1. Au passage, le nettoyage réalisé au bord du joint de colle est mis en évidence. Une vue globale de l'adhésif (Fig. II.2(a)) montre la présence de charges ou de porosités dans la colle. Deux motifs différents se distinguent, entourés sur la figure. Un zoom est réalisé sur ces détails en Fig. II.2(b) pour celui de gauche et Fig. II.2(c-d) pour celui de droite. Une analyse EDX (Energy-Dispersive X-ray spectroscopy) sur ces motifs montre respectivement en Fig. II.2(e) et (f) que ce sont des charges composées de silicium (Si) et d'or (Au). Ce sont donc des billes de verre, l'or provient du dépôt réalisé avant analyse pour rendre les échantillons conducteurs. Carbone (C) et oxygène (O) sont détectables, ils correspondent au matériau polymère détecté par le faisceau EDX derrière la bille. Les charges sont donc des billes de verre et très peu de porosités sont détectables. Le diamètre de ces billes annoncé par le fournisseur est de 0.13 mm, ce qui semble cohérent avec les observations de microscopie.

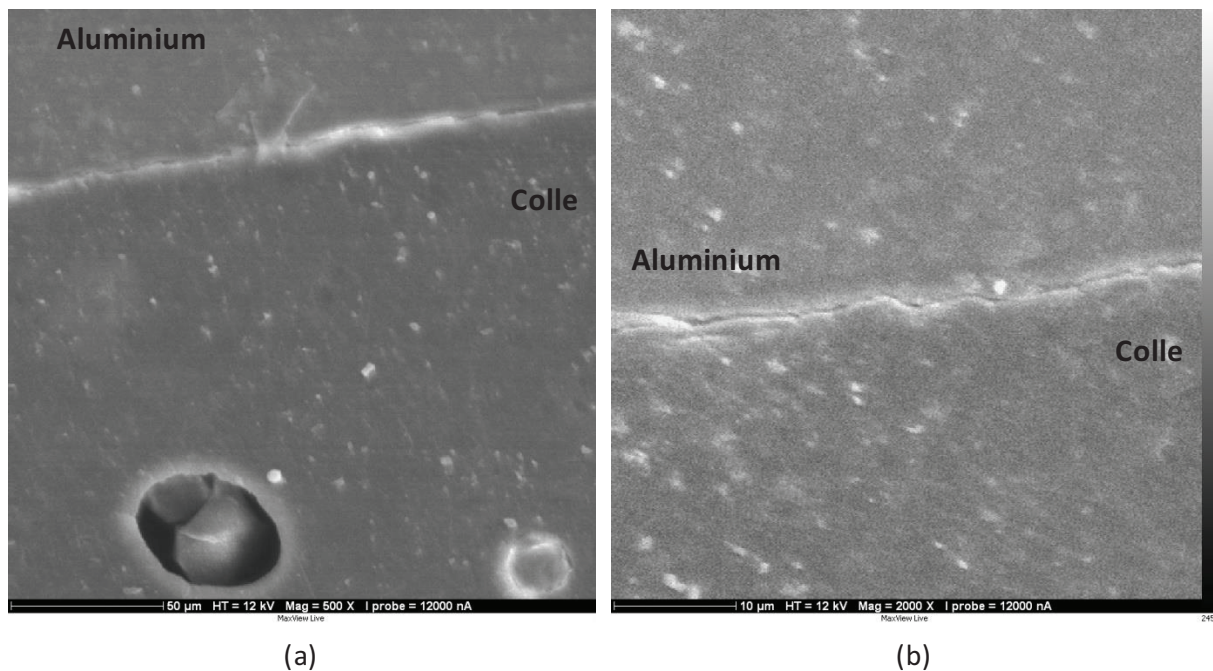
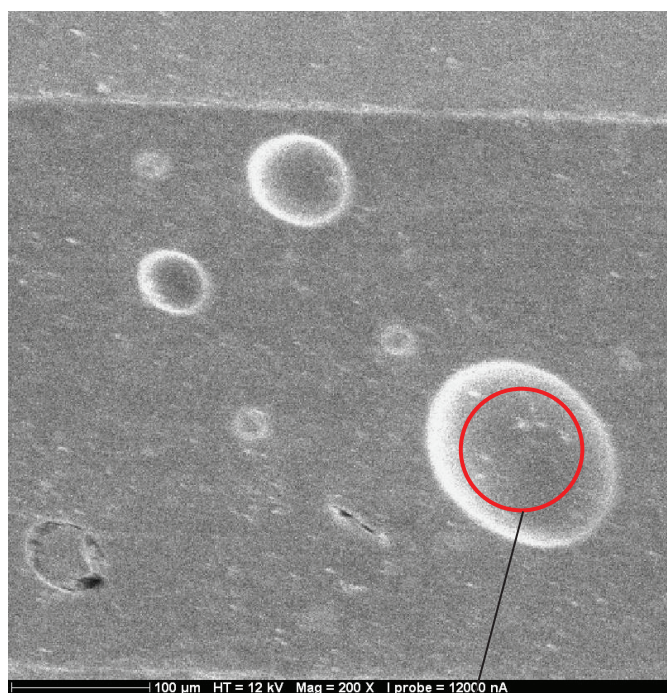


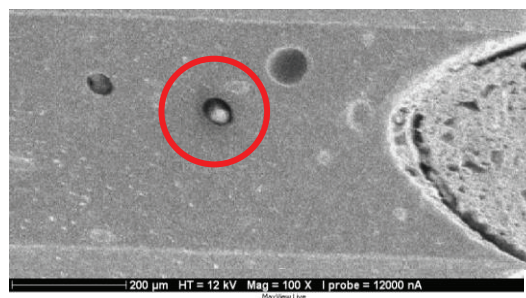
Fig. II.1. Interface aluminium-adhésif au MEB : (a) X 500 et (b) X 2000.



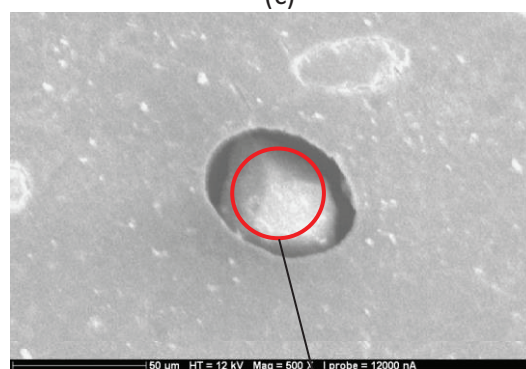
(a)



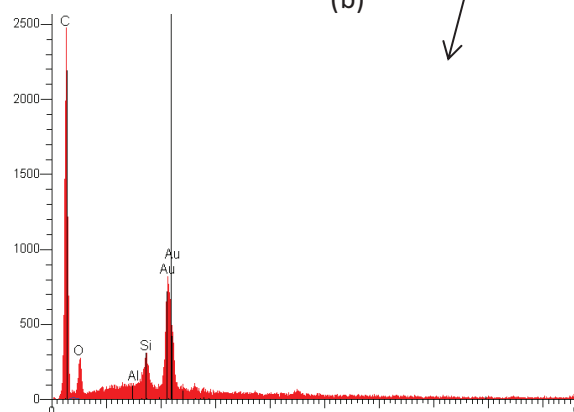
(b)



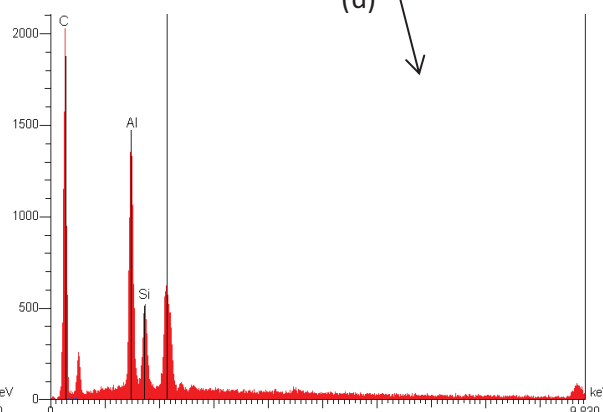
(c)



(d)



(e)



(f)

**Fig. II.2. Analyse MEB d'un collage aluminium-époxy : (a) Vue d'ensemble, (b) Zoom sur la zone de gauche, (c) Zoom sur la zone de droite, (d) Zoom sur (c), (e) Analyse EDX de (b) et (f) Analyse EDX de (d).**



### II.1.1.b) Cycles de cuisson

Deux cycles de cuisson ont été identifiés. Le premier est le cycle préconisé par le fournisseur, à savoir 24h à l'ambiante suivies de 1h à 80°C, il sera appelé cycle Basse Température (BT). Après des analyses DSC (Differential Scanning Calorimetry), il s'est avéré que le matériau obtenu n'était pas totalement polymérisé. L'étude du vieillissement des assemblages collés durant plusieurs mois, une polymérisation continuant à l'ambiante et se superposant à la dégradation de l'adhésif par l'eau n'est absolument pas souhaitable pour l'étude de l'effet du vieillissement. En effet, cela reviendrait à superposer les effets de plusieurs phénomènes complexes. Par ailleurs, le vieillissement accéléré se faisant généralement à des températures supérieures aux températures rencontrées par les structures *in-situ*, la poursuite de polymérisation peut être encore plus rapide, complexifiant encore plus l'étude. Il a donc été décidé de retenir un deuxième cycle de cuisson, permettant d'obtenir un matériau théoriquement totalement polymérisé et normalement stable dans le temps, pour à priori n'avoir en jeu que l'effet de la dégradation de l'adhésif par l'eau. Pour cela, des études DSC ont été effectuées à l'Ifremer sur des éprouvettes ayant séjourné 24h à l'ambiante et cuites pendant différentes durées à 100°C. Il en ressort qu'un cycle de cuisson de 24h à l'ambiante suivies de 22h à 100°C permet d'obtenir un matériau totalement polymérisé. Il sera appelé cycle Haute Température (HT) dans la suite de l'étude. La plupart des essais seront réalisés sur ces deux cycles de cuisson BT et HT.

### II.1.2 Sélection d'un traitement de surface

Le traitement de surface de référence sélectionné est une anodisation par acide sulfurique. Deux raisons justifient ce choix de traitement. Premièrement, l'anodisation est une technique extrêmement répandue dans l'aéronautique car extrêmement efficace. Les anodisations à base de chrome étant aujourd'hui menacées par la réglementation REACH, le choix a été fait de plutôt réaliser une anodisation par acide sulfurique. Ses performances sont légèrement moins élevées qu'une anodisation par acide sulfo-chromique, mais elle propose de très bonnes propriétés concernant la durabilité en milieu aqueux (cf. section I.2.4). La deuxième raison est purement pratique : le collage doit être réalisé dans les 4 heures suivant l'anodisation, sachant qu'il faut compter une bonne heure de collage. L'anodisation doit donc être effectuée à proximité du laboratoire. Une société locale de traitement de surface a donc été choisie, BST (Brest Surfaces Technologie), société ayant banni les traitements à base de chrome.

L'anodisation des substrats par acide sulfurique suit la procédure suivante :

- Dégraissage alcalin (acide phosphorique + Butyl glycol) – 30 min
- Blanchissement à l'acide sulfurique – 30 sec
  - Concentration d'acide : 15%
- Anodisation par Acide Sulfurique – 20 min
  - Température bain : 23°C
  - Voltage : 15 Volts
  - Concentration d'acide : 180g/L
  - Non colmaté, pour ne pas boucher les pores des substrats

La référence substrats-traitement de surface-colle étant établie, pour étudier d'autres traitements de surface, il suffira de remplacer l'anodisation par le nouveau traitement, les bénéfices ou pertes pourront directement être quantifiés.

### II.1.3 Protocole expérimental

Dans cette étude, le comportement des assemblages ayant subi les deux cycles de cuisson est déterminé. Pour cela, des essais de traction sur éprouvettes massiques et surtout des essais Arcan modifié sont réalisés. Les essais massiques permettent d'obtenir des informations rapides sur l'adhésif et seront surtout utiles plus loin pour l'étude du vieillissement. Les résultats des essais Arcan modifié constituent une base de données expérimentales qui rend possible la détermination des paramètres du modèle retenu par identification inverse.

La colle est obtenue en dosant les deux composants dans la bonne proportion dans un pot. Ce pot est ensuite fermé et placé dans un appareil de mélange Speedmixer™ (FlackTek Inc., landrum, USA) [SPE]. Le mélange est réalisé pendant 1 minute à 1500 tr/min, 2 minutes à 2500 tr/min et 1 minute à 1500 tr/min (Fig. II.3). Le procédé garantit une absence de bulles d'air durant le mélange et permet ainsi un collage de qualité.

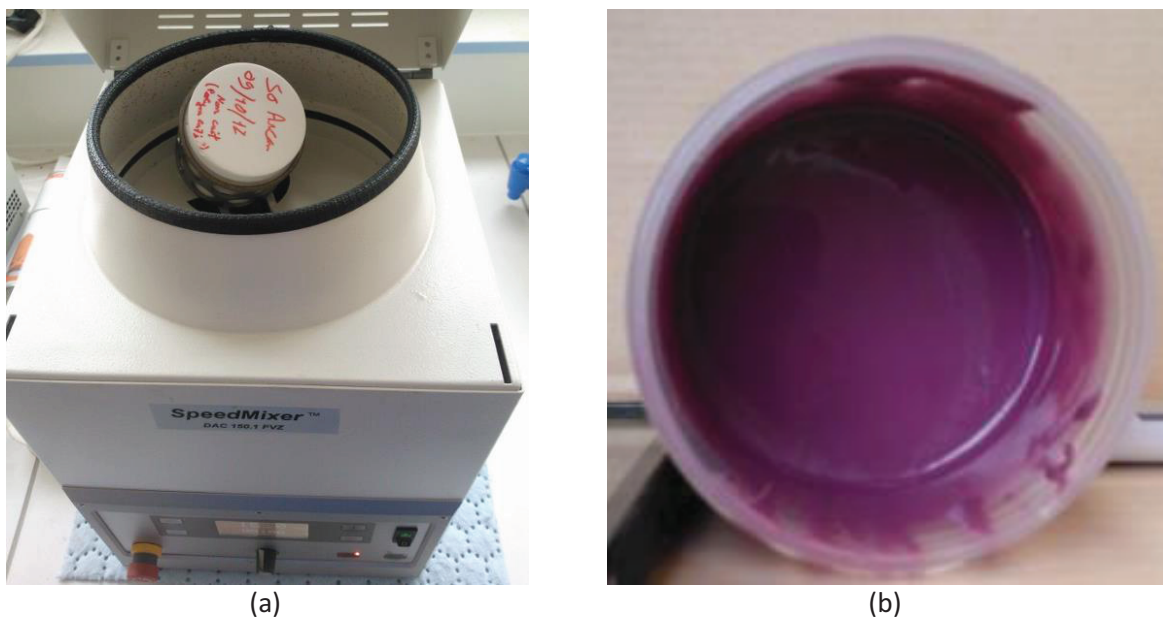


Fig. II.3. Obtention de la colle : (a) Pot rempli des deux composants et placé dans le Speedmixer™ et (b) Colle mélangée.

## II.2. Essais de traction sur éprouvettes massiques

Des essais de traction sur éprouvettes massiques H2 (Fig. II.4(a)) sont menés. Leur intérêt est assez limité à l'état non vieilli mais deviendra très important dans l'étude du vieillissement dans le chapitre III.

La fabrication des éprouvettes massiques est assez délicate. Les moyens les plus répandus pour les obtenir sont l'injection d'adhésif dans un moule ou la découpe à l'emporte-pièce dans une plaque ou un film de colle massique [DAS 12]. La deuxième solution est ici retenue. Les plaques de colle sont

obtenues selon la norme [NF T76-142]. La colle est positionnée sur une plaque de téflon entre deux cales d'épaisseur. Une deuxième plaque en téflon est ensuite positionnée par-dessus et une pression de 2 MPa est appliquée. Ce procédé par application de pression est réputé pour générer peu de porosités. Cependant, même avec le plus grand soin lors de la dépose de la colle, le procédé ne peut garantir l'absence de bulles à l'intérieur de la plaque. Les éprouvettes de traction présentent alors des défauts dans leur section qui vont conduire à des ruptures prématurées des éprouvettes. Les informations données par cet essai ne concernent donc pas la rupture, mais il donne au moins les paramètres élastiques (module d'Young et coefficient de Poisson) et éventuellement la limite d'élasticité en traction. La forme générale de la courbe de traction (élasticité et début de plasticité) est également très utile, notamment pour l'étude à venir du vieillissement.

Les essais sont réalisés sur une machine de traction électro-mécanique Lloyd, de capacité 1kN. L'objectif est d'obtenir des taux de déformation de même ordre que ceux obtenus avec l'essai Arcan modifié, où le chargement est imposé par une vitesse de traverse de 0.5 mm/min pour un joint de 0.4 mm d'épaisseur. Ainsi, les essais massiques de traction sont réalisés à une vitesse de traverse imposée de 37.5 mm/min, la zone utile des éprouvettes étant de 30 mm de long. Les déformations sont mesurées par un système de corrélation d'images 3D GOM/Aramis™ [GOM] (Fig. II.4(b)). 3 éprouvettes d'épaisseur 1 mm sont testées pour chaque cycle de cuisson.



**Fig. II.4. Traction sur éprouvettes massiques : (a) Eprouvettes manufacturées et (b) Essai de traction et dispositif de corrélation d'images.**

La zone corrélée par le dispositif est visible en Fig. II.5(a) et le champ de déformation longitudinale obtenu se trouve en Fig. II.5(b). Les résultats des essais de traction sont donnés en Fig. II.5(c). Les essais sont peu dispersés, sauf sur les déformations à rupture, comme anticipé. Les essais ont donc une bonne capacité à décrire le comportement aux faibles déformations. Cependant, la présence de défauts, notamment des bulles d'air observables en Fig. II.6, ne permettront pas de décrire correctement le comportement non linéaire. Les éprouvettes cuites avec le cycle HT présentent des propriétés mécaniques plus élevées (contrainte à plastification plus importante d'environ 3 MPa) que

celles avec le cycle BT. Le module d'Young est en revanche légèrement inférieur ( $E_{HT} = 1.3 \text{ MPa}$  contre  $E_{BT} = 1.5 \text{ MPa}$ ). Le coefficient de Poisson est quant à lui identique pour les deux cycles de cuisson :  $\nu = 0.39$ . Ces essais seront utilisés dans le chapitre III.

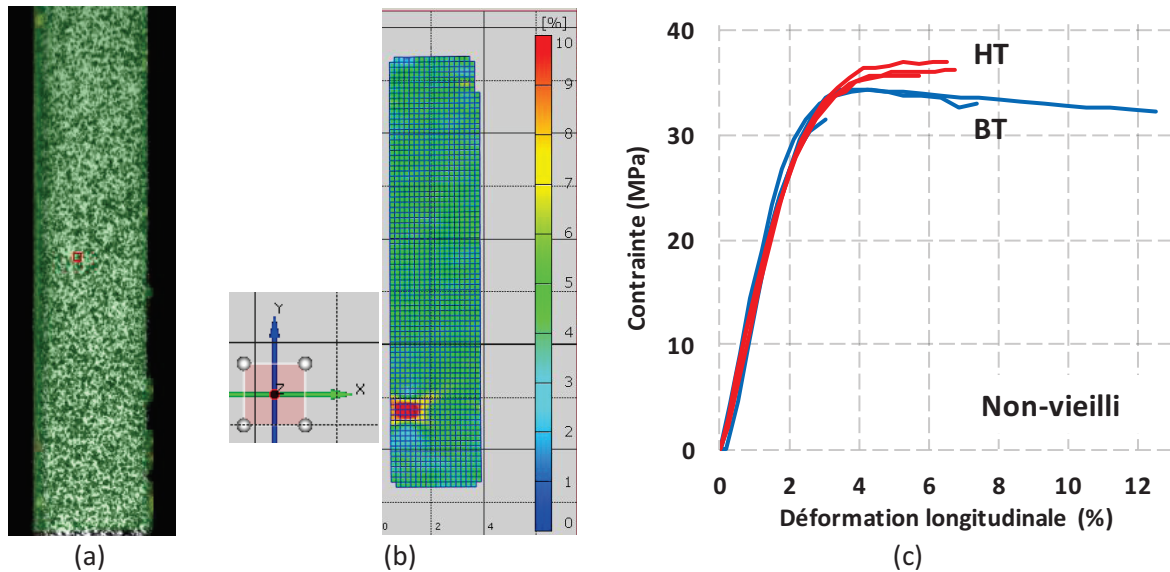


Fig. II.5. Essais de traction sur éprouvettes massives pour les cycles de cuisson BT et HT : (a) Zone corrélée, (b) Champ de déformation longitudinale et (c) Courbes de traction.

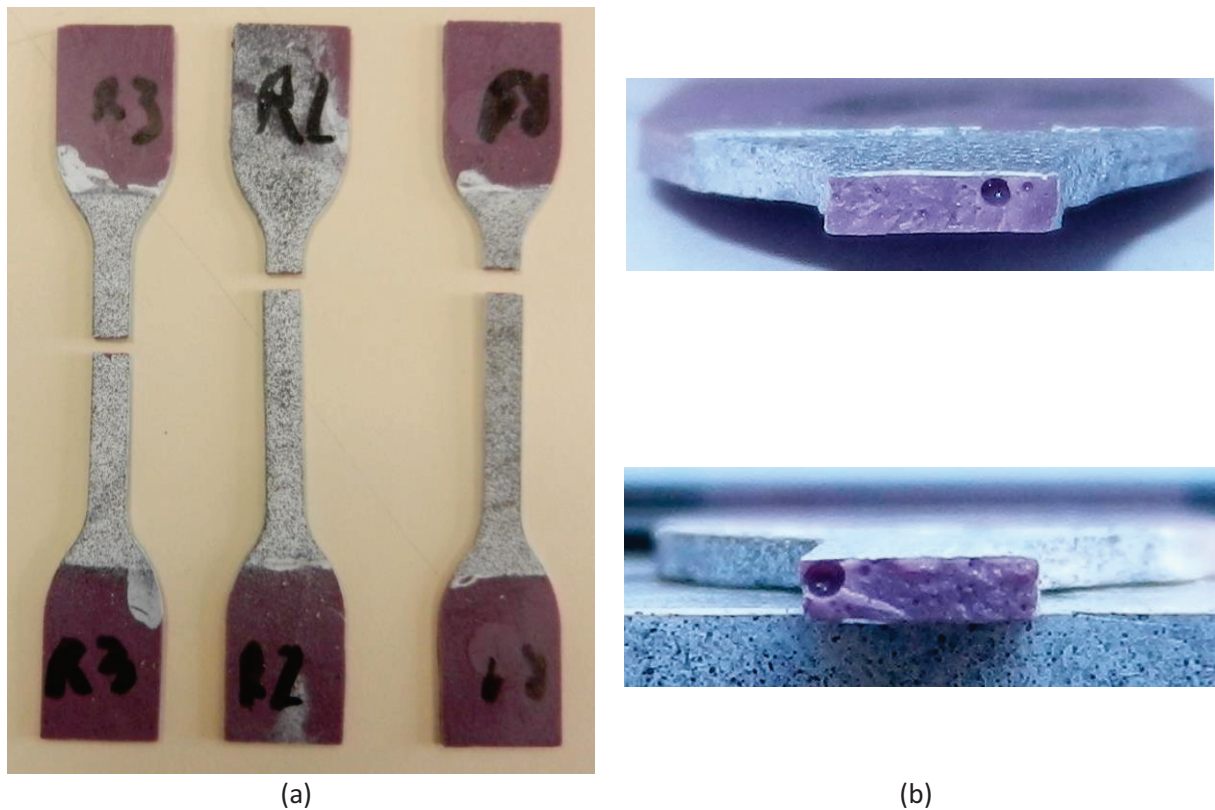


Fig. II.6. Eprouvettes massives de traction : (a) Après rupture et (b) Faciès de rupture avec bulles.



## II.3. Essais Arcan modifié

### II.3.1 Présentation de l'essai Arcan modifié

#### II.3.1.a) Un essai de sollicitations multiaxiales

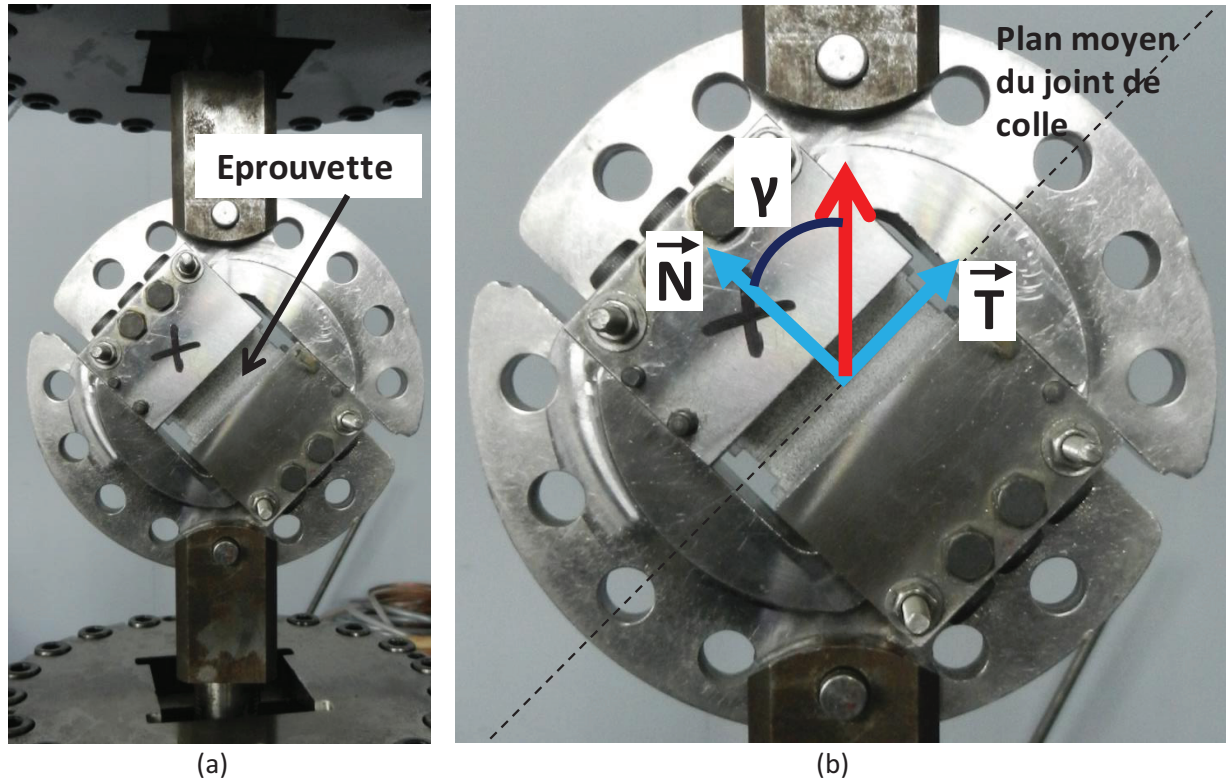


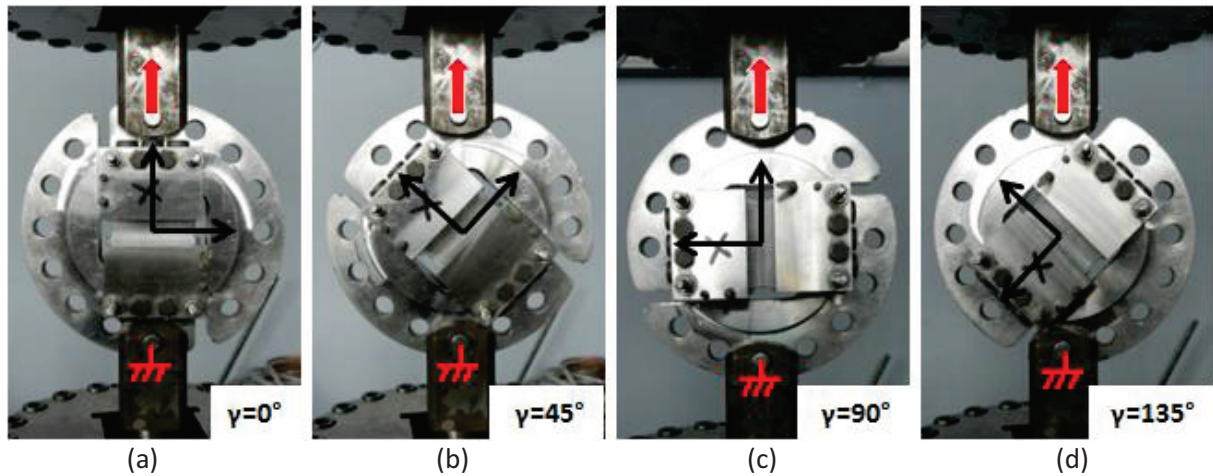
Fig. II.7. Dispositif Arcan modifié : (a) Vue générale, (b) Découplage en partie Normale et Tangentielle en fonction de l'angle de sollicitation.

Le dispositif présenté dans l'étude bibliographique en Fig. I.50 avait été utilisé dans les thèses de Créac'hcadec [CRE 08a] et Maurice [MAU 12]. Dans cette étude, le dispositif est remplacé par une version légèrement différente (Fig. II.7(a)), plus petite et donc plus facile à manipuler, qui était à l'origine destinée à être utilisée dans un caisson hyperbare de l'Ifremer (cf. section IV.1). D'autre part, une version plus petite implique également une réduction de la taille des éprouvettes, leur montage est donc plus facile car il y a moins de vis de maintien d'éprouvette à serrer (12 au lieu de 16). L'éprouvette est donc maintenue au centre du dispositif par serrage, permettant d'éviter tout glissement durant l'essai. La technologie employée permet d'éviter la précharge de l'adhésif lors du serrage. Le dispositif Arcan modifié est visible en Fig. II.7(a). Son principal intérêt est de permettre des sollicitations multiaxiales. En effet, des trous sont visibles sur le montage, ils permettent de placer le dispositif dans une machine de traction. La sélection des trous, référencée par l'angle  $\gamma$  en Fig. II.7(b) permet de choisir la sollicitation. Ainsi, un angle de  $0^\circ$  correspond à une sollicitation de traction et un angle de  $90^\circ$  à une sollicitation de cisaillement. Ces directions permettent de définir les directions normales et tangentielles, référencées sur la figure par les lettres N et T. Pour un angle de  $45^\circ$ , configuration indiquée dans la figure, l'éprouvette est sollicitée en traction-cisaillement. A l'opposé, les derniers trous ( $135^\circ$ ) permettent des sollicitations de compression-cisaillement. Les



autres trous intermédiaires (22.5, 67.5 et 112.5°) permettent des sollicitations intermédiaires de traction-cisaillement ou compression-cisaillement mixtes.

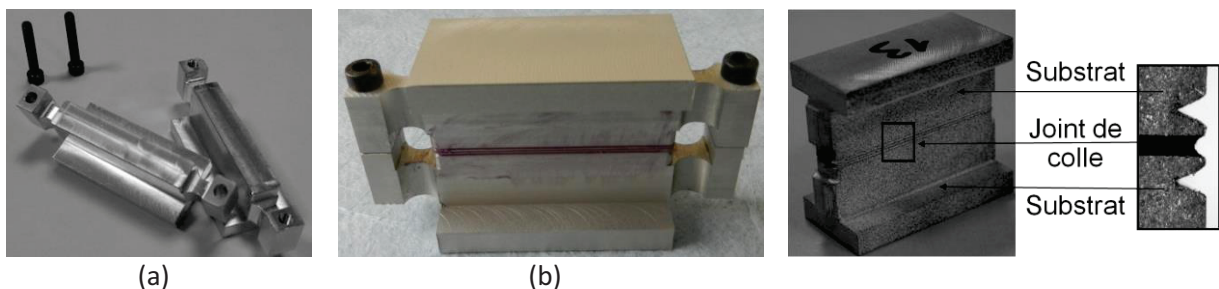
Différentes configurations (0, 45, 90 et 135°) sont illustrées en Fig. II.8(a-d).



**Fig. II.8. Différentes configurations d'essai Arcan modifié : (a) Traction, (b) Traction-cisaillement, (c) Cisaillement et (d) Compression-cisaillement.**

### II.3.1.b) Une géométrie d'éprouvette spécifique

Le second atout majeur de l'essai Arcan modifié est sa géométrie d'éprouvette spécifique qui prend en compte les difficultés inhérentes aux assemblages collés. En effet, elle s'attache à réduire les effets de bords et supprimer les défauts de collage. Ce dernier point est garanti par des talons aux extrémités des substrats (Fig. II.9(a)). Ils permettent de garantir l'épaisseur du joint de colle et l'application de la pression (par serrage à 2.5 N.m) entre les deux substrats pendant la polymérisation de l'adhésif (Fig. II.9(b)). Les talons sont ensuite coupés pour obtenir l'éprouvette prête à être testée visible en Fig. II.9(c). Sur cette figure, il est également possible d'observer l'outil permettant de réduire les effets de bords : des « becs » obtenus lors de l'usinage des substrats par le passage d'une fraise sur le pourtour des substrats près de la surface de collage. Sur cette éprouvette est visible un mouchetis noir et blanc utilisé pour la corrélation d'images détaillée plus loin, ainsi que le nettoyage réalisé sur le bord du joint de colle qui est obtenu par passage d'un coton après collage. Comme expliqué plus tôt, ce nettoyage permet de réduire les dispersions et également les effets de bords.



**Fig. II.9. Eprouvette Arcan modifié : (a) Substrats avec talons, (b) Collée et (c) Collée et talons coupés avec zoom près du joint de colle.**

## II.3.2 Etude expérimentale

### II.3.2.a) Procédure expérimentale

Les essais sont réalisés sur une machine hydraulique de traction-torsion Tema TTC de capacité 100 kN. Les essais sont pilotés en vitesse de déplacement de traverse, et ce dans le but d'étudier les bénéfices de la géométrie des éprouvettes sur la réduction des effets de bords. La vitesse est de 0.5 mm/min, les taux de déformation dans la colle sont donc équivalents à ceux dans les éprouvettes de traction sur éprouvettes massives. La force résultante est enregistrée par la machine et sera décomposée en partie normale et partie tangentielle selon le repère de la Fig. II.7(b).

La mesure des déplacements près du joint de colle est réalisée par corrélation d'images 3D grâce au dispositif GOM/Aramis<sup>TM</sup> visible en Fig. II.10(a). Ce dernier permet de reconstituer le champ des déplacements au cours de l'essai, toutes les secondes et enregistre aux mêmes moments le signal de force envoyé par la machine de traction. Deux traits noirs sont tracés à l'aide d'un réglet avant montage de l'éprouvette dans le dispositif d'essai. Ils sont visibles en Fig. II.10(b) qui correspond à l'image enregistrée par la caméra de gauche. Leur position est exactement connue et sert au post-traitement des données de l'essai. Ce post-traitement est réalisé en trois étapes, l'objectif est de calculer un déplacement relatif moyenné près du joint de colle :

- Un dégauchissage est réalisé pour passer du repère caméra au repère pièce, ainsi le repère (T ; N) - direction tangentielle et direction normale (Fig. II.10(b)) - est créé.
- A une distance  $d=2.5\text{mm}$  du trait inférieur, un point est placé et un rectangle est sélectionné automatiquement autour de ce point. Les déplacements sont artificiellement forcés à 0 dans ce rectangle. Ainsi, la lecture du déplacement relatif se fera directement sur le substrat supérieur.
- Sur le substrat supérieur, un point est également créé à la distance  $d$  du trait supérieur, ainsi que le rectangle environnant. Pour être plus représentatif, un déplacement moyen autour du point créé est calculé sur tous les points du rectangle. Ce déplacement moyen obtenu est le déplacement relatif cherché. Il est décomposé en partie normale et tangentielle.

Les courbes caractéristiques des essais Arcan modifié sont donc des courbes FN-DN et FT-DT, forces et déplacements normaux et tangentiels. Généralement, une campagne d'essai comprend 3 essais par direction de sollicitation, pour 4 directions : 0°, 45°, 90°, 135° (traction, traction-cisaillement, cisaillement, compression-cisaillement).

L'avantage de cette procédure automatisée est de connaître exactement à quels points est calculé le déplacement relatif. La position des traits noirs est connue ainsi que la distance  $d$ . Ainsi, d'un essai à l'autre, le déplacement relatif est calculé exactement au même endroit. Cette méthode augmente la reproductibilité entre les essais. D'autre part, lors des calculs éléments-finis qui suivront, le déplacement relatif sera calculé aux bonnes coordonnées. Cette méthode permet de prendre en compte les déformations des substrats.

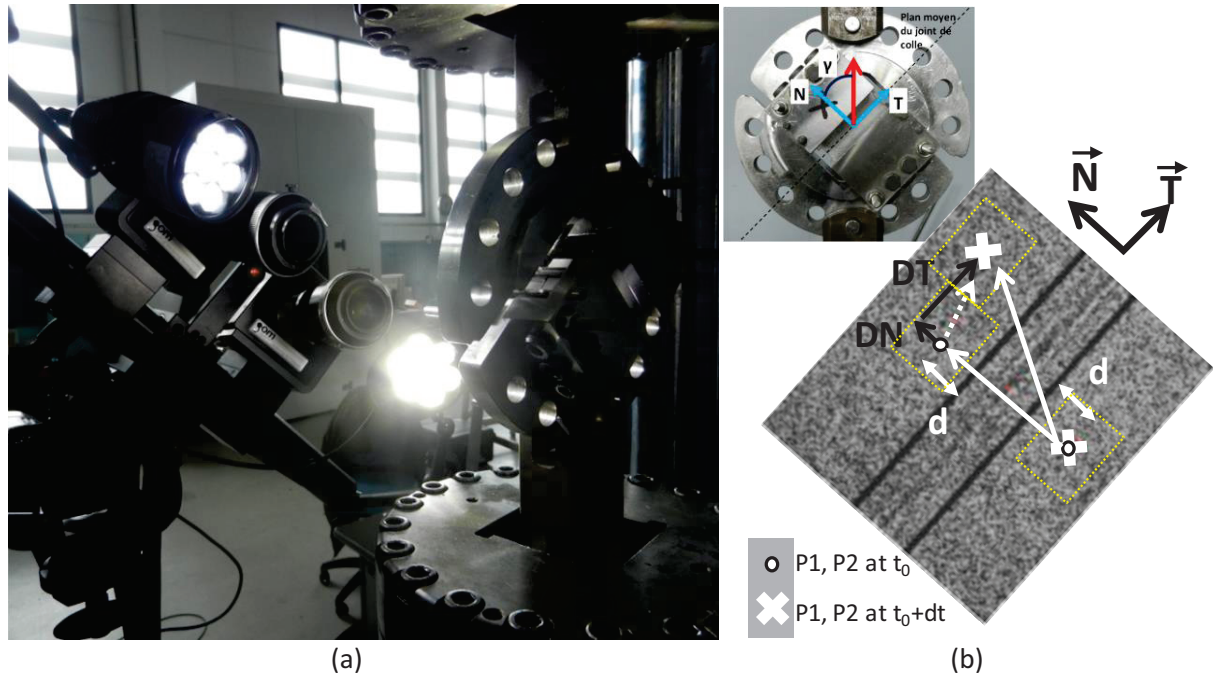


Fig. II.10. Dispositif Arcan modifié et système de corrélation d'images : (a) Essai de traction-cisaillement (45°) et (b) Post-traitement.

Cette démarche de post-traitement est inspirée de celle de Maurice [MAU 12] qui a montré qu'elle était nécessaire, surtout pour des sollicitations incluant de la traction. En effet, plus la distance entre les deux points où est calculé le déplacement relatif augmente, plus la rigidité apparente des courbes FN-DN diminue. Si la position de ces points n'est pas précisément maîtrisée, cela ajoute de la dispersion dans les courbes obtenues.

Concernant le dispositif de mesure, la résolution des caméras est de 2400 x 1728 pixels et la précision du système est de 1/100 de pixel [GOM]. Sachant que pour la configuration de l'essai, 1 pixel représente environ 10  $\mu\text{m}$ , la précision de la mesure est de l'ordre de 0.1  $\mu\text{m}$ , ce qui est bien suffisant pour toutes les mesures réalisées dans le cadre de la thèse.

Pour les cycles BT et HT, 2 X 12 éprouvettes Arcan sont préparées. Les substrats avant collage et après anodisation sont visibles en Fig. II.11(a). Ils sont ensuite collés puis mis à cuire (Fig. II.11(b)). Les talons, permettant la mise en position et le serrage des éprouvettes, sont alors coupés.

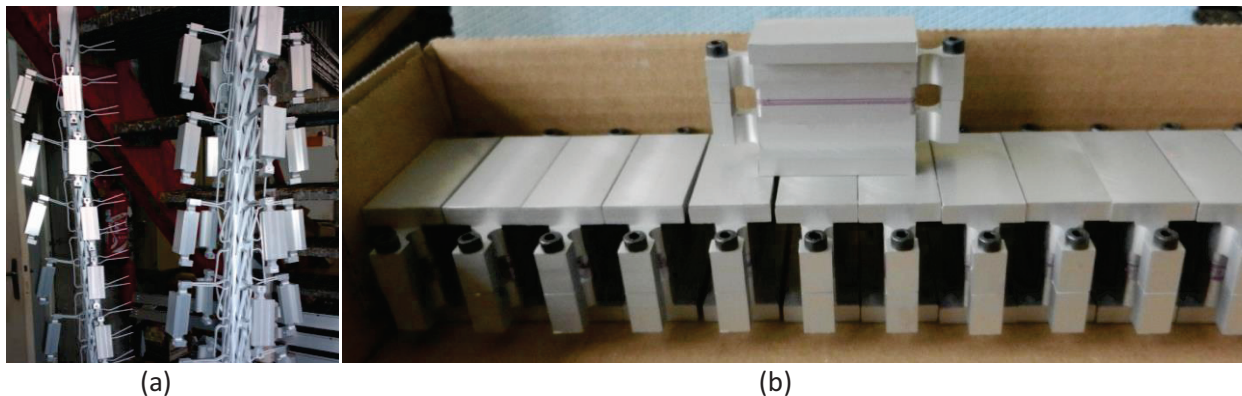


Fig. II.11. Substrats Arcan modifié : (a) Après anodisation et (b) Après collage.

II.3.2.b) Résultats expérimentaux

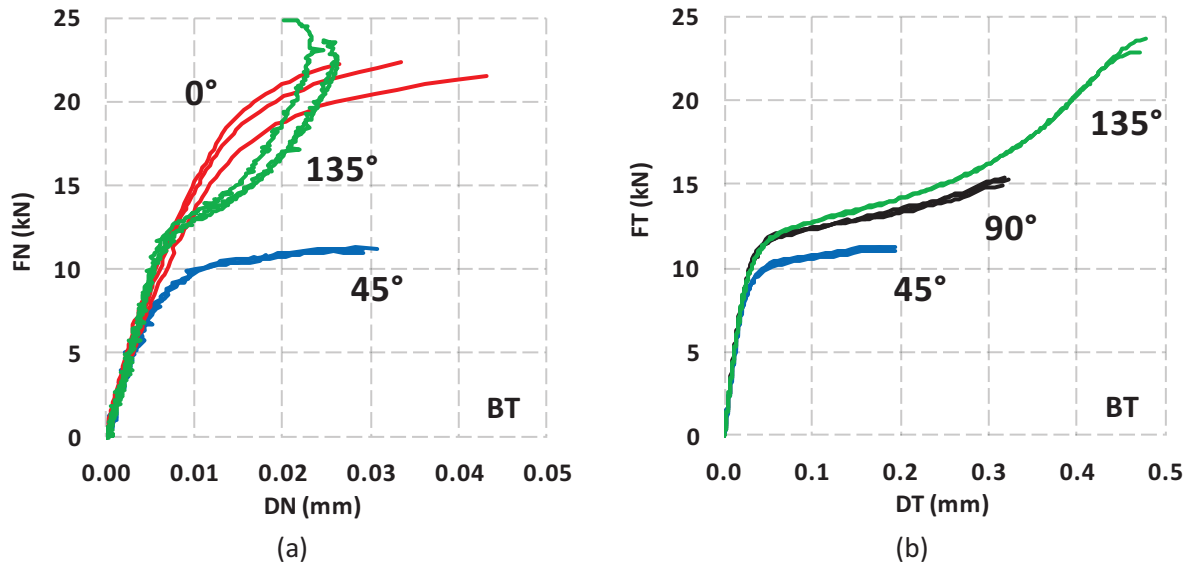


Fig. II.12. Résultats Arcan modifié pour le cycle Basse Température : (a) Traction (0°), traction-cisaillement partie normale (45°), compression-cisaillement partie normale (135°) et (b) Cisaillement (90°), traction-cisaillement partie tangentielle (45°), compression-cisaillement partie tangentielle (135°).

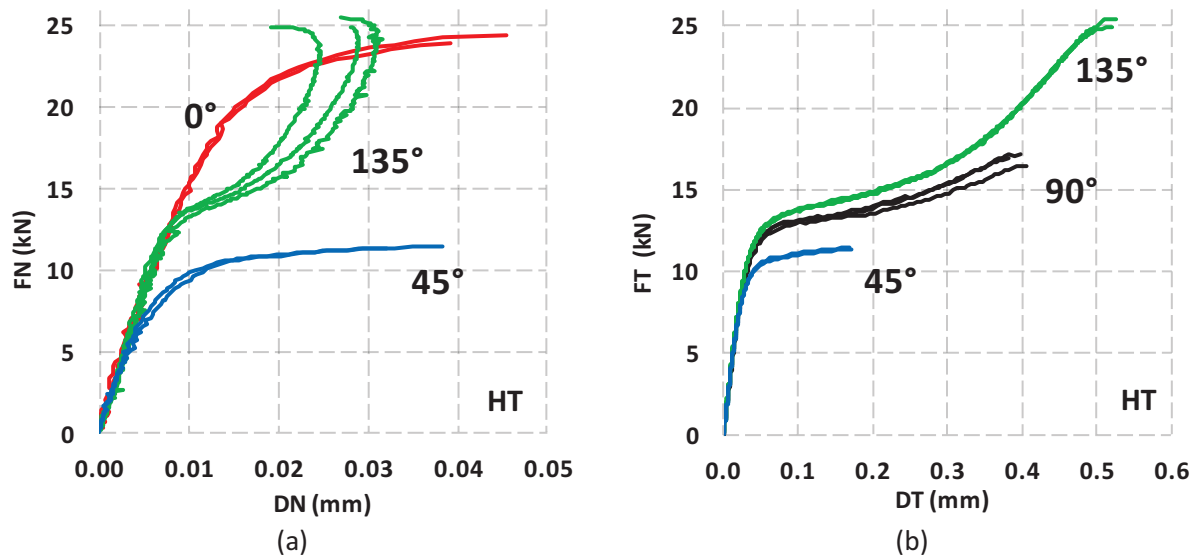


Fig. II.13. Résultats Arcan modifié pour le cycle Haute Température : (a) Traction (0°), traction-cisaillement partie normale (45°), compression-cisaillement partie normale (135°) et (b) Cisaillement (90°), traction-cisaillement partie tangentielle (45°), compression-cisaillement partie tangentielle (135°).

Les résultats obtenus selon la procédure détaillée au-dessus sont donnés en Fig. II.12 pour le cycle BT et en Fig. II.13 pour le cycle HT. Pour chaque cycle, 3 essais par direction de chargement 0°, 45°, 90°, 135° sont réalisés (respectivement traction, traction-cisaillement, cisaillement, compression-

cisaillement). Pour une visualisation plus aisée, les courbes à 135° dans la direction normale sont tracées en valeur absolue. Pour des questions de lisibilité, les courbes correspondant aux deux cycles n'ont pas été superposées. Néanmoins, on retrouve des conclusions assez similaires à celles obtenues en traction sur les essais massiques : les rigidités apparentes sont assez proches avec les deux cycles mais légèrement inférieures pour le cycle HT. De même, les contraintes à plastification sont plus élevées avec le cycle HT, provoquant un coude plastique légèrement différent pour les deux cycles. La partie plastique est donc sensiblement différente mais mène à des forces à ruptures quasi-identiques. Les dispersions sont très faibles, cela fait donc de l'essai Arcan modifié un bon essai pour l'identification de lois de comportement. Les seules dispersions pouvant être pénalisantes pour la suite de l'étude sont les dispersions à 0° qui peuvent compliquer l'identification de la surface seuil. Maurice a identifié l'origine de ces dispersions durant sa thèse [MAU 12]. Elles proviennent d'un clivage plus ou moins prononcé pouvant survenir durant l'essai de traction. Ainsi l'essai n'est plus un essai de traction pure, d'autres composantes apparaissent. Ce problème ayant été identifié sur le cycle BT, un grand soin a été porté au cycle HT pour éviter au maximum ce phénomène.

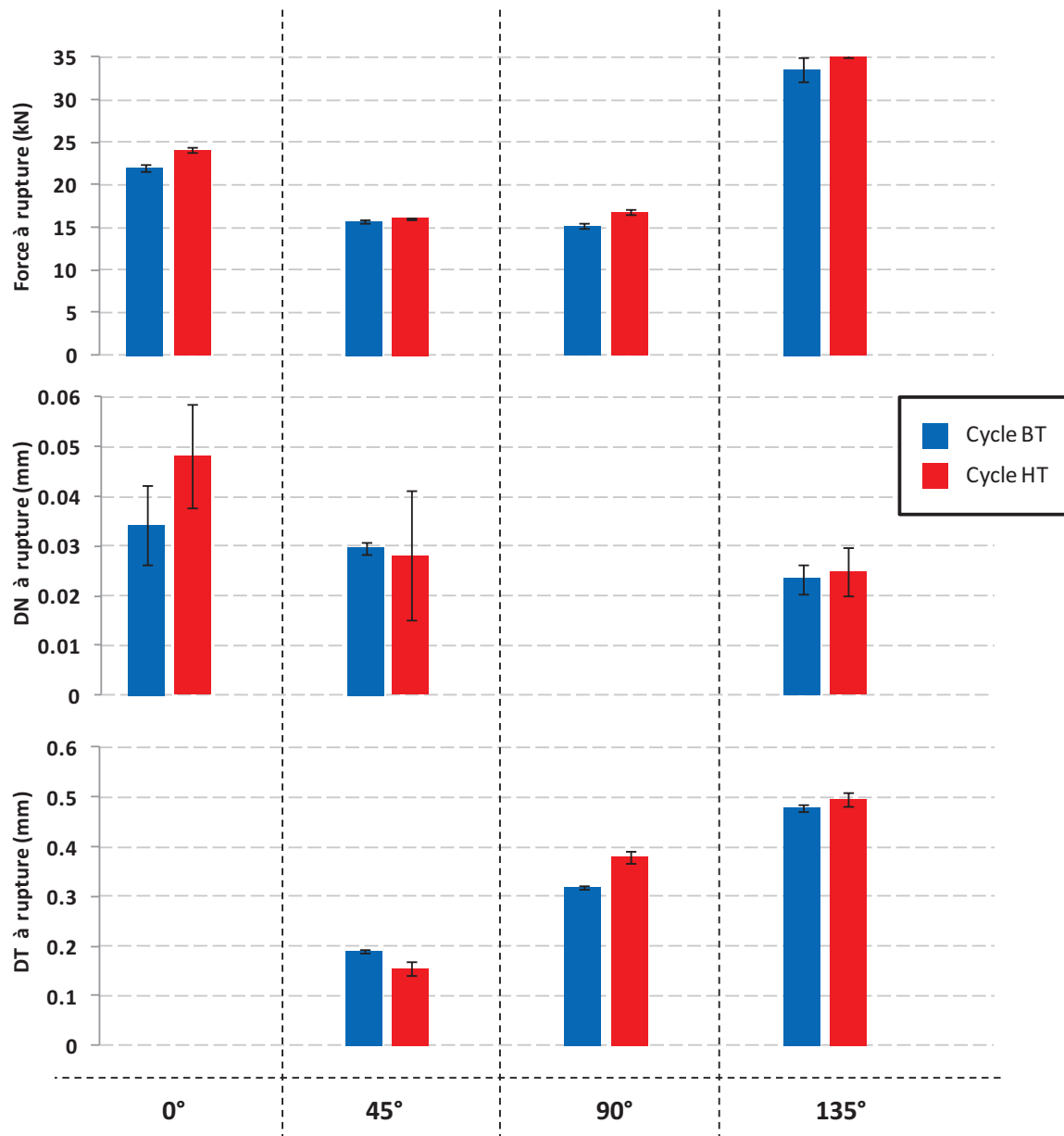


Fig. II.14. Forces et déplacements à rupture pour les deux cycles de cuisson BT et HT.



L'analyse des forces enregistrées par la machine et des déplacements normaux et tangentiels à rupture amène aux mêmes conclusions que précédemment (Fig. II.14). Les résultats sont très peu dispersés, sauf pour les déplacements normaux à rupture. Cependant, cette observation est à relativiser, car les déplacements normaux sont environs dix fois plus faibles que les déplacements tangentiels. Les forces à rupture sont quasi-identiques pour les deux cycles de cuisson et les déplacements à rupture restent globalement assez proches.

Les faciès de rupture sont comparés en Fig. II.15. Une différence de coloration notable apparaît entre les éprouvettes ayant subi les cycles BT et HT. Les ruptures en traction ( $0^\circ$ ) sont quasiment cohésives à 100% pour le cycle HT. Ce pourcentage est plus faible avec le cycle BT. Dans les autres directions de chargement, les ruptures sont adhésives mixtes, c'est-à-dire que la rupture est adhésive et que de la colle reste sur les deux substrats.

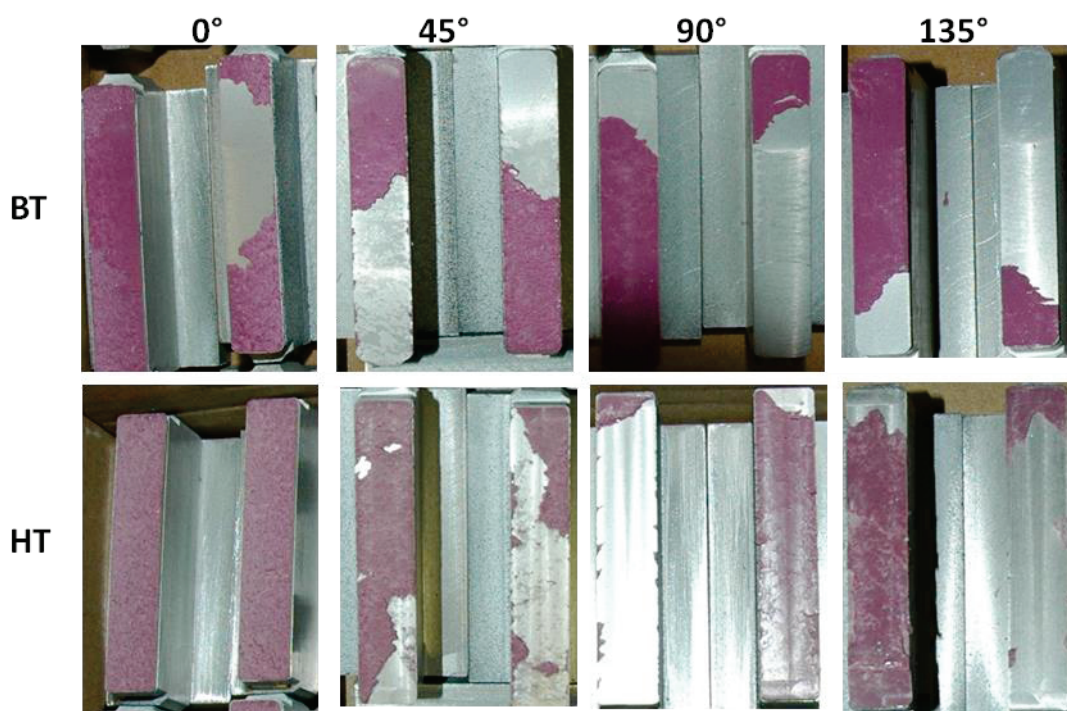


Fig. II.15. Comparaison des faciès de rupture pour les cycles BT et HT.

## II.4. Identification de la loi de comportement de l'état non vieilli

### II.4.1 Etude de la répartition des contraintes dans la couche de colle

Une étude éléments-finis a été réalisée pour étudier la répartition de contraintes au milieu de la couche de colle. Un modèle Abaqus 2D contraintes planes sous hypothèse élastique est utilisé. Le maillage est constitué de 428000 CPS4 et 1300 CPS3 [ABA 10] (Fig. II.16(a-b)), avec 100 éléments dans l'épaisseur de la couche de colle (Fig. II.16(d)). Deux « kinematic coupling » reliés à un point supérieur et un point inférieur permettent de piloter les substrats supérieurs et inférieurs (Fig.

II.16(a)). Le substrat inférieur est fixe et une force est imposée au substrat supérieur. La sollicitation est de traction-cisaillement ( $45^\circ$ ) avec une contrainte équivalente appliquée de 1 MPa. La distribution de contraintes est donnée dans le plan moyen et à l'interface en Fig. II.16(c).

L'effet positif des becs sur la réduction des effets de bords est mis en évidence ainsi que la non-uniformité des contraintes générée. Dès lors, une technique d'identification inverse du modèle sera nécessaire.

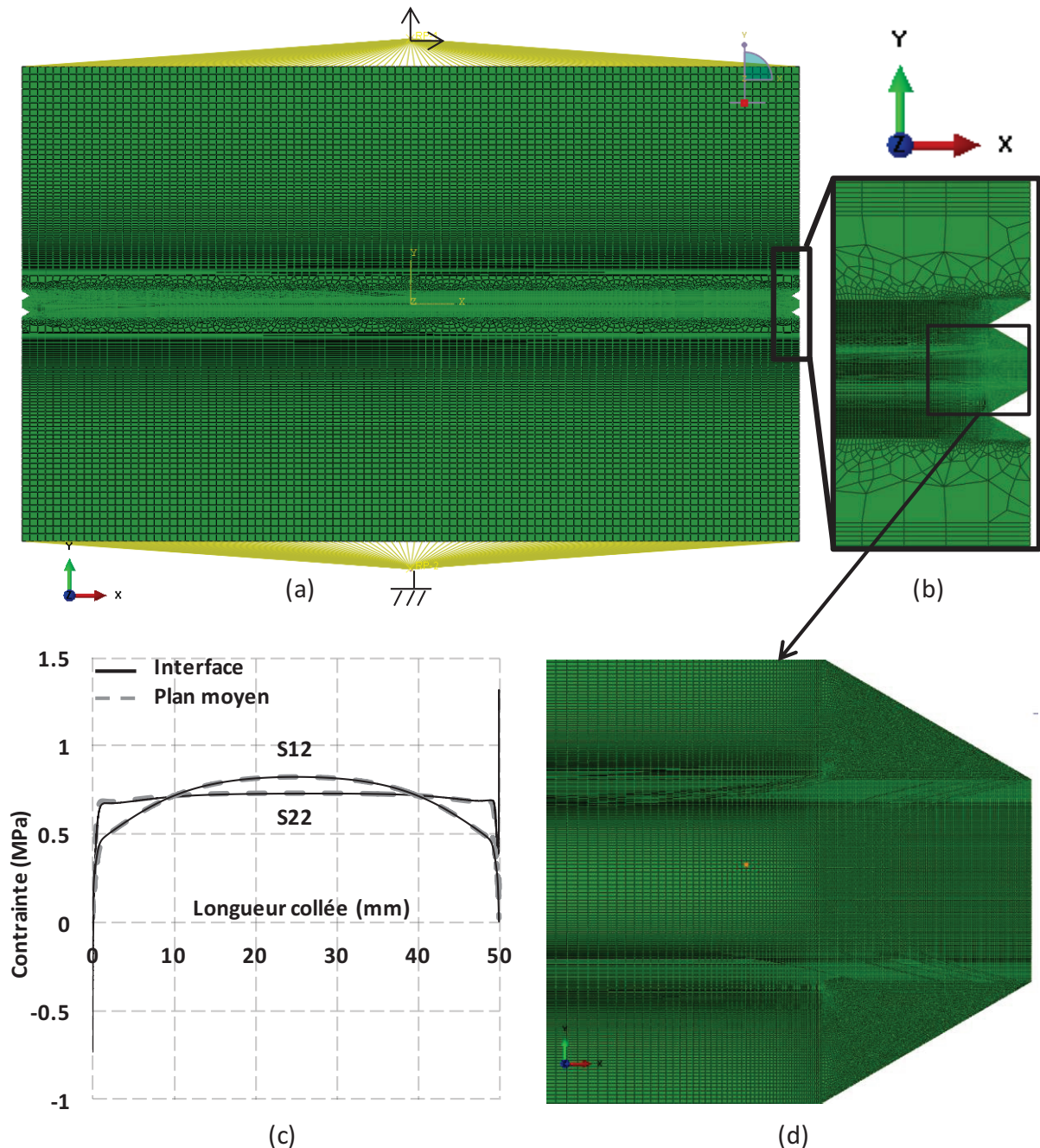


Fig. II.16. Modélisation 2D élastique d'un essai Arcan modifié en traction-cisaillement ( $45^\circ$ ) : (a) Maillage utilisé, (b) Zoom sur le bord de l'éprouvette, (c) Répartition des contraintes dans le joint de colle et (d) Zoom au bord du joint de colle.

## II.4.2 Modèle de type Mahnken-Schlimmer

En reprenant les notations détaillées en section I.5.1 :  $\underline{\underline{\varepsilon}}^e$  et  $\underline{\underline{\varepsilon}}^p$  sont les partitions du tenseur des déformations en déformations élastiques et déformations plastiques,  $p$  est la composante de contrainte hydrostatique, et  $\sigma_{VM}$  la contrainte équivalente de von Mises, la surface seuil est donnée par :

$$f = \sqrt{\sigma_{VM}^2 + a_1 Y_0 p + a_2 p^2} - Y \quad (2.1)$$

$a_1$  et  $a_2$  sont les paramètres décrivant la forme elliptique de la fonction seuil dans le plan von Mises-pression hydrostatique (Mises-p) et  $Y_0$  la contrainte équivalente de von Mises à l'initiation de la plasticité en cisaillement pur. Dans le plan des contraintes principales, la fonction seuil est un ellipsoïde.

L'écroutissage est défini par la relation :

$$Y = Y_0 + q(1 - e^{-be_v}) + He_v \quad (2.2)$$

$H$  est le paramètre dirigeant le comportement asymptotique, c'est-à-dire la pente des courbes pour de grandes déformations plastiques.  $q$  et  $b$  sont les paramètres gouvernant la courbure du coude plastique. La variable interne  $e_v$  (déformation plastique équivalente) est donnée par la relation :

$$e_v Y_0 = \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{\varepsilon}}^p \quad (2.3)$$

Une deuxième version du modèle existe, introduite par Mahnken et Schlimmer [MAH 05] et implémentée par Jousset et al. [JOU 10] qui utilise  $Y$  et non  $Y_0$  dans (2.3). Les gains n'étant pas significatifs, la première version est utilisée pour des raisons de simplicité.

Pour finir, la fonction d'écoulement avec une dissymétrie introduite par Maurice, est donnée par :

$$G = \sqrt{\sigma_{VM}^2 + a_2^* p^2} - Y \text{ pour } p \geq 0 \quad (2.4.1)$$

$$G = \sqrt{\sigma_{VM}^2 + a_3^* p^2} - Y \text{ pour } p \leq 0 \quad (2.4.2)$$

Cette dissymétrie a été introduite pour surmonter certaines faiblesses du modèle originel. En simulant le comportement d'un simple élément avec le modèle de Mahnken-Schlimmer (donc  $a_2^* = a_3^*$ ) pour différentes valeurs de  $a_2^*$ , Maurice s'est aperçu que le ratio DT/DN en fonction de la variable d'écroutissage  $e_v$  (Fig. II.17(a)) est quasiment le même en valeur absolue pour une sollicitation de traction-cisaillement (45°) et de compression-cisaillement (135°). Or, le même ratio (Fig. II.17(b)) tracé en fonction d'une déformation plastique équivalente (2.5) pour des résultats expérimentaux est différent à 45 et 135°. Cette différence pression hydrostatique positive/négative ne peut donc pas être expliquée avec la fonction d'écroutissage de Mahnken et Schlimmer, qui doit



donc être enrichie. Cette observation a été rendue possible par l'essai Arcan modifié qui permet d'atteindre des chargements de compression-cisaillement alors que de tels chargements à pressions hydrostatiques négatives sont encore très peu investigués dans la littérature.

$$\varepsilon_p^{eq} = \frac{DT - DT_{NL}}{DT_{max} - DT_{NL}} \quad (2.5)$$

Avec DT qui est le déplacement relatif tangentiel ( $_{NL}$  : au début de la non-linéarité,  $_{max}$  : à rupture)

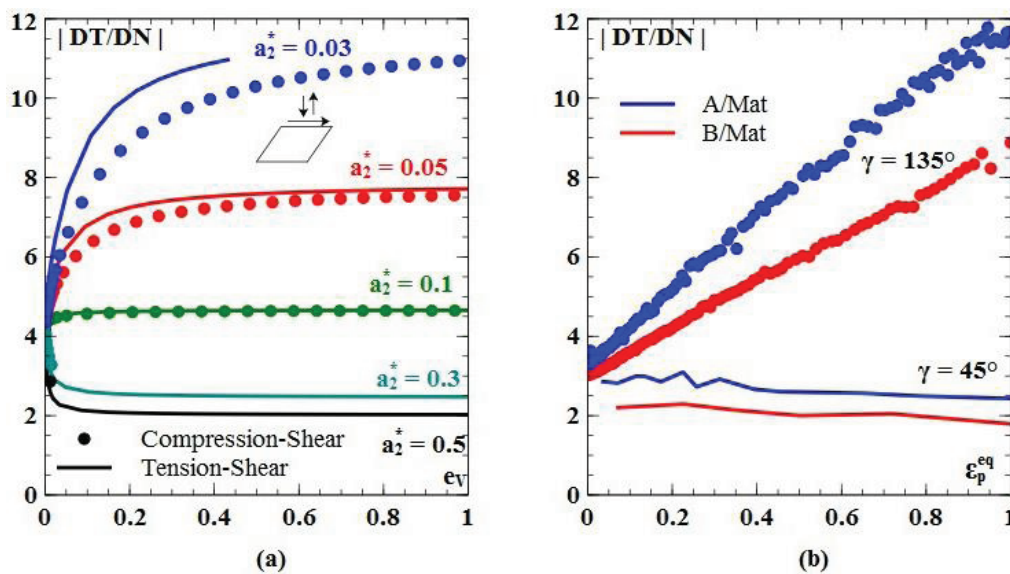


Fig. II.17. [MAU12] : (a) Influence de  $a_2^*$  sur le ratio  $DT/DN$  à  $45^\circ$  et  $135^\circ$  pour un élément volumique et (b) Evolution du même ratio pour des résultats expérimentaux.

Le modèle a été implémenté par Maurice dans une subroutine UMAT pour le logiciel Abaqus™. Elle est réutilisée ici. Le modèle nécessite l'identification de 8 paramètres en plus des deux paramètres  $E$  et  $\nu$  de la partie élastique :  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $Y_0$  pour la fonction seuil,  $q$ ,  $b$  et  $H$  pour l'écroutissage et  $a_2^*$  et  $a_3^*$  pour l'écoulement. L'identification doit se faire de manière inverse, et ne saurait être réalisée en une fois sur les 8 paramètres. Une procédure d'identification doit donc être utilisée [MAU 12].

### II.4.3 Procédure d'identification inverse du modèle

Plusieurs raisons poussent à utiliser une identification inverse. Tout d'abord, l'état de contrainte non uniforme dans l'adhésif permet uniquement de récupérer des courbes de type force-déplacement de réponse de l'assemblage. De plus, le comportement en partie plastique des adhésifs est fortement non-linéaire. En outre, l'adhésif est en assemblage, la déformation des substrats est donc non-négligeable. Pour répondre à ce problème, Maurice [MAU 12] [MAU 13] a mis en place une démarche d'identification inverse du modèle de Mahnken-Schlimmer. Avant lui Mahnken [MAH 05]

et al. et Jousset et al. [JOU 10] avaient fait de même pour des essais de traction-cisaillement sur tube. Le modèle étant relativement complexe, il faut identifier 8 paramètres en plus des 2 de la partie élastique. Mener une identification inverse sur les 8 paramètres simultanément ne peut en aucun cas conduire à une solution. Il est donc important de découpler l'identification des paramètres et définir une méthode inverse performante.

#### II.4.3.a) Technique d'identification inverse

Contrairement au modèle éléments-finis utilisé plus tôt, un modèle 3D sera employé pour obtenir la réponse macroscopique de l'assemblage. Cela est rendu nécessaire par la non-uniformité des contraintes. Un modèle relativement grossier avec becs sera utilisé, avec un élément dans l'épaisseur du joint de colle. Ce type de maillage donne des résultats convergés pour un temps de calcul raisonnable, soit 20 minutes par calcul, sur des machines à 4 CPUS de fréquence 3.1 GHz. Etant donné le nombre important d'itérations réalisées par la boucle d'optimisation, un calcul plus long ne serait pas viable. Le maillage utilisé est présenté en Fig. II.18 et représente seulement une demi-éprouvette. Il est composé de 400 éléments C3D6 et de 8600 éléments C3D8 dont 220 éléments pour la colle. Une condition de symétrie est imposée, les surfaces supérieures et inférieures des substrats reçoivent un kinematic coupling et sont alors pilotées par deux points. Une équation est établie entre le point supérieur et le point inférieur, traduisant que les déplacements selon X et Z sont opposés. La modélisation est pilotée en force par la suite. La subroutine UMAT est utilisée pour le calcul élasto-plastique. Un script python permet de calculer les déplacements relatifs aux points exacts suivis expérimentalement. Un fichier contenant les déplacements relatifs et les forces imposées est généré.

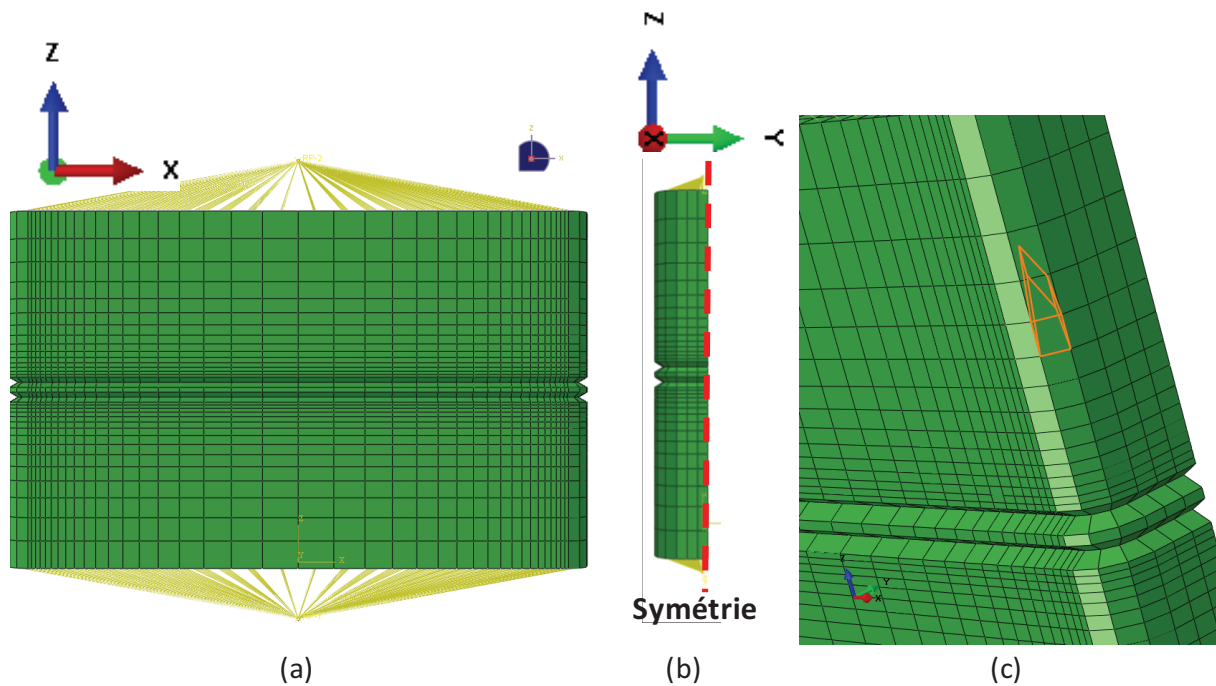


Fig. II.18. Modélisation 3D de l'essai Arcan modifié pour identification inverse : (a) Vue de face, (b) Vue de profil et (c) Zoom sur les becs.

L'identification inverse est réalisée selon le schéma de la Fig. II.19, elle est analogue à celle de Maurice [MAU 12] ou de Le Saux [VLS 10] :

- Une initialisation du calcul est réalisée avec un jeu de paramètres donné par l'utilisateur.
- La boucle Fortran démarre :
  - Les paramètres sont écrits au bon format.
  - Le calcul élasto-plastique Abaqus s'effectue.
  - Un programme Python réalise le post-traitement et génère les courbes force-déplacement.
  - Une erreur aux moindres carrés est alors calculée entre les déplacements simulés et les déplacements expérimentaux :

$$Erreur = \sum_i (D_i^{sim} - D_i^{exp})^2 \quad (2.6)$$

Avec  $D_i^{exp}$  le déplacement relevé expérimentalement,  $i$  permettant de parcourir tous les points de mesure et  $D_i^{sim}$  correspondant au déplacement simulé et interpolé.

- Un test est effectué : si l'erreur est minimale, le calcul d'arrête sinon, il boucle avec les algorithmes d'optimisation de Boss Quattro.

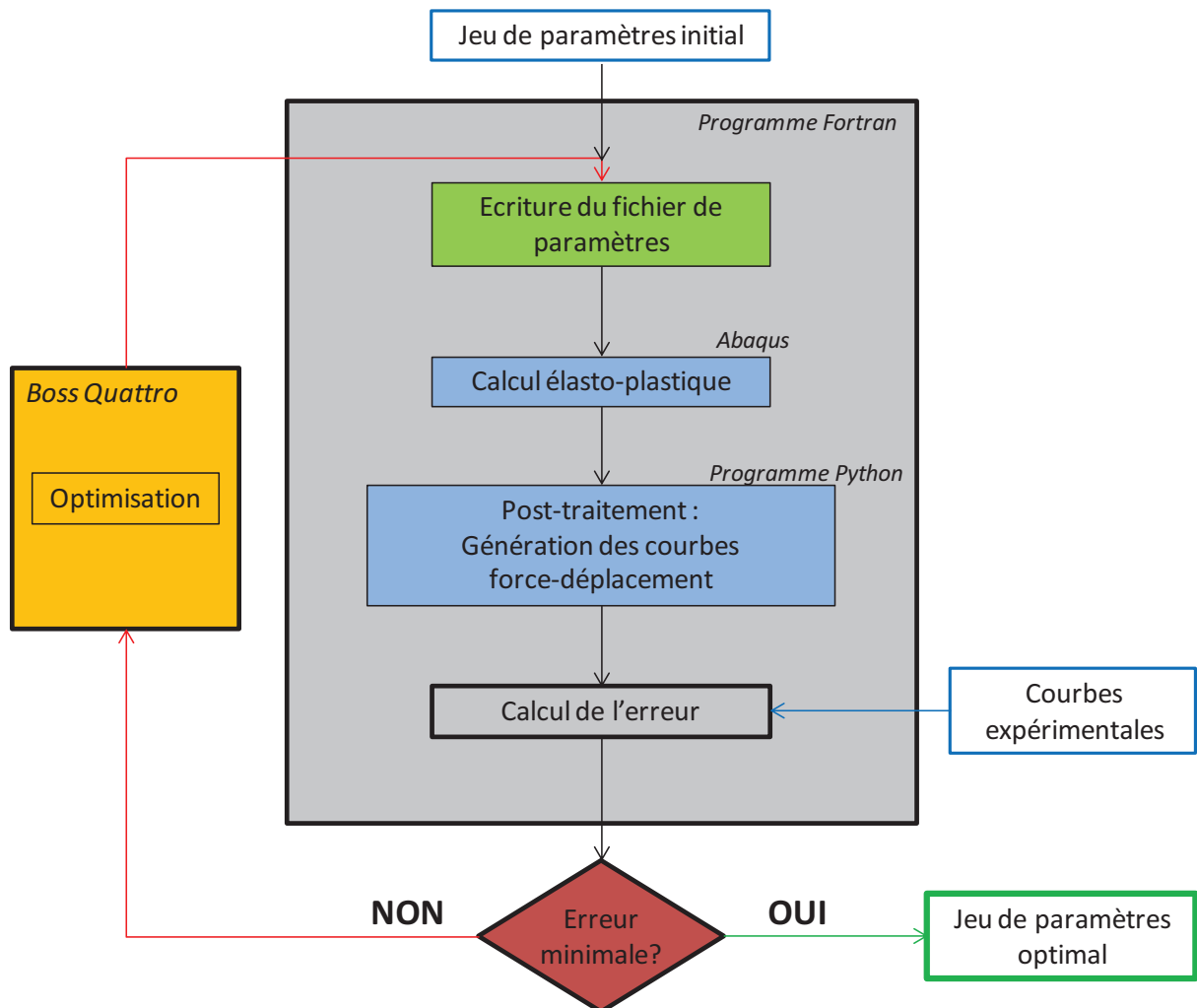


Fig. II.19. Schéma de l'identification inverse.

Ainsi, les outils permettant de réaliser une identification inverse sont disponibles, il faut désormais définir une procédure d'identification des paramètres.

#### II.4.3.b) Procédure d'identification inverse du modèle

Maurice définit également une procédure d'identification séquentielle des paramètres. Elle est ici légèrement modifiée car elle ne permet pas forcément d'obtenir une convergence de l'identification dès la première tentative.

- Etape 1 : Identification de la surface seuil initiale ( $Y_0$ ,  $a_1$  et  $a_2$ )

Des courbes force-déplacement des essais, il est possible d'extraire les forces à plastification qui correspondent au début de la non-linéarité de la réponse. A la vue des profils de contrainte dans la couche de colle, l'hypothèse est faite que la fin de linéarité sur la réponse macroscopique correspond à la plastification de l'élément central du joint de colle. La force à plastification est déterminée lorsqu'un écart supérieur à 2% entre les déplacements de la courbe expérimentale et de la courbe linéaire apparaît.

Ainsi, il est possible par un calcul Elément Finis en élastique de simuler la réponse de l'assemblage pour les forces à plastification identifiées et de déterminer les couples contrainte de von Mises – pression hydrostatique pour l'élément central de la couche de colle. Ces couples correspondent donc aux contraintes à la première plastification. La démarche utilisée pour les quatre directions de chargement donne quatre couples qui correspondent aux points sur la surface seuil dans le plan Mises-p. Une fonction seuil (2.1) peut ainsi être identifiée, par une méthode des moindres carrés par exemple, en déterminant l'ellipse qui décrit au mieux les quatre points.

- Etape 2 : Identification de la fonction d'écoulement ( $q$ ,  $b$  et  $H$ )

Ici, seuls les résultats expérimentaux en cisaillement ( $90^\circ$ ) sont utilisés. En effet, les simulations éléments-finis montrent que la pression hydrostatique est nulle ou quasi-nulle pour tous les éléments de la couche de colle. Les fonctions d'écoulement présentées précédemment en (2.4) deviennent donc indépendantes de la pression hydrostatique, ainsi  $a_2^*$  et  $a_3^*$  n'interviennent pas dans l'écoulement. L'identification de l'écoulement sur les courbes à  $90^\circ$  peut donc être réalisée sans connaître ces deux paramètres.

Les paramètres  $q$ ,  $b$  et  $H$  sont alors déterminés par identification inverse sur les résultats à  $90^\circ$ .  $H$  est très facile à déterminer, car il donne la pente des courbes en « grande » plasticité. Il peut éventuellement être identifié par une étude paramétrique et l'identification inverse peut être réalisée uniquement sur  $q$  et  $b$ .

- Etape 3 : Identification de la fonction d'écoulement ( $a_2^*$  et  $a_3^*$ )

L'identification des paramètres restants est réalisée par deux identifications inverses semblables à la précédente.  $a_2^*$  est identifié sur les courbes à  $45^\circ$  (traction-cisaillement) et  $a_3^*$  sur les courbes à  $135^\circ$  (compression-cisaillement).

L'identification séquentielle des paramètres en trois étapes ne permet pas d'obtenir l'unicité de la solution. Elle peut également cumuler les erreurs qui se répercutent à chaque étape et donner une

solution non appropriée. Un calcul de vérification est toujours nécessaire et quelques modifications de paramètres peuvent être nécessaires pour déterminer un jeu de paramètres adéquat. Si nécessaire, une deuxième boucle d'identification peut être lancée. Ainsi, il n'est pas certain d'obtenir la solution donnant une erreur aux moindres carrés minimale à la fin de la procédure. L'objectif est de définir un jeu de paramètres cohérent, qui permet de décrire convenable le comportement observé dans chaque direction.

#### II.4.4 Résultats de l'identification inverse des paramètres du modèle

L'identification des paramètres du modèle de Mahnken-Schlimmer modifié est réalisée sur les deux cycles de cuisson BT et HT. Les fonctions seuil, d'écroissage et d'écoulement correspondantes se retrouvent respectivement en Fig. II.20(a), (b) et (c). Pour chaque fonction présentée, différents niveaux d'écroissage sont représentés :  $e_v = 0, 0.025, 0.4$  et  $1$ . Ces différentes courbes permettent de visualiser l'évolution des fonctions seuil et d'écoulement, à partir des fonctions initiales ( $e_v = 0$ ). Les points représentés sur les courbes seuil initiales correspondent aux relevés expérimentaux qui ont permis d'identifier les fonctions seuils initiales. Les paramètres matériau identifiés sont visibles en Fig. II.20(d).

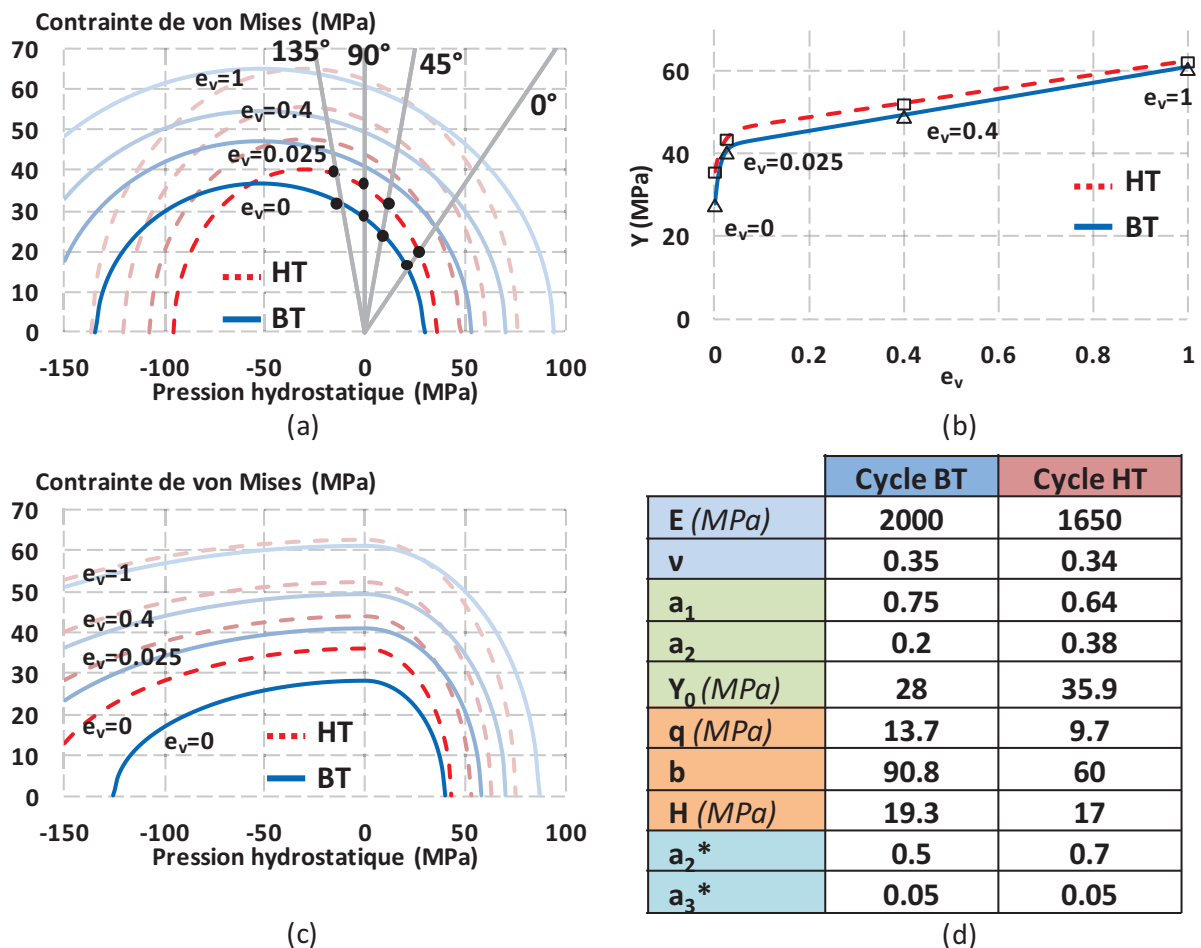


Fig. II.20. Pour les cycles de cuisson Basse Température (BT) et Haute Température (HT) et pour différents niveaux d'écroissage ( $e_v$ ) : (a) Fonction seuil, (b) Fonction d'écroissage, (c) Loi d'écoulement et (d) Tableau récapitulatif des paramètres de Mahnken-Schlimmer identifiés.

Pour chaque sollicitation, la réponse simulée avec les paramètres identifiés est superposée aux courbes expérimentales pour montrer la capacité du modèle à décrire les différents cas de charge. La superposition est réalisée pour les cycles de cuisson Basse Température (Fig. II.21) et Haute Température (Fig. II.22), pour la partie normale (a) et tangentielle (b).

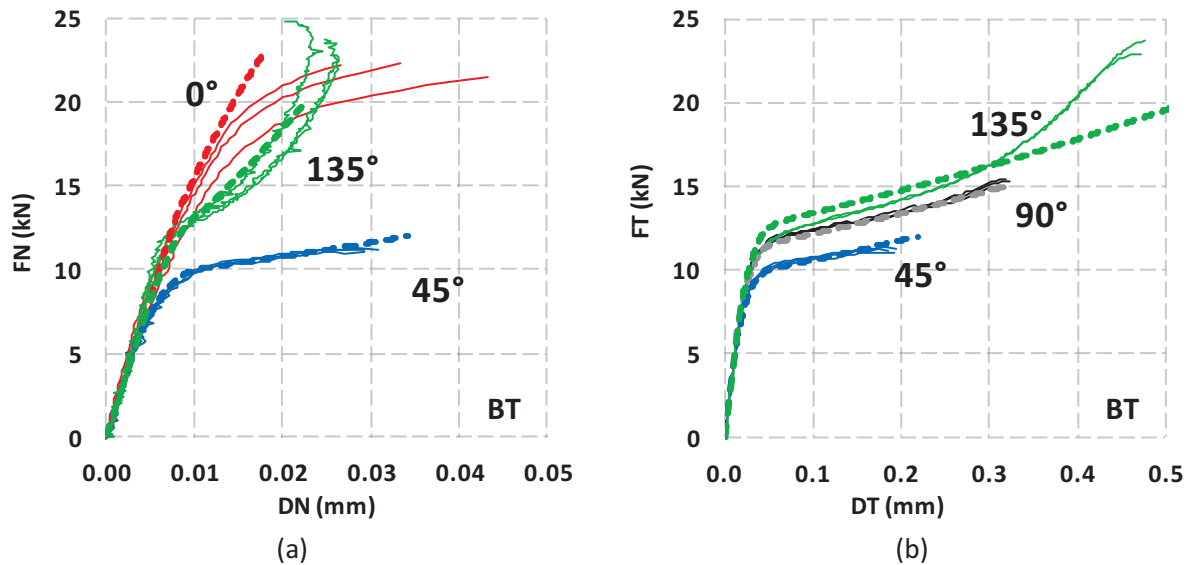


Fig. II.21. Comparaison pour le cycle Basse Température des résultats expérimentaux des essais Arcan modifié (trait-plein) et du modèle identifié (pointillés) : (a) Traction (0°), traction-cisaillement partie normale (45°), compression-cisaillement partie normale (135°) et (b) Cisaillement (90°), traction-cisaillement partie tangentielle (45°), compression-cisaillement partie tangentielle (135°).

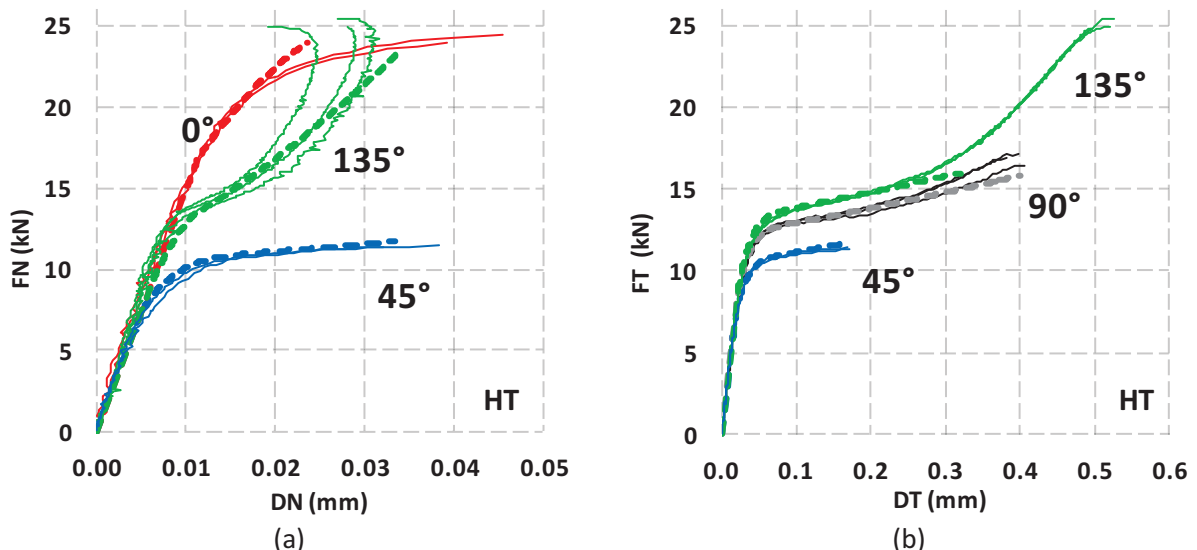


Fig. II.22. Comparaison pour le cycle Haute Température des résultats expérimentaux des essais Arcan modifié (trait-plein) et du modèle identifié (pointillés) : (a) Traction (0°), traction-cisaillement partie normale (45°), compression-cisaillement partie normale (135°) et (b) Cisaillement (90°), traction-cisaillement partie tangentielle (45°), compression-cisaillement partie tangentielle (135°).

Pour les deux cycles, la description des sollicitations de cisaillement (90°) et traction-cisaillement (45°) est excellente. Les sollicitations de compression-cisaillement (135°) sont plus difficiles à décrire, mais la partie plastique et le début de la partie plastique sont bien décrits, même parfaitement pour le cycle Haute Température. La fin de la partie plastique est plus difficile à modéliser. En effet, cela peut provenir d'une limite du modèle et/ou de phénomènes complexes survenant durant l'essai. Ce point sera détaillé plus amplement dans le chapitre IV à propos de l'essai de traction/compression-torsion. Reste les cas de traction, où la partie élastique est correctement simulée, mais l'écoulement plastique est plus compliqué à retranscrire. Cette difficulté provient en partie de l'essai lui-même qui peut être perturbé et ne plus être exactement un essai de traction (du fait de l'apparition de clivage énoncée plus tôt). Le modèle présente aussi certainement quelques limites, par exemple le fait de ne pas considérer la viscosité du matériau.

Malgré ces différentes observations, le modèle reste très performant pour décrire le comportement des deux matériaux étudiés (substrats aluminium anodisés et colle EA9309.3NA pour deux cycles de cuisson) et sera utilisé par la suite. L'étape supplémentaire est d'intégrer l'effet du vieillissement en milieu marin dans le modèle, c'est-à-dire faire dépendre les paramètres identifiés de la concentration en eau.

## **II.5. Conclusion sur la caractérisation mécanique de l'état non vieilli**

Dans ce chapitre, l'identification de l'état non vieilli a été réalisée. Pour cela, la première étape a été de sélectionner une référence substrats - adhésif - traitement de surface, utilisée dans toute l'identification. Par la suite, elle pourra être employée pour déterminer les performances d'autres traitements de surface en vieillissement. Avec la référence, un protocole expérimental a été défini, comportant deux étapes. Premièrement, des essais de traction sur éprouvettes massiques, surtout utiles par la suite pour l'étude du vieillissement, ont été mis en œuvre. Deuxièmement, des essais Arcan modifié à l'état non vieilli ont été réalisés et constituent une base de données expérimentales adaptée à l'identification des paramètres du modèle de type Mahnken-Schlimmer retenu. Ces essais ont été mis en place pour des collages ayant subi deux cycles de cuisson différents : un cycle de cuisson Basse Température, préconisé par le fournisseur et un cycle de cuisson Haute Température, permettant une polymérisation a priori complète de l'adhésif. Le modèle de comportement de type Mahnken-Schlimmer modifié a été présenté, ainsi que la stratégie d'identification inverse séquentielle mise en place. L'identification du modèle de comportement sur les deux cycles a été effectuée et les paramètres du modèle de Mahnken-Schlimmer obtenus ont été présentés et critiqués. La description du comportement par le modèle identifié, en cisaillement et traction-cisaillement est très bonne. En compression-cisaillement, les « grandes » plasticités sont plus difficiles à décrire. Les conclusions sont similaires en traction, sachant que cette sollicitation est très sensible aux défauts.

∞

A l'issue de ce chapitre, l'état non vieilli est identifié pour les deux cycles de cuisson sur la référence établie. L'étape suivante est d'intégrer le paramètre concentration en eau au modèle pour pouvoir prendre en compte l'effet du vieillissement en milieu marin.



## Chapitre III :

# Intégration de l'effet du vieillissement en milieu humide dans le modèle de comportement identifié

### Résumé

Une démarche a été mise en place dans le chapitre précédent permettant l'identification du comportement d'un assemblage collé dans un état non vieilli. Le comportement de l'assemblage « de référence » a alors été identifié. Dans ce chapitre, l'effet du vieillissement en milieu humide a été considéré et intégré dans le modèle de comportement. Expérimentalement, les cinétiques de diffusion ont été étudiées et implémentées dans un code de calcul éléments-finis. Il a ainsi été possible de prévoir les temps caractéristiques de l'étude. Des essais de traction sur éprouvettes massives en vieillissement ont été réalisés pour illustrer et comprendre précisément les effets du vieillissement. Deux phénomènes en compétition ont été observés : une dégradation réversible de l'adhésif par l'eau et une amélioration irréversible des propriétés mécaniques au cours du temps. Le premier phénomène a été identifié comme étant une plastification de l'adhésif par l'eau et le second phénomène étant très certainement une poursuite de polymérisation. Des essais Arcan modifié ont encore une fois été effectués, à différents temps de vieillissement, pour constituer une base de données expérimentales nécessaire à l'identification de l'effet du vieillissement. Une méthode d'identification inverse globale a alors été mise en place. Elle a fait appel à des calculs éléments-finis couplant mécanique et diffusion d'eau. A l'issue de ce chapitre, le modèle de comportement identifié précédemment dépend de la concentration en eau et une méthode de caractérisation du comportement d'un assemblage collé en vieillissement humide est disponible.

## Contenu :

<b>III.1. Démarche de résolution adoptée .....</b>	<b>91</b>
<b>III.2. Identification des lois de diffusion : suivi gravimétrique .....</b>	<b>91</b>
<b>III.3. Intégration de la loi de diffusion identifiée dans un modèle numérique de diffusion .....</b>	<b>94</b>
<b>III.4. Essais de traction sur éprouvettes massives en vieillissement .....</b>	<b>96</b>
III.4.1 Première mise en évidence rapide des phénomènes .....	97
III.4.1.a Cycle de cuisson Basse Température (BT) .....	98
III.4.1.b Cycle de cuisson Haute Température (HT) .....	99
III.4.2 Etude fine des phénomènes .....	100
III.4.2.a Analyse du comportement mécanique .....	101
III.4.2.b Analyse de l'évolution de la masse.....	104
III.4.2.c Analyse DSC (Differential Scanning Calorimetry) .....	104
III.4.2.d Discussions sur l'origine du second phénomène .....	106
<b>III.5. Essais Arcan modifié en vieillissement .....</b>	<b>107</b>
III.5.1 Démarche adoptée .....	107
III.5.2 Cycle de cuisson Basse Température (BT) .....	109
III.5.3 Cycle de cuisson Haute Température (HT) .....	113
III.5.4 Adaptation des résultats expérimentaux Haute Température (HT) .....	117
III.5.4.a Démarche adoptée .....	117
III.5.4.b Résultats.....	117
<b>III.6. Stratégie d'identification inverse globale intégrant l'effet du vieillissement dans le modèle de Mahnken-Schlimmer .....</b>	<b>119</b>
III.6.1 Stratégie d'identification .....	119
III.6.1.a Processus d'identification globale sur plusieurs temps de vieillissement .....	119
III.6.1.b Identification séquentielle des paramètres .....	122
III.6.2 Adaptation par manque de données expérimentales.....	123
III.6.3 Mise en place .....	124
III.6.4 Comparaison des résultats expérimentaux et de la réponse simulée avec les paramètres identifiés .....	126
III.6.5 Discussion sur les résultats de l'identification .....	127
III.6.6 Investigation des lieux de plastification .....	128
III.6.7 Evolution de la viscosité.....	131
<b>III.7. Conclusions sur l'intégration de l'effet du vieillissement dans le modèle.....</b>	<b>132</b>

### **III.1. Démarche de résolution adoptée**

Dans le chapitre précédent, le comportement de l'adhésif en assemblage a été identifié pour l'état non vieilli. Il faut désormais intégrer l'effet du vieillissement dans ce modèle. La diffusion d'eau vient compliquer l'étude, car en plus d'une non-uniformité des contraintes dans l'adhésif, apparaît une non-uniformité de la concentration en eau, rendant toute détermination directe impossible. Une méthode d'identification inverse devra donc encore être utilisée ici.

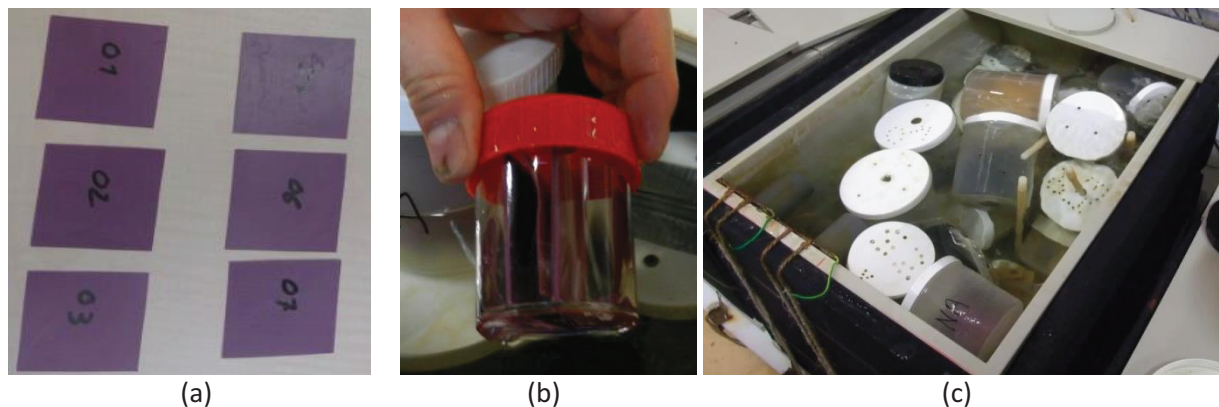
Le problème étudié est un problème couplé, où la diffusion d'eau influe sur les propriétés mécaniques et donc sur la réponse de l'assemblage. Le phénomène de diffusion implique une concentration dépendant du temps et de l'espace. En prélevant une éprouvette vieillie à un temps de vieillissement donné, le problème devient uniquement dépendant de l'espace (gradient de concentration). Si cette éprouvette est sollicitée après sa sortie de l'eau, le couplage diffusion-mécanique devient un couplage faible. Il est alors possible de simuler la réponse mécanique de l'éprouvette pour le temps de vieillissement considéré, sous deux conditions. La première est d'avoir une loi de comportement qui dépend de la concentration en eau, ce point est d'ailleurs l'objectif de ce chapitre. La deuxième est d'être en mesure de simuler le profil de concentration en eau dans la couche de colle au temps de vieillissement considéré. Ce point sera réalisé dans les deux premières parties de ce chapitre avec l'identification des lois de diffusion puis leur implémentation dans un logiciel de calcul éléments-finis. D'un point de vue expérimental, pour espérer déterminer l'effet du vieillissement, il est nécessaire de réaliser des essais à différents temps de vieillissement. Cela est effectué dans la troisième partie avec des essais de traction sur éprouvettes massiques vieilles, dans le but d'illustrer simplement et rapidement l'effet du vieillissement de manière qualitative. Ensuite, des essais Arcan modifié sont réalisés à différents temps de vieillissement, dans l'objectif de constituer une base de données expérimentales qui servira à la caractérisation de l'effet du vieillissement en milieu marin. Pour finir, une démarche d'identification est mise en place. Elle repose sur une identification inverse globale, qui a pour but d'intégrer la dépendance à la concentration en eau dans le modèle de comportement identifié dans le chapitre précédent.

### **III.2. Identification des lois de diffusion : suivi gravimétrique**

Comme évoqué dans l'étude bibliographique (section I.3.1), la détermination des lois de diffusion d'eau dans un adhésif est généralement réalisée par suivi gravimétrique. Pour cela, des échantillons sont pesés au cours du temps. Ces échantillons sont des carrés de 50\*50 mm<sup>2</sup> de deux épaisseurs, 0.4 et 1 mm (Fig. III.1(a-b)). L'objectif est de réaliser un vieillissement accéléré, donc d'utiliser une température de bain d'immersion la plus haute possible, tout en restant suffisamment loin de la Tg. En effet, cette dernière diminuant durant le vieillissement, si elle vient à passer sous la température de la cuve, le matériau pourra alors post-cuire, configuration à éviter pour ne pas ajouter un phénomène supplémentaire au vieillissement, ce qui rendrait l'étude difficilement soluble.

Les Tg respectives des matériaux ayant subi les cycles de cuisson Basse Température (BT) et Haute Température (HT) étant respectivement de l'ordre de 55°C et 69°C, la température maximale de bain de vieillissement est définie à 40°C pour rester suffisamment loin de la Tg la plus basse. Une deuxième température de bain de 25°C est également étudiée. Les cuves d'immersion à ces deux

températures se situent à l'Ifremer et sont remplies d'eau de mer en circulation où la température est contrôlée à 0.5°C près (Fig. III.1(c)). Cette eau de mer est directement pompée aux pieds de l'Ifremer et filtrée. Sa salinité est de l'ordre de 35g/L et son pH est d'environ 8.



**Fig. III.1. Carrés massiques : (a) Manufacturés, (b) Avant immersion et (c) Immergés dans le cuves de vieillissement de l'Ifremer.**

La variation de masse  $(m_t - m_0)/m_0$  est tracée en fonction de la racine carrée du temps d'immersion divisée par l'épaisseur, pour les cycles BT et HT respectivement en Fig. III.2(a) et (b),  $m_t$  étant la masse au temps considéré et  $m_0$  la masse initiale. Pour les carrés de 1 mm d'épaisseur, 3 échantillons sont disponibles, les écarts types sont donc précisés. En revanche, un seul échantillon de 0.4 mm est pesé pour chaque température d'immersion. Les courbes gravimétriques obtenues présentent une première partie linéaire puis une stabilisation de la masse jusqu'à atteindre une masse de saturation. Ce type de courbe est caractéristique d'une diffusion Fickienne (équation (1.9)). Il est également remarquable que l'absorption d'eau est relativement rapide avec cet adhésif et qu'une fois saturé, il évolue très peu dans le temps.

Pour une meilleure lisibilité, les courbes correspondant aux carrés de 1 mm d'épaisseur sont présentées en Fig. III.2(c). Par ailleurs, ces résultats sont plus représentatifs car 3 éprouvettes sont pesées pour chaque configuration. De plus, les carrés d'épaisseur 0.4 mm sont plus difficiles à manufacturer et présentent des défauts comme des bulles d'air qui peuvent influencer sur la diffusion. La conclusion de cette figure est que les lois de diffusion sont les mêmes pour les cycles de cuisson BT et HT. Cette observation simplifiera l'étude car les cinétiques de diffusion seront les mêmes dans les deux cas, et l'implémentation des modèles de diffusion sera valable pour les deux cycles de cuisson.

L'immersion à 40°C donne des courbes gravimétriques de bonne qualité, tout en restant suffisamment loin de la  $T_g$  des matériaux BT et HT. A partir d'ici, les études de vieillissement seront donc réalisées uniquement à 40°C en eau de mer, car cette température constitue le vieillissement le « plus » accéléré possible.

Le coefficient de diffusion peut être extrait des courbes Fickiennes selon la méthode exposée en section I.3.1 en utilisant la pente des courbes aux faibles temps de diffusion et la masse à saturation. Pour compléter l'étude gravimétrique et obtenir une meilleure description de la partie linéaire aux faibles temps de vieillissement, une seconde étude est réalisée en vieillissement à 40°C avec des

pesées toutes les heures puis toutes les deux heures pendant deux jours. Pour chaque configuration, 3 éprouvettes sont pesées. Les résultats sont présentés en Fig. III.2(d). De ces courbes, le coefficient de diffusion à 40°C peut être déterminé :  $D = 6.8 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ . A cette température, l'adhésif absorbe jusqu'à environ 3.5 % d'eau en masse.

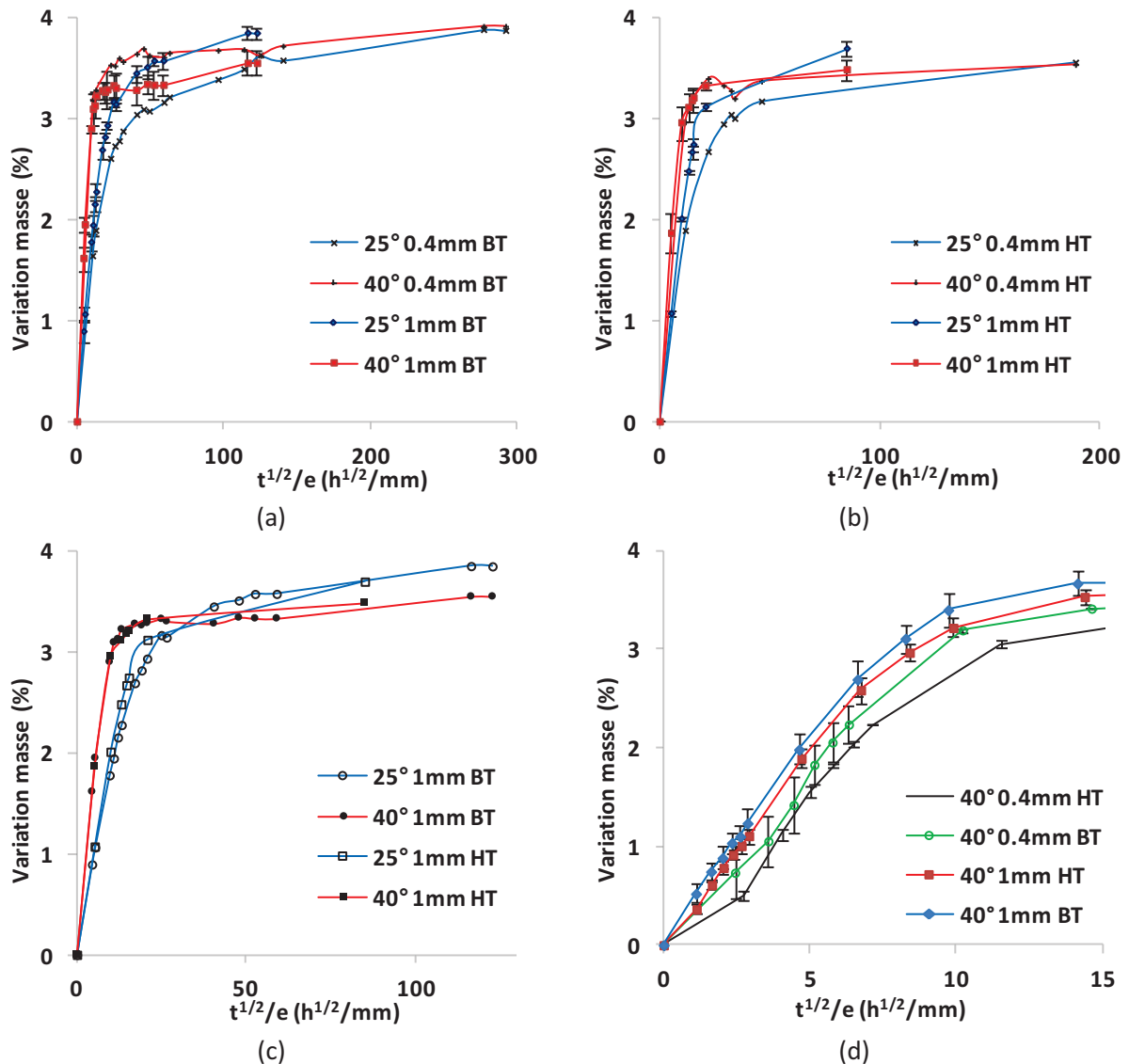


Fig. III.2. Suivi gravimétrique en eau de mer : (a) Cycle BT (25 et 40°C, 0.4 et 1 mm), (b) Cycle HT (25 et 40°C, 0.4 et 1 mm), (c) Superposition des courbes BT et HT pour les carrés de 1 mm d'épaisseur et (d) Seconde étude des temps courts à 40°C.

En profitant des pesées réalisées, il est possible d'estimer le gonflement pour déterminer son importance dans le vieillissement d'un assemblage. Pour cela, les carrés de 1 mm d'épaisseur sont pesés dans l'air et dans l'eau, avant immersion puis à saturation à 40°C. Le taux de gonflement à saturation obtenu selon l'équation (équation (1.19)) est alors de 3% en volume avec un écart type de 0.3% (moyenne sur 6 échantillons : 3 BT et 3 HT). Ce chiffre est habituel pour un adhésif époxy et est relativement faible. On considèrera donc dans cette étude que l'influence du gonflement est négligeable devant les autres phénomènes en jeu. Il est intéressant de comparer ce taux de

gonflement au gonflement théorique (équation (1.20)), ici égal à 3.8% à saturation. Cela signifie qu'arrivé à saturation, le gonflement est légèrement inférieur au gonflement théorique. L'eau remplit probablement les cavités de l'adhésif avant de le faire gonfler.

### III.3. Intégration de la loi de diffusion identifiée dans un modèle numérique de diffusion

Le logiciel Abaqus est utilisé pour simuler la diffusion d'eau dans une éprouvette Arcan modifiée. Pour cela, l'équivalence concentration-température est employée. En effet, loi de Fick et loi de Fourier ayant la même forme, un modèle de type Heat Transfert peut être utilisé en imposant une température aux bords libres de l'adhésif. Pour réaliser cette analogie, il faut respecter le rapport :

$$D = \frac{\lambda}{\rho \cdot c} \quad (3.1)$$

Avec  $D$  : Coefficient de diffusion (Loi de Fick)  
 $\lambda$  : Conductivité thermique (Loi de Fourier)  
 $\rho$  : Masse volumique (Loi de Fourier)  
 $c$  : Chaleur spécifique (Loi de Fourier)

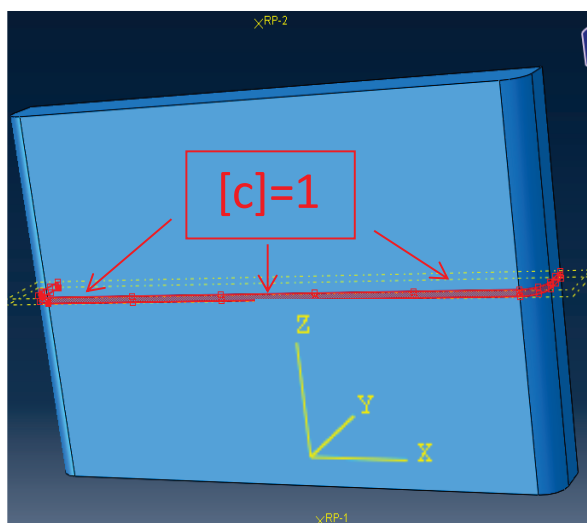
$\rho$  a pu être évalué à 1075 g/l lors du suivi gravimétrique, et  $c$ , égal à 1.8 J/g/K, est une valeur classique pour les adhésifs dans la littérature. Pour obtenir le coefficient de diffusion de  $D = 6.8 \cdot 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s, identifié précédemment,  $\lambda$  est fixé à  $1.31 \cdot 10^{-6}$  J/m/K.

La diffusion peut donc être modélisée dans une éprouvette Arcan. Pour cela une concentration (température) unitaire est imposée sur les bords libres de l'adhésif d'une demi-éprouvette Arcan (Fig. III.3(a)). Il est alors possible d'obtenir les profils de concentration dans la colle quel que soit le temps de vieillissement considéré. Les objectifs sont doubles : premièrement, des essais Arcan sont réalisés dans la suite de l'étude à différents temps de vieillissement. D'un point de vue numérique, l'objectif est de connaître les profils de concentration dans la colle aux temps considérés pour pouvoir réaliser un calcul couplant mécanique et diffusion et ainsi simuler l'essai.

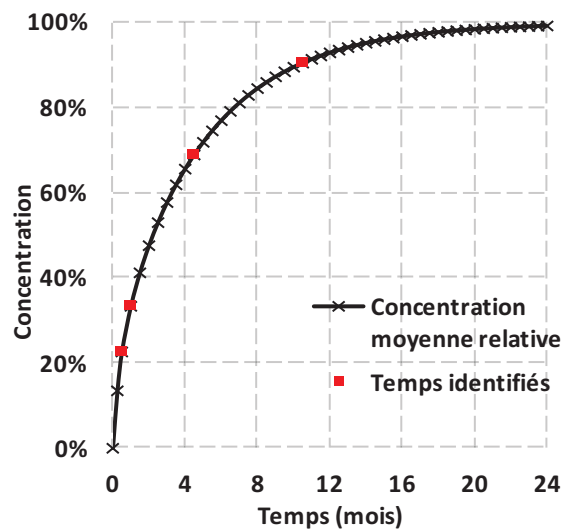
Le deuxième objectif est d'ordre logistique. L'identification du vieillissement passe par une comparaison expérimental-numérique avec une identification inverse, sur plusieurs temps de vieillissement. Une identification précise nécessite l'étude d'un nombre de temps de vieillissement suffisant. Cependant, un grand nombre de temps de vieillissement pose des problèmes logistiques : grand nombre de substrats nécessaires, grand nombre d'anodisations, collages et cuissons à réaliser, grand volume de stockage nécessaire dans les cuves de vieillissement de l'Ifremer et grand nombre d'essais Arcan à réaliser. Un compromis est donc à trouver entre précision de l'identification et capacités matérielles. Le choix s'est porté sur 4 temps de vieillissement, auxquels il faut ajouter l'état non vieilli présenté dans le chapitre II. Cela représente donc 60 éprouvettes à réaliser (5 temps étudiés \* 4 directions de chargement \* 3 éprouvettes par direction), pour chaque cycle de cuisson, soit 120 éprouvettes en tout et donc 240 substrats nécessaires. Les 4 temps de vieillissement retenus

doivent être pertinents. Pour cela, l'étude de l'évolution de la concentration moyenne relative dans une éprouvette est nécessaire. Elle est obtenue en intégrant la concentration sur le volume de la couche de colle, et est donnée en Fig. III.3(b). Cette opération est réalisée à l'aide d'une UVARM, une subroutine de calcul Abaqus, qui réalise la somme sur chaque élément de la concentration  $c_i$  multipliée par le volume de l'élément  $V_i$ , le tout divisé par le volume de la couche de colle, selon l'équation :

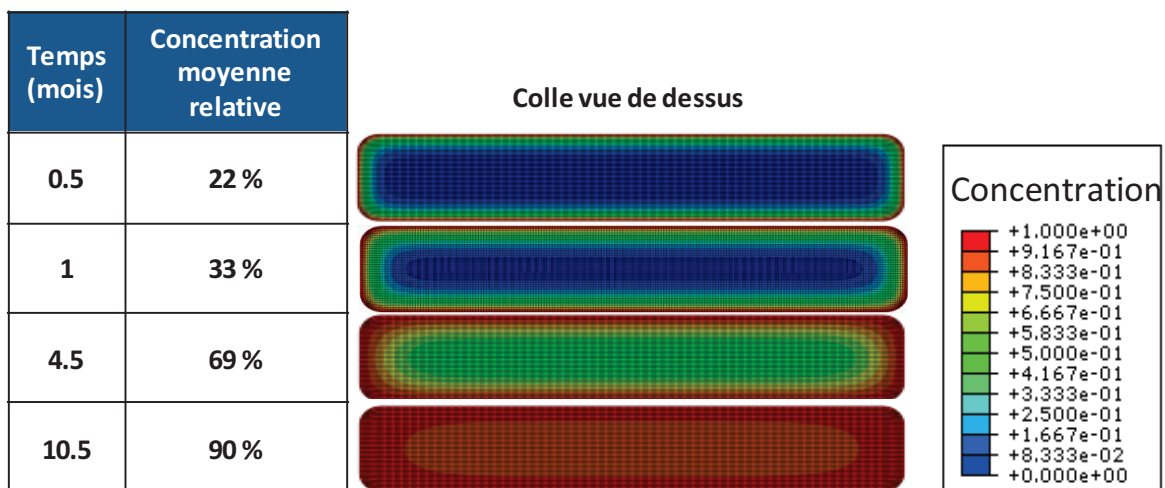
$$C = \frac{\sum_{\text{éléments}} c_i \cdot V_i}{\sum_{\text{éléments}} V_i} \quad (3.2)$$



(a)



(b)



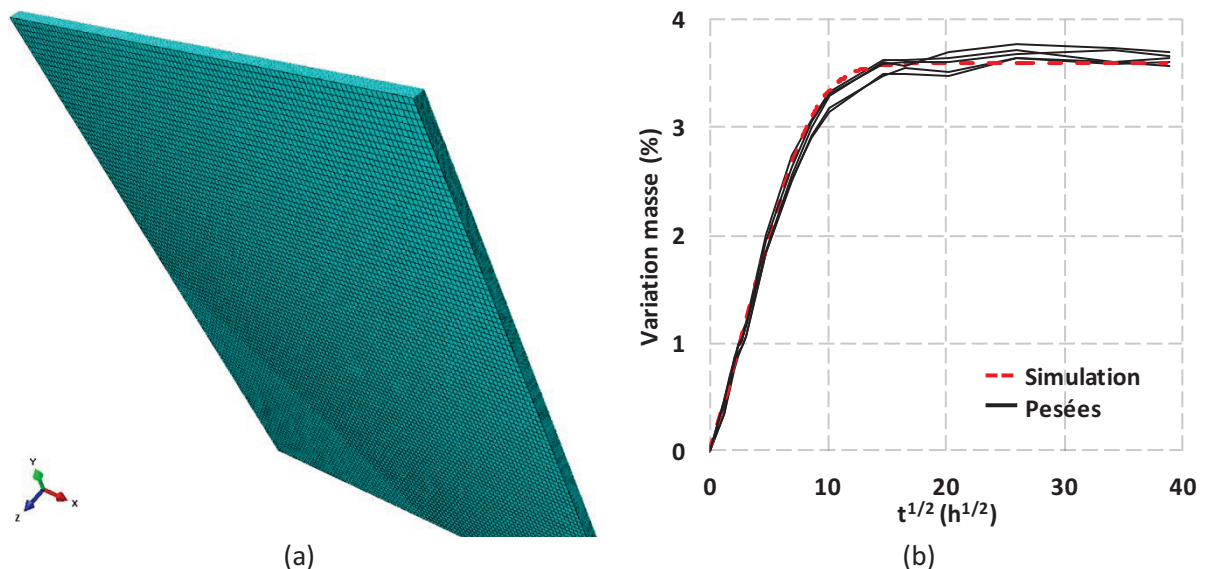
(c)

Fig. III.3. Simulation de la diffusion dans une éprouvette Arcan modifié : (a) Modèle éléments-finis, (b) Evolution de la concentration moyenne relative au cours du temps et (c) Temps de vieillissement identifiés accompagnés des profils de concentration dans la couche de colle vue de dessus.



Grâce à la Fig. III.3(b), 4 concentrations moyennes relatives jugées pertinentes sont identifiées, permettant de définir les 4 temps de vieillissement. Ils sont récapitulés en Fig. III.3(c) avec les profils de concentration associés (vue de dessus de la couche de colle). La fin de diffusion est très lente, deux ans sont nécessaires pour saturer l'éprouvette à 99.9%. Néanmoins, pour rester à une échelle de temps raisonnable pour la thèse, le choix a été fait de définir le dernier temps de vieillissement pour une concentration moyenne relative de 90%. Les trois autres temps sont intermédiaires.

Un calcul similaire permet de vérifier que la loi de diffusion identifiée est correcte. Un carré massique de  $1*50*50 \text{ mm}^3$  est modélisé, avec 50 éléments dans l'épaisseur (Fig. III.4(a)). La diffusion intervient dans toutes les directions. La variation de masse en Fig. III.4(b) est obtenue en calculant la concentration moyenne relative, multipliée par la variation de masse à saturation identifiée plus tôt, égale à 3,55%. Les résultats du modèle sont comparés aux résultats expérimentaux obtenus lors du suivi gravimétrique à 40°C pour les cycles BT et HT. Le modèle décrit correctement les courbes expérimentales, ce qui valide la loi de diffusion et son implémentation.



**Fig. III.4. Validation de l'identification des lois de diffusion : (a) Modèle éléments-finis d'un carré massique et (b) Comparaison avec les résultats du suivi gravimétrique pour le cycle BT et HT à 40°C.**

### III.4. Essais de traction sur éprouvettes massiques en vieillissement

Les essais de traction sur éprouvettes massiques prennent dans ce chapitre une grande importance pour déterminer simplement, rapidement et qualitativement les effets du vieillissement en milieu marin. En effet, les épaisseurs faibles (1 mm) permettent d'arriver très rapidement à saturation. 120 éprouvettes H2 sont manufacturées (Fig. III.5(a)) selon la méthode détaillée au chapitre II. Les éprouvettes sont vieilles à 25 et 40°C en eau de mer dans les cuves de vieillissement de l'Ifremer pour les cycles de cuisson BT et HT (Fig. III.5(b)). Leur répartition est récapitulée dans Tab. III.1. Elles sont prélevées après un temps de vieillissement désiré et testées dans la journée qui suit. Pour cela, elles sont transportées jusqu'à l'ENSTA Bretagne dans des sacs plastiques scellés avec de l'eau de vieillissement à l'intérieur, comme illustré en Fig. III.5(c).

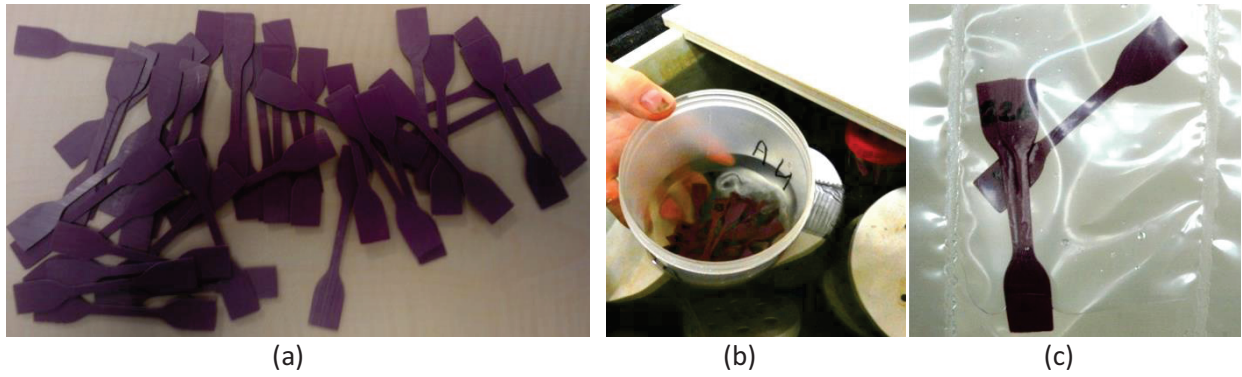


Fig. III.5. Eprouvettes H2 : (a) Quelques éprouvettes manufacturées, (b) Dans un bac de vieillissement à l'Ifremer et (c) Transportées dans un sac scellé.

	25°C	40°C
Cycle BT	25	35
Cycle HT	25	25

Tab. III.1. Récapitulatif du nombre d'éprouvettes vieilles par configuration.

### III.4.1 Première mise en évidence rapide des phénomènes

Les essais de traction sur éprouvettes massiques sont réalisés selon le même protocole qu'au chapitre II. Les résultats obtenus pour les états non vieillis BT et HT sont réutilisés. Des éprouvettes sont testées à différents temps de vieillissement. Pour chaque temps considéré, 3 éprouvettes sont prélevées des cuves de vieillissement et sollicitées. Cependant, pour des questions de lisibilité, seule une courbe, jugée la plus représentative parmi les 3, est représentée. Ceci se justifie par la faible dispersion entre les trois essais par temps de vieillissement, dont un exemple est donné en Fig. III.6. Les contraintes à rupture ne seront pas considérées comme un paramètre pertinent car elles sont extrêmement sensibles au procédé d'obtention des éprouvettes (rupture au niveau des bulles d'air, Fig. II.6) et leur évolution durant le vieillissement ne sera pas considérée.

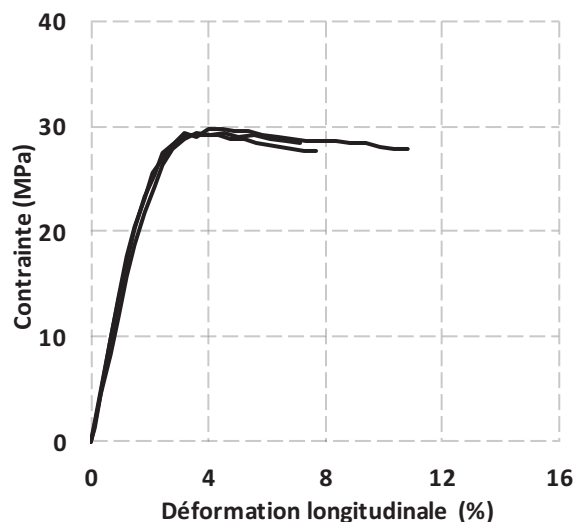
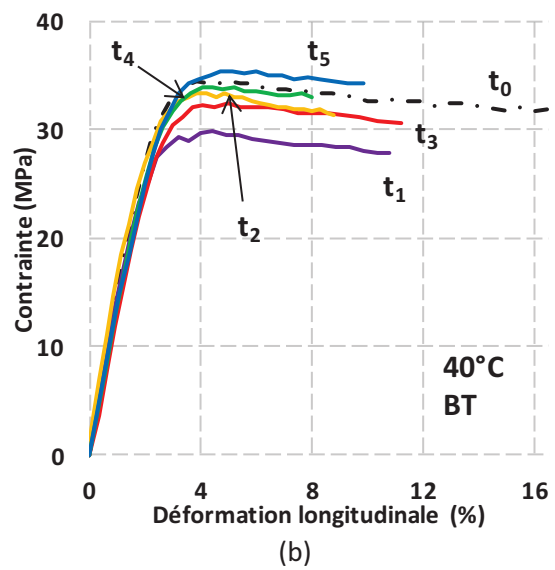
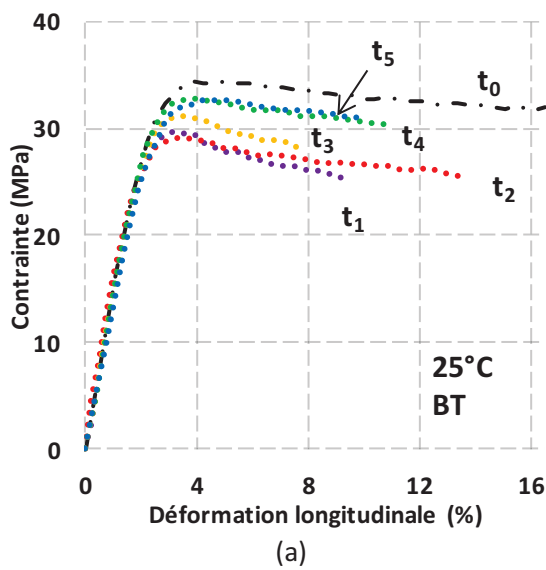


Fig. III.6. Exemple de dispersions à l'issue de trois essais de traction.

### III.4.1.a) Cycle de cuisson Basse Température (BT)

Les résultats pour les différents temps de vieillissement à 25°C et 40°C sont respectivement donnés en Fig. III.7(a) et (b). Ces durées d'immersion sont précisées en Fig. III.7(c). Il est alors observable qu'après une chute de propriétés mécaniques initiale pouvant s'apparenter à la dégradation du matériau par l'eau, les propriétés mécaniques réaugmentent. Cela laisse présager la compétition entre deux phénomènes, une dégradation attendue due à l'effet de l'eau et un second phénomène à définir, améliorant les propriétés mécaniques. Une comparaison des deux températures de vieillissement est donnée en Fig. III.7(d) pour le premier temps et le dernier temps. L'augmentation des propriétés est telle qu'après presque un an de vieillissement à 40°C, les propriétés mécaniques sont plus élevées que les propriétés initiales, notamment la contrainte à plastification.



Temps de vieillissement (BT)	
t <sub>1</sub>	5 jours
t <sub>2</sub>	12 jours
t <sub>3</sub>	18 jours
t <sub>4</sub>	68 jours
t <sub>5</sub>	312 jours

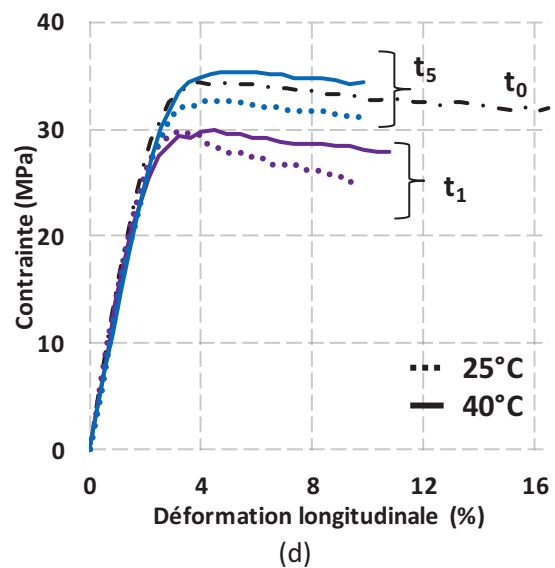
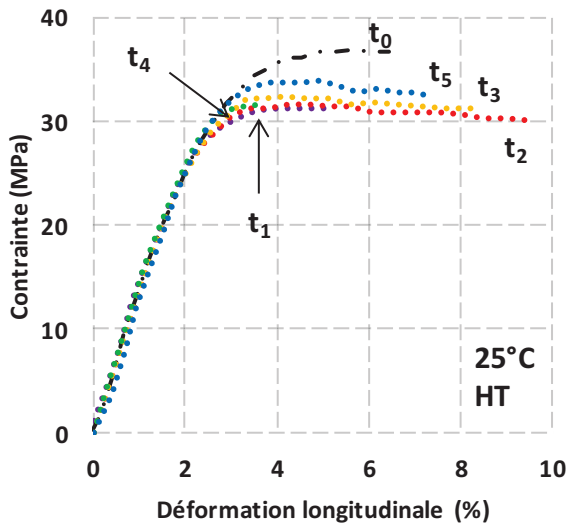


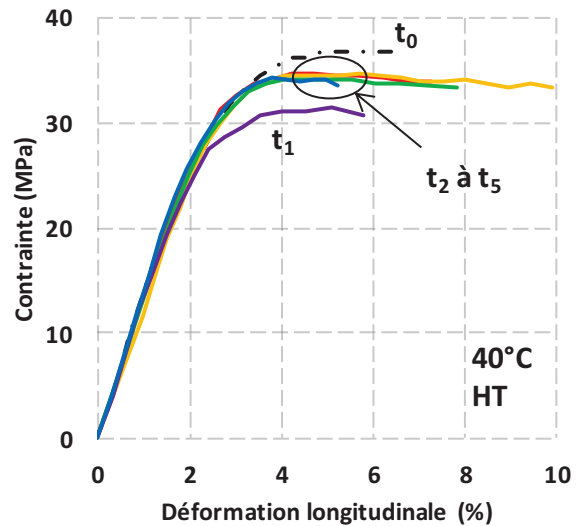
Fig. III.7. Cycle de cuisson BT : (a) Résultats du vieillissement à 25°C, (b) Résultats du vieillissement à 40°C, (c) Récapitulatif des différents temps de vieillissement et (d) Superposition de quelques courbes à 25 et 40°C.

III.4.1.b) Cycle de cuisson Haute Température (HT)

L'évolution des courbes à 25°C (Fig. III.8(a)) laisse également présager l'influence de deux phénomènes : une dégradation des propriétés mécaniques suivie d'une ré-augmentation de ces propriétés. A 40°C (Fig. III.8(b)), les conclusions sont identiques avec en plus, une saturation des phénomènes révélée par la stagnation des propriétés entre  $t_2$  et  $t_5$ . Les différents temps de vieillissements utilisés sont récapitulés en Fig. III.8(c).



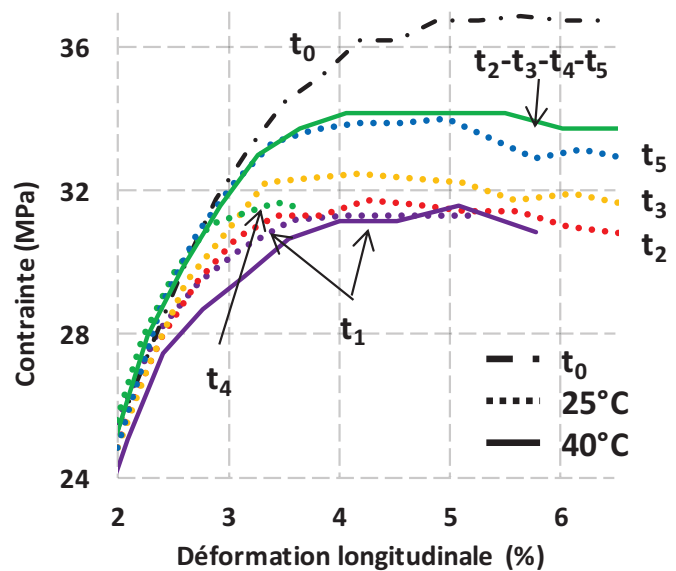
(a)



(b)

Temps de vieillissement (HT)	
$t_1$	8 jours
$t_2$	26 jours
$t_3$	49 jours
$t_4$	86 jours
$t_5$	427 jours

(c)



(d)

Fig. III.8. Cycle de cuisson HT : (a) Résultats du vieillissement à 25°C, (b) Résultats du vieillissement à 40°C, (c) Récapitulatif des différents temps de vieillissement et (d) Superposition des courbes à 25 et 40°C et zoom sur le coude plastique.

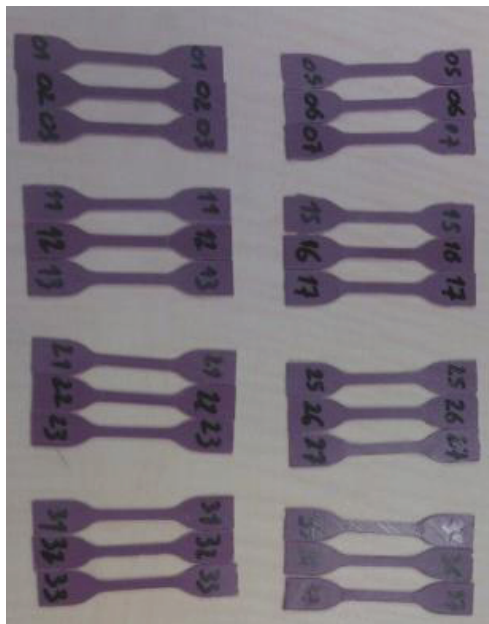
En Fig. III.8(d), les résultats à 25 et 40°C sont superposés pour analyser les phénomènes et un zoom est effectué dans le coude plastique. Etant donné que les courbes sont identiques de  $t_2$  à  $t_5$  pour 40°C, uniquement  $t_1$  et  $t_4$  à 40°C sont reportés sur le zoom. Pour les vieillissements à 25 et 40°C, les courbes du premier temps de vieillissement sont très proches et la chute des propriétés mécaniques est de plus de 10%. L'effet de la dégradation due au vieillissement semble ici être prépondérant. La zone utile des éprouvettes étant quasi-saturée, la saturation sera forcément atteinte pour les temps de vieillissement suivants. A 25°C, les propriétés mécaniques réaugmentent lentement, alors qu'à 40°C, cette augmentation est beaucoup plus rapide et un seuil est directement atteint. Au final, après des temps de vieillissement très longs, supérieurs à un an, les caractéristiques mécaniques des éprouvettes vieilles à 25°C et 40°C sont identiques. L'adhésif est donc très stable dans le temps.

Pour conclure sur les phénomènes intervenant avec le cycle de cuisson Haute Température, deux phénomènes (au moins) sont observables. Le premier, très rapide, est une dégradation des propriétés mécaniques due à la pénétration de l'eau. Il est à priori dirigé par les cinétiques de diffusion d'eau dans l'adhésif. Le deuxième, à priori thermo-activé, tend à faire augmenter les propriétés mécaniques de l'adhésif. Le premier, très certainement une dégradation de l'adhésif par l'eau, est beaucoup plus rapide que le deuxième.

#### III.4.2 Etude fine des phénomènes

Les différents phénomènes pouvant intervenir ont été mis en évidence : d'un côté une dégradation de l'adhésif par l'eau, à séparer en une partie réversible et une partie irréversible et de l'autre côté un deuxième phénomène à définir. Il peut potentiellement s'agir d'une poursuite de polymérisation de l'adhésif ou d'un vieillissement physique et/ou chimique. Manifestement, ces phénomènes ont une grande influence sur les propriétés d'un assemblage et sont en compétition. Une étude fine est donc nécessaire pour quantifier leur influence. Elle est désormais possible car les différentes cinétiques ont été identifiées : temps de saturation d'une éprouvette, durée pour obtenir un comportement stable, etc. Une nouvelle campagne d'étude du vieillissement est donc réalisée sur éprouvettes massiques pour les cycles de cuisson BT et HT (Fig. III.9(a)), uniquement dans le cas d'un vieillissement à 40°C pour simplifier le problème.

Une nouvelle référence est établie au temps  $t_0$ . Au même temps, un lot d'éprouvettes est placé au four à 40°C. Au vu des précédents essais massiques, au bout d'un mois, le comportement des éprouvettes semble être stabilisé pour le cycle HT (Fig. III.8(b)) et quasiment pour le cycle BT (Fig. III.7(b)). Les éprouvettes sont donc laissées un mois au four. L'état qu'elles atteignent est alors considéré comme stable. Toujours au temps  $t_0$ , deux autres lots partent en vieillissement en eau de mer à 40°C. Ces deux lots sont prélevés au bout d'un mois, la saturation de l'adhésif est alors largement atteinte. Un de ces lots vieillis est testé, l'autre part au séchage dans un four à 40°C, où il séjourne un mois. Des pesées régulières assurent que la masse est stabilisée au bout d'un mois et donc que l'adhésif est totalement sec. Il est à noter que toutes les manipulations faisant intervenir de la température (four et immersion) sont réalisées à la même température de 40°C, et ce pour éviter tout effet extérieur. Pour chaque essai, le lot considéré est constitué des 3 éprouvettes. Les différents lots sont récapitulés dans Fig. III.9(b).



(a)

	Nombre d'éprouvettes	
	Cycle BT	Cycle HT
Référence, $t_0$	3	3
Four, 1 mois	3	3
Eau de mer, 1 mois	3	3
Eau de mer, 1 mois + Séchage, 1 mois	3	3

(b)

**Fig. III.9. Nouvelles éprouvettes de traction massiques : (a) Manufacturées et (b) Récapitulatif des configurations considérées dans l'étude fine des phénomènes.**

#### III.4.2.a) Analyse du comportement mécanique

La comparaison entre les éprouvettes de référence et celles mises au four permet d'illustrer l'effet du second phénomène. Entre les éprouvettes post-cuites un mois au four et les éprouvettes vieilles-séchées, les effets irréversibles de la dégradation par l'eau sont mis en évidence. Restent les phénomènes réversibles dus à la dégradation par l'eau à identifier. La comparaison entre les éprouvettes post-cuites et les éprouvettes vieilles donne la part due à la dégradation par l'eau, à laquelle il faut simplement retrancher la part due aux effets irréversibles identifiée précédemment.

La Fig. III.10(a) présente les essais de référence pour les deux cycles de cuisson. Les observations faites précédemment se retrouvent, à savoir les propriétés mécaniques plus élevées avec le cycle HT (contrainte à plastification en traction).

Après 1 mois au four (Fig. III.10(b)), les deux matériaux (cycle BT et HT) semblent avoir atteint le même état d'équilibre : les courbes sont superposées. Ce chauffage permet donc d'accéder à un nouveau matériau, identique quelle que soit la cuisson considérée au départ. Ce matériau présente une contrainte maximale plus élevée que celle des deux matériaux initiaux. Ce comportement laisse donc plutôt penser à une poursuite de polymérisation plutôt qu'à un vieillissement physique et/ou chimique, car le phénomène est relativement rapide et ne s'accompagne pas d'une variation de module d'Young (ou très faible). Il est alors intéressant de noter que, même le recours à un cycle de cuisson HT garantissant normalement une polymérisation totale n'assure pas la stabilité attendue lors d'un chauffage long, même bien en dessous de la  $T_g$ .

Après vieillissement en eau de mer (EdM) jusqu'à saturation des éprouvettes (Fig. III.10(c)), les échantillons provenant des deux cycles de cuisson présentent un comportement identique. Cela rejoint bien les observations précédentes : deux matériaux différents à la base mais ayant les mêmes

cinétiques d'absorption d'eau sont exposés à un milieu humide à 40°C. Simultanément ils poursuivent leur polymérisation (à priori) pour évoluer vers un même matériau, tout en se dégradant à une vitesse identique (cinétiques d'absorption d'eau identiques pour les deux matériaux). A saturation et poursuite de polymérisation terminée, l'état atteint est donc bien identique pour les deux matériaux BT et HT.

De même, après séchage de ce nouveau matériau (Fig. III.10(d)), les courbes sont logiquement toujours superposées pour les deux cycles de cuisson.

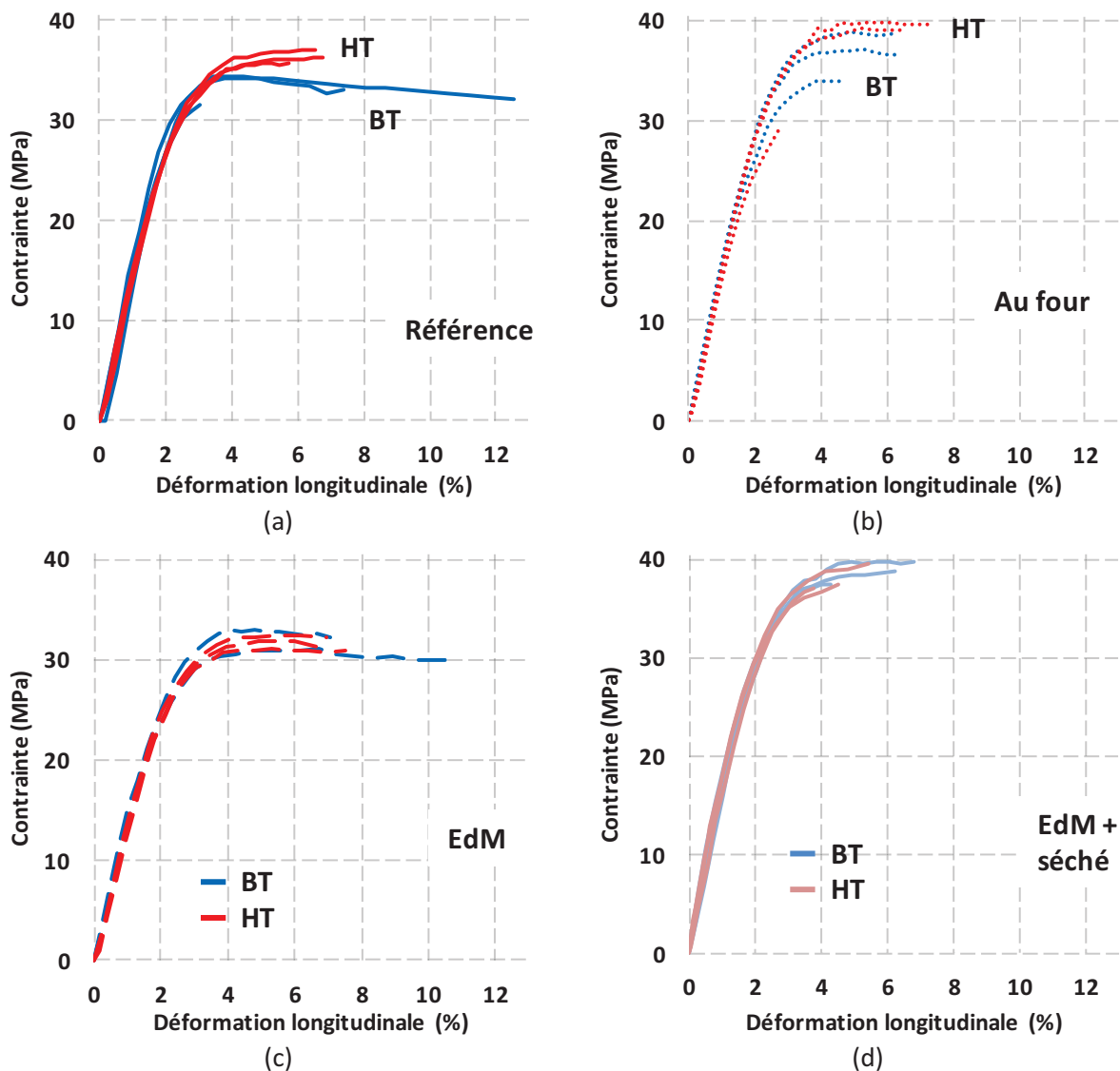


Fig. III.10. Essais de traction sur éprouvettes massives pour les cycles BT et HT : (a) Eprouvettes de référence, (b) Eprouvettes de références recuites 1 mois au four à 40°C, (c) Eprouvettes de référence vieilles en eau de mer 1 mois à 40°C et (d) Eprouvettes de référence vieilles en eau de mer 1 mois à 40°C puis séchées un mois à 40°C.



En Fig. III.11(a-b), les résultats obtenus sont séparés en fonction du matériau initial, respectivement cuit selon le cycle BT et HT. Ainsi, les différents phénomènes intervenant durant le vieillissement peuvent être simplement observés. La principale conclusion est que les phénomènes de dégradation par l'eau intervenant durant le vieillissement sont uniquement des phénomènes réversibles : après séchage des éprouvettes immergées, le matériau retrouve les mêmes caractéristiques que des éprouvettes ayant séjourné au four à 40°C.

D'autre part, la supposée poursuite de polymérisation augmente la contrainte à plastification d'environ 6 MPa pour le cycle BT et 4 MPa pour le cycle HT. La dégradation (réversible) par l'eau, quant-à elle, fait chuter ces propriétés d'environ 8 MPa par rapport à l'état totalement polymérisé. La poursuite de polymérisation augmente donc les propriétés de manière non négligeable. La dégradation par l'eau de cet adhésif est loin d'être dramatique. Même si les propriétés mécaniques chutent jusqu'à saturation de la colle, le matériau reste ensuite stable dans le temps et conserve de bonnes propriétés. De plus, cette chute de propriétés est en grande partie compensée par la poursuite de polymérisation de l'adhésif induite par la température de vieillissement. Par rapport au matériau initial, les propriétés chutent uniquement de quelques MPa.

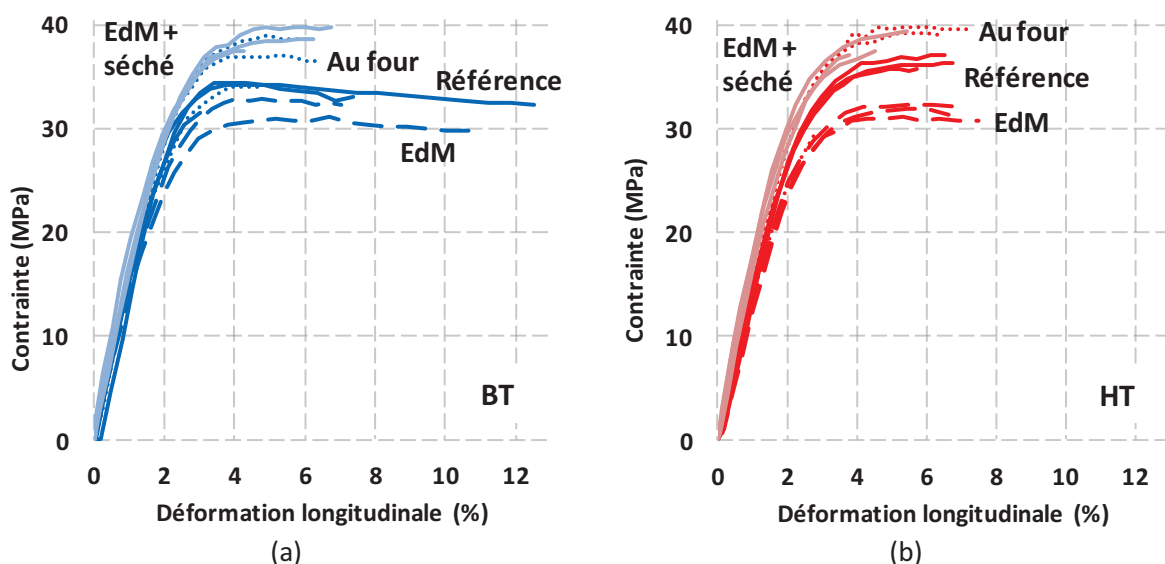


Fig. III.11. Pour chaque configuration résumée dans Tab. III.1, essais de traction sur les cycles : (a) BT et (b) HT.

Pour en revenir au besoin industriel initial, la poursuite de polymérisation est un effet « indésirable » du vieillissement accéléré, dans le sens où le phénomène entre en compétition avec la dégradation par l'eau et complique l'étude. Le vieillissement en conditions réelles se fait à des températures plus basses. Faute de temps, le vieillissement à 25°C a été moins étudié, notamment le phénomène de poursuite de polymérisation. Cependant, il semble ressortir des études à 25°C (Fig. III.8) que la poursuite de polymérisation finit par atteindre des niveaux aussi élevés qu'à 40°C, mais avec des cinétiques beaucoup plus lentes. Le facteur température devrait donc également être considéré dans l'identification des modèles de comportement, en plus du facteur concentration en eau car il influe sur les cinétiques de poursuite de polymérisation.

### III.4.2.b) Analyse de l'évolution de la masse

La masse des éprouvettes à la fin de chacune des opérations précédentes est mesurée et différentes variations de masse par rapport à l'état non vieilli sont calculées :

- ❖ 0% de variation après un mois au four, ce qui tend à confirmer l'hypothèse de poursuite de polymérisation plutôt que de vieillissement physique et/ou chimique.
- ❖ 3.7% de variation après un mois en eau, valeur proche de la masse à saturation déterminée avec le suivi gravimétrique.
- ❖ 0.2% de variation après séchage, ce qui tend à confirmer la réversibilité des phénomènes dus à la dégradation par l'eau.

Les essais de traction ont permis d'identifier le premier phénomène intervenant dans le vieillissement en milieu marin. Il s'agit logiquement d'une dégradation de l'adhésif par l'eau lors de l'absorption. Plus précisément, cette dégradation est totalement réversible : après séchage le comportement est identique à celui d'un adhésif post-cuit et sa masse est identique. Etant donné que le gonflement est négligeable devant aux autres phénomènes en jeu, ce phénomène est donc quasiment une simple plastification de l'adhésif. Le deuxième phénomène entrant en jeu semble être une post-cuisson de l'adhésif, que confirmeraient les pesées. Une étude DSC va permettre d'investiguer cette observation.

### III.4.2.c) Analyse DSC (Differential Scanning Calorimetry)



(a)

	Tg (°C)	
	Cycle BT	Cycle HT
Référence, $t_0$	55	69
Four, 1 mois	70	72
EdM, 1 mois	63	63
EdM, 1 mois + Séchage, 1 mois	69	70

(b)

Fig. III.12. Analyses DSC : (a) TA Instruments\ Q200™ [TAI] et (b) Tg déterminées graphiquement.

Cette étude est réalisée sur des morceaux provenant des différents lots d'éprouvettes de traction testées, pour obtenir la Tg des matériaux en fonction des différentes conditions qui leur sont appliquées. L'appareil utilisé est une machine TA Instruments\ Q200™ [TAI] de l'Ifrermer (Fig. III.12(a)). Les résultats sont résumés en Fig. III.13. Le flux de chaleur est tracé en fonction de la température. Etant donné que l'objectif est d'obtenir uniquement les évolutions de Tg, les échantillons ne sont pas pesés. Les flux de chaleur obtenus ne tiennent donc pas compte de la masse des échantillons et leur comparaison n'a donc pas de sens physique. Ainsi les courbes sont superposées et les échelles ont été supprimées. Pour chaque étude DSC, un balayage à 10°C/min de -50 à 100°C est réalisé. Les Tg obtenues sont résumées en Fig. III.12 Fig. III.12(b).

L'objectif était ici de dégager une tendance dans l'évolution de la Tg, un seul échantillon par configuration a donc été testé. Pour une plus grande précision, il serait nécessaire de tester au moins trois échantillons par configuration.

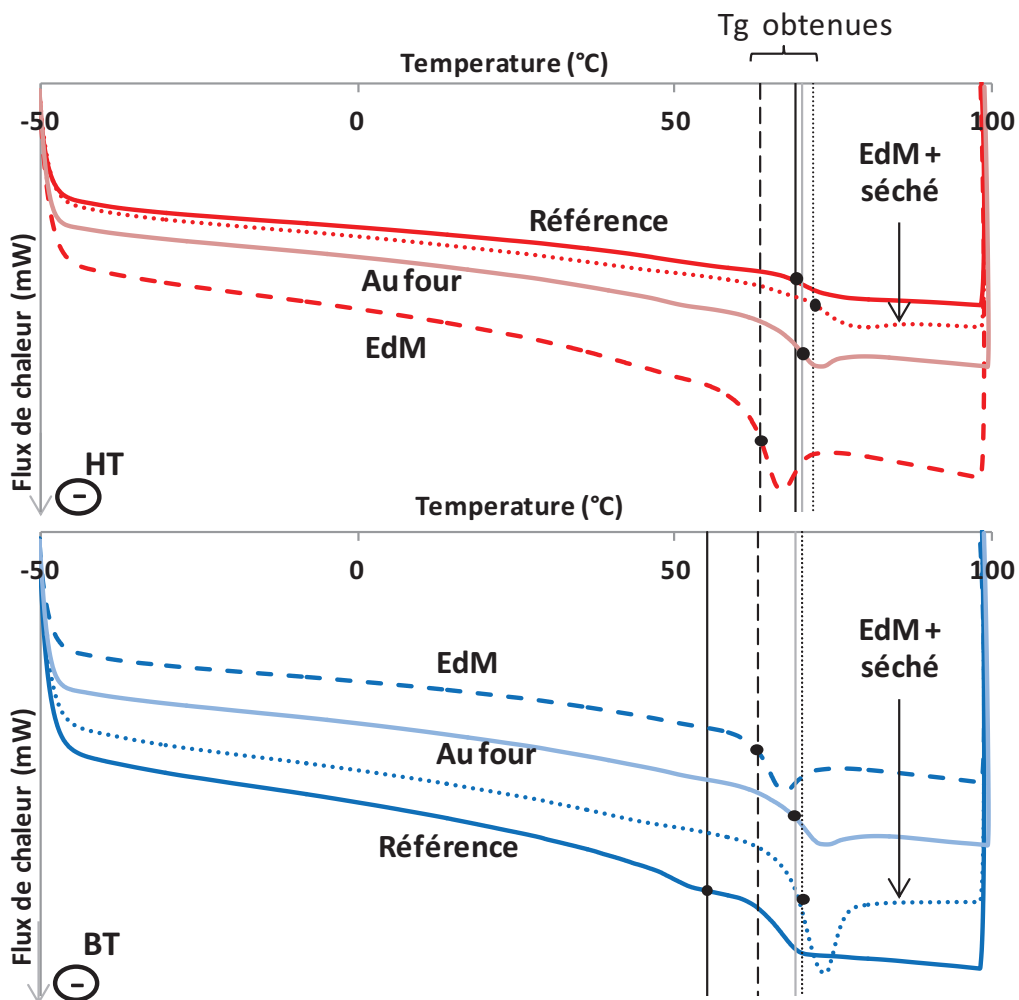


Fig. III.13. Résultats des analyses DSC pour les deux cycles de cuisson pour chaque configuration résumée dans Tab. III.1.

Les conclusions de l'étude des Tg (Fig. III.12(b)) rejoignent les observations précédentes. Au bout d'un mois au four à 40°C, la polymérisation est quasi-complète pour les éprouvettes du cycle BT et complète pour les éprouvettes du cycle HT. Leur Tg est de l'ordre de 71°C. Concernant les éprouvettes de référence, pour le cycle BT, la Tg est de l'ordre de 55°C, loin de la Tg maximale. Pour le cycle HT, la polymérisation était donc bien quasi-totale, avec une Tg d'environ 69°C. Pour les deux matériaux, l'augmentation de Tg laisse à penser à une poursuite de polymérisation. Elle est faible pour le cycle HT, mais entraîne néanmoins des modifications des propriétés mécaniques.

Pour les éprouvettes BT et HT ayant vieilli en eau de mer à 40°C, la Tg obtenue est identique, égale à 63°C. Ainsi, au bout d'un mois, deux matériaux polymérisés à deux niveaux très différents ont atteint le même état stable. Cela tend à confirmer qu'une poursuite de polymérisation à 40°C pendant un mois intervient. Elle permet d'atteindre une polymérisation totale. De même, les éprouvettes vieilles un mois en eau de mer à 40°C et séchées pendant un mois à 40°C atteignent un état stable et une Tg identique de l'ordre de 70°C. Elle est similaire à celle obtenue pour les éprouvettes de référence recuites un mois au four à 40°C. Cela tend à confirmer la réversibilité des phénomènes intervenant durant le vieillissement en eau de mer.

#### III.4.2.d) Discussions sur l'origine du second phénomène

Vraisemblablement, le second phénomène qui intervient durant le vieillissement est une poursuite de polymérisation. Pour prolonger l'étude, il serait nécessaire de s'assurer de cette hypothèse. Pour cela, certaines études complémentaires pourraient être menées. Le phénomène n'est pas d'origine mécanique puisque les échantillons sont non-sollicités. Il n'est pas non plus lié au milieu marin puisqu'il apparaît également à l'air. Il peut donc s'agir d'une poursuite de polymérisation, ou d'un vieillissement, qui peut être physique et/ou chimique. Les principaux acteurs du vieillissement sont résumés dans le tableau Tab. III.2 et détaillés ci-après.

Vieillissement physique [FAY 05]	Vieillissement chimique [RIC 11]
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Par absorption de solvants</li> <li>• Par migration d'adjuvants</li> <li>• Relaxations structurales</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vieillissement thermo-oxydatif</li> <li>• Hydrolyse</li> </ul>

**Tab. III.2. Principaux acteurs des vieillissements physiques et chimiques.**

Le vieillissement physique par absorption de solvants se détecte par une augmentation de la masse due à la pénétration d'un solvant. Son opposé est le vieillissement par migration d'adjuvants. Des constituants migrent du matériau vers l'environnement extérieur, ce qui entraîne une diminution de la masse de l'échantillon. Ces deux types de vieillissement n'interviennent pas dans l'étude, car la masse lors du vieillissement au four à 40°C n'évolue pas et la masse après séchage des échantillons vieillis en eau de mer est identique à la masse initiale. Les relaxations structurales peuvent être des relaxations de contraintes internes ou des modifications de réseau. Les premières sont détectables par fluage ou par méthode du trou incrémental [ASTM E837 - 13a] et les secondes peuvent être mises en évidence par DMA (Dynamic Mechanical Analysis). De tels essais pourraient être réalisés pour mettre en évidence la présence de relaxations structurales. Cependant, trois observations tendraient à écarter ce phénomène de la liste des candidats potentiels : le module d'Young est très peu affecté dans l'étude, les effets ont lieu sur des échelles de temps relativement courtes

(inférieures à un mois) et les phénomènes en présence sont identiques pour les deux cycles de cuisson, c'est-à-dire pour deux états de réseaux d'enchevêtrement vraisemblablement différents.

Concernant le vieillissement chimique, il peut être thermo-oxydatif. Une manière très simple de mettre ce dernier en évidence est de réaliser les essais de traction pour des éprouvettes vieilles dans un four à 40°C sous azote. Si le vieillissement est de type thermo-oxydatif, la suppression d'oxygène fera disparaître le phénomène et le confirmera. Le second type de vieillissement chimique est l'hydrolyse. Ce phénomène est ici écarté, car la rupture de chaînes de polymère entraînée ferait diminuer les propriétés mécaniques au lieu de les augmenter.

Les essais préconisés ci-dessus devraient être effectués pour confirmer la nature du second phénomène. Cependant, de nombreuses observations réalisées au cours de l'étude semblent confirmer que le phénomène d'augmentation de propriétés mécaniques est essentiellement dû à une poursuite de polymérisation : le phénomène intervient dans l'eau et hors de l'eau. Il est accompagné d'une hausse de Tg, d'un module d'Young quasi-constant et d'une masse constante. Il est relativement rapide, stabilisé au bout d'un mois et plus rapide à 40°C qu'à 25°C. Enfin, il est beaucoup plus présent pour le cycle BT que pour le cycle HT, c'est-à-dire que plus le taux de polymérisation est faible, plus le phénomène est important.

Il est regrettable que cette poursuite de polymérisation n'ait pas été détectée au début de la thèse lorsque le cycle de cuisson HT a été choisi. En effet, il avait été défini par DSC pour justement éviter tout effet de post-cuisson lors de l'étude. Il semble que l'état atteint à la fin du cycle HT ait été pris pour un état stable, alors qu'un mois supplémentaire au four permettait d'atteindre une polymérisation totale. Des études supplémentaires sur différentes cuissons seraient nécessaires pour en comprendre les causes.

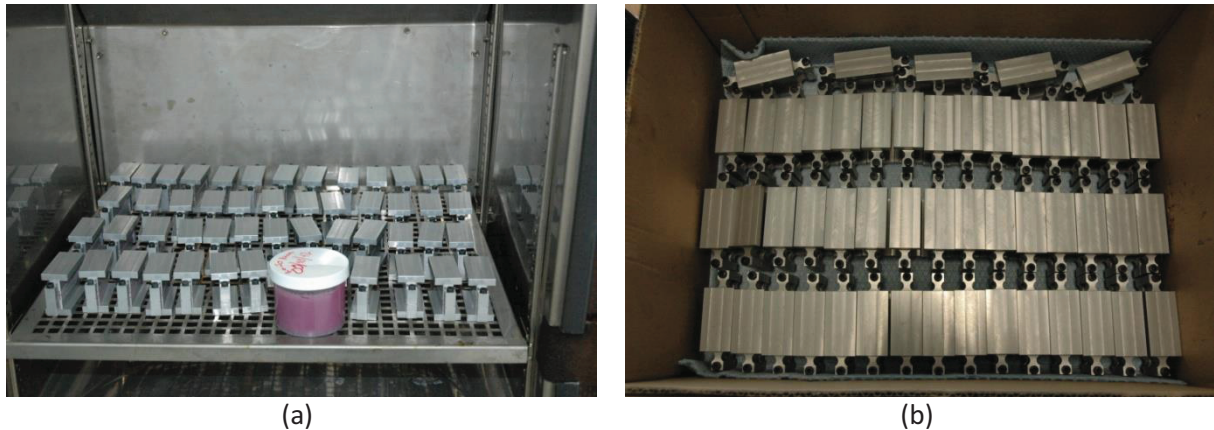
## **III.5. Essais Arcan modifié en vieillissement**

### **III.5.1 Démarche adoptée**

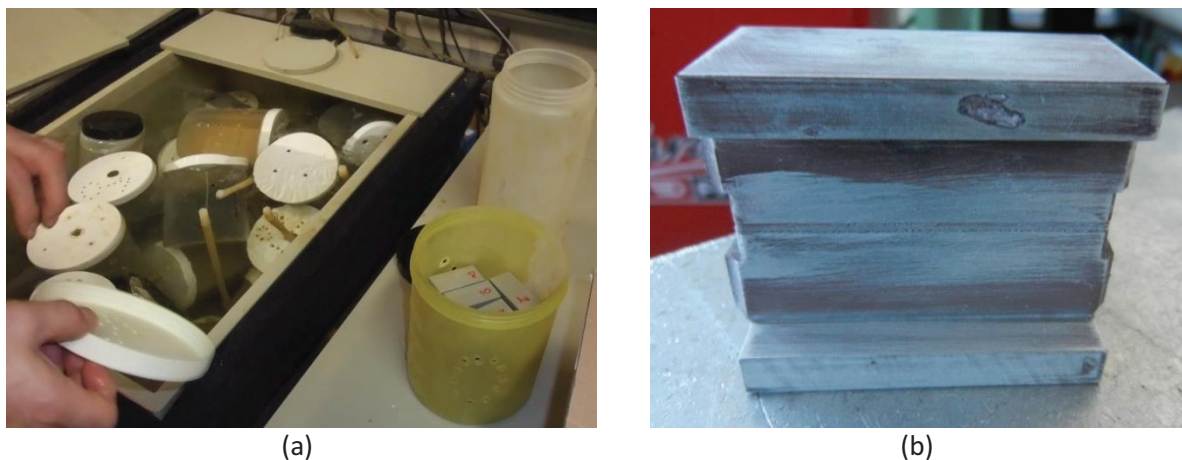
Les études réalisées sur échantillons massiques : essais de traction, pesées, DSC, permettent de mieux comprendre les phénomènes intervenant durant le vieillissement en milieu marin. En parallèle, il est nécessaire de constituer une base de données expérimentales permettant l'identification de l'effet du vieillissement sur le comportement 3D d'un assemblage. Le but est d'intégrer le paramètre concentration en eau dans le modèle de comportement identifié à l'état non vieilli.

Pour cela, 50 éprouvettes cuites selon le cycle BT et 50 éprouvettes cuites selon le cycle HT sont manufacturées en suivant le protocole défini au chapitre II : anodisation-collage-cuisson. La fabrication intervient malheureusement avant l'identification de la compétition entre les deux phénomènes sur le cycle HT, un autre cycle de cuisson aurait été envisagé sinon. Concernant le cycle BT, la compétition était attendue.

Les éprouvettes sont visibles en Fig. III.14(a) et (b) respectivement pour le cycle BT et HT. Les talons de réglage d'épaisseur sont coupés après la cuisson et les éprouvettes sont placées dans le bac de vieillissement d'eau de mer à 40°C à l'Ifremer (Fig. III.15(a)). Elles sont prélevées au bout des 4 temps de vieillissement identifiés, pour rappel : 0.5, 1, 4.5, et 10.5 mois.



**Fig. III.14. Eprouvettes Arcan modifié avant découpe des talons et avant vieillissement : (a) Cycle BT et (b) Cycle HT.**



**Fig. III.15. Eprouvettes Arcan modifié : (a) Dans le bac de vieillissement à 40°C à l'Ifremer et (b) Après vieillissement.**

Elles sont testées immédiatement après leur sortie. Pour cela, les éprouvettes sont transportées de l'Ifremer à l'ENSTA Bretagne dans un bac rempli d'eau de vieillissement. L'étude est réalisée pour les deux cycles de cuisson, pour lesquels les durées de vieillissement sont identiques, permettant de comparer les résultats. Les courbes obtenues sont superposées à celles provenant de l'état non vieilli (Fig. II.12 et Fig. II.13). L'observation des éprouvettes après vieillissement (Fig. III.15(b)) montre une coloration brunâtre des éprouvettes durant le vieillissement et des piqûres de corrosion. Cependant, les faciès de rupture montreront par la suite que les surfaces de collage semblent épargnées par ces phénomènes.



### III.5.2 Cycle de cuisson Basse Température (BT)

Les résultats Arcan modifié pour le cycle BT aux quatre temps de vieillissement sont présentés en Fig. III.16 et superposés aux essais de référence. Les essais sont très peu dispersés, à part à 0° (traction). Ce dernier point ne reflète pas une évolution du comportement de l'adhésif mais peut s'expliquer par l'essai Arcan modifié lui-même. En effet, Maurice a montré dans sa thèse qu'un clivage entre les substrats inférieur et supérieur pouvait intervenir durant l'essai Arcan, cela « polluant » légèrement la sollicitation de traction et donnant une rigidité apparente faussée.

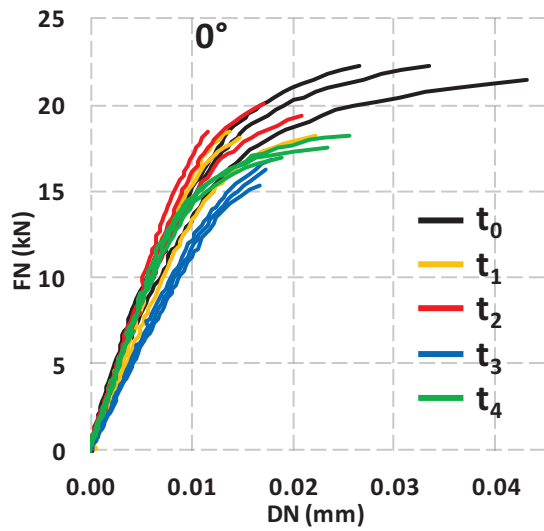
D'un point de vue général, le vieillissement en eau de mer affecte peu le comportement sur les trois premiers temps de vieillissement, alors qu'une chute très nette de propriétés, surtout du seuil de plasticité, est observable au dernier temps de vieillissement. En regardant de plus près, une première chute se distingue sur le premier temps de vieillissement, suivie d'une ré-augmentation des propriétés au deuxième temps de vieillissement pour arriver à un état intermédiaire entre  $t_0$  et  $t_1$ . Ensuite, les propriétés rechutent au troisième temps jusqu'à diminuer fortement au dernier temps. Ces observations sont en adéquation avec les observations précédentes sur éprouvettes massiques, c'est-à-dire la compétition entre deux phénomènes. Ainsi, pour expliquer les résultats Arcan, à  $t_1$  (0.5 mois) le phénomène de dégradation par l'eau domine le second phénomène. A  $t_2$  (1 mois), la diffusion est encore peu avancée, le second phénomène (supposée poursuite de polymérisation) prend donc le pas sur la dégradation par l'eau, d'où l'augmentation non-négligeable des propriétés mécaniques. Par la suite, le second phénomène est stabilisé et n'intervient plus. Il reste uniquement en jeu la dégradation par l'eau, d'où la chute de propriétés mécaniques observable à partir de  $t_3$ .

La compétition entre les deux phénomènes est donc très importante pour le cycle de cuisson BT et confirme le sentiment initial : avec une cuisson donnant une polymérisation éloignée de la polymérisation totale, les résultats expérimentaux sont très dépendants des deux phénomènes en jeu, l'identification de l'effet du vieillissement en milieu humide sera donc très difficile. Ainsi, cette identification se fera uniquement sur le cycle Haute Température, d'une part car cela est plus cohérent, d'autre part parce que le temps d'étude étant limité, cette solution parait la plus raisonnable.

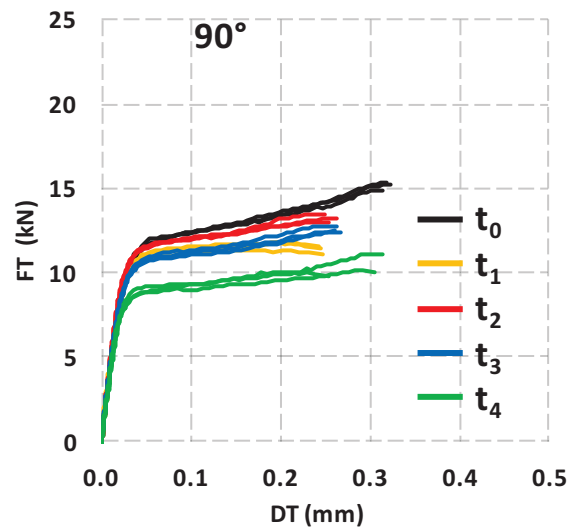
L'étude des faciès de rupture (Fig. III.17), montre une modification du mode de rupture à 0° qui passe de cohésif mixte (rupture adhésive et cohésive) à adhésif mixte durant le vieillissement (rupture adhésive, mais de la colle reste sur chaque substrat). Etonnamment, au dernier temps de vieillissement, la rupture redevient cohésive mixte, avec un plus grand pourcentage de cohésif qu'à l'état non vieilli. Dans les autres directions, la rupture est adhésive mixte et aucune évolution notable ne se distingue pendant le vieillissement. Le changement de mode à 0° laisse présager une dégradation de l'interface, mais l'inversion de la tendance à  $t_4$ , ne permet pas de conclure. Ainsi, l'influence de l'interface ou de l'interphase ne sera pas considérée dans une première approche.

Les forces à ruptures moyennes enregistrées durant l'essai et les déplacements à ruptures moyens sont récapitulés en Fig. III.18. Le diagramme représente les moyennes sur les 3 essais par direction de sollicitation. Les écarts types sont donnés par des barres, ils sont plus importants en DN car les déplacements normaux sont bien plus petits que les tangentiels, d'un facteur 10 environ. L'étude amène aux mêmes conclusions que précédemment : les dispersions sont faibles et il semble y avoir compétition entre deux phénomènes car il n'y a pas une réelle décroissance logique des propriétés durant le vieillissement.

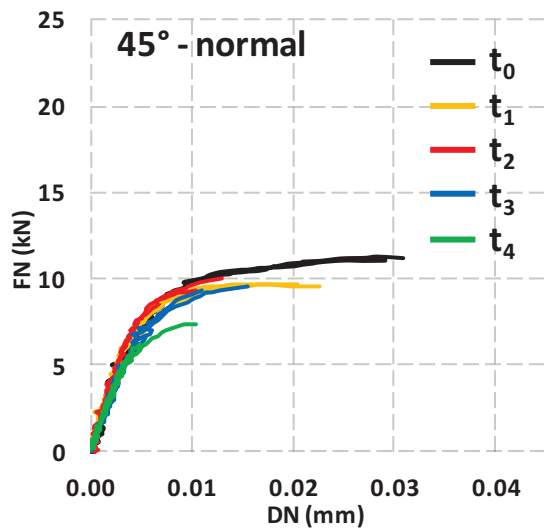




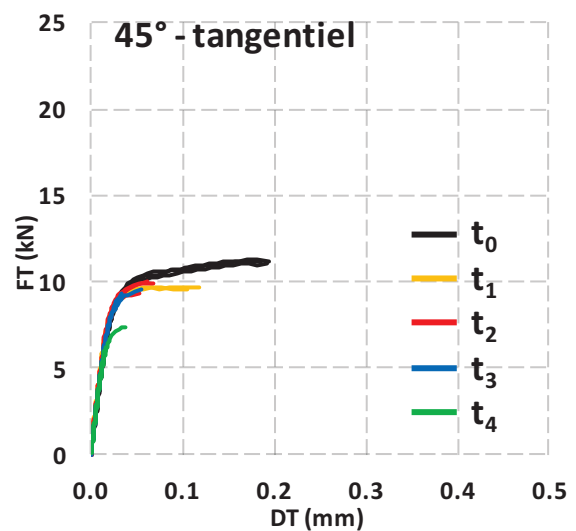
(a)



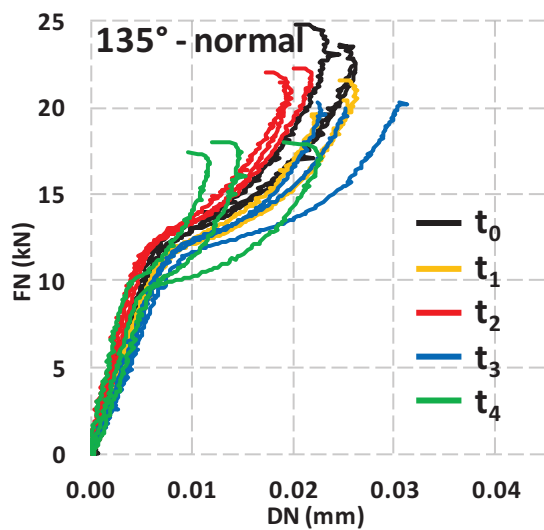
(b)



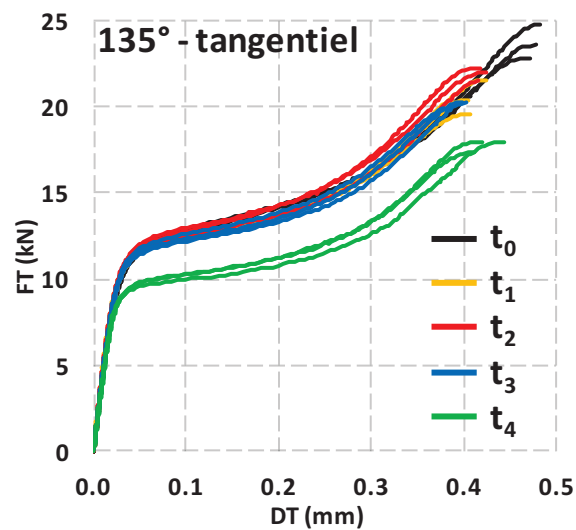
(c)



(d)



(e)



(f)

Fig. III.16. Résultats Arcan modifié en vieillissement pour le cycle BT : (a) 0°, (b) 90°, (c) 45°-normal, (d) 45°-tangential, (e) 135°-normal, et (f) 135°-tangential.

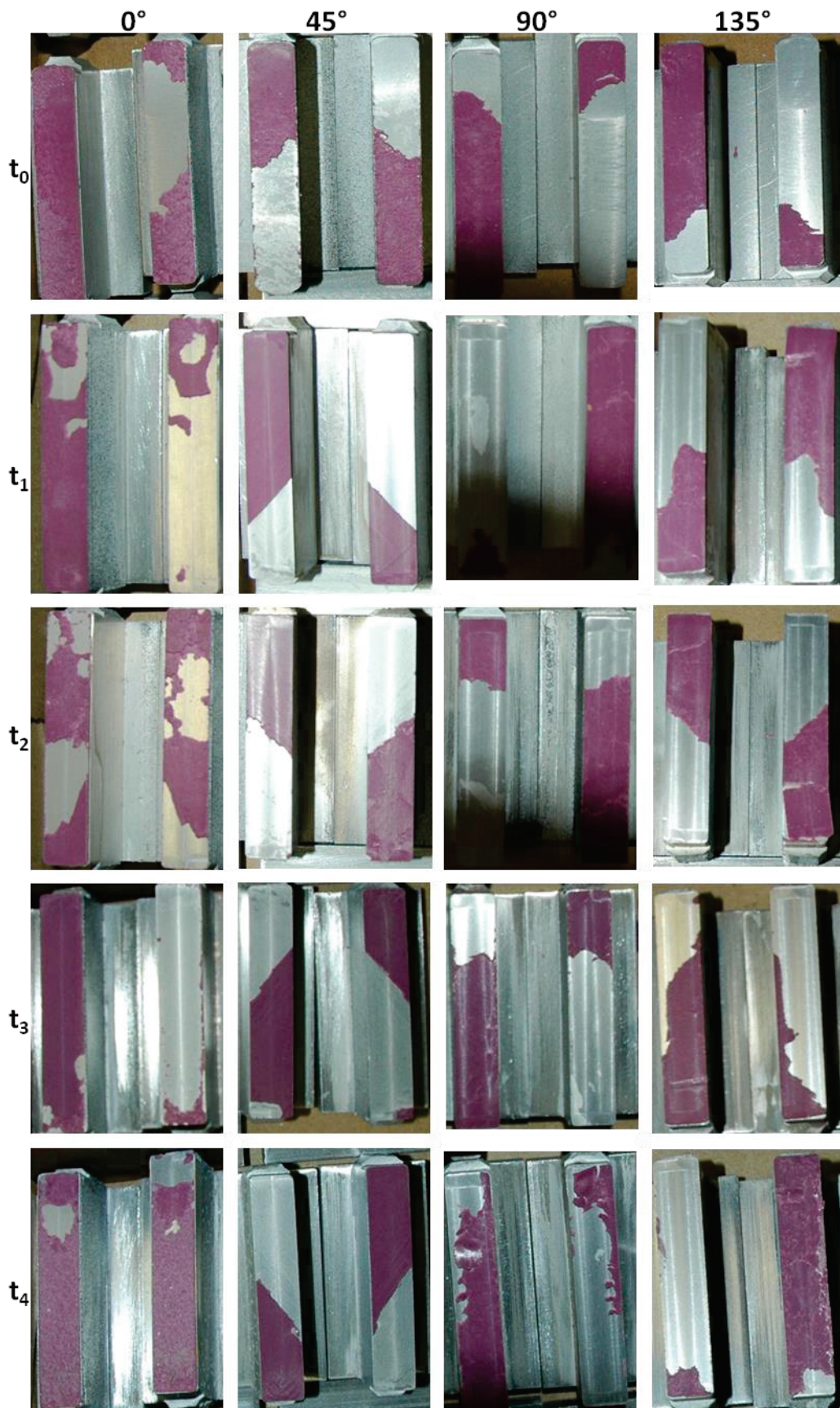


Fig. III.17. Facies de rupture après essai Arcan modifié pour le cycle BT, pour l'état de référence et les 4 temps de vieillissement.

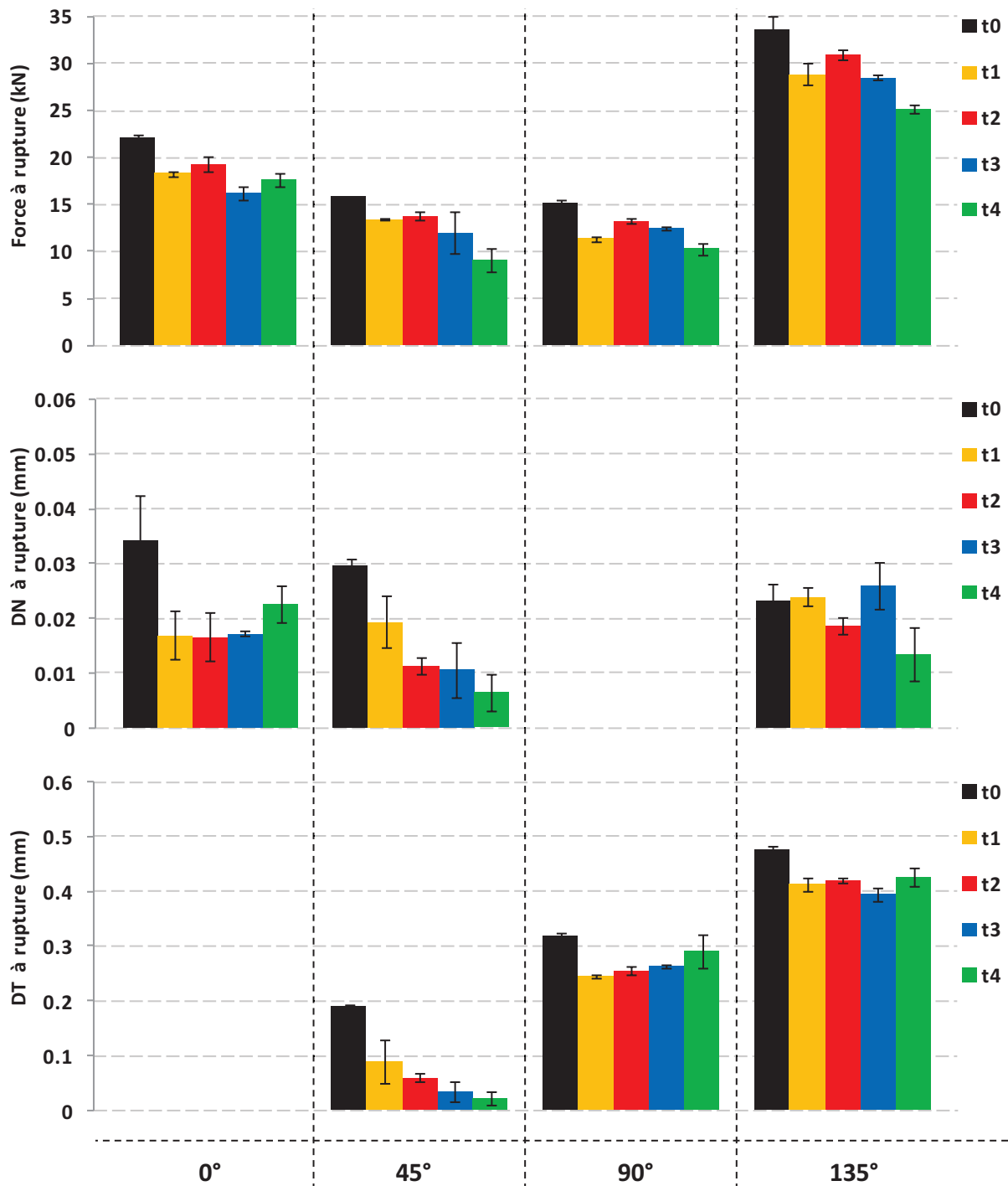


Fig. III.18. Pour les essais Arcan modifié, cycle BT, de haut en bas : Forces, DN et DT à rupture moyennés sur les trois essais avec l'écart type en barre. De gauche à droite : traction, traction-cisaillement, cisaillement, compression- cisaillement (0, 45, 90 et 135°) pour l'état non vieilli et les quatre temps de vieillissement.

### III.5.3 Cycle de cuisson Haute Température (HT)

Pour le cycle HT, les résultats Arcan modifié en vieillissement en eau de mer à 40°C se trouvent en Fig. III.19. Un grand soin a été porté aux essais de traction (0°) et encore une fois, les résultats sont très peu dispersés. Une seule courbe sort du lot à  $t_4$  à 0°. Cela s'explique simplement par l'observation des faciès de rupture, visibles en Fig. III.20. En effet, en traction (0°) à  $t_0$  les ruptures sont cohésives et deviennent cohésives mixtes durant le vieillissement (majoritairement cohésives avec une zone de rupture adhésive). Cependant, à  $t_4$  une éprouvette sur les trois rompt en cohésif pur, d'où la différence de résultats. Dans les autres directions, quel que soit le temps de vieillissement considéré, les ruptures alternent entre l'adhésif et l'adhésif mixte (rupture adhésive avec de la colle restant sur les deux substrats). Les observations précédentes à 0° laissent penser à une dégradation de l'interface durant le vieillissement en eau de mer, sans pour autant pouvoir dégager une tendance franche. Ainsi, ici aussi, l'influence de l'interface ou de l'interphase ne sera pas considérée dans une première approche. Ces essais constituent alors une bonne base de données expérimentales adaptée à l'identification de comportement en prenant en compte l'effet du vieillissement.

Cette fois, une observation globale des courbes montre une décroissance des propriétés mécaniques au cours du temps. Le second phénomène (la supposée poursuite de polymérisation) s'exprime logiquement beaucoup moins. Les essais de traction sur éprouvettes massiques ont montré que ce phénomène était stabilisé après un mois de vieillissement. Les épaisseurs de collage pour les éprouvettes Arcan étant identiques, il est logique de dire qu'après 1 mois de vieillissement, le second phénomène est aussi stabilisé sur les éprouvettes Arcan. Ainsi, à  $t_2$  (1 mois) et les temps suivants, il reste uniquement le phénomène de dégradation de l'adhésif. Concernant le premier temps de vieillissement, les résultats expérimentaux obtenus sont dus à la compétition des deux phénomènes.

Les forces et déplacements à rupture moyens qui sont résumés en Fig. III.21, décroissent beaucoup moins que pour le cycle BT. Les forces à rupture diminuent au cours du vieillissement. De même pour les déplacements tangentiels à rupture, qui décroissent au cours du vieillissement, mais pour lesquels  $t_1$  peut être plus élevé que  $t_0$ , laissant apparaître une petite influence du phénomène de poursuite de polymérisation. Les dispersions restent faibles. Pour les déplacements normaux à rupture, les dispersions sont plus élevées et l'évolution du paramètre au cours du temps semble bien moins logique. C'est observations ne sont pas très étonnantes étant donné que la direction normale est bien plus sensible aux défauts que la direction tangentielle et que les déplacements  $y$  sont bien plus petits.

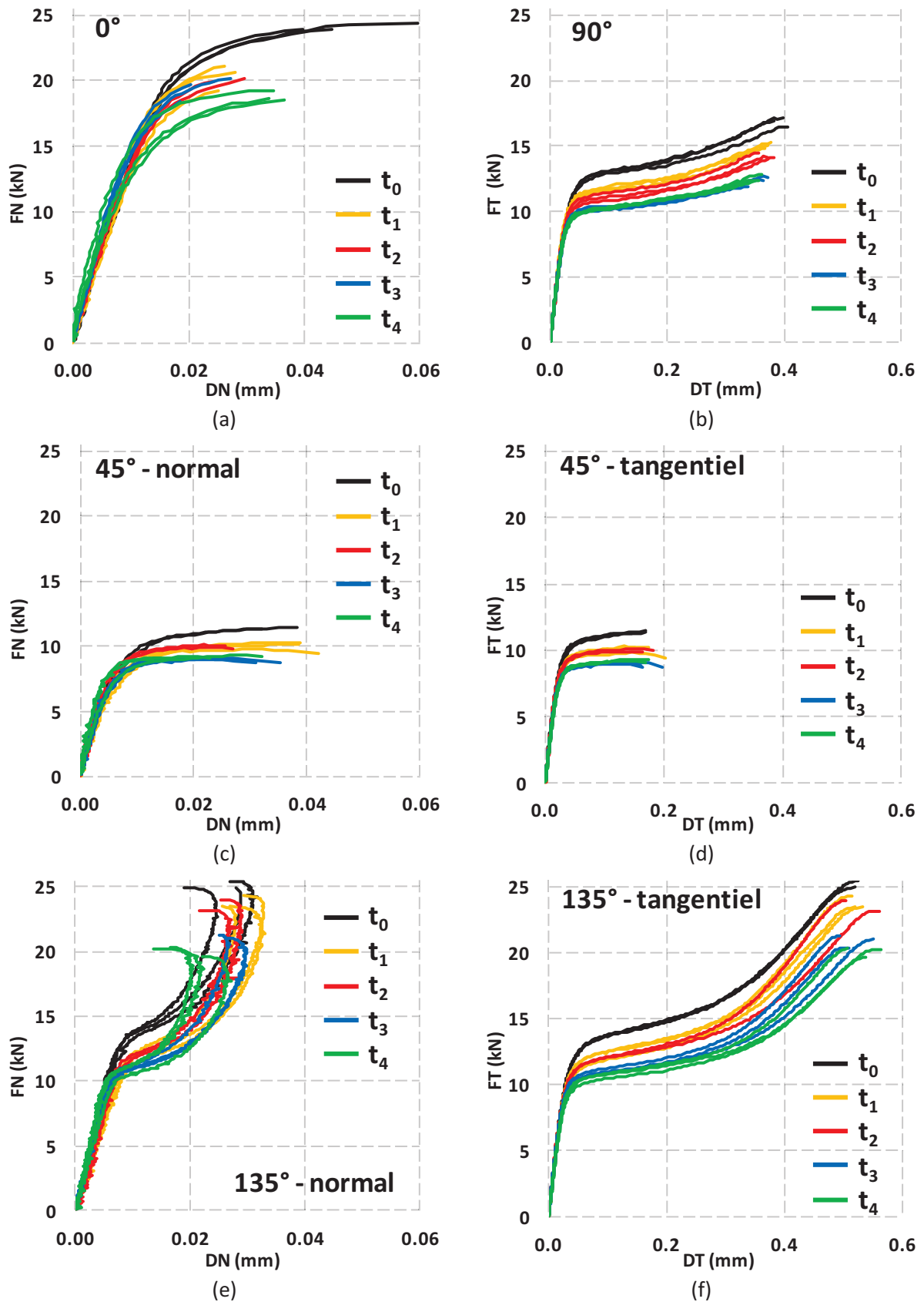


Fig. III.19. Résultats Arcan modifié en vieillissement pour le cycle HT : (a) 0°, (b) 90°, (c) 45°-normal, (d) 45°-tangential, (e) 135°-normal, et (f) 135°-tangential.



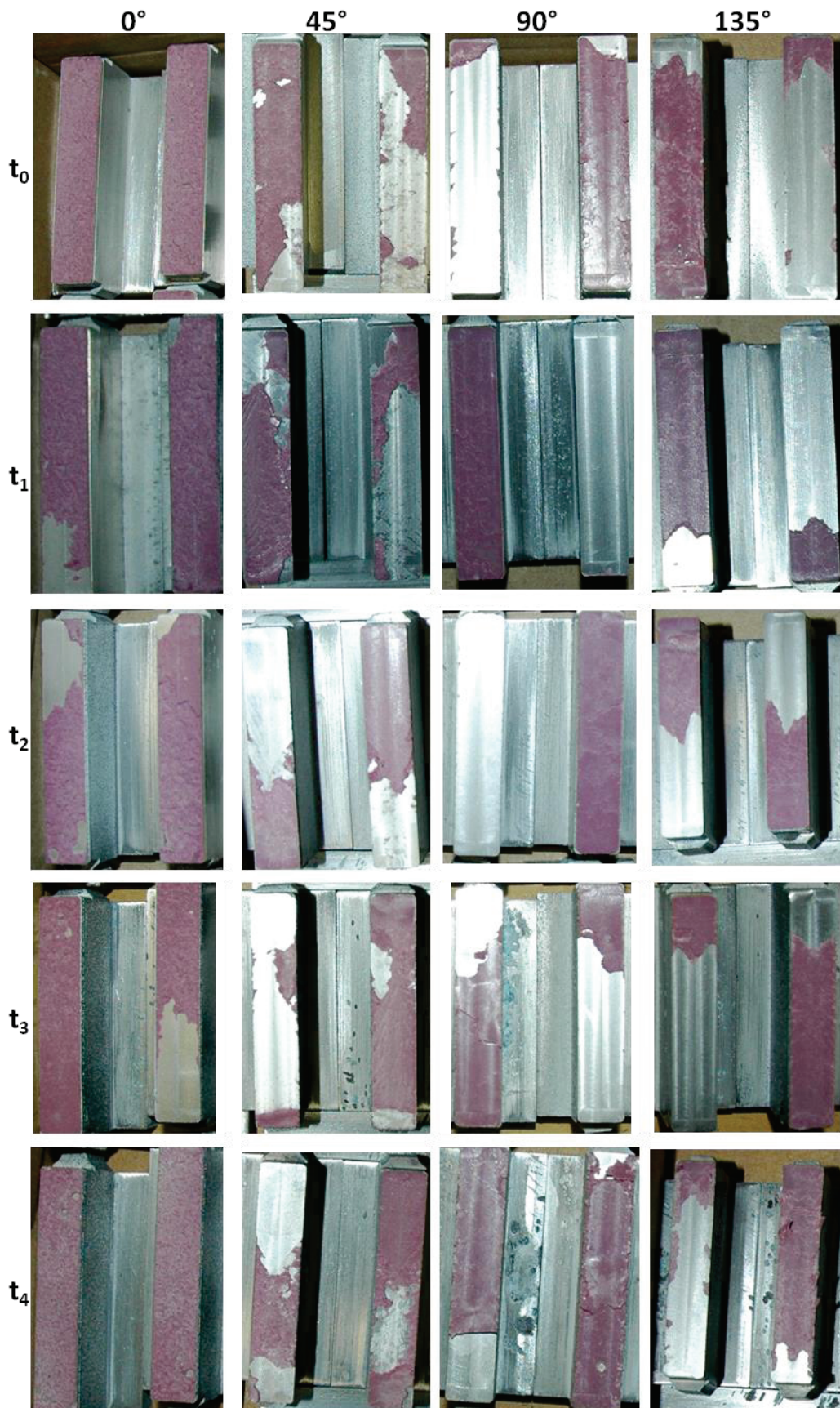


Fig. III.20. Facies de rupture après essai Arcan modifié pour le cycle HT, pour l'état de référence et les 4 temps de vieillissement.



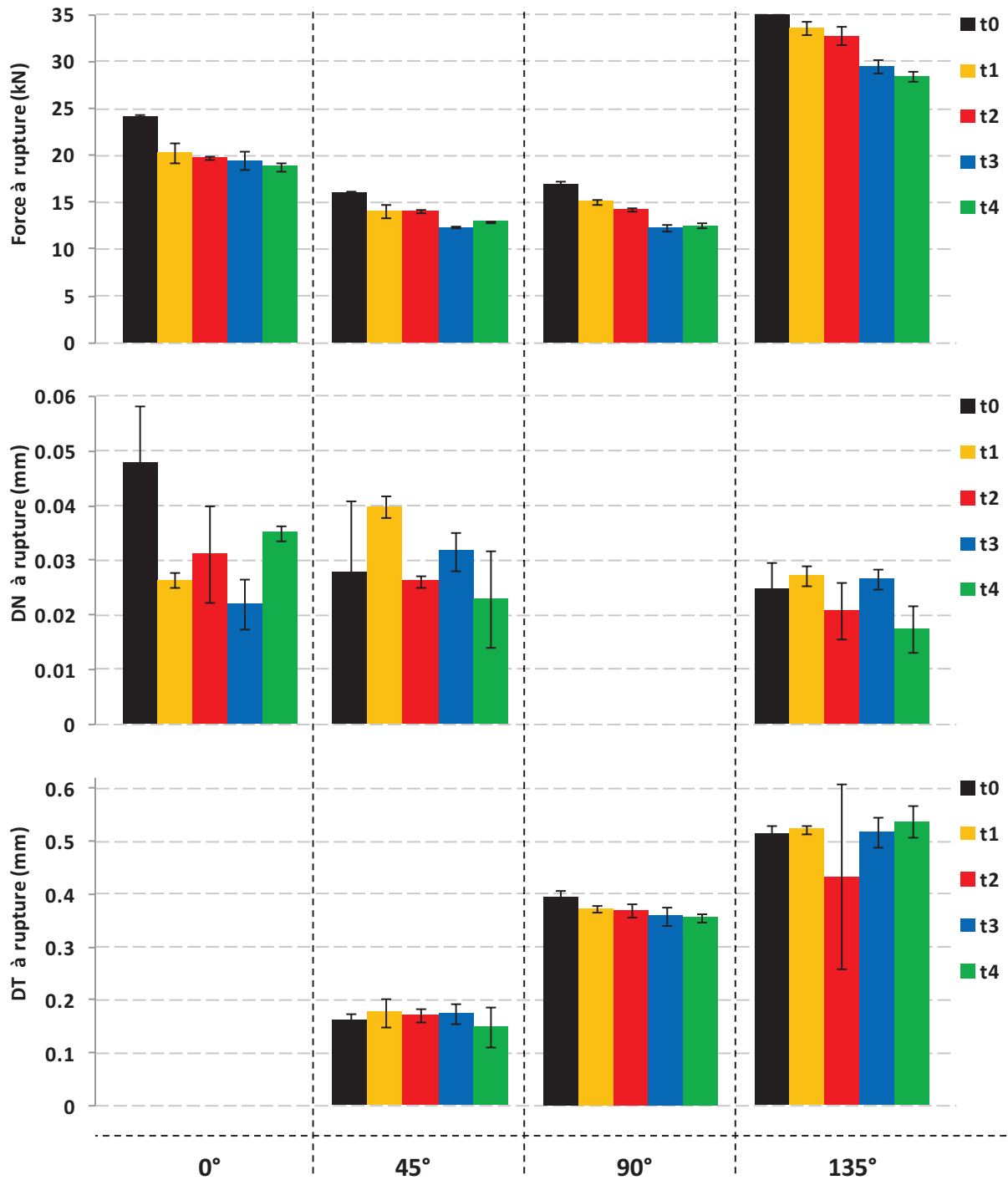


Fig. III.21. Pour les essais Arcan modifié, cycle HT, de haut en bas : Forces, DN et DT à rupture moyennés sur les trois essais avec l'écart type en barre. De gauche à droite : traction, traction-cisaillement, cisaillement, compression- cisaillement (0, 45, 90 et 135°) pour l'état non vieilli et les quatre temps de vieillissement.

### III.5.4 Adaptation des résultats expérimentaux Haute Température (HT)

#### III.5.4.a) Démarche adoptée

Dans la démarche initiale programmée au début de la thèse, le cycle HT avait été étudié afin d'atteindre une polymérisation totale et ainsi obtenir une base de données expérimentales où seuls les effets de dégradation par l'eau s'exprimaient. Malheureusement, à l'issue de cette partie, ce n'est manifestement pas le cas, ce qui est dommageable pour l'étude. Il est possible que le matériau soit très proche d'une polymérisation totale, mais sans l'avoir atteint, et qu'un mois à 40°C soit suffisant pour atteindre les 100% de polymérisation. Quoi qu'il en soit, il n'est pas envisageable de réaliser l'identification du vieillissement en milieu marin si deux phénomènes s'expriment dans la base de données expérimentales.

Une solution pour le problème rencontré est de trouver un état où l'effet de la supposée poursuite de polymérisation ne s'exprime plus. Comme énoncé dans la section précédente, pour les temps de vieillissement  $t_2$ ,  $t_3$  et  $t_4$ , seul le phénomène de dégradation par l'eau influe. Les essais de traction sur éprouvettes massiques vieilles à 40°C ont montré que les effets de la dégradation par l'eau sont totalement réversibles et qu'un état vieilli plus d'un mois et séché est équivalent à un état neuf ayant séjourné un mois au four à 40°C. Des éprouvettes Arcan neuves suivies d'une cuisson de 1 mois à 40°C doivent donc être totalement polymérisées. Ainsi, ces éprouvettes constituent une nouvelle référence et peuvent être utilisées avec les résultats HT à  $t_2$ ,  $t_3$  et  $t_4$ . Cela constitue une base de données expérimentales dans laquelle s'exprime uniquement l'effet de la dégradation par l'eau. Elle est composée d'un état de référence et de trois temps de vieillissement. L'effet de la poursuite de polymérisation peut être identifié entre ces nouvelles courbes et les anciennes courbes de référence du cycle HT.

#### III.5.4.b) Résultats

Cette conclusion arrivant sur la fin de la thèse, il ne restait que des pots de colle ouverts au réfrigérateur, depuis 3 mois pour le plus récent. Le problème de vieillissement des composants risquait donc de se poser. En effet, Cognard et al. [COG 06] ont observé que des collages effectués 2 et 4 semaines après ouverture d'un pot présentaient des niveaux de force 4 et 10% plus bas que des collages réalisés immédiatement après ouverture du pot.

12 éprouvettes ont tout de même été manufacturées, cuites selon le cycle HT et recuites un mois à 40°C, avant d'être testées. Sans réelle surprise, les courbes obtenues présentaient des niveaux d'effort plus faibles que les anciennes courbes de référence (Fig. III.22), tendant à confirmer le vieillissement des deux composants de l'adhésif.

Ces résultats ne sont donc pas retenus. La seule solution pour s'approcher d'une réponse à l'étude est de remplacer l'état qui aurait dû servir de référence par un état supposé à partir des observations réalisées jusque là, notamment les résultats de traction sur éprouvettes massiques. Cela n'est pas totalement rigoureux mais peut permettre d'arriver à des résultats proches de la réalité et aura au moins le mérite de montrer s'il est possible d'intégrer la concentration en eau au modèle identifié. Cette approche est présentée dans la section suivante.

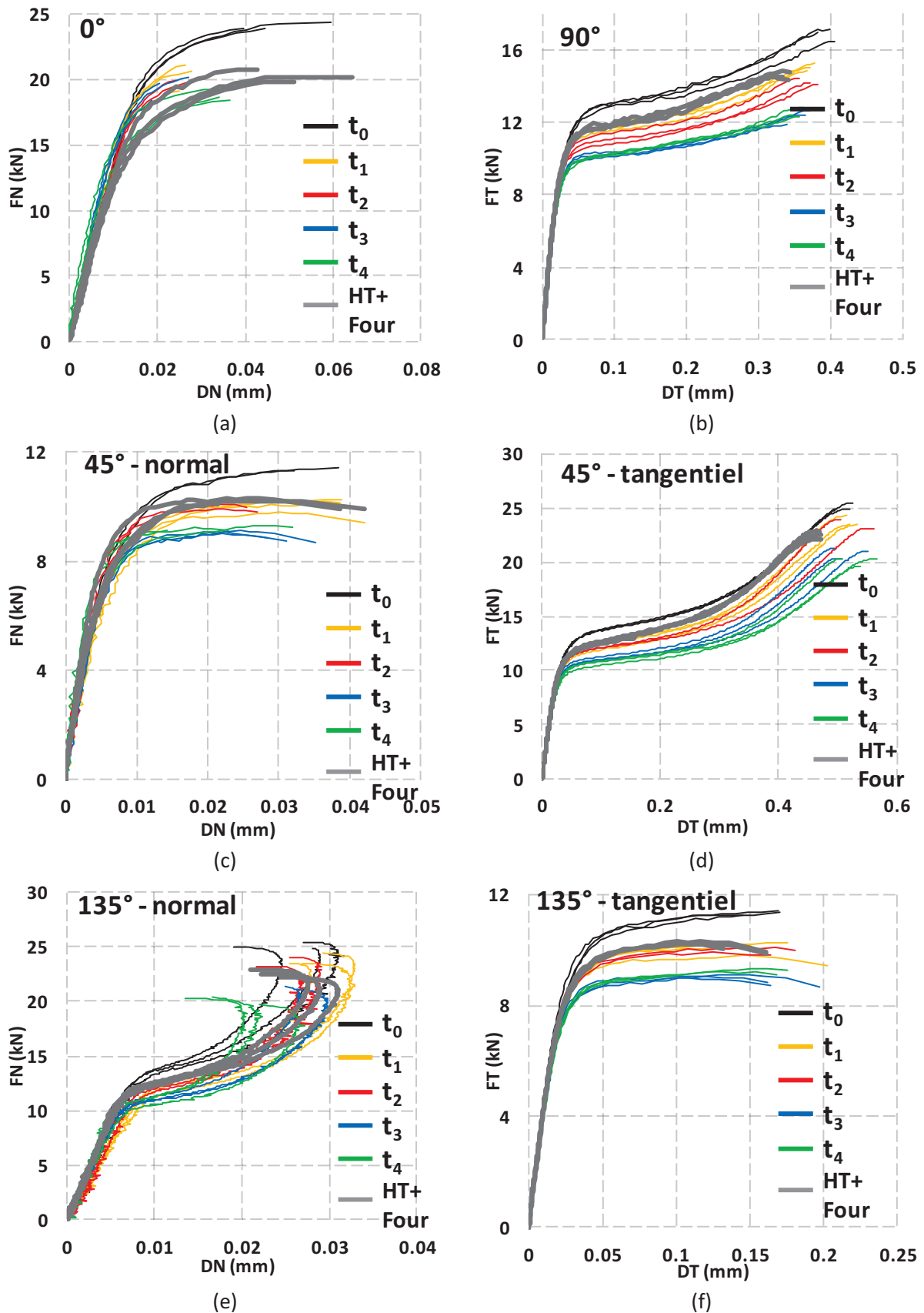


Fig. III.22. Résultats Arcan modifié pour le nouvel état, cycle HT + recuit 1 mois à  $40^\circ\text{C}$ , superposés aux résultats de vieillissement du cycle HT : (a)  $0^\circ$ , (b)  $90^\circ$ , (c)  $45^\circ$ -normal, (d)  $45^\circ$ -tangential, (e)  $135^\circ$ -normal, et (f)  $135^\circ$ -tangential.

### III.6.Stratégie d'identification inverse globale intégrant l'effet du vieillissement dans le modèle de Mahnken-Schlimmer

Dans le cas de l'étude de l'effet du vieillissement en milieu humide, en plus de l'hétérogénéité des contraintes dans la couche de colle, s'ajoute l'hétérogénéité de concentration en eau et donc une hétérogénéité de propriétés matériau, rendant encore une fois nécessaire le recours à des méthodes inverses pour intégrer le paramètre concentration en eau au modèle de comportement décrivant l'état non vieilli. L'identification se faisant sur plusieurs temps de vieillissement, elle est appelée identification inverse globale.

#### III.6.1 Stratégie d'identification

Deux points sont ici détaillés : le processus d'identification globale, avec le type d'optimisation permettant de minimiser l'erreur entre résultats numériques et expérimentaux ; et la procédure d'identification séquentielle des paramètres de Mahnken-Schlimmer.

##### III.6.1.a) Processus d'identification globale sur plusieurs temps de vieillissement

Comme dans la procédure d'identification inverse utilisée dans le chapitre II, le principe est toujours de minimiser l'erreur aux moindres carrés entre les résultats expérimentaux et la réponse simulée de l'essai Arcan modifié. Cette fois ci, le calcul d'erreur se fera sur plusieurs temps de vieillissement :  $t_2$ ,  $t_3$  et  $t_4$ .

L'erreur globale est alors :

$$\text{Erreur globale} = \text{Erreur}(t_2) + \text{Erreur}(t_3) + \text{Erreur}(t_4) \quad (3.3)$$

Avec Erreur ( $t_i$ ) qui correspond aux erreurs aux moindres carrés calculées selon l'équation (2.6) grâce aux courbes du temps de vieillissement  $t_i$ .

De plus l'objectif était de partir d'un jeu de paramètres de référence connu, correspondant à l'état non vieilli identifié au chapitre II et supposer une évolution des paramètres avec la concentration en eau. Ainsi, en utilisant les profils de concentration en eau simulés dans la couche de colle et en réalisant un calcul couplé diffusion-mécanique, il est possible de simuler la réponse de l'essai Arcan modifié vieilli aux temps  $t_2$ ,  $t_3$  et  $t_4$ . Alors, une erreur aux moindres carrés peut être calculée sur les 3 temps de vieillissement. Le logiciel Boss Quattro peut ainsi être employé pour la minimiser et déterminer la « meilleure évolution » des paramètres en fonction de la concentration. La démarche est résumée en Fig. III.23.

Pour permettre au logiciel de faire son optimisation, il faut lui donner un type d'évolution du paramètre (linéaire, exponentielle, constant, ...). Pour chaque paramètre de Mahnken-Schlimmer, deux cas de figure se présentent : le paramètre est affecté par le vieillissement humide ou non. Si le paramètre n'est pas affecté, cela simplifie l'identification car il reste constant et égal à celui de l'état de référence. La première étape est donc de repérer les paramètres non affectés par le vieillissement en milieu humide :

- $Y_0$  : n'est pas affecté si la contrainte à plastification à  $90^\circ$  reste constante.
- $a_1$  et  $a_2$  : ne sont pas affectés si les contraintes à plastification ne varient dans aucune direction.
- $H$  : n'est pas affecté si la pente des courbes en grande plasticité ne varie pas pendant le vieillissement.
- $q$  et  $b$  : sont constants si la courbure des courbes reste identique.
- $a_2^*$  et  $a_3^*$  : ne sont pas affectés si l'écoulement n'est pas modifié.

Il est très facile de déterminer si les 6 premiers paramètres sont impactés par le vieillissement en milieu humide. L'étape suivante est de supposer une évolution pour les paramètres qui varient durant le vieillissement, ou les paramètres sur lesquels un doute persiste. Cette évolution peut être linéaire ou exponentielle par exemple, du type :

$$p = \alpha \cdot c + \beta \quad (3.4)$$

Avec  $p$  le paramètre,  $c$  la concentration et  $\alpha$  et  $\beta$  à déterminer. Dans cet exemple de principe,  $\alpha$  et  $\beta$  sont les paramètres à optimiser.

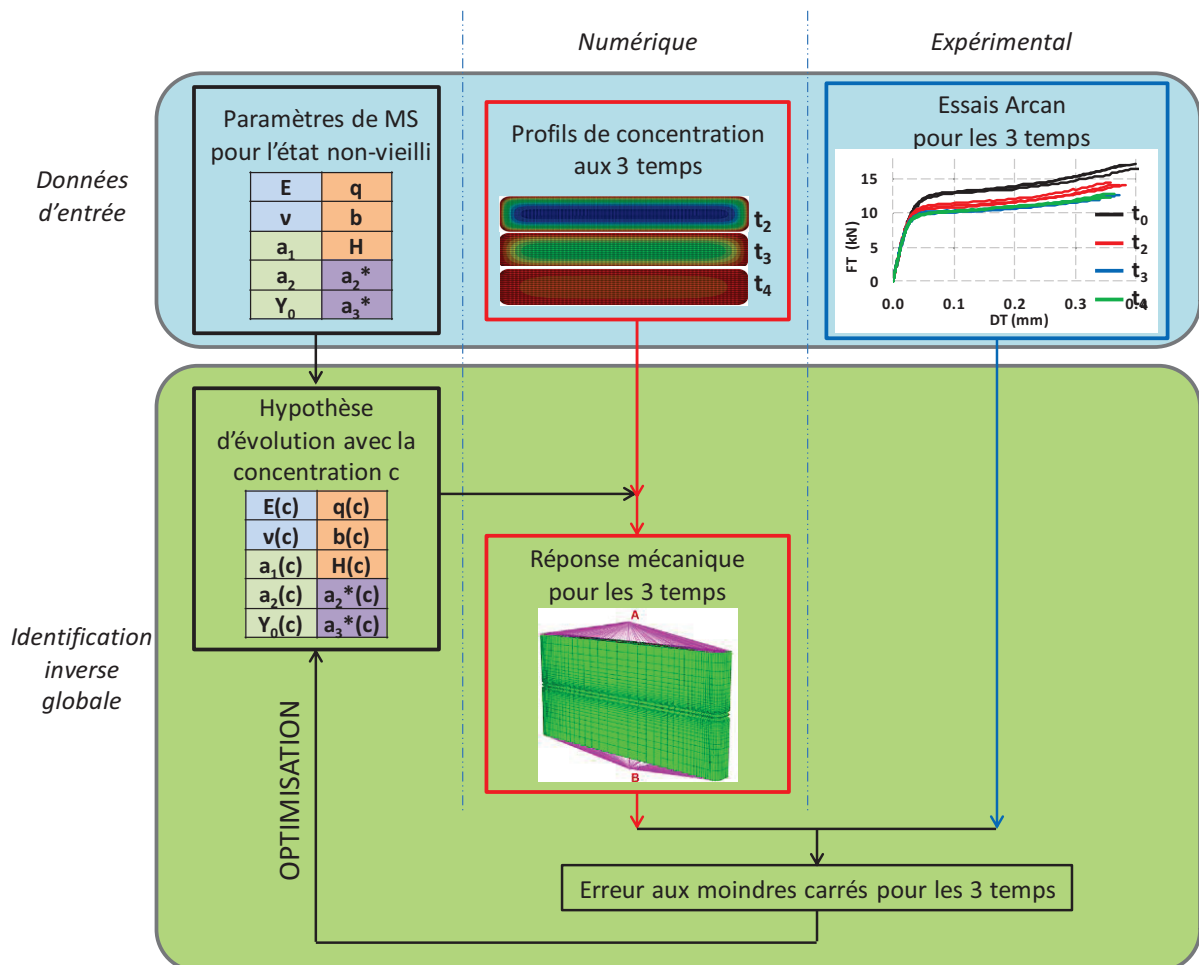


Fig. III.23. Procédure d'identification inverse globale de l'effet du vieillissement sur le comportement d'un adhésif en assemblage.

Concernant le modèle éléments-finis employé, il utilise les résultats de diffusion obtenus à l'issue de l'analyse de type Heat Transfert sous Abaqus en Fig. III.3. Il est alors possible de réutiliser ces résultats directement dans l'analyse mécanique, pour simuler la réponse de l'essai Arcan modifié en fonction du temps de vieillissement. Pour cela, la couche de colle est attachée aux substrats par une interaction de type tie. Les maillages de la colle et des substrats sont non compatibles. L'analyse mécanique peut donc être réalisée, de manière similaire à celle réalisée dans le chapitre II. Le maillage utilisé pour les substrats est identique à celui du chapitre II et permet, *in fine*, un temps de calcul raisonnable de 30 minutes, à multiplier par le nombre d'itérations réalisées durant l'optimisation. Néanmoins, une étude de convergence au maillage a montré que ce maillage donne des résultats convergés : la réponse macroscopique force-déplacement est identique pour ce maillage assez grossier et pour le maillage très fin (420 000 éléments) décrit en Fig. III.24. Fig. III.24(a) représente la demi-éprouvette Arcan modifié et Fig. III.24(b) et (c) donnent un aperçu du maillage. En Fig. III.24(d) sont représentés les maillages, vus de dessus, de la colle et de la surface du substrat : les maillages sont ici compatibles.

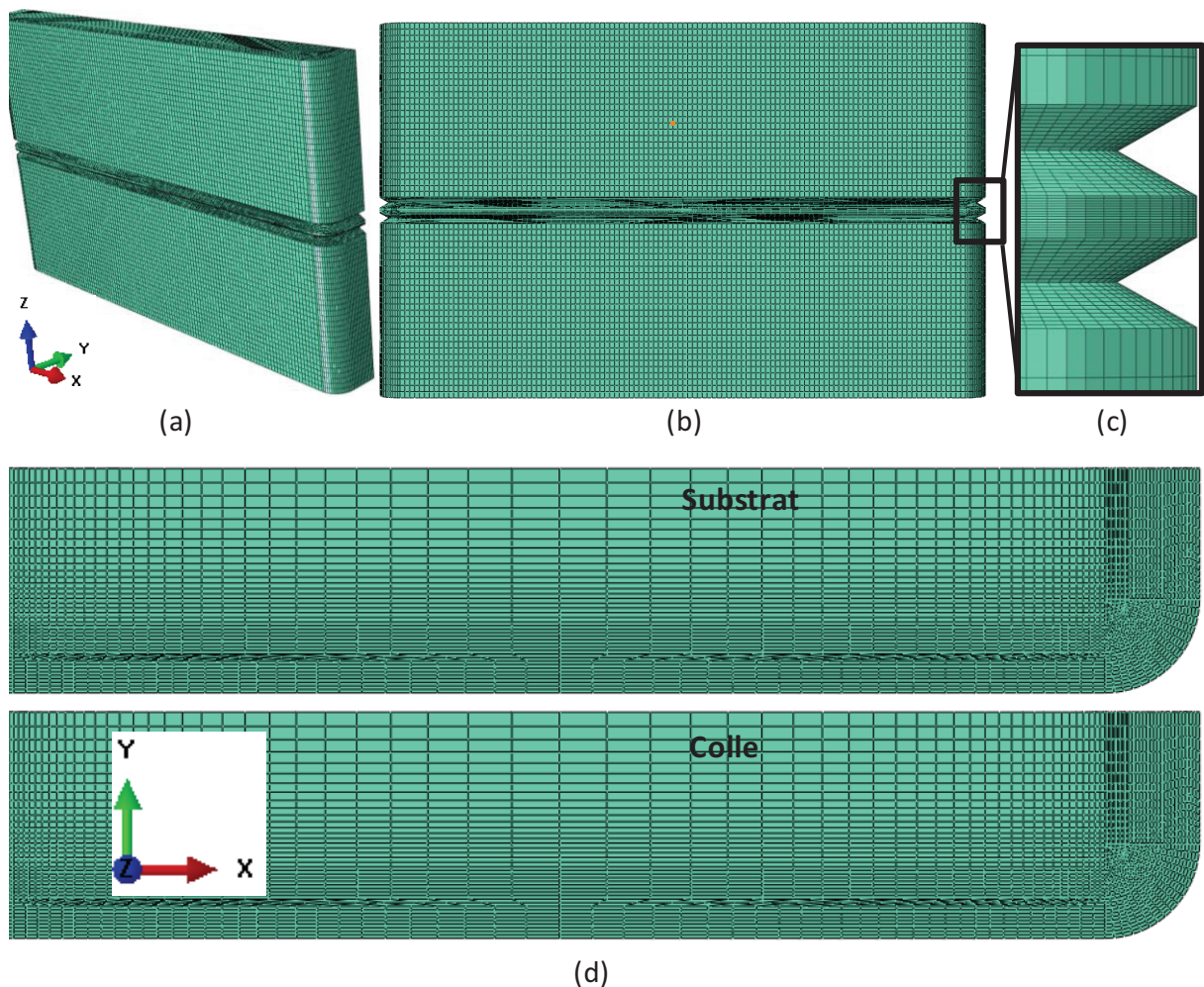


Fig. III.24. Modèle éléments-finis très fin utilisé pour l'étude de convergence au maillage.



### III.6.1.b) Identification séquentielle des paramètres

Du fait de la diffusion d'eau, les propriétés matériau sont hétérogènes dans la couche de colle. Ainsi, il n'est plus certain que la rupture de linéarité des courbes expérimentales corresponde à la plastification de l'élément central de l'éprouvette. En effet, même si l'intensité des contraintes est faible sur les bords de l'éprouvette, il est envisageable que cette zone plastifie la première du fait de la forte concentration en eau dès les premiers temps de vieillissement, alors que la partie centrale de l'éprouvette mettra longtemps avant d'être affectée. Cette incertitude rend impossible l'utilisation directe de la procédure d'identification inverse utilisée dans le chapitre II, car la première étape de lecture graphique des forces à plastification n'est pas forcément valable.

Une alternative est d'identifier d'abord la fonction d'écrouissage sur les résultats expérimentaux à 90°. La fonction seuil est identifiée sur les résultats à 45° et 135° pour les directions tangentielles, afin d'en donner une première approximation. La fonction d'écoulement est ensuite déterminée sur les résultats à 45° et à 135°. La fonction seuil peut alors être affinée avec les résultats à 0, 45, 90 et 135°. La stratégie est détaillée ci-après :

- Identification de la fonction d'écrouissage

Comme expliqué en section I.4.3, l'identification de la fonction d'écrouissage est réalisée sur les résultats à 90° (Fig. III.19(b)) car tous les éléments de la couche de colle sont sollicités en cisaillement : la pression hydrostatique est nulle. Ainsi, seuls les paramètres  $q$ ,  $b$ ,  $H$  et  $Y_0$  interviennent. Ils peuvent être déterminés par identification inverse.

- Première approximation de la fonction seuil

Dans les directions tangentielles, les paramètres de l'écoulement  $a_2^*$  et  $a_3^*$  s'expriment très peu. Une première approximation de la fonction seuil peut donc être obtenue par identification inverse conjuguée sur les résultats à 45° et 135° dans les directions tangentielles pour obtenir les paramètres  $a_1$  et  $a_2$ .

- Détermination de la fonction d'écoulement

Le paramètre  $a_2^*$  correspondant aux pressions hydrostatiques positives est alors identifié sur les courbes à 45° dans la direction normale. De même pour les pressions hydrostatiques négatives,  $a_3^*$  est identifié sur les courbes à 135° dans la direction normale.

- Identification précise de la fonction seuil

Une vérification est réalisée à 0°. Si le comportement est mal décrit, une nouvelle identification de  $a_1$  et  $a_2$  est réalisée, cette fois en tenant compte de toutes les directions de chargement (0, 45, 90 et 135°).

### III.6.2 Adaptation par manque de données expérimentales

Comme expliqué précédemment, du fait de l'absence de résultats expérimentaux permettant d'identifier les paramètres de Mahnken-Schlimmer sur un état de référence ayant subi une recuisson de 1 mois au four à 40°C, une hypothèse de paramètres initiaux doit être réalisée. Elle reste arbitraire, mais s'appuie sur les observations suivantes :

- La contrainte à plastification pour un essai de traction sur éprouvette massive augmente d'environ 4 MPa quand les éprouvettes HT sont recuites 1 mois à 40°C.
- Entre les cycles BT et HT, plus la polymérisation augmente, plus l'ellipse de fonction seuil a tendance à « replonger » tôt pour les pressions hydrostatiques négatives.
- Entre le cycle BT et HT,  $a_2^*$  et  $a_3^*$  ne sont pas modifiés.

Les deux premières observations entraînent le choix de la fonction seuil présentée en Fig. III.25(a) et des paramètres  $a_1$ ,  $a_2$  et  $Y_0$  présentés en Fig. III.25(d) : l'ellipse « gonfle » d'environ 4 MPa pour les pressions hydrostatiques positives et « plonge » plus tôt pour les pressions hydrostatiques négatives. Néanmoins, cette hypothèse est très arbitraire ; un certain degré de liberté est laissé à ces paramètres, qui seront ajustés pendant l'identification.

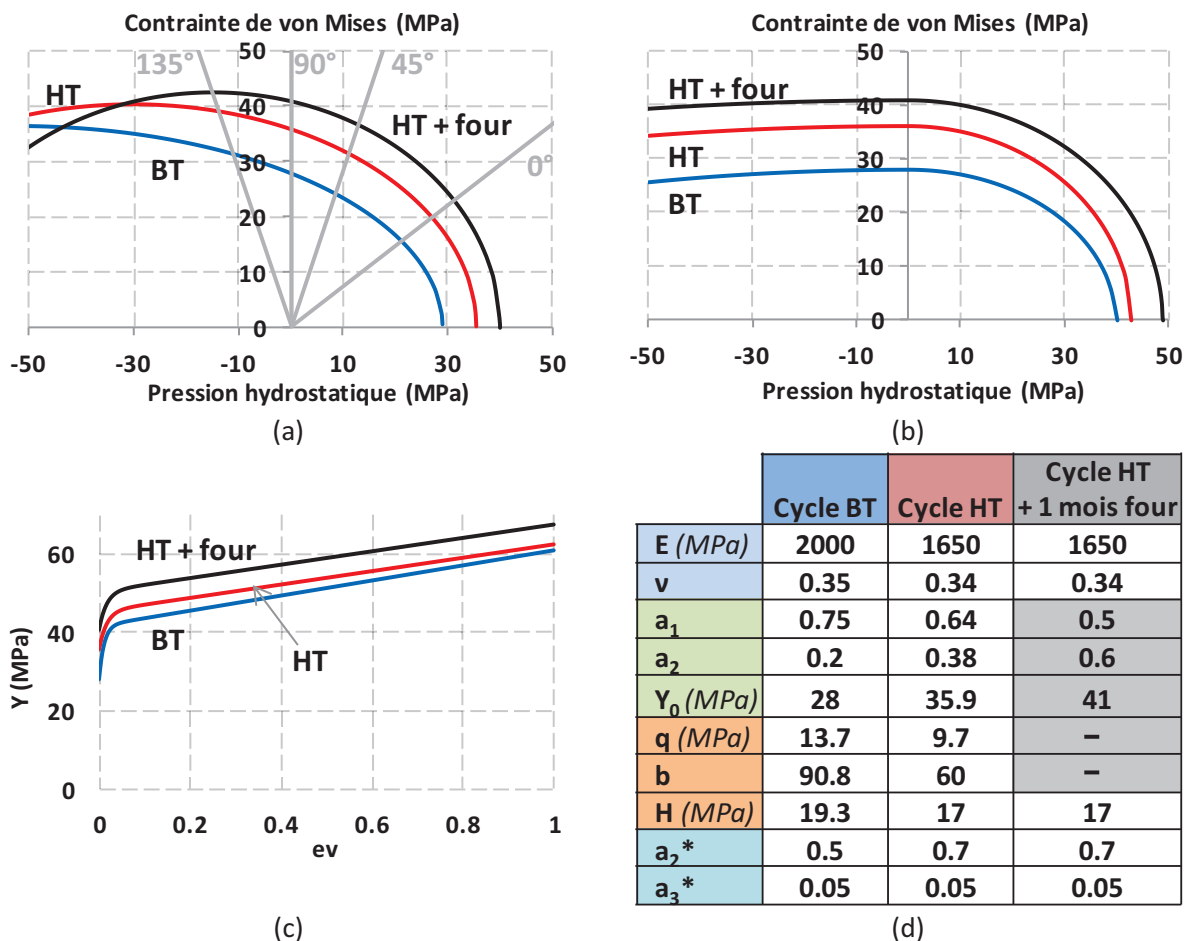


Fig. III.25. Pour les éprouvettes ayant subi les cycles de cuisson Basse Température (BT), Haute Température (HT) et HT recuit 1 mois au four : (a) Surface seuil initiale, (b) Loi d'écoulement initiale, (c) Fonction d'écrouissage, et (d) Tableau récapitulatif des paramètres de Mahnken-Schlimmer identifiés, une petite liberté est laissée sur les paramètres en grisés lors de l'identification.

La dernière observation permet de garder  $a_2^*$  et  $a_3^*$  identiques. La fonction d'écoulement obtenue est donc présentée en Fig. III.25(b).

Concernant l'érouissage, le paramètre H (Fig. III.25(c)), correspondant à la pente des courbes pour les grands déplacements plastiques, est gardé identique à celui du cycle HT. Les paramètres restants gouvernant l'érouissage, q et b correspondant à la courbure sont laissés libres, ils seront déterminés lors de l'identification inverse globale. Cette démarche sera discutée plus loin.

### III.6.3 Mise en place

- Identification de la fonction d'érouissage

En regardant les courbes expérimentales de plus près, il est possible de voir que quel que soit le temps de vieillissement considéré ( $t_2$ ,  $t_3$ ,  $t_4$ ), la courbure (gouvernée par les paramètres q et b) est la même. Il est donc fortement probable que les paramètres q et b ne soient pas affectés par le vieillissement en milieu humide. La pente pour les grands déplacements plastiques, dirigée par H, semble diminuer légèrement au cours du vieillissement, son évolution est choisie linéaire.  $Y_0$  qui correspond à la contrainte à plastification en cisaillement, diminue quant à lui fortement. Cependant, entre  $t_3$  et  $t_4$ , quelle que soit la direction de chargement considérée, la diminution des propriétés mécaniques semble se stabiliser.  $Y_0$  est donc pris exponentiellement décroissant dans un premier temps, puis se stabilise à partir d'une concentration seuil. L'identification inverse sur les courbes  $t_2$ ,  $t_3$  et  $t_4$  à  $90^\circ$  est donc réalisée avec les paramètres suivants :

$$\triangleright Y_0(c) = Y_0 \cdot e^{-\alpha_1 \cdot c}, \text{ si } c < \gamma_1 \quad (3.5.1)$$

$$\triangleright Y_0(c) = Y_0 \cdot e^{-\alpha_1 \cdot \gamma_1}, \text{ si } c \geq \gamma_1 \quad (3.5.2)$$

$$\triangleright q(c) = \beta_1 \quad (3.5.3)$$

$$\triangleright b(c) = \beta_2 \quad (3.5.4)$$

$$\triangleright H(c) = H - \alpha_2 \cdot c \quad (3.5.5)$$

Avec  $Y_0$  et H les paramètres initiaux du cycle HT post-cuit 1 mois à  $40^\circ\text{C}$  et  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  et  $\gamma_1$  les paramètres à déterminer.

- Première approximation de la fonction seuil

Les paramètres à déterminer sont  $a_1$  et  $a_2$ . Un premier calcul permet de constater que la décroissance de  $Y_0$  identifiée plus tôt, explique à elle seule la dégradation observée en Fig. III.19(b).  $a_1$  et  $a_2$  sont donc constants au cours du vieillissement. Les paramètres supposés pour l'état de référence post-cuit sont alors ajustés.

- Détermination de la fonction d'écoulement

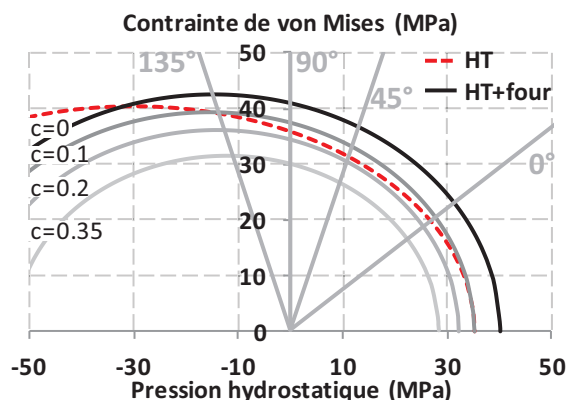
La simulation de la réponse de l'essai à  $45^\circ$  et  $135^\circ$  montre que des paramètres  $a_2^*$  et  $a_3^*$  constants permettent de décrire correctement toutes les directions de chargement. Les paramètres supposés pour l'état de référence post-cuit sont corrects.

- Ajustement fin des paramètres

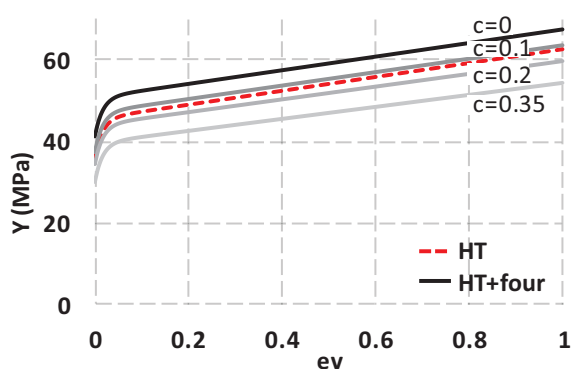
Un calcul dans toutes les directions permet d'ajuster précisément les paramètres identifiés. Ces paramètres dépendants de la concentration sont récapitulés en Fig. III.26(a) et les Fig. III.26(b-d) présentent respectivement les surfaces seuil initiales, les fonctions d'écroissage et les surfaces d'écoulement initiales pour différentes concentration en eau.

	Cycle HT	Cycle HT + 1 mois four
$E$ (MPa)	1650	1650
$\nu$	0.34	0.34
$a_1$	0.64	0.5
$a_2$	0.38	0.6
$Y_0$ (MPa)	35.9	$41 \cdot \exp(-0.9 \cdot c)$ , si $c \leq 0.35$ $41 \cdot \exp(-0.9 \cdot 0.35)$ , si $c > 0.35$
$q$ (MPa)	9.7	6.8
$b$	60	70
$H$ (MPa)	17	$17 \cdot (1 - 0.35 \cdot c)$
$a_2^*$	0.7	0.7
$a_3^*$	0.05	0.05

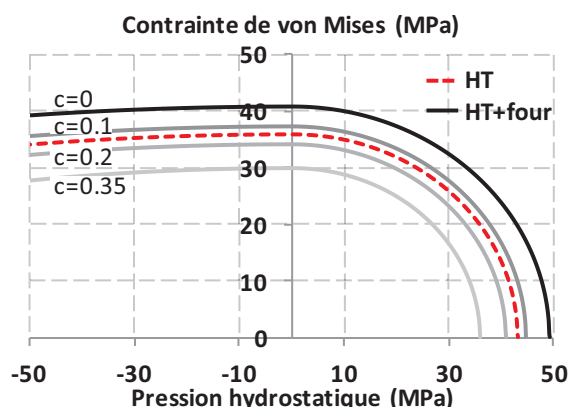
(a)



(b)



(c)



(d)

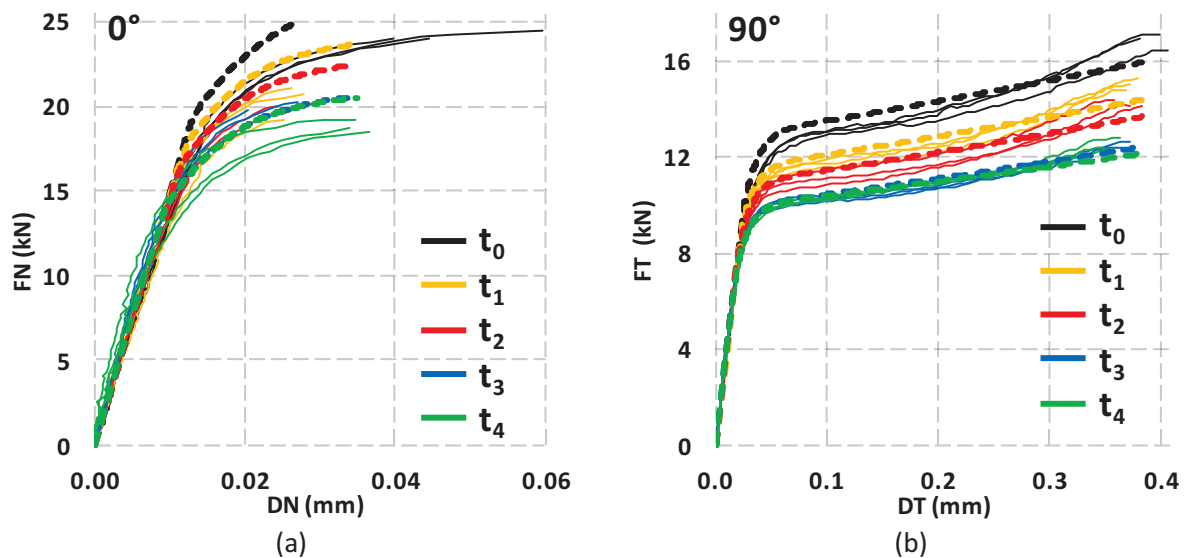
Fig. III.26. Pour les éprouvettes ayant subi les cycles de cuisson Haute Température (HT) et HT recuit 1 mois au four à différentes concentration en eau (0, 0.1, 0.2 et 0.35) : (a) Tableau récapitulatif des paramètres de Mahnken-Schlimmer identifiés, (b) Surface seuil initiale, (c) Fonction d'écroissage et (d) Loi d'écoulement initiale.

Pour rappel, cette évolution des paramètres avec la concentration en eau ne traduit que l'effet de la dégradation par l'eau. Ils permettent donc de passer d'un état HT recuit à 40°C à un état vieilli en eau de mer à 40°C pour des durées supérieures à un mois. Pour tenir compte des deux phénomènes intervenant dans la problématique (dégradation par l'eau et supposée poursuite de polymérisation pendant un mois), il faudrait aussi intégrer une cinétique de poursuite de polymérisation dans le modèle. Ainsi, il serait possible de passer directement de l'état HT à n'importe quel état de vieillissement en eau de mer à 40°C.

### III.6.4 Comparaison des résultats expérimentaux et de la réponse simulée avec les paramètres identifiés

En Fig. III.27 la réponse de l'essai Arcan modifié en vieillissement est superposée aux courbes expérimentales obtenues en Fig. III.19. Pour rappel, l'identification a été réalisée uniquement sur les courbes  $t_2$ ,  $t_3$  et  $t_4$ . Pour ces temps là, la superposition numérique-expérimental est très bonne : le modèle identifié décrit très bien le comportement des éprouvettes vieilles. Les courbes numériques équivalentes à  $t_0$ , ont également été rajoutées. Elles correspondent à un cycle HT suivi d'une recuisson de 1 mois à 40°C. Elles ne sont donc pas directement comparables à  $t_0$  expérimental, mais elles ont été tracées pour illustrer l'influence de la recuisson de 1 mois à 40°C permettant à priori d'atteindre une polymérisation totale. Restent les courbes simulées à  $t_1$  : elles décrivent un cycle HT + recuisson suivi d'un vieillissement en eau de mer de 0.5 mois, l'adhésif est donc totalement polymérisé et seuls les effets de dégradation par l'eau s'expriment. Comme expliqué largement précédemment, les courbes expérimentales à  $t_1$ , elles, sont dues à deux phénomènes : dégradation par l'eau et poursuite de polymérisation. Cependant, cette dernière ne permet pas d'arriver à une polymérisation totale en 0.5 mois. Il est donc logique qu'à  $t_1$ , les courbes expérimentales soient sous les courbes numériques.

En conclusion, seules les courbes numériques-expérimentales à  $t_2$ ,  $t_3$  et  $t_4$  reflètent la bonne qualité de l'identification.  $t_0$  et  $t_1$  sont uniquement données à titre indicatif et ne sont pas vraiment comparables numériquement et expérimentalement, dans la mesure où elles ne reflètent pas les mêmes phénomènes.



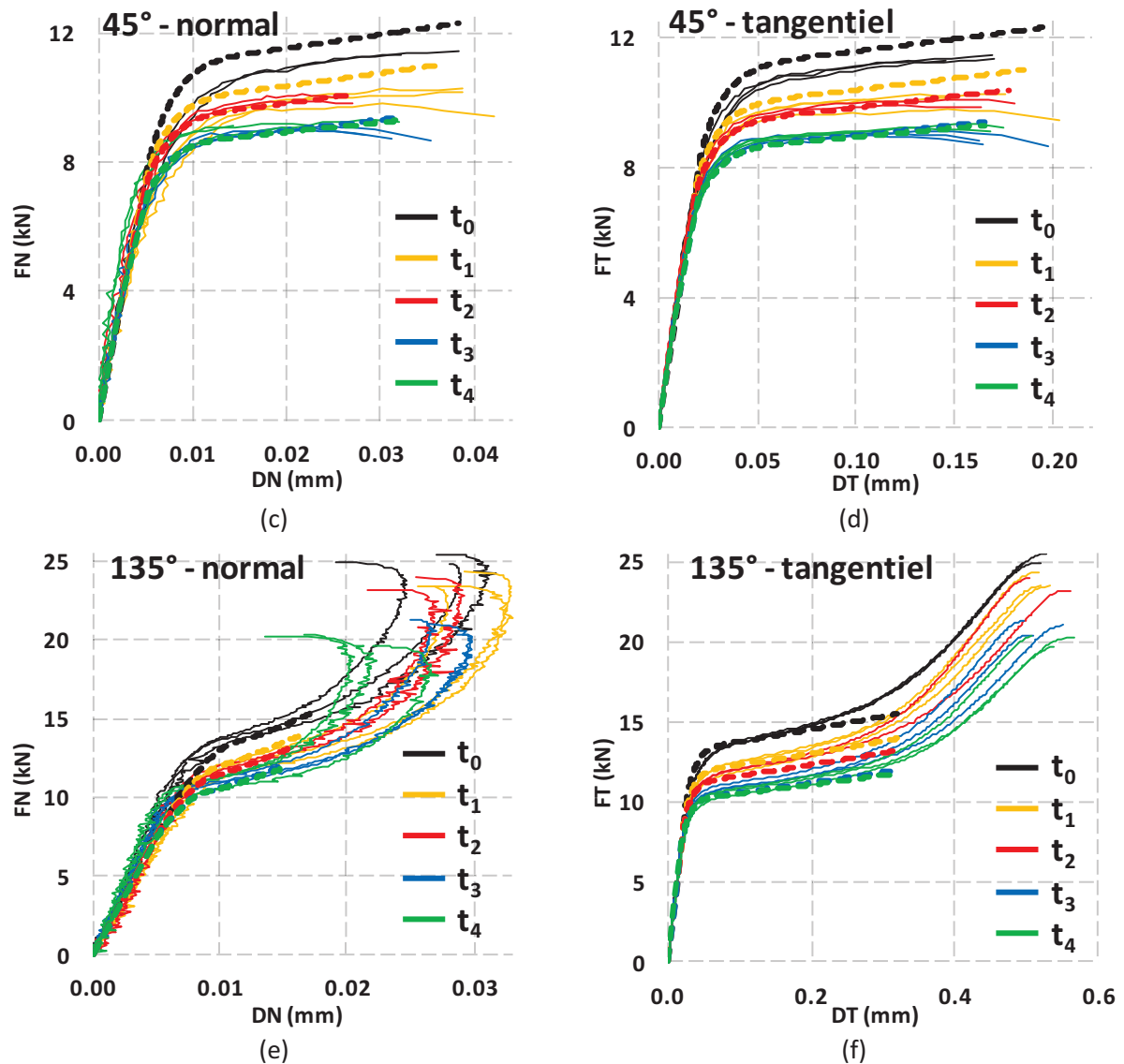


Fig. III.27. Comparaison numérique (traits pointillés) - expérimental (traits pleins) suite à l'identification inverse globale : (a) 0°, (b) 90°, (c) 45°-normal, (d) 45°-tangentiel, (e) 135°-normal, et (f) 135°-tangentiel.

### III.6.5 Discussion sur les résultats de l'identification

L'identification sur les trois derniers temps de vieillissement avec un état de référence supposé donne des résultats très satisfaisants. Plusieurs points sont à noter. Premièrement, à l'issue d'une première identification inverse globale, des ajustements sont à faire, voire une deuxième boucle d'identification. En effet, la procédure d'identification découple l'identification en plusieurs groupes de paramètres. Une détermination unique des 8 paramètres ne permettrait absolument pas d'arriver à un résultat. Cependant, les groupes de paramètres ne sont pas totalement indépendants, une petite erreur dans l'identification du premier groupe se répercutera sur l'identification du second. Il est donc nécessaire de faire des ajustements de paramètres à posteriori, voire une seconde identification plus fine.



La deuxième remarque découle directement de la première, la solution n'est absolument pas unique, et l'erreur aux moindres carrés n'est sûrement pas minimale. L'objectif est plutôt d'identifier un modèle qui décrit toutes les directions de chargement et non pas un modèle qui décrit parfaitement une sollicitation mais qui donne des résultats aberrants dans les autres directions. La procédure d'identification est donc relativement longue, de l'ordre d'une semaine et de deux semaines si des ajustements sont nécessaires. Ce dernier point peut être un frein pour certains industriels à l'utilisation de ce modèle.

Troisièmement, il est impossible d'affirmer dans l'état actuel que ces paramètres décrivent parfaitement le comportement en vieillissement de la colle pour le cycle de cuisson HT. En effet, il manque les résultats expérimentaux à l'état de référence recuit pendant un mois pour affirmer que les paramètres initiaux étaient les bons et donc que leur évolution identifiée est exacte. Cependant, les objectifs initiaux de la thèse sont remplis : à l'issue de cette partie la démarche d'identification inverse globale de l'effet du vieillissement en milieu humide a été mise en place. Elle a montré que le problème était soluble : un jeu de paramètres dépendant de la concentration décrit bien le comportement observé en vieillissement en eau de mer. La démarche est donc applicable maintenant à d'autres adhésifs et à d'autres assemblages. Même si un doute quant à l'état de référence persiste, une validation va être tentée dans le chapitre suivant.

La démarche développée permet la description de la dégradation par l'eau d'un adhésif totalement polymérisé. Pour décrire le comportement d'un adhésif partiellement polymérisé, il faudrait intégrer le taux de polymérisation au modèle de comportement.

### **III.6.6 Investigation des lieux de plastification**

La Fig. III.28 représente différents instants des essais Arcan modifié en cisaillement ( $90^\circ$ ). Elle met en évidence les éléments dans lesquels la plasticité apparaît ou est apparue et y associe le point correspondant sur les courbes force-déplacement.

Deux modes de développement de la plasticité se distinguent durant le vieillissement. Le premier est celui de l'état non vieilli ( $t_0$ , Fig. III.28(a)) : une première zone de plasticité apparaît dans la couche de colle, environ au quart de la largeur. Elle reste très locale et immédiatement après, la plasticité apparaît au centre de la couche de colle. Cela correspond à la rupture de pente observable sur la réponse macroscopique de l'essai. La plasticité se développe ensuite depuis le centre vers toute l'éprouvette.

Le second mode de développement de la plasticité apparaît au début du vieillissement en milieu marin, pour les temps  $t_1$  et  $t_2$  (Fig. III.28(b) et (c)). La plasticité apparaît au bord du joint de colle et s'y développe. En effet, même si les becs réduisent ici fortement les contraintes, la dégradation par l'eau (plastification par l'eau) « abaisse » la surface seuil, entraînant une apparition de plasticité. Cette plasticité se développe alors depuis le bord vers toute l'éprouvette.

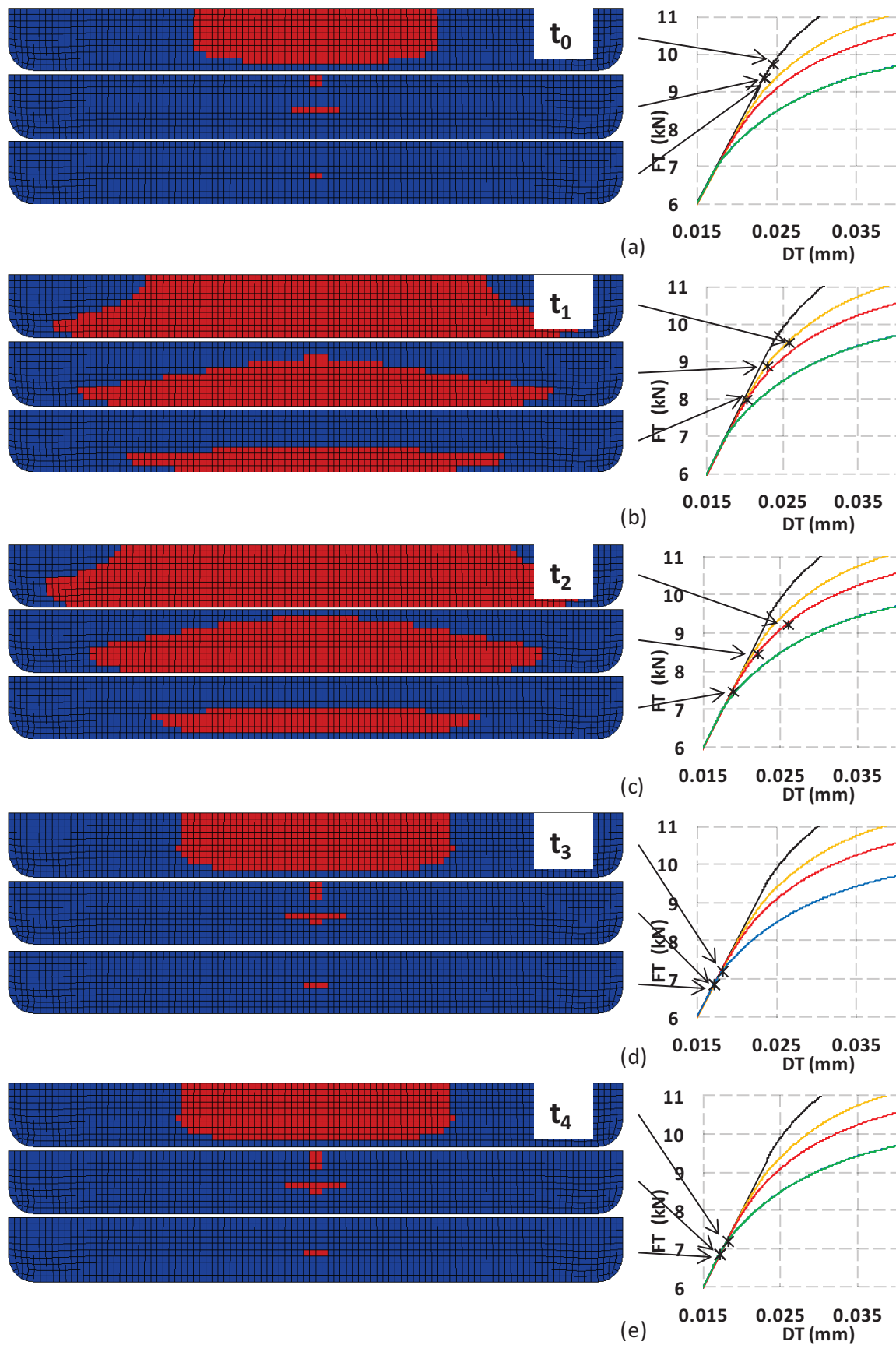


Fig. III.28. Essais Arcan modifié HT en cisaillement ( $90^\circ$ ), apparition de la plasticité (rouge) dans la demi-couche de colle vue de dessus et points correspondants sur les courbes Force-Déplacement, à : (a)  $t_0$ , (b)  $t_1$ , (c)  $t_2$ , (d)  $t_3$  et (e)  $t_4$ .

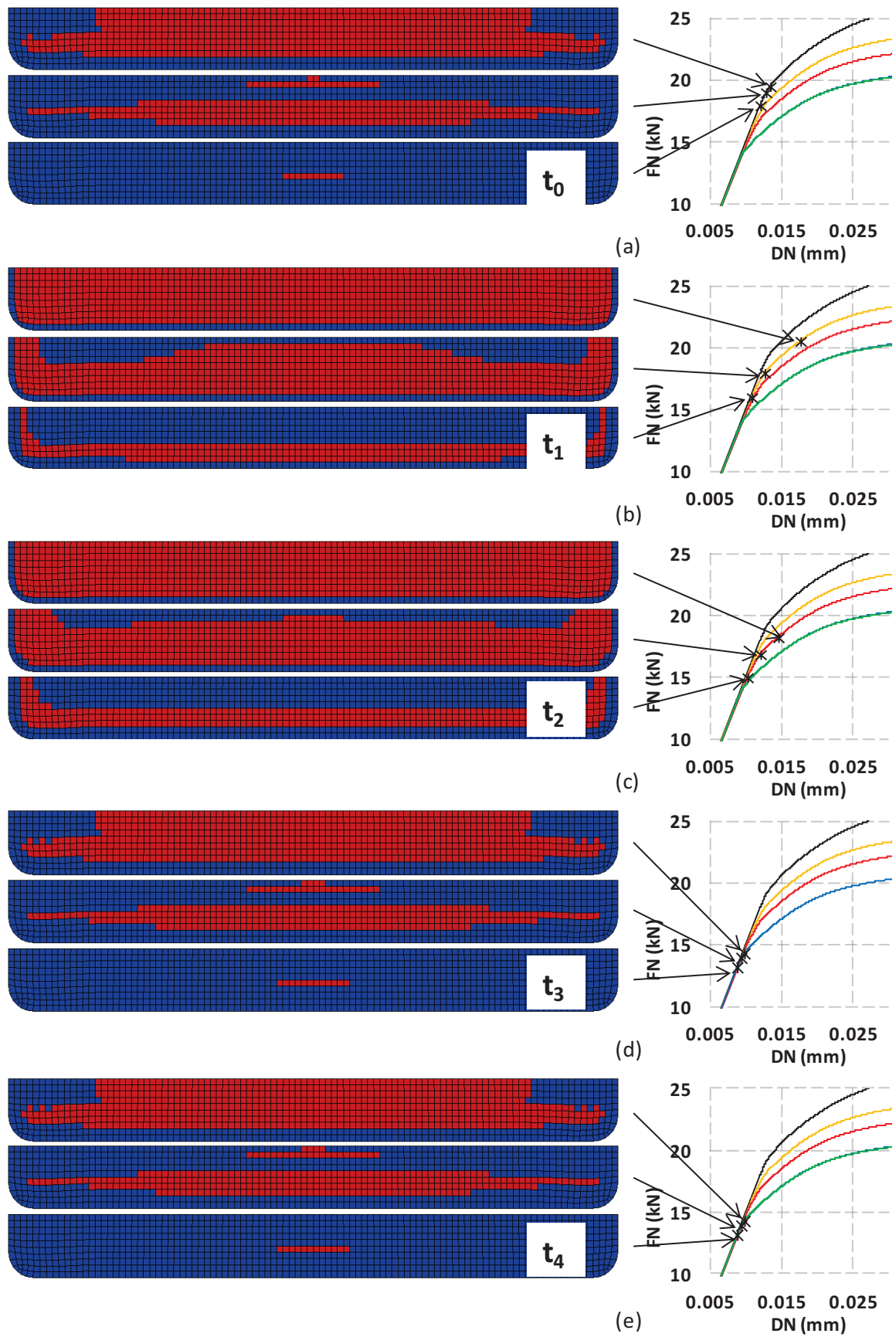


Fig. III.29. Essais Arcan modifié HT en traction ( $0^\circ$ ), apparition de la plasticité (rouge) dans la demi-couche de colle vue de dessus et points correspondants sur les courbes Force-Déplacement, à : (a)  $t_0$ , (b)  $t_1$ , (c)  $t_2$ , (d)  $t_3$  et (e)  $t_4$ .

Pour les deux derniers temps de vieillissement  $t_3$  et  $t_4$  (Fig. III.28(d) et (e)), l'eau a commencé à atteindre le centre de l'éprouvette, y abaissant le seuil de plasticité. On retrouve alors le premier mode de développement de la plasticité : une première zone très localisée de plasticité apparaît au quart de la largeur, suivie immédiatement d'une apparition de plasticité au centre de l'éprouvette et un développement de la plasticité à partir de cette zone. Pour comparaison, les profils de concentration en eau dans la couche de colle sont donnés en Fig. III.30. Cette fois ci, aucune extrapolation n'est réalisée de sorte à avoir la concentration moyenne sur chaque élément.

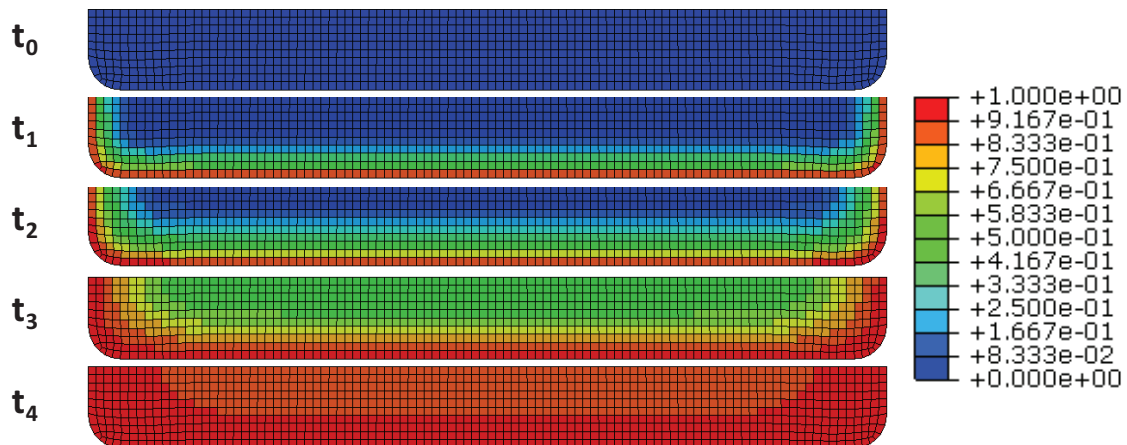


Fig. III.30. Profils de concentration aux différents temps de vieillissement.

Les observations sont similaires à  $0^\circ$  (Fig. III.29) et dans les autres directions de chargement. Le développement de la plasticité durant le vieillissement en milieu marin est donc modifié. Cela confirme donc l'hypothèse réalisée un peu plus tôt : contrairement à l'état non vieilli, il n'est pas possible de déterminer directement la surface seuil par l'identification des forces à plastification, puis la détermination des couples Mises-pression hydrostatique dans l'élément central de la couche de colle. Il est bien nécessaire de recourir à une identification inverse pour la détermination de la fonction seuil durant le vieillissement.

### III.6.7 Evolution de la viscosité

La viscosité est un paramètre influant sur le comportement des adhésifs. Etant donné que les chargements réalisés sont monotones et effectués à vitesses de traverse constantes, on considère que les effets de vitesse s'expriment très peu. En toute rigueur, il faut cependant vérifier que cela reste vrai durant le vieillissement. En effet, celui-ci peut influencer sur la viscosité [ASH 11].

En Fig. III.31 sont présentées pour un essai Arcan modifié en cisaillement ( $90^\circ$ ) les forces appliquées en fonction du temps. Ces courbes sont données pour le cycle HT à l'état non vieilli ( $t_0$ ) et à éprouvette quasi-saturée ( $t_4$ ). Pour un chargement monotone, aucune différence de réponse n'est détectable, les pentes  $dF/dt$  pour les différents régimes sont identiques. Dans le cas de l'étude, la viscosité pourra bien être négligée. Pour savoir si elle est vraiment modifiée durant le vieillissement, il faudrait réaliser des essais de fluage par exemple.

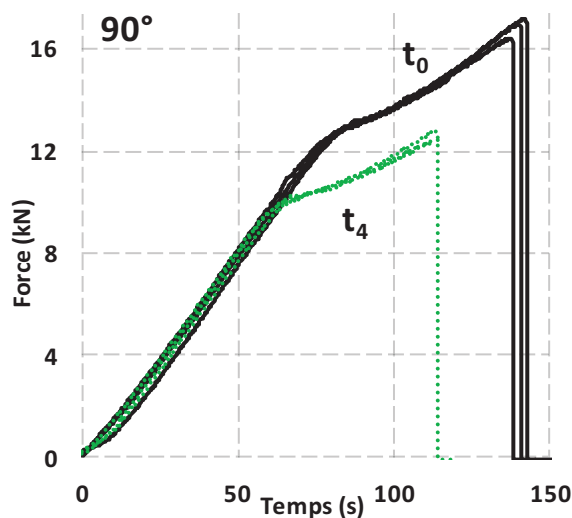


Fig. III.31. Essais Arcan modifié à 90° pour le cycle HT avant et à la fin du vieillissement.

### III.7. Conclusions sur l'intégration de l'effet du vieillissement dans le modèle

Le vieillissement a été étudié pour intégrer son effet dans le modèle de comportement identifié. Les lois de diffusion ont été déterminées par suivi gravimétrique sur les deux cycles de cuisson et pour deux températures de vieillissement. La diffusion Fickienne identifiée a été intégrée dans un modèle éléments-finis. Cela a permis de déterminer des temps de vieillissement pertinents et d'identifier les profils de concentration à ces temps pour pouvoir réaliser un calcul éléments-finis couplé par la suite. Des essais de traction sur éprouvettes massiques ont permis de mettre en évidence la compétition entre deux phénomènes lors du vieillissement en milieu marin. Le premier phénomène est un effet attendu de dégradation de l'adhésif par l'eau lors de l'absorption. Cet effet a été identifié comme totalement réversible et étant donné que le gonflement est négligeable pour cet adhésif devant les autres phénomènes, la dégradation est quasi-uniquement une plastification de la colle. Le deuxième effet n'a pas été déterminé avec certitude absolue. A priori, il s'agit d'une poursuite de polymérisation de l'adhésif plutôt que d'un vieillissement physique et/ou chimique. Ce dernier phénomène fait que les matériaux ayant subi les deux cycles de cuisson évoluent avec le temps vers un seul et même matériau. D'autres analyses seraient nécessaires pour identifier avec certitude ce second phénomène, quelques pistes peuvent être proposées comme des spectroscopies infrarouge ou des essais de traction pour des éprouvettes vieilles à 40°C sous azote.

Les essais Arcan modifié menés sur éprouvettes vieilles ont donné de riches bases de données expérimentales pouvant permettre une identification de l'effet du vieillissement par la suite. Pour le cycle BT, la compétition entre les deux phénomènes s'exprime logiquement beaucoup plus que pour le cycle HT. Ces derniers essais sont donc plus adaptés à une identification. Cependant, il faudrait s'affranchir totalement de la supposée poursuite de polymérisation qui est un effet dû au vieillissement accéléré et non pas à la dégradation de l'adhésif par l'eau. Il a donc été décidé de

n'utiliser que les trois derniers temps de vieillissement pour lesquels l'adhésif est totalement polymérisé et d'utiliser un nouveau  $t_0$ : des éprouvettes du cycle HT recuites 1 mois à 40°C. Malheureusement, les résultats donnés par cette référence n'ont pas été concluants car les composants de l'adhésif avaient vieilli. L'identification a donc été réalisée sur  $t_2$ ,  $t_3$  et  $t_4$  HT et un état de référence approximé.

Une procédure d'identification inverse globale a donc été mise en place, permettant de déterminer une évolution des paramètres initiaux de Mahnken-Schlimmer, grâce à un logiciel d'optimisation minimisant l'erreur entre résultats expérimentaux et simulations éléments-finis couplant mécanique et diffusion. Une démarche d'identification séquentielle des paramètres de Mahnken-Schlimmer a été proposée et utilisée.

Au final, l'approximation de l'état initial s'est avérée assez bonne et a été affinée. Un jeu de paramètres dépendant de la concentration en eau et permettant de bien décrire les trois derniers temps de vieillissement a été identifié. Il aurait été nécessaire d'avoir les bons résultats expérimentaux initiaux, néanmoins, les objectifs de la thèse sont remplis: une méthode a été développée pour décrire le comportement 3D d'un adhésif en assemblage sous sollicitations multiaxiales, dans le cadre de vieillissements en milieux humides. Une perspective d'amélioration du modèle a été proposée pour prendre en compte tous les phénomènes en présence.

∞

Il est clair que la procédure d'identification de l'effet du vieillissement est longue et complexe. L'essai Arcan modifié, bien que performant, présente certaines limites. Il serait très intéressant pour l'étude de disposer d'un essai permettant de raccourcir les temps nécessaires à la saturation en eau, donc de réduire la longueur dans la direction où se fait la diffusion. Pour cela, un nouvel essai de caractérisation du comportement en vieillissement plus adapté à la problématique est développé dans la suite de l'étude: un essai de Traction/Compression-Torsion.





## Chapitre IV :

# **Développement d'un nouvel essai plus adapté à l'étude du vieillissement des assemblages collés en milieu humide : essai de Traction/Compression - Torsion (TTC)**

### Résumé

Le chapitre précédent a présenté la mise en place de l'identification de l'effet du vieillissement en milieu humide et son intégration dans le modèle de comportement de type Mahnken-Schlimmer. Cette identification complexe a fait appel à un essai Arcan modifié qui a pu montrer quelques limites. Ce chapitre propose donc un nouvel essai multiaxial plus adapté à l'étude du vieillissement en milieu humide : un essai de Traction/Compression-Torsion. Le choix d'une géométrie d'éprouvette a tout d'abord été détaillé puis les résultats expérimentaux à l'état non vieilli ont été présentés. Ces essais avaient un double objectif. Le premier était la validation du dispositif, le second était la validation du modèle de comportement identifié avec l'essai Arcan modifié. Une fois ces deux objectifs validés, des essais ont été réalisés sur éprouvettes vieilles pour montrer les forces de cet essai et ses avantages par rapport à l'essai Arcan modifié. Les résultats expérimentaux ont permis de réaliser une validation partielle du modèle dépendant de la concentration en eau, identifié dans le chapitre précédent.

## Contenu :

<b>IV.1.</b>	<b>Origine du besoin d'un nouvel essai .....</b>	<b>137</b>
<b>IV.2.</b>	<b>Présentation de l'essai TTC.....</b>	<b>138</b>
<b>IV.3.</b>	<b>Sélection d'une géométrie d'éprouvette .....</b>	<b>140</b>
IV.3.1	Conditions nécessaires à un bon essai .....	140
IV.3.2	Géométries considérées .....	140
IV.3.3	Hypothèses de modélisation.....	141
IV.3.4	Résultats des simulations .....	143
IV.3.4.a)	Analyse à l'interface et dans le plan moyen du joint de colle .....	143
IV.3.4.b)	Conclusion sur la première analyse.....	146
IV.3.4.c)	Tracé de la contrainte dans la couche de colle dans le plan Mises-p .....	147
IV.3.4.d)	Conclusion sur le choix d'une géométrie d'éprouvette .....	148
<b>IV.4.</b>	<b>Description du dispositif expérimental TTC et des résultats expérimentaux .....</b>	<b>149</b>
IV.4.1	Préparation des éprouvettes .....	149
IV.4.2	Présentation du dispositif expérimental .....	150
IV.4.3	Procédure expérimentale .....	153
IV.4.4	Résultats expérimentaux .....	154
<b>IV.5.</b>	<b>Validation de l'essai TTC sur l'état non vieilli .....</b>	<b>155</b>
IV.5.1	Comparaison Arcan modifié/TTC .....	155
IV.5.2	Validation de la loi de comportement identifiée à l'état non vieilli .....	158
<b>IV.6.</b>	<b>Etude du vieillissement des éprouvettes TTC.....</b>	<b>160</b>
IV.6.1	Simulation de la diffusion d'eau dans une éprouvette TTC.....	160
IV.6.2	Essais TTC sur éprouvettes vieilles .....	161
IV.6.3	Première validation du modèle identifié tenant compte de la concentration en eau .....	166
<b>IV.7.</b>	<b>Conclusions sur le développement d'un essai TTC .....</b>	<b>168</b>

## IV.1. Origine du besoin d'un nouvel essai

L'identification de lois de comportement décrivant le comportement des adhésifs nécessite l'utilisation d'essais mécaniques multiaxiaux. L'essai Arcan modifié utilisé au laboratoire étant bien maîtrisé et ayant fait ses preuves, il a été naturellement utilisé majoritairement durant ces travaux de thèse. Cependant, il présente certaines limites :

- Le domaine de sollicitations multiaxiales est limité à la compression-cisaillement (dernier trou du dispositif à 135°). Il est par conséquent impossible d'atteindre la compression.
- Le domaine de sollicitations est discret. Il est représenté dans le plan Mises-p en Fig. IV.1(a). Le domaine est réduit à un nombre fini de directions de chargement, donné par le nombre de trous du dispositif (0°, 22.5°, 45°, 67.5°, 90°, 112.5°, 135°). De plus, une fois la direction de chargement sélectionnée, il n'est pas possible d'en changer.
- Les chargements réalisés sont proportionnels en efforts et conduisent à des vitesses de sollicitations différentes en cisaillement et en traction.
- Les vitesses de déformation sont légèrement différentes selon l'angle  $\gamma$  considéré. De plus, les modèles utilisés ne tenant pas compte de la viscosité, il faudrait idéalement une vitesse de déformation constante dans la colle au cours de l'essai.

Une première amélioration amenée au dispositif Arcan modifié a été un usage en Caisson Hyperbare d'Essais Mécaniques (CHEM) à l'Ifremer par Cognard et al. [COG 10]. Pour ce faire, le montage a été placé dans un caisson hyperbare (Fig. IV.1(b)) d'une capacité de 600 bars avec une vitre permettant la corrélation d'images et jusqu'à 900 bars sans vitre. Après sélection d'un angle de sollicitation avec le dispositif Arcan modifié et fermeture du caisson, il est possible de réaliser une compression hydrostatique en appliquant une pression dans le caisson et réaliser un essai Arcan classique. Les trajets de chargement non proportionnels disponibles sont représentés en Fig. IV.1(c). Le domaine de sollicitations couvert (Fig. IV.1(d)) reste discret : il est déterminé par l'angle de sollicitation choisi sur le dispositif Arcan modifié, mais tout point dans le domaine peut être atteint en choisissant la bonne configuration. Un essai idéal permettrait de parcourir le domaine de sollicitations de manière continue.

Dans le cadre de l'étude, un essai adapté au vieillissement présenterait une dimension petite. En effet, concernant les éprouvettes Arcan modifié, la dimension régissant la diffusion est la largeur de l'éprouvette et il est très difficile de diminuer cette dimension. Un essai bien adapté à la diffusion doit permettre de réduire les temps de saturation d'éprouvette et donc de présenter une dimension caractéristique plus faible.

Un bon essai doit donc permettre de réduire les temps de saturation d'éprouvette et de parcourir le domaine de sollicitations de manière continue. Pour cela, un essai multiaxial de Traction / Compression – Torsion (TTC) est proposé. Il est décrit dans [ARN 14].

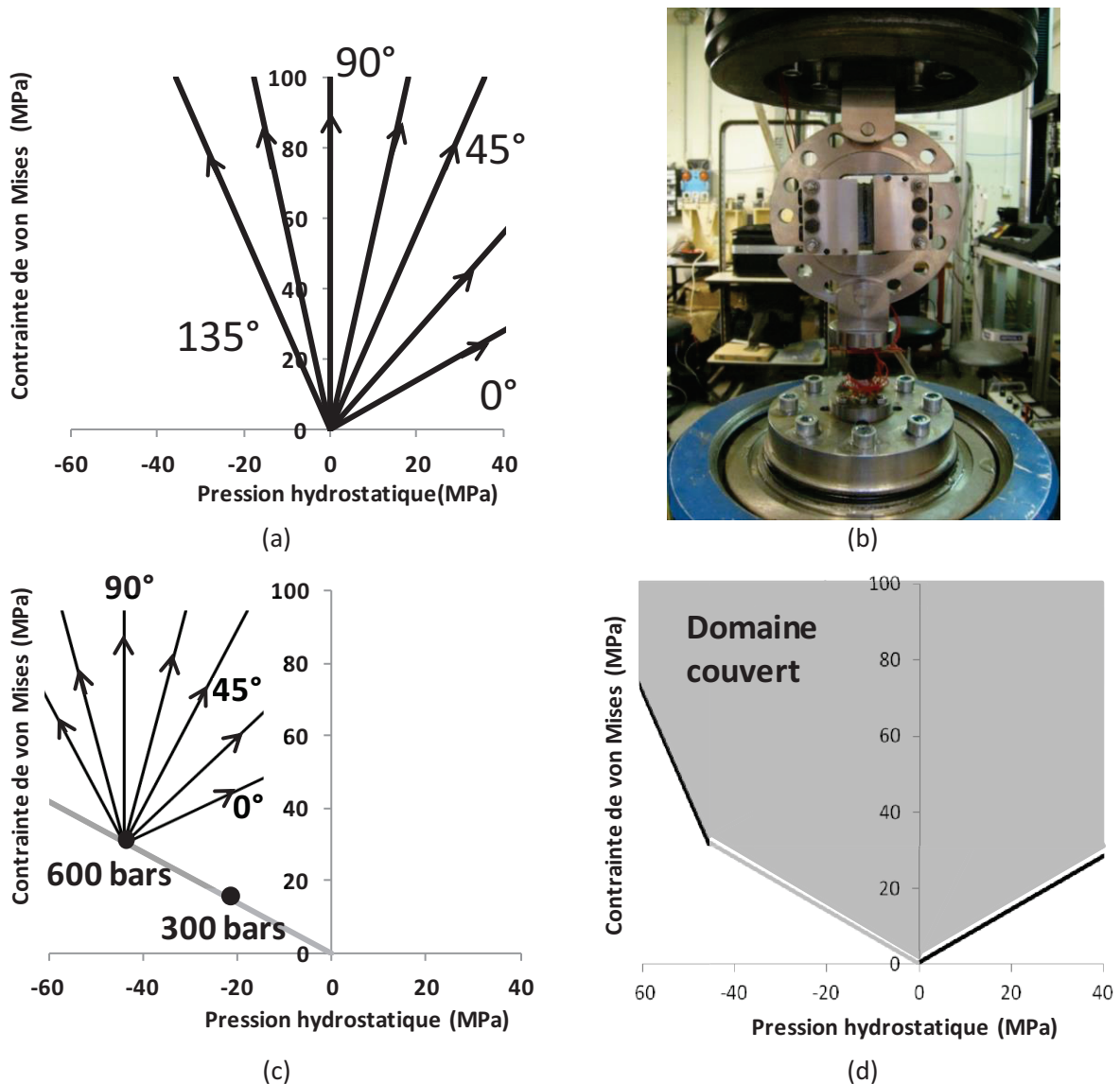


Fig. IV.1. Essai Arcan modifié : (a) Domaine de sollicitations couvert, (b) Dans le caisson hyperbare (CHEM) de l'Ifremer [MAU 12], (c) Directions de chargement disponibles dans le CHEM et (d) Domaine de sollicitations couvert dans le CHEM.

## IV.2. Présentation de l'essai TTC

Dans la littérature, les essais sur éprouvettes cylindriques sont généralement des essais de traction [BIB] ou de torsion [BIB] et beaucoup plus rarement des essais de traction-torsion [BIB]. En effet, ce type d'essai nécessite l'utilisation d'une machine de traction-torsion, une instrumentation de l'essai délicate et des conditions limites extrêmement soignées.

L'essai ici proposé est un essai de type traction-torsion permettant également les sollicitations de compression mixtes, jusqu'à la compression, chargement rarement étudié dans la littérature. L'essai de traction/compression-torsion (TTC) est réalisé sur éprouvettes tubulaires collées bout-à-bout. Le domaine couvert par cet essai est alors décrit en Fig. IV.2. Il est continu en 2 morceaux : une configuration d'essai permettant de réaliser des combinaisons de compression-torsion et une

configuration permettant d'explorer les sollicitations de traction-torsion. Il présente plusieurs avantages qui en font un bon complément de l'essai Arcan modifié :

- Il permet d'explorer des sollicitations de compression au-delà de la compression-cisaillement de l'Arcan (135°).
- Il permet de réaliser des chargements non proportionnels totalement contrôlés par le ratio Force/Couple appliqué. Des exemples de tels chargements sont proposés en Fig. IV.2.
- Il est également possible de maîtriser précisément les taux de déformation dans la colle, par une boucle de rétroaction par exemple [MAH 05].
- Dans le cadre de l'étude du vieillissement, la diffusion sur éprouvettes tubulaires est uniquement 1D dans la direction radiale, contrairement aux éprouvettes parallélépipédiques de l'Arcan modifié où la diffusion a lieu dans deux dimensions. L'analyse des phénomènes de vieillissement est alors plus simple.
- Pour finir, les géométries des éprouvettes utilisées présentent des épaisseurs de tube bien inférieures à la plus petite dimension des éprouvettes Arcan modifié, diminuant considérablement les temps de vieillissement pour parvenir à saturation. Pour rappel, une éprouvette Arcan modifié nécessite plus d'un an avant de parvenir à saturation pour la colle étudiée. Réduire ce temps d'attente permet donc de réduire considérablement les temps d'étude.

Les deux derniers points énoncés font de l'essai TTC un essai plus adapté à l'étude du vieillissement des assemblages collés.

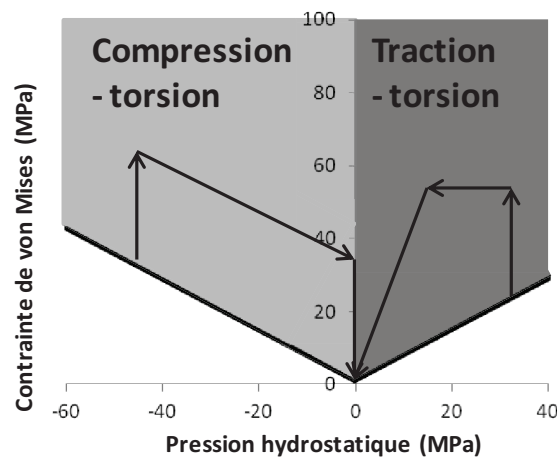


Fig. IV.2. Essai TTC : domaine de sollicitations couvert.



## IV.3. Sélection d'une géométrie d'éprouvette

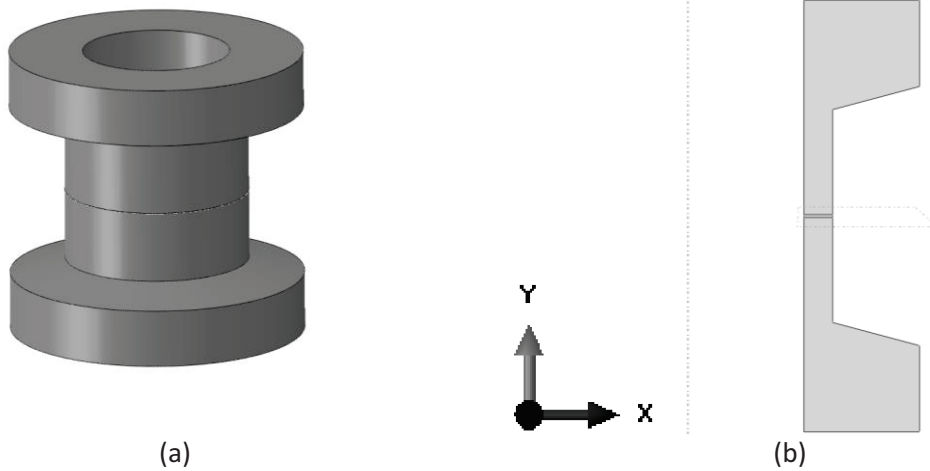
### IV.3.1 Conditions nécessaires à un bon essai

Le choix d'une géométrie d'éprouvette est réalisé en respectant quelques conditions nécessaires à la qualité de l'essai :

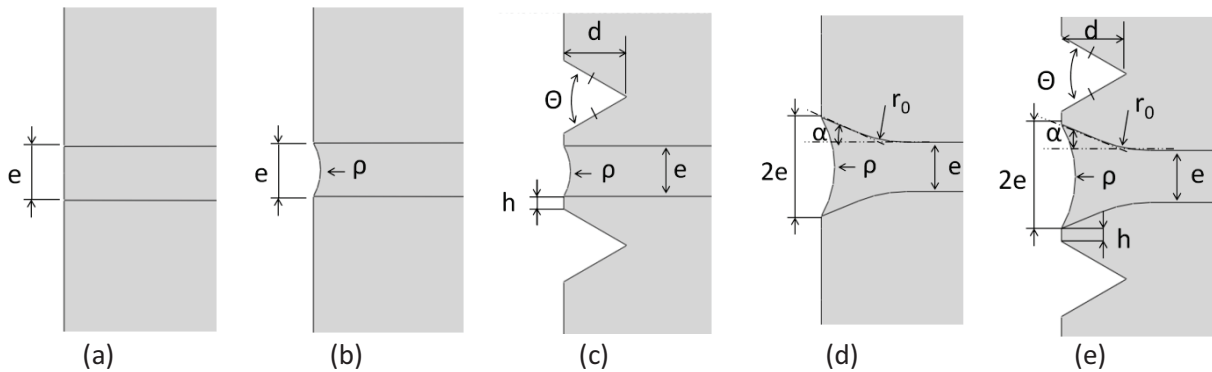
- Pour éviter une trop grande complexité d'analyse des résultats expérimentaux et une dispersion des résultats, une seule géométrie d'éprouvette sera utilisée pour tous les essais.
- Les épaisseurs de collage étant caractéristiques d'applications industrielles, les épaisseurs de collage seront faibles, de l'ordre de quelques dixièmes de millimètres. La qualité du collage est donc de grande importance. Il faudra s'assurer d'un contrôle précis de l'épaisseur via un dispositif de collage dédié, qui garantira également l'élimination d'un maximum de défauts de collage tels les défauts de coaxialité.
- Les dispositifs d'essai et de serrage de l'éprouvette ne devront pas perturber le champ de contraintes dans la couche de colle pour éviter toute précharge de l'adhésif.
- Les effets de bords devront être minimisés, tout en cherchant à obtenir le champ de contraintes le plus uniforme possible dans l'adhésif.

### IV.3.2 Géométries considérées

Le respect des premières conditions a orienté le choix d'éprouvette vers des éprouvettes tubulaires de géométries similaires à celle présentée en Fig. IV.3(a). Différentes géométries locales proches du joint de colle sont ensuite étudiées pour répondre à la dernière condition : minimisation des effets de bords et obtention de la distribution de contrainte la plus uniforme possible dans la colle. Pour cela, des études éléments-finis sont réalisées sur un modèle d'éprouvette axisymétrique avec prise en compte de la torsion (Fig. IV.3(b)). La première géométrie locale étudiée (a) est une géométrie simple à bords droits (Fig. IV.4(a)). Il est reconnu qu'après application de l'adhésif et de pression sur l'éprouvette, la colle a tendance à déborder, cela créant un bourrelet plus ou moins important selon le collage. Ce bourrelet qui varie d'un collage à l'autre est une source de dispersion. Il est donc systématiquement nettoyé après collage dans le cadre de la thèse par passage d'un coton-tige, qui introduit un rayon de courbure répétable au niveau de la couche de colle, illustré en Fig. IV.4(b) sur la géométrie (b). Pour améliorer la répétabilité et être représentatif des collages réalisés, les géométries suivantes présenteront toutes un nettoyage du joint de colle. L'usage de becs étant reconnu comme particulièrement efficace pour la réduction des effets de bords, la géométrie (c) présente des becs près du joint de colle et un nettoyage (Fig. IV.4(c)). Une géométrie alternative aux becs pour réduire les effets de bords avait été utilisée par Bordes et al. [BOR 09a]. Elle consiste à réaliser un congé près des bords libres du substrat. Cette dernière géométrie ajoutée à un nettoyage du joint de colle (d) est présentée en Fig. IV.4(d). La même géométrie locale à laquelle des becs sont ajoutés constitue la géométrie (e) illustrée en Fig. IV.4(e). Il est à noter que les géométries locales étudiées ici se retrouvent à l'intérieur et à l'extérieur du tube.



**Fig. IV.3. Epruvette de Traction/Compression-Torsion : (a) Modèle CAO 3D et (b) Modèle axisymétrique 2D.**



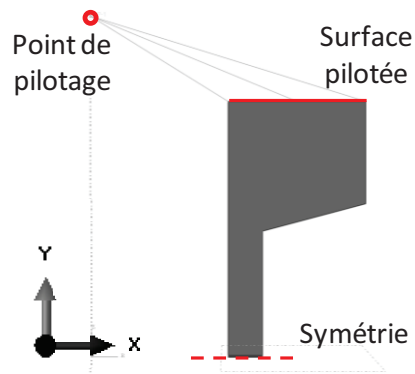
**Fig. IV.4. Géométries locales près du joint de colle qui seront analysées par éléments-finis : (a) Bords droits, (b) Bords nettoyés, (c) Becs avec bords nettoyés, (d) Congés avec bords nettoyés et (e) Congés avec becs et bords nettoyés.**

Les paramètres définissant les géométries locales en Fig. IV.4 sont  $e = 0.4$  mm,  $\rho = 0.4$  mm,  $h = 0.1$  mm,  $d = 0.5$  mm,  $\Theta = 60^\circ$ ,  $\alpha = 22.5^\circ$  et  $r_0 = 1$  mm. Ils représentent respectivement l'épaisseur du joint de colle, le rayon de courbure du nettoyage, la distance entre le début du bec et la surface de collage, la profondeur des becs, l'angle des becs et le rayon du congé.

### IV.3.3 Hypothèses de modélisation

La modélisation éléments-finis est réalisée sous hypothèse élastique pour des substrats en aluminium 2017 et une colle époxy bi-composants Huntsman Araldite® 420A/B [ARA 04]. Leurs modules d'Young et coefficient de Poisson sont respectivement  $E_S = 70$  GPa,  $\nu_S = 0.3$  et  $E_A = 2.2$  GPa,  $\nu_A = 0.34$ . L'épaisseur de collage retenue est de 0.4 mm.

L'éprouvette entière est prise en compte dans la modélisation, jusqu'aux pieds de l'échantillon où le montage de l'éprouvette dans le dispositif d'essai est réalisé par serrage de vis. Le modèle utilisé est axisymétrique et emploie des éléments CGAX3 et CGAX4 [ABQ 10] permettant la prise en compte de la torsion. L'usage de la symétrie au milieu du joint de colle permet de restreindre le modèle à une moitié d'éprouvette (Fig. IV.5).



**Fig. IV.5. Modèle éléments-finis : conditions limites.**

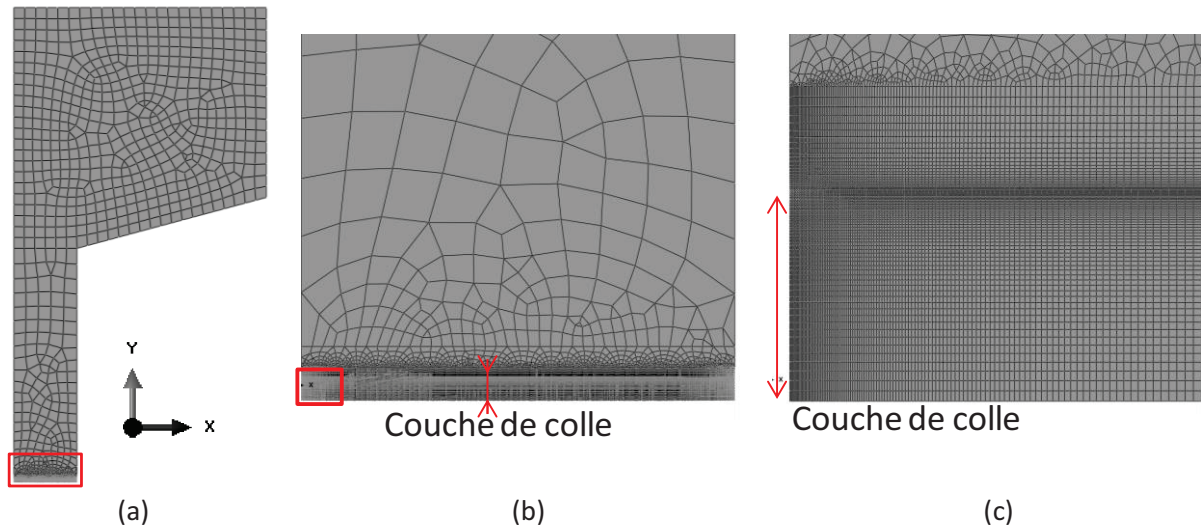
Les conditions limites utilisées sont également visibles sur cette figure. Elles consistent en un kinematic coupling entre la surface pilotée et un point de pilotage. Cette condition est particulièrement bien adaptée pour décrire la cinématique de l'essai (détaillée plus loin) où la surface pilotée est vissée au montage d'essai. Le serrage assure que la cinématique de la surface est la même que celle du montage. Traction/compression et/ou torsion sont appliqués au point de pilotage. Le pilotage est alors réalisé en force et couple, de telle sorte que la contrainte équivalente appliquée soit de 1 MPa. Le pilotage est résumé en Tab. IV.1, la surface collée est  $S = 452 \text{ mm}^2$ , le rayon moyen du tube est  $R = 18 \text{ mm}$ .

Angle $\gamma$	Force (kN)	Couple (N.mm)
0°	$S$	0
45°	$\frac{S}{\sqrt{2}}$	$\frac{S.R}{\sqrt{2}}$
90°	0	$S.R$
135°	$-\frac{S.R}{\sqrt{2}}$	$\frac{S.R}{\sqrt{2}}$

**Tab. IV.1. Récapitulatif des chargements appliqués.**

Les degrés de liberté du point de pilotage sont tous bloqués, sauf ceux dans les directions de mouvement. Pour éviter tout mouvement de corps rigide, la ligne de symétrie au milieu du joint de colle est bloquée en rotation autour de l'axe d'axisymétrie.

Pour une détermination précise de l'état de contrainte dans la colle, il est nécessaire d'utiliser des maillages très fins, similaires à ceux utilisés par Cognard et al. [COG 12]. La taille globale d'élément dans les substrats est de 0.1 mm (Fig. IV.6(a)) et celle dans l'adhésif est de 0.01 mm, soit 50 éléments dans la demi-épaisseur (Fig. IV.6(b)). Près des bords libres de l'adhésif, elle est raffinée jusqu'à 0.001 mm (Fig. IV.6(c)) pour analyser précisément les éventuels effets de bords. Le maillage obtenu est composé de 45 000 éléments dont 28 500 dans la couche de colle.



**Fig. IV.6. Maillage d'une éprouvette TTC : (a) Vue globale, (b) Zoom sur la zone centrale et (c) Zoom sur le joint de colle près du bord.**

#### IV.3.4 Résultats des simulations

##### IV.3.4.a) Analyse à l'interface et dans le plan moyen du joint de colle

Pour chaque géométrie considérée en Fig. IV.4, la contrainte de von Mises et la pression hydrostatique sont tracées en fonction de la longueur de recouvrement, à l'interface colle/substrat et dans le plan moyen du joint de colle pour une sollicitation de traction et pour une sollicitation de torsion. Il est à noter qu'en traction, les distributions de contraintes ne sont pas symétriques. Cela est dû à la contraction de l'éprouvette en son milieu due à la cinématique de l'essai.

Conformément aux attentes, la première géométrie (bords droits, Fig. IV.4(a)) provoque en traction de fortes concentrations de contraintes aux bords du joint de colle, comme illustré en Fig. IV.7(a). Cependant, en torsion, une distribution de contraintes linéaire est obtenue en Fig. IV.7(b), résultat classique de la littérature [ADA 78]. Pointillés et traits pleins sont superposés en torsion, les contraintes sont les mêmes à l'interface et au milieu du joint de colle. Pour une comparaison plus aisée avec les figures suivantes, un zoom est réalisé sur la Fig. IV.7 pour donner la Fig. IV.8.

Garder des bords droits et rajouter un nettoyage des bords du joint de colle (Fig. IV.4(b)) réduit les effets de bords en traction (Fig. IV.9(a)) mais détériore l'uniformité de la contrainte en torsion et crée une légère augmentation de la contrainte aux bords à l'interface (Fig. IV.9(b)). Néanmoins, cette géométrie est plus représentative de la procédure expérimentale puisque les bords sont nettoyés après collage pour diminuer les dispersions dues aux bourrelets de colle.

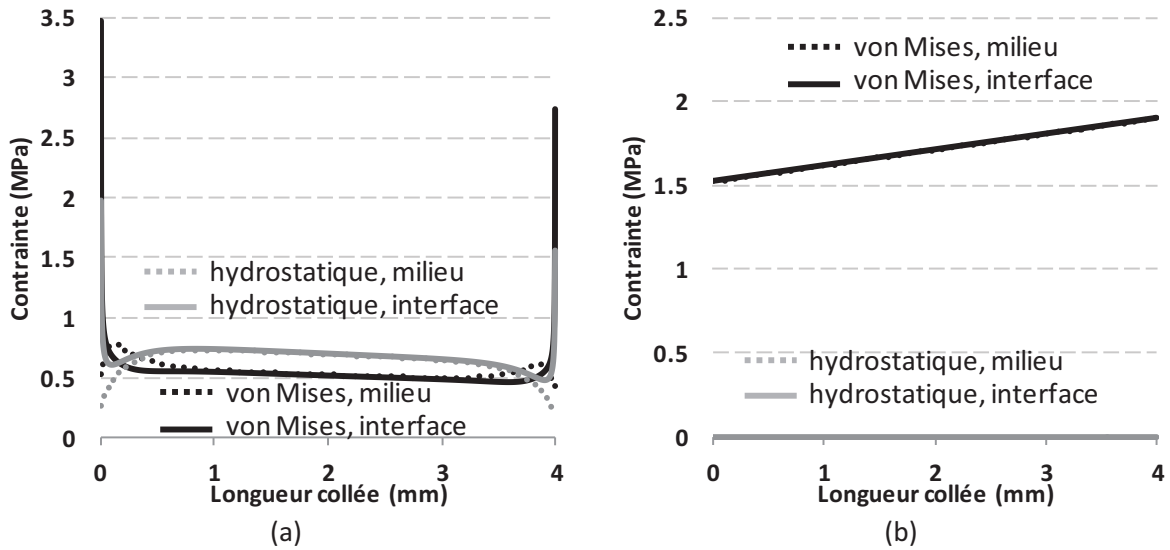


Fig. IV.7. Distribution de contraintes (hydrostatique et von Mises) le long du recouvrement, au milieu de la couche de colle et à l'interface, pour la géométrie à bords droits (Fig. IV.4(a)), résultats pour : (a) Un essai de traction et (b) Un essai de torsion.

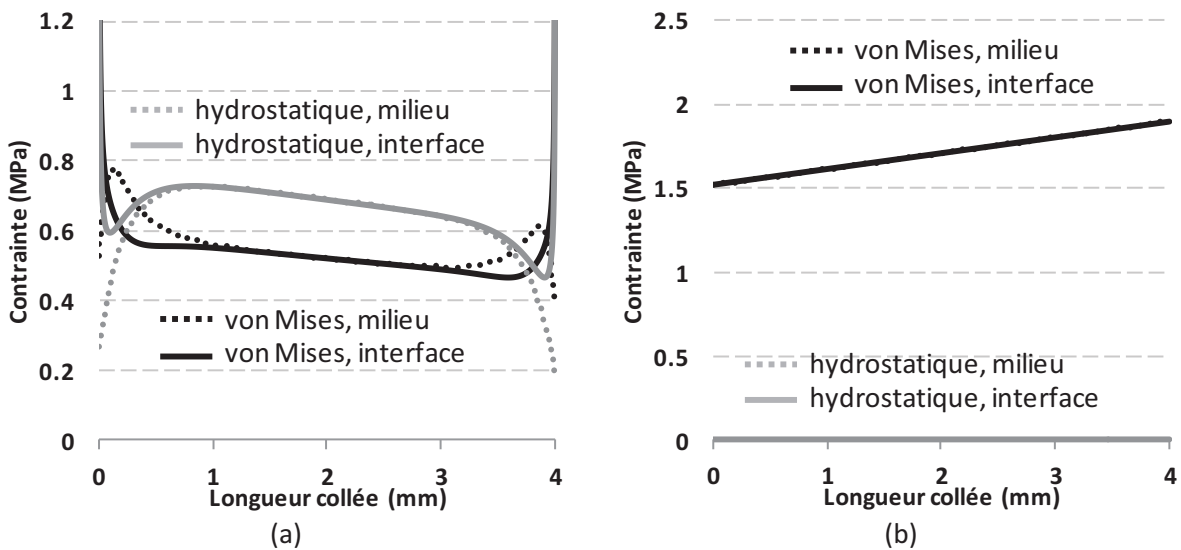


Fig. IV.8. Zoom sur Fig. IV.7 pour se placer à une échelle correcte pour la suite de l'étude : (a) Essai de traction et (b) Essai de torsion.

L'addition de becs au nettoyage (Fig. IV.4(c)) amplifie l'effet positif du nettoyage sur les effets de bords en traction (Fig. IV.10(a)) et ne modifie quasiment pas l'état de contrainte en torsion (Fig. IV.10(b)). Cependant, l'uniformité de la distribution de contraintes est affectée par les becs en traction. Pour conclure, le choix de la géométrie nettoyée avec et sans becs revient à choisir entre une réduction des effets de bords en traction et une détérioration de l'uniformité de la contrainte en traction.

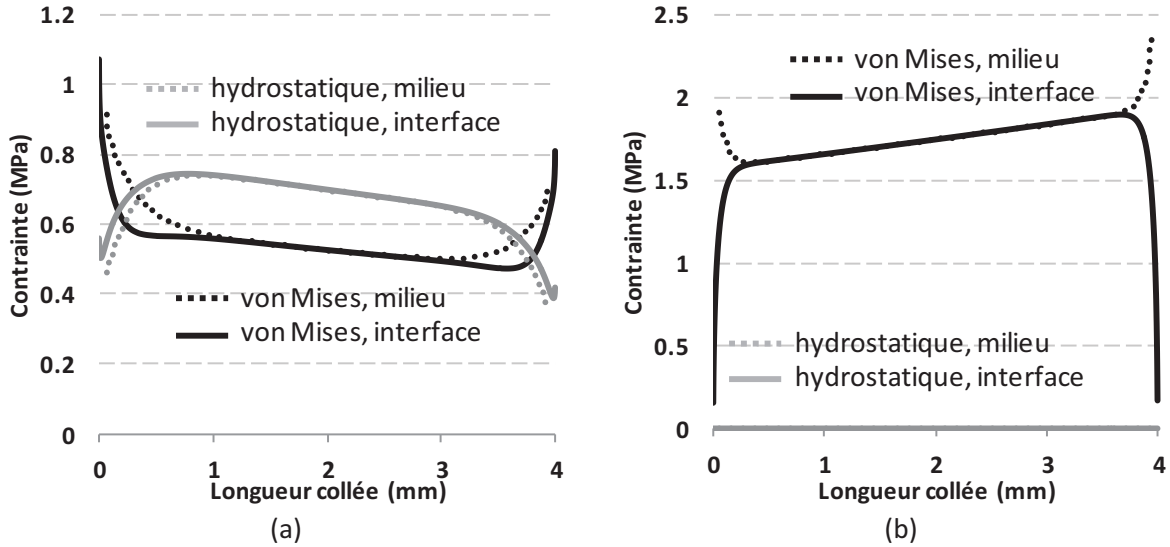


Fig. IV.9. Distribution de contraintes (hydrostatique et von Mises) le long du recouvrement, au milieu de la couche de colle et à l'interface, pour la géométrie à bords nettoyés (Fig. IV.4(b)), résultats pour : (a) Un essai de traction et (b) Un essai de torsion.

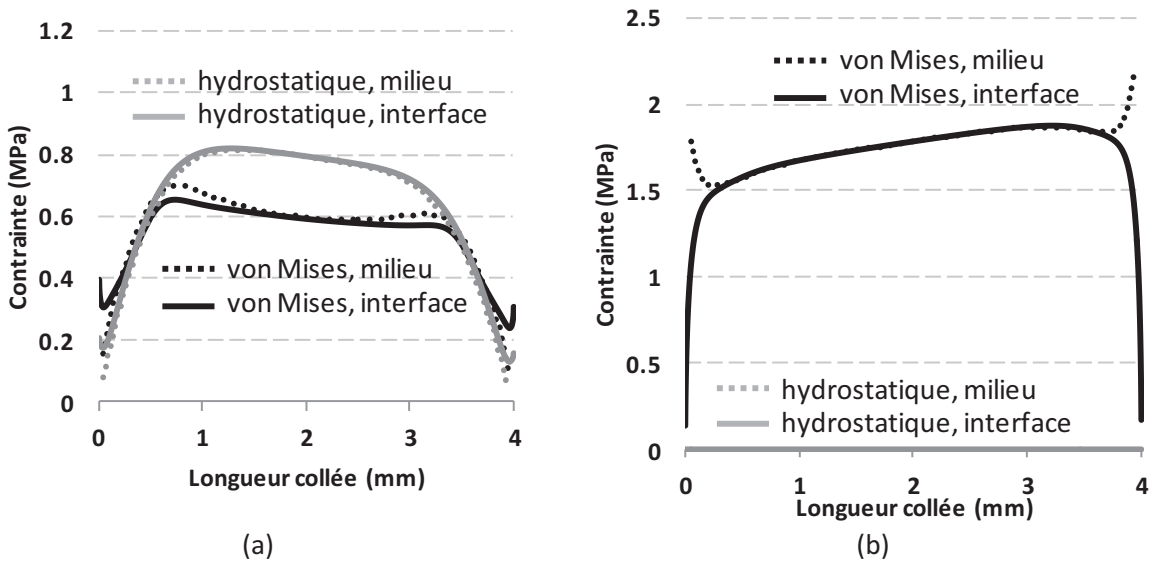


Fig. IV.10. Distribution de contraintes (hydrostatique et von Mises) le long du recouvrement, au milieu de la couche de colle et à l'interface, pour la géométrie à becs et bords nettoyés (Fig. IV.4(c)), résultats pour : (a) Un essai de traction et (b) Un essai de torsion.

Les deux dernières géométries possèdent des substrats avec congés près des bords et un nettoyage du joint de colle (Fig. IV.4(d)). L'usinage de becs (Fig. IV.4(e)) amène très peu d'améliorations, comme illustré en Fig. IV.11(a) et (b) (sans becs) et Fig. IV.12(a) et (b) (avec becs). Ainsi, la géométrie (congés et nettoyage) sans becs est préférée à celle avec becs car les résultats sont sensiblement les mêmes mais les premières éprouvettes sont plus simples à réaliser. La comparaison avec la géométrie à becs et bords nettoyés ne permet pas de conclure si l'une ou l'autre de ces géométries est plus adaptée.

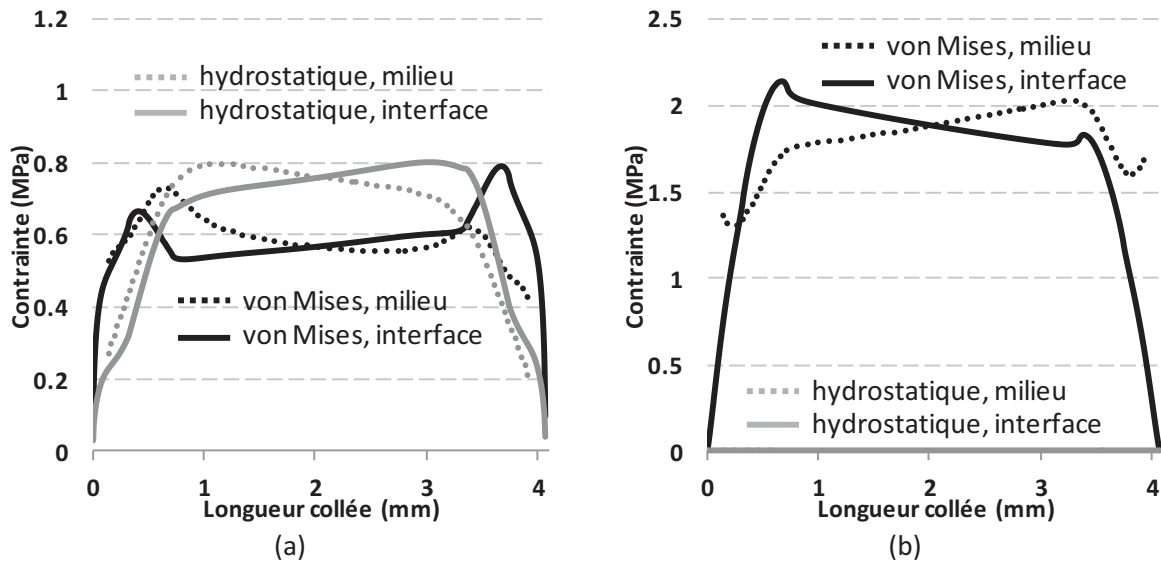


Fig. IV.11. Distribution de contraintes (hydrostatique et von Mises) le long du recouvrement, au milieu de la couche de colle et à l'interface, pour la géométrie avec congés et bords nettoyés (Fig. IV.4(d)), résultats pour : (a) Un essai de traction et (b) Un essai de torsion.

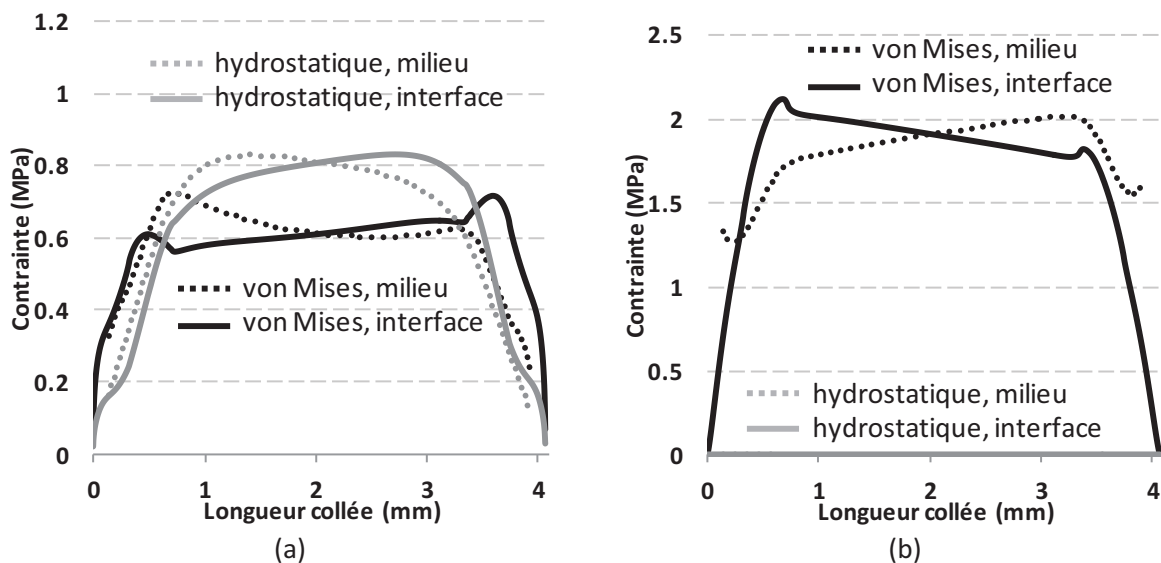


Fig. IV.12. Distribution de contraintes (hydrostatique et von Mises) le long du recouvrement, au milieu de la couche de colle et à l'interface, pour la géométrie avec congés, becs et bords nettoyés (Fig. IV.4(e)), résultats pour : (a) Un essai de traction et (b) Un essai de torsion.

#### IV.3.4.b) Conclusion sur la première analyse

Pour les raisons évoquées précédemment, les géométries (a) (bords droits) et (e) (congés, bords nettoyés et becs) ne sont pas retenues. Un compromis est à trouver entre les géométries (b) (bords nettoyés) et (c) (bords nettoyés et becs). L'analyse actuelle ne permet pas de conclure quelle géométrie entre (c) et (d) (congés et bords nettoyés) est la meilleure.



IV.3.4.c) Tracé de la contrainte dans la couche de colle dans le plan Mises-p

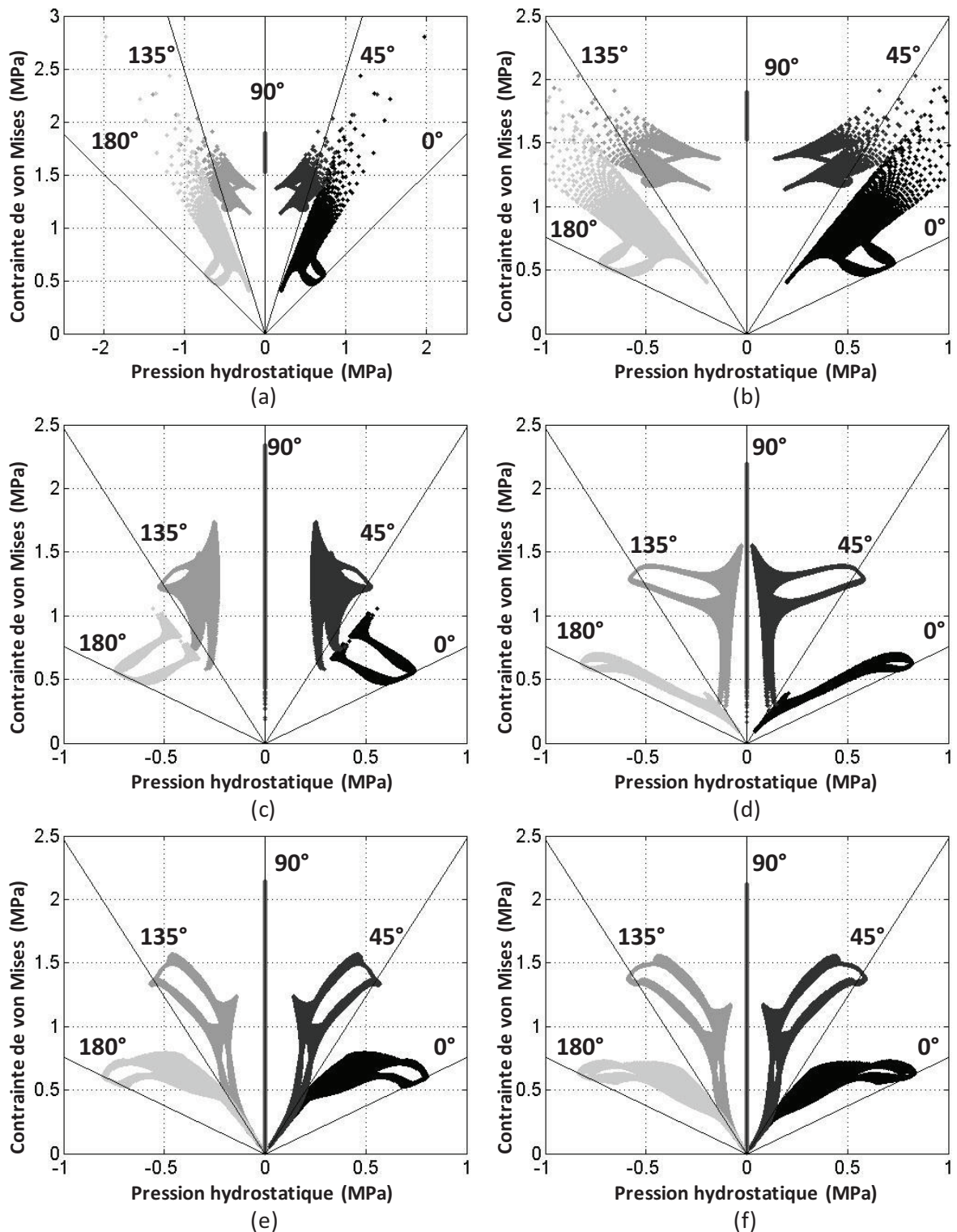


Fig. IV.13. Localisation des points de la couche de colle dans le plan Mises-p en traction (0°), traction-torsion (45°), torsion (90°), compression-torsion (135°) et compression (180°), pour une éprouvette à : (a) Bords droits (Fig. IV.4(a)), (b) Zoom sur le (a) pour une meilleure échelle, (c) Bords nettoyés (Fig. IV.4(b)), (d) Becs et bords nettoyés (Fig. IV.4(c)), (e) Congés et bords nettoyés (Fig. IV.4(d)), et (f) Congés, becs et bords nettoyés (Fig. IV.4(e)).

Un autre aspect à investiguer est, pour chaque géométrie (Fig. IV.4), le tracé de la contrainte dans la couche de colle dans le plan Mises-p pour différents cas de charge : traction, traction-torsion, torsion, compression-torsion, compression (Fig. IV.13). Pour rester cohérent avec les dénominations utilisées avec l'Arcan modifié, ces sollicitations sont respectivement notées  $0^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $135^\circ$ ,  $180^\circ$ . Sont également représentés dans le plan Mises-p (Fig. IV.13), 5 droites. Elles correspondent à des sollicitations pures de traction, traction-torsion, torsion, compression-torsion, compression. Ces graphes sont un témoin de la qualité de l'essai pour chaque direction de chargement. En effet, premièrement, les droites correspondent à des cas de charge parfaits. Plus les points de la couche de colle sont proches de ces lignes, meilleur est l'essai. Deuxièmement, la qualité du test peut aussi être qualifiée par rapport à la taille de la surface que décrivent les points : plus les points sont rapprochés (surface dense), meilleur est le test (bonne uniformité).

D'après la Fig. IV.13(b), la meilleure géométrie pour la torsion est la géométrie à bords droits (Fig. IV.4(a)). La surface décrite par les points est très dense et se trouve sur la droite de torsion. Il peut être déduit de la Fig. IV.13(d) que la géométrie avec becs et nettoyage (Fig. IV.4(c)) est la meilleure pour la traction et la compression car tous les points à  $0^\circ$  se situent très près de la droite de traction. De même les points à  $180^\circ$  sont proches de la droite de compression. Cette géométrie est légèrement meilleure (Fig. IV.13(e) et (f)) que les géométries avec congés et nettoyage (Fig. IV.4(d) et (e)). Les conclusions sont inversées pour les sollicitations mixtes de traction-torsion et compression-torsion : les géométries avec congés et nettoyage (Fig. IV.4(d) et (e)) sont plus adaptées que la géométrie avec becs et nettoyage (Fig. IV.4(c)).

#### *IV.3.4.d) Conclusion sur le choix d'une géométrie d'éprouvette*

Pour chaque type de sollicitation, différents designs se distinguent comme les plus adaptés. Cependant, il est bien plus pratique expérimentalement et numériquement d'utiliser une géométrie d'éprouvette unique. Un compromis doit donc être trouvé entre les différentes géométries proposées.

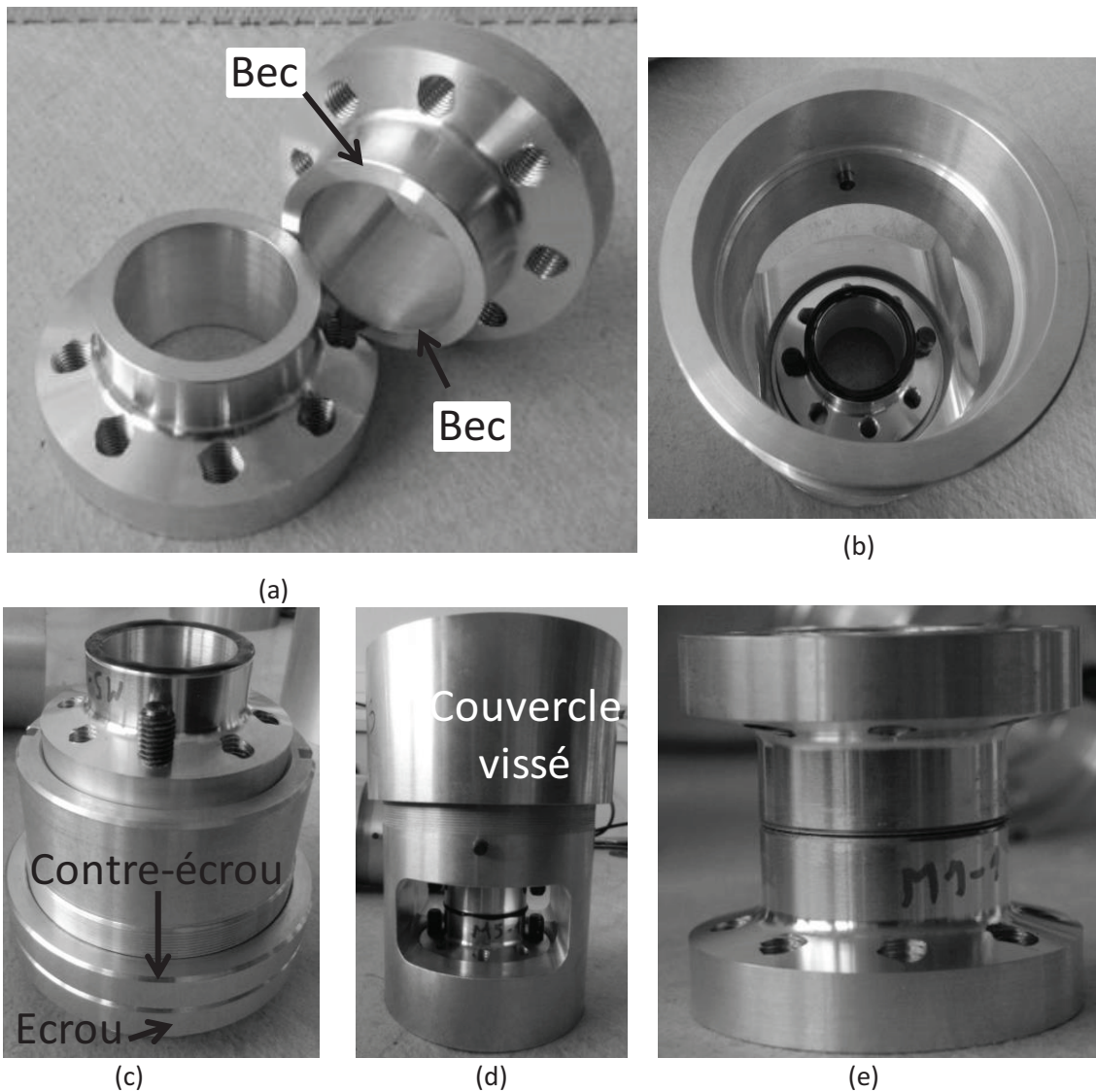
Comme souligné précédemment, les joints de colle sont nettoyés après collage, la géométrie à bords droits, de loin la plus adaptée pour la torsion, est donc à rejeter. Les performances des géométries restantes en torsion sont alors identiques. La géométrie avec uniquement nettoyage ne présente pas de points forts particuliers par rapport aux autres géométries. Les candidats restants sont donc les géométries à becs + nettoyage (Fig. IV.4(c)) et congés + nettoyage (sans becs par commodité) (Fig. IV.4(d)). Le premier est légèrement plus adapté à la traction et compression ( $0^\circ$  et  $180^\circ$ ), le deuxième est légèrement plus adapté à la traction-torsion et compression-torsion ( $45^\circ$  et  $135^\circ$ ).

Au terme de cette étude, les deux géométries ne peuvent réellement être départagées. Le choix est donc fait arbitrairement d'utiliser les éprouvettes avec becs et nettoyage (Fig. IV.4(c)). Cela permet de se trouver dans des conditions similaires à celles rencontrées avec l'essai Arcan modifié. Par ailleurs, si la géométrie avec congés dans les substrats avait été employée, les congés auraient très probablement eu une influence sur la diffusion d'eau lors de l'étude du vieillissement en milieu humide. Cela aurait complexifié l'analyse de l'effet du vieillissement.

#### IV.4. Description du dispositif expérimental TTC et des résultats expérimentaux

Une fois la géométrie d'éprouvette sélectionnée, il est possible de présenter le dispositif, la procédure expérimentale et les résultats expérimentaux.

##### IV.4.1 Préparation des éprouvettes



**Fig. IV.14. Préparation des éprouvettes : (a) Substrats avec becs, (b) Substrat inférieur avec de la colle, (c) Substrat supérieur avec de la colle, (d) Substrats mis en place, couvercle vissé, avec une fenêtre pour nettoyer la bavure de colle et (e) Éprouvette collée et cuite.**

Les éprouvettes sont obtenues à l'aide d'un montage de collage spécifique. Il permet de contrôler précisément l'épaisseur du joint de colle et éviter les défauts liés au collage de tubes comme les défauts de parallélisme ou de coaxialité. Ainsi, la dispersion pouvant provenir de défauts de collage

est réduite au minimum. Les substrats sélectionnés dans la partie précédente sont visibles en Fig. IV.14(a), ils présentent des becs intérieurs et extérieurs. Ils sont vissés sur les supports inférieur et supérieur (respectivement Fig. IV.14(b) et (c)). Le support supérieur peut être inséré dans le support inférieur. Deux bagues écrou/contre-écrou en Fig. IV.14(c) permettent alors de régler l'épaisseur de collage à l'aide de cales d'épaisseur. Une fois l'épaisseur définie, les supports peuvent être désolidarisés et l'adhésif appliqué sur chaque substrat. Les supports sont alors remis en position pour réaliser le collage et un couvercle est vissé pour appliquer une pression du support supérieur sur le support inférieur (Fig. IV.14(d)). Grâce à deux « fenêtres », rendant accessibles les bords du joint, la bavure de colle peut être nettoyée. Après cuisson de l'adhésif, l'éprouvette peut être dévissée pour obtenir un échantillon collé final, observable en Fig. IV.14(e).

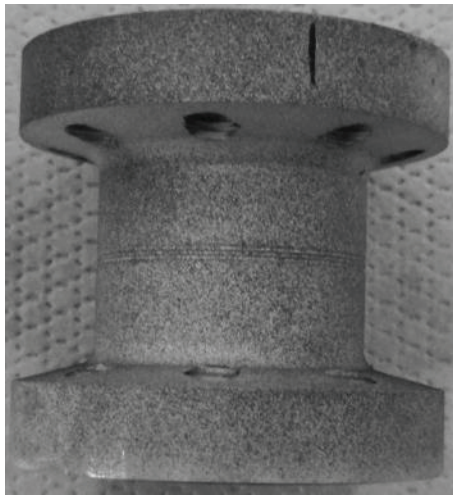
#### **IV.4.2 Présentation du dispositif expérimental**

Un mouchetis (Fig. IV.15(a)) est réalisé sur l'éprouvette avant montage pour permettre la corrélation d'images. Sur chacune des deux bases de l'éprouvette, une griffe à trois doigts est vissée (Fig. IV.15(b)). Avant serrage des vis, une bague (Fig. IV.15(c)) est rajoutée pour rendre solidaires les deux griffes. Toute précharge de l'adhésif est ainsi évitée lors du serrage des vis en Fig. IV.15(b). En Fig. IV.15(d), la vue de coupe montre que la pression de serrage garantit une cinématique identique de la base de l'éprouvette et de la griffe, ceci justifiant le kinematic coupling utilisé dans la modélisation par éléments-finis.

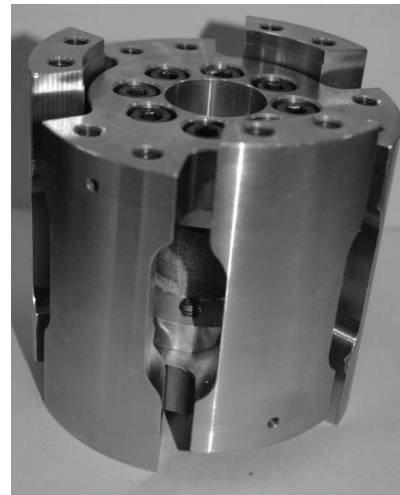
A partir de l'étape de la Fig. IV.15(c), deux configurations sont disponibles. En effet, deux pièces d'interface doivent être rajoutées en position 1 ou 2 pour que la machine d'essai applique traction et/ou torsion. Un vissage en position 1 permettra de réaliser des sollicitations de traction et des combinaisons de traction-torsion alors qu'un vissage en position 2 engendrera des sollicitations de compression et combinaisons de compression-torsion.

Pour illustrer ces deux configurations, un détail de l'ensemble vissé est donné en Fig. IV.16(a) et Fig. IV.16(b), où la bague de protection est momentanément retirée. Ces deux figures correspondent respectivement aux configurations 1 et 2 et les chemins par lesquels transitent les efforts  $y$  sont représentés. En Fig. IV.16(a), lorsque de la traction est appliquée au dispositif, l'éprouvette est sollicitée en traction. En revanche, en Fig. IV.16(b), lorsque de la traction est appliquée au dispositif, l'éprouvette est sollicitée en compression. Cela justifie la représentation du domaine de sollicitations réalisables de la Fig. IV.2(d), domaine continu en deux morceaux.

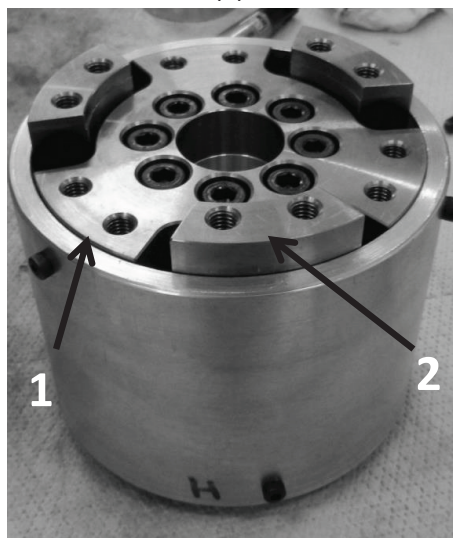




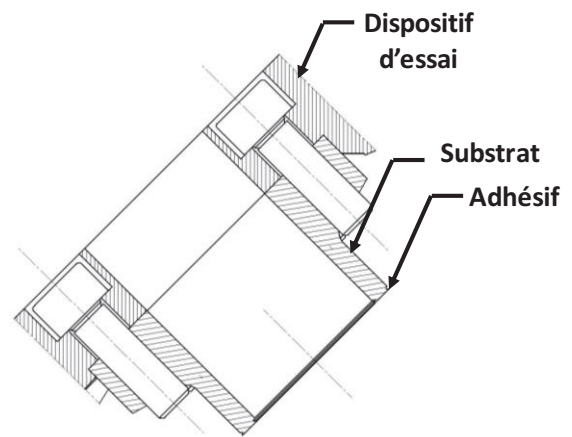
(a)



(b)



(c)



(d)

**Fig. IV.15. Montage d'essai TTC : (a) Eprouvette peinte pour la corrélation d'images, (b) Eprouvette avec les deux griffes positionnées avant serrage, (c) Serrage des vis après mise en place de la bague de protection et (d) Vue de coupe du système de serrage.**

Après vissage et serrage des pièces d'interface, le dispositif peut être placé sur la machine d'essai (Fig. IV.16(c)) et la bague de protection peut être retirée (Fig. IV.16(d)). Une fenêtre au niveau de l'éprouvette permet d'utiliser un système de corrélation d'images 3D GOM/Aramis™, visible en Fig. IV.16(d). La liaison entre les deux pièces d'interface et les mors de la machine est réalisée par deux rotules qui compensent les éventuels défauts de désalignement (Fig. IV.16(e)).

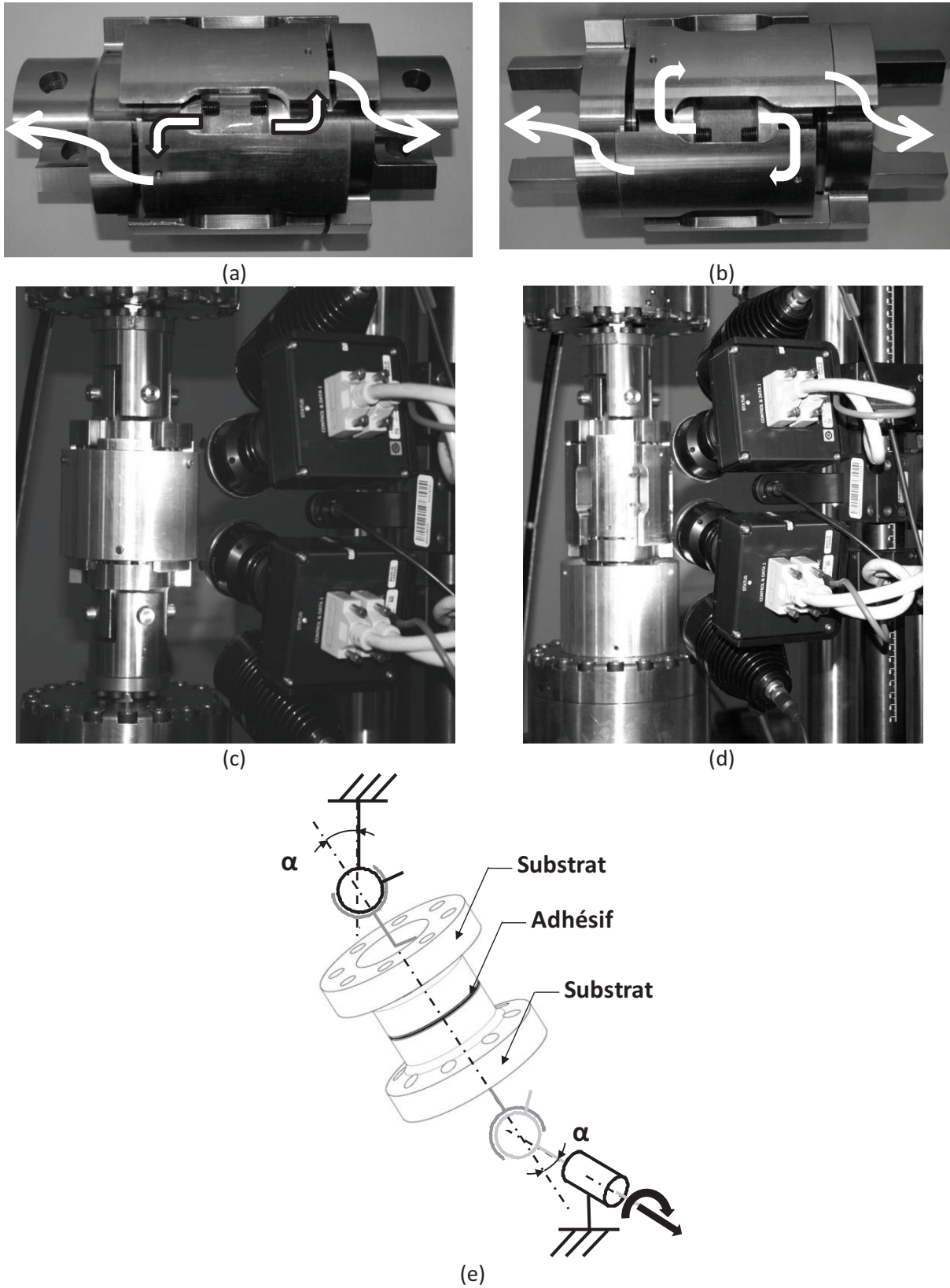


Fig. IV.16. Montage d'essai TTC : (a) Configuration de traction, (b) Configuration de compression, (c) Montage placé sur la machine de traction-torsion, (d) Montage placé sur la machine de traction-torsion, bague de protection retirée, système de corrélation d'images en place, et (e) Conditions limites durant le test.

#### IV.4.3 Procédure expérimentale

Pour analyser finement l'influence de la géométrie sur les effets de bords, un pilotage de la machine de traction/torsion en déplacement et rotation plutôt que force et couple est retenu. Cela permet de rester consistant avec la procédure expérimentale de l'Arcan modifié et d'obtenir des taux de déformation dans l'adhésif du même ordre. Ainsi, pour les essais TTC, sont appliqués à la traverse : une vitesse de 0.5 mm/min et une vitesse angulaire de 1.6 °/min. Lors des chargements de traction/compression, un couple nul est maintenu et lors des chargements de torsion, une force nulle est maintenue. Force et couple sont enregistrés par la machine au cours de l'essai.

La Fig. IV.17(a) présente la fenêtre dans le dispositif d'essai permettant la corrélation d'images. Ainsi, le dispositif est capable de corréler sur la zone grisée visible en Fig. IV.17(b). De manière similaire au post-traitement de l'essai Arcan modifié, deux carrés dont la position des centres est exactement connue sont créés. Sur le rectangle inférieur R1, un déplacement moyen est calculé et artificiellement forcé à zéro. Ainsi les déplacements relatifs normaux DN et tangentiels DT peuvent directement être obtenus en calculant un déplacement moyen dans le carré supérieur R2 et en projetant ce déplacement sur les axes normaux et tangentiels. Ces axes sont créés au préalable lors d'une première étape de création de repère. Pour cela un point N1 est placé manuellement sur la zone corrélée au centre de la couche de colle. Un « best-fit cylinder » est ensuite automatiquement généré par le logiciel (Fig. IV.17(c)). Il correspond au cylindre qui représente le plus fidèlement la zone corrélée. Ce cylindre donne l'axe Z, l'axe du cylindre. Un plan P1, normal à l'axe du cylindre passant par le point N1 est alors généré. Son intersection avec l'axe Z donne le point N2, centre du nouveau repère. La direction (N2N1) correspond alors à l'axe X et l'axe Y est son orthogonal dans le plan P1. Dès lors, le nouveau repère associé à l'éprouvette est créé. Les déplacements normaux (selon l'axe Z) et tangentiels (selon l'axe ortho-radial du cylindre) peuvent être calculés.

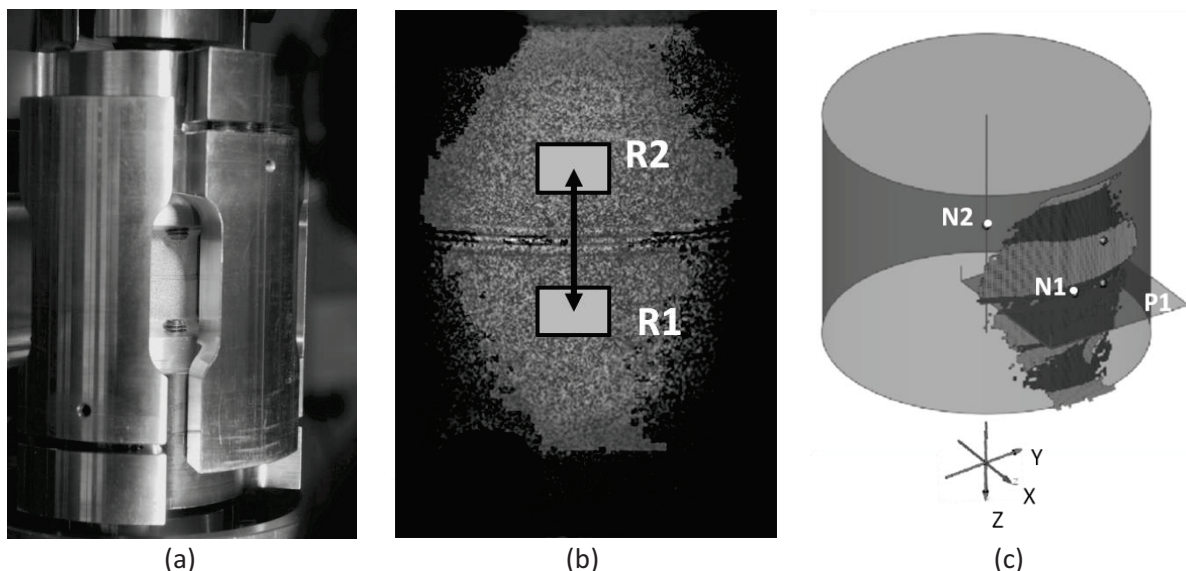


Fig. IV.17. Montage d'essai TTC : (a) Zone visible pour la corrélation d'images, (b) Corrélation et rectangles artificiels pour le post-traitement, (c) Etape de post-traitement : création du cylindre, du plan et des points.



#### IV.4.4 Résultats expérimentaux

Le procédé de collage utilisé est identique à l'Arcan modifié : anodisation par acide sulfurique des substrats, épaisseur de collage de 0.4 mm, cycle de cuisson Haute Température (24h à l'ambiante, 22h à 100°C). En plus des essais à l'état non vieilli, des essais à deux temps de vieillissement sont réalisés. Etant donné que seulement 5 montages de collage sont disponibles, qu'il faut anodiser les substrats, coller dans les 4 heures qui suivent et cuire pendant 2 jours, la multiplication des essais cause rapidement de gros problèmes logistiques. Le choix a donc été fait de tester 10 éprouvettes par campagne, soit 30 éprouvettes au total pour les trois temps de vieillissement. Cela représente donc 6 anodisations-collages-cuissons successifs à réaliser.

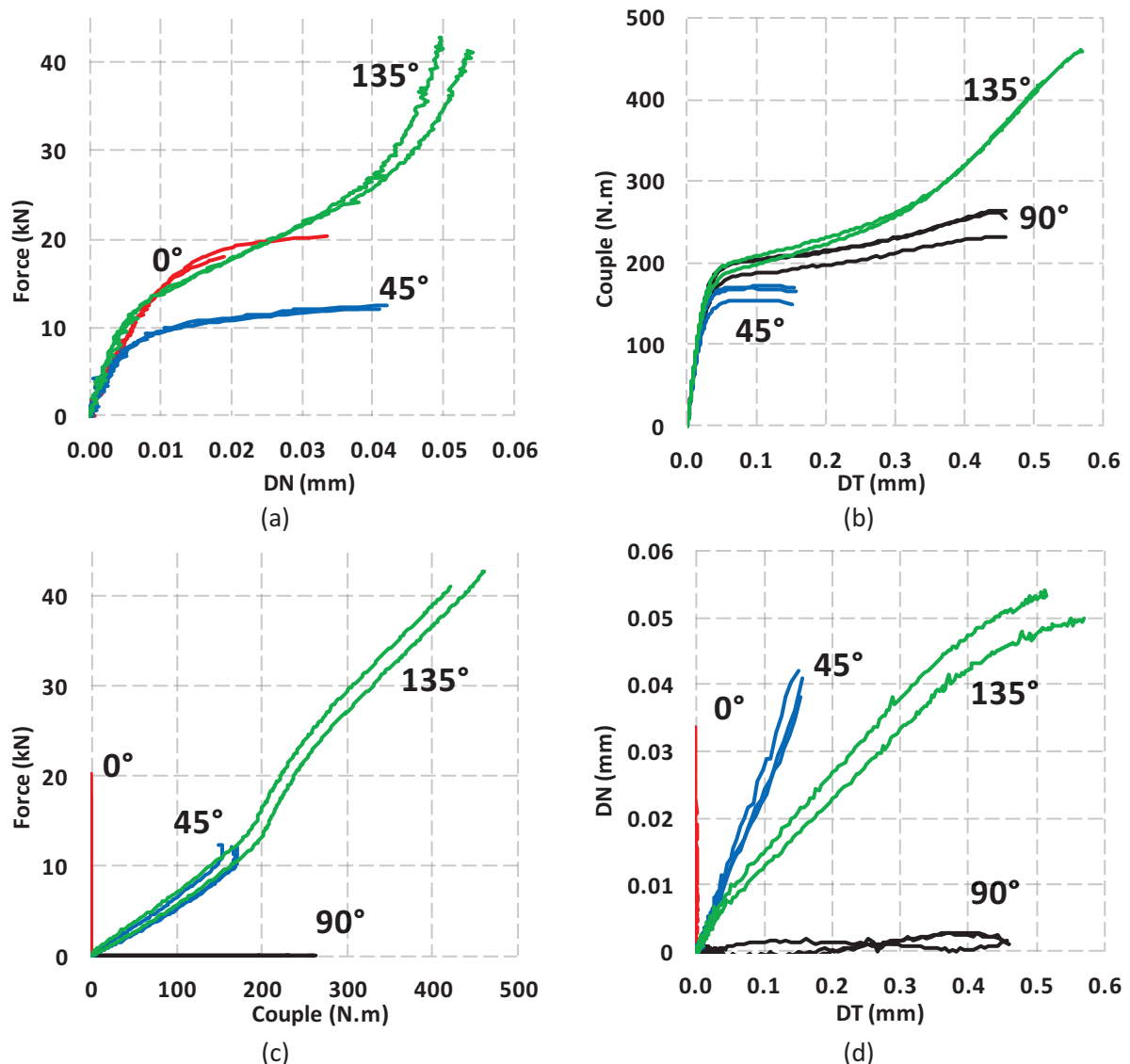


Fig. IV.18. Résultats des essais TTC en traction (0°), traction-torsion (45°), torsion (90°) et compression-torsion (135°) : (a) Force-Déplacement normal pour 0°, 45°-normal, 135°-normal, (b) Couple-Déplacement tangential pour 90°, 45°-tangential, 135°-tangential, (c) Courbes Force-Couple et (d) Courbes déplacement normaux-tangentiels.

Pour la campagne sur l'état non vieilli concerné par cette partie, le choix arbitraire a été fait d'employer 2 éprouvettes pour la traction (Fig. IV.18(a) : 0°) et la compression-torsion (135°) et d'utiliser 3 éprouvettes pour la torsion (Fig. IV.18(b) : 90°) et la traction-torsion (45°). Les résultats à 45° et 135° sont découplés en direction normale (courbes Force-Déplacement normal) et tangentielle (courbes Couple-Déplacement tangentielle) en Fig. IV.18(a) et (b). La force et le déplacement en compression-torsion (Fig. IV.18(a)) sont représentés en valeur absolue pour permettre une meilleure lisibilité des résultats.

Les résultats sont peu dispersés et peuvent être utilisés pour une comparaison avec les résultats Arcan modifié. D'autre part, la qualité des résultats fait de ce dispositif un essai adapté à la caractérisation d'adhésifs, pour de futures études. Comme expliqué précédemment, l'essai est piloté en vitesse de déplacement et de rotation de traverse pour étudier l'influence de la géométrie sur les effets de bords. L'essai n'est donc ni proportionnel en force et couple, ni proportionnel en déplacements normaux et tangentiels, comme illustré en Fig. IV.18(c) et (d). Par ailleurs, comme attendu, les résultats montrent de grands ratios de déplacements entre les directions normales et tangentielles.

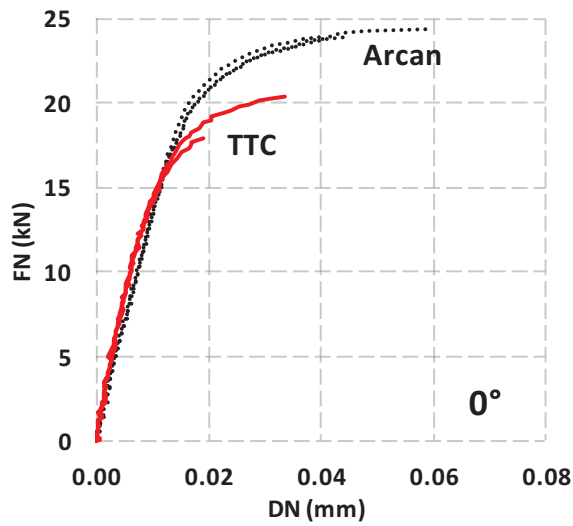
## **IV.5. Validation de l'essai TTC sur l'état non vieilli**

Pour juger de la pertinence des résultats obtenus, il est très intéressant de les comparer aux résultats obtenus avec l'essai Arcan modifié. En effet, les procédés de préparation d'éprouvettes (matériaux, traitement par anodisation et cuisson) étant les mêmes et les surfaces collées étant très proches (475 mm<sup>2</sup> pour les éprouvettes Arcan et 452 mm<sup>2</sup> pour les éprouvettes TTC), une comparaison rapide devrait être possible entre les résultats des deux essais.

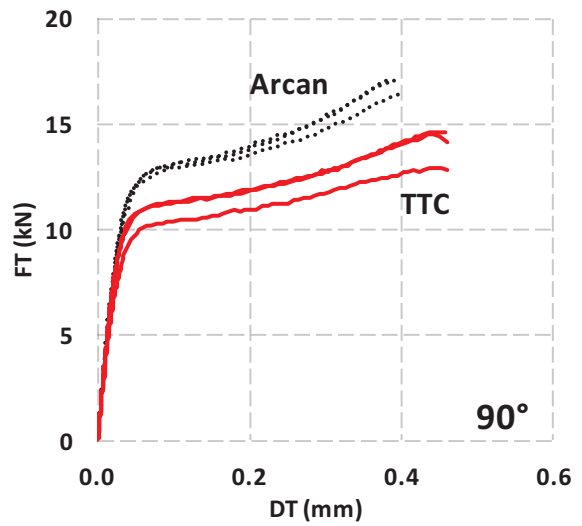
Par ailleurs, aucune validation sur mini-structure n'étant prévue dans le cadre de la thèse, les résultats obtenus avec l'essai TTC joueront le rôle d'essai de validation. Dans un premier temps cette validation portera sur la vérification de la loi de comportement à l'état non vieilli. Elle sera ensuite étendue à une comparaison en vieillissement.

### **IV.5.1 Comparaison Arcan modifié/TTC**

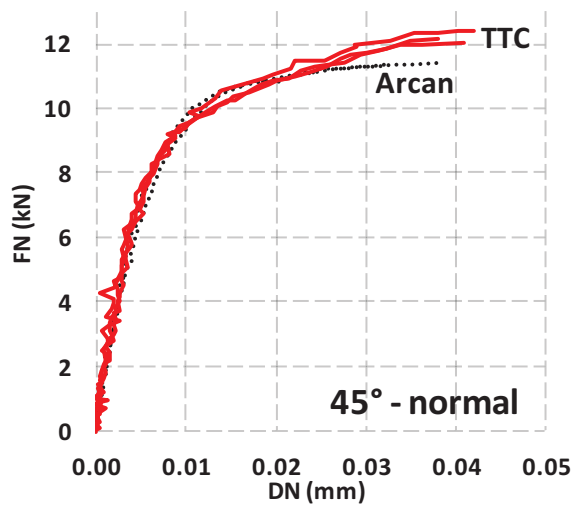
Pour juger de la pertinence des résultats TTC, une simple comparaison qualitative des résultats expérimentaux est réalisée entre Arcan modifié et TTC. Cela est possible car les procédés d'obtention des éprouvettes sont les mêmes et les surfaces collées sont quasi-identiques. Dans le cas d'une sollicitation combinée de torsion, les courbes en tangentielle sont de type Couple-DT, elles seront corrigées sous la forme Force-DT pour pouvoir être comparées avec les courbes FT-DT provenant de l'Arcan modifié. Pour cela, le couple sera divisé par le rayon moyen d'une éprouvette TTC, soit 18 mm. Ainsi, les résultats obtenus sont visibles en Fig. IV.19. A première vue, les résultats des deux essais semblent différents : sur la partie tangentielle, l'effort lors de l'écoulement plastique est plus faible avec l'essai TTC (Fig. IV.19(b), (d) et (f)). Le ratio d'effort est en moyenne de 1.19 entre Arcan et TTC.



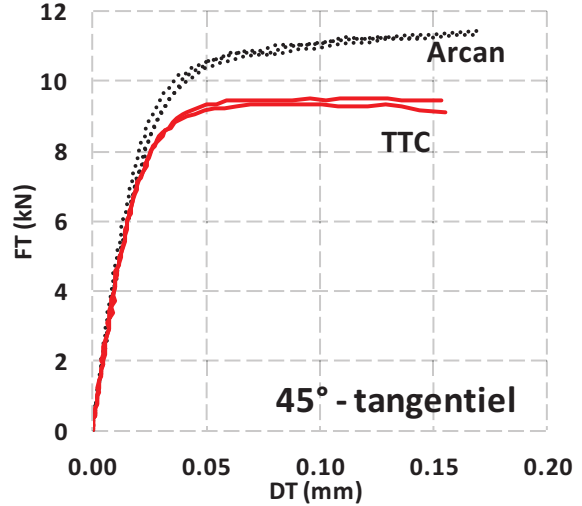
(a)



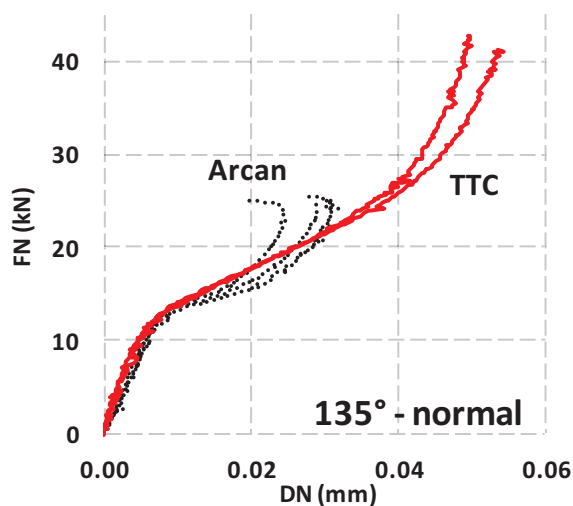
(b)



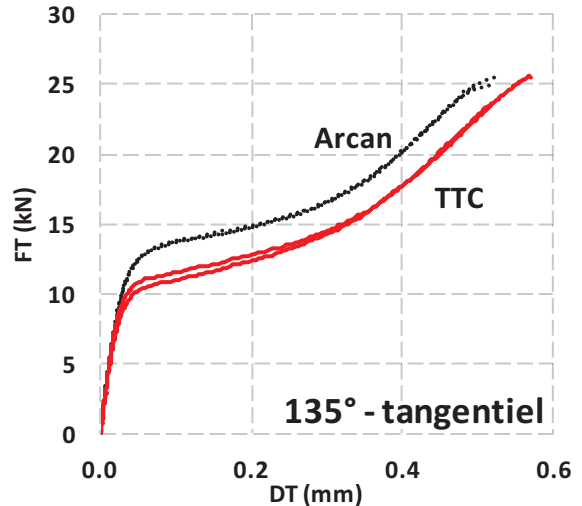
(c)



(d)



(e)



(f)

Fig. IV.19. Comparaison des résultats expérimentaux Arcan modifié / TTC : (a) 0°, (b) 90°, (c) 45°-normal, (d) 45°-tangential, (e) 135°-normal et (f) 135°-tangential.

La première piste d'explication de ces différences a été l'expression d'effets de vitesse. Cependant, le pilotage en vitesse de traverse assure des taux de déformation du même ordre entre les deux essais. Les vitesses  $D\dot{N}$  et  $D\dot{T}$  au niveau du point où sont mesurés les déplacements moyens ont donc été comparées et trouvées quasi-identiques, cela supprimant la piste des effets visqueux.

En réalité, l'explication réside dans le nettoyage des bords du joint de colle. Les surfaces collées entre Arcan modifié et TTC sont à peu près équivalentes (475 pour 452 mm<sup>2</sup>). Cependant, les périmètres, eux sont bien différents (119 contre 226 mm), revenant à dire qu'en proportion, pour une surface collée équivalente, une éprouvette TTC a bien plus de « bords » et donc de nettoyage, qu'une éprouvette Arcan modifié.

Cela se démontre rapidement par le calcul, en considérant que l'on peut approximer la contrainte dans la colle en divisant simplement la force par la section collée et que la contrainte dans un joint de colle Arcan modifié et TTC doit être la même, on peut écrire :

$$\sigma_A = \frac{F_A}{S_A} \quad (4.1) \quad , \quad \sigma_T = \frac{F_T}{S_T} \quad (4.2) \quad \text{et} \quad \sigma_A = \sigma_T \quad (4.3)$$

Avec  $\sigma$ ,  $F$  et  $S$  la contrainte, la force et la section pour l'Arcan modifié (indice A) et l'essai TTC (indice T).

Ainsi,

$$\frac{F_A}{F_T} = \frac{S_A}{S_T} \quad (4.4)$$

Dès lors, en calculant les sections au niveau du plan moyen du joint de colle (là où le nettoyage réduit le plus la section), les sections deviennent 428 et 362 mm<sup>2</sup> respectivement pour les éprouvettes Arcan et TTC, soit un ratio de surface Arcan sur TTC de 1.18, très proche du ratio des forces de 1.19 déterminé auparavant expérimentalement. La différence de réponse entre l'essai Arcan modifié et l'essai TTC est donc expliquée par l'effet du nettoyage.

Une rapide simulation éléments-finis prouve que la prise en compte du nettoyage en modélisant un rayon de courbure sur les bords du joint de colle (équivalent à l'épaisseur du joint de colle) modifie l'intensité de la réponse tangentielle de l'assemblage (Fig. IV.20(b)), sans modifier la réponse normale (Fig. IV.20(a)). Le nettoyage est donc bien un paramètre influant en torsion uniquement.

Par la même occasion, cette explication montre qu'il faudrait, en toute rigueur, considérer l'effet du nettoyage dans la modélisation de l'essai Arcan modifié. Cette observation survient trop tard dans la thèse pour être prise en compte, mais cela constitue une perspective pour les futures études. Ainsi, le modèle identifié pourrait surestimer la force en tangentiel d'une dizaine de pourcents. Cependant, dans le cadre de l'identification inverse réalisée avec les résultats Arcan modifié, un maillage à un élément dans l'épaisseur du joint de colle reste la seule option viable compte tenu du coût de l'identification inverse, en termes de temps de calcul. Une option pourrait être de directement diminuer les dimensions de l'éprouvette dans le modèle éléments-finis.

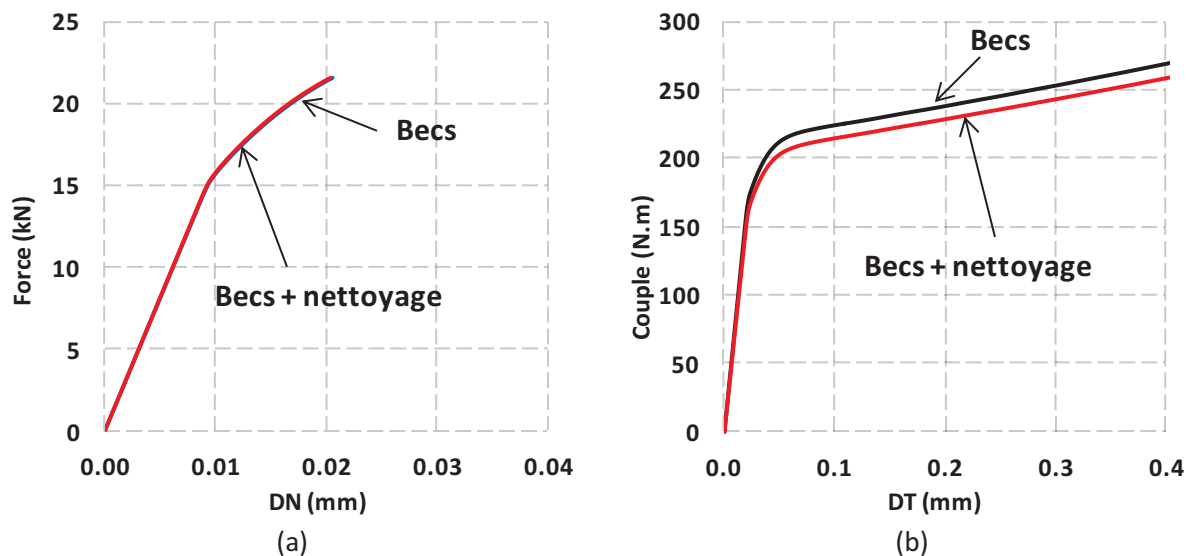
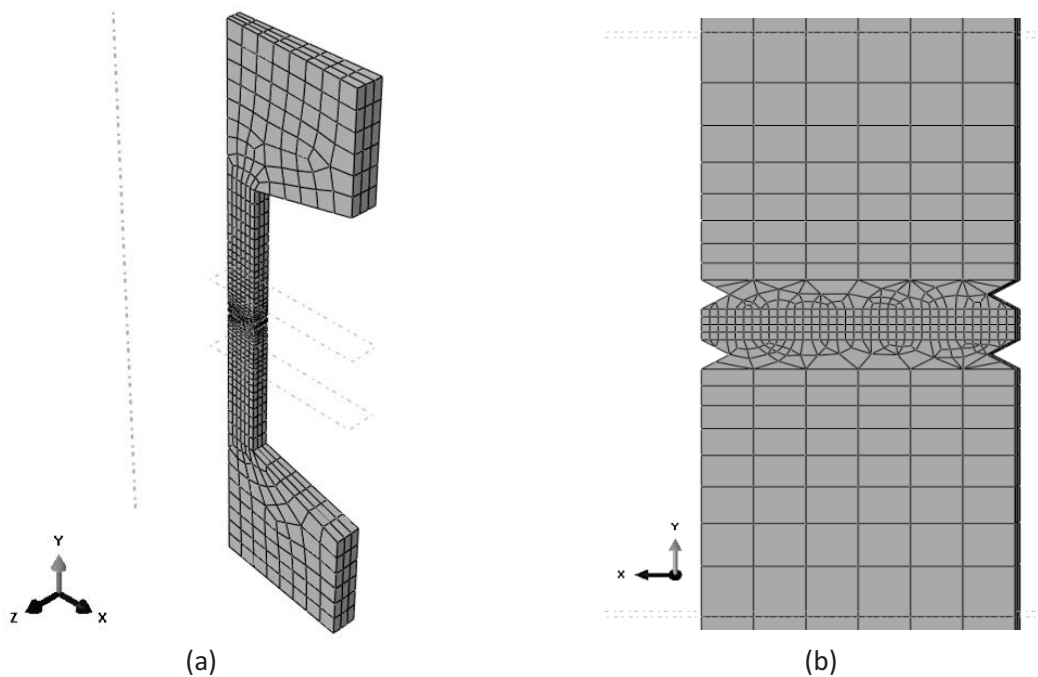


Fig. IV.20. Simulation de l'essai TTC avec becs ; avec et sans nettoyage : (a) En traction (0°) et (b) En torsion (90°).

#### IV.5.2 Validation de la loi de comportement identifiée à l'état non vieilli

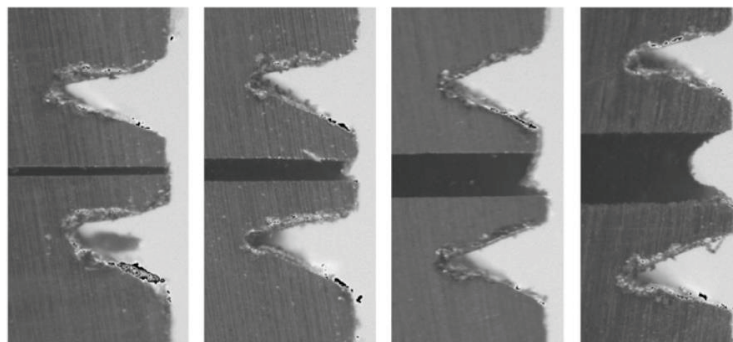
L'essai TTC servant d'essai de validation dans la thèse, la première étape est de valider le modèle de comportement identifié à l'état non vieilli. Une comparaison est donc réalisée entre les résultats expérimentaux présentés précédemment, et la modélisation de l'essai TTC avec la loi élasto-plastique identifiée plus tôt.

En tenant compte des observations de la partie précédente, le moyen utilisé pour tenir compte de l'influence du nettoyage dans le modèle est de réduire artificiellement la section de l'éprouvette TTC. En effet, 0.17 mm sont retirés de chaque côté de l'éprouvette, diminuant ainsi la section et la profondeur des becs. La subroutine contenant la loi de comportement étant écrite pour un modèle 3D, un modèle 3D est utilisé, en modélisant uniquement une portion de 5° de l'éprouvette et faisant appel à des conditions de symétrie cyclique. Une étude de convergence au maillage valide le recours au maillage illustré en Fig. IV.21. Il comporte 1900 éléments C3D8 et 140 éléments C3D6. Le temps de calcul est ainsi très raisonnable, de l'ordre de la quinzaine de minutes. La sollicitation de l'éprouvette est encore une fois réalisée via des kinematic coupling pilotant un point sur l'axe de symétrie cyclique. Pour respecter le pilotage imposé lors de l'essai, notamment le ratio déplacement/rotation de traverse, le modèle est piloté en déplacement et rotation du point de pilotage supérieur, avec le point inférieur encastré. Les déplacements normaux et tangentiels sont lus au même point que le point suivi par corrélation d'images durant l'essai.



**Fig. IV.21. Maillage utilisé pour la simulation de la réponse de l'essai TTC, avec symétrie cyclique : (a) Vue globale et (b) Vue près du joint de colle.**

La valeur 0.17 mm à retirer de chaque côté de l'éprouvette est pertinente par rapport aux observations réalisées par Cognard et al. [COG 10b]. En effet, ils ont observé l'évolution du rayon de nettoyage par rapport à l'épaisseur de collage (Fig. IV.22). Pour une épaisseur de joint de colle de 0.4 mm, cas de l'étude, le rayon de courbure du nettoyage est de 0.4 mm. Retirer 0.17 mm semble donc plausible.



**Fig. IV.22. Géométrie du bord libre de l'adhésif pour quatre épaisseurs de joint de colle : 0.1, 0.2, 0.4 et 0.7 mm [COG 10b].**

Les résultats numériques sont superposés aux résultats expérimentaux en Fig. IV.23. La description du comportement pour les pressions hydrostatiques positives ou nulles est bonne : 0° (traction), 45° (traction-torsion), et 90° (torsion). Cependant, la modélisation des sollicitations de compression reste difficile. A 135° (compression-torsion), la partie élastique et le début de la partie plastique sont bien décrits, mais la suite de la partie plastique et la reprise d'effort ne sont pas retranscrits. Néanmoins, les sollicitations de compression sont rarement étudiées dans la littérature et beaucoup de travail reste à faire pour comprendre les phénomènes en jeu. Il est également possible qu'une partie du problème vienne de l'essai en lui-même et de la difficulté à détecter la rupture. En effet, pour une



sollicitation à 135°, une hypothèse est que la rupture survienne en torsion, mais que les efforts continuent à transiter par friction sans que le phénomène soit détecté. Une meilleure compréhension des phénomènes sera possible avec l'essai de traction/compression-torsion et sa capacité à atteindre les chargements de compression donnera de nombreuses informations dans de futures études.

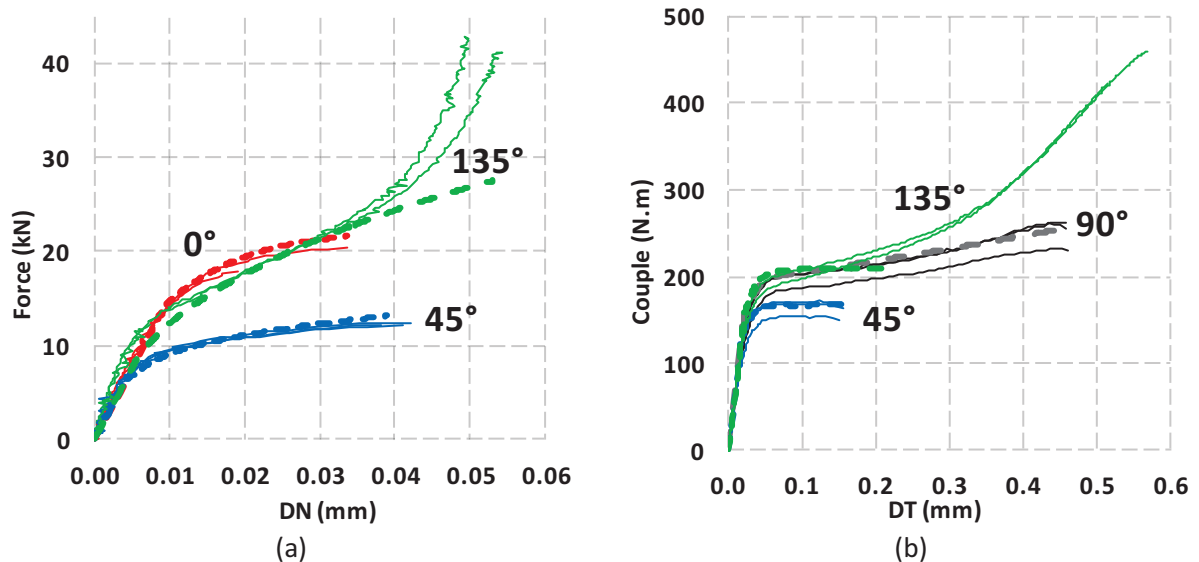


Fig. IV.23. Comparaison des essais TTC (traits pleins) et de la réponse simulée avec le modèle identifié au chapitre II (pointillés) : (a) Direction normale et (b) Direction tangentielle.

Du point de vue numérique, le modèle de type Mahnken-Schlimmer utilisé pourrait être amélioré. Par exemple, l'utilisation d'une fonction d'écroûissage divisée en deux parties (pression hydrostatique positive et négative) pourrait permettre de décrire plus finement le comportement à 135°.

Pour conclure, même si la retranscription des phénomènes à 135° n'est pas parfaite, le modèle identifié est globalement bien adapté à la description du comportement de deux assemblages différents. L'essai TTC permet donc de valider le modèle élasto-plastique identifié pour l'état non vieilli. Il est désormais logique de continuer la validation par l'étude du vieillissement d'éprouvettes TTC.

## IV.6. Etude du vieillissement des éprouvettes TTC

### IV.6.1 Simulation de la diffusion d'eau dans une éprouvette TTC

Un des principaux avantages de l'essai TTC est d'obtenir une saturation de l'éprouvette immergée bien plus rapidement qu'avec une éprouvette Arcan modifié. En effet, comme indiqué précédemment, la saturation totale d'une éprouvette Arcan modifié n'est pas atteinte au bout d'un an, alors qu'une éprouvette TTC est totalement saturée au bout de 4.5 mois. En Fig. IV.24(b), la comparaison de l'évolution de la concentration moyenne relative au cours du temps est réalisée pour une éprouvette TTC et une éprouvette Arcan modifié. Un exemple de profil de concentration dans

une couche de colle vue de dessus est donné en Fig. IV.24(b) et différents profils au cours du temps dans la direction radiale sont représentés en Fig. IV.24(a) avec correspondance sur la Fig. IV.24(b).

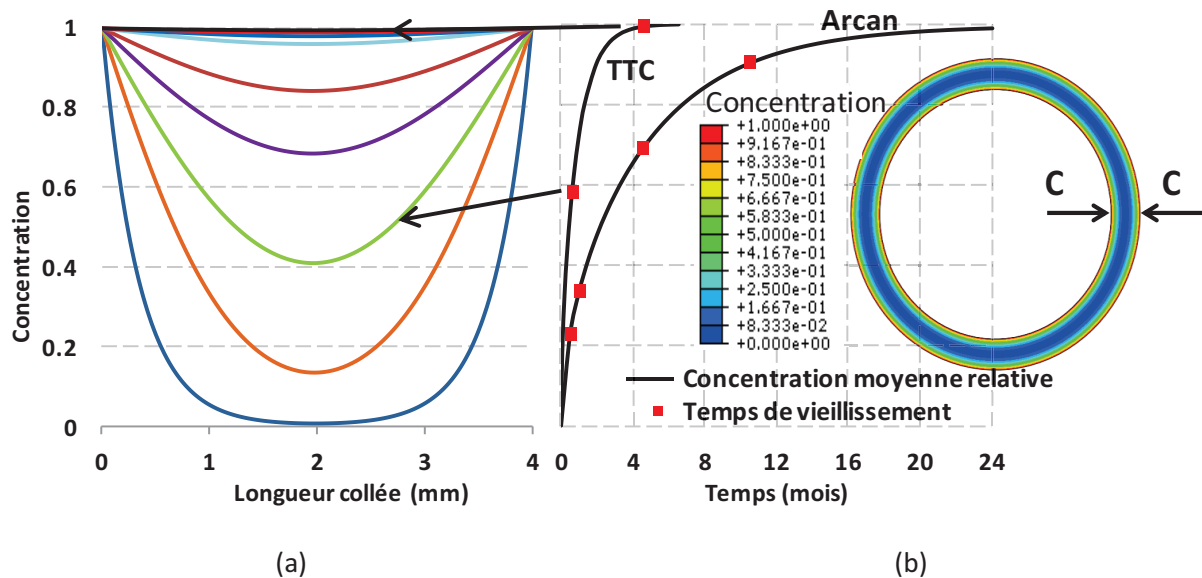


Fig. IV.24. Diffusion d'eau de mer à 40°C dans une éprouvette TTC : (a) Profils de diffusion le long du recouvrement pour 2, 10, 22, 40, 60, 100, 120, 140, 160 jours, et (b) Exemple d'un profil plan de diffusion et concentration moyenne relative au cours du temps pour les éprouvettes TTC comparées aux Arcan, mise en évidence des temps de vieillissement choisis et identification sur (a).

Comme expliqué plus tôt, la préparation difficile des éprouvettes pousse à limiter le nombre de temps de vieillissement considérés. Ici, uniquement 2 temps seront retenus. Une étude de la durabilité en milieu humide nécessiterait davantage de temps de vieillissement. Ici, l'objectif est simplement de valider le comportement identifié avec l'essai Arcan modifié et la loi de comportement identifiée dépendant de la concentration en eau. Les deux temps choisis sont 19 jours et 139 jours, qui correspondent à des concentrations moyennes relatives (intégrale de la concentration sur le volume de colle) de 60% et 99.5%, soit une saturation totale de l'éprouvette.

#### IV.6.2 Essais TTC sur éprouvettes vieilles

20 éprouvettes sont donc manufacturées pour étudier  $t_1$  et  $t_2$ . Une partie de ces éprouvettes est visible pendant leur cuisson dans les 5 dispositifs de collage selon le cycle HT en Fig. IV.25(a) et après leur mouchetis noir et blanc nécessaire à la corrélation d'image en Fig. IV.25(b).



**Fig. IV.25. Préparation d'éprouvettes TTC : (a) Cuisson au four dans les 5 dispositifs de collage et (b) Mouchetis noir et blanc.**

Les essais sont réalisés sur éprouvettes vieilles durant les périodes identifiées précédemment. Pour des raisons déjà évoquées, 10 éprouvettes par temps de vieillissement sont disponibles. Les résultats sont présentés en Fig. IV.26. Les premières observations sont similaires à l'Arcan modifié, l'évolution est logique : les propriétés mécaniques diminuent bien avec le temps, ou restent stables. Cependant, un nouveau phénomène intervient. Il s'agit de ruptures très prématurées, survenant notamment en traction-torsion. Deux questions sont ici soulevées : pourquoi cette chute dramatique à 45° et beaucoup moins dans les autres directions ? Et surtout, pourquoi ce phénomène qui laisse penser à une dégradation de l'interface, alors qu'il n'intervenait pas sur les essais Arcan ?

Dans l'état actuel de l'étude, il est difficile de répondre à ces questions. Néanmoins, les différences observées à  $t_2$  par rapport à l'essai Arcan modifié sont à nuancer car  $t_2$  sur Arcan correspondait à une concentration moyenne relative de 90%, alors que pour l'essai TTC,  $t_2$  correspond à une concentration moyenne relative de 100%. De plus, la démonstration a été faite que la proportion de nettoyage est bien plus élevée sur une éprouvette TTC que sur une éprouvette Arcan modifié. Cela peut conduire à des phénomènes différents durant la diffusion.

L'étude des faciès de rupture pour les différents temps de vieillissement dans chaque direction de sollicitation sont présentés en Fig. IV.27. Ils n'apportent pas de réponses aux questions soulevées précédemment. Il est à noter que dans la Fig. IV.28, une éprouvette à  $t_1$  sollicitée à 135° ne figure pas. En effet, à l'issue de l'essai, une forte chute de couple avait été détectée, assimilable à une rupture, alors qu'au démontage, elle avait conservé son intégrité physique. Le faciès n'a donc pas pu être étudié.

En traction, à l'état non vieilli, les ruptures sont cohésives ou majoritairement cohésives, comme pour l'Arcan modifié. Cependant, à  $t_1$ , elles deviennent adhésives mixtes, puis retrouvent un pourcentage de cohésif à saturation. Ces observations sont légèrement différentes de l'Arcan modifié en Fig. III.20, où les ruptures passent uniquement de cohésif à cohésif-mixte (grand pourcentage de cohésif et une petite zone d'adhésif). Dans les autres directions, quel que soit le temps considéré, les ruptures sont adhésives mixtes.

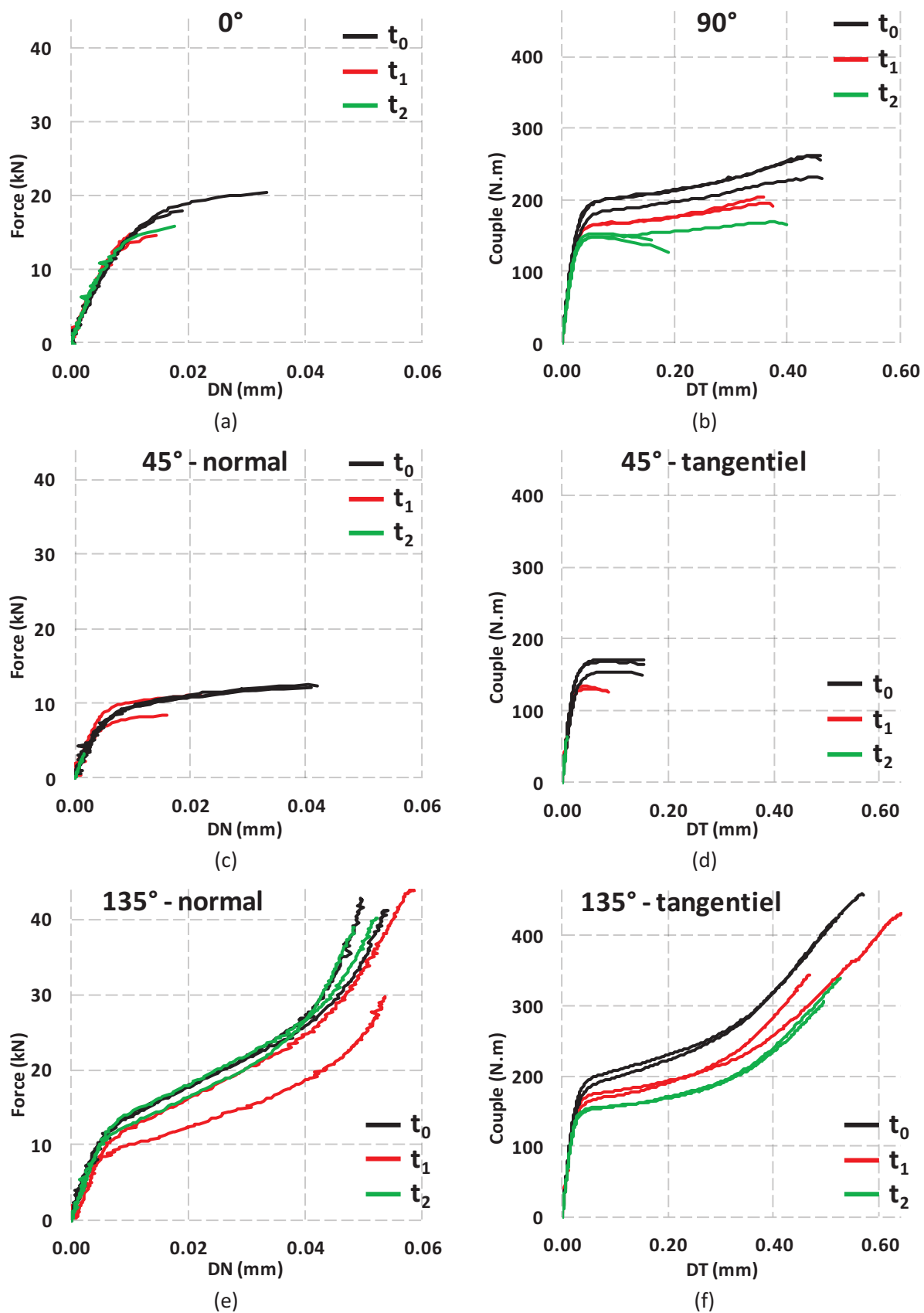
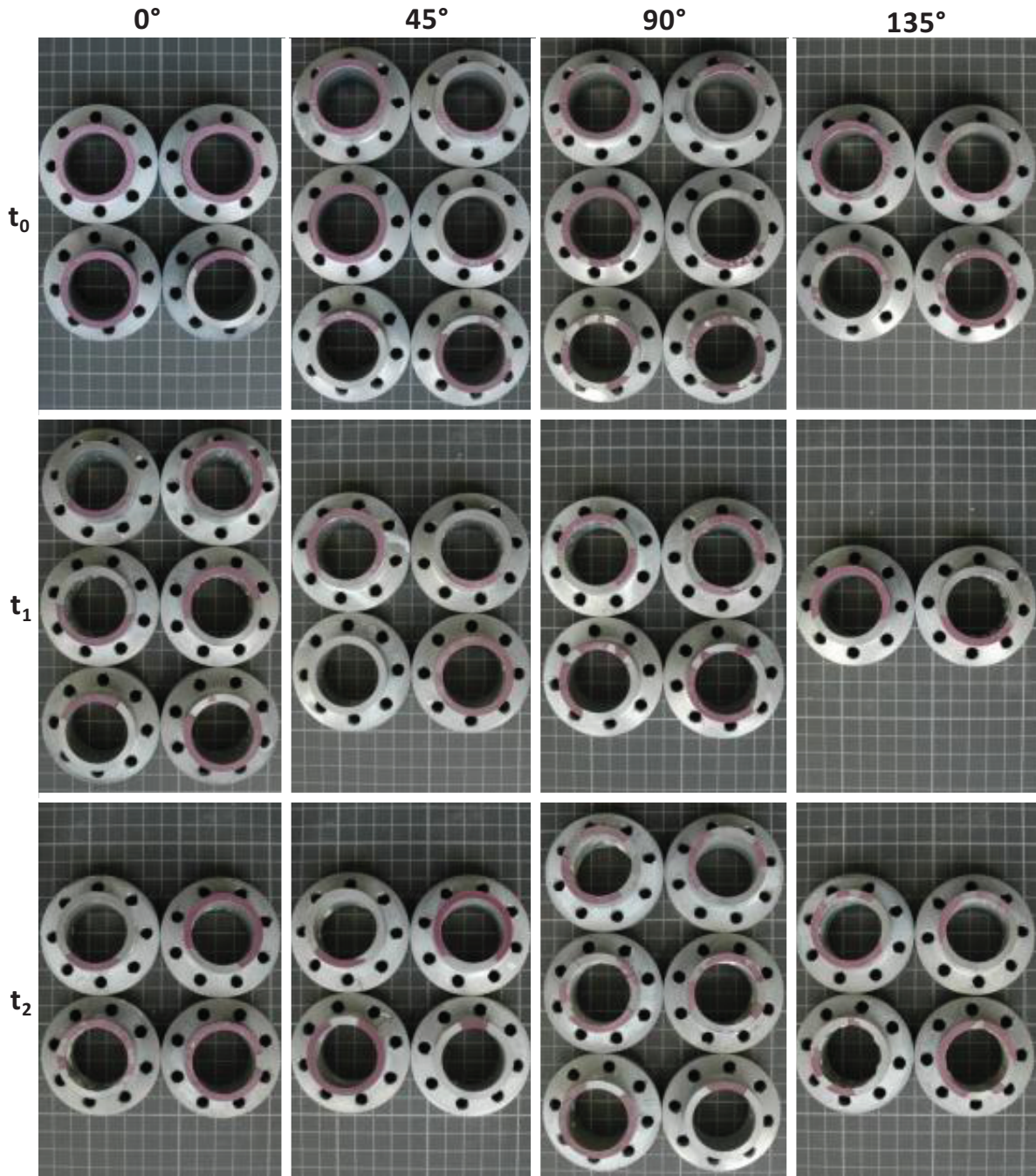


Fig. IV.26. Essais TTC en vieillissement,  $t_0$ =non vieilli,  $t_1=t_0 + 19$  jours et  $t_2=t_0 + 139$  jours : (a) 0°, (b) 90°, (c) 45°-normal, (d) 45°-tangential, (e) 135°-normal et (f) 135°-tangential.



Ainsi, du point de vue des faciès de rupture, peu de différences ont donc été observées entre TTC et Arcan modifié. La justification des ruptures prématurées à 45° ne se trouve donc pas de ce côté. Il serait nécessaire dans un premier temps de réaliser des analyses DSC et infrarouge pour détecter une éventuelle différence de matériau pouvant expliquer les observations expérimentales.



**Fig. IV.27. Profils de rupture dans chaque direction de chargement pour chaque temps de vieillissement.**

Les conclusions de l'étude des forces, couples et déplacements à rupture (Fig. IV.28) sont les mêmes que celles concernant la réponse macroscopique de l'essai. Les résultats en traction et en torsion (0 et 90°) montrent une diminution logique des forces, couples et déplacements à rupture au fil du vieillissement. Cette décroissance est en accord avec les observations réalisées sur l'Arcan modifié en

vieillessement. Les résultats en compression-torsion (135°) montrent très peu de variations au cours du vieillissement. Le point le plus spectaculaire et le plus difficilement explicable se situe à 45° (traction-torsion). La chute des propriétés à rupture est très importante sur le dernier temps de vieillissement.

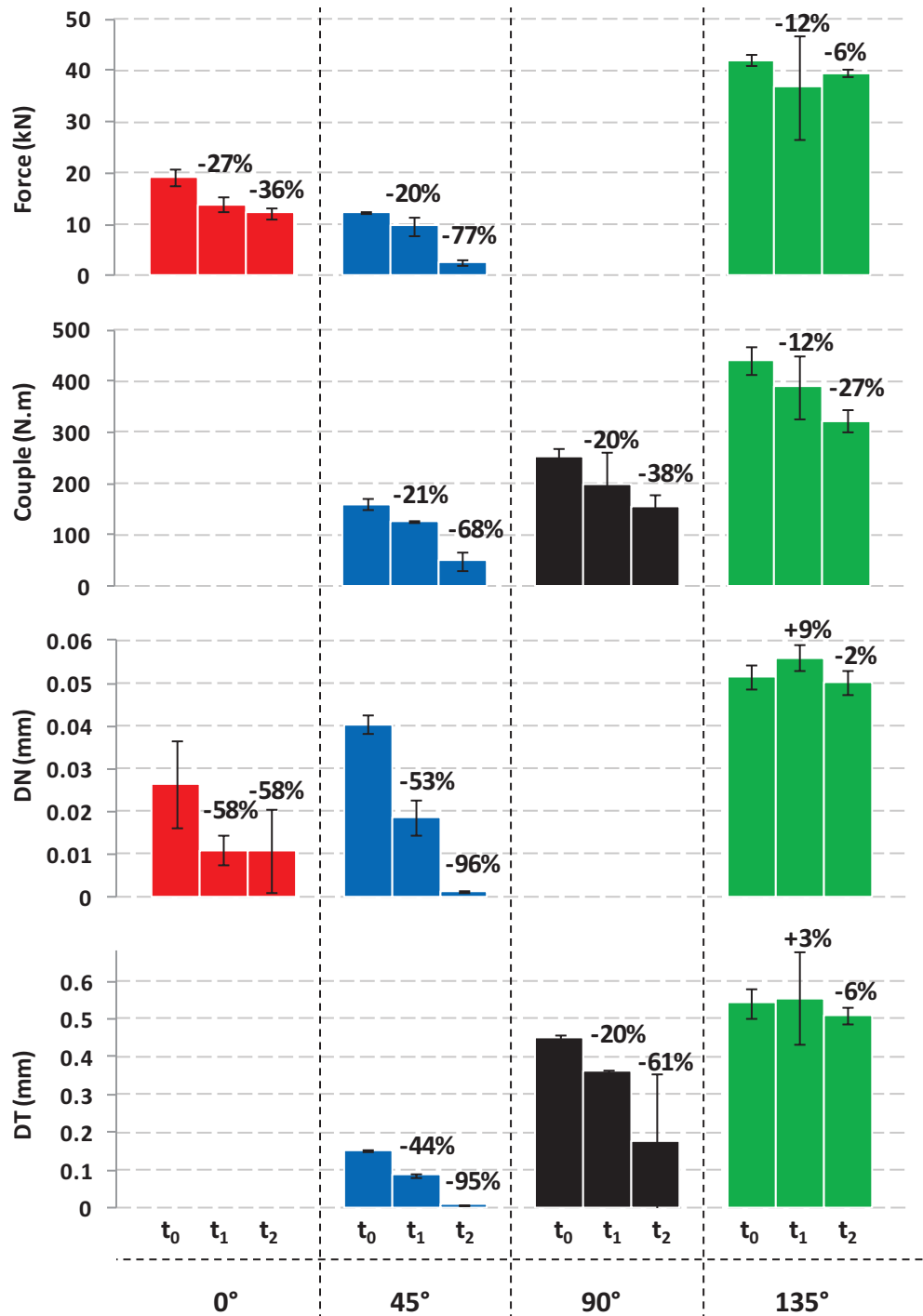


Fig. IV.28. Pour l'essai TTC sur le cycle HT, de haut en bas : Force, Couple, DN et DT à rupture moyennés sur les trois essais avec l'écart type en barre. De gauche à droite : traction, traction-torsion, torsion, compression-torsion (0, 45, 90 et 135°) pour l'état non vieilli et les deux temps de vieillissement avec le pourcentage de variation par rapport à la référence.



### IV.6.3 Première validation du modèle identifié tenant compte de la concentration en eau

L'objectif premier de cette partie était de valider le modèle élasto-plastique identifié dépendant de la concentration en eau. Cependant, deux points sont venus rapidement perturber cet objectif. Premièrement, certains effets inattendus apparaissent expérimentalement : des ruptures très prématurées à 45°, ruptures qui n'étaient pas présentes sur l'Arcan modifié. Il conviendrait de les étudier plus finement, mais il est certain que le modèle de comportement identifié ne peut pas les décrire. Deuxièmement, d'un point de vue numérique, la section IV.5.2 a montré qu'un artifice de calcul avait été nécessaire pour utiliser le modèle de Mahnken-Schlimmer identifié à l'état non vieilli sur l'essai TTC. En effet, pour se rapprocher du cas de l'essai Arcan modifié, le diamètre extérieur et l'épaisseur des tubes collés ont été artificiellement réduits. Cela est peu pénalisant pour la simulation du comportement non vieilli mais devient problématique dans le cas du comportement vieilli : le changement artificiel de géométrie fausse dans une certaine mesure les calculs de diffusion.

Néanmoins, une tentative de simulation a été réalisée, dont les résultats sont présentés en Fig. IV.29. Trop d'incertitudes sont présentes pour vraiment tenir compte des résultats, mais ils ont le mérite de prouver qu'avec un modèle de type Mahnken-Schlimmer bien identifié, il est possible de simuler la réponse de l'essai TTC au cours du vieillissement en milieu humide. Dans cette simulation, il faut retenir que  $t_1$  et  $t_2$  simulés sont superposés. Cela est dû au paramètre  $Y_0$  qui présente un phénomène de stabilisation au dessus d'une concentration critique, égale à 35%. La description de  $t_1$  expérimental est relativement bonne, ce qui est très positif et valide en partie le modèle identifié. Il est à noter qu'à  $t_1$  et  $t_2$ , la poursuite de polymérisation de la colle est achevée.  $t_0$  expérimental et  $t_0$  simulé ne peuvent être comparés car le premier correspond à des éprouvettes cuites selon le cycle HT et le second correspond à des éprouvettes cuites selon le cycle HT recuites 1 mois à 40°C, la polymérisation y est donc totale.

Comme illustré au début de la section, il aurait fallu tenir compte du nettoyage dans le cas de l'essai Arcan modifié, pour pouvoir identifier un modèle « vrai » qui puisse décrire le comportement d'un adhésif quel que soit l'assemblage considéré, en vieillissement marin. Cela est difficilement réalisable car, pour garder des temps de calcul raisonnables, il faut utiliser un seul élément dans l'épaisseur du joint de colle Arcan modifié. La procédure d'identification inverse serait trop coûteuse sinon. L'essai TTC présente ici un avantage majeur, à savoir la possibilité d'utiliser des maillages bien plus fins grâce à la symétrie cyclique. Une identification inverse globale avec l'essai TTC de l'effet du vieillissement en milieu humide avec prise en compte du nettoyage est tout à fait envisageable et raisonnable. Elle devrait donner des résultats plus précis que celle réalisée avec l'Arcan modifié et être moins coûteuse en temps de calcul.

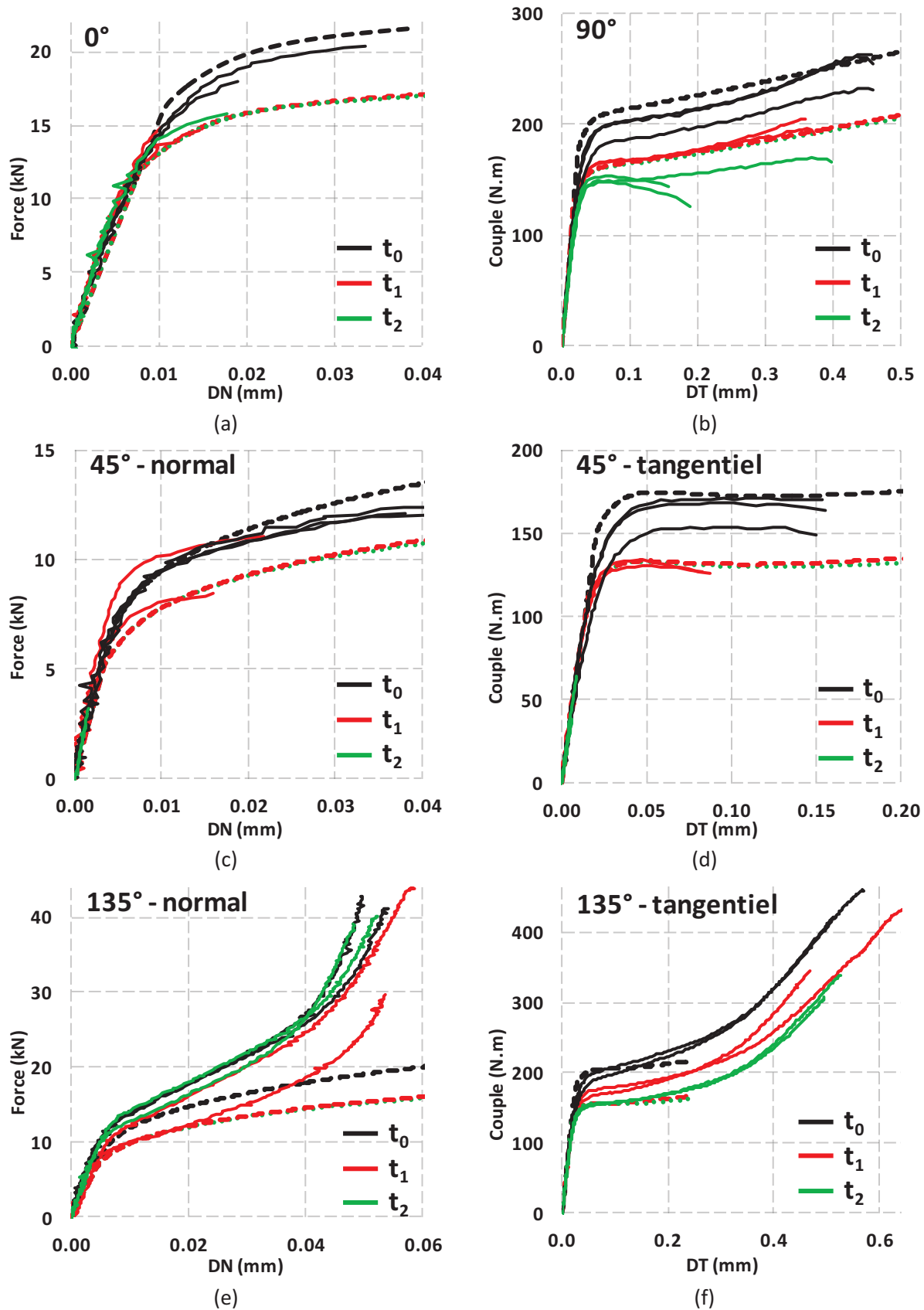


Fig. IV.29. Comparaison en vieillissement des résultats TTC expérimentaux (traits pleins) et de leur réponse simulée à l'aide du modèle de comportement dépendant de la concentration en eau identifié au chapitre III (pointillés) : (a)  $0^\circ$ , (b)  $90^\circ$ , (c)  $45^\circ$ -normal, (d)  $45^\circ$ -tangential, (e)  $135^\circ$ -normal et (f)  $135^\circ$ -tangential.

## IV.7. Conclusions sur le développement d'un essai TTC

Un essai de traction/compression-torsion a été développé pour mieux répondre aux problématiques liées à l'étude de la durabilité des assemblages collés en milieu marin. Il permet notamment de réduire les temps de vieillissement nécessaires avant d'arriver à saturation, ainsi qu'une diffusion unidimensionnelle. Il donne également l'opportunité de surmonter les limites rencontrées avec l'essai Arcan modifié, comme l'impossibilité de choisir un trajet de chargement non proportionnel particulier. Dans un premier temps, une sélection de géométrie a été réalisée via une étude éléments-finis et le dispositif expérimental a été présenté avec les essais à l'état non vieilli. Ces essais permettent d'une part de vérifier la validité du nouvel essai, et d'autre part de valider le modèle de comportement identifié pour l'état non vieilli.

Un vieillissement des éprouvettes a été réalisé et donne des résultats satisfaisants pour le premier temps de vieillissement mais des résultats partiellement expliqués à saturation. La validation du modèle de comportement dépendant de la concentration en eau n'est que partielle. Il a été montré qu'il est possible d'appliquer le modèle sur l'essai de traction-torsion. Cependant, les effets inexpliqués expérimentalement ne peuvent pas être retranscrits par le modèle. De plus, l'artifice de calcul employé, permettant d'utiliser sur l'essai TTC le modèle identifié avec l'essai Arcan, approxime la simulation de diffusion d'eau. Il serait nécessaire de mieux identifier le modèle avec l'essai Arcan modifié, en tenant compte du nettoyage.

Les perspectives de cet essai sont nombreuses : utiliser cet essai pour l'étude du vieillissement en milieu humide, étudier des chargements de compression, piloter l'essai en force/couple et explorer des chargements non proportionnels. Une autre idée est de développer une procédure d'identification de surface seuil simplifiée, réduisant le nombre d'éprouvettes nécessaires. L'objectif est de réaliser un chargement dans une direction donnée, jusqu'à détection de non-linéarité dans la réponse. A ce moment-là, l'éprouvette serait déchargée et sollicitée dans une autre direction. La procédure nécessiterait alors deux éprouvettes (car traction et compression doivent être séparées du fait du dispositif) au lieu de quatre éprouvettes actuellement (0°, 45°, 90°, 135°). D'un point de vue numérique, l'intégration d'une distinction entre les pressions hydrostatiques négatives et positives pour la fonction d'érouissage pourra être considérée.

∞

La caractérisation du comportement d'un adhésif en assemblage est désormais réalisée et validée pour un état non vieilli. Elle est aussi effectuée en vieillissement en milieu marin et partiellement validée. Il a été montré que l'interface pouvait jouer un rôle dans le comportement des adhésifs et leur durabilité. Le chapitre suivant concerne donc l'étude de nouvelles préparations de surface.



## Chapitre V :

# Préparation de surface et interface

### Résumé

Dans les chapitres précédents, une démarche d'identification de l'effet du vieillissement en milieu marin sur le comportement d'un assemblage collé de référence a été mise en place. Il s'agit maintenant d'appliquer cette démarche pour déterminer un traitement de surface à la fois performant en vieillissement marin et « propre », c'est-à-dire approuvé par la procédure REACH. Pour cela, un travail initial est présenté. Il est basé sur la technologie Microfral® utilisée actuellement par Airbus Helicopters. C'est un coating déposé sur les substrats, possédant de très bonnes propriétés anti-friction et une très bonne adhérence sur les surfaces grâce à un liant spécifique. L'objectif final de l'étude est de formuler un nouveau coating adapté à des problématiques de collage. La solution proposée est de réutiliser le liant de la technologie Microfral®, qui développe une interface substrat-coating forte, et d'ajouter des composants favorisant l'adhésion dans le but de développer une interface coating-colle, elle aussi performante. Des essais Arcan modifié ont été réalisés pour déterminer les caractéristiques actuelles des préparations de surface. Une démarche d'étude a été mise en place pour répondre au cahier des charges d'Airbus Helicopters. Les premiers résultats ont été présentés ainsi que les points durs qui sont apparus rapidement.

## Contenu :

<b>V.1. Etude de nouvelles préparations de surface « propres ».....</b>	<b>171</b>
V.1.1 Présentation des avantages des coatings de Fluorotechnique .....	171
V.1.2 Essais Arcan modifié sur les coatings de Fluorotechnique .....	172
V.1.3 Cahier des charges de l'étude .....	175
V.1.4 Premier point du cahier des charges : études physico-chimiques sur les coatings Microseal® et détermination du liant .....	176
V.1.4.a) Etude de rugosité 1D .....	177
V.1.4.b) Essais de mouillage statique .....	179
V.1.4.c) Etudes MEB et EDX .....	182
<b>V.2. Premières conclusions sur la préparation de surface et l'interface .....</b>	<b>192</b>

## V.1. Etude de nouvelles préparations de surface « propres »

L'interface peut avoir un rôle prépondérant dans la performance des assemblages, mais surtout sur leur durabilité. Comme expliqué en Fig. I.11, la problématique du collage ne peut se résumer totalement à une approche mécanique macroscopique et nécessite de considérer le rôle des interfaces. L'objectif d'Airbus Helicopters au démarrage de la thèse était d'identifier un traitement de surface « propre » répondant aux restrictions imposées par la procédure REACH. Ce traitement de surface devait être performant et avoir une bonne tenue au vieillissement. L'objectif était donc d'appliquer la démarche d'identification de l'effet du vieillissement mise en place durant la thèse, sur un nouvel assemblage ayant reçu un nouveau traitement de surface, c'est-à-dire un assemblage pour lequel l'interface aurait été modifiée.

### V.1.1 Présentation des avantages des coatings de Fluorotechnique



(a)



(b)



(c)

Fig. V.1. NH90 Caïman : (a) Localisation du système de repliage de la poutre de queue [NH90 a], (b) Zoom sur le système [NH90 b] et (c) Poutre de queue repliée [NH90 c].



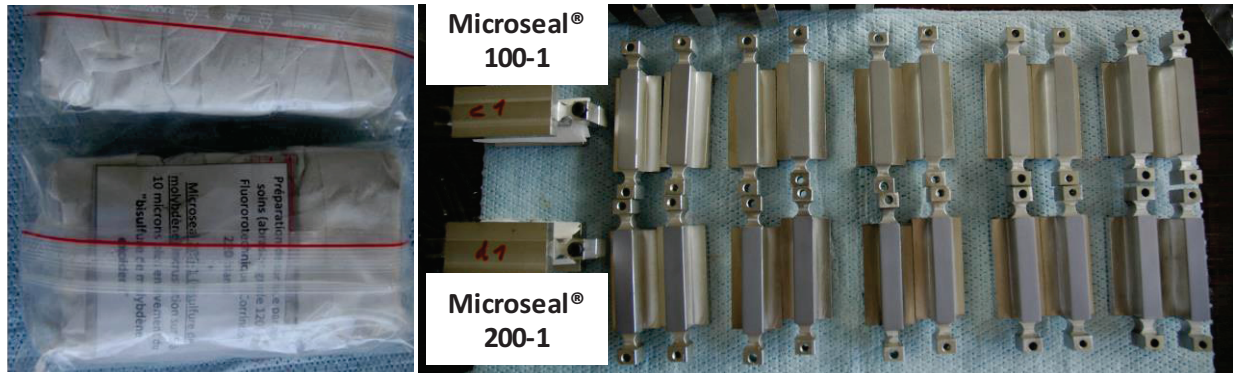
Pour faciliter le pliage/dépliage de la poutre de queue des hélicoptères NH-90 (Fig. V.1), Airbus Helicopters applique un coating sur les différentes zones de friction en titane. Ce revêtement est une solution anti-friction très performante et présente surtout l'avantage d'adhérer parfaitement sur les métaux, si bien qu'il reste incrusté au cours du temps dans les parties concernées des hélicoptères, malgré les cycles de pliage/dépliage.

Le traitement de surface en question est produit par la société Fluorotechnique (Montreuil, France) [FLU]. La technologie en jeu, nommée « Microfrol® », concerne en réalité deux coatings : le premier à base de graphite (Microseal® 100-1) et le second à base de bisulfure de molybdène (Microseal® 200-1). Ces coatings sont appliqués par incrustation sous forme de poudre pulvérisée par air comprimé à 8 bars. Ils sont auto-saturants, ce qui veut dire que lors de l'application, un film se forme en surface des substrats, au bout d'une certaine durée d'application, ce film ne dépassera pas 2 microns d'épaisseur. Le traitement pénètre également à l'intérieur du substrat sur 5 à 10 microns de profondeur. Cette « insertion » constitue la partie active du traitement. Le film en surface peut très bien être supprimé sans altérer les performances du traitement. Ces coatings possèdent des coefficients de frottement très faibles, entre 0.02 et 0.07, ce qui leur confère de grandes propriétés anti-friction. Ils sont constitués d'un liant qui permet d'adhérer au substrat, identique pour les deux préparations, et d'un lubrifiant : graphite (C) ou bisulfure de molybdène (MoS<sub>2</sub>).

### **V.1.2 Essais Arcan modifié sur les coatings de Fluorotechnique**

Des essais Arcan modifié ont été menés dans un premier temps sur les coatings de Fluorotechnique pour évaluer leurs qualités d'adhésion dans l'état actuel, leurs propriétés anti-friction étant a priori extrêmement défavorables à des applications de collage. Pour cela, des substrats Arcan ont été envoyés à Fluorotechnique qui a réalisé les coatings. Les substrats ont ensuite été renvoyés dans des sachets hermétiques (Fig. V.2(a)). Le collage des éprouvettes a été réalisé à l'ENSTA Bretagne. Les éprouvettes considérées ont subi la procédure de préparation habituelle : substrats aluminium 2017 et adhésif époxy EA9309.3NA, mais l'anodisation a été remplacée par la préparation de Fluorotechnique : abrasion des substrats au corindon 220 blanc suivie de l'application des coatings Microseal® 100-1 ou 200-1. Le cycle de cuisson utilisé s'est limité au cycle de cuisson Basse Température (BT). Les substrats ont tous été traités 5 jours avant collage et ont tous été testés 5 jours après collage. Les substrats traités, avant collage, sont observables en Fig. V.2(b). Une nette différence de coloration entre les deux coatings est observable.

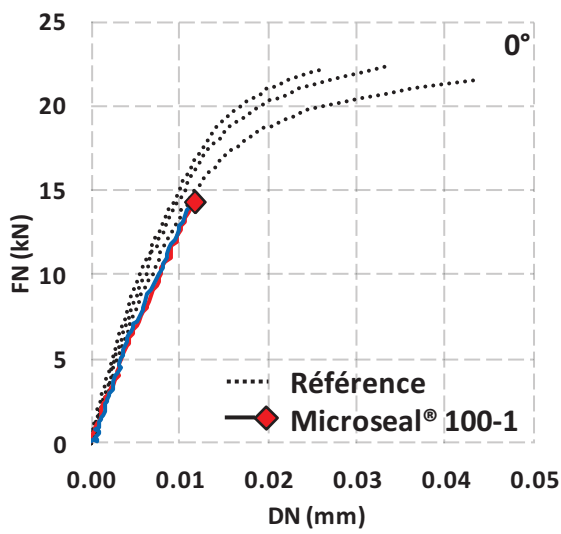
Ces essais étant simplement une étape préliminaire d'étude des coatings, les essais Arcan ont seulement été réalisés en traction et en cisaillement (respectivement 0° et 90°). Trois essais par direction de chargement ont été effectués. Ils sont superposés aux résultats des essais de référence obtenus au chapitre II en Fig. V.3(a-b) pour le traitement Microseal® 100-1 et Fig. V.4(c-d) pour le traitement Microseal® 200-1. Les résultats obtenus sont très intéressants. En effet, pour chaque sollicitation pour les deux coatings, le comportement est le même qu'à l'état de référence. Les trajets force-déplacement sont les mêmes avec des ruptures cependant prématurées et assez dispersées. Cette tendance est logique étant donné que les coatings sont à vocation anti-friction et donc absolument pas adaptés au collage. Pour autant, les forces et déplacements à rupture sont loin d'être catastrophiques. Le fait que les trajets force-déplacement soient identiques avec des ruptures prématurées laisse supposer que le comportement du polymère est resté identique mais que les interfaces sont plus fragiles.



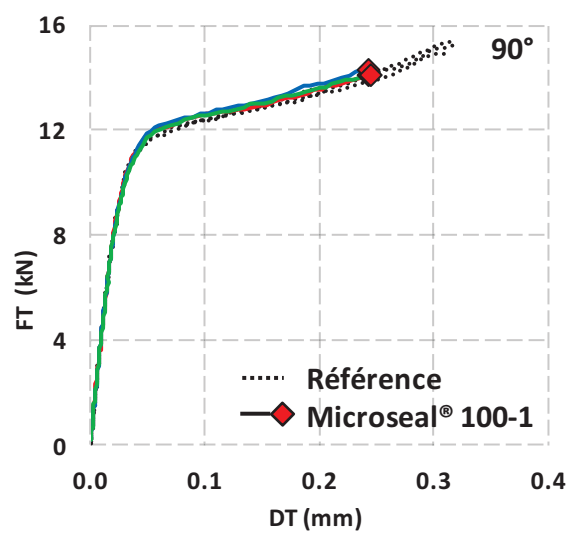
(a)

(b)

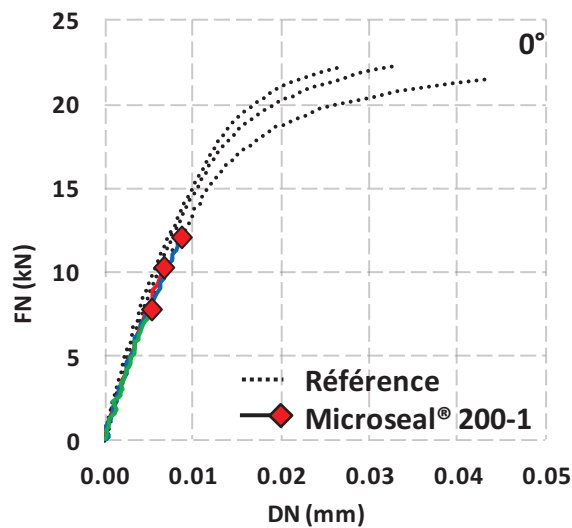
Fig. V.2. Eprouvettes Arcan traitées avec Microseal® : (a) A la réception et (b) Durant le collage.



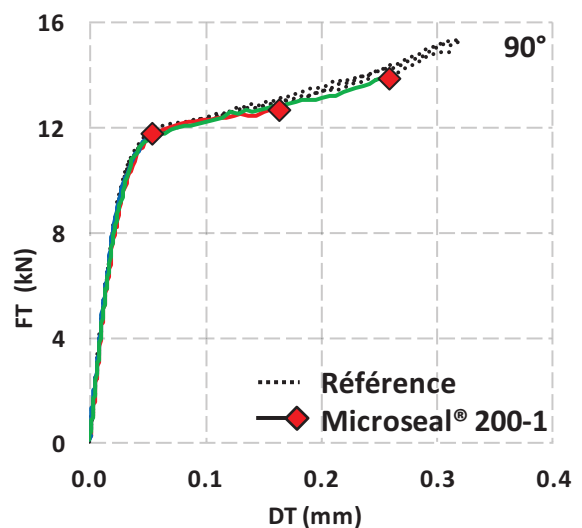
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. V.3. Essais Arcan modifié : (a) 0° sur Microseal® 100-1, (b) 90° sur Microseal® 100-1, (c) 0° sur Microseal® 200-1 et (d) 90° sur Microseal® 200-1.

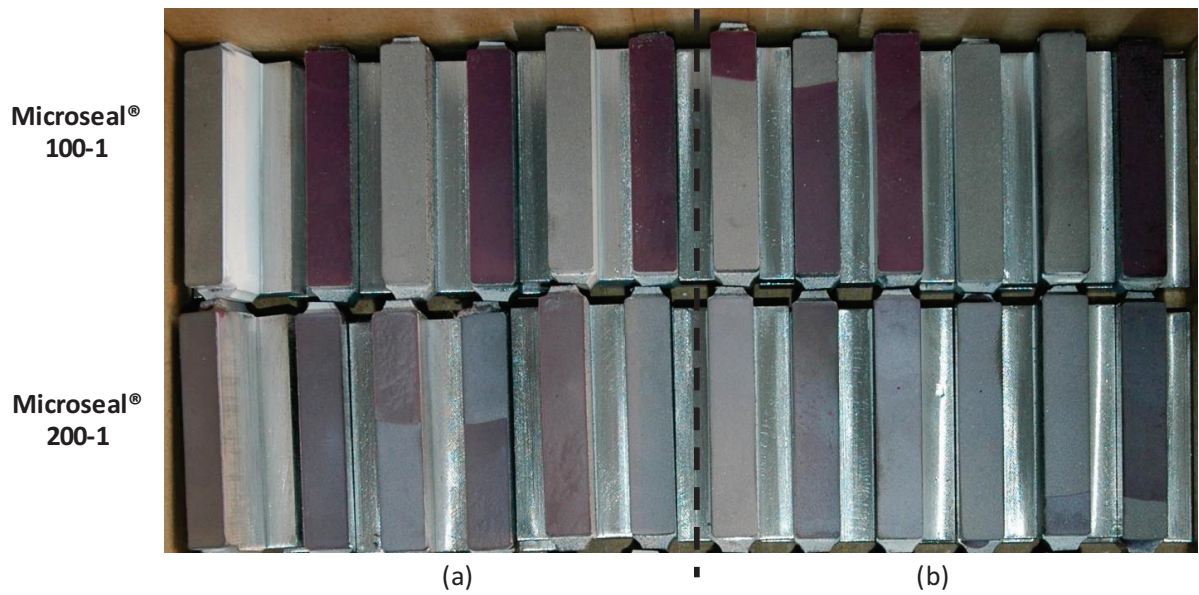


Fig. V.4. Facies de rupture après essais Arcan modifié pour les deux coatings : (a) 0° et (b) 90°.

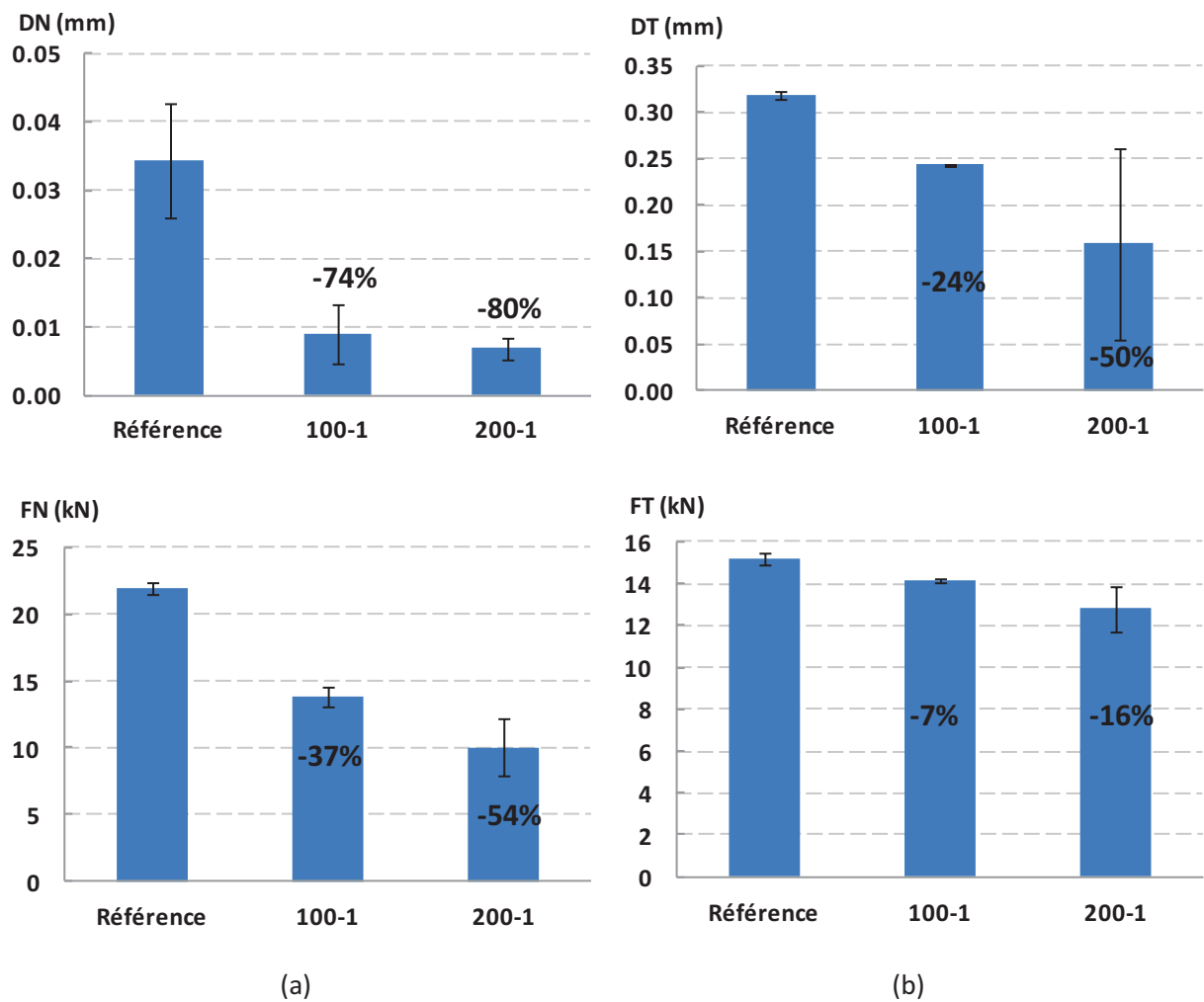


Fig. V.5. Déplacements et forces à rupture pour les deux coatings : (a) 0° et (b) 90°.

Les ruptures (Fig. V.4) restent logiquement adhésives en cisaillement et passent en traction de cohésives ou cohésives mixtes à totalement adhésives. Une différence nette de coloration s'observe sur la couche de colle après rupture. Cela laisse supposer qu'une partie du coating déposé avant collage a migré des substrats vers la colle durant la polymérisation.

Les déplacements et forces à rupture pour les deux coatings et la référence sont indiqués en Fig. V.5(a) et (b) respectivement à 0° et 90°. Les variations par rapport à la référence sont également indiquées. La chute dans la direction normale des déplacements et des efforts à rupture est très nette avec les coatings. La tendance est moins marquée dans la direction tangentielle.

### V.1.3 Cahier des charges de l'étude

L'idée d'Airbus Helicopters est de formuler une nouvelle préparation de surface adaptée à des problématiques de collage, en utilisant le liant des technologies « Microfrol® » qui permet une excellente accroche des coatings dans les substrats. La fonction anti-friction fournie par le composant lubrifiant devant être remplacée par une fonction favorisant l'adhésion à définir. Ainsi, pour résumer schématiquement, dans l'état actuel, l'interface substrat-coating est forte grâce au liant. L'objectif est d'optimiser le coating pour obtenir également une interface coating-adhésif forte.

Cette préparation de surface présenterait l'énorme avantage d'être en accord avec la procédure REACH qui menace les préparations actuelles utilisées par Airbus Helicopters, de type anodisation à base de chrome.

La demande de l'industriel était donc, dans l'ordre :

- Réaliser une étude physico-chimique des traitements Microseal® 100-1 et 200-1 pour identifier le liant et le déformuler.
- Réutiliser ce liant et formuler plusieurs coatings adaptés aux problématiques de collage, en ajoutant des éléments favorisant l'adhésion.
- Qualifier ces coatings et retenir les plus efficaces.
- Mettre en œuvre sur ces préparations la méthode d'analyse de l'effet du vieillissement mise en place durant la thèse.

Une méthodologie de réponse a donc été mise en place. Le premier point a été largement détaillé dans une proposition technique visant à répondre au cahier des charges. Sachant que l'analyse physico-chimique n'est pas une spécialité du laboratoire, cette étude a été réalisée en collaboration avec les laboratoires de l'Ifremer de Brest, du LIMATB de Lorient et les plateformes techniques de microscopie et de RMN de l'Université de Brest (UBO). La proposition technique visant à répondre à la première tâche d'analyse physico-chimique est résumée ci-dessous et comprend six points :

- Etude de rugosité 1D, pour mesurer directement la rugosité d'échantillons ayant reçu les coatings.
- Essais de mouillage statique, pour déterminer l'énergie de surface d'un échantillon en aluminium ayant reçu les coatings.

- Etudes MEB et EDX sur des échantillons en aluminium recouverts de coatings, pour déterminer visuellement au microscope si une structure commune aux deux coatings se dégage et analyser la surface des échantillons pour avoir une bonne idée de la composition chimique des coatings.
- Etude RMN (Résonance Magnétique Nucléaire), pour tenter d'obtenir la structure chimique des coatings.
- Analyse par spectroscopie infrarouge et Raman, pour caractériser la composition moléculaire et la structure externe d'un matériau ayant reçu un coating.
- Analyse DSC et ATG, pour récupérer des informations sur les transitions de phase des coatings et donc d'identifier leurs compositions (températures de transition, températures de fusion et de cristallisation, enthalpies de réaction, ...).

Le deuxième point du cahier des charges reposait sur la capacité de Fluorotechnique à modifier la composition des coatings. Les premières pistes d'éléments d'addition étaient d'utiliser des silanes, de la silice colloïdale ou encore des nano-fibres de carbone, connus pour être des éléments favorisant l'adhésion.

La troisième tâche devait être traitée en deux temps. A chaque nouvelle formulation de coating, ce dernier devait être rapidement qualifié par mouillage statique pour déterminer si les propriétés potentielles d'adhésion avaient augmenté ou non. L'objectif était de sélectionner les trois coatings les plus prometteurs pour la deuxième phase : une étude plus fine par essais Arcan modifié, avec rejet de candidats décevants si nécessaire.

Le dernier point du cahier des charges devait mettre en place sur les 3 derniers candidats (ou moins en cas de rejets), la procédure d'identification de l'effet du vieillissement en milieu humide développée durant la thèse. Ainsi, à l'issue de l'étude, un coating « propre » en accord avec la réglementation REACH et performant en vieillissement devait être identifié.

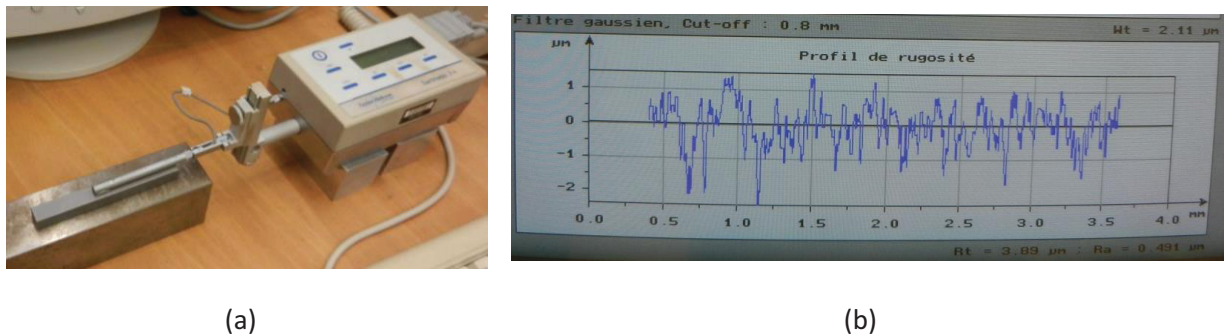
#### **V.1.4 Premier point du cahier des charges : études physico-chimiques sur les coatings Microseal® et détermination du liant**

La proposition technique réalisée reposait en grande partie sur la possibilité de disposer des traitements de surface. Cependant, il a été impossible de conclure un accord tripartite entre Airbus Helicopters, Fluorotechnique et l'ENSTA Bretagne pour obtenir les solutions de coatings, c'est-à-dire les poudres Microseal® 100-1 et 200-1 seules, avant incrustation. Ainsi, il était uniquement possible d'étudier des échantillons traités : soit directement par analyse de surface, soit en grattant la surface supérieure pour récupérer en partie du coating. Sachant que les quantités de coating déposées sont faibles, et que la proportion de liant à l'intérieur est encore plus faible, la mission s'est avérée quasi-impossible. Rapidement, les analyses par spectroscopie infrarouge ou Raman se sont donc montrées incapables de détecter les coatings. De même, la très faible quantité de coating en présence a rendu impossible les analyses DSC et ATG. L'étude RMN n'a pas pu être réalisée car les substrats métalliques incrustés de coating ne peuvent être analysés par résonance magnétique. Elle a cependant été tentée sur des morceaux de colle provenant d'éprouvettes Arcan traitées et testées, dans l'espoir de détecter le coating qui aurait migré dans la colle, mais cela n'a pas abouti.



#### V.1.4.a) Etude de rugosité 1D

L'objectif était de déterminer les paramètres de rugosité, paramètres qui favorisent notamment l'accroche mécanique, pour pouvoir les réutiliser lors de l'application future de coatings. Ainsi trois échantillons en aluminium 2017 ont été étudiés, sous formes de barreaux de 10 mm d'épaisseur et de surface 10\*100 mm<sup>2</sup>. Les 3 configurations étaient un substrat sortant de laminage, un substrat traité avec Microseal® 100-1 et un substrat traité avec Microseal® 200-1. Pour ce faire, un rugosimètre Taylor Hobson Surtronic 3+™ [TAY] (Fig. V.6(a)) a été utilisé. Un profil de rugosité est obtenu par passage du rugosimètre sur une ligne droite du substrat (Fig. V.6(b)). Pour une meilleure précision, plusieurs lignes ont été réalisées.



**Fig. V.6. Analyse d'un substrat au rugosimètre Taylor Hobson Surtronic 3+™ : (a) Dispositif de mesure et (b) Profil de rugosité généré après passage du rugosimètre sur une ligne.**

- Aluminium 2017 non-traité sortant de laminage

Pour assurer une bonne répétabilité, 6 passages à des emplacements différents de la surface du substrat ont été réalisés pour obtenir 6 profils de rugosité. Les résultats sont donnés dans Tab. III.2. Le Ra et le Rt moyens sont respectivement 0.455 µm et 3.46 µm, ce qui semble correct pour un laminage. Ces paramètres sont les plus influents de la rugosité, ils sont rappelés en section I.2.2.

Ligne	L1	L2	L3	L4	L5	L6	Moyenne	Ecart type
<b>Ra (µm)</b>	0.489	0.546	0.491	0.395	0.427	0.383	<b>0.455</b>	0.064
Rp (µm)	1.57	1.5	1.51	1.32	1.22	1.35	1.41	0.135
Rq (µm)	0.634	0.689	0.627	0.487	0.525	0.494	0.576	0.085
Rv (µm)	2.29	2.49	2.38	1.48	1.43	2.19	2.04	0.467
<b>Rt (µm)</b>	3.86	3.99	3.89	2.8	2.65	3.54	<b>3.46</b>	0.587
Rs (µm)	24.8	26.2	26.3	25.7	25	24.9	25.5	0.674

**Tab. V.1. Paramètres de rugosité pour un substrat non-traité.**



- Aluminium 2017 traité avec Microseal® 100-1 à base graphite

Les résultats pour Microseal® 100-1 se trouvent dans Tab. V.2. Le Ra et le Rt moyens sont respectivement 0.862  $\mu\text{m}$  et 7.35  $\mu\text{m}$ . L'effet de l'abrasion préalable réalisée par Fluorotechnique se retrouve donc ici clairement avec une rugosité augmentée.

Ligne	L1	L2	L3	Moyenne	Ecart type
<b>Ra (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	0.906	0.819	0.86	<b>0.862</b>	0.044
Rp ( $\mu\text{m}$ )	2.83	2.81	3.27	2.97	0.260
Rq ( $\mu\text{m}$ )	1.13	1.05	1.08	1.087	0.040
Rv ( $\mu\text{m}$ )	4.3	5.14	3.71	4.38	0.719
<b>Rt (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	7.13	7.95	6.98	<b>7.35</b>	0.522
Rs ( $\mu\text{m}$ )	22.6	20.4	21.7	21.6	1.106

**Tab. V.2. Paramètres de rugosité pour un substrat traité avec Microseal® 100-1.**

- Aluminium 2017 traité avec Microseal® 200-1 à base bisulfure de molybdène

Pour Microseal® 200-1, les résultats sont donnés dans le Tab. V.3. Le Ra et le Rt moyens sont respectivement 0.894  $\mu\text{m}$  et 7.53  $\mu\text{m}$ . On retrouve bien la même rugosité que pour les substrats traités avec Microseal® 100-1. Cela signifie bien que la rugosité observée ici correspond à celle provoquée par l'abrasion au corindon réalisée par Fluorotechnique.

Ligne	L1	L2	L3	L4	L5	L6	Moyenne	Ecart type
<b>Ra (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	0.915	0.915	0.865	0.844	0.897	0.926	<b>0.894</b>	0.032
Rp ( $\mu\text{m}$ )	4.28	3.64	3.78	3.03	4.03	4.01	3.80	0.435
Rq ( $\mu\text{m}$ )	1.16	1.16	1.09	1.04	1.12	1.17	1.123	0.051
Rv ( $\mu\text{m}$ )	4.1	4.86	3.35	3.34	2.98	3.78	3.74	0.675
<b>Rt (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	8.38	8.5	7.13	6.37	7.01	7.79	<b>7.53</b>	0.837
Rs ( $\mu\text{m}$ )	23.4	20.7	22.5	23.4	23.4	24.1	22.9	1.199

**Tab. V.3. Paramètres de rugosité pour un substrat traité avec Microseal® 200-1.**

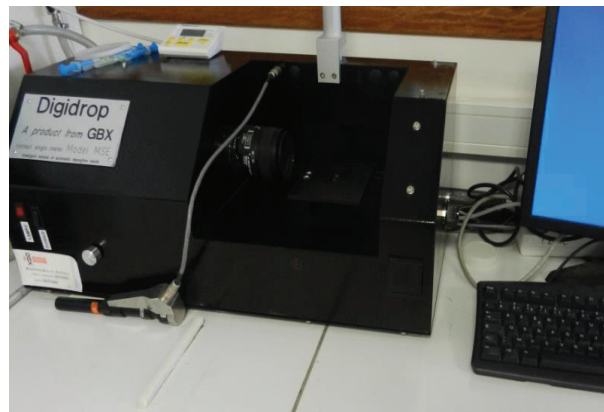
- Conclusion sur l'étude de rugosité 1D

L'étude permet de confirmer qu'une augmentation de la rugosité est bien réalisée par Fluorotechnique avant d'appliquer les coatings. Elle correspond vraisemblablement à l'abrasion au corindon 220 blanc annoncée. Pour que la partie liant des coatings adhère efficacement sur les substrats, il est bien nécessaire d'augmenter la rugosité. Cette rugosité semble se situer entre 0.86 et 0.89  $\mu\text{m}$  pour Ra et 7.4 et 7.5  $\mu\text{m}$  pour Rt.

#### V.1.4.b) Essais de mouillage statique

Ces essais avaient pour but d'étudier rapidement les coatings actuels, mais surtout de mettre en place la méthode expérimentale pour la troisième partie de l'étude : une qualification rapide des coatings formulés pour ne retenir que les meilleurs candidats.

Les essais de mouillage statique ont été réalisés au LIMATB de Lorient, sur un appareil de type Digidrop™ de la société GBX [GBX] (Fig. V.7).

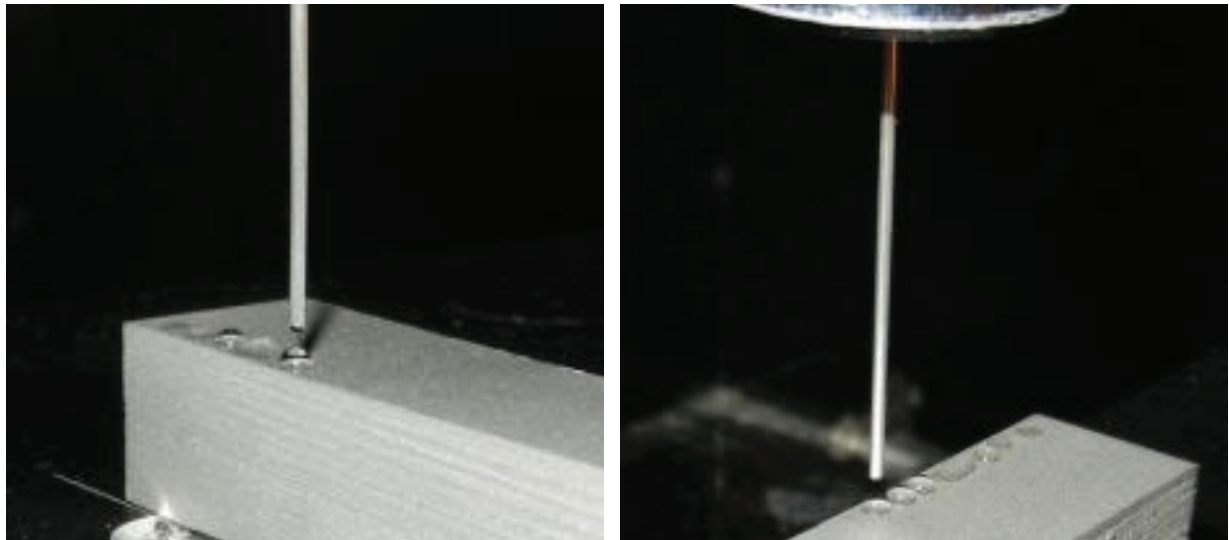


**Fig. V.7. Appareil de mouillage statique Digidrop.**

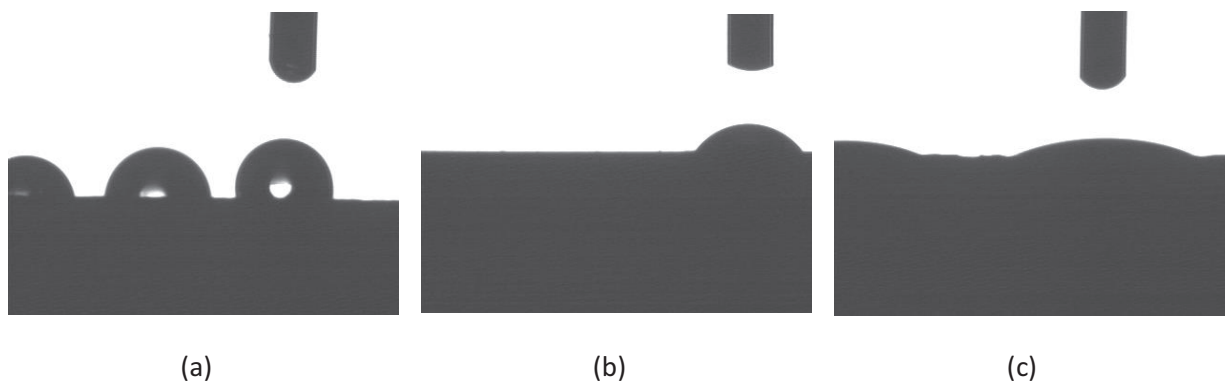
Pour chaque surface considérée, trois liquides sonde ont été utilisés, l'eau, le formamide et le diiodométhane. 10 essais par liquide sonde ont été réalisés, soit 10 gouttes déposées pour obtenir une bonne répétabilité. Deux surfaces ont été testées : un substrat en aluminium ayant reçu le coating Microseal® 100-1 à base graphite et un substrat en aluminium ayant reçu le coating Microseal® 200-1 à base bisulfure de molybdène. A chaque essai, une goutte de 1  $\mu\text{L}$  de liquide sonde a été déposée sur la surface à l'aide d'un pousse-seringue automatique. 20 ms après le dépôt de la goutte, une photo a été prise pour figer le facies de la goutte. L'angle de contact a alors pu être mesuré directement via le logiciel. Ce dernier a pour rôle de calculer l'angle à gauche de la goutte, l'angle à droite de la goutte, l'angle moyen  $\theta$ , le cosinus de cet angle, l'énergie d'adhésion  $W_a = \gamma_L(1+\cos\theta)$  et le coefficient d'étalement  $S = \gamma_L(\cos\theta - 1)$ . L'ensemble des données est reporté en annexe 2. Un post-traitement permet alors de calculer différents modèles d'interactions : Zisman, Owens-Rendt et Van Oss (cf. section I.2.2).

- Substrat aluminium + coating Microseal® 100-1 à base graphite

La figure Fig. V.8 représente la surface traitée par Microseal® 100-1 après dépose de plusieurs gouttes d'eau. La figure Fig. V.9 illustre ce qui est vu par la caméra et se retrouve sur le logiciel d'analyse. La photo est prise 20 ms après la dépose de la goutte, il est ainsi possible de post-traiter et extraire les angles de contact.



**Fig. V.8. Dépose de gouttes de liquide sonde sur un substrat ayant reçu le revêtement Microseal® 100-1 à base graphite.**

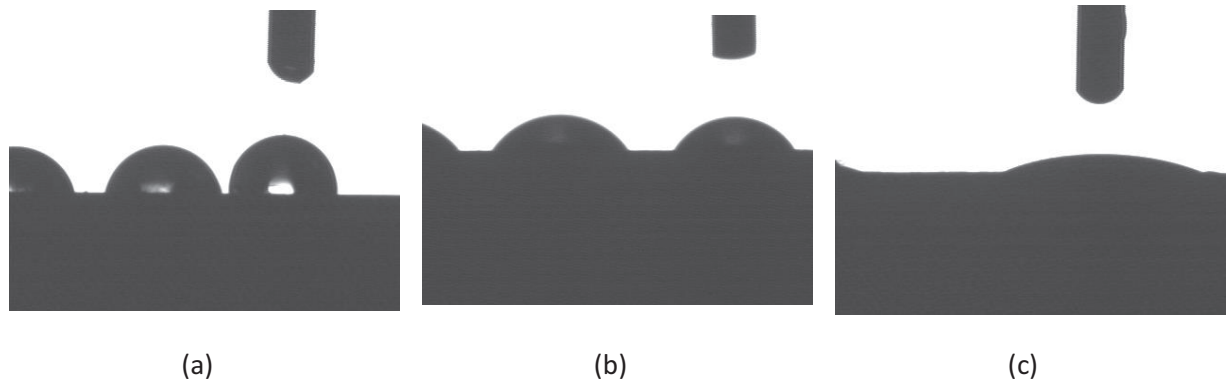


**Fig. V.9. Photos permettant la mesure de l'angle de contact, pour un substrat ayant reçu le revêtement Microseal® 100-1 à base graphite avec dépose d'une goutte de liquide sonde : (a) Eau, (b) Formamide et (c) Diiodométhane.**

Les différents modèles d'interaction donnent des résultats proches (Tab. V.4), avec des énergies de surface de l'ordre de 50 mJ/m<sup>2</sup>. D'autre part, ces énergies ont une composante polaire quasi-nulle. La surface peut donc développer uniquement des interactions de type Van der Waals, et pas de liaisons hydrogène. Les énergies en jeu étant plutôt faibles, on retrouve le caractère plutôt hydrophobe de la surface et donc peu adapté à des applications de collage.

- Substrat aluminium + coating Microseal® 200-1 à base bisulfure de molybdène

La Fig. V.10 présente les photos prises par la caméra permettant de réaliser la mesure des angles de contact pour la surface traitée par Microseal® 200-1.



**Fig. V.10. Photos permettant la mesure de l'angle de contact, pour un substrat ayant reçu le revêtement Microseal® 200-1 à base bisulfure de molybdène avec dépôt d'une goutte de liquide sonde : (a) Eau, (b) Formamide et (c) Diiodométhane.**

Les observations réalisées pour le traitement Microseal® 100-1 sont ici également valables (Tab. V.4). L'énergie de surface est uniquement dispersive, de l'ordre de 50 mJ/m<sup>2</sup>. On retrouve l'aspect hydrophobe et peu adapté à des applications de collage.

		Microseal® 100-1	Microseal® 200-1
Zisman	<b>Energie critique <math>\gamma_c</math></b>	<b>49.4 mJ/m<sup>2</sup></b>	<b>49.2 mJ/m<sup>2</sup></b>
Owens-Wendt	Energie totale $\gamma_s$	50.5 mJ/m <sup>2</sup>	49.3 mJ/m <sup>2</sup>
	<b>Composante dispersive <math>\gamma_s^d</math></b>	<b>50.4 mJ/m<sup>2</sup></b>	<b>49.3 mJ/m<sup>2</sup></b>
	<b>Composante polaire <math>\gamma_s^p</math></b>	<b>0.1 mJ/m<sup>2</sup></b>	<b>0.0 mJ/m<sup>2</sup></b>
Van Oss	Energie totale $\gamma_s$	48.6 mJ/m <sup>2</sup>	48.0 mJ/m <sup>2</sup>
	<b>Composante dispersive <math>\gamma_s^d</math></b>	<b>47.2 mJ/m<sup>2</sup></b>	<b>47.9 mJ/m<sup>2</sup></b>
	<b>Composante acide <math>\gamma_s^a</math></b>	<b>0.4 mJ/m<sup>2</sup></b>	<b>0.1 mJ/m<sup>2</sup></b>
	<b>Composante base <math>\gamma_s^b</math></b>	<b>1.2 mJ/m<sup>2</sup></b>	<b>0.1 mJ/m<sup>2</sup></b>
	Composante Acide-Base $\gamma_s^{a-b}$	1.4 mJ/m <sup>2</sup>	0.2 mJ/m <sup>2</sup>

**Tab. V.4. Résultats du modèle de Zisman, d'Owens-Wendt et de Van Oss pour les traitements Microseal®.**

- Conclusions sur les essais de mouillage statique

Les énergies de surface sont très faibles pour les deux coatings. Cela confirme le caractère hydrophobe et anti-friction de ces derniers, les rendant donc très peu adaptés à des applications de collage. On remarque que dans l'état actuel, les surfaces sont apolaires ; il serait également intéressant d'augmenter la composante polaire de l'énergie de surface pour développer des liaisons hydrogène.

Les essais sont relativement simples à mettre en œuvre et assez rapides. Ils constituent donc un bon moyen, pour la suite de l'étude, de comparer deux coatings en termes de performances d'adhésion. En effet, on peut considérer que plus l'énergie de surface d'un coating sera élevée, plus il sera adapté au collage. Cette condition ne saurait cependant garantir à elle seule un bon collage, mais peut donner des indications rapides.

#### V.1.4.c) Etudes MEB et EDX

- Objectifs et protocole expérimental

L'objectif était d'étudier les surfaces des coatings et surtout d'utiliser l'analyse EDX pour obtenir des indications sur la composition chimique des traitements Microseal®, en particulier sur la composition du liant. L'EDX (Energy Dispersive X-ray spectrometry) est une analyse du spectre des rayons X émis lors de la désexcitation des atomes, qui permet d'obtenir une analyse élémentaire, c'est-à-dire de déterminer la nature des atomes présents.

Le faisceau émis pénétrant sur une profondeur d'environ 1 µm, il n'est pas possible d'obtenir la répartition des éléments dans l'épaisseur de l'échantillon. Dans le cas de l'étude, les substrats qui ont reçu les revêtements Microseal® sont nettoyés, ce qui veut dire que la partie de coating hors du substrat est supprimée. L'analyse détecte donc un mélange de substrat et de coating incrusté. Lors d'une analyse EDX, il faut donc dissocier la partie métallique du reste du spectre pour n'obtenir que le spectre correspondant au coating. Les résultats de l'EDX sont présentés dans un tableau donnant les éléments présents, leur configuration électronique, leur pourcentage en masse, leur pourcentage en masse atomique.

Il faut noter qu'en analyse EDX, dans certaines conditions, il est impossible de distinguer soufre et molybdène car leurs spectres sont trop proches. Cela complique l'étude, car il est important de savoir distinguer soufre et molybdène qui sont deux des constituants du coating Microseal® 200-1.

Pour chaque échantillon analysé, 3 images à 3 grossissements différents ont été réalisées : x100, x1000, x2500. Après avoir identifié une zone représentative de l'échantillon, une analyse EDX à grossissement moyen (X1000) a donné la composition chimique de l'échantillon. Pour finir, un mapping sur une zone plus fine (X2500) a été réalisé pour obtenir une cartographie des éléments chimiques.

Ces analyses ont été réalisées sur trois échantillons : un substrat en aluminium 2017 non traité, un substrat en aluminium 2017 ayant reçu le coating Microseal® 100-1 à base graphite et un substrat en aluminium 2017 ayant reçu le coating Microseal® 200-1 à base bisulfure de molybdène. Ces échantillons sont des carrés de 10\*10\*4 mm<sup>3</sup> traités par Fluorotechnique (Fig. V.11 Fig. V.11).





Fig. V.11. Carrés recouverts de coating à analyser au MEB.

- Résultats expérimentaux
  - Substrat en aluminium 2017 non traité sortant de laminage

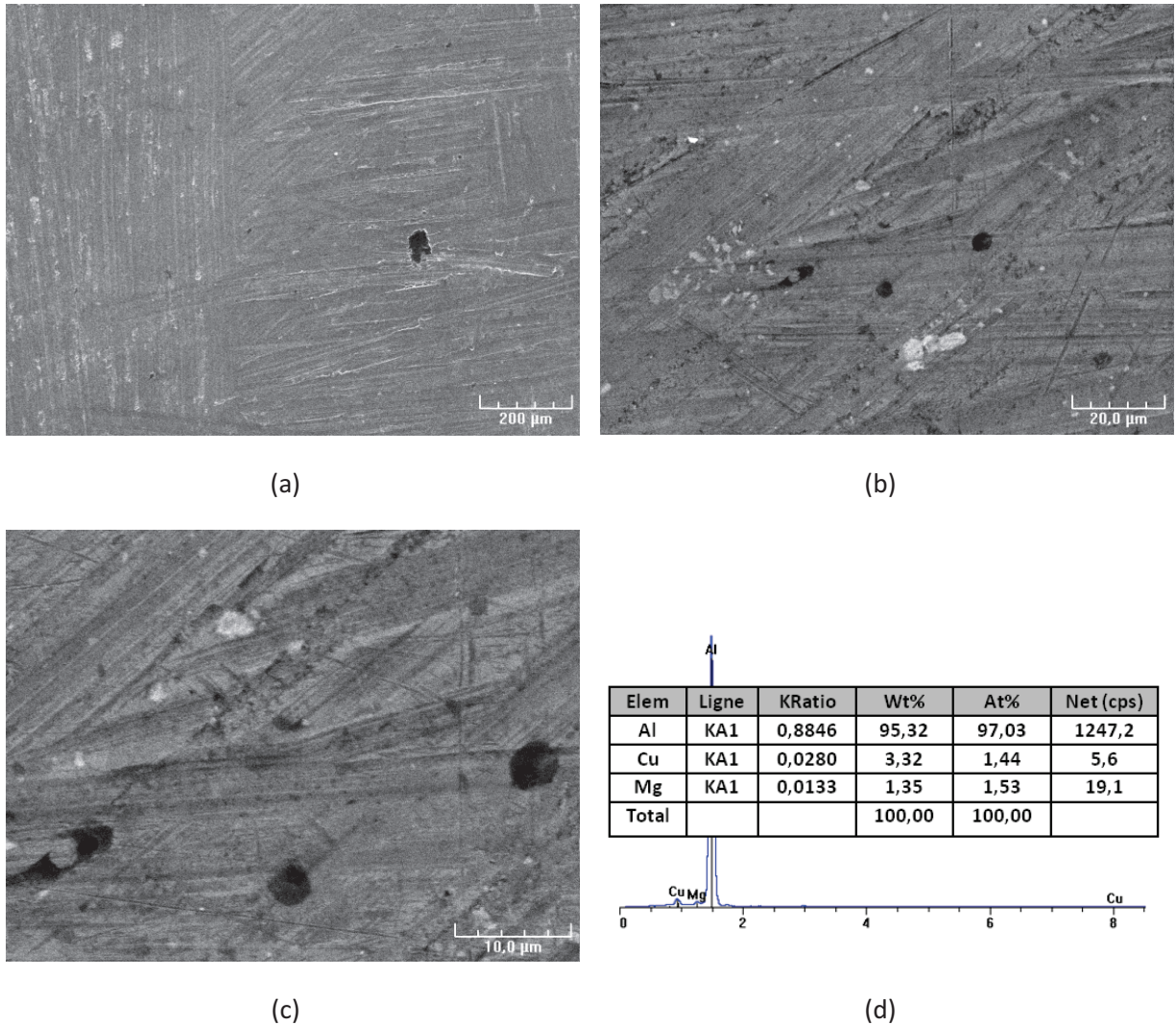


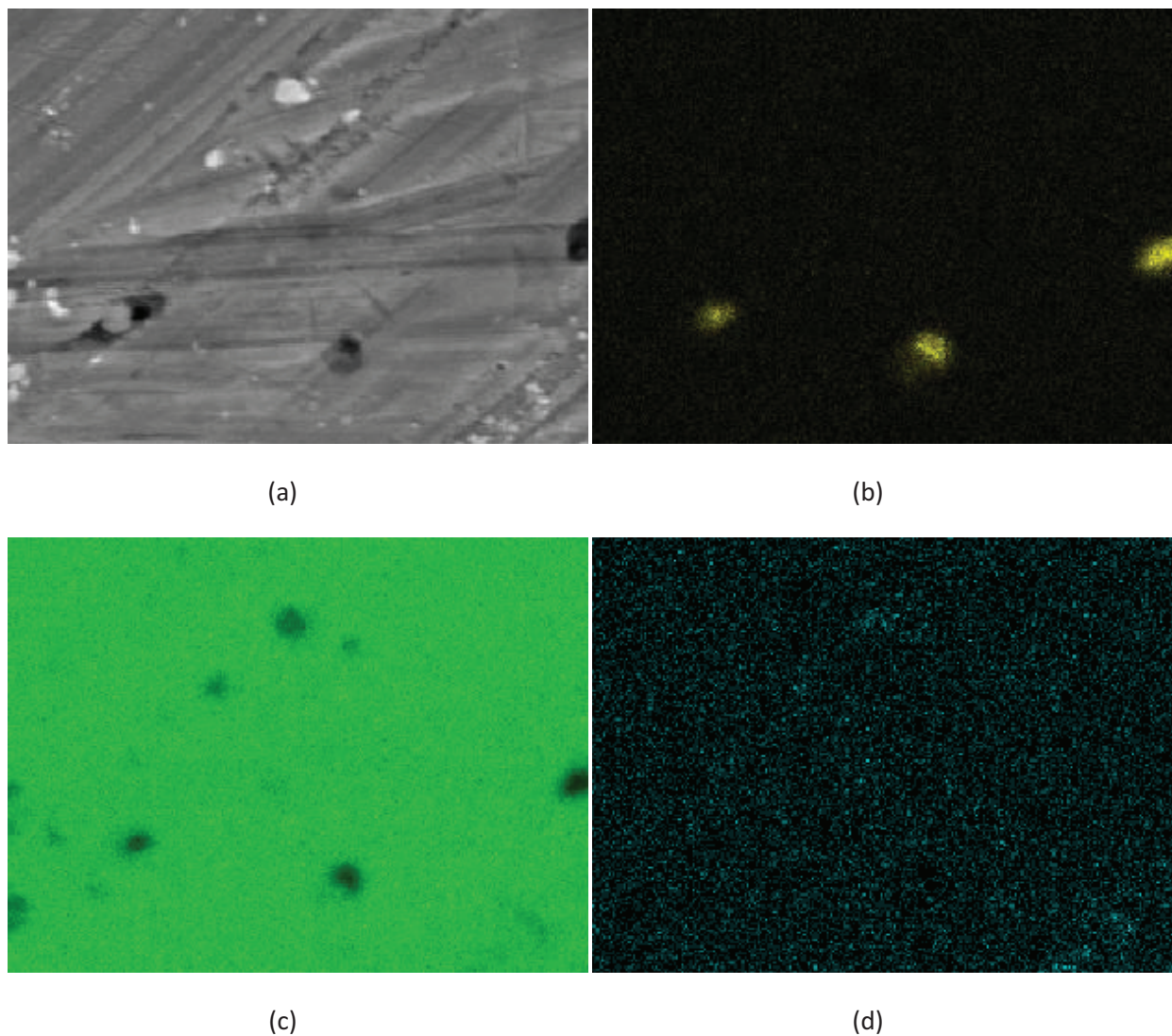
Fig. V.12. Observations MEB d'un substrat en aluminium 2017 non traité : (a) x100, (b) x1000, (c) x2500 et (d) Etude EDX de la composition de la zone à grossissement moyen (x1000).



Les images MEB aux trois grossissements énoncés (x100, x1000, x2500) sont présentés en Fig. V.12(a-b-c). Des inclusions sont observables sur les trois figures.

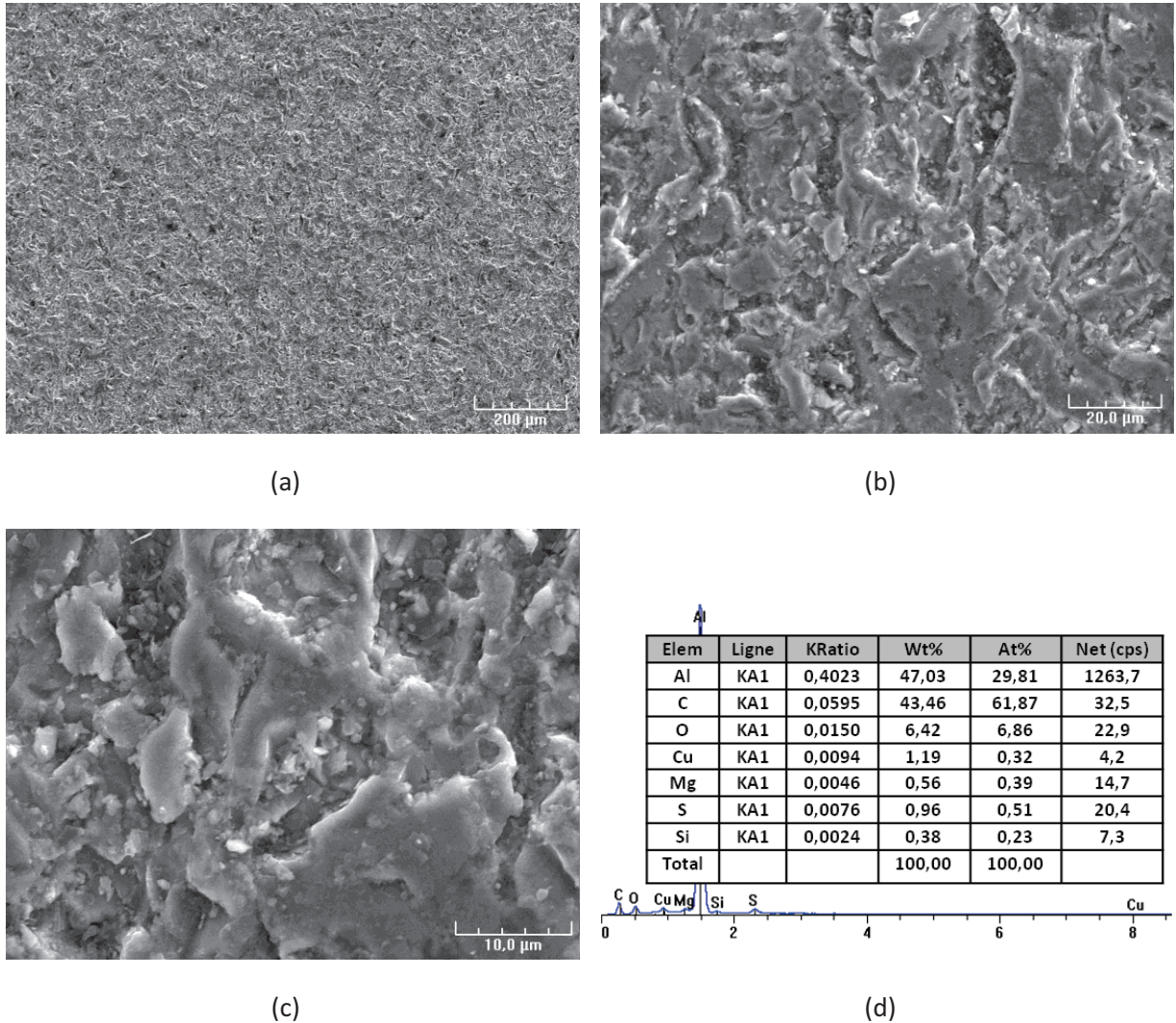
Les éléments présents dans la zone analysée (x1000) sont étudiés par EDX dans Fig. V.12(d) et correspondent bien à la composition de l'aluminium 2017 des substrats : 95.3% d'aluminium, 3.3% de cuivre, 1.4% de magnésium en masse.

De Fig. V.13, il peut être déduit que les inclusions observées sont des éléments de magnésium (b), l'essentiel des substrats est composé d'aluminium et d'un faible pourcentage de cuivre (c et d).



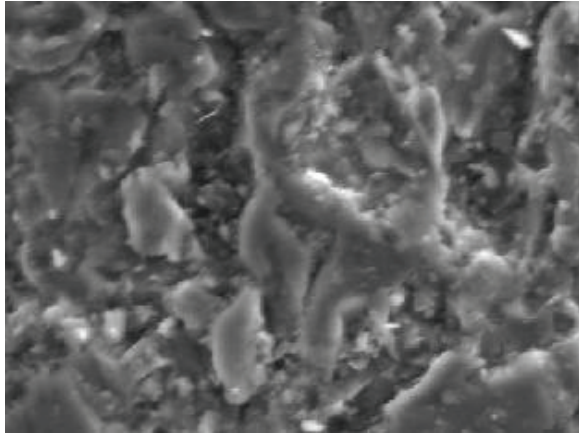
**Fig. V.13. Cartographie des éléments à x 2500 sur une zone représentative du substrat en aluminium 2017 non traité : (a) Image MEB, (b) Magnésium, (c) Aluminium et (d) Cuivre.**

- Substrat en aluminium 2017 ayant reçu le coating Microseal® 100-1 à base graphite

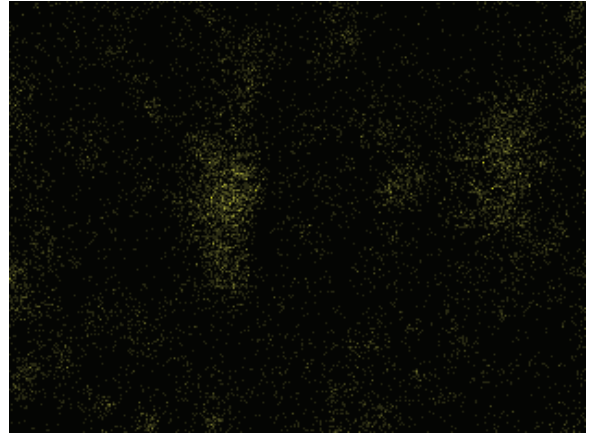


**Fig. V.14. Observations MEB d'un substrat en aluminium 2017 traité par Microseal® 100-1 à base graphite : (a) x100, (b) x1000, (c) x2500 et (d) Etude EDX de la composition de la zone à grossissement moyen (x1000).**

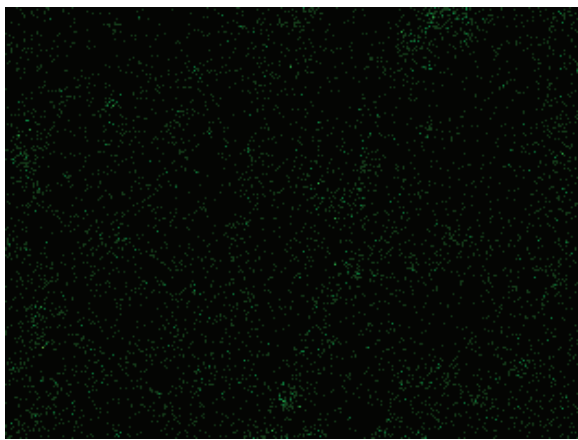
Le graphite est une espèce minérale allotrope du carbone. Dans la littérature, sa formule chimique est composée uniquement de carbone, mais ses formes natives peuvent contenir des traces d'hydrogène, d'azote, d'oxygène, de silicium, d'aluminium et de fer. Il est à noter que le détecteur EDX est protégé par une fenêtre en béryllium pour éviter son givrage lors d'un contact avec l'air ambiant, ce qui veut dire que les éléments de nombre atomique inférieur à 5, comme l'hydrogène, ne peuvent pas être détectés lors de l'analyse.



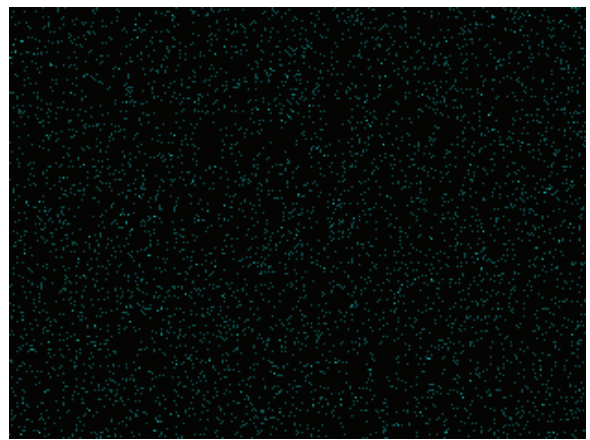
(a)



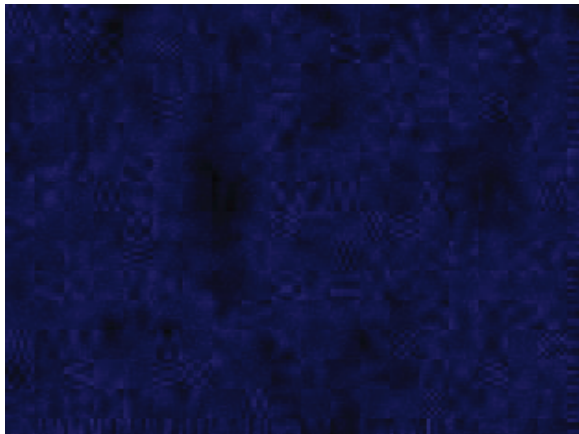
(b)



(c)



(d)

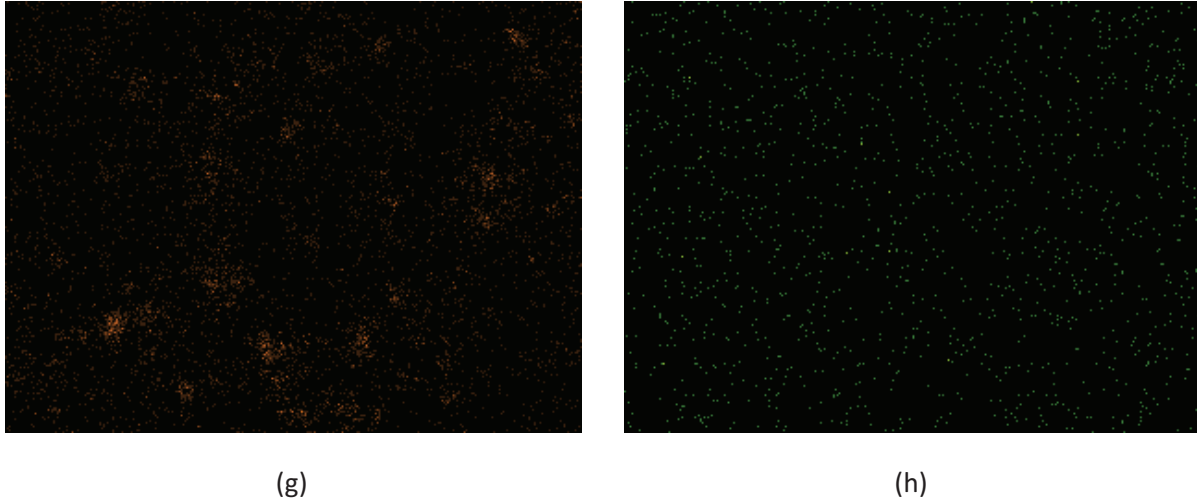


(e)



(f)





**Fig. V.15. Cartographie des éléments à x 2500 sur une zone représentative du substrat en aluminium 2017 traité par Microseal® 100-1 à base graphite : (a) Image MEB, (b) Carbone, (c) Oxygène, (d) Magnésium, (e) Aluminium, (f) Silicium, (g) Souffre et (h) Cuivre.**

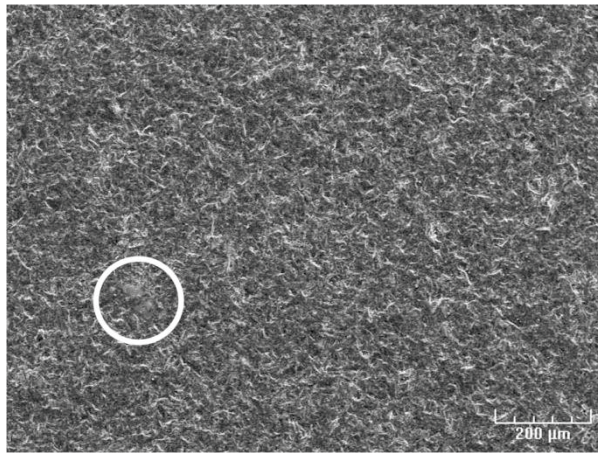
Des cartographies des éléments chimiques en Fig. V.15, il est possible de remarquer que le carbone (b) et l'aluminium (e) sont complémentaires, c'est-à-dire que les espaces laissés libres par l'aluminium sont remplis par le carbone. Cela semble indiquer que le carbone provient bien du coating, ce qui est logique étant donné que le carbone est la composante majeure du graphite. Le soufre (g) semble également compléter le carbone, ce qui indiquerait la présence de soufre dans le coating. La répartition d'oxygène (c), silicium (f) et éventuellement magnésium (d) semble plus aléatoire. Cependant, il n'est pas possible de conclure plus précisément, car la quantité de coating déposée semble faible, on arrive donc aux limites de précision de l'EDX.

- Substrat en aluminium 2017 ayant reçu le coating Microseal® 200-1 à base bisulfure de molybdène

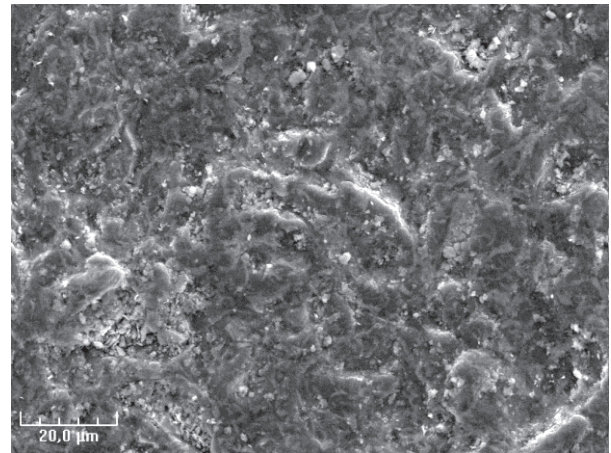
Le coating étant à base de bisulfure de molybdène  $\text{MoS}_2$ , la présence de soufre et de molybdène est attendue, et dans le bon rapport en masse atomique. Ces deux attentes sont vérifiées en Fig. V.16(d) et les figures Fig. V.16(a-b-c) illustrent l'état de surface aux différents grossissements considérés. En effet, la disposition des pics assure qu'ici les deux éléments de soufre et molybdène sont en présence.

En plus de l'aluminium 2017 (aluminium et cuivre), se trouvent des éléments de silicium, magnésium, oxygène, carbone qui doivent constituer le reste du coating Microseal® 200-1. Un « défaut » est observable, entouré en blanc en Fig. V.16(a).

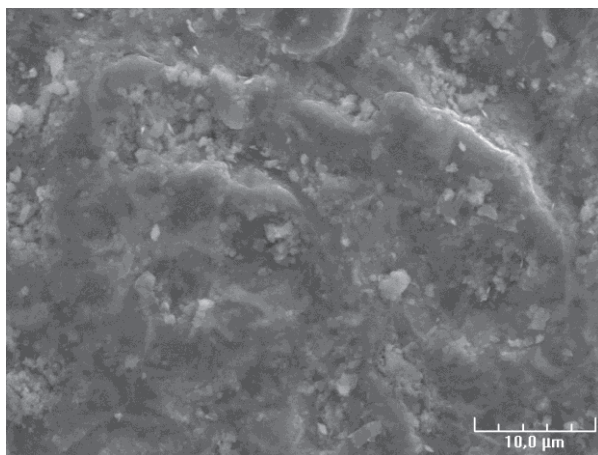
L'analyse EDX en Fig. V.17 confirme que soufre (g) et molybdène (i) se situent aux mêmes endroits et sont bien complémentaires de l'aluminium (e), ils constituent bien la majorité du coating. La position du silicium (f) semble indiquer qu'il s'agit d'une inclusion ou d'une pollution et ne fait donc pas partie du coating. La position aléatoire des autres espèces, carbone (b), oxygène (c) et magnésium (d) suggère leur présence dans le coating à plus faible quantité, ce qui est confirmé par les pourcentages en masse.



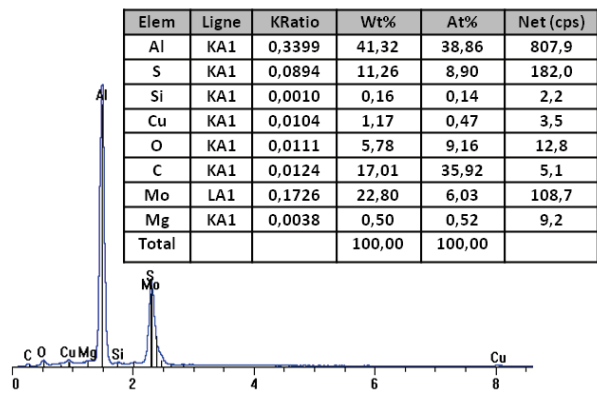
(a)



(b)

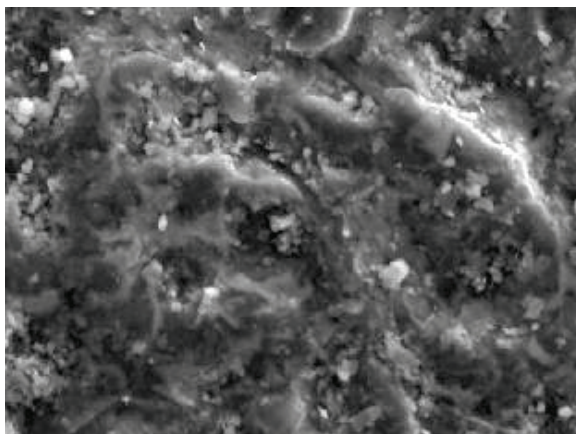


(c)

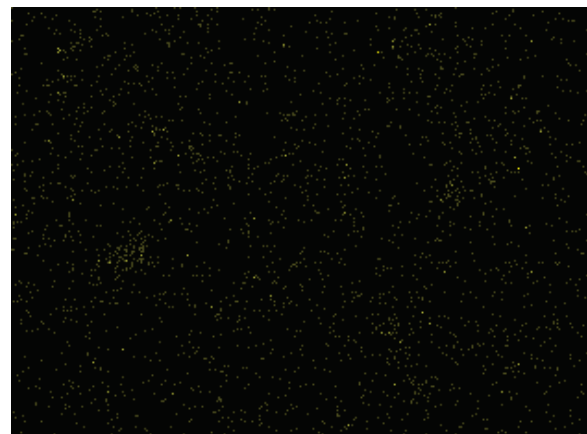


(d)

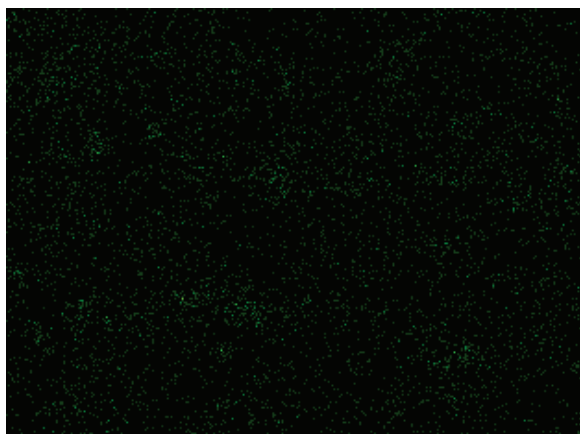
**Fig. V.16. Observations MEB d'un substrat en aluminium 2017 traité par Microseal® 200-1 à base bisulfure de molybdène : (a) x100, (b) x1000, (c) x2500 et (d) Etude EDX de la composition de la zone à grossissement moyen (x1000).**



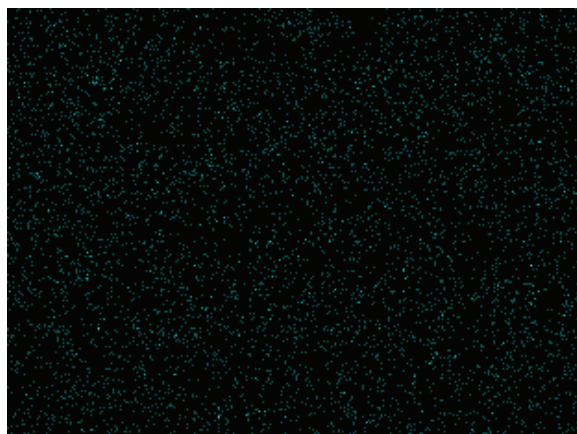
(a)



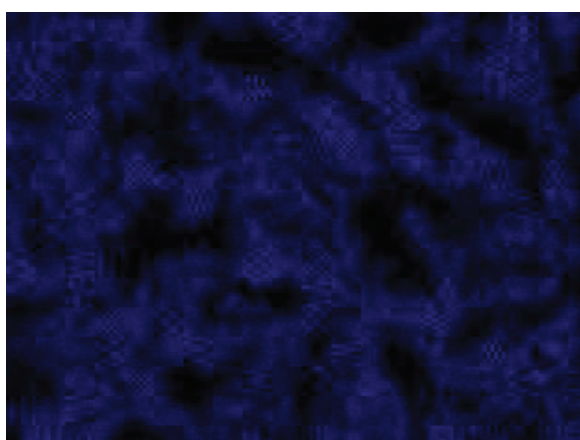
(b)



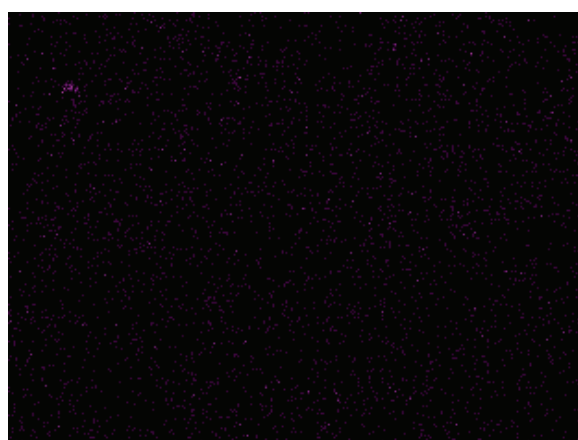
(c)



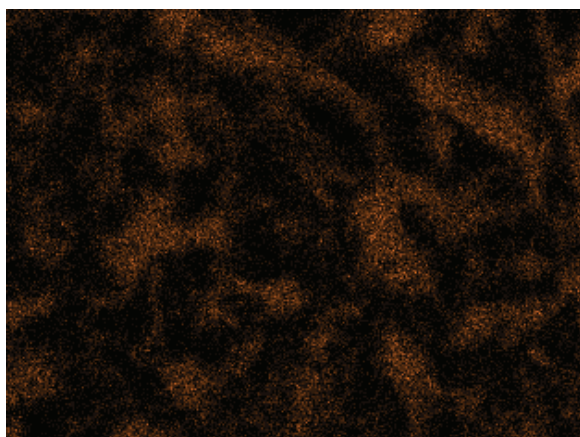
(d)



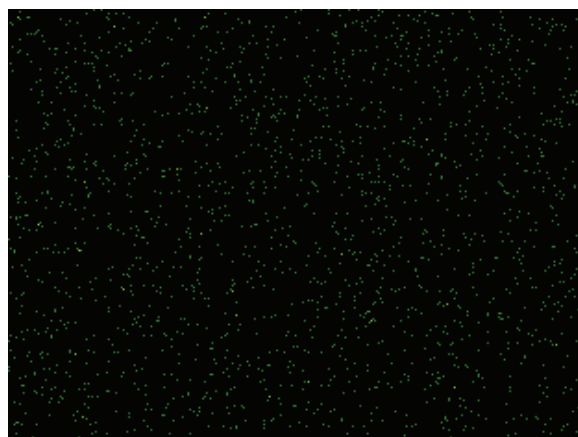
(e)



(f)

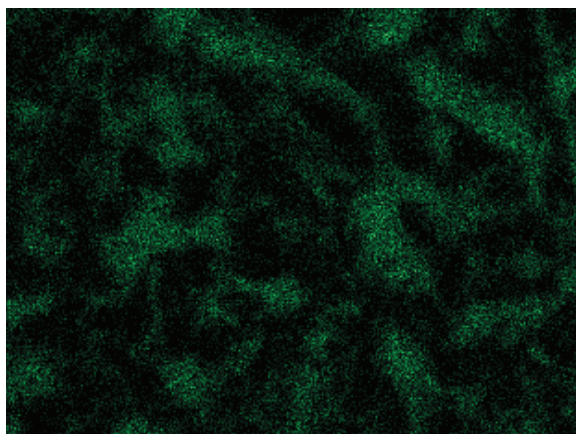


(g)



(h)

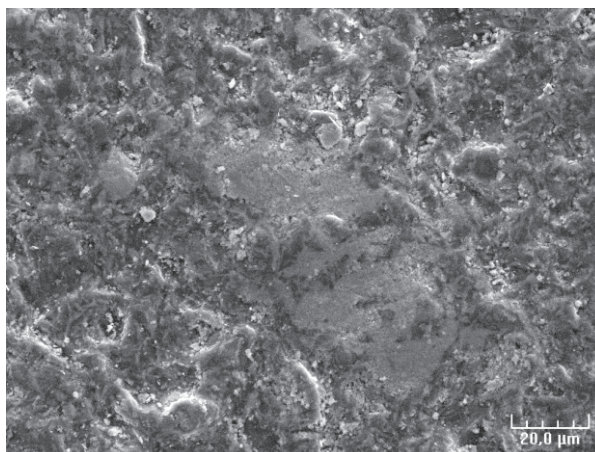




(i)

**Fig. V.17. Cartographie des éléments à x 2500 sur une zone représentative du substrat en aluminium 2017 traité par Microseal® 200-1 à base bisulfure de molybdène : (a) Image MEB, (b) Carbone, (c) Oxygène, (d) Magnésium, (e) Aluminium, (f) Silicium, (g) Souffre, (h) Cuivre et (i) Molybdène.**

L'étude du « défaut » présenté précédemment permet d'obtenir quelques indications supplémentaires. Un zoom réalisé à x800 est présenté en Fig. V.18 pour l'illustrer.

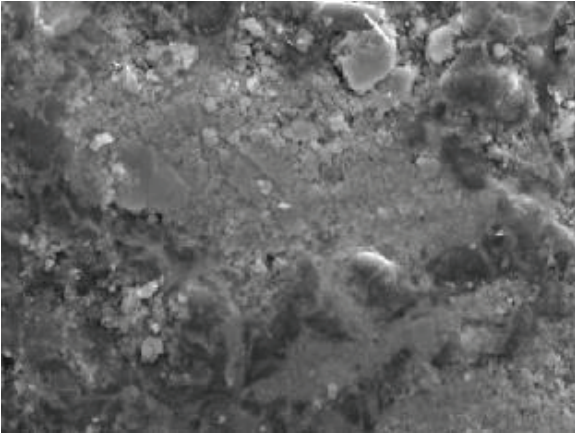


**Fig. V.18. Zoom x800 sur le « défaut » observé.**

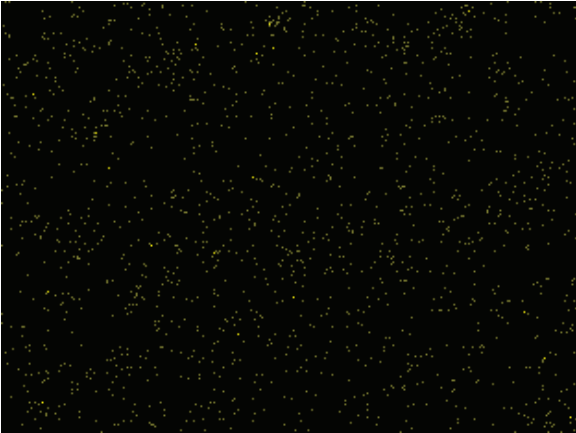
En réalisant une cartographie à x2000 sur ce défaut (Fig. V.19(a)), il est possible d'investiguer sa composition. Il s'agit en fait d'une zone sans aluminium (Fig. V.19(d)). Il est donc légitime de conclure que c'est une zone constituée uniquement de coating. Sa composition est essentiellement du soufre (Fig. V.19(e)) et du molybdène (Fig. V.19(g)) qui sont complémentaire de l'aluminium sur le mapping. On retrouve aussi une répartition visiblement aléatoire de carbone (Fig. V.19(b)), oxygène (Fig. V.19(c)) et cuivre (Fig. V.19(f)).

Pour aller plus loin, un spectre EDX (Fig. V.19(h)) à fort grossissement (x18000) au centre du « défaut » a été effectué, ainsi il est possible de se rapprocher au maximum de la composition du coating. Comme attendu, il n'y a presque pas d'aluminium dans cette zone. Molybdène et soufre se retrouvent majoritairement, et encore une fois en bonnes proportions. Restent carbone et oxygène

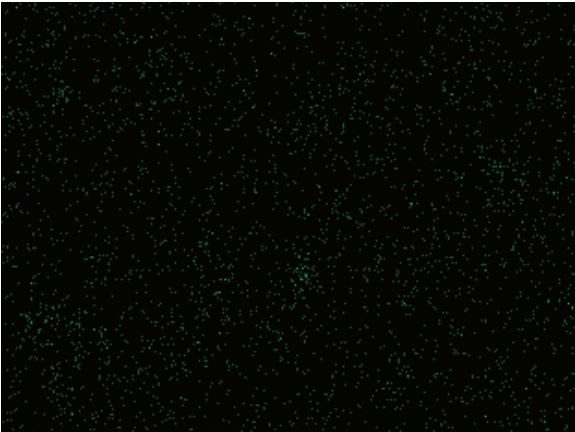
qui semblent bien faire partie du coating Microseal® 200-1. En faisant abstraction de l'aluminium, la Fig. V.19(h) donne donc une bonne approximation de la composition du coating.



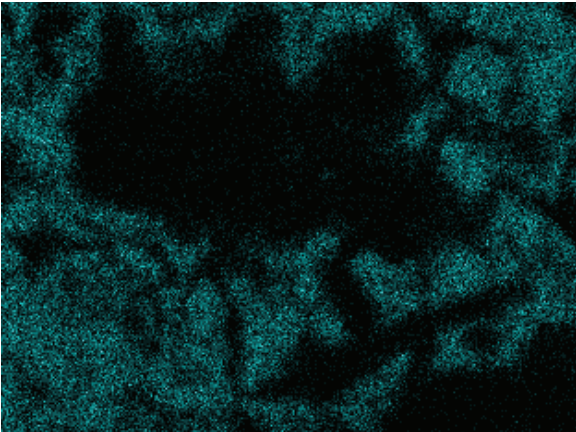
(a)



(b)



(c)



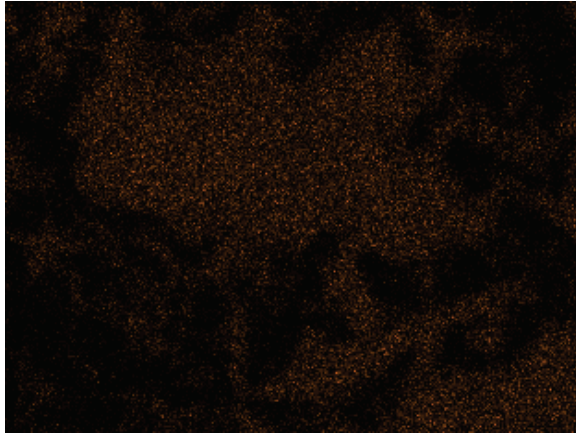
(d)



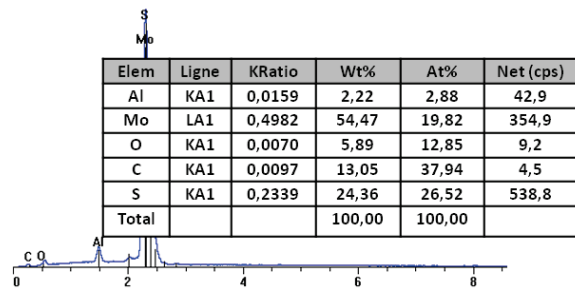
(e)



(f)



(g)



(h)

**Fig. V.19. Cartographie des éléments à x 2000 sur le défaut observé: (a) Image MEB, (b) Carbone, (c) Oxygène, (d) Aluminium, (e) Souffre, (f) Cuivre et (g) Molybdène.**

- Conclusions sur les études MEB et EDX

Tout d'abord, il faut remarquer que les quantités de coatings sont faibles et la part de liant l'est encore plus. Les limites du MEB et de l'EDX sont donc atteintes pour les caractériser. Le coating Microseal® 100-1 possède à priori une base carbone et soufre avec une proportion plus faible d'oxygène, silicium et magnésium. L'analyse semble un peu plus précise avec le coating Microseal® 200-1 qui possède une base soufre et molybdène avec une proportion plus faible de carbone et d'oxygène, dont on peut retrouver les proportions dans la figure Fig. V.19(h). La comparaison des résultats pour les deux coatings laisse donc présager un liant constitué de carbone et d'oxygène en trop faible proportion pour évaluer leur pourcentage, et sans être sûr qu'il ne s'agit pas d'une pollution.

## V.2. Premières conclusions sur la préparation de surface et l'interface

L'objectif d'Airbus Helicopters était d'analyser les coatings Microseal® fournis par la société Fluorotechnique pour déterminer la nature du liant utilisé. Dans un second temps, le but était de réutiliser ce liant pour formuler de nouveaux coatings adaptés à des applications de collage. Pour cela, les techniques numériques et expérimentales développées précédemment dans la thèse devaient être réutilisées.

La conclusion des études physico-chimiques réalisées est que, sans la fourniture du coating seul, sous forme de poudre, la détermination de la nature du liant est impossible. Les analyses physico-chimiques sont ici prospectives (rugosimétrie et mouillage statique) ou de faible précision (MEB et EDX), donnant des résultats relativement sommaires. Cela empêche la poursuite de l'étude tant que le problème de fourniture des coatings n'aura pas été réglé par Airbus Helicopters.

De plus, il s'est révélé que Fluorotechnique n'est pas en mesure pour le moment d'arrêter une de ses deux chaînes d'application de coating pour tenter de formuler un nouveau coating destiné à des applications de collage. Cela empêche pour le moment la deuxième étape de l'étude lancée par Airbus Helicopters. Une machine de plus petite taille, adaptée à la réalisation de traitements à la demande, est en cours de fabrication.

Les essais Arcan modifiés réalisés sur les préparations Microseal® ont donné de premiers résultats intéressants. Les trajets force-déplacement sont les mêmes que pour les éprouvettes anodisées par acide sulfurique, laissant présager que le matériau polymère garde le même comportement. Cependant, les ruptures prématurées sont dues à une interface/interphase plus faible. L'interface substrat-coating est de bonne qualité car le liant « accroche » très bien dans les substrats. En revanche, l'interface coating-colle est à améliorer en remplaçant les éléments donnant les propriétés anti-friction par des éléments conférant de bonnes propriétés d'adhésion.

Il aurait été très intéressant d'être en mesure de poursuivre l'étude pour appliquer la démarche d'identification de l'effet du vieillissement en milieu humide sur le comportement de l'assemblage substrat-coating-colle. Ainsi, à terme, il sera possible de déterminer un coating conforme à la réglementation REACH et performant, notamment en vieillissement marin. La démarche est mise en place, il ne reste plus qu'à attendre le moment où la production de nouveaux coatings sera possible.



## Conclusions et perspectives

A l'issue de ce travail, le premier objectif de la thèse est atteint. Une méthode de caractérisation du comportement des assemblages collés avec prise en compte de l'effet du vieillissement en milieu humide a été mise en place. Pour cela, un modèle de type Mahnken-Schlimmer a d'abord été identifié à l'état non vieilli. Ainsi, une base de données expérimentales a été constituée à l'aide d'un essai Arcan modifié et ces résultats ont été utilisés dans une procédure séquentielle d'identification. Cette dernière permet de déterminer les paramètres du modèle par plusieurs identifications inverses successives. Ces identifications reposent sur un couplage entre simulations éléments-finis et algorithmes d'optimisation. Les essais et identifications ont été réalisés pour deux cycles de cuisson, un premier cycle dit Basse Température (BT) préconisé par le fournisseur de l'adhésif et un second cycle, dit Haute Température (HT) déterminé par DSC pour théoriquement atteindre une polymérisation complète de l'adhésif. Les deux jeux de paramètres matériau identifiés décrivent bien le comportement observé expérimentalement. En cisaillement et traction-cisaillement, la description du comportement est très bonne. En compression-cisaillement, les « grandes » plasticités sont plus difficiles à reproduire. Les conclusions sont similaires en traction, sachant que cette sollicitation est très sensible aux défauts.

L'étape suivante a été d'intégrer l'effet du vieillissement en milieu humide au modèle, c'est-à-dire de rendre les paramètres identifiés à l'état non vieilli dépendants de la concentration en eau. Pour cela, les lois de diffusion ont été étudiées par suivi gravimétrique. Un vieillissement à 40°C en eau de mer a été privilégié car il permettait de rester suffisamment loin de la Tg de la colle, tout en donnant des temps de saturation raisonnables. Le coefficient de diffusion a été extrait des résultats expérimentaux, ce qui a permis d'implémenter la diffusion fickienne à 40°C dans le logiciel de calcul par éléments-finis. Quatre temps de vieillissement pertinents pour l'étude par essais Arcan modifié ont par la même occasion été mis en évidence et les profils de concentration dans la couche de colle pour les temps considérés ont été présentés. Des éprouvettes de traction massiques ont été testées après différents temps de vieillissement. Cela a permis de mettre en évidence l'effet de l'eau sur le comportement d'adhésifs en traction et surtout de mettre en lumière la présence d'un autre phénomène, antagoniste. En effet ce phénomène tend à augmenter les propriétés mécaniques (notamment le seuil de plasticité en traction), alors que l'effet de l'eau dégrade les propriétés. Les phénomènes de dégradation par l'eau ont été identifiés comme totalement réversibles. Il s'agit majoritairement d'une plastification de l'adhésif par l'eau. L'adhésif gonfle également légèrement durant le vieillissement, d'environ 3%, mais cela est considéré comme négligeable devant les autres phénomènes mis en jeu. Il pourrait cependant être intéressant d'examiner à l'échelle microscopique



si ce gonflement n'engendre pas de microfissures au niveau des charges de l'adhésif et de quantifier exactement l'effet des contraintes hygro-mécaniques au niveau des charges. Le second phénomène provoquant une augmentation de propriétés mécaniques a été partiellement identifié. Il peut s'agir d'une poursuite de polymérisation de l'adhésif, d'un vieillissement thermo-oxydatif, d'une relaxation structurale, ou d'une combinaison de ces phénomènes. L'hypothèse privilégiée ici est une poursuite de polymérisation. Réaliser une recuisson d'un mois sous azote puis tester les éprouvettes permettrait d'écarter ou non l'hypothèse de vieillissement thermo-oxydatif. Quant à la relaxation structurale, une méthode du trou incrémental par exemple pourrait illustrer sa présence. Le second phénomène est beaucoup plus prononcé sur le cycle de cuisson BT que HT. Pour le cycle HT, il semble donc que, contrairement aux attentes, la polymérisation ne soit pas totale au départ. Cette supposée poursuite de polymérisation est achevée après un mois de recuisson à 40°C. La saturation en eau des éprouvettes immergées nécessite elle aussi un mois dans l'eau de mer à 40°C.

Des essais Arcan modifié ont été effectués pour les deux cycles de cuisson aux quatre temps de vieillissement choisis. Pour le cycle BT, le second phénomène s'exprime fortement : une chute de propriétés mécaniques se distingue au premier temps de vieillissement puis les propriétés augmentent au deuxième temps pour rediminuer ensuite. Pour le cycle HT, uniquement une chute de propriété est observable au cours du vieillissement, ce qui confirme l'influence bien moins prononcée du second phénomène sur le cycle HT.

Pour déterminer uniquement l'effet de la dégradation de l'adhésif par l'eau, il faut s'affranchir des autres phénomènes. Il a donc été décidé de réaliser l'identification à partir d'un état totalement polymérisé, c'est-à-dire des éprouvettes HT recuites un mois à 40°C. Malheureusement, il ne restait à ce moment là que des pots de colles ouverts. Les essais ont montré que la colle avait vieilli et n'ont donc pas été retenus. Un artifice a alors été employé pour réaliser néanmoins l'identification. Un nouvel état de référence a été supposé à partir des observations expérimentales déjà réalisées, sur les essais de traction massiques par exemple. Un nouveau jeu de paramètres de Mahnken-Schlimmer a été déterminé et les trois derniers temps de vieillissement ont été utilisés pour mener une identification inverse globale. En effet, aux trois derniers temps de vieillissement, la polymérisation est totale. Une nouvelle démarche d'identification séquentielle des paramètres a été proposée, s'inspirant de celle utilisée à l'état non vieilli. Elle s'appuie sur plusieurs identifications inverses, prenant en compte les trois temps de vieillissement à chaque fois. Un jeu de paramètres est finalement identifié pour l'état HT recuit un mois. La description du comportement observé expérimentalement est alors très satisfaisante. Pour valider ces paramètres, il serait nécessaire de vraiment réaliser les essais Arcan modifié de référence. Néanmoins, la démarche adoptée montre qu'une identification de l'effet du vieillissement sur le comportement d'un assemblage collé est possible. La méthode développée ici peut être transposée à d'autres assemblages. Cependant, la complexité du modèle rend la procédure développée relativement longue, ce qui peut être une limite dans l'état actuel pour des applications industrielles. Une étude des incertitudes sur les paramètres identifiés pourrait être menée pour déterminer leur influence dans le modèle.

En parallèle de cette étude, un essai de Traction/Compression-Torsion (TTC) a été développé pour proposer un complément à l'essai Arcan modifié. Il permet de réaliser des chargements non proportionnels. Il est bien plus adapté à l'étude du vieillissement en milieu humide car la diffusion

dans les éprouvettes tubulaires est 1D et les dimensions plus petites permettent d'atteindre la saturation en eau bien plus rapidement. Une étude éléments-finis a permis de définir une géométrie d'éprouvette réduisant les effets de bords et présentant la répartition de contraintes la plus uniforme possible. Des essais ont alors été réalisés sur le cycle de cuisson HT. Il a été montré que cette géométrie d'éprouvette est très sensible au nettoyage car elle présente un grand périmètre, c'est-à-dire une grande « proportion » de nettoyage. Les résultats obtenus sont donc similaires à ceux de l'essai Arcan modifié, ce qui valide le dispositif expérimental. L'essai TTC a alors été modélisé. Pour conserver des temps de calcul raisonnables, l'épaisseur du tube a été artificiellement réduite. Cet artifice permet de se rapprocher d'une géométrie d'éprouvette avec nettoyage. En appliquant le jeu de paramètres identifié pour l'état non vieilli, la simulation élasto-plastique de l'essai TTC montre une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux, ce qui valide le modèle de comportement identifié à l'état non vieilli. Au passage, il est à noter que le nettoyage devrait être considéré dans la simulation de l'essai Arcan modifié. Cependant, cela n'est pas réalisable actuellement car les modèles éléments-finis utilisés avec l'Arcan modifié ne peuvent pas avoir plus d'un élément dans l'épaisseur du joint de colle pour des raisons de temps de calcul lors des multiples itérations du processus d'optimisation.

Des essais TTC ont été réalisés à deux temps de vieillissement, dont un à saturation. Des phénomènes expérimentaux nouveaux apparaissent à saturation : des ruptures prématurées, surtout en traction-cisaillement. Des études complémentaires seraient nécessaires pour comprendre ce phénomène qui laisse envisager une dégradation de l'interface. Ces essais sont, en premier lieu, des études DSC et infrarouge pour déterminer s'il n'y a pas eu un problème lors de la fabrication de la colle. En deuxième lieu, des spectroscopies infrarouges des substrats peuvent être proposées ainsi que de la nano-indentation pour mettre en évidence l'interface/interphase. Ces phénomènes de ruptures prématurées n'intervenaient pas sur l'essai Arcan modifié. Il est possible qu'une diffusion beaucoup plus prononcée ait eu lieu à l'interface avec les éprouvettes TTC du fait de la plus grande « proportion » de nettoyage. Malgré ces observations expérimentales sur le dernier temps de vieillissement, une première validation du modèle de comportement prenant en compte la concentration en eau a été menée. Le premier temps de vieillissement est relativement bien décrit, alors que le second ne l'est pas, sans surprises. Le modèle identifié avec l'essai Arcan modifié est donc partiellement validé. Il serait nécessaire de mener plus d'essais TTC pour comprendre les phénomènes en jeu. Une fois cela réalisé, l'essai TTC devrait être plus adapté à l'analyse du vieillissement en milieu humide que l'essai Arcan modifié. Il présente également l'avantage d'autoriser des maillages éléments-finis bien plus fins, pour des temps de calcul équivalents. Une attention particulière devra être portée au nettoyage dans les futurs essais et modélisations.

Cet essai propose de nombreuses perspectives : l'étude de chargements de compression, le pilotage en force/couple et l'exploration des chargements non proportionnels. Une nouvelle méthode d'identification de la fonction seuil a été proposée pour réduire le nombre d'éprouvettes à tester. Concernant le modèle de comportement, une distinction entre les pressions hydrostatiques négatives et positives dans la fonction d'écrouissage peut être envisagée pour améliorer la description du comportement en compression. L'influence du troisième invariant peut également être investiguée avec l'essai TTC. En effet, Maurice [MAU 12] a montré que des essais Arcan modifié ne permettaient pas d'obtenir suffisamment d'informations pour parvenir à une réponse. Les nouveaux chargements accessibles avec l'essai TTC pourraient donc permettre de progresser sur la question de l'influence du troisième invariant.

Pour finir, la méthode développée a été mise en application pour déterminer une nouvelle préparation de surface « propre », c'est-à-dire compatible avec les attentes de la procédure REACH. L'objectif était de recourir à deux préparations actuelles sous forme de coatings, présentant une interface substrat-coating forte. La formulation de ces coatings devait alors être modifiée pour présenter également une interface coating-adhésif forte. Une réponse au cahier des charges d'Airbus Helicopters a donc été proposée, contenant des analyses physico-chimiques afin de comprendre les coatings actuels et avançant des pistes de formulation de nouveaux coatings. La dernière étape était une sélection des meilleurs coatings en vue de leur appliquer la technique d'identification de l'effet du vieillissement en milieu humide et retenir le candidat présentant les meilleures performances et la plus grande durabilité. Malheureusement, faute de fourniture des coatings actuels, l'analyse physico-chimique a été très limitée. De plus, il faudra attendre la fabrication d'une nouvelle machine permettant de formuler de nouveaux coatings pour poursuivre l'étude. Lorsque ces deux points seront réglés, il sera alors possible de terminer l'étude et, à terme, d'obtenir une nouvelle préparation de surface « propre » et performante, à même de remplacer les anodisations à base de chrome actuelles.

D'autres perspectives peuvent être envisagées. La méthode d'identification de l'effet du vieillissement sur le comportement d'un adhésif ici développée utilise un état de référence totalement polymérisé. Cependant, si l'on sort du cadre du vieillissement accéléré pour étudier une structure en service, l'adhésif n'est pas forcément totalement polymérisé et la température du milieu environnant n'est pas forcément de 40°C. Il est donc nécessaire de mener une étude encore plus complexe, où le modèle identifié tient compte de la température du milieu, du taux de polymérisation et de la concentration en eau. L'identification d'un modèle de type Mahnken-Schlimmer dépendant du taux de polymérisation est en cours, dans une thèse au laboratoire. Quoiqu'il en soit, le chemin à parcourir est encore long avant de pouvoir prédire le comportement d'une structure réelle en milieu humide.

Un autre point à considérer est le paramètre viscosité, qui doit être intégré au modèle de comportement afin de simuler d'autres chargements que les faibles vitesses imposées dans la thèse (0.5 mm/min pour un joint de 0.4 mm).

Pour les futures études de vieillissement en milieu humide, il sera possible de gagner du temps en étudiant précisément la polymérisation de l'adhésif avant de lancer la moindre étude de vieillissement. En effet, même en étudiant avec grand soin un cycle de cuisson HT permettant normalement d'atteindre une polymérisation totale, il a été possible d'atteindre un autre état avec une recuisson longue à faible température (1 mois à 40°C). Une grande attention portée à ce phénomène et sa compréhension pourrait permettre de gagner du temps dans les futures études.

## Annexe 1 :

### Travaux liés à l'étude

Ce travail de thèse a fait l'objet de deux articles et cinq communications pouvant donner de plus amples informations :

- Articles dans des revues internationales avec comité de lecture

N. Arnaud, R. Créac'hcadec, J.Y. Cognard. A tension/compression–torsion test suited to analyze the mechanical behaviour of adhesives under non-proportional loadings. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 53: 3-14, 2014. [ARN 14]

N. Arnaud, R. Créac'hcadec, J.Y. Cognard. Identification of the elastic-plastic behaviour of adhesively bonded structures under multi-axial loadings: comparison of a modified Arcan test and a Tension/Compression-Torsion test. *Journal of Adhesion*. 2014, under press.

- Communications internationales avec comité de lecture et publication des actes

N. Arnaud, R. Créac'hcadec, J.Y. Cognard, P. Davies. Analysis of the moisture effect on the mechanical behaviour of an adhesively bonded joint under multi-axial loads. *Euradh 09*, 9th European Adhesion Conference, Friedrichshafen, Allemagne, 2012.

N. Arnaud, R. Créac'hcadec, J.Y. Cognard, P. Davies. Strategies to identify the moisture effect on the mechanical behaviour of an adhesively bonded joint under multi-axial loads. *Euradh 10*, 10th European Adhesion Conference, Alicante, Espagne, 2014.

- Communications nationales avec comité de lecture et publication des actes

N. Arnaud, R. Créac'hcadec, J.Y. Cognard, P. Davies. Analyse de l'effet du vieillissement en milieu humide sur le comportement mécanique d'adhésifs en assemblages sous sollicitations multi-axiales. 21ème Congrès Français de Mécanique, Bordeaux, France, 2013.

- Communications internationales sans acte

N. Arnaud, R. Créac'hcadec, J.Y. Cognard, P. Davies. A Tension / Compression - Torsion Test Suited to Analyze the Mechanical Behaviour of Adhesives under Non-proportional Loads. 2nd International Conference on Structural Adhesive Bonding, Porto, 2013.

N. Arnaud, R. Créac'hcadec, J.Y. Cognard, P. Davies. Analysis of the humid ageing effect on the mechanical behaviour of an adhesively bonded joint via a modified Arcan test. ACE-X2014-8th International Conference on Advanced Computational Engineering and Experimenting, 2014.



## Annexe 2 :

### Essais de mouillage statique

N°	Liquide sonde	Substrat	Angle gauche	Angle droit	Angle moyen	Cos $\theta$	Wa = $\gamma_L(1+\cos\theta)$	S= $\gamma_L(\cos\theta - 1)$
1	Eau	Graphite	95.1	98.4	96.8	-0.118	64.24	-81.36
2	Eau	Graphite	98.6	101.9	100.3	-0.178	59.85	-85.75
3	Eau	Graphite	98.0	101.3	99.7	-0.168	60.60	-85.00
4	Eau	Graphite	101.1	102.0	101.6	-0.200	58.22	-87.38
5	Eau	Graphite	100.2	101.1	100.7	-0.185	59.35	-86.25
6	Eau	Graphite	100.2	100.0	100.1	-0.175	60.03	-85.57
7	Eau	Graphite	98.9	101.1	100.0	-0.174	60.16	-85.44
8	Eau	Graphite	103.1	103.1	103.1	-0.227	56.30	-89.30
9	Eau	Graphite	100.6	103.1	101.8	-0.205	57.85	-87.75
10	Eau	Graphite	97.5	102.1	99.8	-0.170	60.41	-85.19
11	Eau	MoS <sub>2</sub>	96.0	96.9	96.4	-0.112	64.62	-80.98
12	Eau	MoS <sub>2</sub>	95.8	97.7	96.8	-0.118	64.24	-81.36
13	Eau	MoS <sub>2</sub>	97.0	95.9	96.4	-0.112	64.62	-80.98
14	Eau	MoS <sub>2</sub>	93.8	94.8	94.3	-0.075	67.34	-78.26
15	Eau	MoS <sub>2</sub>	93.9	94.8	94.3	-0.076	67.28	-78.32
16	Eau	MoS <sub>2</sub>	93.9	94.9	94.4	-0.077	67.21	-78.39
17	Eau	MoS <sub>2</sub>	92.8	94.8	93.8	-0.066	67.98	-77.62
18	Eau	MoS <sub>2</sub>	96.8	96.8	96.8	-0.118	64.18	-81.42
19	Eau	MoS <sub>2</sub>	93.8	95.9	94.8	-0.085	66.64	-78.96
20	Eau	MoS <sub>2</sub>	94.8	95.9	95.3	-0.093	66.01	-79.59
21	Eau	Epoxy	102.3	97.2	99.8	-0.169	60.47	-85.13



22	Eau	Epoxy	95.0	99.4	97.2	-0.125	63.68	-81.92
23	Eau	Epoxy	102.4	102.4	102.4	-0.215	57.17	-88.43
24	Eau	Epoxy	99.1	98.0	98.6	-0.149	61.98	-83.62
25	Eau	Epoxy	105.6	100.0	102.8	-0.222	56.67	-88.93
26	Eau	Epoxy	99.8	102.2	101.0	-0.191	58.91	-86.69
27	Eau	Epoxy	98.6	102.0	100.3	-0.179	59.78	-85.82
28	Eau	Epoxy	101.3	99.1	100.2	-0.177	59.91	-85.69
29	Eau	Epoxy	97.8	96.9	97.3	-0.128	63.49	-82.11
30	Eau	Epoxy	94.7	96.0	95.3	-0.093	66.01	-79.59
31	Formamide	Graphite	56.5	56.3	56.4	0.553	90.41	-25.99
32	Formamide	Graphite	54.3	53.5	53.9	0.589	92.49	-23.91
33	Formamide	Graphite	56.0	52.0	54.0	0.588	92.41	-23.99
34	Formamide	Graphite	55.0	56.1	55.5	0.566	91.12	-25.28
35	Formamide	Graphite	56.8	58.5	57.7	0.535	89.34	-27.06
36	Formamide	Graphite	58.1	54.6	56.3	0.554	90.45	-25.95
37	Formamide	Graphite	56.0	56.7	56.3	0.554	90.45	-25.95
38	Formamide	Graphite	54.7	54.7	54.7	0.578	91.83	-24.57
39	Formamide	Graphite	55.1	55.8	55.5	0.567	91.21	-25.19
40	Formamide	Graphite	57.0	56.0	56.5	0.552	90.32	-26.08
41	Formamide	MoS <sub>2</sub>	56.4	55.0	55.7	0.564	91.00	-25.40
42	Formamide	MoS <sub>2</sub>	56.2	55.9	56.0	0.558	90.70	-25.70
43	Formamide	MoS <sub>2</sub>	56.8	58.6	57.7	0.534	89.30	-27.10
44	Formamide	MoS <sub>2</sub>	51.8	53.1	52.5	0.609	93.67	-22.73
45	Formamide	MoS <sub>2</sub>	56.8	58.2	57.5	0.537	89.47	-26.93
46	Formamide	MoS <sub>2</sub>	59.0	57.2	58.1	0.528	88.96	-27.44
47	Formamide	MoS <sub>2</sub>	56.4	55.1	55.8	0.563	90.96	-25.44
48	Formamide	MoS <sub>2</sub>	58.3	55.6	57.0	0.545	89.94	-26.46
49	Formamide	MoS <sub>2</sub>	56.8	55.2	56.0	0.559	90.75	-25.65
50	Formamide	MoS <sub>2</sub>	54.3	54.3	54.3	0.584	92.16	-24.24

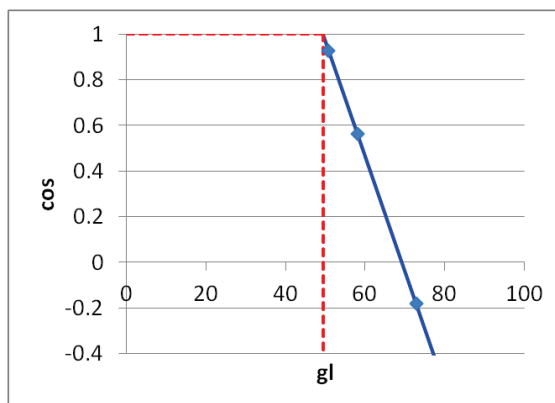
51	Formamide	Epoxy	74.6	74.1	74.3	0.270	73.90	-42.50
52	Formamide	Epoxy	75.7	75.5	75.6	0.249	72.67	-43.73
53	Formamide	Epoxy	79.3	81.1	80.2	0.170	68.11	-48.29
54	Formamide	Epoxy	83.4	81.2	82.3	0.134	66.00	-50.40
55	Formamide	Epoxy	81.3	80.3	80.8	0.160	67.51	-48.89
56	Formamide	Epoxy	81.9	78.2	80.1	0.173	68.26	-48.14
57	Formamide	Epoxy	81.9	78.2	80.1	0.173	68.26	-48.14
58	Formamide	Epoxy	78.8	77.7	78.3	0.204	70.05	-46.35
59	Formamide	Epoxy	75.8	76.8	76.3	0.237	71.98	-44.42
60	Formamide	Epoxy	77.3	76.3	76.8	0.228	71.49	-44.91
61	Diiodométhane	Graphite	25.4	27.4	26.4	0.896	96.30	-5.30
62	Diiodométhane	Graphite	22.4	22.0	22.2	0.926	97.83	-3.77
63	Diiodométhane	Graphite	22.2	21.2	21.7	0.929	98.00	-3.60
64	Diiodométhane	Graphite	20.2	20.2	20.2	0.938	98.48	-3.12
65	Diiodométhane	Graphite	20.7	19.1	19.9	0.940	98.57	-3.03
66	Diiodométhane	Graphite	18.7	18.1	18.4	0.949	99.00	-2.60
67	Diiodométhane	Graphite	22.0	23.3	22.6	0.923	97.68	-3.92
68	Diiodométhane	Graphite	20.9	21.7	21.3	0.932	98.13	-3.47
69	Diiodométhane	Graphite	23.9	23.2	23.5	0.917	97.37	-4.23
70	Diiodométhane	Graphite	23.8	23.8	23.8	0.915	97.28	-4.32
71	Diiodométhane	MoS <sub>2</sub>	18.4	19.3	18.9	0.946	98.88	-2.72
72	Diiodométhane	MoS <sub>2</sub>	18.0	19.5	18.8	0.947	98.90	-2.70
73	Diiodométhane	MoS <sub>2</sub>	16.6	17.6	17.1	0.956	99.35	-2.25
74	Diiodométhane	MoS <sub>2</sub>	20.7	20.9	20.8	0.935	98.29	-3.31
75	Diiodométhane	MoS <sub>2</sub>	20.6	20.8	20.7	0.935	98.32	-3.28
76	Diiodométhane	MoS <sub>2</sub>	18.2	19.2	18.7	0.947	98.92	-2.68
77	Diiodométhane	MoS <sub>2</sub>	20.0	20.9	20.5	0.937	98.40	-3.20
78	Diiodométhane	MoS <sub>2</sub>	21.1	20.5	20.8	0.935	98.29	-3.31
79	Diiodométhane	MoS <sub>2</sub>	19.7	20.6	20.1	0.939	98.49	-3.11

80	Diiodométhane	MoS <sub>2</sub>	21.5	20.2	20.9	0.935	98.27	-3.33
81	Diiodométhane	Epoxy	67.8	63.1	65.4	0.415	71.91	-29.69
82	Diiodométhane	Epoxy	64.0	63.2	63.6	0.445	73.39	-28.21
83	Diiodométhane	Epoxy	63.0	63.7	63.3	0.449	73.59	-28.01
84	Diiodométhane	Epoxy	64.0	66.9	65.4	0.415	71.91	-29.69
85	Diiodométhane	Epoxy	64.1	64.4	64.3	0.434	72.87	-28.73
86	Diiodométhane	Epoxy	64.5	62.0	63.3	0.450	73.67	-27.93
87	Diiodométhane	Epoxy	65.4	61.9	63.7	0.444	73.35	-28.25
88	Diiodométhane	Epoxy	68.5	69.3	68.9	0.360	69.09	-32.51
89	Diiodométhane	Epoxy	57.8	58.4	58.1	0.528	77.64	-23.96
90	Diiodométhane	Epoxy	65.3	60.9	63.1	0.452	73.78	-27.82

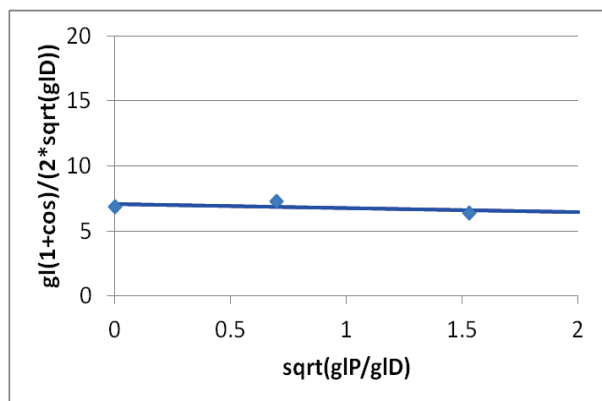
Tab. 5. Tableau récapitulatif de tous les essais de mouillage statique réalisés.

N°	Liquide	WA	S	Nb. Mes	Moyen	Min	Max	Etendue	Sn	Precis.	I Conf Min	I Conf Max
1	Eau	59.70	-85.90	10	100.4	96.75	103.10	6.35	1.68	1.67%	99.17	101.57
2	Forma	91.01	-25.39	10	55.7	53.90	57.65	3.75	1.20	2.16%	54.83	56.54
3	Diiodo	97.90	-3.70	10	22.0	18.40	26.40	8.00	2.28	10.34%	20.38	23.64

Tab. 6. Données moyennées pour un substrat traité par Microseal® 100-1.



(a)



(b)

Fig. 20. Identification des modèles d'interaction pour Microseal® 100-1 : (a) Zisman et (b) Owens-Wendt.

Equation de la droite	$Y = -0.050 * X + 3.492$
Coefficient de corrélation	$R^2 = 1.000$
<b>Energie critique <math>\gamma_c</math></b>	<b>49.4 mJ/m<sup>2</sup></b>

**Tab. 7. Résultats du modèle de Zisman pour le traitement Microseal® 100-1.**

Equation de la droite	$Y = -0.335 * X + 7.097$
<b>Energie totale <math>\gamma_S</math></b>	<b>50.5 mJ/m<sup>2</sup></b>
<b>Composante dispersive <math>\gamma_S^d</math></b>	<b>50.4 mJ/m<sup>2</sup></b>
<b>Composante polaire <math>\gamma_S^p</math></b>	<b>0.1 mJ/m<sup>2</sup></b>

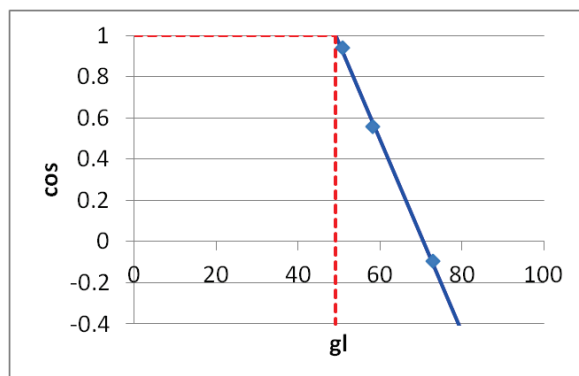
**Tab. 8. Résultats du modèle d'Owens-Wendt pour le traitement Microseal® 100-1.**

Liquide apolaire	Diiodométhane (Angle Moyen 22.0°)
Liquide 1	Eau (Angle Moyen 100.4°)
Liquide 2	Formamide (Angle Moyen 55.7°)
<b>Energie totale <math>\gamma_S</math></b>	<b>48.6 mJ/m<sup>2</sup></b>
<b>Composante dispersive <math>\gamma_S^d</math></b>	<b>47.2 mJ/m<sup>2</sup></b>
<b>Composante acide <math>\gamma_S^a</math></b>	<b>0.4 mJ/m<sup>2</sup></b>
<b>Composante base <math>\gamma_S^b</math></b>	<b>1.2 mJ/m<sup>2</sup></b>
<b>Composante Acide-Base <math>\gamma_S^{a-b}</math></b>	<b>1.4 mJ/m<sup>2</sup></b>

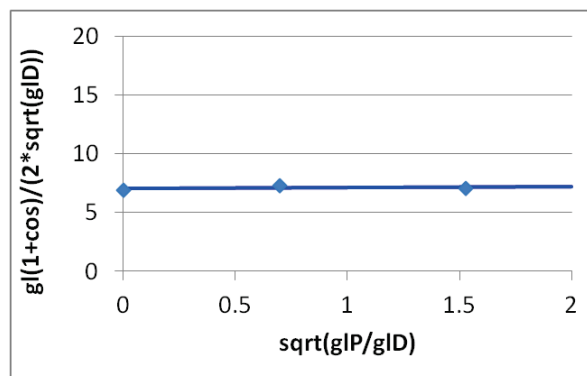
**Tab. 9. Résultats du modèle de Van Oss pour le traitement Microseal® 100-1.**

N°	Liquide	WA	S	Nb. Mes.	Moyen	Min	Max	Etendue	Sn	Precis	I Conf Min	I Conf Max
1	Eau	66.01	-79.59	10	95.3	93.80	96.80	3.00	1.16	1.22%	94.52	96.18
2	Forma	90.70	-25.70	10	56.0	52.45	58.10	5.65	1.70	3.04%	54.83	57.27
3	Diiodo	98.62	-2.98	10	19.7	17.10	20.85	3.75	1.29	6.52%	18.80	20.63

**Tab. 10. Données moyennées pour un substrat traité par Microseal® 200-1.**



(a)



(b)

**Fig. 21. Identification des modèles d'interaction pour Microseal® 200-1: (a) Zisman et (b) Owens-Wendt.**

Equation de la droite	$Y = -0.047 * X + 3.299$
Coefficient de corrélation	$R^2 = 0.999$
<b>Energie critique <math>\gamma_c</math></b>	<b>49.2 mJ/m<sup>2</sup></b>

**Tab. 11. Résultats du modèle de Zisman pour le traitement Microseal® 200-1.**

Equation de la droite	$Y = 0.088 * X + 7.018$
<b>Energie totale <math>\gamma_S</math></b>	<b>49.3 mJ/m<sup>2</sup></b>
<b>Composante dispersive <math>\gamma_S^d</math></b>	<b>49.3 mJ/m<sup>2</sup></b>
<b>Composante polaire <math>\gamma_S^p</math></b>	<b>0.0 mJ/m<sup>2</sup></b>

**Tab. 12. Résultats du modèle d'Owens-Wendt pour le traitement Microseal® 200-1.**

Liquide apolaire	Diiodométhane (Angle Moyen 19.7°)
Liquide 1	Eau (Angle Moyen 95.3°)
Liquide 2	Formamide (Angle Moyen 56.0°)
<b>Energie totale <math>\gamma_S</math></b>	<b>48.0 mJ/m<sup>2</sup></b>
<b>Composante dispersive <math>\gamma_S^d</math></b>	<b>47.9 mJ/m<sup>2</sup></b>
<b>Composante acide <math>\gamma_S^a</math></b>	<b>0.1 mJ/m<sup>2</sup></b>
<b>Composante base <math>\gamma_S^b</math></b>	<b>0.1 mJ/m<sup>2</sup></b>
<b>Composante Acide-Base <math>\gamma_S^{a-b}</math></b>	<b>0.2 mJ/m<sup>2</sup></b>

**Tab. 13. Résultats du modèle de Van Oss pour le traitement Microseal® 200-1.**



## Bibliographie

- [ABA 10]** Abaqus Analysis User's Manual version 6.10. Simulia, Providence, RI, USA, 2010.
- [ABE 06]** M.-L. Abel, R.D. Allington, R.P. Digby, N. Porritt, S.J. Shaw, J.F. Watts. Understanding the relationship between silane application conditions, bond durability and locus of failure. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 26: 2-15, 2006.
- [ADA 05]** R.D Adams (editor). *Adhesive bonding: Science, Technology and Applications*. Woodhead Publishing Ltd, 2005.
- [ADA 78]** R.D. Adams, J. Coppendale, N.A. Peppiatt. Stress analysis of axisymmetric butt joints loaded in torsion and tension. *J Strain Anal*, 13, 1978.
- [ADA 97]** R.D. Adams. The durability of adhesive joints and why they still break. *Proceedings of 25th Annual Meeting of the Adhesion Society*, 1997.
- [ARA 04]** Huntsman™ Structural Adhesives – Araldite® 420 A/B. Publication No A 161, UK, 2004.
- [ARC 87]** L. Arcan, M. Arcan, L. Daniel. SEM fractography of pure and mixed mode inter-laminar fracture in graphite/epoxy composites. *ASTM Technical Publications*, 948: 41-67, 1987.
- [ARN 14]** N. Arnaud, R. Créac'hcadec, J.Y. Cognard. A tension/compression–torsion test suited to analyze the mechanical behaviour of adhesives under non-proportional loadings. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 53: 3-14, 2014.
- [ASH 01]** I. A. Ashcroft, R. P. Digby, S. J. Shaw. A Comparison of Laboratory-conditioned and Naturally-weathered Bonded Joints. *Journal of Adhesion*. 75: 175-201, 2001.
- [ASH 11]** I.A. Ashcroft, J. Comyn. *Handbook of Adhesion Technology*. Ed. L.F.M da Silva, A. Öchsner, R.D. Adams. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Vol 1. Chap 7. 2011.
- [ASTM D 5379]** Standard Test Method for Shear Properties of Composite Materials by the V-Notched Beam Method. *ASTM Standards*, 15.03: 235-247, 1996.
- [ASTM D 695]** Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics.
- [ASTM D1781]** Standard Test Method for Climbing Drum Peel for Adhesives. *ASTM D1781 – 98*, 2012.



- [ASTM D3167 – 10]** Standard Test Method for Floating Roller Peel Resistance of Adhesives. ASTM D3167 – 10.
- [ASTM D3762]** Standard Test Method for Adhesive-Bonded Surface Durability of Aluminum (Wedge Test). ASTM D3762, 2010.
- [ASTM E 229-92]** Test method for shear strength and shear modulus of structural adhesives. ASTM E 229-92.
- [ASTM E837 - 13a]** Standard Test Method for Determining Residual Stresses by the Hole-Drilling Strain-Gage Method, ASTM E837 - 13a.
- [BAD 12]** C. Badulescu, J.Y. Cognard, R. Créac’hcadec, P. Vedrine. Analysis of the low temperature-dependent behaviour of a ductile adhesive under monotonic tensile/compression–shear loads. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 36: 56-64, 2012.
- [BAR 92]** P. Bardonnnet. Résines époxydes (EP), Composants et propriétés. *Techniques de l’ingénieur*, a3465, 1992.
- [BER12]** J.M. Berthier. Newsletter du CRITT Matériaux Poitou-Charentes, Lettre d’information trimestrielle 20 : 7, 2012.
- [BOE 11]** I. Hartung, S. Boehm. *Handbook of Adhesion Technology*. Ed. L.F.M da Silva, A. Öchsner, R.D. Adams. Springer-Verlag Berlin Heidelberg , Vol 2. Chap 49. 2011.
- [BOR 09a]** M. Bordes, P. Davies, J.-Y. Cognard, L. Sohier, V. Sauvart-Moynot, J. Galy. Prediction of long term strength of adhesively bonded steel/epoxy joints in sea water. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 29: 595-608, 2009.
- [BOR 09b]** M. Bordes. Etude du vieillissement des liaisons adhésives en milieu marin pour applications offshore. Ph.D. thesis, Science des Matériaux de Lyon, 2009.
- [BOW 96]** M.R. Bowditch. The durability of adhesive joints in the presence of water. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 16: 73, 1996.
- [BRE 90]** D.M. Brewis, J. Comyn, A.K. Raval, A.J. Kinloch. The effect of humidity on the durability of aluminium-epoxide joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 10: 247, 1990.
- [BRO 97]** W.R. Broughton, R.D. Mera. Review of durability test methods and standards for assessing long term performance of adhesive joints. NPL Report CMMT(A), 61, 1997.
- [BRU 04]** M.A. Bruneaux. Durabilité des assemblages collés : modélisation mécanique et physicochimique. Ph.D. thesis, Ecole des ponts et chaussées, 2004.
- [BUC 00]** X. Buch. Dégradation thermique et fluage d’un adhésif structural époxyde. Ph.D. thesis, Ecole des Mines de Paris, 2000.

- [BUD 09]** M. Budzik, J. Jumel, K. Imielińska, M.E.R. Shanahan. Accurate and continuous adhesive fracture energy determination using an instrumented wedge test. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 29: 694-701, 2009.
- [BUR 11]** B. Burchardt. *Handbook of Adhesion Technology*. Ed. L.F.M da Silva, A. Öchsner, R.D. Adams. Springer-Verlag Berlin Heidelberg , Vol 2. Chap 46. 2011.
- [CAR 78]** H.G. Carter, K.G. Kibler. Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion In Composite Resins. *J Compos Mat*, 12: 118-131, 1978.
- [CO 03]** P. Cognard. *Collage des matériaux – Applications*. Techniques de l'ingénieur, bm7617, 2003.
- [COG 05]** J.Y. Cognard, P. Davies, B. Gineste and L. Sohier. Development of an improved adhesive test method for composite assembly design. *Composite Science and Technology*, 65: 359-68, 2005.
- [COG 06]** J.Y. Cognard, P. Davies, L. Sohier, R. Créac'hcadec. A study of the non-linear behaviour of adhesively-bonded composite assemblies. *Composite Structures* 76: 34–46, 2006.
- [COG 08]** J.Y. Cognard. Numerical analysis of edge effects in adhesively-bonded assemblies application to the determination of the adhesive behaviour. *Computers & Structures*, 86: 1704-1717, 2008.
- [COG 10a]** J.Y. Cognard, R. Créac'hcadec, J. Maurice, P. Davies, M. Peleau, L.F.M. da Silva. Analysis of the Influence of Hydrostatic Stress on the Behaviour of an Adhesive in a Bonded Assembly. *J Adhes Sci Technol*. 24: 1977-1994, 2010.
- [COG 10b]** J.Y. Cognard, R. Créac'hcadec, L. Sohier, D. Leguillon. Influence of adhesive thickness on the behaviour of bonded assemblies under shear loadings using a modified TAST fixture, *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 30: 257-266, 2010.
- [COG 11]** J.Y. Cognard, M. Bourgeois, R. Créac'hcadec, L. Sohier. Comparative study of the results of various experimental tests used for the analysis of the mechanical behaviour of an adhesive in a bonded joint. *J Adhes Sci Technol*, 25: 2857–2879, 2011.
- [COG 12]** J.Y. Cognard, L. Sohier, R. Créac'hcadec, F. Lavelle, N. Lidon. Influence of the geometry of coaxial adhesive joints on the transmitted load under tensile and compression loads. *Int J Adhes Adhes*. 37:37-49, 2012.
- [COGN 00]** J. Cognard. *Science et technologie du collage*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2000.
- [COW 97]** M.J. Cowling. A review of adhesive bonding for offshore structures. HSE report, OTO 96 030, 1997.
- [CRA 68]** J. Cranck, G.S. Park, *Diffusion in Polymers*. London: Academic Press Inc. Ltd, 1968.
- [CRA 75]** J. Crank. *The Mathematics of Diffusion*. Edited by Oxford University Press, Oxford, 2nd ed., 1975.

- [CRE 08a]** R. Créac’hcadec. Analyse et modélisation du comportement non-linéaire d’assemblages collés pour application marine. Ph.D. thesis, Laboratoire Brestois de Mécanique et des Systèmes, Université de Bretagne Occidentale, 2008.
- [CRE 08b]** R. Créac’hcadec, J. Y. Cognard, Th. Heuzé. On Modelling the Non-linear Behaviour of Thin Adhesive Films in Bonded Assemblies With Interface Elements. *Journal of Adhesion Science and Technology* 22: 1541–1563, 2008.
- [CRE 09]** R. Créac’hcadec, J.Y. Cognard. 2-D Modeling of the Behavior of an Adhesive in an Assembly Using a Non-Associated Elasto-Visco-Plastic Model. *J. Adhesion*. 85: 239-260, 2009.
- [CRI 06]** G.W. Critchlow, K.A. Yendall, D. Bahrani, A. Quinn, F. Andrews. Strategies for the replacement of chromic acid anodising for the structural bonding of aluminium alloys. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 26: 419-453, 2006.
- [CRI 11]** G. Critchlow. *Handbook of Adhesion Technology*. Ed. L.F.M da Silva, A. Öchsner, R.D. Adams. Springer-Verlag Berlin Heidelberg , Vol 1. Chap 7. 2011.
- [CRI 14]** G. Critchlow. Replacements for Hexavalent Chromium Containing Prebond Processes: A UK Aerospace Consortium Perspective. *Proceeding Euradh’14*, Avril 2014.
- [CRO 05]** A.D. Crocombe, Y.X. Hua, W.K. Loh, M.A. Wahab, I.A. Ashcroft. Predicting the residual strength for environmentally degraded adhesive lap joints. *International Journal of Adhesive and Adhesion*, 26: 325, 2005.
- [CRO 97]** A.D. Crocombe. Durability modelling concepts and tools for the cohesive environmental degradation of bonded structures. *International journal of plasticity*, 17: 229, 1997.
- [DAS 08]** L.F.M da Silva, A. Öchsner (editors). *Modeling of adhesively bonded joints*. Springer, 2008.
- [DAS 11]** L.F.M. da Silva, A. Öschner, RD. Adams (editors). *Handbook of Adhesion Technology*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011.
- [DAS 12]** L.F.M. da Silva, D.A. Dillard, B. Blackman, R.D. Adams. *Testing Adhesive Joints: Best Practices*. First Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
- [DAV 09]** P. Davies, L. Sohier, J.-Y. Cognard, A. Bourmaud, D. Choqueuse, E. Rinnert, R. Créac’hcadec. Influence of adhesive bond line thickness on joint strength. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 29: 724-736, 2009.
- [DAV 11]** P. Davies. *Handbook of Adhesion Technology*. Ed. L.F.M da Silva, A. Öchsner, R.D. Adams. Springer-Verlag Berlin Heidelberg , Vol 2. Chap 48. 2011.
- [DAV 93]** R.E. Davis, P.A. Fay. The durability of bonded coated steel Joints, *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 13: 97, 1993.
- [DEA 99]** G. Dean, B. Read, C. Duncan. An evaluation of yield criteria for adhesives for finite element analysis. NPL Report, Project PAJ2, Report No 7, 1999.

- [DES 11]** C. Désagulier. Handbook of Adhesion Technology. Ed. L.F.M da Silva, A. Öchsner, R.D. Adams. Springer-Verlag Berlin Heidelberg , Vol 2. Chap 45. 2011.
- [DEW 82]** J.N. Dewas. In: Le Modèle de Langmuir Appliqué à la Diffusion d'Eau dans les Matériaux Composites Type Carbone Epoxy. Suresnes, 1982.
- [DIL 10]** D. Dillard. Advances in structural adhesive bonding. Woodhead Publishing in Materials, Chap 2, 2010.
- [DOY 09]** G. Doyle, R.A. Pethrick. Environmental effects on the ageing of epoxy adhesive joint. Int. J. Adh. Adh. 29: 77-90, 2009.
- [DUN 03]** B. Duncan, G. Dean. Measurements and models for design with modern adhesives. International Journal of Adhesion & Adhesives, 23: 141-149, 2003.
- [ENN 89]** B. C. Ennis, P. J. Pearce, C. E. M. Morris. Journal of Applied Polymer Science. 37: 15-32, 1989.
- [FAY 05]** B. Fayolle, J. Verdu. Vieillissement physique des matériaux polymères, Techniques de l'Ingénieur, am3150, 2005.
- [FAY 90]** P. A. Fay, A. Maddison. Durability of adhesively bonded steel under salt spray and hydrothermal stress conditions. Int. J. Adhes. Adhes. 10: 179-186, 1990.
- [FER 94]** G. Fernlund, J.K. Spelt. Mixed-mode fracture characterization of adhesive joints. Composites Science and Technology, 50: 441-449, 1994.
- [FLU]** [www.fluorotechnique.fr](http://www.fluorotechnique.fr), Fluorotechnique, Montreuil.
- [FOX 54]** T.G. Fox, P.J. Flory. The glass temperature and related properties of polystyrene. Influence of molecular weight. Journal of Applied Polymer Science. 14: 315-319, 1954.
- [FUJ 61]** H. Fujita. Diffusion in polymer-diluent systems. Advanced Polymer Science, 3: 1-41, 1961.
- [FUN 85]** W. Funke. The Role of adhesion in corrosion protection by organic coating. Proceedings of JOCCA, 1985.
- [GBX]** [www.gbxonline.com](http://www.gbxonline.com), Bourg de Peage, France.
- [GIN 93]** B. Gineste. Assemblages de structures en matériaux composites par stratification d'un élément de liaison caractérisation de l'endommagement. Ph.D. thesis, Nantes, 1993.
- [GLE 74]** R.A. Gledhill, A.J. Kinloch. Environmental failure of structural adhesive joints. Journal of adhesion, 6: 315, 1974.
- [GOM]** GOM France SAS, [www.gom.com](http://www.gom.com), Ris Orangis, France.
- [HAR 11]** L.J. Hart-Smith. Handbook of Adhesion Technology. Ed. L.F.M da Silva, A. Öchsner, R.D. Adams. Springer-Verlag Berlin Heidelberg , Vol 2. Chap 44. 2011.

- [HAU 92]** Y. Haung, A.J. Kinloch. Modelling of the toughening mechanisms in rubber-modified epoxy polymers. Part I, Finite element analysis studies. *Journal of Material Science*, 27: 2753-2762, 1992.
- [HEX 01]** Catalogues techniques de la société Hexcel Composites – Composite materials for aerospace Industry, 2001.
- [HIL 94]** M. Hildebrand. The strength of adhesive bonded joints between fibre-reinforced plastics and metals. Espoo, Technical Research Center of Finland, 1994.
- [HOD 86]** K. A. Hodd, C. H. Lau, W. W. Wright. In *The Water Absorption of Model Epoxy resin Networks Cured with Aromatic Amines*, Prague, République Tchèque, 391-406, 1986.
- [HUA 07]** Y. Hua, A.D. Crocombe, M.A. Wahab, I.A. Ashcroft. Continuum damage modelling of environmental degradation in joints bonded with EA9321 epoxy adhesive. *International Journal of Adhesive and Adhesion*, 28: 302, 2007.
- [HYS]** Henkel AG & Co. KGaA, [www.aerospace.henkel.com](http://www.aerospace.henkel.com).
- [IMA 02]** M. Imanaka, Y. Suzuki. Yield Behaviour of rubber-modified epoxy adhesives under multiaxial stress conditions. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 16: 1687-1700, 2002.
- [INSTRON]** [www.instron.com](http://www.instron.com), POD\_V-NotchSeries\_rev1\_0513.
- [ISO 11003-1]** Adhesives. Determination of shear behaviour of structural adhesives. Torsion test method using butt-bonded hollow cylinders. ISO 11003-1.
- [ISO 11003-2]** Adhésifs -- Détermination du comportement en cisaillement d'adhésifs structuraux -- Partie 2: Méthode d'essai en traction sur éprouvette épaisse. ISO 11003-2.
- [ISO 25217:2009]** Adhésifs-Détermination de l'énergie de fracture adhésive en mode 1 des adhésifs structurels utilisant des éprouvettes de rayon de cantilever double et des éprouvettes de rayon de cantilever double effilées. ISO 25217:2009.
- [ISO 4587]** Adhésifs -- Détermination de la résistance au cisaillement d'assemblages collés rigide sur rigide à recouvrement simple. ISO 4587.
- [ISO 604]** Plastiques, Détermination des propriétés en compression. ISO 604.
- [IVA 00]** K.I. Ivanova, R.A. Pethrick, S. Affrossman. Investigation of hydrothermal ageing filled rubber toughened epoxy resin using dynamic mechanical thermal analysis and dielectric spectroscopy. *Polymer* 41: 6787-6796, 2000.
- [JAC 14]** T. Peret, A. Clement, S. Freour, F. Jacquemin. Numerical transient hygro-elastic analyses of reinforced Fickian and non-Fickian polymers. *Composite Structures*, 116: 395-403, 2014.
- [JEA 85]** J.P. Jeandrau, D. Grolade. Méthode de calculs des assemblages collés. In Ed. Pluralis. *Actes du 3ème colloque Tendances actuelles du calcul de structures*, Bastia, 1985.

- [JOA 07]** S. Joannes. Caractérisation mécanique et outil d'aide au dimensionnement des collages structuraux. Ph.D. thesis, Centre des Matériaux, 2007.
- [JOU 08]** P. Jousset, S. Koch, M. Rachik. Evaluation of elasto-plastic constitutive models for finite element simulation of structural adhesives. Proceedings of Euradh'08, September 2008.
- [JOU 10]** P. Jousset, M. Rachik. Pressure-Dependent Plasticity for Structural Adhesive. Journal of Adhesion Science and Technology, 24: 1995-2010, 2010.
- [KAW 08]** L.F. Kawashita, A.J. Kinloch, D.R. Moore, J.G. Williams. The influence of bond line thickness and peel arm thickness on adhesive fracture toughness of rubber toughened epoxy-aluminium alloy laminates. International Journal of Adhesion and Adhesives, 28: 199-210, 2008.
- [KEL 61]** F.N. Kelley, F. Bueche. Viscosity and glass transition temperature relation for polymer-diluent systems. Journal of Applied Polymer Science. 50: 549-556, 1961.
- [KIN 07]** A.J. Kinloch, C.F.Korenberg, K.T. Tan, J.F. Watts. Crack growth in structural adhesive joints in aqueous environments. J. Master Sci. 42: 6353-6370, 2007.
- [KIN 83]** A.J. Kinloch. Durability of structural adhesives. Introduction. Ed. A.J. Kinloch. Applied Science Publishers, London and New York, 18-35, 1983.
- [KIN 87]** A.J. Kinloch. Adhesion and Adhesives: Science and Technology. Chapman and Hall, 1987.
- [KNO 00]** E.M. Knox, M.J. Cowling. Durability aspects of adhesively bonded thick adherend lap shear joints. International Journal of Adhesion and Adhesives, 20: 323-331, 2000.
- [LAP 02]** F. Lapique, K. Redford. Curing effects on viscosity and mechanical properties of a commercial epoxy resin adhesive. International Journal of Adhesion & Adhesives, 22: 337-346, 2002.
- [LEG 13]** R. Leger, A. Roy, J.C. Grandier. A study of the impact of humid aging on the strength of industrial adhesive joints. International Journal of Adhesion and Adhesives, 44: 66-77, 2013.
- [LEG 87]** D. Leguillon, E. Sanchez-Palancia. Computation of singular solutions in elliptic problems and elasticity. Paris: Editions Masson, 1987.
- [LEI 87]** H. Leidheiser, W. Funke. Water disbondment and wet adhesion of organic coating on metals : a review and interpretation. Journal of the Oil and Colour Chemist's Association, 70: 121, 1987.
- [LEM 00]** J. Lemaître, J.L. Chaboche. Mechanics of Solid Materials. Cambridge University Press, 2000.
- [LEV 07]** R. Leveque. Traitements et revêtements de surface des métaux. Dunod, Paris, 2007.



- [LOC 95]** Loctite. Worldwide Design Handbook. 2nd edition, Erasmusdruck GmbH, Germany, 1995.
- [LOH 05]** [W.K. Loh, A.D. Crocombe, M.M. Abdel Wahab, I.A. Ashcroft. Modelling anomalous moisture uptake, swelling and thermal characteristics of a rubber toughened epoxy adhesive. International Journal of Adhesion and Adhesives, 25: 1-12, 2005.
- [MAC 25]** J.W. Mac Bain, D.G. Hopkins. On adhesives and adhesive action. Journal of Physical Chemistry, 29: 188-204, 1925.
- [MAH 05]** R. Mahnken, M. Schlimmer. Simulation of strength difference in elasto-plasticity for adhesive materials. Int. J. Numer. Meth. Eng, 63:1461–1477, 2005.
- [MAL 09]** I. Malvade, A. Deb, P. Biswas, A. Kumar. Numerical prediction of load-displacement behaviors of adhesively bonded joints at different extension rates and temperatures. Computational Materials Science, 44: 1208-1217, 2009.
- [MAU 12]** J. Maurice. Characterization and modeling of the 3D elastic-plastic behavior of structural adhesive films for aeronautical applications. Ph.D thesis, Université de Bretagne Occidentale, 2012.
- [MAU 13]** J. Maurice, J.Y Cognard, R. Creac’hcadec, P. Davies, L. Sohier, S. Mahdi. Characterization and modelling of the 3D elastic-plastic behaviour of an adhesively bonded joint under monotonic tension/compression-shear loads: influence of three cure cycles. J Adhes Sci Technol., 27:1-25, 2013.
- [MUB 09]** A. Mubashar, I.A. Ashcroft, G.W. Critchlow, A.D. Crocombe. Moisture absorption–desorption effects in adhesive joints. International Journal of Adhesion and Adhesives, 29: 751-760, 2009.
- [NEV 92]** B. De'Neve, M.E.R. Shanahan. International Journal of Adhesion and Adhesives. 12: 191-196, 1992.
- [NF EN 1465]** Adhésifs - Détermination de la résistance au cisaillement en traction d'assemblages collés à recouvrement simple. NF EN 1465.
- [NF EN 14869-2]** Détermination du comportement en cisaillement - Adhésifs structuraux Partie 2, Essai de cisaillement par traction sur éprouvette à simple recouvrement avec supports épais. NF EN 14869-2.
- [NF EN ISO 527]** Plastiques, Détermination des propriétés en traction. NF EN ISO 527.
- [NF T 51-101]** Plastiques, Détermination des propriétés en compression. NF T 51-101.
- [NF T 76-142]** Adhésifs structuraux : Méthode de préparation de plaques d'adhésifs structuraux pour la réalisation d'éprouvettes d'essai de caractérisation. NF T 76-142.
- [NH90]** Appontage d'un NH90 Caiman sur la frégate Aquitaine, [www.air-defense.net/forum/topic/6042-les-fremm-seront-11-na/page-233](http://www.air-defense.net/forum/topic/6042-les-fremm-seront-11-na/page-233), forum aéronautique.

- [NH90 a]** <http://i43.servimg.com/u/f43/11/33/86/57/p1020610.jpg>, forum consacré aux passionnés d'aviation : [pics-aeronef.discutfree.com/t7150p50-nh90-caiman](http://pics-aeronef.discutfree.com/t7150p50-nh90-caiman).
- [NH90 b]** [www.helicopassion.com/images/HY10/caiman/HYABT026u.jpg](http://www.helicopassion.com/images/HY10/caiman/HYABT026u.jpg), site de professionnels et passionnés d'hélicoptères.
- [NH90 c]** <http://i11.servimg.com/u/f11/16/12/38/25/dsc02714.jpg>, forum consacré aux passionnés d'aviation, [pics-aeronef.discutfree.com/t7150p50-nh90-caiman](http://pics-aeronef.discutfree.com/t7150p50-nh90-caiman).
- [NHI]** NHIndustries, [www.nhindustries.com](http://www.nhindustries.com), Aix en Provence, France
- [OWE 69]** D. K. Owens, R. C. Wendt. Estimation of the surface free energy of polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 13: 1741–1747, 1969.
- [PET 05]** J.A. Petit, Y. Baziard, V. Nassiet, B. Hassoune-Rhabbour. Durabilité des assemblages collés-Etude. *Techniques de l'Ingénieur*, bm7666, 2005.
- [POP 05]** S. Popineau. Durabilité en milieu humide d'assemblages structuraux collés type aluminium/composite. Ph.D. thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2005.
- [POP 06]** S. Popineau, M.E.R. Shanahan, Simple model to estimate adhesion of structural bonding during humid ageing, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Volume 26, Issue 5, August 2006, Pages 363-370.
- [PRO 06]** S.G. Prolongo. Comparative study on the adhesive properties of different epoxy resins. *Int. J. Adhes.*26: 125-132, 2006.
- [QIA 01]** Z.Q. Qian. On the evaluation of wedge stress intensity factor of bi-material joints with surface tractions. *Comp Struct*, 79:53–64, 2001.
- [R&R 03]** Remouchamps, Y. Radovic. Boss/quattro – theoretical aspects about optimisation methods and algorithms. *BOSS Quattro V5*, V5 : 1–21, 2003.
- [RAG 73]** R.S. Raghava, R.M. Cadell. The macroscopic yield behavior of polymers. *J. Mater. Sci.*, 8:225–32, 1973.
- [REA]** [www.developpement-durable.gouv.fr/REACH,30375.html](http://www.developpement-durable.gouv.fr/REACH,30375.html), site web du ministère du développement durable, procédure REACH.
- [RIC 11]** E. Richaud, J. Verdu. Vieillissement chimique des polymères – Cinétiques de dégradation. *Techniques de l'Ingénieur*, am3151, 2011.
- [ROC 02]** A.A. Roche, J. Bouchet, S. Bentadjine. Formation of epoxy-diamine/metal interphases. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 22: 431-44, 2002.
- [ROL 08]** R. Rolfes, M. Volger, G. Ernst, C. Hühne. Strength of Textile Composites in Multiscale Simulation, in *Trends in Computational Structures Technology*, Saxe-Coburg Publications, Stirlingshire, Scotland, chap. 7, pp. 151-171, 2008.

- [SHA 64]** L.H. Sharpe, H. Schonhorn. Surface energetics, adhesion and adhesive joints. In Contact angle, wettability and adhesion, ed. F.M. Fowkes, Washington: American Chemical Society, p 189 - (Advances in Chemistry Series, 43), 1964.
- [SHA 89]** G. Sharon, H. Dodiuk, S. Kenig. Hygrothermal properties of epoxy film adhesives. Journal of Adhesion, 30: 87, 1989.
- [SPE]** FlackTek Inc. [www.speedmixer.com/products1.php](http://www.speedmixer.com/products1.php). Landrum, USA.
- [SVA 95]** K. Svanberg. A globally convergent version of MMA without line search, 1995.
- [TAI]** TA Instruments, [www.tainstruments.com/product.aspx?id=16&n=1&siteid=11](http://www.tainstruments.com/product.aspx?id=16&n=1&siteid=11), New Castle, USA.
- [TAW 12]** I. Tawk, J. Aubry, P. Navarro, J.-F. Ferrero, S. Marguet, S. Rivallant, S. Lemaire, P. Rauch. Study of impact on helicopter blade. Engineering Failure Analysis, 24: 38-45, 2012.
- [TAY]** AMETEK Inc. [www.taylor-hobson.com/](http://www.taylor-hobson.com/). Leicester, Royaume-Uni.
- [TI]** [www.techniques-ingenieur.fr/res/media/docbase\\_download/image/sl2588187-web/2596290-web.gif](http://www.techniques-ingenieur.fr/res/media/docbase_download/image/sl2588187-web/2596290-web.gif), illustration issue de la base de données des Techniques de l'Ingénieur.
- [UNI]** <http://lbi-l3physique.e-monsite.com/>. Université Nice Sophia Antipolis. Chimie de Matériaux Organiques et Métalliques.
- [VAN 93]** C.J. Van Oss. Acid-Base interfacial interactions in aqueous media. Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 78: 1-49, 1993.
- [VER 06]** D. Vernet, C. Cluzel, O. Allix. Modeling and Identification of adhesive behaviour for marine composite application: A dedicated approach. Proceedings of Comptest, 2006.
- [VER 06]** J. Verdu. Action de l'eau sur les plastiques. Techniques de l'Ingénieur, am3165, 2006.
- [VIN 01]** K. Vine, P. Cawley, A. J. Kinloch. The Correlation of Non-Destructive Measurements and Toughness Changes in Adhesive Joints during Environmental Attack. Journal of Adhesion, 77: 125-161, 2001.
- [VLS 10]** V. Le Saux. Fatigue et vieillissement des élastomères en environnements marin et thermique : de la caractérisation accélérée au calcul de structure. Ph.D thesis, Université de Bretagne Occidentale, 2010.
- [WAH 02]** M.M. Abdel Wahab, A.D. Crocombe, A. Beevers, K. Ebtehaj. Coupled stress-diffusion analysis for durability study in adhesively bonded joints. International Journal of Adhesion and Adhesives, 22: 61-73, 2002.
- [WAN 00]** C.H. Wang, P. Chalkley. Plastic yielding of a film adhesive under multiaxial stresses. International Journal of Adhesion & Adhesives, 20: 155-164, 2000.

- [WAN 96]** J.-Y. Wang, J. Ploehn. Dynamic mechanical analysis of the effect of water on glass bead–epoxy composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 59: 345-357, 1996.
- [WEI 12]** J.R. Weitzenbock. *Adhesives in Marine Engineering*. Woodhead Publishing, 2012.
- [WEI 76]** Y. Weitsman. Diffusion with time-varying diffusivity, with application to moisture-sorption in composites. *Journal of Composite Materials*, 10: 193–204, 1976.
- [WIK]** Wikipedia,  
[fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89tiquette\\_de\\_danger\\_des\\_substances\\_chimiques](http://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89tiquette_de_danger_des_substances_chimiques).
- [WU 04]** Z. Wu. Design free of stress singularities for bi-material components. *Compos Struct*, 65: 339–45, 2004.
- [XIA 97]** G. Z. Xiao, M. E. R. Shanahan. Irreversible interactions between water and DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal aging. *Journal of Applied Polymer Science*, 65: 449-458, 1997.
- [YU 13]** H. Yu, R.D. Adams, L.F.M. da Silva. Development of a dilatometer and measurement of the shrinkage behaviour of adhesives during cure. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 47: 26–34, 2013.
- [ZAN 95]** M.P. Zanni-Deffarges, M.E.R. Shanahan. Diffusion of water into an epoxy adhesive: comparison between bulk behaviour and adhesive joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 15: 137-142, 1995.
- [ZIS 64]** W. A. Zisman. Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution, Contact Angle, Wettability, and Adhesion. *Advances in Chemistry*, Vol. 43, Chap 1, Pages 1-51, 1964.







---

## **Analyse de l'effet du vieillissement en milieu humide sur le comportement mécanique d'adhésifs en assemblages sous sollicitations multiaxiales**

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du développement de nouveaux traitements de surface « propres », performants et durables, en environnement humide notamment (hélicoptères de la marine). En effet, les traitements de surface actuellement utilisés à des fins de collage dans l'industrie aéronautique sont amenés à disparaître (procédure REACH). Une méthodologie a donc été développée afin de pouvoir caractériser le comportement d'un adhésif vieilli dans un assemblage. Pour initier cette démarche, une méthode de caractérisation expérimentale de tenue d'assemblages collés à l'aide de dispositifs de sollicitations multiaxiales, a été mise en place. Un modèle élasto-plastique (Mahnken-Schlimmer), dépendant de la pression hydrostatique et utilisant le formalisme non-associé, a été employé dans le but de prédire précisément le comportement 3D d'un adhésif en assemblage, en intégrant l'effet d'un vieillissement en milieu humide. Cette problématique a pour cela été découpée en deux principales étapes : une première étape de détermination du comportement mécanique à l'état non vieilli et une deuxième étape d'intégration de la concentration en eau dans le modèle. Une procédure d'identification séquentielle des paramètres du modèle a été proposée, basée sur des techniques d'analyse inverse couplant des simulations éléments-finis et un processus d'optimisation. Le modèle a été déterminé grâce à un essai Arcan modifié et validé grâce à un essai de Traction/Compression-Torsion développé dans cette étude. La méthodologie mise en place a été appliquée à l'analyse de l'influence de nouveaux traitements de surface, conformes à REACH, sur le comportement vieilli de l'assemblage.

Mots-clés : *adhésif époxy, vieillissement, humidité, caractérisation mécanique, Arcan modifié, traction-torsion, analyse éléments-finis, Mahnken-Schlimmer, identification inverse, traitement de surface*

---

## **Analysis of the humid aging effect on the mechanical behaviour of adhesively bonded structures under multi-axial loads**

This study deals with the development of new surface treatments, "clean", efficient and durable, particularly in humid environments (marine helicopters). Indeed aeronautical pre-bonding treatments are meant to disappear (REACH procedure). Then a methodology has been developed to characterise the behaviour of an aged adhesive in an assembly. To initiate this approach, an experimental characterisation method has been set up, using multi-axial tests. An elastic-plastic model (Mahnken-Schlimmer) depending on the hydrostatic stress and following the non-associated formalism has been employed in order to accurately predict the 3D behaviour of an adhesive in an assembly. It includes the humid aging effect. The problematic was then split in two steps. First the mechanical behaviour for the unaged state was determined. Then the moisture parameter was integrated in the model. A sequential identification procedure of the model parameters was thus proposed. It uses inverse identification techniques and couples finite-elements simulations to an optimisation process. A modified Arcan test was used to determine the model parameters. The validation was realised with a Tension/Compression-Torsion test dedicated to the study. The resulting methodology was employed to analyse the influence of new surface treatments which respect REACH on the aged behaviour of the assembly.

Keywords: *epoxy adhesive, humid aging, mechanical characterisation, modified Arcan test, tension-torsion, finite-elements analysis, Mahnken-Schlimmer, inverse identification, surface treatment*

---