



HAL
open science

Formation des interphases et influence sur l'adhérence dans les systèmes collés ou peints

Maëlen Aufray

► **To cite this version:**

Maëlen Aufray. Formation des interphases et influence sur l'adhérence dans les systèmes collés ou peints. Matériaux. Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP), 2023. tel-04167747

HAL Id: tel-04167747

<https://theses.hal.science/tel-04167747>

Submitted on 21 Jul 2023

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

HDR

Habilitation à Diriger des Recherches de l'Université de Toulouse

Délivrée par : *l'Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)*

Présentée et soutenue le 24 Mai 2023 par :

Maëlen Aufray

**Formation des interphases et influence sur l'adhérence
dans les systèmes collés ou peints.**

JURY

ÉRIC PAPON	Professeur des Universités	Université de Bordeaux
VALÉRIE NASSIET	Professeure des Universités	ENI Tarbes
VINCENT ROUCOULES	Professeur des Universités	Université de Haute Alsace
PASCAL CARRIÈRE	Maître de conférences	Université de Toulon
PAUL MONTSARRAT	Professeur des Universités - PH	Université de Toulouse
JULIEN JUMEL	Professeur des Universités	ENSTA Bretagne
CHRISTOPHE DROUET	Directeur de Recherche	CNRS
DOMINIQUE POQUILLON	Professeure des Universités	Toulouse INP

École doctorale et spécialité :

SDM : Sciences et génie des matériaux - CO034

Unité de Recherche :

Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (UMR 5085)

Correspondante de l'Habilitation :

Dominique POQUILLON

Rapporteurs :

Valérie NASSIET, Vincent ROUCOULES et Pascal CARRIÈRE

Président du jury :

Éric PAPON

Remerciements

Il m'est très difficile de formuler des remerciements à la hauteur de la reconnaissance que je peux éprouver envers mes collègues, mes amis et ma famille : je vais néanmoins faire mon possible.

Je commencerai par évoquer le laboratoire CIRIMAT auquel je suis rattachée depuis 2008 et remercier son directeur Christophe Laurent de son implication dans la vie du laboratoire. Je remercie doublement Dominique Poquillon, directrice adjointe du CIRIMAT, pour la gestion des équipes de l'ENSIACET mais surtout pour son accompagnement quotidien, comme correspondante HDR depuis que je lui en ai fait la demande. Dominique, ton implication dans la vie de nos équipes n'a d'égale que ton énergie! Dans le cadre de mon HDR, tu as été de précieux conseils, et as donné de ton temps dans une période bien agitée de la vie de l'INP. Tu as su être présente, sans pression pour terminer l'écriture du mémoire qui n'en finissait pas.

Comme j'ai beaucoup de chance, je remercie également Christophe Drouet qui a été mon second correspondant, tout aussi impliqué, dynamique et positif que Dominique : je ne serais pas aussi heureuse de partager ce mémoire sans votre aide précieuse à tous les deux.

Je poursuis avec les membres du jury extérieurs au laboratoire, qui sont toutes des personnes très occupées qui m'ont fait l'honneur de venir discuter des travaux présentés.

Je tiens à remercier très chaleureusement Éric Papon, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette HDR : ma demande de participation à cette soutenance a maintenant près de 8 ans. Malgré ce délai démesuré, Éric, tu n'as pas hésité à répondre à nouveau favorablement à ma demande de participation.

Le même jour, j'avais formulé une demande similaire à Valérie Nassiet. Valérie, c'était pour moi une évidence de te voir ce jour et de te demander de rapporter mon travail, car nous avons partagé toutes les JADH, EURADH et WCARP ou presque depuis 2003. Nous avons pu de très nombreuses fois parler interphases, adhérence et flexion 3 points et j'aime t'entendre évoquer tes premiers pas dans la SFA aux côtés d'Alain Roche. Valérie, je te remercie immensément pour ta présence et ta bonne humeur sans faille.

J'envoie des remerciements tout aussi chaleureux à Vincent Roucoules, avec qui j'ai partagé de passionnantes discussions lors de l'HDR bien sûr, mais également lors des JADH ou de visites à Mulhouse. Ta connaissance des surfaces et de leur caractérisation, ta bonne humeur et ta joie de vivre sont un exemple, et j'étais ravie que tu acceptes de rapporter ce travail.

Mes remerciements vont également à Pascal Carrière, déjà présent lors de ma soutenance de thèse. Pascal, nous nous sommes vus régulièrement aux journées de l'Adhésion et j'ai pris beaucoup de plaisir à discuter chaque fois de tes travaux sur les interphases et les techniques de caractérisation innovantes que tu utilises : ça a été un réel plaisir que tu acceptes également de rapporter ce travail.

De la même manière, je souhaite remercier Julien Jumel de sa traversée de la France pour participer à ce jury. Cette partie du jury issue de la société française de l'adhésion ne serait pas complète sans toi Julien. Nous nous étions peut-être croisés avant, mais la première discussion dont je me rappelle s'est déroulée en 2014, lors du congrès international de l'adhésion WCARP. Depuis, nous avons eu de longues discussions sur le vocabulaire des physico-chimistes et des mécaniciens, nous sommes également retrouvés lors de chaque JADH, EURADH et WCARP, parlons aussi régulièrement du test de flexion 3 points, de l'adhésion en France et à l'étranger, du point de vue académique et industriel. Nous partageons ces discussions avec Valérie, et tu es toujours d'un enthousiasme débordant, avec des idées plein la tête que tu partages sans compter.

Enfin, un immense merci à Paul Montsarrat, venu discuter de ces travaux, pour la plupart bien éloignés de ses préoccupations quotidiennes. Paul, ça a été un plaisir de te rencontrer et de discuter de possibles futurs travaux dans le domaine dentaire.

Mes remerciements vont ensuite aux collègues chercheurs, techniciens, ingénieurs, enseignants-chercheurs, du CIRIMAT et d'autres laboratoires, académiques ou industriels, en France ou à l'étranger. Tous les travaux présentés sont le fruit d'un travail collectif qui n'aurait pas vu le jour sans votre aide à tous. Je tiens à remercier en particulier Éric Paroissien, rencontré dans le cadre de l'enseignement et avec qui les collaborations sont maintenant constantes depuis la création de TACCOS : *Toulouse Adhésion Cohésion Collage Structural*. Éric, tu es tout le temps optimiste et plein d'idées. Ta force de travail nous permet de relever tous les défis, et c'est toujours un plaisir de partager des discussions avec toi.

Bien sûr, les remerciements vont également aux collègues non permanents, doctorants, post-doctorants et stagiaires : beaucoup de résultats présentés sont le fruit de leur travail. J'ai été particulièrement touchée par la présence de Sébastien Genty lors de la soutenance, et les pensées de Thiago Birro qui ne pouvait être présent. En plus d'avoir fait de très belles thèses, vous m'avez fait passer de bons moments de partage, d'échange et même de rire.

Le collectif ne serait pas complet sans les services supports du CIRIMAT, de l'ENSIACET et de l'INP : je tiens donc à remercier les personnels de ces services. Que les personnes de l'atelier, de l'accueil, du magasin, de la médiathèque, du service informatique, du service de prévention, des services technique et logistique, des services administratifs et financiers soient remerciées. Chacune de ces personnes permet de se sentir bien au travail, et chaque service externalisé est un crève-cœur : je pense donc aux postes du service de reprographie et d'une partie de la logistique qui n'ont pas été renouvelés.

Je terminerai bien sûr la famille et les amis de Lyon et sa région, dont certains se sont expatriés plus ou moins loin, et la famille et les amis du sud-ouest.



FIGURE 1 – Un immense merci à tous.

Table des matières

Remerciements	iii
Table des matières	vii
Liste des acronymes	1
Définitions	3
Préambule	6
1 Histoire et contexte actuel du collage	11
1.1 De la préhistoire à l'ère moderne	12
1.2 Contexte national, européen et international	14
1.3 Interdisciplinarité	17
1.4 Adhésion et adhérence : définitions	18
1.5 Théories de l'adhésion	20
1.6 Conclusion	22
2 De la fonction adhésive aux réactions élémentaires	23
2.1 Mécanique des assemblages collés	24
2.2 Chimie des systèmes époxyde-amine	38
2.3 Vers la formation d'interphases	44
2.4 Conclusion	54
3 Projet de recherche	55
3.1 Thématiques dans la continuité des travaux présentés	56
3.2 Vers de nouveaux domaines d'application : les biomatériaux	60
3.3 Conclusion	64
Conclusion	65
Bibliographie	83
A Curriculum vitæ	I
A.1 Identification, dates-clefs, diplômes et expériences professionnelles	I
A.2 Activités pédagogiques	II
A.3 Activités scientifiques	IV

Liste des acronymes

- 2D** Deux Dimensions
- 3D** Trois Dimensions
- ACP** Analyse en Composantes Principales
- ADEME** Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie
- ANR** Agence Nationale de la Recherche
- CC** Critère Couplé
- CETIM** CEntre Technique des Industries Mécaniques
- CIFRE** Conventions Industrielles de Formation par la REcherche
- CIRIMAT** Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux, UMR 5085
- CM** Cours Magistraux
- CNRS** Centre National de la Recherche Scientifique
- CNU** Conseil National des Universités
- DAE** Éthylènediamine, ou 1,2-DiAminoÉthane
- DEA** Diplôme d'Études Approfondies
- DETA** DiÉthylèneTriAmine
- DFT** Théorie de la fonctionnelle de la densité, ou *Density Functional Theory (en)*
- DGEBa** DiGlycidyl Éther du Bisphénol A
- DRX** Diffraction des Rayons X
- DSC** Calorimétrie différentielle à balayage, ou *Differential Scanning Calorimetry (en)*
- EDX** Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie, ou *Energy-Dispersive X-ray spectroscopy (en)*
- EHT** Électrolyse Haute Température de la vapeur d'eau
- ENSIACET** École Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques Et Technologiques
- EURADH** Congrès Européen sur l'adhésion, ou *EUROpean ADHesion conference (en)*
- FIB** Sonde ionique focalisée, ou *Focused Ion Beam (en)*
- FTIR** Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, ou *Fourier Transform InfraRed spectroscopy (en)*
- HCERES** Haut Conseil de l'Évaluation de la Recherche et de l'Enseignement Supérieur
- HDR** Habilitation à Diriger des Recherches
- ICA** Institut Clément Ader, UMR 5312
- ICGM** Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR 5253
- ICP** Spectrométrie à plasma à couplage inductif, ou *Inductively Coupled Plasma spectroscopy (en)*
- INPT** Institut National Polytechnique de Toulouse
- IPDA** IsoPhorone DiAmine

- IRT M2P** Institut de Recherche Technologique Matériaux Métallurgie et Procédés
- ISAE** Institut Supérieur de l'Aéronautique et de l'Espace
- JADH** Journées d'étude sur l'ADHésion
- LAAS** Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes, UPR 8001
- L3** Licence 3
- M1** Master 1
- M2** Master 2
- MEB** Microscopie Électronique à Balayage
- MESR** Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
- MESRI** Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation
- PEEK** PolyÉtherÉtherCétone, ou *PolyEtherEtherKetone (en)*
- PFE** Projet de Fin d'Études
- PIA** Programme d'Investissements d'Avenir
- PPB** Phosphates, Pharmacotechnie, Biomatériaux, équipe du CIRIMAT
- PTFE** PolyTétraFluoroÉthylène
- PVD** Dépôt physique en phase vapeur, ou *Physical Vapor Deposition (en)*
- REACH** Enregistrement, évaluation, autorisation et restriction des substances chimiques, ou *Registration, Evaluation, Authorization and restriction of CHemicals (en)* : REACH est un règlement du Parlement européen et du Conseil de l'Union Européenne
- RMN** Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire
- RTS** Revêtements et Traitements de Surface, équipe du CIRIMAT
- SAM** Systèmes Adhésifs autoMordançants. SAM est également l'acronyme de monocouches auto-assemblées, ou *Self-Assembled Monolayers (en)*
- SEC** Chromatographie d'exclusion stérique, ou *Size Exclusion Chromatography (en)*
- SFA** Société Française de l'Adhésion
- SFV** Société Française du Vide
- SOFC** Piles à combustible à oxydes solides, ou *Solid Oxide Fuel Cells (en)*
- SURF** SURFaces : réactivité-protection, équipe du CIRIMAT
- TACCOS** Toulouse Adhésion Cohésion Collage Structural, de la chimie à la mécanique (groupement de recherche informel)
- TD** Travaux Dirigés
- TETA** TriÉthylèneTétrAmine
- TIPE** Travaux d'Initiative Personnelle Encadrés
- TP** Travaux Pratiques
- UMR** Unité Mixte de Recherche
- UV** Ultra-Violet
- WCARP** Congrès international sur l'adhésion, ou *World Congress on Adhesion and Related Phenomena (en)*
- XPS** Spectrométrie Photoélectronique X

Définitions

Ce mémoire comporte un certain nombre de définitions rappelées dans cette section. Les sources et les choix de terminologie sont explicités tout au long du présent document.

Adhérence Difficulté à séparer deux corps de manière adhésive (*cf.* définition ci-après). Il faut noter que dans le monde anglo-saxon, le terme “adherence” n’est pas répandu : ainsi, les articles datant d’avant 2000 parlent plutôt de “mechanical adhesion” ou “practical adhesion”.

Adhésif (nom) Produit s’assemblant par pression (adhésif sensible à la pression ou PSA).

Adhésion Tout phénomène d’attraction entre deux corps, qui ne met en jeu que des interactions électroniques ou magnétiques.

Amorçage Apparition du premier défaut critique (mesurable). En anglais, les termes “initiation” ou “onset crack” sont utilisés.

Colle Substance capable de lier deux substrats. La langue anglaise ne distingue pas les mots “glue” (colle) et “adhesive” (adhésif) par leur fonction, mais par leur niveau de langage. Le premier est relativement péjoratif et destiné au grand public alors que le second correspond à un terme technique préféré par les scientifiques et les formulateurs de colles de haute technologie pour se démarquer des colles standards.

Colle structurale Colle utilisée pour participer aux transferts des efforts dans un assemblage et présentant une importante cohésion et adhérence. La résistance de l’assemblage est souvent notée comme devant être supérieure à 20 MPa, bien que cette valeur n’ait pas vraiment de sens sans une norme associée.

Époxy Le terme époxyde est souvent contracté (ou anglicisé) en “époxy ou epoxy”. Dans ce mémoire, la contraction “époxy” du terme “époxyde” sera réservée au polymère, qui n’aura ainsi plus de fonctions époxydes. Ce terme sera donc équivalent au mot “polyépoxy”.

Époxyde L’époxyde est initialement une fonction chimique composée de 2 atomes de carbone et un atome d’oxygène formant un cycle de trois atomes : cette fonction est également appelée “oxiranne”. Par extension, l’époxyde est une molécule contenant une ou plusieurs fonctions époxydes.

Interface Surface (d'épaisseur nulle) entre deux milieux.

Interphase Volume (surface d'épaisseur non nulle) entre deux milieux. Les propriétés de l'interphase sont alors différentes de celles de chaque milieu. L'interphase peut également présenter un gradient de propriétés.

Polyépoxy Polymère issu de monomères dont une partie au moins possède des fonctions époxydes. Après polymérisation, le polyépoxy n'a plus de fonctions époxydes.

Propagation Étape suivant l'amorçage d'une fissure.

Résine Substance visqueuse contenant des prépolymères avec des fonctions réactives menant après réaction chimique à un polymère thermodurcissable.

Rupture adhésive Rupture interfaciale présentant un résidu de colle ou peinture sur le substrat inférieur à l'ordre de grandeur de la rugosité de ce substrat après test mécanique : dans ces travaux, pour des tôles laminées industrielles, la rupture sera considérée comme interfaciale lorsqu'elle présentera un résidu de colle ou peinture sur le substrat inférieur à 100 nm.

Rupture cohésive Rupture présente dans l'un des matériaux.

Rupture mixte Rupture présentant des zones adhésives et des zones cohésives.

Test d'adhérence Test mécanique impliquant une rupture adhésive.

Préambule

« Je prends ma douche. En sortant de l'eau, je sèche par évaporation (et cela me refroidit), mais aussi par démouillage : des zones sèches naissent et croissent sur ma peau. »

Pierre-Gilles de Gennes &
Françoise Brochard-Wyart

« Quand on ne sait pas où on va, il faut y aller... et le plus vite possible »

Devise Shadok



Je commence ce mémoire par un avant-propos qui se veut un *curriculum vitae* succinct et informel. Je ne débiterai pas ce *curriculum vitae* au collège : c'est pourtant là que deux rêves commençaient à coexister. Le premier était celui de pilote de ligne, avec le plaisir d'être tous les jours ou presque dans les avions qui nous faisaient voyager et rêver. . . Le second était celui de chercheur, car Pierre-Gilles de Gennes venait d'obtenir le prix Nobel pour sa découverte "du fait que des méthodes développées pour l'étude des phénomènes d'ordre dans des systèmes simples pouvaient être généralisées à des formes plus complexes de la matière, en particulier aux cristaux liquides et aux polymères" : il était alors très présent dans les médias et son intérêt pour la formation et la vulgarisation des sciences le rendait très populaire auprès du grand public. Pierre-Gilles de Gennes était un physicien spécialiste de la matière molle et il travaillait entre autres sur les phénomènes de mouillage. L'idée de travailler sur les raisons du "mouillage par l'eau" semblait à la fois farfelue et passionnante : était-ce un métier de chercher pourquoi l'eau mouille? Pilote ou chercheur donc, et pour garder toutes ces possibilités, deux ans de classes préparatoires aux grandes écoles, à Bourg en Bresse, ont suivi un Bac S.

Le premier rêve de pilote de ligne a été mis de côté après le concours de l'ENAC (École nationale de l'aviation civile), mais la recherche était encore possible et me tenait encore plus à cœur. L'admissibilité aux concours après les années de classes préparatoires a permis une entrée en licence de sciences physiques à l'Université Claude Bernard Lyon I. Pour réaliser ce rêve de chercheur, j'ai continué et terminé mes études à Lyon avec une maîtrise de chimie physique puis un DEA (Diplôme d'études approfondies) "matériaux polymères et composites" et enfin un doctorat soutenu en 2005 à l'INSA de Lyon (Institut National des sciences appliquées), dans la spécialité Matériaux, avec comme thématique le collage (l'adhésion) dont une des théories est le mouillage.

J'ai réellement découvert la recherche en 2001, lors du stage de maîtrise pour l'entreprise Allevard Rejna Autosuspensions. Ce stage a été effectué dans une Unité Mixte de Recherche (UMR 5223) sous la direction d'Odile Tadjou et **Alain Roche** et portait sur le développement d'une formule de revêtement résistant au gravillonnage. Alain Roche était un grand personnage et a marqué ce tournant. Il était possible de travailler dans la recherche et je découvrais les locaux d'un premier laboratoire : l'Institut des Matériaux Macromoléculaires. Il était alors naturel de rester dans ce grand laboratoire lorsqu'Alain Roche me proposait de travailler sur la "Chimie des interphases métal/époxyde-amine" durant le DEA (2001-2002), en projetant de déposer une demande d'allocation de recherche du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche.

J'ai ainsi préparé une thèse intitulée "Caractérisation physico-chimique des interphases époxyde-amine / oxyde ou hydroxyde métalliques, et de leurs constituants" de 2002 à 2005. C'est au cours de cette thèse que j'ai pu rencontrer la "communauté de l'adhésion", lors des douzièmes Journées d'étude sur l'ADHésion (figure 2¹). **Valérie Nassiet, Marie-Geneviève Barthés-Labrousse, Éric Papon, Robert Adams**, Costantino Creton, Jacques Schultz et tous les membres actifs de la société française (et européenne) de l'adhésion, section de la société française du vide, étaient présents. Alain Roche m'avait prévenue : cette communauté est fort sympathique. . . je ne la quitterai plus.

Durant la thèse, j'ai également eu l'opportunité d'effectuer un séjour doctoral de deux mois en Australie, dans les laboratoires des Professeurs Graeme Georges et Andrew Whittaker (Brisbane) : le caractère interdisciplinaire des sciences de l'adhésion et l'intérêt des collaborations devenaient évidents.

La thèse soutenue en octobre 2005, une étude de six mois comme Ingénieur de recherche pour l'industrie DGTec ("Développement de matériaux nanocomposites par introduction de nanoparticules inorganiques dans une matrice polymère") a permis d'accéder à un post-doctorat de 18 mois en Allemagne.

J'ai ainsi eu la chance de travailler avec **Wulff Possart** (Lehrstuhl Adhäsion und Interphasen in Polymeren, Université de la Sarre, Allemagne), sur la thématique "Matériaux nanocomposites à matrice époxyde : Une nouvelle approche basée sur la spectroscopie diélectrique".

1. Photos personnelles et de la Société Française du Vide.



FIGURE 2 – Journées d'étude sur l'ADHésion 2003, à Oléron : (a) vue d'ensemble, (b) Pierre-Gilles de Gennes, (c) Bob Adams, (d) Valérie Nassiet, (e) Hamidou Haidara et Éric Papon, (f) Alain Roche.

Au cours de ce post-doctorat, j'ai pu rencontrer Jan Krüger, spécialiste de la spectroscopie Brillouin et collaborateur du Laboratoire de Recherche en Science des Matériaux, à l'Institut Jean Lamour de Nancy. Nos collaborations ayant été fructueuses et mon goût pour les études scientifiques transverses toujours plus marqué, j'ai poursuivi les recherches sur les matériaux polymères entre le laboratoire de Recherche en Science des Matériaux et le laboratoire Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes, sous la direction d'Yves Fort et **Didier Rouxel**. Ce travail sur les nanocomposites piézoélectriques (synthèse, caractérisation, applications) a été relativement court (5 mois), car j'ai passé le concours de maître de conférences pour effectuer mes travaux de recherche au CIRIMAT (Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux) et enseigner à l'ENSIACET (École nationale supérieure des ingénieurs en arts chimiques et technologiques, école de Toulouse INP) en novembre 2007, sur la thématique "propriétés surfaciques des polymères et des composites", sections CNU 33 et 62.

Je suis ainsi arrivée à Toulouse, le 1^{er} février 2008 et ai commencé à travailler, entre autres, avec **Alain Lamure** sur les problématiques de surfaces, réactions aux interfaces, formations d'interphases, et mesure de l'adhérence : ces thématiques de recherche peuvent également être associées aux domaines du collage, au sens large du terme.

Sous la forme de trois chapitres suivis d'une conclusion, ce document retracera mes recherches effectuées depuis 2002 puis proposera mes projets de recherche à venir.

- Histoire et contexte actuel du collage;
- De la fonction adhésive aux réactions élémentaires;
- Projet de recherche.

Ce mémoire sera suivi d'un *curriculum vitae* formel détaillé (annexe A).

Pour alléger le document, les projets associés aux études présentées seront mentionnés en bas de page [projet-année], ainsi que les doctorants financés par ces projets [Doc] et les différentes formes de valorisation : articles à comité de lecture [ACL], communication internationale [CI], communication nationale [CN] et communication par affiche [CA].

Chapitre 1

Histoire et contexte actuel du collage

« Le tout c'est pas d'y faire, c'est d'y penser; mais le difficile, c'est pas d'y penser, c'est d'y faire »

La Plaisante Sagesse lyonnaise,
Justin Godart, 1920

« Péguer »

De l'occitan pegar (« coller »)

Sommaire

1.1 De la préhistoire à l'ère moderne	12
1.2 Contexte national, européen et international	14
1.3 Interdisciplinarité	17
1.4 Adhésion et adhérence : définitions	18
1.5 Théories de l'adhésion	20
1.6 Conclusion	22

1.1 De la préhistoire à l'ère moderne

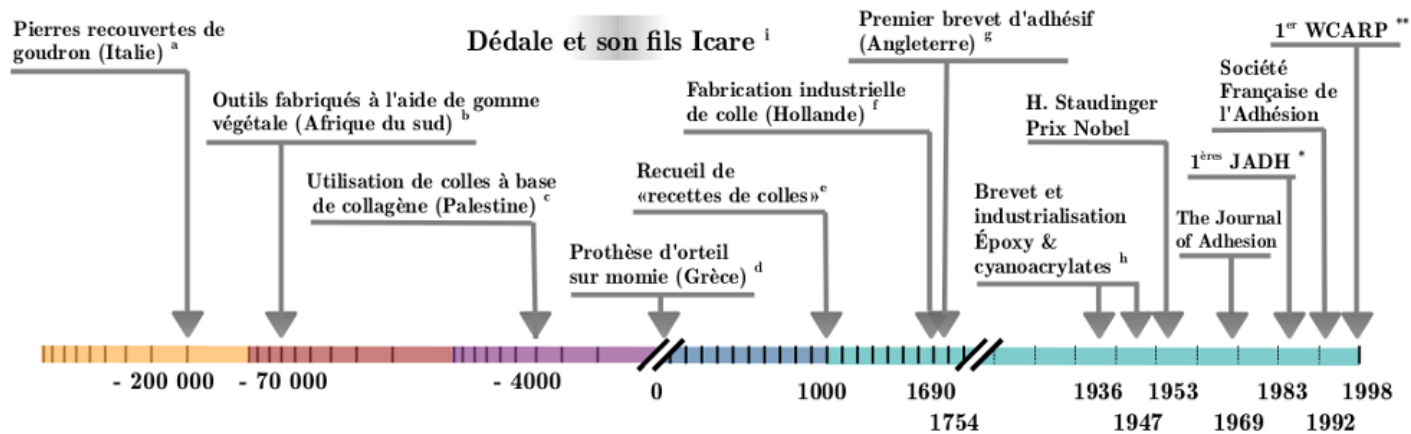
Ce document s'articule autour du concept de "collage", terme qui regroupera deux configurations distinctes : les assemblages collés et les substrats revêtus. Ces systèmes sont en fait similaires dans les cas qui seront présentés (chimie des colles et peintures, réactions aux interfaces et formation des interphases, adhérence). La seule différence est le nombre minimum d'interfaces : deux dans le cas des assemblages collés et une seule pour les systèmes revêtus (figure 1.1). Ainsi, une colle est une substance capable de lier deux substrats alors qu'un revêtement est une substance recouvrant un substrat. Enfin, un adhésif sera un produit s'assemblant par pression selon l'*Encyclopédie Universalis* [consultée le 20 mai 2021]. Je m'efforcerai de suivre cette terminologie, mais les mots "colle" et "adhésif" désignent de manière courante la même chose : la langue anglaise ne distingue pas les mots "glue" (colle) et "adhesive" (adhésif) par leur fonction, mais par leur niveau de langage. Le premier est relativement péjoratif et destiné au grand public alors que le second correspond à un terme technique préféré par les formulateurs de colles de haute technologie pour se démarquer des colles standard et par les scientifiques, distinction de niveau de langage qui se retrouve maintenant fréquemment dans la langue française.



FIGURE 1.1 – Similitude entre un assemblage collé et un substrat revêtu.

Si les colles ne sont pas toutes des polymères (il existe des colles céramiques type ciment, plâtre...), elles le sont majoritairement : l'histoire du collage est alors directement liée à celle des polymères naturels puis synthétiques. Il était couramment admis que les premières utilisations de matières naturelles comme colles dataient de 70 à 80 000 ans, avec la découverte d'outils fabriqués à l'aide de gomme végétale (Afrique du Sud) : cet âge a récemment été reculé à 200 000 ans, avec la découverte en Italie de goudron pour fixer des pierres (figure 1.2). D'autres utilisations de colles naturelles (résine de pin, gélatines animales...) sont ensuite reportées tout au long de la préhistoire (Fay [2021]). Au moyen-âge est écrit le *Mappae Clavicula*, recueil contenant des recettes artisanales dédiées au travail des matériaux, dont plusieurs recettes de colles. L'ère moderne des colles a commencé avec la fabrication industrielle de colle en Hollande en 1690, puis le premier brevet déposé en Angleterre en 1754. La synthèse des polymères artificiels a ensuite multiplié les formulations de colles et leurs usages, avec notamment les brevets puis industrialisation des résines époxydes et colles cyanoacrylates.

La communauté de recherche internationale autour de l'adhésion s'est structurée durant la deuxième partie du 20^{ème} siècle, avec l'apparition du premier journal du domaine en 1969 : *The Journal of Adhesion*. En France, la première journée de recherche sur l'Apport des Études de Surface aux Problèmes d'Adhérence a eu lieu le 19 avril 1983 à Paris : elle a donné lieu aux JADH (Journées d'étude sur l'ADHésion) qui se déroulent désormais tous les deux ans, en alternance avec les journées européennes de l'adhésion (EURADH). Le premier congrès international sur l'adhésion (WCARP ou "World Congress on Adhesion and Related Phenomena") a eu lieu en 1998 à Garmish-Partenkirchen (Allemagne) et se déroule à présent tous les quatre ans.



- (a) P. Mazza et al. *A new Palaeolithic discovery: tar-hafted stone tools in a European Mid-Pleistocene bone-bearing bed*. Journal of Archaeological Science. 2006, 33 (9): 1310.
 (b) L. Wadley *Compound Adhesive Manufacture as a Behavioral Proxy for Complex Cognition in the Middle Stone Age*. Current Anthropology. 2010, 51 (s1): S111.
 (c) O. Bar-Yosef et al. *Early Neolithic organic remains from Nahal Hemar Cave*, National Geographic Research, 1989, 5 (2): 176.
 (d) S. Falder S et al. *Following in the footsteps of the pharaohs*, British Journal of Plastic Surgery, 2003, 56(2): 196.
 (e) C.S. Smith et al. *Mappae Clavicula: A little key to the world of medieval techniques*, Transactions of the American Philosophical Society, 1974, 64(4).
 (f) R.H. Bogue, *The Chemistry and Technology of Gelatin and Glue*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York. 1922, pp. 3.
 (g) *British Patent*, Number 691, to Peter Zomer, May 23, 1754.
 (h) S.R. Hartshorn, *Structural Adhesives: Chemistry and Technology*, Plenum, New York, 1986.
 (i) M.Dancourt, *Dédale et Icare : Métamorphoses d'un mythe* CNRS éditions, 2002.

* JADH : Journées d'étude sur l'ADHésion

** WCARP : World Congress on Adhesion and Related Phenomena

FIGURE 1.2 – Histoire du collage et des études de l'adhésion.

1.2 Contexte national, européen et international

C'est dans ce contexte mondial que s'est développée la recherche autour du collage. Il existe actuellement trois journaux majeurs s'articulant exclusivement autour des thématiques de l'adhésion, et trois moins importants (sans facteur d'impact) :

- ❖ ***International Journal of Adhesion and Adhesives***
 Première parution : 1980
 Rédacteurs en chef en 2022 : James Broughton, Steve Shaw
 Maison d'édition : Elsevier BV
 Indicateurs en 2022 : 3,4 (Impact Factor), 0,8 (SCImago Journal Rank)
- ❖ ***The Journal of Adhesion***
 Première parution : 1969
 Rédacteur en chef en 2022 : Lucas F.M. da Silva
 Maison d'édition : Taylor & Francis
 Indicateurs en 2022 : 2,2 (Impact Factor), 0,5 (SCImago Journal Rank)
- ❖ ***Journal of Adhesion Science and Technology***
 Première parution : 1987
 Rédacteur en chef en 2022 : J. M. Martín-Martínez
 Maison d'édition : Taylor & Francis
 Indicateurs en 2022 : 2,3 (Impact Factor), 0,4 (SCImago Journal Rank)
- ❖ ***Reviews of Adhesion and Adhesives***
 Première parution : 2013
 Comité éditorial sans rédacteur en chef
 Maison d'édition : Scrivener Publishing
 Indicateur en 2022 : 0,3 (SCImago Journal Rank)
- ❖ ***Adhesion Adhesives + Sealants***
 Première parution : 2009
 Rédacteur en chef en 2022 : Hubert Pelc
 Maison d'édition : Springer Fachmedien Wiesbaden
 Pas d'indicateur : journal s'adressant plus au monde industriel qu'académique
- ❖ ***Applied Adhesion Science***
 Première parution : 2013
 Rédacteur en chef en 2021 : Silvio de Barros
 Maison d'édition : Springer International Publishing AG
 Indicateur en 2021 : 0,3 (SCImago Journal Rank)
 Journal en open access associé à la Société Brésilienne de l'adhésion et des adhésifs. N'est plus publié depuis le 31 décembre 2021

Ces journaux sont indissociables des congrès présentés dans la précédente section et des Sociétés savantes associées au domaine.

En Europe et dans le monde, des sociétés de l'adhésion sont présentes dans plusieurs pays, dont une liste non exhaustive est présentée ci-dessous :

France	SFA (SFV)	Société Française de l'Adhésion
Royaume-Uni	SAA	Society for Adhesion and Adhesives
Allemagne	DECHEMA	DECHEMA Section Adhesive Technology
Espagne		Sociedad de Adhesión
Portugal	APAA	Portuguese Adhesion Society
Pays-Bas	BvM	De bond voor materialenkennis
États-Unis	AS	Adhesion Society
Brésil	ABAA	Brazilian Society of Adhesion and Adhesives
Autres états d'Amérique		Grupo Iberoamericano de Adhesión
Chine	BAS	Beijing Adhesion Society
Japon		Adhesion Society of Japan
Corée du Sud		Society of Adhesion & Interface Korea

En France, la Société Française de l'Adhésion (SFA) est une division de la Société Française du Vide et a été créée en 1992 par Jacques Schultz. Elle est actuellement présidée par Julien Jumel et j'en suis la secrétaire depuis 2021. Valérie Nassiet, présidente de la SFA de 2017 à 2021, avait présenté des "acteurs de l'adhésion en France", lors du séminaire de l'Axe transverse Adhérence du CIRIMAT le 6 juillet 2018. Sur cette base est présentée ci-après une liste alphabétique non exhaustive des laboratoires travaillant dans le domaine de l'adhésion en France et participant aux Journées de l'Adhésion. Il faut noter que les Journées de l'Adhésion présentent essentiellement des recherches dans le domaine des polymères. Les laboratoires travaillant dans les domaines de la bioadhésion, ou de l'adhésion de céramiques par exemple ne sont donc pas présentés, et ce, malgré des participations ponctuelles aux Journées de l'Adhésion.

- ⇒ **CEMEF - Paris (Mines-Paristech)**
Centre de Mise En Forme de Matériaux, UMR 7635
→ *adhérence et frottement dans les procédés de mise en forme*
- ⇒ **CIRIMAT - Toulouse**
Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux, UMR 5085
→ *tests d'adhérence, interphases, polymérisation contrôlée, revêtements, traitements de surface, interfaces biomatériaux*
- ⇒ **CRPP - Bordeaux**
Centre de recherche Paul Pascal, UMR 5031
→ *texturation de surface, étude des forces de surface*
- ⇒ **ECAM - Rennes**
Laboratoire Matériaux et Génie Industriel
→ *tests d'adhérence*
- ⇒ **I2M - Bordeaux**
Institut de Mécanique et Ingénierie de Bordeaux, UMR 5295
→ *Durabilité des assemblages, contrôle non destructif*
- ⇒ **ICA - Toulouse, Albi**
Institut Clément Ader, UMR 5312
→ *modélisations expérimentale et numérique du comportement mécanique des assemblages collés*
- ⇒ **ICS - Strasbourg**
Institut Charles Sadron, UPR 22
→ *frottement, rayure, adhésion, couche mince, endommagements des surfaces*
- ⇒ **IMP - Lyon**
Laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères, UMR 5223
→ *traitement de surface des fibres*
- ⇒ **INPHYNI - Nice**
Institut de Physique de Nice, UMR 7010
→ *élaboration de surfaces actives et de surfaces bio-actives*
- ⇒ **IPREM - Pau**
Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux, UMR 5254
→ *rhéologie, écoulements aux interfaces*
- ⇒ **IRD - Bretagne**
Institut de Recherche Dupuy de Lôme, UMR 6027, ex LIMATB & ENSTA
→ *calcul et dimensionnement des assemblages collés, interface fibres/matrice, durabilité des biocomposites, analyse de Cycle de Vie*
- ⇒ **IS2M - Mulhouse**
Institut de sciences des matériaux de Mulhouse, UMR 7361
→ *photopolymérisation, structuration de surface à chimie contrôlée, surface thermostimulable, biomatériaux-biointerfaces*
- ⇒ **LabPHYS - Lyon**
Laboratoire de Physique, UMR 5672
→ *phénomènes de stick-slip dans le décollement d'adhésif fortement déformable*
- ⇒ **LCPO - Bordeaux**
Laboratoire de Chimie des polymères organiques, UMR 5629
→ *adhésifs biosourcés, autoadhésion entre élastomère et polymère*
- ⇒ **LGP - Tarbes (ENIT)**
Laboratoire Génie de Production, EA 1905
→ *adhésif à gradient de propriétés, fiabilité et durabilité des assemblages collés, polymérisation contrôlée, test d'adhérence*
- ⇒ **LMA - Marseille**
Laboratoire de Mécanique et d'Acoustique, UMR 7031
→ *mécanique de la fissure*
- ⇒ **LPIM - Mulhouse**
Laboratoire de photochimie et d'ingénierie macromoléculaire de Mulhouse, EA 4567
→ *force d'adhésion par AFM, tribologie*
- ⇒ **LPS - Paris (Orsay)**
Laboratoire de Physique des Solides, UMR 8502
→ *adhésion-friction*
- ⇒ **LTDS - Lyon (École Centrale)**
Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, UMR 5513
→ *mécanique des surfaces, tribologie*
- ⇒ **MAPIEM - Toulon**
Matériaux polymères interfaces environnement marin de Toulon, EA 4323
→ *durabilité, biofilms antifouling, interphases*
- ⇒ **MATEIS - Lyon**
Laboratoire Matériaux, Ingénierie et Science, UMR 5510
→ *adhésifs thermostimulables*
- ⇒ **PIMM - Paris (Arts et Métiers ParisTech)**
Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux, UMR 8006
→ *soudage composites*
- ⇒ **Pprime - Poitiers**
Institut P', UPR 3346
→ *mécanique des interfaces*
- ⇒ **SIMM - Paris (ESPCI)**
Sciences et Ingénierie de la Matière Molle, UMR 7615
→ *mécanique du contact, mécanique de la rupture à l'échelle des macromolécules, tribologie*

1.3 Interdisciplinarité

Les compétences représentées dans ces laboratoires sont multiples : elles reflètent la diversité des disciplines des sciences de l'adhésion (figure 1.3). Les chercheurs du domaine de l'adhésion sont des chercheurs souvent issus de la science des matériaux : ils dépendent des sections du Conseil national des universités (CNU) et du CNRS ci-dessous :

- ⇒ Section CNU 28
Milieus denses et matériaux
- ⇒ Section CNU 33
Chimie des matériaux
- ⇒ Section CNU 60
Mécanique, génie mécanique, génie civil
- ⇒ Section CNRS 9
Mécanique des solides. Matériaux et structures. Biomécanique. Acoustique
- ⇒ Section CNRS 11
Matière molle : synthèse, élaboration, assemblages, structure, propriétés, fonctions
- ⇒ Section CNRS 15
Chimie des matériaux, nanomatériaux et procédés

Cette pluridisciplinarité permet d'aborder les problématiques de collage selon différents aspects : chimique, physique et mécanique, comme illustré dans la carte mentale de l'[Encyclopédie Universalis \[consultée le 20 mai 2021\]](#) centrée sur le collage (figure 1.4). Par exemple, en focalisant l'attention sur les liaisons amine-métal, différents angles d'approche sont possibles. Je présenterai dans le chapitre suivant ces liaisons du point de vue des polyméristes dont je fais partie et je ne retrouve presque aucune référence bibliographique commune au travail de [Charlier \[2003\]](#) qui a pourtant intitulé son mémoire d'Habilitation à diriger des recherches "La liaison organique-métal, pourquoi, comment?". Sa conception de l'étude des liaisons amine-métal, complémentaire, est celle d'une spécialiste de chimie des surfaces, et microscopiste. C'est la juxtaposition de ces regards croisés qui reflète les phénomènes complexes dont il sera question dans ce document. La science de l'adhésion coexiste ainsi dans ces différentes disciplines, avec parfois quelques difficultés de choix du vocabulaire spécifique à chaque discipline.

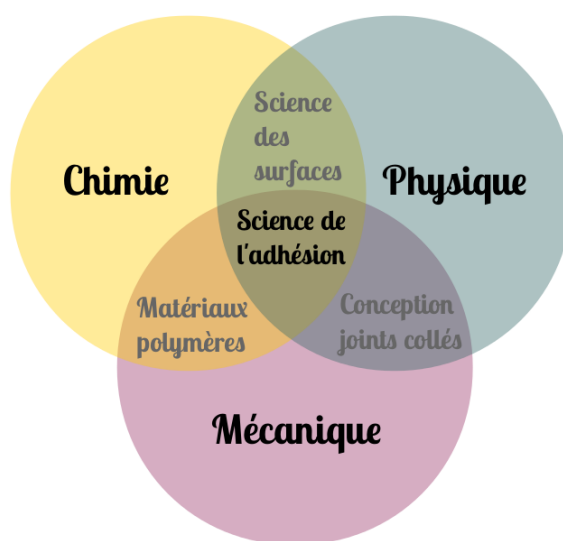


FIGURE 1.3 – L'adhésion, science multidisciplinaire, d'après [Petrie \[2007\]](#).

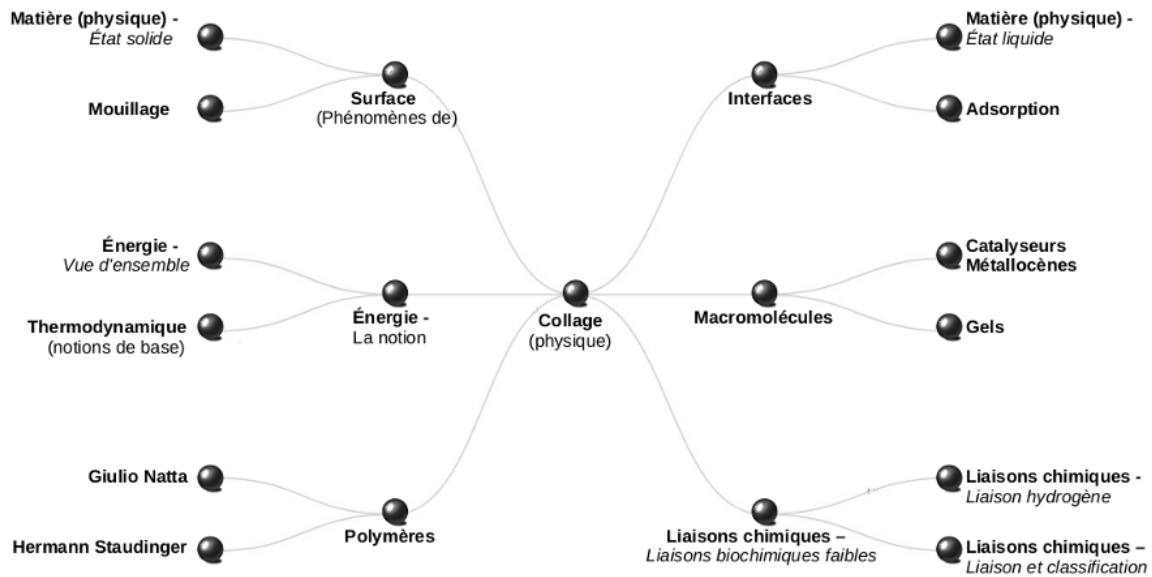


FIGURE 1.4 – Carte mentale du collage, d’après [Encyclopédie Universalis](#) [consultée le 20 mai 2021].



FIGURE 1.5 – Adhésion, adhérence et rupture.

1.4 Adhésion et adhérence : définitions

Les définitions élémentaires sont plus complexes qu’il n’y paraît : [Petit, J. A. \[1992\]](#) et [Brown \[1995\]](#) sont parmi les premiers chercheurs à distinguer les termes adhésion et adhérence. Il faut noter que dans le monde anglo-saxon, le terme “*adherence*” n’est pas répandu : ainsi, les articles datant d’avant 2000 parlent plutôt de “*mechanical adhesion*” ou “*practical adhesion*” ([Good \[1976\]](#)). Quant à [Brown \[1995\]](#), il souligne la confusion existant entre ces deux termes et propose que le terme adhérence inclut, mais ne se limite pas à l’adhésion : une “*adhesion failure*” se réduit à une rupture présente à l’interface substrat/revêtement ou adhésif, alors qu’une “*adherence failure*” inclut les ruptures adhésives et cohésives.

Le domaine de l'ingénierie se démarque alors du domaine de la recherche en ne différenciant pas clairement adhésion et adhérence. Dans la norme [NF-EN 923 \[2016\]](#) "Adhésifs — Termes et définitions", les deux termes ne sont pas forcément distingués. Dans le domaine de la recherche, selon [Darque-Ceretti et Felder \[2003\]](#), l'**adhésion** est définie comme tout phénomène d'attraction entre deux corps, qui ne met en jeu que des interactions électromagnétiques. Les attractions dues aux forces de gravité ou aux forces nucléaires ne rentrent pas dans cette définition. L'**adhérence** manifeste, quant à elle, la difficulté de séparer deux corps.

Contrairement à la définition de [Brown \[1995\]](#), dans la suite du présent document, on ne considérera comme **adhérence** que la **difficulté à séparer deux corps de manière adhésive** : cette précision n'étant pas apportée dans la définition de [Darque-Ceretti et Felder \[2003\]](#), ni dans celle de [Cognard \[2000\]](#) (l'adhésion est l'ensemble des interactions se produisant au contact solide-colle, et l'adhérence est le résultat d'un essai de séparation), mais elle est communément admise dans la communauté des physico-chimistes du domaine de l'adhésion. L'adhérence pourra alors être quantifiée *via* la mesure d'une force, d'une contrainte ou d'une énergie. Enfin, lors d'un essai mettant en jeu un assemblage dans sa globalité, la force, la contrainte ou l'énergie de rupture seront les termes les plus larges : ils concerneront des essais mécaniques d'assemblages ou de multimatériaux avec rupture adhésive ou cohésive (figure 1.5). Ces définitions sont particulièrement importantes lors des tests mécaniques appliqués sur les assemblages collés, afin d'identifier ce que l'on mesure exactement (une propriété d'interface dans le cas de l'adhérence, ou une propriété globale d'assemblage dans le cas d'un test de structure). Si la définition d'une interface (surface séparant deux milieux) paraît simple, celle de la rupture interfaciale l'est moins en pratique. La norme [ISO 10365 \[2022\]](#) présentant les principaux faciès de rupture indique qu'une "rupture d'adhésion est une rupture qui, à l'œil nu, semble être à l'interface colle/support", et dans les pages suivantes que "L'utilisation d'appareillage d'examen de surface peut permettre de distinguer plus sûrement les différents types de ruptures".

Dans ce mémoire, la rupture sera considérée comme interfaciale (et donc "adhésive") lorsque le résidu de colle ou peinture présent sur le substrat après test mécanique sera inférieur à 100 nm pour des substrats étudiés présentant une rugosité de cet ordre de grandeur. Cette valeur n'est pas arbitraire : elle correspond aux limites de détection des appareillages courants (μ -FTIR, μ -Raman, Profilomètre mécanique. . .). Bien sûr, des appareillages plus évolués tels que l'XPS permettent de descendre à des résolutions inférieures à 100 nm, mais cette valeur correspond surtout à la limite inférieure des rugosités "classiques" d'états de surface industriels.

Les définitions de l'adhésion dérivent en fait de la "relation fondamentale de l'adhésion", décrite par [Dupré et Dupré \[1869\]](#), qui est définie par l'énergie (réversible) d'adhésion [en $J.m^{-2}$] :

$$W_{adhésion} = (\gamma_S + \gamma_L) - \gamma_{SL} \quad (1.1)$$

dans le cas de deux éléments S et L, d'énergies superficielles γ_S et γ_L respectivement, et possédant une énergie interfaciale γ_{SL} .

Par ailleurs, lors d'une rupture cohésive, $W = W_{cohésion} = 2\gamma_S$.

Ces définitions donneront lieu à l'une des théories de l'adhésion : la théorie thermodynamique. L'adhérence, quant à elle, dépendra de l'adhésion, mais également de nombreux facteurs relatés dans les autres théories de l'adhésion.

1.5 Théories de l'adhésion

Si l'on ne s'intéresse qu'à la définition première de l'adhésion, telle que l'a définie Athanase et Paul Dupré (Eq. 1.1), celle-ci ne serait régie que par la thermodynamique. Cette hypothèse est une des théories de l'adhésion. En réalité, on pourrait en citer huit, décrites succinctement dans le tableau 1.1. Comme tout classement, celui-ci n'est pas le seul existant. Friedrich [2018] (pp. 14) a par exemple préféré séparer les théories de l'adhésion en trois familles : adhésion physique, chimique et mécanique. Dans ces familles se retrouvent les théories ci-dessous (parfois répétées dans plusieurs familles, comme la théorie chimique se trouvant dans la "catégorie chimie" décrite par Friedrich [2018] lorsque les liaisons formées sont covalentes et "physiques" lors d'interactions acide-base). Il faut noter que si les cinq premières théories de l'adhésion (sur fond blanc du tableau 1.1) concernent effectivement l'adhésion (interactions se produisant lors de la mise en contact de deux corps), les trois dernières théories (sur fond gris du tableau 1.1) concernent la cohésion de la colle (pouvant avoir une influence sur la mesure de l'adhérence), et non les phénomènes interfaciaux.

TABLEAU 1.1 – Les théories de l'adhésion.

Théorie	Auteurs	Année	Référence(s)	Application(s)
Chimique	S. Buchan & W.D. Rae	1946	Buchan et Rae [1946]	initialement présentée dans le cas d'un élastomère sur bronze
Électrique	B.V. Deryagin & N.A. Krotova	1948	Deryagin et Krotova [1948]	proposée dans le cas de surface de couches d'oxydes à caractère ionique)
Ancrage mécanique	J.W. McBain & D.G. Hopkins	1925	McBain et Hopkins [1925]	dans cette théorie, la rugosité a un rôle prépondérant
Thermodynamique	L.H. Sharpe & H. Schonhorn	1963	Sharpe et Schonhorn [1963]	= théorie du mouillage : l'adhésion est attribuée aux forces de type Van der Waals et liaisons hydrogène
Diffusion	S.S. Voyutskii & V.L. Vakula	1963	Voyutskii et Vakula [1963]	théorie initialement destinée à l'"auto-adhésion"
Couches de faible cohésion	J.J. Bikerman	1961	Bikerman [1961]	les forces interfaciales seraient toujours plus fortes que la force de cohésion d'une des nombreuses couches composant l'assemblage : la rupture aura donc toujours lieu dans la couche dont la force de cohésion est la plus faible
Rhéologique	A.N. Gent, R.P. Petrich, & J. Schultz	1969	Gent et collab. [1969] ; Gent et Schultz [1972]	prise en compte des phénomènes de dissipation d'énergie au cours des tests mécaniques (cas des élastomères)
Dissipation moléculaire	G.J. Lake & A.G. Thomas	1967	Lake et collab. [1967]	prise en compte de la variation d'entropie liée à l'orientation de chaînes au cours de la séparation des substrats

Ces théories sont plus ou moins largement décrites dans les ouvrages de référence de [Cognard \[2005, 2006\]](#); [Comyn \[2006\]](#); [da Silva et collab. \[2011\]](#); [Darque-Ceretti et Felder \[2003\]](#); [Ebnesajjad et Ebnesajjad \[2014\]](#); [Houwink et Salomon \[1965, 1967\]](#); [Lee \[1991\]](#); [Monternot et collab. \[1978\]](#); [Petrie \[2007\]](#); [Skeist \[1990\]](#); [Villenave \[2005\]](#) : elles pourraient passer pour une juxtaposition d'interprétations, inutiles dans les cas des sciences appliquées, alors qu'elles sont directement liées aux différentes stratégies d'amélioration de la tenue des assemblages collés dans le monde industriel (figure 1.6).

Le sablage par exemple, a comme fonction première l'accroissement de la rugosité pour augmenter l'adhérence : ce traitement est donc appliqué lorsque la théorie mécanique semble gouverner l'adhérence, mais également en prenant en compte la théorie des couches de faible cohésion en enlevant les couches superficielles fragiles ou polluées. Enfin, il faut noter que les théories de l'adhésion sont parfois contradictoires, même si elles coïncident souvent. Gutowski [1999] a par exemple présenté les liens possibles entre la théorie chimique, la théorie rhéologique et la théorie de l'interdiffusion.

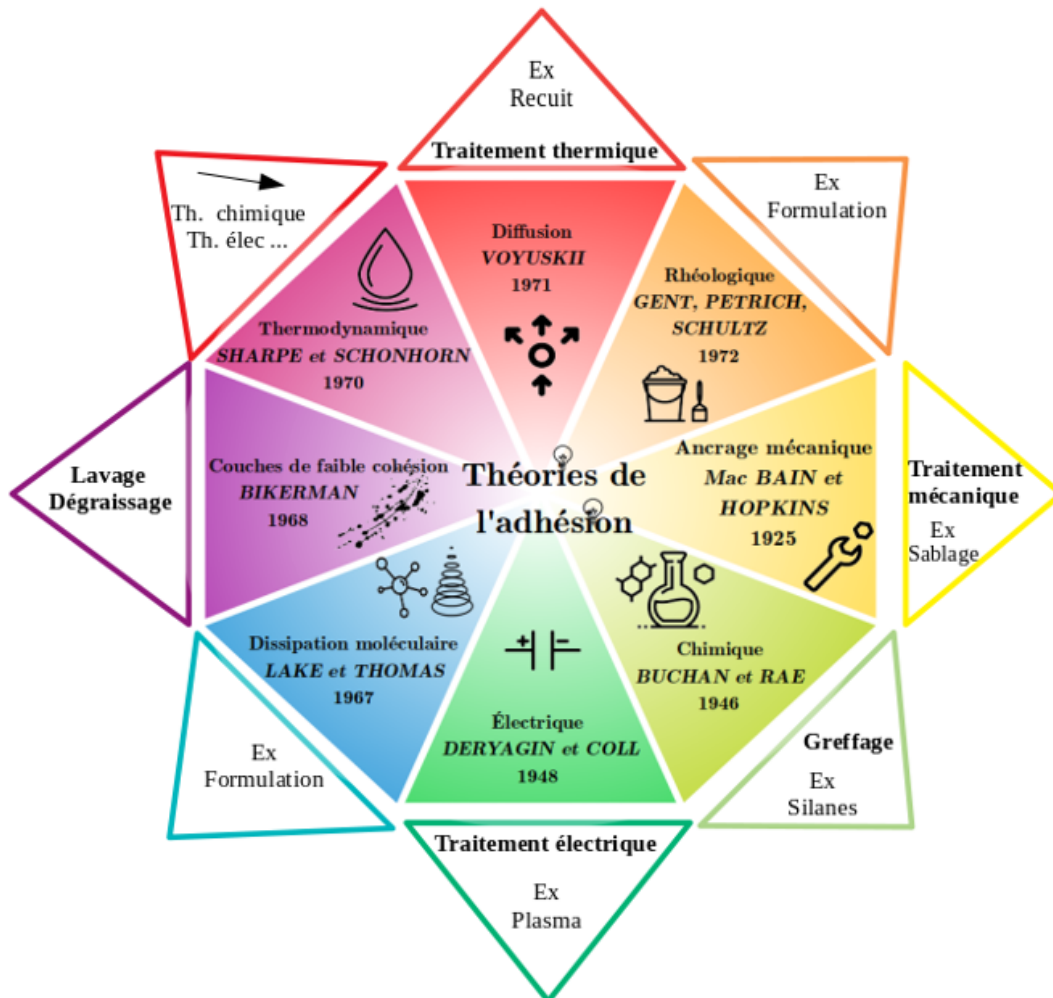


FIGURE 1.6 – Théories de l'adhésion et amélioration de la tenue des assemblages collés en lien avec les théories de l'adhésion.

Ainsi, comme le souligne avec une pointe d'ironie Cognard [2000], "les croyances de l'adhésion sont basées sur 7 commandements (basés sur les théories de l'adhésion)". Chaque théorie possède son domaine de validité et ses limites, mais il est toujours intéressant de les garder toutes à l'esprit pour essayer de comprendre un système dans sa globalité. Par la suite, les théories les plus utilisées dans mes recherches souvent liées à la formation des interphases seront la théorie chimique, celle de la diffusion et celle de l'ancrage mécanique : en effet, les interphases dans les systèmes époxyde-amine/métal se forment par réaction entre les monomères aminés et les surfaces métalliques en formant des chélates (théorie chimique). Ces chélates désorbent ensuite et diffusent au sein du mélange de monomères, et ce jusqu'à la vitrification du mélange, entraînant des ions métalliques à plusieurs dizaines voire centaines de microns de la surface (théorie de la diffusion). L'adhérence mesurée au terme de ces réactions et *via* l'étude du faciès de rupture sera alors directement liée à la rugosité du substrat (théorie de l'ancrage mécanique).

1.6 Conclusion

Si on se limite aux colles, le marché français représentait environ 400 000 tonnes par an dans les années 2000, selon [Cognard \[2002\]](#) et [Carlac'h et Hemery \[2002\]](#). Ceci s'inscrit dans une production mondiale de 8,8 millions de tonnes en 2000 avec une croissance de 3,7 %, dont 2 millions de tonnes sont produites en Europe.

Parmi les colles les plus utilisées, celles à base d'époxydes sont les secondes après les polyuréthanes, selon [Petrie \[2005\]](#). C'est cette famille de colles qui sera spécifiquement étudiée dans le bilan présenté au chapitre suivant.

Chapitre 2

De la fonction adhésive aux réactions élémentaires

« Le diamant n'est rien d'autre qu'un polymère dont toutes les liaisons sont pontées »

Michael F. Ashby

« S'il n'y a pas de solution, il n'y a pas de problème »

Devise Shadok

Sommaire

2.1 Mécanique des assemblages collés	24
2.1.1 Test de flexion trois-points et mesure de l'adhérence	24
2.1.2 Évaluation analytique de l'adhérence	34
2.1.3 Modélisation	35
2.2 Chimie des systèmes époxyde-amine	38
2.2.1 Définitions, historique et applications	38
2.2.2 Réaction de polymérisation	39
2.2.3 Polymérisation à la demande, sous lampe infrarouge	42
2.3 Vers la formation d'interphases	44
2.3.1 Réactions aux interfaces : formation d'interphases	44
2.3.2 Influence des interphases sur les propriétés des joints de colle et revêtements	50
2.4 Conclusion	54

Le cœur de mes recherches se trouve à l'interface substrat/revêtement ou colle, et la fonction première que l'on cherchera à mesurer à cette interface est l'adhérence. Dans ce chapitre, je partirai donc de la propriété recherchée de la colle (c.-à-d. l'adhérence) avec une discussion autour des tests d'adhérence et du test de flexion trois-points en particulier. Les observations présentées seront alors mises en regard des problématiques de modélisation développées en partenariat avec des chercheurs spécialistes du domaine. Dans les assemblages collés étudiés, le matériau servant de lien entre deux substrats sera une colle époxyde-amine : la seconde section de ce chapitre sera donc consacré à la chimie de ces colles, très largement utilisées. Enfin, la dernière partie de ce chapitre sera dédiée à la formation des interphases (interfaces d'épaisseurs non nulles) et à la modification du réseau époxyde-amine précédemment décrit, lorsque celui-ci se forme au contact d'une surface métallique.

2.1 Mécanique des assemblages collés

Les essais mécaniques destinés à caractériser la résistance d'assemblages collés sont nombreux : la plupart sont normés et une recherche sur la base de données des normes ISO fournit plus de 900 résultats en entrant le mot clé "colle". La mécanique de la rupture est le socle de connaissance sur lequel s'appuient la plupart des tests de propriétés mécaniques d'un joint collé qui mènent à la détermination d'une énergie de rupture : c'est, par exemple, le cas des essais de clivage (DCB -*Double Cantilever Beam*- ou TDCB -*Tapered Double Cantilever Beam*-, norme ISO 25217 - et test en coin, norme ISO 15107), mais aussi des essais de pelage dans certaines conditions (normes ISO 8510 et 11339). Comme précisé dans le chapitre 1, je suppose ici que seuls les tests menant à une rupture adhésive sont des tests d'adhérence, ceci ne pouvant être vérifié qu'après étude du faciès de rupture. Par défaut, ces essais sont donc des essais de mécanique de la rupture appliqués aux assemblages collés. Il faut également noter que beaucoup d'essais sont des essais de propagation de fissure (pelage, DCB -*Double Cantilever Beam*- par exemple).

2.1.1 Test de flexion trois-points et mesure de l'adhérence

Les essais destinés à la mesure de l'adhérence sont souvent "technologiques" (proches de l'usage) : c'est le cas du test de cisaillement en simple recouvrement (*Single Lap Shear*, norme ISO 4587, NF EN 2243-1) et du test d'arrachement (*Pull-off*, normes ASTM D 4541, ISO 4624 & ISO 16276-1). Ces essais, plébiscités dans l'industrie, sont des essais d'amorçage de fissure dans le cas de colles rigides (figure 2.1).

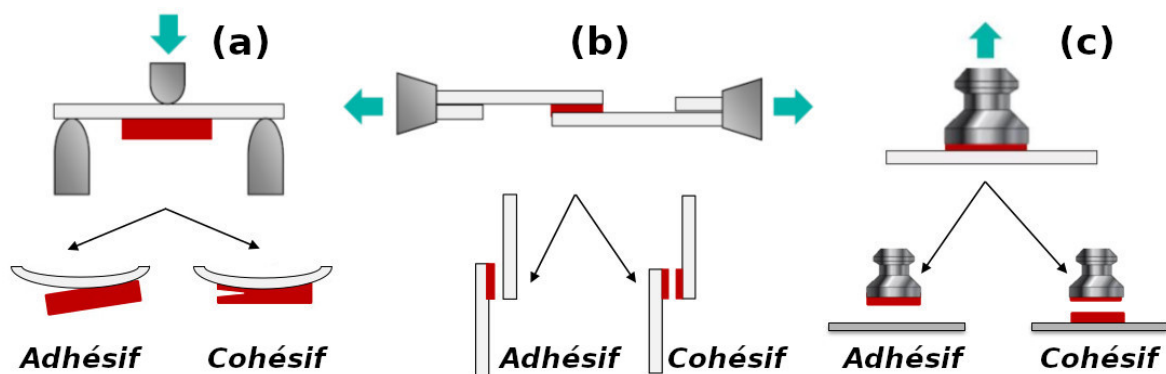


FIGURE 2.1 – Schémas des tests de flexion trois-points (a), cisaillement en simple recouvrement (b) et arrachement (c).

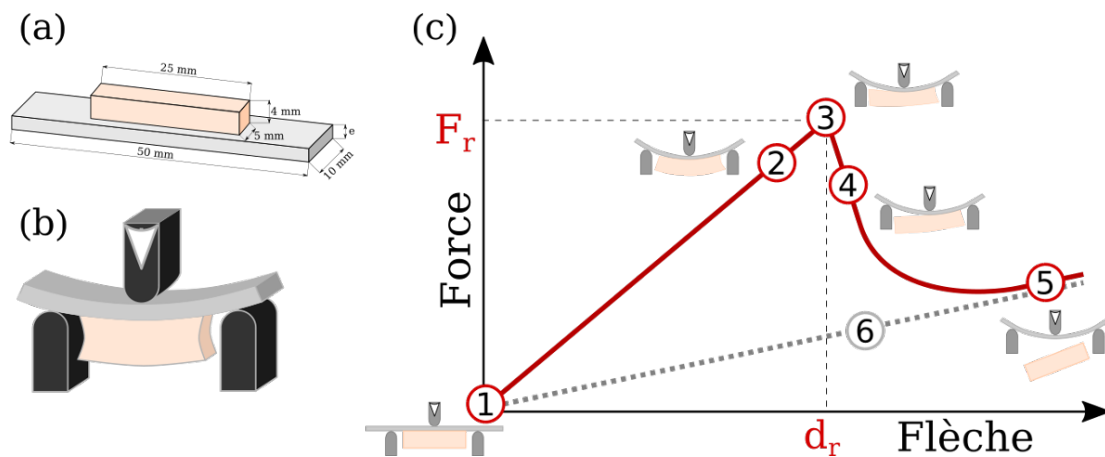


FIGURE 2.2 – Principe du test de flexion trois-points : (a) schéma avec cotes d'un échantillon de flexion trois-points (plot moulé de colle sur substrat), (b) schéma d'un échantillon sollicité en flexion trois-points, avant amorçage de rupture, (c) courbe typique Force-Flèche d'un échantillon sollicité en flexion trois-points.

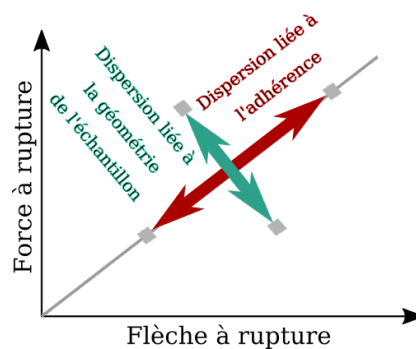


FIGURE 2.3 – Analyse de la dispersion des résultats de flexion trois-points, d'après Sauvage [2016].

Si leur mise en œuvre est relativement aisée, leur interprétation l'est beaucoup moins, mais a été très largement étudiée, notamment dans le cas du joint simple recouvrement (da Silva et collab. [2009a,b]), en particulier pour qualifier les interfaces. C'est dans ce cadre qu'une configuration spécifique de test en flexion trois-points a été proposée par Roche et collab. [1982] : le test sera normé à partir de 1997 (ISO 14679 [1997]; NF-EN 1966 [2009]), et abondamment décrit et discuté dans cette période (de Gouvello [1987]; Roche et collab. [1994, 1987, 1982]). Il est actuellement utilisé de manière relativement confidentielle en dehors des travaux que je mène au CIRIMAT (Belei et collab. [2022]; Cotton et collab. [2001]; Divin-Mariotti [2019]; Jensen et collab. [2000]; Lapena et Lopes [2023]; Tomasetti et collab. [2000]). Le principe est simple : solliciter une seule interface (substrat/colle ou peinture) et provoquer une rupture adhésive en créant une concentration de contrainte par la confection d'un plot raidisseur (figure 2.2 (a et b)). Ainsi, une courbe caractéristique Force-Flèche issue du test de flexion trois-points est présentée sur la figure 2.2 (c). La première partie de la courbe (① à ③) présente une force proportionnelle à la flèche : l'échantillon est sollicité dans son intégralité et caractérisé par sa raideur globale (égale à la pente de cette première partie de courbe). La faible dispersion de cette pente est donc caractéristique de la maîtrise de fabrication des échantillons. Jean-Baptiste Sauvage¹ a d'ailleurs représenté cette dispersion dans un graphique schématique (figure 2.3, Sauvage [2016]). Dans un lot d'échantillon, le report de la force à rupture en fonction de la flèche à rupture permet de distinguer la dispersion liée à l'adhérence de celle liée à la géométrie des échantillons (principalement les variations dimensionnelles des plots).

1. Projet CETIM [2012a], [Doc-3] [ACL-16,17,23] [CI-20] [CA-10].

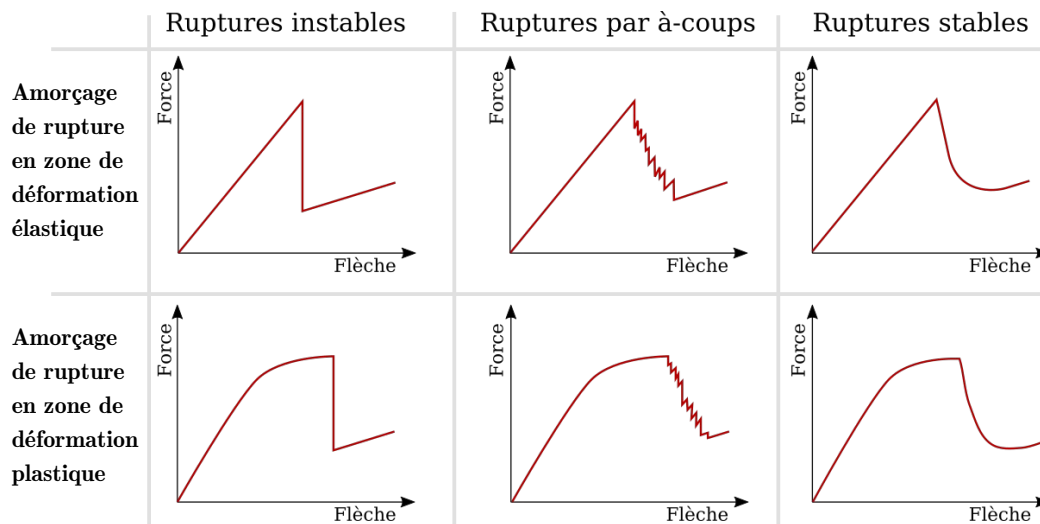


FIGURE 2.4 – Courbes d’amorçages et propagations de rupture possibles d’échantillons sollicités en flexion trois-points.

Le maximum de la courbe (figure 2.2, ③ : F_R , d_R) correspond à l’apparition du premier défaut de taille critique, que l’on peut qualifier d’amorçage apparent de la rupture : des essais d’émission acoustique ont d’ailleurs montré que des défauts “mineurs” apparaissent avant ce point critique (Devos et collab. [2001]; Rives [1999]). Néanmoins, ce sera bien la force à rupture F_R qui sera considérée comme représentative de l’adhérence, pour un substrat (épaisseur, module de Young) donné.

Ce test est ainsi particulièrement sensible aux traitements de surface et aux phénomènes présents aux interfaces, telles que les formations d’interphases que je présenterai par la suite. L’amorçage de la rupture est suivi par la propagation du défaut (ouverture de la fissure) qui peut être stable (figure 2.2, ④), instable, ou peut présenter des à-coups (figure 2.4). La propagation de rupture par à-coups peut aussi être qualifiée de semi-fragile instable. Dans une dernière partie, la courbe Force-Flèche de l’échantillon complet ⑤ rejoint celle du substrat seul sollicité en flexion trois-points ⑥ : à cet instant, le plot est complètement détaché ou ne joue plus le rôle de raidisseur. Ainsi, outre la force à rupture F_R caractéristique de l’amorçage de la rupture, il peut être intéressant de noter le type de propagation, comme présenté dans la figure 2.4 : ces trois types de propagations peuvent être observés lors d’une rupture dans les domaines élastique ou plastique de l’échantillon. L’étude de la propagation de fissure permet de se rapprocher de la mécanique de la rupture et a fait partie du projet de Thèse de Thiago Birro².

L’amorçage de rupture est caractérisé par la force maximale relevée sur la courbe Force-Flèche : il faut alors contrôler si celle-ci peut être reliée à l’adhérence par l’étude du faciès de rupture et la vérification d’un amorçage à l’interface substrat/revêtement. Cette interface peut théoriquement être définie comme une surface de liaisons physiques ou chimiques (fortes ou faibles suivant la théorie de l’adhésion envisagée) métal/revêtement. La figure 2.5 présente les schémas d’échantillons après test et des exemples de faciès de rupture. Cette analyse s’applique aux substrats revêtus (tôles peintes sur lesquelles sont moulés les raidisseurs) aussi bien qu’aux colles directement moulées sur leur substrat : le faciès de rupture différencie clairement les zones d’amorçage et de propagation de rupture (figure 2.5, schémas (b) et (d) → micrographie (f)).

2. Projet PRACCOMET [2017], [Doc-5] [ACL-25,29,32] [CI-28,30] [CA-15], dans le cadre de l’initiative TACCOS présentée en annexe, p. V.

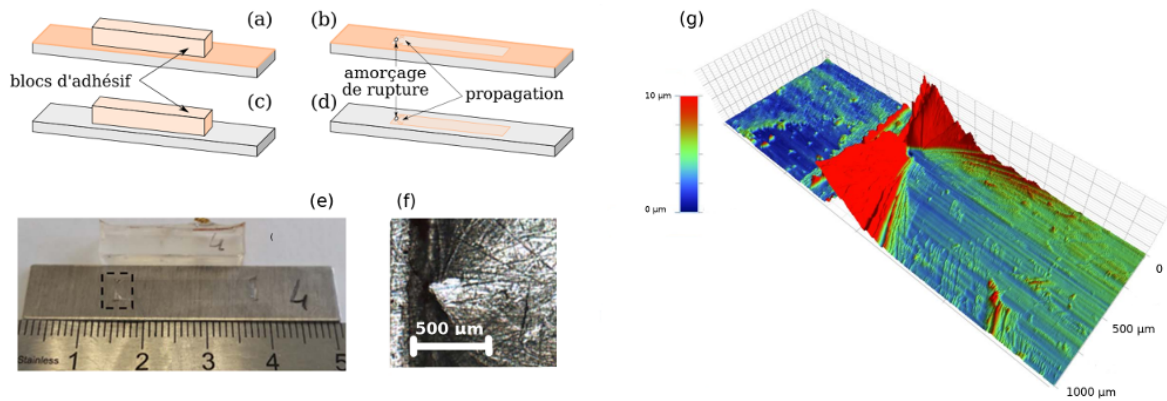


FIGURE 2.5 – Échantillons de flexion trois-points et faciès de rupture après test d'adhérence : substrat revêtu sur lequel est moulé un plot raidisseur (a) → (c) après test, colle directement moulée sur son substrat (b) → (d) après test, et échantillon de colle DGEBA-TETA sur alliage d'aluminium 2024 après test de flexion trois-points par photo macroscopique (e), microscopique (f) et profilomètre mécanique (g), adapté de Genty [2018].

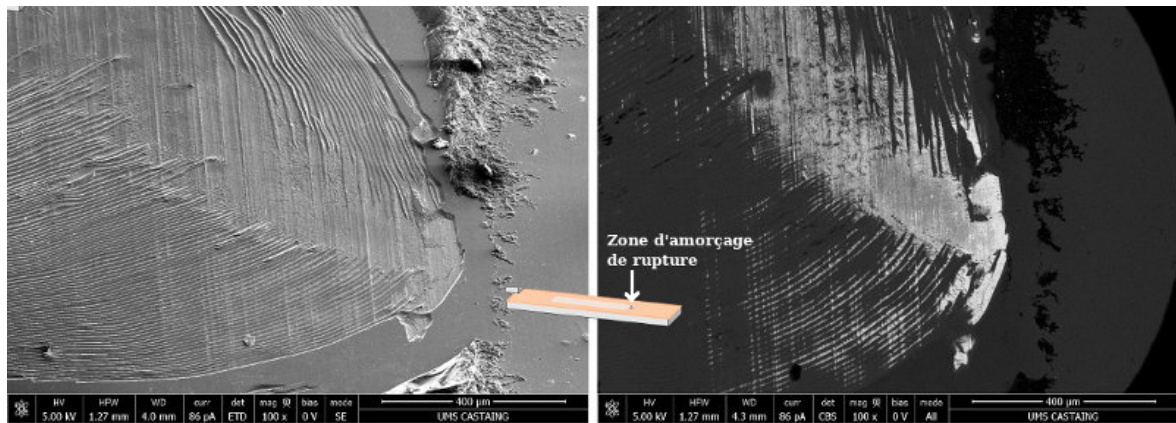


FIGURE 2.6 – Clichés MEB (électrons secondaires à gauche et rétro-diffusés à droite) de substrat de bronze Cu-6Sn (CW452K) revêtu de silane (ou (3-mercaptopropyl)triméthoxysilane), non vieilli, après rupture lors du test de flexion trois-points, adapté de Aufray et collab. [2019].

L'amorçage de rupture est qualifié d'adhésif lorsqu'il a lieu à l'interface substrat/revêtement ou substrat/colle : sur substrat métallique, cette interface est facilement identifiable à l'œil nu par observation de l'éclat métallique. La figure 2.5 (g) montre un amorçage caractéristique brillant et presque circulaire : il convient alors de vérifier que cet éclat métallique correspond vraiment à une rupture adhésive. Les figures 2.6 et 2.7 présentent des clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) d'amorçage et de propagation de fissure d'échantillons de bronze revêtus³, après test de flexion trois-points. Les clichés présentés ont été pris par Claudie Josse au centre de microcaractérisation Raimond Castaing. Les micrographies de la figure 2.6 montrent clairement une zone d'amorçage de rupture oblongue, puis une large zone de propagation de rupture typique d'un régime instable saccadé (stick-slip) : ce faciès de propagation de rupture peut être relié à la propagation observée sur la courbe Force-Flèche lors de la flexion. Il est classiquement observé dans les polymères fragiles en volume (Zhang et Spinks [1997]). On s'attendrait à observer sur la courbe Force-Flèche une rupture par à-coups, mais elle ne l'était pas dans le cas de cet échantillon : la rupture était instable (macroscopiquement, les à-coups étant probablement présents, mais trop rapides pour être détectés).

3. Projet B-IMPACT [2013], [ACL-22].

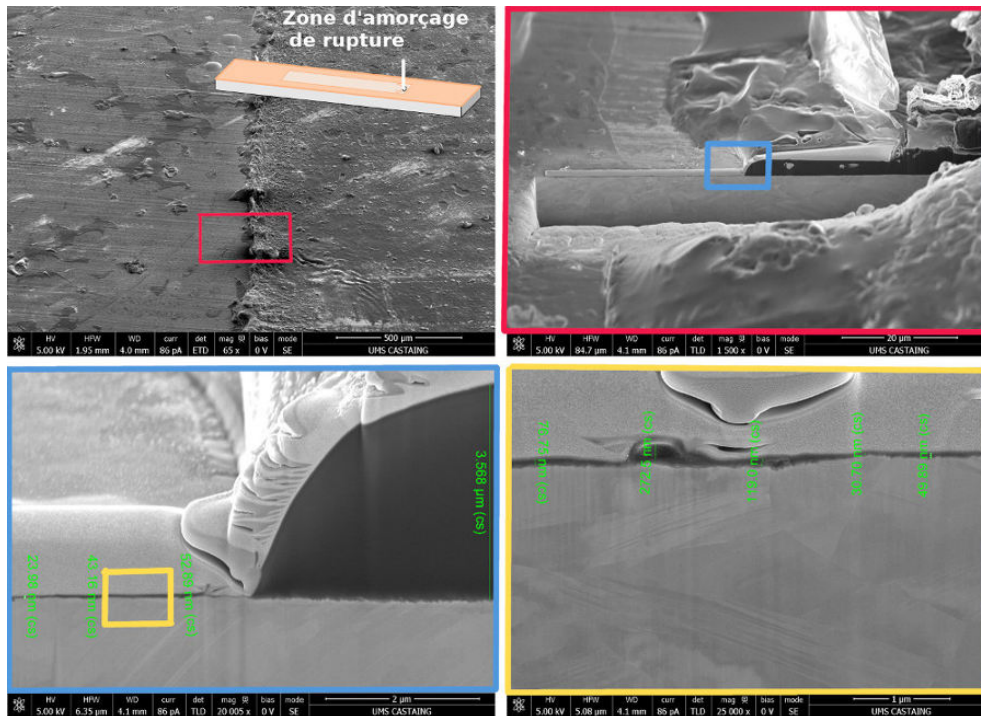


FIGURE 2.7 – Clichés MEB et section transverse localisée par FIB d'un substrat de bronze Cu-6Sn (CW452K) revêtu d'Incolac® après 28 jours de vieillissement en immersion dans une solution de pluie acide synthétique, et après rupture lors du test de flexion trois-points, adapté de [Aufroy et collab. \[2019\]](#).

Il est intéressant de voir sur cette même figure, l'image en mode électrons rétro-diffusés (contraste chimique) présentant clairement une variation de contraste au niveau de l'amorçage de rupture, laissant penser que cet amorçage a lieu au plus près de l'interface métal/revêtement. La figure 2.7 permet de vérifier cette hypothèse : une analyse menée par MEB associé à une sonde ionique focalisée (FIB) a été utilisé dans la zone d'amorçage de rupture pour observer une coupe de l'échantillon de flexion trois-points après le test et dans la zone d'amorçage de rupture. La section transverse localisée par FIB permet de visualiser clairement les grains de l'alliage de bronze, le revêtement Incolac® de 3,6 μm d'épaisseur (couche sombre à droite de la zone d'amorçage de rupture), de même que les restes du plot raidisseur dans cette même zone. Dans la zone d'amorçage de rupture à proprement parler, une faible couche résiduelle de revêtement incolac est visible : elle a été mesurée en plusieurs points et son épaisseur est de l'ordre de 50 nm. L'amorçage de la rupture n'a donc pas toujours lieu au niveau de la liaison métal (ou oxyde métallique)/revêtement comme discuté dans le chapitre précédent, mais l'épaisseur de cette couche résiduelle de revêtement est du même ordre de grandeur que la rugosité du substrat : la rupture est donc bien considérée comme adhésive, avec un résidu de colle < 100 nm, conformément à la définition précédemment donnée. Elle permet en outre de prendre en compte non seulement la théorie chimique de l'adhésion, mais aussi la théorie mécanique. L'examen de macrographies d'un grand nombre d'échantillons montre que la zone (ronde ou oblongue) d'amorçage de rupture est d'autant plus étendue que la force à rupture est faible ([Birro et collab. \[2021\]](#); [Sauvage \[2016\]](#)). Les deux cas limites paraissent d'ailleurs logiques : lorsque l'adhérence est très faible, la force à rupture mesurée en flexion trois-points sera faible et l'amorçage et propagation de rupture sous le plot ne seront pas discernables. À l'inverse, si l'adhérence est supérieure à la cohésion de revêtement ou de la colle, l'amorçage de la rupture lors du test de flexion trois-points n'aura pas lieu à l'interface substrat/revêtement, mais au sein du revêtement ou de la colle. Il est alors possible d'étudier les cas intermédiaires en reportant les forces à rupture d'un grand nombre d'échantillons en fonction de la surface d'amorçage de rupture (figure 2.8 et 2.9⁴).

4. Projet PRACCOMET [2017], Thiago Birro [doc-5], [ACL-25,29,32] [CI-28,30] [CA-15]

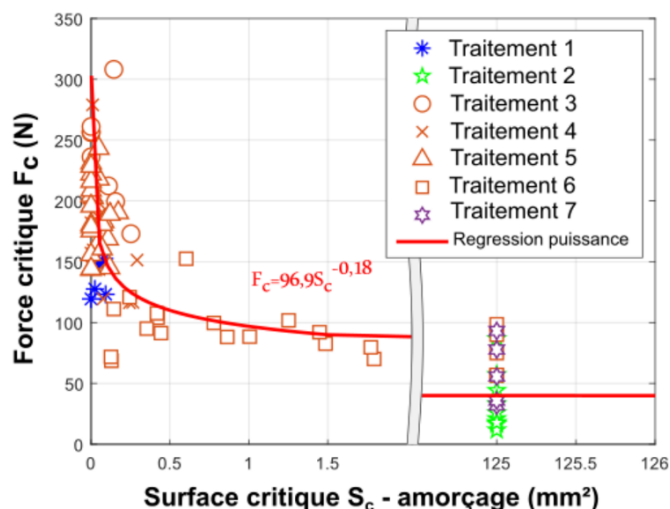


FIGURE 2.8 – Force à rupture d’une colle DGEBA-DETA déposée sur alliage d’aluminium 2024 (épaisseur 1,08 mm) après divers traitements de surface, en fonction de la surface d’amorçage de rupture, d’après Birro [2021]; Birro et collab. [2021].

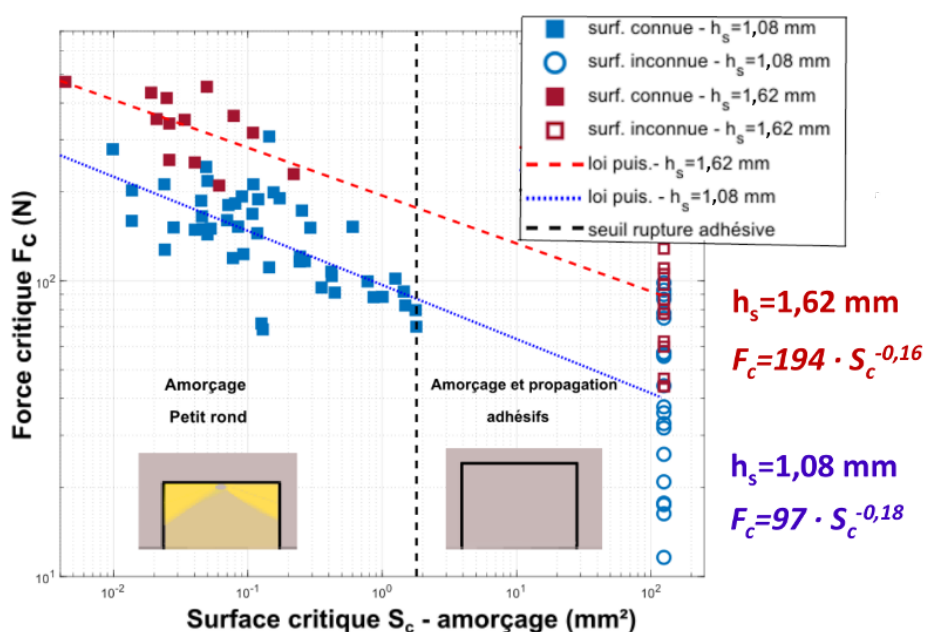


FIGURE 2.9 – Force à rupture d’une colle DGEBA-DETA déposée sur alliage d’aluminium 2024 après divers traitements de surface, en fonction de la surface d’amorçage de rupture, en échelle logarithmique, d’après Birro [2021]; Birro et collab. [2021].

La simple observation de l’amorçage de rupture pourrait alors permettre d’évaluer l’adhérence sans l’aide d’autres appareillages. L’expérience montre donc que lors de l’utilisation de substrats métalliques, l’étude du faciès de rupture à l’œil (ou sous loupe binoculaire), en observant l’éclat métallique du substrat, permet de manière très fiable de distinguer un amorçage de rupture adhésive. La cartographie EDX, l’XPS, le profilomètre mécanique ou le microscope infrarouge ne donnent pas d’information plus sûre : ces techniques sont soit trop sensibles et “voient” les quelques dizaines de nanomètres de revêtement présents dans les rugosités du substrat, soient pas assez sensibles et ne permettent pas de différencier l’amorçage de rupture (et les ronds ou ovales associés à cet amorçage) de la propagation. Pour aller plus, loin, seuls le MEB-FIB et certains microscopes interférométriques permettent de caractériser les couches résiduelles de revêtement après test de flexion trois-points.

Le test de flexion trois-points est un test d'amorçage et propagation de rupture, mais seul l'amorçage est pour l'instant vraiment étudié et exploité. Cet amorçage est localisable sur l'éprouvette et presque toujours adhésif : il convient maintenant d'évaluer la fiabilité du test et son efficacité⁵ (Genty [2018]; Genty et collab. [2017]). Le test de flexion trois-points a donc été comparé à deux autres tests d'adhérence normés : l'essai de cisaillement dans un joint à simple recouvrement (Norme NF-EN 2243-1 [2006]), et l'essai d'arrachement ou plot collé (Norme ASTM D 4541-17 [2017]). Ces trois tests sont représentés dans la figure 2.1. Ces essais permettent tous les trois de relever des forces ou résistances propres à l'amorçage de la rupture. Dans un premier temps, un système modèle DGEBA-TETA sur alliage d'aluminium 2024-T3 a été choisi : le modèle est représentatif des colles industrielles (la DGEBA et la TETA sont les composants principaux de nombreuses colles époxy) et il permet une parfaite maîtrise de la chimie mise en jeu. Une étude statistique a alors été menée sur 108 échantillons par test d'adhérence, répartis en 9 combinaisons de traitement de surface et application de primaire d'adhérence (Figures 2.10, 2.11 et 2.12). Les trois tests d'adhérence présentent les mêmes tendances et classent les combinaisons de traitement de surface et primaire de la même manière. Néanmoins, le rapport de force à rupture du meilleur système sur celle du moins bon varie significativement d'un essai à l'autre : en particulier, l'essai d'arrachement est peu discriminant, car ce rapport est de l'ordre de 2 contre 5 pour les tests de flexion trois-points et cisaillement. Les courbes expérimentales et les faciès de rupture montrent des ruptures fragiles. Une analyse de Weibull a permis d'étudier la fiabilité des tests d'adhérence par comparaison des modules de Weibull (Tableau 2.1), en considérant que l'amorçage de ces ruptures est gouverné par la présence d'un défaut critique à l'interface (Bergman [1984]). Il est alors possible de constater que la flexion trois-points présente la plupart du temps le module de Weibull le plus élevé. De plus, l'analyse des valeurs de ce tableau montre qu'un traitement de surface efficace (par exemple $\text{HNO}_3 + \text{Sol} - \text{gel}$) augmente non seulement la force à la rupture (c.-à-d. l'adhérence), mais augmente dans le même temps le module de Weibull (c.-à-d. diminue la dispersion des résultats, et donc augmente la fiabilité du traitement). Ce résultat a été confirmé lors de la campagne d'essais présentée dans le tableau 2.2. Dans cette étude, le traitement de surface (confidentiel) permet d'augmenter l'adhérence de plus de 25% (93 à 119 N), mais également de diminuer l'écart type de la série de mesures de 15 à 5%.

Pour expliquer la fiabilité du test de flexion trois-points vis-à-vis des autres tests d'adhérence, une analyse en composantes principales (ACP) a été menée sur les 9 systèmes présentés précédemment (Genty et collab. [2017]). Les composantes principales calculées pour chaque test d'adhérence montrent pour ce système DGEBA-TETA sur alliage d'aluminium 2024 une forte corrélation des tests de cisaillement en simple recouvrement et de flexion trois-points, les deux fortement décorrélés du test d'arrachement (plot collé) : une composante principale serait alors l'adhérence (liée aux deux premiers tests) alors que le test d'arrachement mesurerait principalement la cohésion de la colle. Ces résultats statistiques et la conclusion associée sont confortés par l'étude des faciès de rupture : adhésifs pour les tests de flexion trois-points et joint simple recouvrement, et mixte (c.-à-d. adhésif ou cohésif de manière indéterminée) pour le test d'arrachement.

5. Projet Socomore [2015b], Sébastien Genty [Doc-4], [ACL-17,18,31] [CI-22,26,29] [CN-9] [CA-13,16].

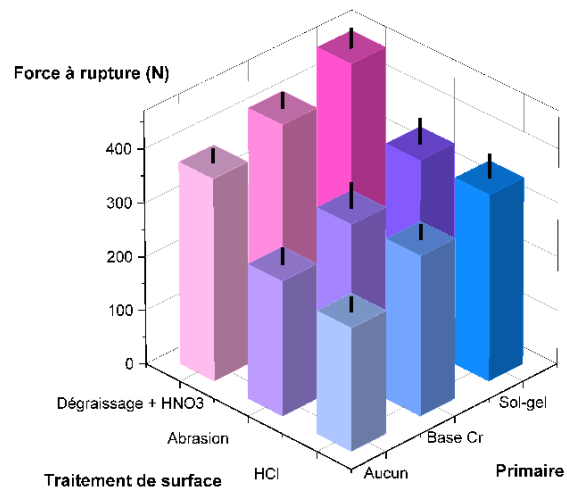


FIGURE 2.10 – Adhérence mesurée lors de l’essai du plot collé : substrat Al 2024, colle DGEBA-TETA, et combinaison de 3 primaires et 3 traitements de surface. La plupart des ruptures sont mixtes, adhésives ou cohésives suivant les zones, d’après Genty et collab. [2017].

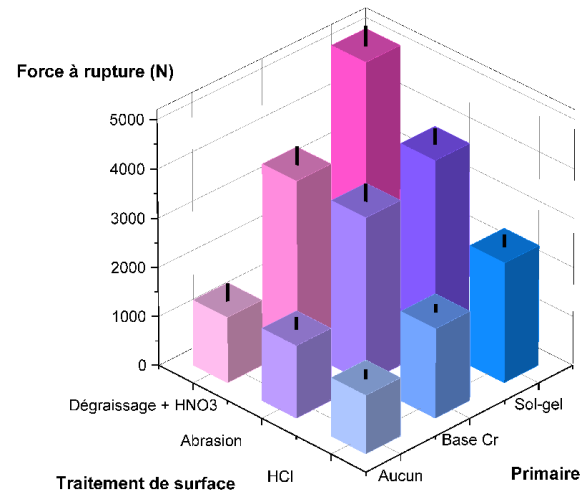


FIGURE 2.11 – Adhérence mesurée lors de l’essai du joint simple recouvrement : substrat Al 2024, colle DGEBA-TETA, et combinaison de 3 primaires et 3 traitements de surface. Toutes les ruptures sont interfaciales (adhésives), d’après Genty et collab. [2017].

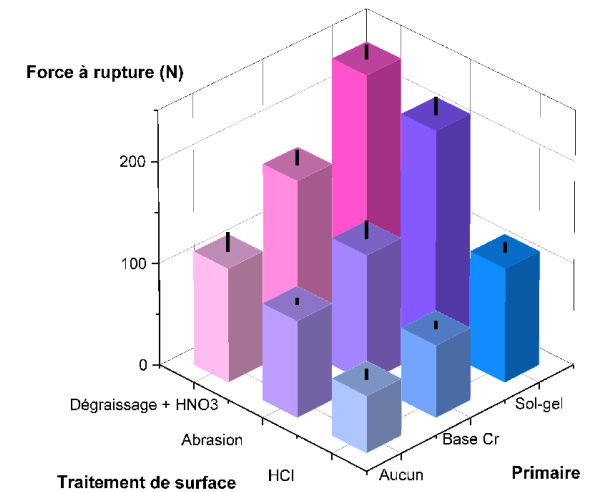


FIGURE 2.12 – Adhérence mesurée lors de l’essai de flexion trois-points : substrat Al 2024, colle DGEBA-TETA, et combinaison de 3 primaires et 3 traitements de surface. Toutes les ruptures sont interfaciales (adhésives), d’après Genty et collab. [2017].

TABLEAU 2.1 – Modules de weibull des 9 conditions de traitement de surface et primaire, pour les 3 tests d’adhérence étudiés (substrat Al 2024, colle DGEBA-TETA), d’après Genty et collab. [2017].

Traitement de surface	HCl			Abrasion			HNO ₃		
	∅	chromé	sol-gel	∅	chromé	sol-gel	∅	chromé	sol-gel
Plot collé	4,0	6,5	8,6	5,9	5,8	5,6	7,4	8,4	8,2
Cisaillement	4,4	5,5	8,8	6,0	5,9	6,9	2,3	4,9	8,0
Flexion trois-points	4,4	5,8	11,4	8,4	9,4	9,5	4,1	6,7	9,9

TABLEAU 2.2 – Influence du traitement de surface sur l’adhérence mesurée à l’aide du test de flexion trois-points (moyennes sur 8 échantillons, norme ISO 14679), substrat/traitement de surface confidentiels, colle araldite.

	sans traitement de surface	traitement de surface optimisé
Force à rupture [N]	93	119
Écart type [N]	14	6

Une dernière étude de fiabilité des tests d’adhérence a été menée⁶ en utilisant le même protocole et les mêmes couples primaire/traitement de surface, mais en remplaçant la colle DGEBA-TETA modèle par une colle époxy commerciale (Hysol EA 9334), dite “structurale” (c.-à-d. une colle qui participe aux transferts des efforts et à la tenue de l’assemblage, en présentant une importante cohésion et forte adhérence, et donc une résistance de l’assemblage en général supérieure à 20 MPa, bien que cette valeur n’ait pas vraiment de sens sans une norme associée). Les figures 2.13, 2.14 et 2.15 présentent les résultats obtenus lors des trois tests d’adhérence pour un système colle Hysol EA 9334 / substrat en alliage Al 2024. Si l’on compare ces résultats aux précédentes forces à rupture relevées avec un système modèle (Figures 2.10, 2.11 et 2.12), ceux-ci sont beaucoup plus élevés, conformément au caractère “structural” de la colle commerciale, mentionné par le fabricant. Si l’on compare les trois tests d’adhérence, seul le test de flexion trois-points présente des amorçages de rupture adhésive. Le test d’arrachement ne permet pas de distinguer l’efficacité des traitements de surface et évalue la cohésion de la colle, avec des forces à rupture identiques quel que soit le couple primaire/traitement de surface. Enfin le test de cisaillement reste un peu discriminant malgré des faciès de rupture tous cohésifs. En conclusion, le test d’arrachement, par sa simplicité de mise en œuvre, demeure une méthode de choix pour examiner un grand nombre de systèmes substrat/traitement de surface/colle, mais il est peu discriminant. Le test de cisaillement est un bon compromis et permet un classement relativement discriminant de l’adhérence pour des systèmes non critiques. Il a surtout l’avantage d’être très utilisé et donc de comporter des bases de données de résultats importantes. Enfin, le test de flexion trois-points est le plus discriminant et fiable dans la mesure de l’adhérence, mais cette mesure est relative, car elle dépend notamment de l’épaisseur et de la raideur du substrat utilisé.

6. Projet Socomore [2015b], Sébastien Genty [Doc-4], [ACL-17,18,31] [CI-22,26,29] [CN-9] [CA-13,16], résultats originaux, non publiés.

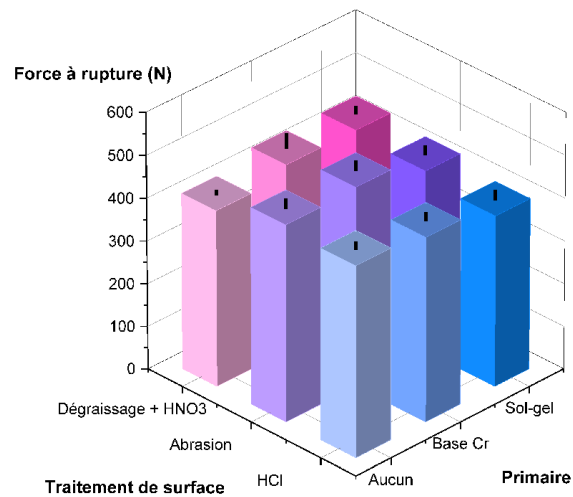


FIGURE 2.13 – Adhérence mesurée lors de l’essai du plot collé : substrat Al 2024, colle Hysol EA 9334, et combinaison de 3 primaires et 3 traitements de surface. Toutes les ruptures sont cohésives (dans la colle).

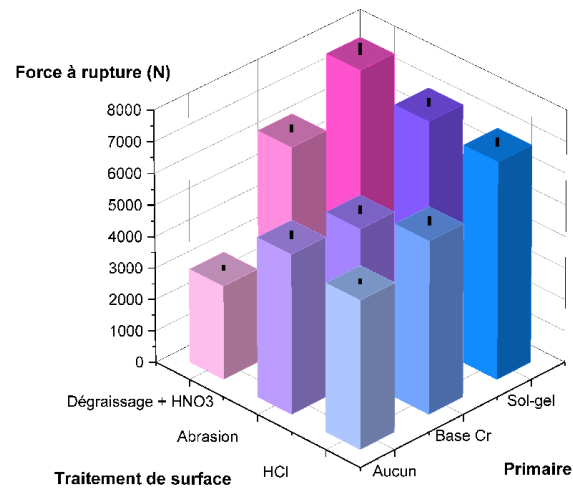


FIGURE 2.14 – Adhérence mesurée lors de l’essai du joint simple recouvrement : substrat Al 2024, colle Hysol EA 9334, et combinaison de 3 primaires et 3 traitements de surface. Toutes les ruptures sont cohésives (dans la colle).

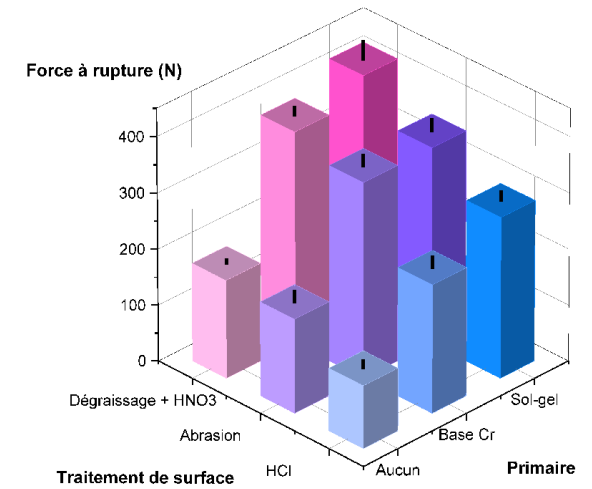


FIGURE 2.15 – Adhérence mesurée lors de l’essai de flexion trois-points : substrat Al 2024, colle Hysol EA 9334, et combinaison de 3 primaires et 3 traitements de surface. Toutes les ruptures sont interfaciales (adhésives).

2.1.2 Évaluation analytique de l'adhérence

L'évaluation de l'adhérence "intrinsèque", c'est-à-dire indépendamment de l'épaisseur ou du module du substrat, devient un enjeu crucial. Dans cette partie seront présentés les résultats de plusieurs critères macroscopiques de rupture adhésive utilisant des méthodes de résolution analytiques. En 1994, [Roche et collab. \[1994\]](#) proposaient de calculer l'aire W sous la courbe force-flèche de l'échantillon de flexion trois points selon la norme ISO 14679 (Figure 2.16) et d'identifier ce paramètre W comme énergie d'amorçage de rupture. Notons dès à présent que les échantillons de flexion trois points selon la norme ISO 14679 sont des multimatériaux composés de deux objets en flexion. Dans ces travaux, [Roche et collab. \[1994\]](#) présentent les forces et déplacements à rupture (F_r et d_r , figure 2.16), la pente de la courbe ($F/d \approx F_r/d_r$ dans ce cas, car la rupture a lieu dans la zone de déformation élastique du substrat), ainsi que la différence à la rupture entre l'aire de la courbe de l'échantillon et celle du substrat seul (droite en pointillés ⑥), selon l'équation suivante :

$$W = \frac{(F_r - F_s) \cdot d_r}{2} \quad (2.1)$$

L'épaisseur du substrat varie de 0,8 à 3,2 mm la force et le déplacement à rupture varient de 125 N \pm 6% à 1378 N \pm 6% et de 0,52 mm \pm 10% à 0,56 mm \pm 12% respectivement. Enfin, le paramètre W varie de 26 mJ \pm 15% à 47 mJ \pm 8%. Il était attendu que la force à rupture dépende fortement de l'épaisseur du substrat (tout comme la raideur globale de l'échantillon F/d). L'article de [Roche et collab. \[1994\]](#) indique alors que le déplacement à rupture d_r et le paramètre W sont presque indépendants de l'épaisseur du substrat. Cette conclusion semble devoir être modérée, en particulier pour le paramètre W qui passe quasiment du simple au double. Par ailleurs, l'épaisseur du plot (telle que présentée dans la figure 2.2 (a)) a été modulée de 2,4 mm à 5,6 mm menant à des forces à rupture non monotones de 163 N \pm 15% à 140 N \pm 15% (en passant par un maximum de 176 N \pm 7% et un minimum de 130 N \pm 16%), des déplacements à rupture de 1,87 mm \pm 36% à 0,43 mm \pm 17%, et des paramètres W de 156 mJ \pm 53% à 29 mJ \pm 29%. Cette seconde série d'essais montre bien qu'aucun paramètre de rupture n'est vraiment indépendant de l'épaisseur du plot, même si effectivement la force à rupture est le paramètre le moins affecté.

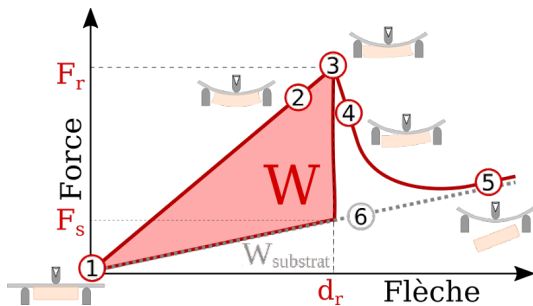


FIGURE 2.16 – Évaluation de l'énergie de rupture adhésive d'après la définition de [Roche et collab. \[1994\]](#).

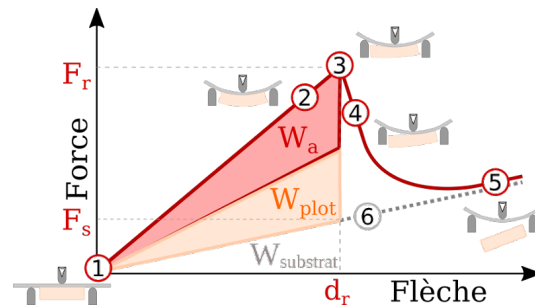


FIGURE 2.17 – Évaluation de l'énergie de rupture adhésive d'après la définition de [Sauvage et collab. \[2017\]](#).

Pour prendre en compte la flexion des deux objets composant l'échantillon de flexion trois points (c.-à-d. le substrat et le plot adhésif), [Sauvage et collab. \[2017\]](#)⁷ ont alors proposé de dissocier les objets et d'ajouter une composante à l'énergie W présentée dans la figure 2.16 : l'énergie de déformation élastique du plot lors de l'essai W_{plot} , représentée sur la figure 2.17.

7. Projet CETIM [2013], Jean-Baptiste Sauvage [Doc-3], [ACL-16,17,23] [CI-20] [CA-10].

Il serait ainsi possible d'écrire :

$$W = W_{adh} + W_{plot} \quad (2.2)$$

$$W_{plot} = \frac{1}{2} \cdot \frac{48 \cdot d^2 \cdot E_{plot} \cdot l_{plot} \cdot e_{plot}^3}{12 \cdot L^3} = \frac{1}{2} \cdot \frac{48 \cdot d^2 \cdot E_{plot} \cdot I_{plot}}{L^3} \quad (2.3)$$

avec d = déplacement à rupture, E_{plot} = module du plot, l_{plot} = largeur du plot, e_{plot} = épaisseur du plot, L = longueur entre appuis, et I_{plot} = moment quadratique du plot.

Dans cette étude, la force à rupture était significativement dépendante de l'épaisseur de substrats alors que l'énergie W_{adh} semblait indépendante de ce paramètre, aux erreurs de mesure près. Après réflexion sur ces deux approches, aucune ne semble correspondre au critère recherché : la détermination d'une énergie d'amorçage de la rupture indépendante de l'épaisseur et du module du substrat. En effet, l'approche de [Roche et collab. \[1994\]](#) paraissait mécaniquement acceptable mais les résultats expérimentaux montrent que les hypothèses ne sont probablement pas correctes : l'aire sous la courbe force-flèche (W) n'est pas indépendante de l'épaisseur du substrat utilisé. D'un autre côté, l'approche de [Sauvage et collab. \[2017\]](#) menait à des réponses expérimentales acceptables, mais l'énergie W_{plot} est en fait une énergie nécessaire pour rompre l'interface. Même si l'approche énergétique développée dans ces travaux ne semble pas satisfaisante, le bilan privilégiant certains types d'échantillons reste vrai. Il avait en effet été remarqué que les séries d'échantillons dont l'épaisseur de substrat était importante (3 mm pour l'alliage d'aluminium 2024 par exemple) présentaient une forte dispersion de force à rupture. Ceci s'explique aisément en observant la part relative d'énergie de déformation du substrat $W_{substrat}$ augmenter drastiquement avec son épaisseur (la raideur du substrat seul F_s/d_r se rapprochant de la raideur globale de l'échantillon F_r/d_r). Ainsi, l'utilisation de substrats les plus fins possible, tout en restant dans leur domaine de déformation élastique lors de l'essai de flexion trois-points, est préconisée. Il est à noter qu'il n'existe actuellement pas d'approche analytique satisfaisante, probablement parce que celles évoquées correspondent à des critères globaux (en force, contrainte et énergie) alors que l'amorçage de la rupture étudié en flexion trois points est localisé (zone de 10^{-2} à 2 mm^2).

Une approche locale telle que le calcul du taux de restitution de l'énergie élastique pourrait lever ce verrou : c'est d'ailleurs la stratégie adoptée par [Balladon \[1993\]](#) dans un rapport interne de l'IRSID (ex ArcelorMittal) semblant montrer la capacité à s'affranchir des paramètres des échantillons via le calcul de G_c pour une mesure intrinsèque de l'adhérence. D'autres auteurs ont abordé le problème par une évaluation de G_c ([Bosma et Oosterbroek \[1994\]](#); [Bouchet \[2000\]](#); [Bouchet et collab. \[2001b, 2002\]](#)). Ce calcul nécessite néanmoins deux prérequis : des éprouvettes de plus grande taille permettant d'appliquer la théorie des poutres (entre autres, le rayon de courbure de l'échantillon au point d'amorçage doit être grand par rapport à ses dimensions) et l'utilisation d'outils de résolution numérique. Une approche équivalente a enfin été menée par [Bosma et Oosterbroek \[1994\]](#), le test s'appelant dans ce cas DCAT pour "double cantilever adhesion test" : la théorie des poutres a ici été respectée en utilisant des substrats polymères moins rigides pour des éprouvettes de dimensions relativement proches de celles de la norme ISO 14679.

2.1.3 Modélisation

Ainsi, l'exploitation du test de flexion trois points pour la prédiction de rupture d'un assemblage collé passerait nécessairement par une analyse à plus petite échelle que celle couramment utilisée (relevé de F_{max}). La figure 2.18 présente une vue d'ensemble de la mécanique appliquée aux problématiques d'adhérence : en particulier, les grandeurs mesurées aux différentes échelles sont relevées. Le travail numérique se trouvant à la limite de mes compétences, un partenariat fort avec l'axe assemblage de l'ICA a été initié en 2017 : il s'agit de l'initiative TACCOS présentée en annexe, dans mon CV étendu.

Cette collaboration permet d'étudier les problématiques d'adhérence de manière globale : de la chimie des colles à la modélisation des assemblages collés en passant par la physico-chimie des polymères et la mécanique. La complémentarité des compétences dans ces domaines transverses nous ont permis de co-encadrer deux thèses^{8,9} et proposer une formation pérenne sur les assemblages structuraux¹⁰ (formation niveau technicien supérieur - ingénieur).

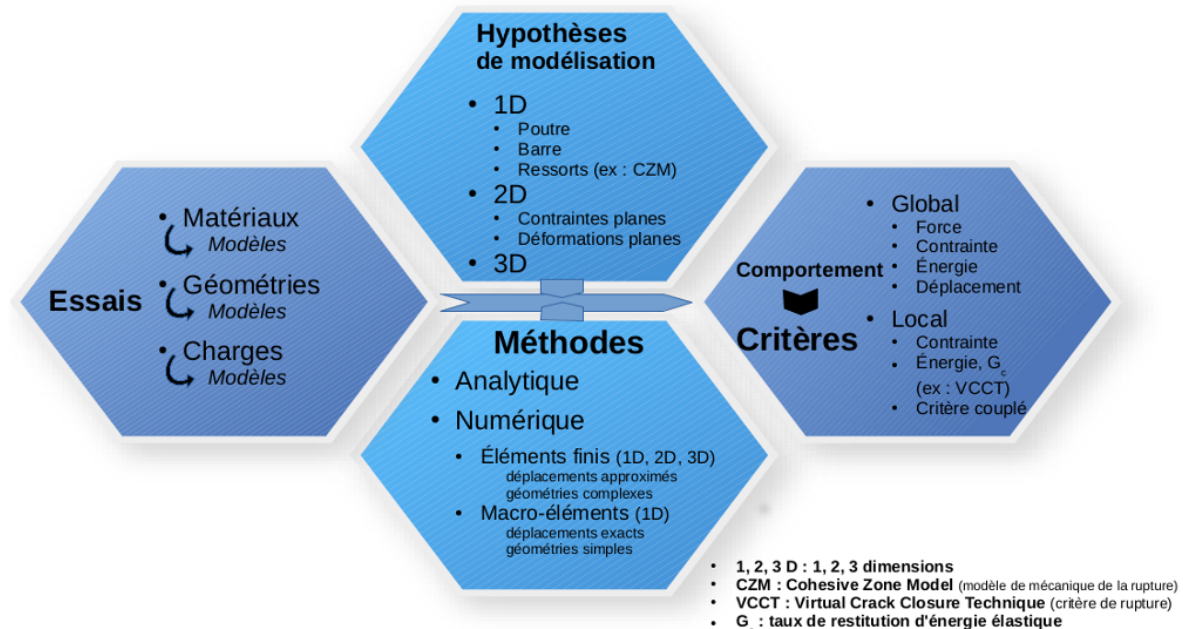


FIGURE 2.18 – Vue d'ensemble de la mécanique appliquée aux problématiques d'adhérence.

Si la transition de la résolution analytique à celle numérique en passant par les méthodes semi-analytiques n'est pas fondamentalement liée au changement d'échelle, elle l'est indirectement. En effet, la résolution d'équations analytiques ne peut être réalisée que dans des cas simples, correspondant à des critères globaux.

Plus intéressant encore, il est possible de coupler les critères : cette démarche était le cœur de la thèse de Thiago Birro (Birro et collab. [2020] et Birro [2021]). Durant ce projet, la force à rupture relevée durant l'essai de flexion trois points a permis de remonter à un critère de contrainte, alors que la surface d'amorçage a permis de remonter à un critère énergétique : cette approche couple les critères en énergie et en contrainte pour déterminer un critère de rupture plus fiable. La méthode utilisée a été développée sur la base des macro-éléments : elle a permis de retrouver des contraintes et énergies de rupture indépendantes des épaisseurs de substrat (figure 2.19). Il est ainsi possible de transférer une réponse expérimentale d'un système à un autre, premier pas vers la prédiction de l'amorçage de la rupture. Ces outils numériques sont néanmoins encore en développement, notamment à cause de la nécessité de la mesure du "petit rond" et donc de son apparition. Les calculs permettant de tracer la ténacité à l'interface et la contrainte critique en indiquant la zone sans distinction de l'amorçage et de la propagation de rupture (et menant à une propagation stable) ne sont alors qu'une extrapolation du calcul du critère couplé (figure 2.19). Ces outils numériques, qui permettront à terme de dimensionner un joint collé, ont plus largement été décrits dans l'Habilitation à Diriger des Recherches d'Éric Paroissien [2020].

8. Projet PRACCOMET [2017], Thiago Birro [doc-5], [ACL-25,29,32] [CI-28,30] [CA-15].

9. Projet MIAM [2020c], Minh Nhat To, [CI-37].

10. Formation EUROSAGE GME-023 : Technologie d'assemblage par collage structural.

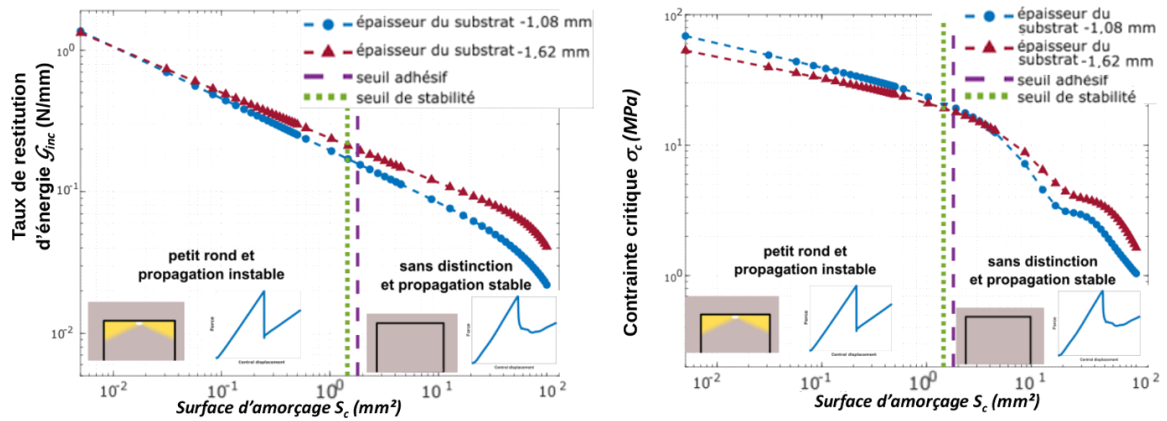


FIGURE 2.19 – Variations de la ténacité de l'interface (à gauche) et de la contrainte critique (à droite) en fonction de la zone critique à l'amorçage de la rupture - calculées en utilisant un critère couplé, d'après Birro [2021].

En plus de répondre à une problématique de prédiction de rupture des assemblages collés, ces outils numériques ont également mené à une meilleure connaissance expérimentale du test de flexion trois points et au développement de tests d'adhérence de plus en plus fiables. En effet, Sauvage [2016]; Sauvage et collab. [2019]¹¹ ont étudié les différentes composantes du tenseur des contraintes au droit du plot raidisseur. La contrainte normale à l'interface était similaire, quelle que soit l'épaisseur du substrat. Les autres contraintes ou compositions de contraintes (comme celle de Von Mises) n'étaient pas concentrées dans la zone d'amorçage ou avaient des profils qui dépendaient de l'épaisseur du substrat. Ainsi, même si le mode de sollicitation est mixte, le mode I est prépondérant. Ceci confirme les conclusions de Bouchet [2000]; Bouchet et collab. [2001b] sur le test normé ISO 14679 [1997], ainsi que celles de Benson [1967] qui reprend différents exemples de tests d'adhérence dans la figure 23.23 sous le titre de "bending peel tests" ou tests de pelage (mode 1) lors de sollicitations en flexion. Le test de flexion trois points est présenté sous le titre "EMPA Versuch für Biegeschälfestigkeit", soit littéralement : "essai de pelage en flexion" par le laboratoire suisse EMPA. Dans cette figure, les dimensions de l'éprouvette sont très proches de celles utilisées dans la norme ISO 14679 [1997].

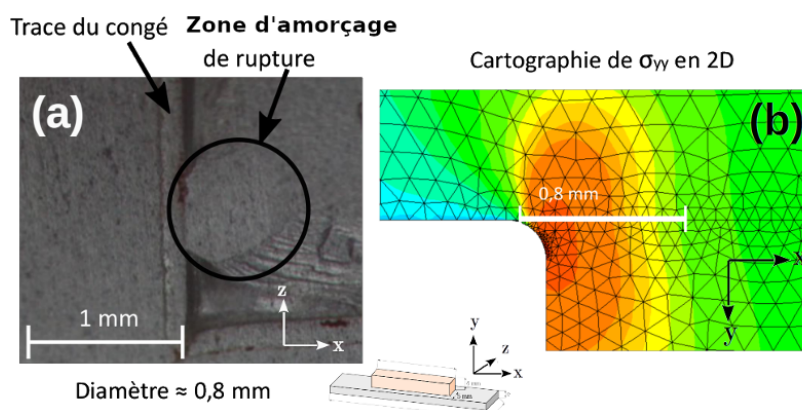


FIGURE 2.20 – Cliché de microscopie optique (a) et cartographie de la contrainte normale σ_{yy} à l'interface modélisée par éléments finis, 2D-contraintes planes (b), d'après Sauvage [2016] et Sauvage et collab. [2019].

De plus, il a été montré que la taille du disque d'amorçage de fissure mesurée expérimentalement était du même ordre de grandeur que la taille de la zone de concentration de contraintes normales relevée au droit du plot raidisseur après une analyse par éléments finis du test pour des sollicitations équivalentes (figure 2.20).

11. Projet CETIM [2013], Jean-Baptiste Sauvage [Doc-3], [ACL-16,17,23] [CI-20] [CA-10].

Enfin, **Sauvage et collab. [2019]** ont montré que la légère incertitude longitudinale de positionnement de l'éprouvette (0,5 mm) n'avait pas d'influence notable sur la répartition des contraintes à l'interface. En revanche, la prise en compte du congé du plot raidisseur dans la modélisation est importante pour se prémunir des effets liés à la singularité géométrique au droit du raidisseur, ceux-ci augmentant artificiellement les contraintes obtenues sur la singularité. Ce congé a donc été mesuré à l'aide de clichés de microscopie optique et MEB et maillé dans les modélisations par éléments finis (figure 2.20).

Comme mentionné en introduction, la mesure de l'adhérence impose la connaissance de l'interface entre deux matériaux. Avant de présenter les interactions et réactions chimiques polymère/métal pouvant avoir lieu aux interfaces, la section suivante s'attardera sur les réactions de polymérisation qui entreront en compétition avec la réaction polymère/métal.

2.2 Chimie des systèmes époxyde-amine

2.2.1 Définitions, historique et applications

La part d'utilisation des polyuréthanes dans les adhésifs structuraux et revêtements est majoritaire, mais les polyépoxy sont très largement utilisés et arrivent en seconde position (**Petrie [2005]**; **Sonnenschein [2015]**).

Les systèmes époxyde-amine sont les systèmes majoritairement employés dans les études présentées. Les amines utilisées dans ces travaux étant toutes de fonctionnalité strictement supérieure à deux, les polymères formés sont donc des thermodurcissables.

Le mot *époxyde* est dérivé du préfixe grec "*ép*" signifiant "*sur, dessus, ou autour*" et de "*oxy*", forme contractée d'"*oxygène*". Époxyde est initialement une fonction chimique composée de 2 atomes de carbone et un atome d'oxygène formant un cycle de trois atomes : cette fonction est également appelée "*oxirane*". Le terme époxyde est souvent contracté (ou *anglicisé*) en "*époxy*" (*epoxy*). Dans le présent document, le terme époxyde se rapportera aux molécules possédant des fonctions époxydes (monomères, oligomères également appelés "*résines*") alors que les termes époxy et polyépoxy désigneront le polymère thermodurci. Il faut également noter que le terme "*résine*" est défini par **IUPAC [1997]** comme une substance visqueuse contenant des prépolymères avec des fonctions réactives menant après réaction chimique à un polymère thermodurcissable. Il est alors possible de parler de "*résine époxyde*", mais l'utilisation de ce terme pour le polymère final est fortement déconseillée par **IUPAC [1997]**; **Pham et Marks [2004]**. Ces définitions sont en contradiction avec la définition répandue du terme résine incluant "*monomères menant à un thermoplastique comme à un thermodurcissable*", mais aussi "*polymère thermoplastique et thermodurcissable*", comme mentionné dans la norme **NF-EN 923 [2016]** : "*ce terme est utilisé pour désigner tout polymère constituant le matériau de base d'un plastique*". Cette nouvelle définition menant à confusion, celle de IUPAC sera largement préférée.

Les époxydes ont été synthétisés pour la première fois à la fin du XIX^e siècle, mais c'est dans les années 1930 qu'un premier brevet a été déposé par l'entreprise **Farbenindustrie [1938]** décrivant la préparation de monomères époxydes dérivés du bisphénol A et de l'épichlorhydrine, réagissant ensuite avec des amines (**Mark [2003]**). La commercialisation n'aura lieu qu'à partir des années 1940 avec le dépôt de brevets américains (**Ciba-Geigy [1943]**; **DeVoe & Raynolds [1948]**). Le marché mondial a alors rapidement augmenté dans les années 1970 et 1980 pour atteindre plus d'un million de tonnes pour l'année 2000, soient plus de trois millions de tonnes de produits formulés (**Lee et Neville [1967, reprinted 1982.]**). Les monomères époxydes issus de ressources renouvelables sont encore relativement peu utilisés, mais peuvent s'inscrire dans une démarche plus durable, pourvu qu'une analyse de cycle de vie soit associée à la démarche (**Pascault et Williams [2010]**). Enfin, la plupart des polyépoxy sont des thermodurcissables, par définition non recyclables mécaniquement. Néanmoins, des filières de recyclage chimique sont en cours de développement : l'analyse de cycle de vie doit là encore être associée à ces procédés pour valider l'opportunité de ces nouvelles voies de valorisation.

Les polyépoxy sont une classe de polymères aux applications très diverses : primaires, peintures et revêtements, colles et matrices de composites, le tout dans quasiment tous les domaines d'application (électronique, emballage, énergie, transport, bâtiment, sport et loisirs...). Cette classe de matériaux est encore en large développement avec des applications actuelles et futures variées (Shundo et collab. [2022]). Cette diversité provient des propriétés intéressantes des thermodurcissables en général et des polyépoxy en particulier, comme résumé dans le tableau 2.3.

TABLEAU 2.3 – Caractéristiques principales des thermodurcissables dans leur état caoutchoutique et vitreux, adapté de Pascault et collab. [2002].

Propriété	État vitreux	État caoutchoutique
Équilibre thermodynamique	non	oui
Mobilité moléculaire	Locale	Coopérative
Influence de la densité de réticulation <small>sur les propriétés</small>	Faible	Élevée
Effet de la température <small>sur les propriétés</small>	loi d'Arrhenius	relation de WLF
Énergie d'activation apparente	$\leq 150 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$\geq 500 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Coefficient d'expansion	$1,5 \cdot 10^{-4}$ à $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$4 \cdot 10^{-4}$ à $8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$
Capacité thermique	1 à $1,6 \text{ kJ.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	1,6 à $2,2 \text{ kJ.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Module de Young	1 à 5 GPa	10^{-3} à 10^{-1} GPa
Coefficient de Poisson	0,30 à 0,46	0,49 à 0,50

2.2.2 Réaction de polymérisation

Les réactions de polymérisation sont scindées en plusieurs catégories : lors de ses travaux chez Du Pont (1929-1938), Wallace Carothers a divisé les réactions de polymérisation en réactions de polyaddition et polycondensation (Coleman et Painter [2005]), alors que Paul Flory classe les polymérisations en réactions en chaîne, ou par étape (Flory [1953]). Bien que les monomères époxydes puissent réagir avec de nombreux monomères (amines, anhydrides, amides principalement), la suite de ce document se concentrera sur l'utilisation des amines comme durcisseurs, majoritairement utilisées dans l'industrie (Petrie [2005]). La réaction de polymérisation des fonctions époxydes avec les fonctions amines est une réaction par étape de polyaddition, comme décrite par Pascault et collab. [2002] et présentée dans la figure 2.21.

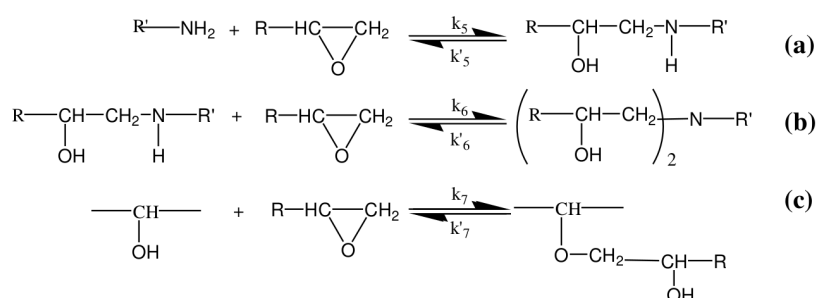


FIGURE 2.21 – Mécanismes réactionnels des réactions époxyde-amine.

Le doublet de l'azote de l'amine primaire réagit par attaque nucléophile sur le carbone le moins encombré du cycle époxyde qui va s'ouvrir, simultanément à la formation d'un amino-alcool (réaction (a)) : l'amine secondaire peut alors réagir à son tour sur une autre fonction époxyde, pour donner une amine tertiaire (réaction (b)). Les deux réactions (a) et (b) ont des constantes de vitesse (k_5 et k_6) différentes. Habituellement, elles sont complètes dans le sens direct (vitesse k), lorsque le nombre de fonctions époxydes est inférieur ou égal au nombre d'hydrogènes des fonctions amine.

Enfin, la réaction (c) entre un alcool et une fonction époxyde n'a lieu qu'en cas d'excès d'époxyde ou par catalyse *via* des groupes hydroxyles (présents dans l'eau, les alcools, les acides...). La réactivité des amines augmente avec leur caractère nucléophile selon l'ordre suivant : amines aliphatiques > cycloaliphatiques > aromatiques. Dans les amines aliphatiques, les amines primaires et secondaires ont une réactivité équivalente (ou presque). Par contre, dans les amines aromatiques, les amines primaires sont généralement deux à cinq fois plus réactives que les amines secondaires (Pascault et collab. [2002]).

Dans la réaction de polymérisation, le rapport stœchiométrique est défini par :

$$r = \frac{n_{\text{amino-hydrogène}}}{n_{\text{époxyde}}} \quad (2.4)$$

À la stœchiométrie, la masse d'amine ajoutée à 100 g de prépolymère époxyde (*phr* pour *Parts per Hundred Resin*) sera calculée comme suit :

$$phr = \frac{AHEW \times 100}{EEW}, \quad (2.5)$$

avec AHEW (Amine Hydrogen Equivalent Weight) la masse équivalente d'une mole d'amino-hydrogène en g/éq et EEW (Epoxy Equivalent Weight) la masse équivalente d'une mole de fonction époxyde en g/éq, soient :

$$EEW = \frac{M_{\text{époxyde}}}{f_e}, \quad (2.6)$$

et

$$AHEW = \frac{M_{\text{amine}}}{f_a}, \quad (2.7)$$

avec $M_{\text{époxyde}}$ et M_{amine} les masses molaires des monomères époxydes et amines respectivement, en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et f_e, f_a les fonctionnalités des monomères époxydes et amines.

Certains époxydes industriels ne sont pas uniquement composés de monomères, mais d'un mélange de monomères et dimères (ou plus) : dans la formule précédente, la masse molaire $M_{\text{époxyde}}$ est alors remplacée par la masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n . Le suivi de polymérisation peut être effectué de plusieurs manières, classiquement par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ou par analyse calorimétrique différentielle (DSC). La spectroscopie dans le proche ou moyen infrarouge permettra de suivre le taux de conversion de manière directe, en quantifiant les fonctions époxydes ($\alpha_{\text{PIR ou MIR, e}}$) ou amines ($\alpha_{\text{PIR ou MIR, a}}$) restantes dans le milieu selon l'équation générique :

$$\alpha_{\text{PIR ou MIR, e ou a}}(t) = 1 - \frac{\frac{A_e \text{ ou } a}{A_{ref}}}{\frac{A_e^0 \text{ ou } a}{A_{ref}^0}}, \quad (2.8)$$

avec A_e, A_a et A_{ref} , les aires des pics époxyde, amine et de référence respectivement aux instants initiaux (A^0) et t (A^t).

Quant à la DSC, selon la norme NF-EN-ISO 11357-5 [2014], elle permet de suivre de manière indirecte le taux de conversion α en mode isotherme en intégrant le flux de chaleur entre le temps de début de réaction ($t = 0$) et un instant t selon l'équation :

$$\alpha_{\text{DSC-isotherme}}(t) = \frac{1}{\Delta H_T} \int_0^t \left(\frac{dH}{dt} \right) dt, \quad (2.9)$$

avec $\frac{dH}{dt}$ le flux thermique exprimé en $[\text{W}\cdot\text{g}^{-1}]$ et ΔH_T l'enthalpie totale de réaction en $[\text{J}\cdot\text{g}^{-1}]$.

En mode balayage (rampe de température), le taux de conversion peut être déterminé grâce à l'équation :

$$\alpha_{\text{DSC-balayage}}(t) = 1 - \frac{\Delta H_R}{\Delta H_T}, \quad (2.10)$$

avec ΔH_R l'enthalpie de réaction résiduelle à l'instant t en $[\text{W.g}^{-1}]$, mesurée comme étant l'aire du pic de réaction résiduelle, de la courbe de flux de chaleur en fonction de la température.

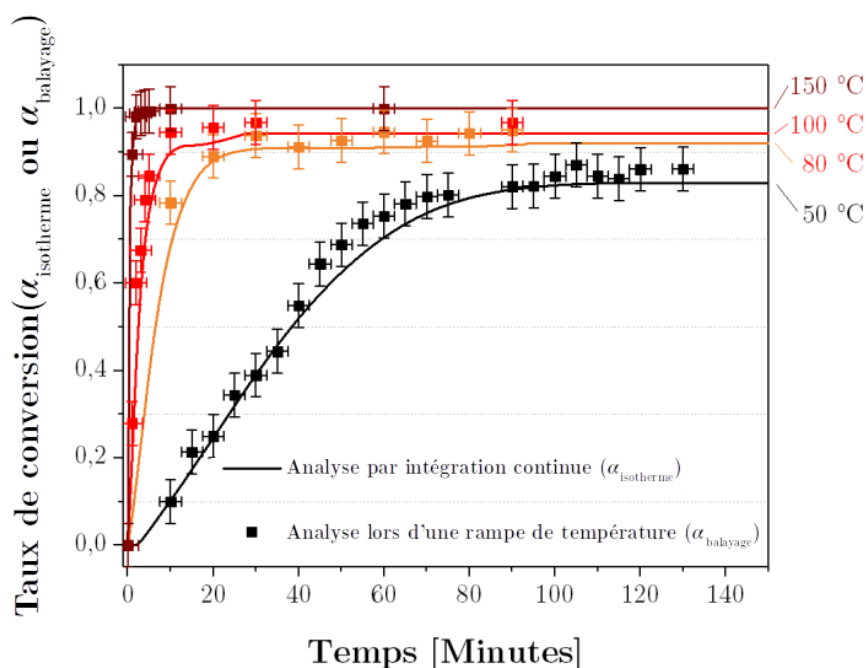


FIGURE 2.22 – Comparaison des taux de conversion obtenus en DSC par les méthodes isothermes ($\alpha_{\text{isotherme}}$) et non-isotherme (α_{balayage}), du système DGEBA-TETA, d'après Genty [2018]

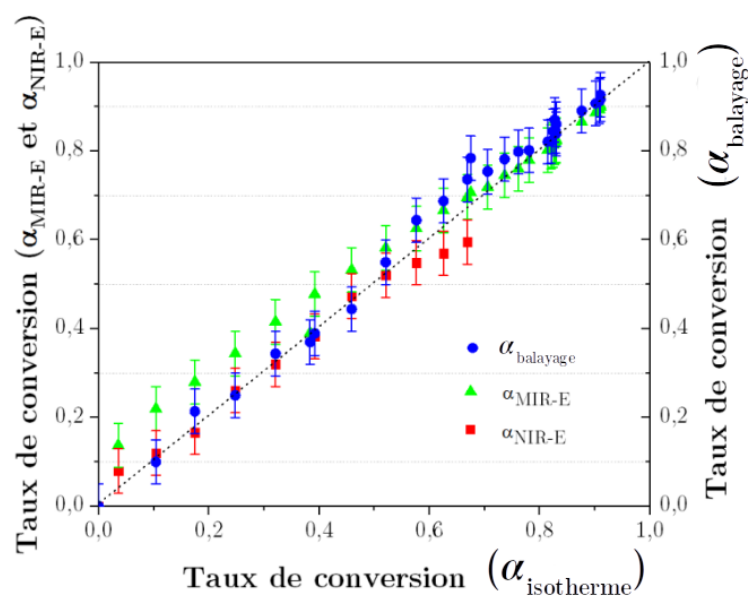


FIGURE 2.23 – Comparaison des taux de conversion obtenus en DSC par les méthodes isothermes ($\alpha_{\text{isotherme}}$) et non-isotherme (α_{balayage}), et en spectroscopie infrarouge (suivi des pics époxydes : 915 cm^{-1} ($\alpha_{\text{MIR-E}}$) et 4530 cm^{-1} ($\alpha_{\text{NIR-E}}$)), du système DGEBA-TETA, d'après Genty [2018].

En utilisant un système modèle DGEBA-TETA (diglycidyl éther du bisphénol A - triéthylène-tétramine), sur la base de molécules souvent employées dans l'industrie, la figure 2.22 présente les taux de conversion obtenus en DSC par la méthode isotherme et par balayage à différentes températures de polymérisation : ces taux de conversion sont identiques, aux incertitudes de mesure près. La figure 2.23 présente les taux de conversion obtenus par intégration des pics époxydes par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), en moyen et proche infrarouge, et par intégration du pic résiduel de polymérisation en DSC ($\alpha_{\text{DSC-balayage}}$), en fonction du taux de conversion relevé en continu par intégration du signal DSC en mode isotherme ($\alpha_{\text{DSC-isotherme}}$). Là encore, les signaux convergent aux incertitudes de mesure près.

Dans le cadre de la thèse de Sébastien Genty¹², nous avons montré que ces différentes techniques de suivi de polymérisation étaient tout à fait comparables dans le cas de la réaction DGEBA-TETA. Il peut être noté que ces techniques et systèmes réactifs n'ont rien d'innovant, mais ces résultats restent intéressants et permettront le suivi de systèmes plus complexes, comme ceux présentés dans la section suivante.

2.2.3 Polymérisation à la demande, sous lampe infrarouge

Si les formulations de colles permettent de réduire les temps de polymérisation par l'ajout d'accélérateur, le projet de thèse CIFRE initié en 2015 avec l'entreprise Socomore¹² avait pour objectif l'accélération de la réaction époxyde-amine, sans modification de la formulation. Ainsi, la cinétique de polymérisation du système DGEBA-TETA (diglycidyl éther du bisphénol A - triéthylène-tétramine) a été étudiée sous lampe infrarouge. Le but du projet était non seulement de quantifier l'effet des infrarouges, mais également de proposer un mécanisme d'interaction entre ce rayonnement et le matériau. Les figures 2.24 et 2.25 permettent de répondre au premier objectif. La polymérisation thermique (en étuve) est considérée comme référence et l'effet non thermique (c.-à-d. l'effet du rayonnement infrarouge autre que son effet thermique) est observé et se révèle d'autant plus important que le flux radiatif est élevé, pour une même température de polymérisation.

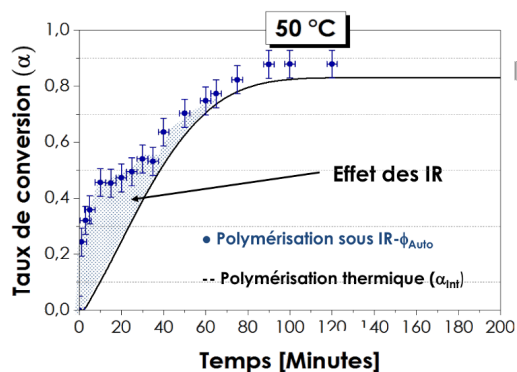


FIGURE 2.24 – Taux de conversion en fonction du temps du mélange DGEBA-TETA polymérisé à 50°C en étuve et sous lampe infrarouge d'après Genty [2018].

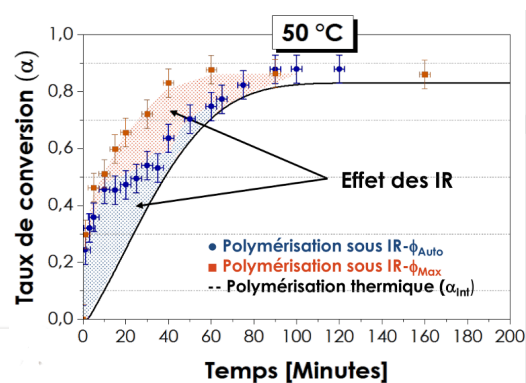


FIGURE 2.25 – Taux de conversion en fonction du temps du mélange DGEBA-TETA polymérisé à 50°C en étuve, et sous lampe infrarouge en modulant le flux lumineux (automatique $\approx 1500 \text{ W.m}^2$ ou maximal $\approx 5000 \text{ W.m}^2$) d'après Genty [2018].

12. Projet Socomore [2015b], Sébastien Genty [Doc-4], [ACL-17,18,31] [CI-22,26,29] [CN-9] [CA-13,16].

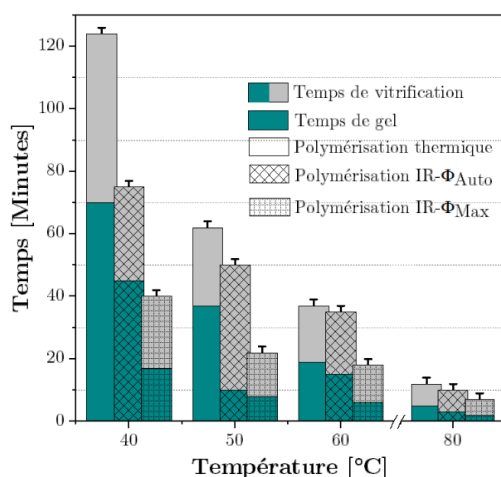


FIGURE 2.26 – Temps de gel et de vitrification du système DGEBA-TETA à différentes températures de polymérisation, en étuve et sous lampe infrarouge en modulant le flux lumineux (automatique $\approx 1500 \text{ W}\cdot\text{m}^2$ ou maximal $\approx 5000 \text{ W}\cdot\text{m}^2$), d'après Genty et collab. [2018].

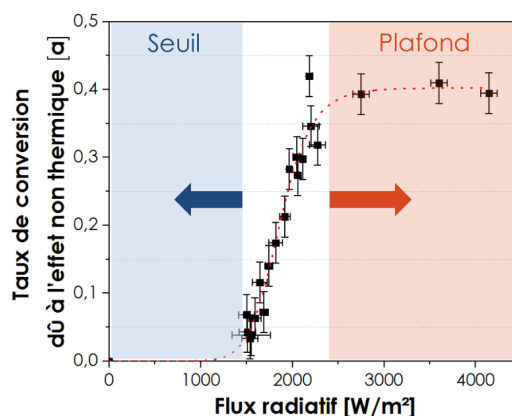


FIGURE 2.27 – Corrélation entre le taux de conversion dû à l'effet non thermique et le flux radiatif d'après Genty et collab. [2018].

Ainsi, l'accélération de la réaction de polymérisation a été quantifiée en relevant les points de gel et de vitrification à différentes températures de polymérisation (figure 2.26). La conjugaison des effets thermiques (chauffage) et non thermiques (effet du rayonnement infrarouge autre que son effet thermique) a ainsi pu être observée et quantifiée, montrant la prépondérance des effets non thermiques à basse température alors que les effets thermiques sont les plus intenses à haute température.

Ceci a été vérifié en relevant le taux de conversion dû à l'effet non thermique en fonction du flux radiatif de la lampe infrarouge (figure 2.27). Il existe un effet seuil en deçà duquel l'effet non-thermique n'est plus observable et un effet plafond qui le limite. Entre ces deux extrêmes, l'effet non thermique est directement proportionnel au flux radiatif. Enfin, l'utilisation de filtres passe-bande a permis de répondre au second objectif du projet et de proposer un mécanisme d'interaction lumière-matière lors de la polymérisation de systèmes époxyde-amine sous infrarouge. D'après nos conclusions, l'effet non thermique serait induit par l'absorption du rayonnement IR par les groupements époxydes, menant à l'excitation locale du groupement réactif et à la diminution de l'énergie d'activation de la réaction époxyde-amine primaire (réaction (a) de la figure 2.21). Il a ainsi été montré que pour un système époxyde-amine modèle (DGEBA-TETA), il était possible d'accélérer la réaction de polymérisation sans ajouter de catalyseur. Cette accélération a lieu grâce à la combinaison de deux effets : un effet thermique (augmentation de la température suite au rayonnement infrarouge) et un effet non thermique, gouverné par l'absorption du rayonnement infrarouge par les groupements époxydes, diminuant ainsi l'énergie d'activation des réactions époxyde-amine primaire. Enfin, de manière indirecte, la polymérisation sous lampe infrarouge a diminué l'effet de réactions aux interfaces, favorisant la réaction de polymérisation (Genty et collab. [2022]).

2.3 Vers la formation d'interphases

2.3.1 Réactions aux interfaces : formation d'interphases

Les interphases sont connues et étudiées depuis de nombreuses années, mais la description de leurs mécanismes de formation est beaucoup plus récente (Crompton [1989]). Elles sont présentes et largement étudiées dans les systèmes composites qui ne seront pas ou peu présentés ici. Dans les systèmes collés ou peints sur lesquels sont centrées nos études, les mélanges époxyde-amine sont appliqués sur des surfaces métalliques et la réaction époxyde-amine décrite dans la figure 2.21 a lieu : cette réaction de polymérisation mène à un polymère thermodurcissable poly-époxy. À ce stade il est nécessaire de préciser que, sauf exception et descriptif précis des mécanismes, l'abus de langage suivant sera utilisé : "métal" ou "surface métallique" désignera soit un métal soit un de ses oxydes ou hydroxydes. De plus, à ma connaissance, très peu d'études existent sur plusieurs métaux et aucune n'a permis d'explorer l'influence des propriétés des surfaces métalliques sur la formation des interphases époxyde-amine/métal. Pourtant, la suite de ce mémoire montrera que les conclusions des projets menés sur différents substrats métalliques coïncident. Les métaux ou surfaces métalliques pourront donc être purs (Cu, Sn, Cr, Ag, Fe, Al, Ni, Ti, Zn, Mg), ou alliés (Al 1050, Al5182, Al 2024, TA6V, Acier SAE 1008/1010...) et recouverts de leur couche native d'oxyde/hydroxyde.

Ainsi, au voisinage de la surface métallique, d'autres réactions peuvent avoir lieu :

- La réaction époxyde-(hydr)oxyde métallique ;
- La réaction amine-(hydr)oxyde métallique.

Quelques articles présentent des interactions entre des époxydes ou des amines et des surfaces métalliques lors de simulations numériques (Bahlakeh et collab. [2016]; Knaup et collab. [2006]; Yamamoto et Tanaka [2021]). Les résultats présentés ne sont pas toujours en accord entre eux : par exemple, Bahlakeh et collab. [2016] observent des interactions entre groupements amines et surface d'oxyde/hydroxyde de fer ainsi qu'entre des groupements époxydes et surfaces d'oxyde/hydroxyde de fer, alors que Knaup et collab. [2006] concluent que la réaction amine-oxyde d'aluminium (DETA- γ Al₂O₃) est extrêmement défavorable. Enfin, Yamamoto et Tanaka [2021] attribuent la plus grande réactivité de l'amine ou de l'époxyde à la taille de la molécule : ainsi, lorsque l'époxyde est plus petit que l'amine, c'est le monomère époxyde qui se retrouve majoritairement à l'interface cuivre / mélange de monomères. À l'inverse, lorsque l'amine est plus petite que l'époxyde, c'est le monomère amine qui se retrouve majoritairement à l'interface cuivre / mélange de monomères. Ces études sont donc particulièrement intéressantes, mais à mettre en regard d'études expérimentales, car elles ne permettent sûrement pas de prendre en compte toute la complexité de ces systèmes, comme les contraintes internes et le retrait lors de la polymérisation. La réaction époxyde-métal a finalement été peu étudiée, aussi bien lors de modélisation (Krüger et collab. [2005]; Lee et collab. [2017]) que d'études expérimentales (De Bruyne [1956]; Kollek et collab. [1985]; Nakazawa [1994]; Schmidt et Bell [1986]) et ses conséquences semblent mineures. Brockmann [1987], présente les réactions monomères-métal en précisant que les interactions des groupements hydroxyles ou amines sur les oxydes métalliques sont très favorables. Enfin, De Bruyne [1956] étudie la réaction époxyde-métal en absence d'amine et précise qu'en sa présence, cet équilibre peut être modifié. Ici, la réaction époxyde-métal est directement liée au nombre de groupements hydroxyles de la molécule époxyde (DGEBA) capables de créer des interactions avec les groupements polaires de la surface.

À l'inverse la réaction amine (ou parfois amide)-métal a été largement étudiée, par exemple :

- au laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP, Lyon), par A.A. Roche et ses co-auteurs (Aufroy [2005]; Aufroy et Roche [2006a,b, 2007, 2008]; Benabdi [1998]; Bentadjine [2000]; Bentadjine et collab. [2001]; Bouchet [2000]; Bouchet et Roche [2002]; Bouchet et collab. [1999, 2001a,b, 2002]; Coulaud [2007]; Roche et collab. [2006, 2002]; Roche et Guillemet [1999]), majoritairement sur des alliages de titane et d'aluminium, mais également sur plusieurs métaux purs (Cu, Sn, Cr, Ag, Fe, Al, Ni, Ti, Zn, Mg) ;

- au Laboratoire Génie de Production (LGP, Tarbes), par V. Nassiet et ses co-auteurs ([Montois \[2003\]](#); [Montois et collab. \[2007, 2006\]](#)), sur l'alliage de titane TA6V ;
- à l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (Paris), par M.G. Barthés-Labrousse et ses co-auteurs ([Ballerini et collab. \[2007\]](#); [Barthés-Labrousse \[2002, 2012\]](#); [Debontridder \[2001\]](#); [Fauquet et collab. \[1994\]](#); [Marsh et collab. \[1996, 1998\]](#); [Mercier \[2006\]](#); [Mercier et Barthés-Labrousse \[2009\]](#); [Mercier et collab. \[2010, 2008\]](#)), sur des alliages d'aluminium, de titane et de cuivre ;
- au Laboratoire des Matériaux Polymères Interfaces Environnement Marin (MAPIEM, Toulon), par P. Carrière et ses co-auteurs ([Carrière et collab. \[2009\]](#); [Onard et collab. \[2011\]](#); [Phan et collab. \[2016\]](#)), sur des charges BaTiO₃ et des wafers de silicium plus ou moins traités ;
- dans la Chair of Adhesion and Interphases in Polymers (ASPG, Saarbrücken, Allemagne), par W. Possart et ses co-auteurs ([Bockenheimer et collab. \[2002a,b\]](#); [Meiser \[2010\]](#); [Meiser et collab. \[2010\]](#); [Meiser et Possart \[2011\]](#); [Meiser et collab. \[2008\]](#); [Passlack et collab. \[2009\]](#); [Possart et collab. \[2009\]](#); [Possart \[1988\]](#); [Possart et collab. \[1996, 2006\]](#); [Wehlack et Possart \[2004\]](#); [Wehlack et collab. \[2007\]](#)), sur plusieurs métaux (Cu, Al, Au) déposés par PVD sur des wafers de silicium. Dans ce groupe, [Kanzow et collab. \[2005\]](#) a également étudié les réactions époxyde-amine/métal, mais dans une configuration symétrique, c'est-à-dire en déposant par PVD des métaux en phase vapeur sur un polyépoxy après réticulation complète ;
- au Laboratoire Européen de Recherches Universitaires de Sarre et Lorraine (LERUSL, entre Saarbrücken, Nancy et Luxembourg) par J. Krüger et ses co-auteurs ([Philipp et collab. \[2011\]](#); [Sanctuary et collab. \[2009\]](#)), sur des particules de Al₂O₃ ;
- au Centre de Corrosion et Protection (Manchester, Royaume Uni), par S. Lyon, S. Gibbon, S. Morsch et leurs co-auteurs ([Morsch et collab. \[2021, 2019, 2020, 2022, 2023\]](#); [Wand et collab. \[2022\]](#)), sur des oxydes et hydroxydes de fer, des alliages base fer ;
- au Collège Impérial des Sciences et Technologies (Leicester, Royaume Uni), par J. Comyn et ses co-auteurs ([Comyn et collab. \[1983, 1985\]](#)), sur des alliages d'aluminium ;
- au Département d'Ingénierie des Matériaux (Cincinnati, Ohio, États-Unis), par B.J. Boerio et ses co-auteurs ([Dillingham et Boerio \[1987\]](#); [Hong et collab. \[1992\]](#)), sur des alliages d'aluminium et oxyde de fer, zinc et aluminium ;
- à l'Institut Fédéral de Recherche et Test des Matériaux (BAM, Berlin, Allemagne), par J. Chung, M. Munz et leurs co-auteurs ([Chung \[2006\]](#); [Chung et collab. \[2005, 2007\]](#); [Munz et collab. \[2005\]](#)), sur du cuivre ;
- à l'Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM, Saint Nazaire), par M. Girard et ses co-auteurs ([Grangeat \[2019\]](#); [Grangeat et collab. \[2023, 2022, 2019\]](#)), sur différents aciers ;
- à l'Institut des Matériaux Polymères (JKU, Linz, Autriche), par G. Wallner et ses co-auteurs ([Marchfelder et collab. \[2022\]](#); [Säckl et collab. \[2022\]](#)) sur différents aciers ;
- au Centre des Interfaces dans les Polymères et des Sciences de l'Adhésion Moléculaire (Fukuoka, Japon), par K. Tanaka et ses co-auteurs ([Aoki et collab. \[2019\]](#); [Yamamoto et collab. \[2020, 2022\]](#); [Yamamoto et Tanaka \[2021\]](#)), pour l'étude d'interphases de l'ordre du nanomètre en liant la dynamique moléculaire avec quelques résultats expérimentaux sur du cuivre ;
- dans notre laboratoire, au Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT, Toulouse), dans les différentes études que j'ai pu mener ([Drouet et collab. \[2021\]](#); [Fritah et collab. \[2020\]](#); [Pomes-Hadda \[2015\]](#); [Pomes-Hadda et collab. \[2015\]](#)), sur aluminium, cuivre et alliages d'aluminium ;
- et par divers groupes plus ponctuellement ([Abrahami et collab. \[2016\]](#); [Bolouri et collab. \[1983\]](#); [De'Nève et collab. \[1998\]](#); [Geiss et Schumann \[2012\]](#); [Goyanes et collab. \[2005\]](#); [Gutowski \[1999\]](#); [Kelber et Brow \[1992\]](#); [Knorr et collab. \[2012\]](#); [Krüger et collab. \[2005\]](#); [Langeloth et collab. \[2014\]](#); [Nazarov et collab. \[2011\]](#); [Safavi-Ardebili et collab. \[1997\]](#); [Salgin](#)

et collab. [2013]; Semoto et collab. [2011]; Sperandio [2009]; Sperandio et collab. [2010a,b]; Valega Mackenzie et Thijssse [2015]; Wapner et collab. [2006]; Wielant et collab. [2007]; Zanni-deffarges et Shanahan [1994]).

Enfin, quelques revues synthétisent les connaissances sur ces interphases polymère/métal avec le cas particulier des interphases époxyde-amine/métal (Borges et collab. [2021]; Cognard [1991]; Friedrich [2018]; Grundmeier et Stratmann [2005]).

Depuis plusieurs années, un consensus a été trouvé pour décrire la réaction amine-métal et la formation des interphases époxyde-amine/métal : ce processus peut être divisé en six étapes (Aufroy [2005]).

1. Chimisorption de l'amine :

Les amines présentent deux types d'interaction avec les surfaces métalliques (oxydées/ hydroxydées), largement étudiées par XPS (Arita et collab. [2002]; Barthés-Labrousse [2002, 2012]; Debontridder [2001]; Kishi [1988]; Kishi et Ikeda [1980]; Marsh et collab. [1996]; Mercier [2006]; Mercier et collab. [2008]) :

- Le doublet non liant des atomes d'azote des amines est une base de Lewis, réagissant avec les lacunes électroniques des atomes métalliques. Cette réaction acide-base de Lewis est source de la complexation des amines avec les atomes/ions métalliques ;
- Les amino-hydrogènes peuvent agir comme acide de Brønsted sur les hydroxydes liés aux atomes métalliques.

Ces interactions ont également été étudiées par FTIR rasant (Aufroy [2005]; Bentadjine [2000]), émission FTIR (Aufroy [2005]) et spectroscopie UV (Bentadjine [2000]).

2. Formation d'un complexe de surface amine-métal avec libération d'eau :

La plupart des systèmes époxyde-amine mettent en jeu des amines multifonctionnelles (diamine, triamine. . .) possédant ainsi trois amino-hydrogènes ou plus. Il a été mis en évidence par RMN du liquide que dans le cas des diamines, les deux doublets non liants des deux azotes complexaient les atomes métalliques, menant à la formation d'un complexe de surface (Bentadjine et collab. [2001]). Plus récemment, nous avons pu élargir ce résultat aux triamines, en travaillant sur les chélates (donc après désorption). À l'aide de calculs théoriques, en utilisant la DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité), il a été ainsi suggéré que la DETA complexant avec l'aluminium devenait un complexe tridenté (les trois amines étant liées à l'aluminium), comme représenté dans la figure 2.28 (Drouet et collab. [2021]). Ceci a par ailleurs été confirmé par comparaison de spectres Raman théoriques et expérimentaux.

3. Désorption et diffusion des chélates amine-métal :

Les complexes formés se désorbent et diffusent dans le milieu liquide lorsque sa faible viscosité ou sa diffusion le permettent. Ceci a été montré par dosage des ions métalliques dans l'IPDA après contact avec du Titane (Bentadjine [2000]; Bentadjine et collab. [2001]; Roche et collab. [2002]) puis généralisé à d'autres amines et métaux (Aufroy [2005]; Aufroy et Roche [2008]). De plus, la chromatographie d'exclusion stérique a confirmé la présence de nouvelles entités dans l'amine IPDA (isophorone diamine) après contact avec le titane (Bentadjine [2000]; Roche et collab. [2002]), et la spectroscopie FTIR en transmission a démontré la présence de nouvelles liaisons chimiques dans diverses amines après contact avec des surfaces métalliques (Aufroy [2005]; Aufroy et Roche [2006b]; Bentadjine [2000]; Roche et collab. [2002]).

4. Dissolution des couches d'hydroxyde, d'oxyde métallique, voire de métal :

Ainsi, après la désorption et la diffusion chélates amine-métal, de nouvelles molécules d'amine peuvent se chimisorber à la surface, créant de nouveaux complexes de surface, prêts à désorber. C'est grâce à ce processus continu que les concentrations en ions métalliques ont pu être mesurées dans les amines modifiées (c.-à-d. laissées trois heures en contact avec une surface métallique) par Spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP) car elles deviennent non négligeables.

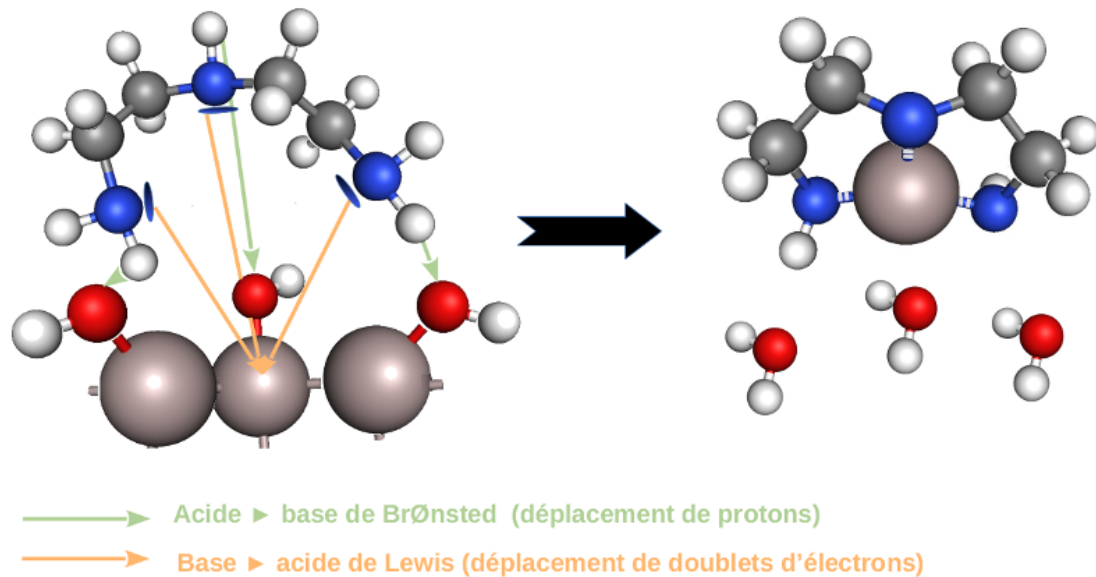


FIGURE 2.28 – Réaction de la DETA sur une surface d'aluminium hydroxydé et création d'un chélate tridenté.

5. Cristallisation dans le cas de certaines amines :

Parmi le grand nombre d'amines testées, seule l'IPDA s'est avérée cristalliser après formation des complexes amine-métal (Aufroy [2005]; Aufroy et Roche [2007, 2008]; Bentadjine [2000]; Roche et collab. [2006, 2002]). Ces cristaux ont pu être analysés par diffraction des rayons X (DRX), menant à la constatation de la présence d'eau et de dioxyde de carbone dans la structure cristalline (Aufroy [2005]; Aufroy et Roche [2007]). Ils joueront un rôle crucial dans la modification des propriétés mécaniques de l'adhésif au voisinage de l'interface, comme cela sera explicité dans la partie 2.3.2.

6. Compétition avec la polymérisation menant à la formation de deux réseaux distincts :

Les cinq étapes précédemment décrites ont été explicitées lors d'analyses durant la mise en contact d'amines seules avec une surface métallique; elles ont bien sûr également lieu lors de la mise en contact d'un mélange de monomères époxydes et amine sur une surface métallique. Dans ce second cas, la réaction de polymérisation époxyde-amine a également lieu et entre en compétition avec l'interaction amine-métal, les molécules d'amines pouvant réagir à la fois avec la surface métallique et les monomères époxydes. Cette compétition mène à la limitation de la diffusion des complexes à partir du moment où le mélange époxyde-amine devient visqueux. Il en ressort qu'une faible température (température ambiante, se trouvant quelques degrés au-dessus de la température initiale du pic de polymérisation observé en DSC) favorisera la réaction amine-métal, et ce, jusqu'à la vitrification du système époxyde-amine alors qu'une température de polymérisation élevée mènera à la vitrification du système presque immédiate, limitant l'épaisseur de l'interphase, comme ceci a été démontré (Aufroy [2005]; Aufroy et Roche [2007]; Montois [2003]; Montois et collab. [2007, 2006]).

Cette réaction amine-métal a été observée sur de nombreux métaux purs, recouverts de leur couche native d'oxyde/hydroxyde (Cu, Sn, Cr, Ag, Fe, Al, Ni, Ti, Zn, Mg - Aufroy [2005]; Aufroy et Roche [2008]) et des alliages recouverts de leur couche native d'oxyde/hydroxyde (Al 1050, Al5182, Al 2024, TA6V, Acier SAE 1008/1010...). Il faut noter qu'elle a également été observée sur l'or métallique pur (Aufroy [2005]; Aufroy et Roche [2008]). Enfin, ces réactions ont été observées en utilisant de nombreuses amines, dont l'IPDA, la DETA, la TETA, la DAE, la propanediamine, la butanediamine, la pentanediamine...

Si les réactions amine-métal sont évoquées depuis plus de 30 ans et largement étudiées depuis 20 ans, elles l'ont été de manière indirecte. À l'exception de certaines analyses infrarouges (ra-sants, émission), les expérimentations menées avant 2018 sont toutes des expérimentations *post-mortem* : les amines, avec ou sans monomères époxydes, sont mises en contact avec des surfaces métalliques. Ces surfaces ou amines dites alors “modifiées” sont ensuite analysées. Depuis 2018¹³, la micro-calorimétrie, associée dans notre cas à des cellules de mélange, nous a permis le suivi *in situ* et la quantification des interactions amine-métal. Il faut savoir que si la micro-calorimétrie de mélange est relativement connue dans le domaine de la caractérisation des matériaux inorganiques, elle ne l'est pas dans le domaine de la caractérisation des polymères. La figure 2.29 indique par exemple que seules 60 publications depuis 1974 comprennent le terme “calorimétrie de mélange”, dont aucune explicitement dans le domaine des matériaux polymères, alors que plus de 160 000 publications répondent au terme “calorimétrie”, dont près de 20% dans le domaine des matériaux polymères.

Calorimétrie de mélange : 60 publications



Calorimétrie : 169 408 publications



FIGURE 2.29 – Répartition des publications entre 1975 et 2023 incluant les termes “calorimétrie de mélange” et “calorimétrie” par domaine scientifique, selon le site *Web of Science*TM.

La micro-calorimétrie peut être comparée à la bien connue DSC : comme en DSC, le micro-calorimètre possède deux cellules, une cellule de référence souvent vide et une cellule de mesure. Comme en DSC toujours, la micro-calorimétrie permet de quantifier la variation d'enthalpie entre les deux cellules au cours du temps, lors de balayages en température ou d'expérimentations isothermes : la micro-calorimétrie est plus souvent utilisée lors d'expérimentations isothermes tandis que la DSC est très souvent utilisée lors de balayages en température. La plus grande différence réside dans la mesure du flux de chaleur : alors que la DSC ne possède qu'un (ou deux) thermocouple par cellule, chaque cellule du micro-calorimètre est entourée de nombreux thermocouples : dans le cas de l'appareillage C80 (Setaram) 9 thermo-éléments, composés chacun de 38 thermocouples, encerclent chaque puits de mesure. De cette manière, les plus petits flux de chaleur peuvent être quantifiés (< 100 mJ, mais nous considérerons nos mesures d'enthalpie comme significativement quantifiables pour des énergies ≥ 1 J) : ce type de capteur est souvent qualifié de “capteur 3D de type Calvet”, et le micro-calorimètre de “calorimètre 3D”. Lors de nos études, nous avons utilisé des cellules à deux compartiments permettant le suivi de mélanges *in situ*, ce qui représente pour l'étude des interphases époxyde-amine/métal, une avancée majeure. Les compartiments de la cellule échantillon ont pu recevoir respectivement diverses poudres métalliques dans le compartiment bas de la cellule et chacun des monomères époxydes (DGEBA) et amines (DETA) dans le compartiment haut. Les réactions observées correspondent alors à l'ensemble des étapes ① à ④ décrites précédemment, soient :

1. Chimisorption de l'amine;
2. Formation d'un complexe de surface amine-métal;
3. Désorption et diffusion des chélates amine-métal;
4. Dissolution des couches d'hydroxyde, d'oxyde métallique, voire de métal.

13. Stage M1 Zineb Fritah précédent le contrat doctoral [2020b], [Doc-6] [ACL-24,26] [CI-38] [CN-11,14].

L'enthalpie de réaction entre 1,5 mL de DGEBA et 300 mg de poudre d'aluminium pur bœhmite mesurée est $+2360 \pm 1000$ mJ. Une interaction est donc bien quantifiable, mais non thermodynamiquement favorable car endothermique. La figure 2.30 représente les enthalpies des réactions de différentes masses d'aluminium oxydé ($Al-ox$) ou hydroxydé ($Al-boeh$) avec l'amine DETA. L'hydroxydation a été menée en plongeant la poudre d'aluminium durant une heure dans le l'eau bouillante, menant à la formation de bœhmite.

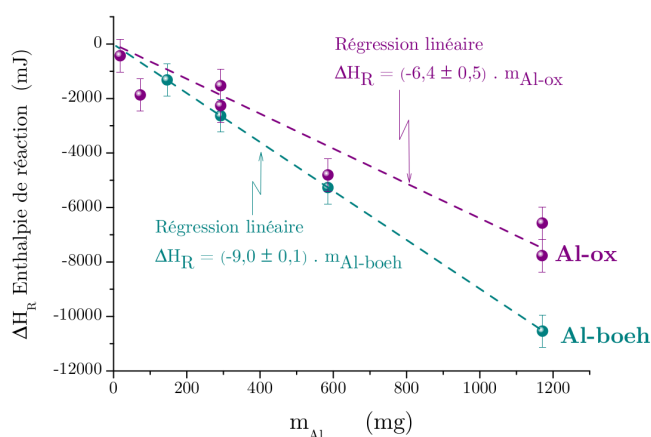


FIGURE 2.30 – Enthalpies des réactions de différentes masses d'aluminium pur, oxydé ou hydroxydé (bœhmite) avec 1,5 mL d'amine DETA, à 40°C, adapté de [Fritah et collab. \[2020\]](#).

La linéarité des points expérimentaux valide notre protocole (il n'existe pas de limitation de la réaction liée à la diffusion des espèces) ainsi que l'hypothèse de la DETA en excès vis-à-vis des poudres d'aluminium. Il apparaît aussi clairement que, contrairement à la réaction DGEBA – $Al_{boehmité}$ qui était endothermique, les réactions DETA – Al oxydé ou hydroxydé sont significativement exothermiques ($\Delta H_{R,Al} \approx -6,4 \pm 0,5$ kJ.g⁻¹, soit un équivalent à $-0,21 \pm 0,2$ kJ.m⁻² et $\Delta H_{R,Al} \approx -9,0 \pm 0,1$ kJ.g⁻¹, soit un équivalent à $-0,3 \pm 0,01$ kJ.m⁻² pour les poudres d'aluminium oxydé et hydroxydé respectivement) : ce sont donc ces réactions que nous étudierons majoritairement par la suite ([Fritah et collab. \[2020\]](#)). Ces premiers résultats soulignent l'importance du taux d'hydroxydes de surface, favorisant les réactions amine-métal, et ils sont en accord avec [Barthés-Labrousse \[2012\]](#), mais en contradiction avec [Wielant et collab. \[2007\]](#) qui concluent que le nombre de molécules amine ou amide absorbé est indépendant du taux d'hydroxylation, sans explication, car les techniques utilisées sont similaires (XPS) : seules les amines divergent.

Nous avons donc confirmation que lors du dépôt d'un mélange époxyde-amine sur une surface métallique, c'est bien l'amine qui réagissait avec la surface métallique de manière prépondérante, conformément aux observations expérimentales des auteurs cités précédemment, mais également aux calculs DFT de [Knaup et collab. \[2006\]](#) montrant que la réaction amine-métal était exothermique et que la réaction époxyde-métal était endothermique. Néanmoins, même si la réaction DGEBA – Al n'est pas favorable du point de vue enthalpique, elle existe et son enthalpie est quantifiable en utilisant la calorimétrie de mélange. D'autres poudres métalliques sont en cours d'analyse, mais il est d'ores et déjà possible de comparer ces valeurs au cuivre oxydé et à l'or : $\Delta H_{R,Cu} \approx -37,8 \pm 6,7$ kJ.m⁻² ([Fritah et collab. \[2020\]](#)) et $\Delta H_{R,Au} \approx -11,2 \pm 0,5$ J.m⁻². On peut alors constater que le cuivre est particulièrement réactif vis-à-vis des amines, ce qui était attendu en connaissant le fort pouvoir complexant des ions contenant du cuivre, mais également que l'or est significativement réactif, ce qui ne correspond pas au pouvoir inerte qui lui est habituellement attribué, mais confirme les observations indirectes de la réaction DETA-or ([Aufroy et Roche \[2008\]](#)). Il faut enfin garder à l'esprit que les énergies mesurées correspondent aux quatre premières étapes du processus présenté, comprenant ainsi la dissolution des premières couches d'hydroxyde ou d'oxyde métallique, et multipliant ainsi les atomes métalliques "de surface". Quelle que soit leur nature, ces réactions ne sont pas anodines et mènent à la modification profonde des réseaux polymères présentés dans la section précédente.

2.3.2 Influence des interphases sur les propriétés des joints de colle et revêtements

La section 2.3.1 a décrit les interactions entre amines et surfaces métalliques, menant à la formation de complexes de surface puis de chélates diffusant au sein du mélange de monomères. Les fonctions amines ayant réagi avec les surfaces métalliques et restant en interaction avec les atomes métalliques dans les chélates ne sont plus disponibles pour polymériser avec les fonctions époxydes : les molécules amines voient donc leur fonctionnalité diminuer. La figure 2.31 présente la température de transition vitreuse (T_g) de systèmes DGEBA-DETA et DGEBA-DETA *modifiée* (ou DGEBA-DETA*) en fonction du rapport stœchiométrique utilisé dans le mélange (c.-à-d. $a/e = n_{\text{amino-hydrogène}}/n_{\text{époxyde}}$). Notons ici que la DETA *modifiée* est de la DETA mise en sandwich pendant 3h entre deux surfaces métalliques puis récupérée à l'aide d'une spatule en PTFE. Si la courbe des températures de transition vitreuse des volumes DGEBA-DETA (pure) en fonction du rapport a/e présente un maximum attendu pour $a/e = 1$, ce maximum est décalé à $a/e = 1,2$ pour le système DGEBA-DETA *modifiée* : la diminution de la fonctionnalité des molécules amines ayant réagi avec une surface métallique est donc confirmée. De plus, pour les rapports $a/e < 1,2$, les températures de transitions vitreuses des systèmes DGEBA-DETA sont supérieures à celles des systèmes DGEBA-DETA *modifiée*, indiquant la formation de nouveaux réseaux moins réticulés, lors de la mise en contact de l'amine avec une surface métallique.

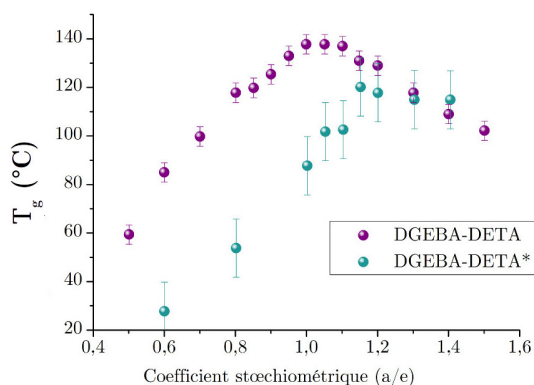


FIGURE 2.31 – Variation des températures de transition vitreuse des systèmes DGEBA/DETA pure ou modifiée des substrats en alliage Al 1050 (*) en fonction du rapport stœchiométrique a/e , adapté de [Aufroy \[2005\]](#).

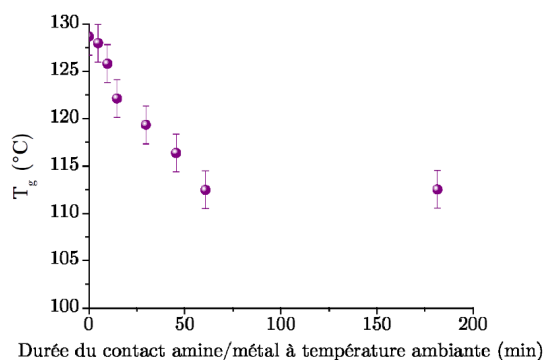


FIGURE 2.32 – Variation de la température de transition vitreuse de films de 100 μm en fonction de la durée du contact liquide/solide à température ambiante avant polymérisation de revêtements DGEBA-DETA sur substrat en alliage Al 1050, adapté de [Aufroy \[2005\]](#).

Ainsi, il existe bien une compétition entre la réaction de polymérisation époxyde-amine et la réaction amine-métal menant à la formation de l'interphase. Pour suivre cette compétition, la température de transition vitreuse d'un film de 100 μm a pu être mesurée en fonction de la durée du contact liquide/solide à température ambiante avant la mise à l'étuve à la température maximale de polymérisation, menant à la vitrification très rapide du système époxyde-amine et bloquant alors la formation de l'interphase (figure 2.32). Il est possible d'observer la diminution de la température de transition vitreuse lorsque la durée du contact liquide/solide à température ambiante avant la mise à l'étuve augmente, signe de l'augmentation de la quantité d'amino-hydrogènes engagés dans la réaction amine-métal et non disponibles pour la réaction de polymérisation. Par les deux exemples détaillés, il est possible de conclure que la température de transition vitreuse devient le marqueur de la formation de l'interphase : plus la température de transition vitreuse est faible comparativement à celle d'un volume, plus l'interphase est importante. Pour définir cette importance de l'interphase, il faut s'interroger sur son "intensité" (c.-à-d. le pourcentage d'amino-hydrogènes non disponibles pour la polymérisation dans un volume donné) et son "étendue" (c.-à-d. la variation d'amino-hydrogènes non disponibles dans l'épaisseur d'un revêtement). Pour ce faire, la température de transition vitreuse a été mesurée en fonction de l'épaisseur de revêtements DGEBA-DETA sur substrat en alliage Al 1050 (figure 2.33).

La température de transition vitreuse augmente en fonction de l'épaisseur de revêtements DGEBA-DETA, jusqu'à atteindre celle d'un volume à partir de films de 300 μm d'épaisseur : c'est l'épaisseur de l'interphase. Cette épaisseur a également été vérifiée en suivant les fonctions amines et époxydes en spectroscopie proche infrarouge (Aufroy et Roche [2006a, 2007]; Bentadjine et collab. [2001]). Pour finir, il nous a été possible de suivre la formation de l'interphase dans le temps en mesurant l'épaisseur de cette interphase par spectroscopie proche infrarouge, en fonction de la durée du contact liquide/solide à température ambiante avant polymérisation de revêtements DGEBA-DETA sur substrat en alliage Al 1050 (figure 2.34). La détermination de cette épaisseur reste complexe avec une variabilité certaine, mais il est possible d'observer l'augmentation de l'épaisseur de l'interphase lorsque la durée du contact liquide/solide à température ambiante avant polymérisation augmente, permettant ainsi de conclure que l'augmentation de "l'importance de l'interphase" se traduisait par l'augmentation de son étendue et de son intensité : ceci est en contradiction avec les recherches de Goyanes et collab. [2005] qui seront discutées dans la section suivante.

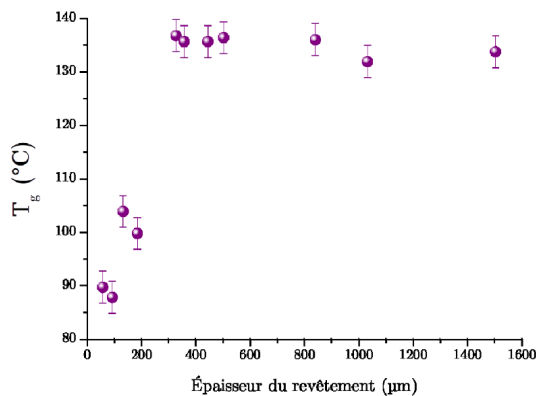


FIGURE 2.33 – Variation de la température de transition vitreuse en fonction de l'épaisseur de revêtements DGEBA-DETA sur substrat en alliage Al 1050, adapté de Aufroy [2005].

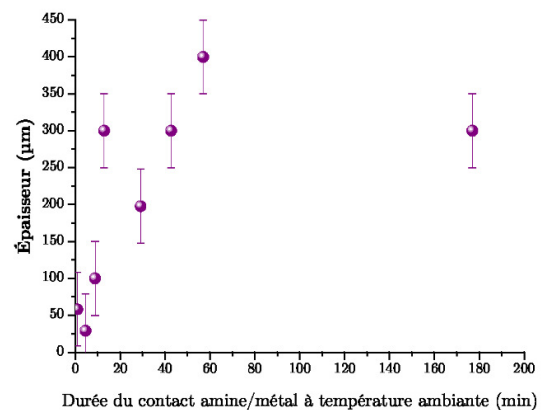


FIGURE 2.34 – Variation de l'épaisseur de l'interphase en fonction de la durée du contact liquide/solide à température ambiante avant polymérisation de revêtements DGEBA-DETA sur substrat en alliage Al 1050, adapté de Aufroy [2005].

Cette variation de la réticulation du polymère, traduite par l'évolution de la température de transition vitreuse, va également influencer le module de Young du réseau polymère et bien sûr l'adhérence de ce polymère sur son substrat métallique (Figures 2.35 et 2.36 respectivement). Ainsi, il est possible d'observer la diminution du module de Young de revêtements DGEBA-DETA sur substrat en alliage Al 1050 lors de la formation de l'interphase : l'interphase déplaçant la stœchiométrie, la distance entre noeuds de réticulation augmente lors de la formation de l'interphase, faisant chuter le module de Young du réseau. À l'inverse, le module de Young des revêtements DGEBA-IPDA sur substrat en alliage Al 1050 augmente lors de la formation de l'interphase : ceci est dû à la formation des cristaux IPDA($\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$)-Al. Ces cristaux jouent alors le rôle de renforts mécaniques et mènent à l'augmentation du module de Young des revêtements auxquels ils appartiennent : ces résultats ont été confirmés par Goyanes et collab. [2005] qui ont travaillé sur le même système et trouvé des résultats bruts identiques, en mesurant les températures de transition vitreuse et de la relaxation α , ainsi que la partie réelle du module dynamique en traction, en fonction de l'épaisseur de revêtements. Néanmoins, ces variabilités de module et température de transition vitreuse trouvent une autre explication dans l'article de Goyanes et collab. [2005] : elles seraient dues aux contraintes internes créées lors de l'interaction amine-métal.

En effet, ces auteurs ont comparé les modules et relaxations α de films de différentes épaisseurs et de films amincis : il en découle que les courbes superposables sont celles des films ayant la même épaisseur initiale et non la même épaisseur finale, ce qui contredit les conclusions présentées précédemment concernant le gradient de propriétés dans l'interphase. L'hypothèse des contraintes internes évoquée fait sens et est en accord avec les contraintes résiduelles mesurées par ailleurs par Roche et collab. [2006]. Cependant, elle est en contradiction avec les mesures de spectroscopie et microscopie infrarouge présentées précédemment (Aufroy et Roche [2006a, 2007]). De mon point de vue, les deux phénomènes ont bien lieu et se cumulent : l'interaction amine-métal à l'interface monomères/métal suivie par la diffusion des complexes amine-métal ET la création de contraintes résiduelles liées aux réactions aux interfaces. Les résultats de Goyanes et collab. [2005] seraient alors à reproduire pour suivre les fonctions amines et époxydes par spectroscopie infrarouge et les différences de mesure de transitions vitreuses, non présentées dans l'article, mais décrites comme identiques aux relaxations α , pourraient être expliquées par la mise en œuvre différente des films. En effet, Goyanes et collab. [2005] mélangent les monomères durant 30 minutes avant dépôt sur la surface métallique, menant à une avancée non négligeable de la réaction époxyde-amine avant la mise en contact avec la surface métallique, puis à un cycle de polymérisation favorisant la polymérisation au détriment de la formation de l'interphase. Nous pouvons alors supposer que le système présenté par Goyanes et collab. [2005] est équivalent à une mise en contact de 10 minutes seulement des systèmes présentés dans nos travaux (Figure 2.32 et 2.34), ce qui correspond dans notre cas à une température de transition vitreuse globale d'un film de 100 μm moins de 5°C en dessous de la température de transition vitreuse de référence du volume. et à une épaisseur d'interphase de l'ordre de 50 μm .

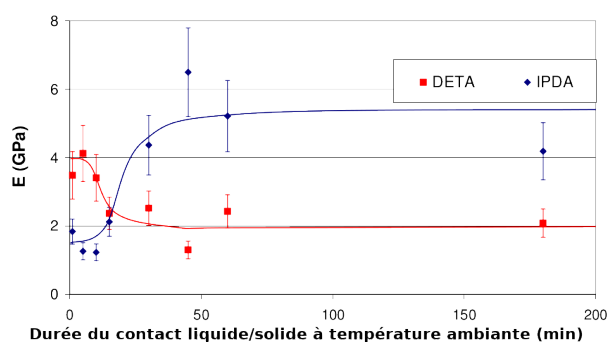


FIGURE 2.35 – Variation du module de Young en fonction de la durée du contact liquide/solide à température ambiante avant polymérisation de revêtements DGEBA-DETA et DGEBA-IPDA sur substrat en alliage Al 1050, adapté de Aufroy [2005].

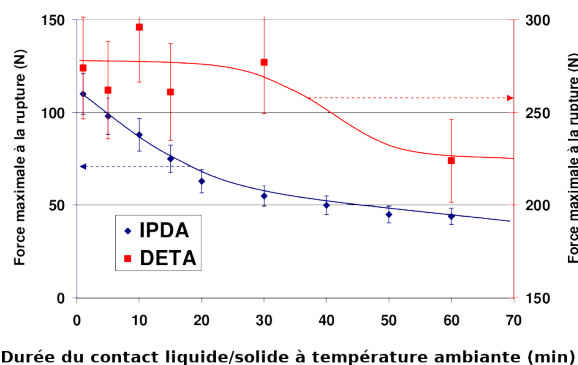


FIGURE 2.36 – Variation de l'adhérence en fonction de la durée du contact liquide/solide à température ambiante avant polymérisation de revêtements DGEBA-DETA et DGEBA-IPDA sur substrat en alliage Al 1050, adapté de Aufroy [2005].

L'adhérence, quant à elle, diminue lors de la formation de l'interphase pour les deux systèmes DGEBA-DETA et DGEBA-IPDA (Figure 2.36¹⁴) : ceci peut également être relié aux contraintes résiduelles, comme l'a montré Roche et collab. [2006]. La formation des interphases pourrait alors paraître défavorable dans les domaines du collage ou de la peinture, mais les performances initiales sont rarement significatives dans de telles applications : un suivi lors de vieillissement paraît alors intéressant et est présenté dans les figures 2.37 et 2.38. Le vieillissement appliqué n'était pas sévère (6°C, 85% d'humidité relative). Pourtant, sur les deux figures présentant deux systèmes époxyde-amine, l'adhérence des films sans interphase chute significativement dès les premiers jours de vieillissement alors que celle des systèmes avec interphase reste constante : au bout de 10-20 jours pour le système DGEBA-DETA et 50-60 jours pour le système DGEBA-IPDA, l'adhérence des films avec interphase devient meilleure que celle des films sans interphase.

14. Projet MICPAC [2011b], Mickaël Pomes [Doc-1], [ACL-14] [CI-18] [CN-7].

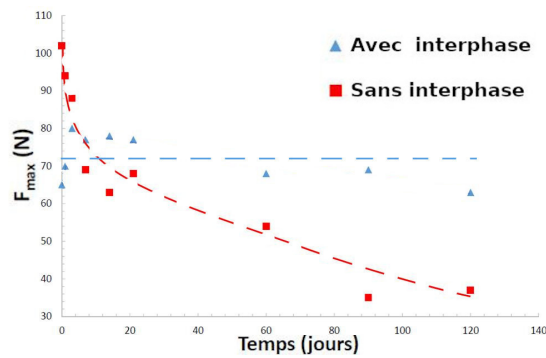


FIGURE 2.37 – Variation de l'adhérence de revêtement DGEBA-DETA sur substrat en alliage Al 1050 en fonction de la durée du vieillissement hygrothermique (6°C, 85% d'humidité relative), adapté de Pomes-Hadda [2015].

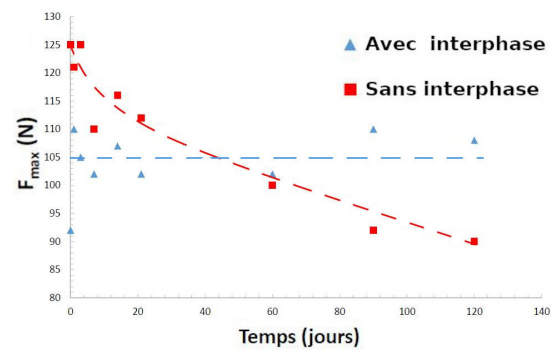


FIGURE 2.38 – Variation de l'adhérence de revêtement DGEBA-IPDA sur substrat en alliage Al 1050 en fonction de la durée du vieillissement hygrothermique (6°C, 85% d'humidité relative), inspiré de Pomes-Hadda [2015].

Si la diminution de l'adhérence avec le vieillissement de systèmes époxyde-amine/métal est largement relevée dans la littérature pour des substrats en alliage d'aluminium et différentes nuances d'aciers (Bordes et collab. [2009]; Calvez et collab. [2012]; González Garcia et collab. [2011]; Hartshorn [1986]; Kinloch et collab. [2000]; Legghe et collab. [2009]; Popineau et Shanahan [2006]; Prolongo et collab. [2010]; Wu et collab. [2014]), et notamment dans la revue bibliographique de Borges et collab. [2021], très peu d'articles font référence à l'interphase métal-polymère. L'interphase est en général évoquée dans ces articles traitant de vieillissement hygrothermique comme la zone de pénétration de l'eau seulement (Kinloch et collab. [2000]). D'autres évoquent une interphase polymère-métal sans pouvoir comparer les vieillissements avec et sans formation d'interphase et donc sans pouvoir faire ressortir son rôle dans les mécanismes de vieillissement (Calvez et collab. [2012]; Popineau et Shanahan [2006]). En conclusion, cette différence de comportement pour des systèmes initialement identiques, mais dont l'interphase a été favorisée ou bloquée pourrait s'expliquer de deux manières :

- Les contraintes internes peuvent varier, comme l'évoquent de manière générale Sharpe [1972] et de manière spécifique aux systèmes époxyde-amine/métal Roche et collab. [2006] et Goyanes et collab. [2005]. D'autres contraintes liées au gonflement différentiel lors du vieillissement peuvent être évoquées. En effet, les interphases sont moins réticulées que les mêmes colles en volume : ceci mène à une plus grande absorption possible d'eau lors du vieillissement, mais ceci pour une colle initialement plus déformable. Les conséquences de ce gonflement différentiel pourraient donc apparaître moins marquantes pour les systèmes avec interphase. Les contraintes sont particulièrement difficiles à évaluer et décorrélées, mais Wu et collab. [2014] proposent de différencier les contraintes en tension (provenant de la différence de coefficient d'expansion thermique entre polymère et substrat) et celles internes en compression (provenant du gonflement hydrique). Dans cet article n'étudiant que les échantillons avec interphases en fonction de la stoechiométrie des systèmes, les excès d'époxydes favorisaient l'adhérence ce qui paraît en contradiction avec les résultats présentés, mais des analyses complémentaires seraient nécessaires pour confirmer ou infirmer ces hypothèses.
- Les amines peuvent agir comme des inhibiteurs de corrosion, comme l'évoquaient déjà Duprat et Dabosi [1981]. Dans de plus récentes recherches, il est souvent question "d'amines filmantes", largement étudiées dans le domaine de la corrosion, mais dont les mécanismes d'accroche paraissent peu connus (Genxian et collab. [2022]; Pensini et collab. [2018]).

2.4 Conclusion

La compréhension des interphases est encore un sujet relativement confidentiel, mais pourtant indispensable pour une bonne maîtrise des propriétés des multimatériaux : substrats revêtus, assemblages collés et matériaux composites. La relation structure-propriété des interphases a été le cœur de mes activités de recherche, avec les systèmes époxyde-amine/métal comme systèmes modèles. Étant polymériste de formation, la majorité des investigations s'est tournée vers l'influence des monomères époxydes ou amines ainsi que sur le cycle de polymérisation, mais des recherches restent à mener pour étudier l'influence des substrats métalliques. Dans la littérature, seuls [Hong et Tsai \[2001\]](#) ont comparé plusieurs surfaces métalliques (aluminium, zinc et fer oxydés) mais sans expliquer leur différence de réactivité. Au laboratoire CIRIMAT, nous avons commencé à explorer l'influence de la rugosité et de la cristallinité. Celles-ci vont être étudiées plus avant, notamment grâce aux nouvelles analyses *in situ* mises en place au CIRIMAT et en collaboration avec d'autres laboratoires. Le but sera ainsi de définir les influences respectives de paramètres de surface vis-à-vis des amines : la structure cristallographique, la structure électronique, les paramètres énergétiques et thermodynamiques. Ces questions seront notamment traitées dans l'ANR AMETIST¹⁵, commencée fin 2022.

15. Projet AMETIST [2022b], Antoine Dubernard [Doc-7].

Chapitre 3

Projet de recherche

« *Tchaoupiner* manipuler quelque chose de manière inexpérimentée. *Mascagner* s'y prendre mal et maladroitement, en suant sang et eau, pour bricoler quelque chose. »

<http://occitanet.free.fr/tolosan/lexique.htm>

« *Gadru*, maladroit au travail. »

Vie quotidienne en Dombes :
glossaire du patois dombiste

« *Rouiller*, ne rien faire. »

Patois Lyonnais

Sommaire

3.1 Thématiques dans la continuité des travaux présentés	56
3.1.1 Avancées en mécanique des assemblages collés	56
3.1.2 Fatigue en mécanique des assemblages collés	57
3.1.3 Avancées dans la caractérisation des interphases	58
3.2 Vers de nouveaux domaines d'application : les biomatériaux	60
3.2.1 Revêtements sur matériaux thermoplastiques	60
3.2.2 Adhérence en odontologie	61
3.3 Conclusion	64

Mon projet de recherche est scindé en deux parties : la première partie est dans la continuité des travaux de recherche présentés dans ce mémoire, alors que la seconde partie marquera un tournant thématique en lien avec mon changement d'équipe en 2021. La seconde partie représentera donc des projets à moyen et long terme alors que la première partie décrira surtout des projets à court et moyen terme.

3.1 Thématiques dans la continuité des travaux présentés

Comme décrit dans le premier chapitre, la science de l'adhésion est pluridisciplinaire : ainsi, pour répondre aux problématiques de l'adhésion, les collaborations sont indispensables. L'axe transverse adhésion/adhérence du CIRIMAT (quinquennat HCERES 2016-2020) a permis d'initier une dynamique et sa poursuite est un point clé. En particulier, l'initiative TACCOS développée avec le laboratoire ICA et présentée en annexe (figure A.1, page V) est toujours active, notamment dans le projet MIAM¹. Enfin, les relations privilégiées avec le laboratoire ICGM dans le cadre de l'**Institut Carnot** Chimie Balard Cirimat ont permis de co-diriger une thèse². Ce trio de laboratoires est par ailleurs le socle académique de l'ANR AMETIST débutée fin 2022³.

3.1.1 Avancées en mécanique des assemblages collés

Depuis mon arrivée en 2008 au CIRIMAT, j'ai mis en place le test de flexion trois points selon la norme ISO 14679. Son application aux assemblages collés fait l'objet de développements, comme explicité dans le *chapitre 2* de ce mémoire. Cependant, ce test présente quelques limitations. La répartition des contraintes est fixée par les dimensions des échantillons, la distance entre appuis et donc la norme associée. Il paraît intéressant de pouvoir faire varier ces répartitions de contraintes pour obtenir une cartographie de l'adhérence en fonction du mode de sollicitation. Nous pouvons rappeler ici qu'en suivant la norme **ISO 14679 [1997]**, le mode de sollicitation préférentiel de l'interface est le mode I, comme explicité dans le chapitre précédent. Mon projet de recherche comprendra donc un volet de développement du test d'adhérence de flexion. La modification de la répartition des contraintes en passant par exemple à la flexion quatre points est une première idée. Cette nouvelle configuration permettrait entre autres d'obtenir un moment constant entre les appuis centraux et de solliciter l'interface substrat/plot en cisaillement. Ce premier volet pourra être accompagné par de la modélisation pour déterminer le mode de sollicitation principal, et ce, en collaboration avec l'ICA dans le cadre de l'initiative TACCOS. Cette configuration est d'ailleurs plus ou moins utilisée dans les études de **McAdams et Pearson [2005]** et **Maxwell [2001]**, présentées sur les figures 3.1 et 3.2 : le travail de modélisation associé n'a par contre à ma connaissance pas été mené à ce jour, ni la comparaison de l'adhérence mesurée en flexion trois avec celle obtenues en flexion quatre points.

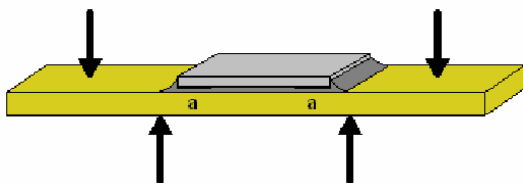


FIGURE 3.1 – Dans le domaine des semi-conducteurs, puce retournée sollicitée en flexion 4 points, d'après **McAdams et Pearson [2005]**.

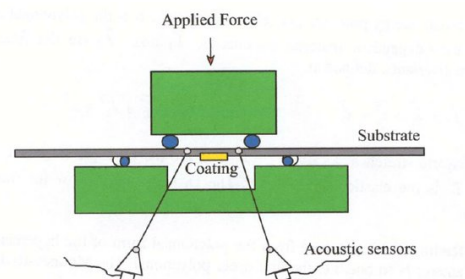


FIGURE 3.2 – Mesure de l'adhérence d'un revêtement par flexion 4 points et émission acoustique, d'après **Maxwell [2001]**.

1. Projet MIAM [2020c], Minh Nhat To, [CI-37].

2. Contrat doctoral Carnot [2020b], [Doc-6] [ACL-24,26] [CI-38] [CN-11,14].

3. Projet AMETIST [2022b], Antoine Dubernard [Doc-7].

La modification du test peut aller plus loin, comme présenté sur la figure 3.3 : cette configuration pourrait également répondre aux problématiques de l'équipe Revêtements et Traitements de Surfaces (RTS) du CIRIMAT dans nos projets communs, notamment dans le cadre de la thèse de Laura Parvaix ("Développement de cœur de piles de nouvelle génération SOFC et électrolyse haute température de la vapeur d'eau (EHT) visant à optimiser en parallèle performances électrochimiques et durabilité : essais de prototypage sur la plateforme hydrogène").

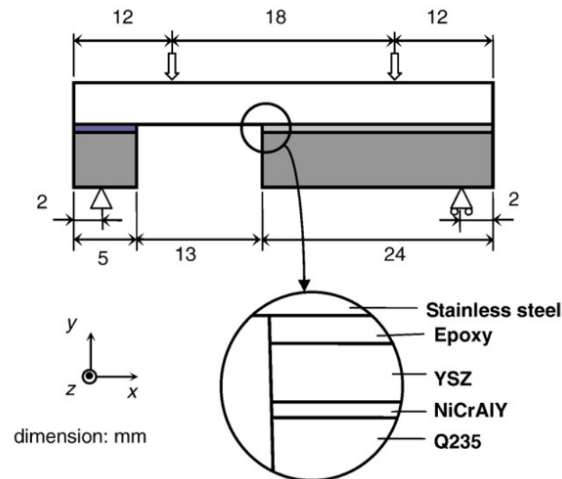


FIGURE 3.3 – Test de flexion 4 points modifié, pour la mesure de l'adhérence de barrières thermiques, d'après [Zhao et collab. \[2010\]](#).

Enfin, le virage vers le domaine des biomatériaux devrait avoir comme conséquence la mise en place de nouvelles géométries d'échantillons (adaptées aux matériaux céramiques par exemple) et de tests mécaniques *in situ* (par exemple en conditions humides mimant un environnement biologique). Ces points seront développés dans la seconde partie de ce chapitre.

3.1.2 Fatigue en mécanique des assemblages collés

Le second axe de recherche concerne la tenue en fatigue des interfaces : cette question est en effet récurrente lorsque je présente mes travaux de recherche devant un public industriel. Le test de flexion trois points possède les inconvénients présentés dans le chapitre précédent, mais sa capacité à caractériser l'interface et donc l'adhérence est un atout majeur. La question est donc de savoir si cette capacité, et la possibilité de localiser l'amorçage de la rupture, restent possibles lors de sollicitations en fatigue. Dans ce dernier cas, il est possible de qualifier les tests mécaniques selon la même terminologie qu'en sollicitation statique : selon la définition de l'adhésion donnée, un test d'adhésion en fatigue n'est pas possible, mais il pourrait exister des tests d'adhérence et des tests de rupture en fatigue. Peu de bibliographies existent à ce sujet, néanmoins, [Jeandrou et collab. \[2015\]](#) et [Wahab \[2012\]](#) ont écrit des revues sur la fatigue de joints collés. Ces deux articles dressent un panorama des usages dans ce domaine et on retrouve de manière classique les tests de joint à simple recouvrement, les tests TAST (thick adherend shear test), Arcan, DCB... Les contraintes appliquées sont des contraintes ondulées de traction avec un rapport de contrainte R souvent compris entre 0,1 et 0,5 ($R = \frac{\sigma_{min}}{\sigma_{max}}$).

Comme présenté précédemment, ces tests ont tous des qualités et permettent de faire varier le mode de sollicitation ainsi que l'étape de la rupture étudiée (amorçage ou propagation). En revanche, ils ne sollicitent pas prioritairement l'interface et l'étude des faciès de rupture est rarement associée aux résultats mécaniques. Ce sont donc des tests des assemblages dans leur intégralité. [Shenoy et collab. \[2010a,b\]](#) vont d'ailleurs plus loin dans l'analyse du test en fatigue de joints à simple recouvrement en étudiant le profil de contraintes par éléments finis et le faciès de rupture.

Le chemin de rupture est alors clairement cohésif. Ces études sont indispensables dans la prédiction de durée de vie de joints collés et permettent une caractérisation fine de la colle (par exemple dans le cas du test Arcan), ou de la structure. Il n'existe toutefois pas de travaux sur l'influence des réactions aux interfaces sur l'adhérence lors d'essais de fatigue. Le développement d'un test permettant la caractérisation en fatigue d'une interface, permettra de répondre à ce défi. Il serait alors complémentaire des études menées en parallèle avec l'ICA, permettant d'extraire des données quantitatives contribuant à la prédiction de durée de vie des interfaces.

3.1.3 Avancées dans la caractérisation des interphases

À court terme, en lien avec les développements des tests mécaniques d'interfaces, la caractérisation physico-chimique des interphases et des réactions aux interfaces sera poursuivie. Cette caractérisation globale et les liens associés avec les partenaires sont représentés dans la figure 3.4. En particulier, deux projets importants viennent de commencer. Il s'agit du projet ANR AMETIST⁴ et du projet COCA⁵, montrant l'intérêt des communautés aussi bien académiques qu'industrielles du sujet.

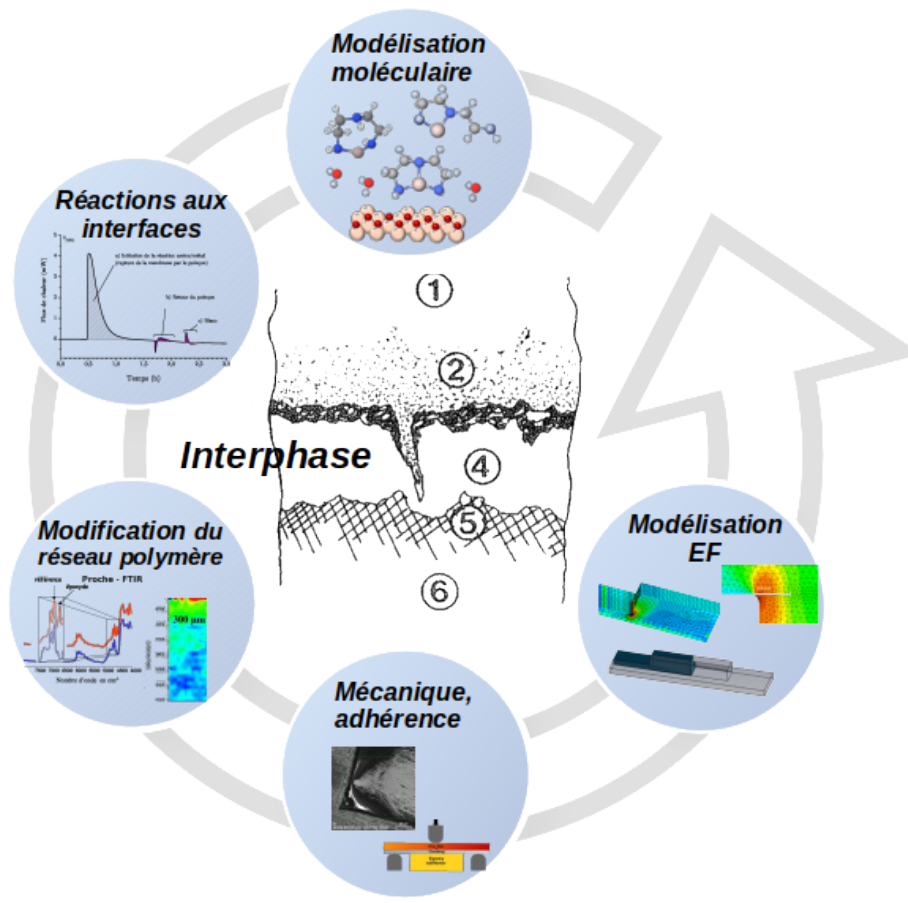


FIGURE 3.4 – Caractérisation des interphases.

Le projet ANR-PRCE AMETIST part du postulat qu'on ne dispose toujours quasiment pas d'informations thermodynamiques ou mécanistiques sur la formation de ces interphases. Il est donc crucial de développer les approches que nous avons initiées pour explorer *in situ* les interactions menant à la formation des interphases, et ainsi mieux comprendre les mécanismes impliqués au niveau moléculaire, voire prédire le comportement des matériaux finaux.

4. Projet AMETIST [2022b] : ANR PRCE 2022-2026.

5. Projet COCA [2023a] : thèse IRT M2P 2023-2026.

Les analyses *in situ* comprendront la poursuite des travaux avec le calorimètre de mélange, mais également la spectrométrie Mössbauer (dans le cas de substrats à base de fer pour étudier son environnement local) et la spectrométrie d'absorption des rayons X pour observer la géométrie et la conformation électronique des complexes amine-métal. Dans les années à venir, je vais donc continuer à analyser la structuration microscopique de l'interphase formée par l'époxyde, l'amine et les métaux. L'objectif est de comprendre et *in fine* d'améliorer les propriétés thermiques/mécaniques (adhérence) des pièces multimatériaux finales, en collaboration avec l'ICGM (Institut Charles Gerhardt Montpellier) et en particulier Fabrice Salles, spécialiste de simulation pour faire suite aux travaux publiés et en cours. Il sera ainsi possible d'étudier à la fois les échelles microscopiques et macroscopiques, comme le montre la figure 3.4.

Les objectifs de ces futures recherches sont multiples : le premier sera de proposer un modèle réaliste de l'interphase en couplant différentes techniques expérimentales et théoriques et de mieux comprendre les interactions entre les différents composants du système en fonction de la nature et du degré d'(hydr)oxydation du métal et de la nature de l'amine. En effet, peu d'équipes de recherche travaillent sur plusieurs substrats métalliques et aucune n'a expliqué les influences des structures cristallographiques, des structures électroniques, ou des paramètres énergétiques et thermodynamiques. Dans le projet AMETIST⁶, plusieurs métaux purs (Fe, Al, Cu, Ti) et plusieurs alliages (base Titane TA6V et acier AISI321 principalement) seront ainsi caractérisés et leur réactivité vis-à-vis d'une ou plusieurs amines sera évaluée. Bien sûr, les paramètres externes tels que la température et l'humidité relative de l'atmosphère seront pris en compte. Enfin, j'aimerais relier les propriétés macroscopiques (et en particulier l'adhérence) aux interactions et à la structuration de l'interphase. Ceci permettra à terme d'évaluer l'importance de modifications de formulation de colles en réduisant le nombre de tests de qualification : seules les formulations les plus prometteuses seraient alors soumises à ces tests d'adhérences, de fatigue ou de vieillissement. L'influence de la formation de l'interphase sera également prise en compte tout au long de la durée de vie de l'assemblage : le chapitre précédent a en effet présenté des résultats montrant le bénéfice de la formation d'interphases sur l'adhérence après plusieurs mois de vieillissement hygrothermique (6°C, 85% d'humidité relative), alors qu'initialement la présence d'une interphase faisait diminuer l'adhérence par rapport à un système époxyde-amine/alliage en aluminium identique sans interphase. À cette étape, il sera alors possible de relier ces résultats à la modélisation mécanique, en lien avec les travaux collaboratifs effectués avec l'ICA.

Quant au projet IRT-M2P COCA⁷, il vise à étudier et comprendre les mécanismes de formation des interphases dans les systèmes impliquant des alliages d'aluminium anodisés, imprégnés, colmatés et des peintures. Dans ce projet, les substrats initiaux (et donc leur structure électronique) varieront peu : ce seront des alliages en aluminium des séries 2000 (riches en cuivre) et 7000 (comportant principalement du zinc comme élément d'alliage, mais également du magnésium et du cuivre). C'est l'influence des traitements de surface, en particulier l'anodisation suivie d'étapes d'imprégnation et de colmatation qui sera étudiée. Ces traitements de surface auront une influence sur les structures cristallographiques, ainsi que les paramètres énergétiques et thermodynamiques : ce projet visera alors à extraire les paramètres les plus influents des surfaces sur l'adhérence de peintures sur ces substrats en alliage d'aluminium.

Ces deux projets sont très complémentaires et devraient permettre de mieux appréhender les influences des paramètres de surface sur l'adhérence.

6. Projet AMETIST [2022b], Antoine Dubernard [Doc-7].

7. Projet COCA [2023a], Maxime Blanc [Doc-8].

3.2 Vers de nouveaux domaines d'application : les biomatériaux

Après avoir effectué mes travaux de recherche pendant douze ans au sein de l'équipe *SURF* (Surface : réactivité, protection), j'ai rejoint l'équipe PPB (Phosphates, Pharmacotechnie, Biomatériaux) en 2021 : je souhaitais en effet me rapprocher de ces thématiques de recherche et la transition est en cours. L'idée est d'utiliser mes compétences dans les domaines de la physico-chimie des polymères, la caractérisation des interphases et la mesure de l'adhérence pour des applications biomédicales. J'ai ainsi déjà pu participer ponctuellement à des projets sur "les matériaux pour la santé", tout en continuant mes activités "historiques". Les conférences de Chester de 1986 et 1991 ont permis de définir un biomatériau comme "A material intended to interface with biological systems to evaluate, treat, augment, or replace any tissue, organ, or function of the body"⁸ (Williams et European Society for Biomaterials [1986 et 1991]). Amédée Vilamitjana et Fricain [2017] ont montré que cette définition impliquait notamment que les biomatériaux étaient des matériaux, synthétiques ou vivants, utilisables à des fins médicales pour remplacer une partie ou une fonction d'un organe ou d'un tissu. Ils doivent respecter plusieurs obligations :

- être bien tolérés par le receveur ;
- ne pas contenir de substance toxique ;
- répondre à des contraintes mécaniques pour s'adapter aux pressions exercées par l'environnement.

En particulier, l'équipe PPB travaille depuis de nombreuses années sur la synthèse, la mise en forme, la caractérisation et la mise en forme de phosphates de calcium tels que l'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ et les apatites biomimétiques. Les axes de recherche décrits ci-après associeront donc pour la plupart l'hydroxyapatite à un autre matériau, et je souhaite étudier les éventuelles interactions entre hydroxyapatite et polymères (*cf.* section suivante et projet ANR Ca-PEEK⁸) ou métaux (en particulier les alliages base Titane comme le TA6V), la formation d'éventuelles interphases et mesurer la résistance des interfaces formées, c'est-à-dire l'adhérence.

3.2.1 Revêtements sur matériaux thermoplastiques

Pour appréhender ce nouveau domaine de recherche, en 2021, j'avais porté la proposition du projet ANR Ca-PEEK (*Revêtement d'apatite biomimétique adhérent sur des dispositifs médicaux à base de polymère inerte de type polyétheréthercétone : une approche intégrée*). Le projet n'a pas été accepté en 2021, mais a été retravaillé au sein de l'équipe, redéposé par Ghislaine Bertrand car j'étais porteuse d'un autre projet (ANR AMETIST), et accepté en 2022.

Le PEEK (Polyétheréthercétone) est un homopolymère, semi-cristallin. Son taux de cristallinité varie autour de 30 % lorsqu'il est moulé par injection. Son module d'élasticité varie de 3 à 4 GPa lorsqu'il n'est pas chargé. Si les polymères PEEK sont de plus en plus utilisés en chirurgie maxillo-faciale (faibles densité et coût, facilité de mise en forme, radiotransparence) leur inertie chimique limite leur ostéointégration (Kurtz [2019]). Pour étendre l'usage du PEEK dans les implants (cages de fusion vertébrales, chirurgie crânienne), apporter de l'immuno-modularité, des propriétés antibactériennes et proposer la prochaine génération d'implants PEEK bioactifs, la surface sera revêtue d'apatite biomimétique. Pour assurer la tenue du multimatériau, la cohésion de revêtement d'hydroxyapatite et son adhérence au substrat PEEK devront être suffisamment élevées au regard des applications visées : en effet, cohésion et adhérence minimales doivent éviter toute production de débris pro-inflammatoires qui pourraient s'accumuler localement ou circuler dans le corps humain.

Le laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB) sera en charge des traitements de surface et mise en œuvre des revêtements. Par exemple, le sablage sera utilisé afin de favoriser l'ancrage mécanique, comme ceci a été discuté lors de la présentation des théories de l'adhésion dans le premier chapitre de ce mémoire.

8. Projet ANRCa-PEEK [2023b].

L'application du revêtement sera ensuite effectuée par projection dynamique par gaz froid (cold spray en anglais et de manière usuelle en français). Des poudres commerciales d'hydroxyapatite seront utilisées dans un premier temps, puis le CIRIMAT pourra synthétiser à façon des poudres nanocristallines biomimétiques dans un second temps. Celles-ci ont déjà pu être déposées sur des substrats en alliage de TA6V à haute vitesse et température proche de l'ambiante (Kergourlay et collab. [2016]).

Un point critique du projet est donc l'adhérence du revêtement sur substrat PEEK. Dans la première partie du projet, je serai en charge de quantifier cette adhérence en fonction des paramètres des traitements de surface afin d'évaluer leur efficacité.

L'appréhension de la relation structure / propriété passera également par la caractérisation physico-chimique des faciès de rupture pour comprendre les phénomènes mis en jeu à l'interface PEEK / apatite et d'aider à l'optimisation des traitements et revêtements du PEEK.

3.2.2 Adhérence en odontologie

On retrouve le PEEK dans le domaine dentaire, en particulier pour les fixations d'implants, mais ce domaine me paraît surtout intéressant à explorer pour la multiplicité des problématiques d'interface, d'adhérence et de collage. Outre les journaux généralistes sur les biomatériaux utilisés dans le domaine dentaire, il existe un journal très spécifique sur ce domaine de l'adhésion en odontologie :

◆ ***The Journal of Adhesive Dentistry***

Première parution : 2001

Rédacteurs en chef en 2023 : Roland Frankenberger et Bart Van Meerbeek

Maison d'édition : Quintessence publishing

Facteur d'impact en 2022 : 3,3

Il existe bien sûr déjà quelques revues bibliographiques sur l'adhésion en odontologie (von Fraunhofer et Anthony [2012]; Marshall et collab. [2010]; Özcan et collab. [2012]; Zhao et collab. [2021]) et la mesure de l'adhérence (Kelly et collab. [1989]; Mourad et Aminah [2018]; Rasmussen [1978]; Rekow et collab. [2009]; Salz et Bock [2010]; Söderholm [2009]; Triani et collab. [2022]), avec les mêmes différences d'approche des chercheurs mécaniciens et physico-chimistes, et les mêmes limites des tests d'adhérence. La thèse de Noudeau [1993] propose par ailleurs un état de l'art intéressant sur le sujet, des mécanismes de l'adhésion à l'adhérence sur divers substrats (émail, dentine, céramiques), en passant par les familles de colles, les problèmes de biocompatibilité et cytotoxicité ainsi que les protocoles de collage.

Les travaux de reconstruction en odontologie sont nombreux et diversifiés, à la mesure des matériaux et interfaces potentiellement mis en jeu : céramiques, composites de reconstruction, dent, colles... Les problématiques d'adhérence associées à cette diversité de matériaux offrent alors d'intéressantes perspectives de travail. De l'extérieur vers l'intérieur, la dent est composée d'émail, de dentine puis de pulpe. L'émail et la dentine sont des composites d'hydroxyapatite et collagène essentiellement, ce qui inscrit parfaitement ces études d'adhérence et de réaction aux interfaces dans les thématiques de l'équipe PPB. Par contre la stœchiométrie et la cristallinités des hydroxyapatites de l'émail et de la dentine diffèrent fortement, multipliant les interfaces.

Ainsi, en prenant en compte la multiplicité des matériaux et en observant un schéma de restauration, de nombreuses interfaces sont mises en évidence (figure 3.5) :

- charge/matrice dans le composite;
- composite/colle;
- émail/colle;
- dentine/colle.

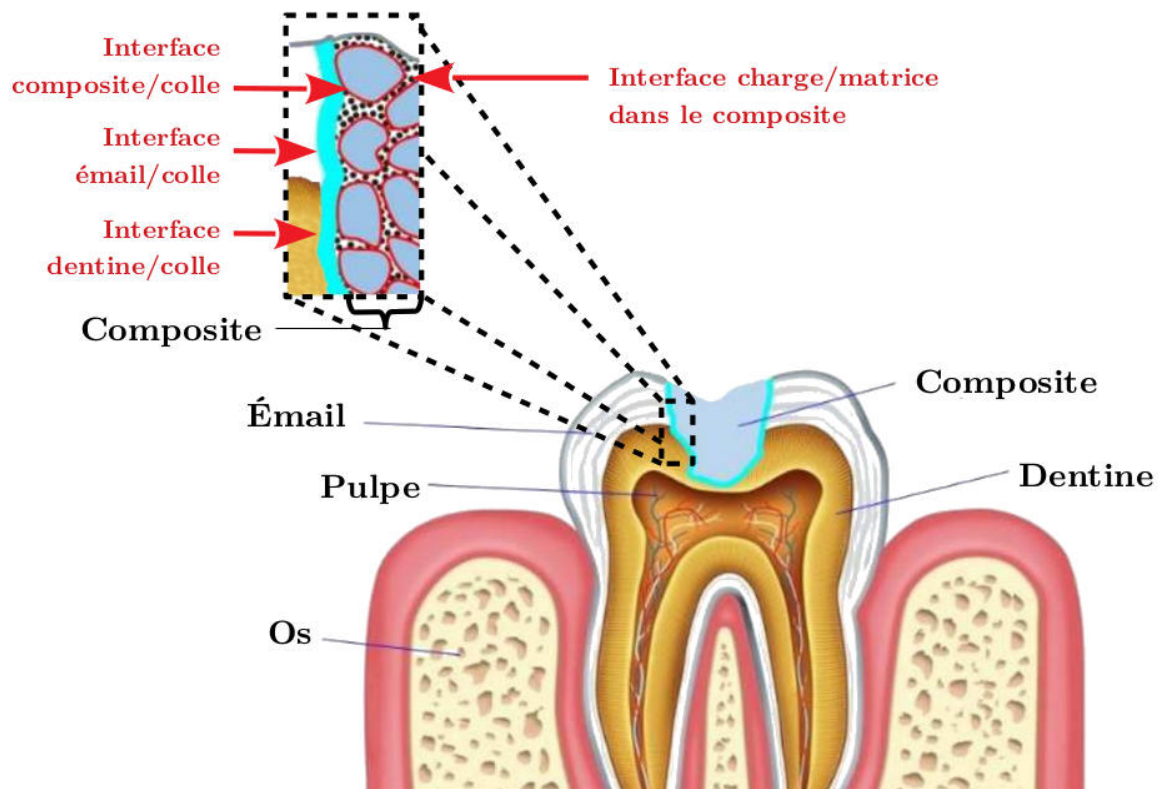


FIGURE 3.5 – Schéma d'une restauration et mise en évidence des interfaces, adapté de [Chaput et Faure \[2019\]](#).

Les composites utilisés dans la restauration dentaire sont généralement des mélanges de polymère et de charges ([Ferracane \[2011\]](#)). Les charges sont souvent des charges céramiques, mais elles peuvent également se trouver sous forme de fibres de verre, de carbone, de polyamide ou de polyéthylène ([Khan et collab. \[2015\]](#)). Il existe également des composites à matrice céramique, dont les dimensions varient moins avec le temps ([Canceill et collab. \[2017\]](#)). Les matrices polymères sont fréquemment issues de monomères méthacrylates qui polymérisent par voie radicalaire selon un processus de polymérisation en chaîne : les monomères utilisés en odontologie possèdent une fonctionnalité strictement supérieure à deux menant après la réaction de polymérisation à un polymère thermodurcissable ([Chaput et Faure \[2019\]](#); [Delrieu et collab. \[2020\]](#)). La définition du mot “résine” utilisée dans le cas des époxydes s’applique alors ici : la résine est bien le mélange de monomères visqueux destinée à devenir un thermodurcissable.

Il existe déjà dans les composites de nombreuses interfaces charge/matrice, propices à des études d’adhérence pour l’optimisation des transferts de charges et ainsi des propriétés mécaniques du composite. Néanmoins, j’aimerais surtout m’intéresser au lien entre ce composite de restauration et la dent : ce lien se fait au moyen d’une colle, déposée sur la dent après un traitement de surface. L’interface colle/composite pose rarement problème, car les monomères mis en jeu dans les colles et composites à matrice organiques appartiennent généralement à la même famille et possèdent donc une compatibilité chimique très élevée. Ce sont alors les interfaces colle/dentine et colle/émail qui seront les interfaces critiques.

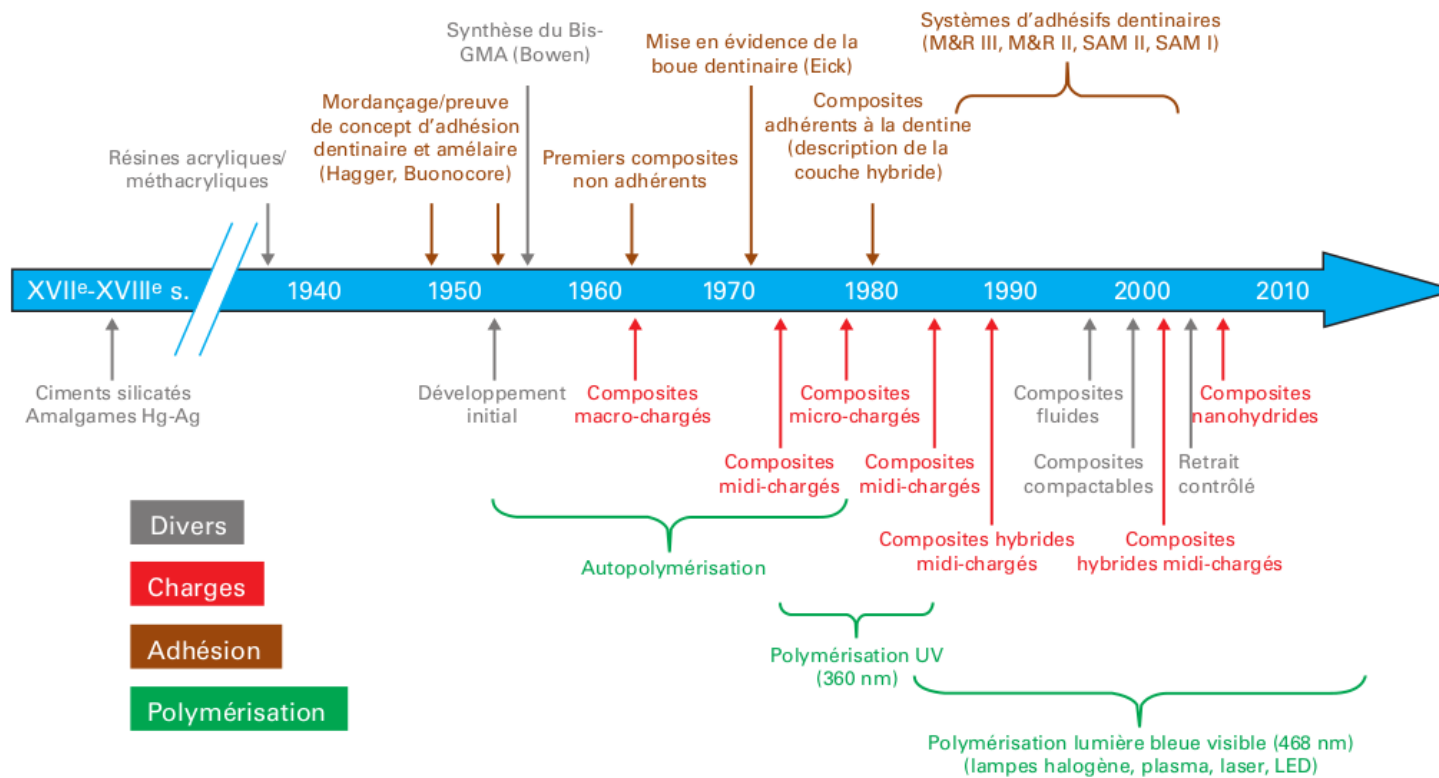


FIGURE 3.6 – Évolution au cours du temps des matériaux pour la restauration dentaire directe Chaput et Faure [2019], adapté de Bayne [2013].

Il existe des historiques de colles et composites de comblement utilisés en odontologie, comme ceux de [Van Meerbeek et collab. \[2020\]](#) et [Mayou et collab. \[2018\]](#) qui présentent notamment les colles de dernière génération couramment appelées “systèmes adhésifs universels”. [Chaput et Faure \[2019\]](#) représentent cet historique dans le cas des composites de comblement dont la technologie de collage est intimement liée à celle des colles, sous forme de frise chronologique synthétique (figure 3.6). D’autres interfaces sont aussi source d’intérêt comme celles liées au collage de prothèses céramiques sur implants en alliage de titane TA6V par exemple. Dans ce cas, deux interfaces sont mises en jeu : TA6V/colle et colle/céramique. Là encore, les colles utilisées sont à base de monomères méthacrylates.

Quelles que soient les applications en odontologie, les éventuelles interactions des colles avec l’émail, la dentine, le TA6V ou des céramiques de synthèse de type hydroxyapatite pourraient alors être étudiées en fonction du pH, notamment par calorimétrie de mélange. La présence d’éventuelles interphases est en effet critique, comme le présente la revue de [Geckeler et collab. \[1997\]](#).

Ainsi, je pense que la combinaison des compétences de l’équipe de l’initiative TACCOS et de l’équipe PPB peut permettre d’aller plus loin dans la compréhension des phénomènes aux interfaces, la mesure de l’adhérence et la prédiction de durée de vie des restaurations. En particulier, le test de flexion trois points paraît adapté aux mesures de l’adhérence : il a d’ailleurs déjà été utilisé dans les années 90’ et normé dans le domaine de l’odontologie ([ISO 9693 \[2019\]](#); [Lenz et Kessel \[1998\]](#); [Lenz et collab. \[1995\]](#); [Pröbster et collab. \[1996\]](#)). Ceci pourrait être couplé aux autres perspectives présentées dans ce chapitre, et notamment les mesures de performance en fatigue. Dans le cas des applications dentaires, la mesure de contraintes ondulées de compression seraient privilégiées, correspondant mieux à la fonction de mastication.

Enfin, des tests en environnement proche de la salive seraient intéressants pour prendre en compte les agressions chimiques et bactériennes. Là encore, la calorimétrie de mélange paraît un outil de choix pour la caractérisation des interactions.

3.3 Conclusion

Les compétences acquises et méthodologies d’étude mises au point en étudiant les interfaces et interphases époxyde-amine/métal seront très utiles à l’étude de nouveaux systèmes dans le domaine des biomatériaux. En particulier, les réactions aux interfaces seront étudiées à l’aide de plusieurs analyses *in situ*, au CIRIMAT ou en collaboration avec d’autres laboratoires. Les ANR sélectionnées en 2022 sont ainsi un reflet de cette transition : la première, AMETIST, reste sur des systèmes polymère-métal pour des applications aéronautiques, mais permettra d’aller plus avant dans les caractérisations *in situ* et de mieux comprendre l’influence des propriétés des substrats métalliques. La seconde Ca-PEEK me permettra de transférer les compétences et méthodes de caractérisations présentées à de nouveaux systèmes, destinés au domaine biomédical. En particulier, les interactions PEEK-(hydroxy)apatite seront caractérisées et reliées à l’adhérence des revêtements apatitiques déposés sur substrat polymère. Cette seconde ANR sera le lien vers les travaux envisagés dans le domaine biomédical et par exemple l’application au collage en odontologie.

Conclusion

*« Ce n'est qu'en essayant
continuellement que l'on finit par
réussir... En d'autres termes... Plus
ça rate et plus on a de chances que
ça marche... »*

Devise Shadok



La Société Française de l'Adhésion, les collaborations avec ses adhérents et les échanges lors des journées scientifiques ont été le fondement des travaux réalisés et présentés dans ce mémoire. J'ai souhaité relater une chronologie de l'adhésion et du collage, des points de vue technologiques et scientifiques. L'histoire est ici restreinte au domaine des polymères utilisés comme colles. En particulier, la classe de colles issues de mélanges de monomères époxyde et amine a été étudiée, mais les concepts s'adressent bien sûr aux autres classes de matériaux : cette transversalité aura été le fil conducteur des travaux présentés et futurs, des collaborations avec les autres équipes du CIRIMAT notamment dans le cadre de l'axe transverse adhésion/adhérence que j'ai animé entre 2016 et 2020, et des collaborations académiques, par exemple dans le cadre de l'initiative TACCOS, co-créeée en 2017 et co-animée avec Frédéric Lachaud et Éric Paroissien (ICA).

Les assemblages collés comportent plusieurs matériaux et le cœur de ces travaux est l'étude des interfaces. Les interfaces ont été décrites comme un plan (d'épaisseur nulle) entre deux milieux, concept macroscopique et vue idéalisée des phénomènes observés. En réalité, et d'un point de vue microscopique, la frontière entre deux matériaux s'étend sur une épaisseur non nulle : l'interphase. Dans ce manuscrit, la description des interphases s'est focalisée sur les systèmes époxyde-amine/métal dans le cas de nombreux alliages métalliques ou métaux purs, recouverts de leur couche d'oxyde et d'hydroxyde. Pour étudier ces interphases, des analyses, initialement *post-mortem*, ont été complétées par de nouvelles analyses *in situ*, telles que la calorimétrie de mélange. Des collaborations avec l'ICGM et **Fabrice Salles** en particulier ont permis de modéliser les interactions entre les amines et les ions métalliques. Ces caractérisations ont été mises en regard de l'adhérence de divers polyépoxy sur des surfaces métalliques, dans le but d'évaluer le comportement global d'un assemblage en service. Pour cela, une forte collaboration avec l'ICA et notamment **Éric Paroissien** a permis de développer des méthodes semi-analytiques et numériques.

J'ai choisi de présenter des recherches suivant ce fil rouge de systèmes époxyde-amine/métal et continue d'étudier ces systèmes ou des systèmes connexes, en particulier dans le cadre d'une collaboration avec l'Université de Linz (Autriche), dans laquelle travaille **Gernot Wallner**. En parallèle, différents projets ont permis de travailler sur d'autres multi-matériaux : l'adhérence de la glace sur des substrats d'alliage d'aluminium revêtus, des peintures polyester-mélanine et des colles souples sur substrats acier galvanisé et alliage aluminium respectivement, des peintures polyuréthane sur composite PEEK-fibres de carbone, l'adhérence de revêtements d'hydroxyapatite sur alliage base titane. Enfin, le projet ADEME BOPA (Panneau sandwich Oméga Biosourcé pour l'Aéronautique) a permis d'appliquer les techniques d'analyse des interphases à des systèmes particulièrement complexes mettant en jeu des fibres naturelles (fibres de lin), en partenariat avec le LCA (laboratoire de chimie agro-industrielle) et **Antoine Rouilly** en particulier. Ce projet est le maillon permettant de proposer ces techniques aux systèmes contenant des matériaux naturels.

C'est dans le domaine des biomatériaux que je vois principalement mon avenir dans la recherche, en transférant les connaissances et compétences acquises dans le cas de systèmes spécifiques époxyde-amine/aluminium entre autres. Les connaissances de l'équipe PPB et de **Christophe Drouet** en particulier dans le domaine des synthèses et caractérisations d'(hydroxy)apatites me permettent d'imaginer de nouveaux projets en réponse aux problématiques odontologiques. Dans ce cadre, les interfaces sont nombreuses et leur étude complexe. La mise en commun des compétences acquises durant le bilan présenté, de l'équipe PPB dans le domaine des matériaux et du CIRIMAT dans le domaine de la caractérisation des matériaux devrait permettre d'aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de collage en odontologie voire en orthopédie et peut-être d'augmenter la fiabilité des produits et procédés.

J'aimerais également approfondir l'utilisation de certaines techniques d'analyse à l'étude des interphases, comme la spectroscopie/microscopie Raman avec **Olivier Marsan** (CIRIMAT) et le MEB-FIB avec **Claudie Josse** (centre de microcaractérisation Raimond Castaing). Pour aller encore plus loin dans l'analyse des spectres des techniques de spectroscopies vibrationnelles entre autres, j'aimerais enfin retravailler sur les algorithmes de modélisation. Les collaborations avec **Adrien Brochier** (Université de Paris Cité), puis **Louise Travé-Massuyès** (LAAS-Laboratoire d'analyse et d'architecture des systèmes) ont ouvert un champ des possibles passionnant avec les techniques d'analyse par intervalles que j'ai trouvées particulièrement adaptées au domaine de l'analyse des matériaux et de la prédiction des comportements.

Ayant un attrait particulier pour la science ouverte, j'aimerais en outre m'investir en partageant des idées et communiquant sur les outils d'aide à la recherche et les questions éthiques qui se posent lors de la rédaction d'un projet : j'aimerais notamment partager des recherches les plus ouvertes possible en favorisant les outils libres et prendre le temps d'initier toujours plus de liens entre les domaines scientifiques en favorisant la "slow science"⁹.

9. Isabelle Stengers, Une autre science est possible! Manifeste pour un ralentissement des sciences, Paris, La Découverte, series : "Les Empêcheurs de penser en rond", 2013, 216 p.

Bibliographie

Les nombres après chaque référence bibliographique indiquent les numéros de page où apparaît chaque référence.

- Abrahami, S. T., T. Hauffman, J. M. M. de Kok, J. M. C. Mol et H. Terryn. 2016, «Effect of anodic aluminum oxide chemistry on adhesive bonding of epoxy», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, n° 35, p. 19 670–19 677. [45](#)
- Amédée Vilamitjana, J. et J.-C. Fricain. 2017, «Biomatériaux : L'ingénierie tissulaire au secours du corps humain», cahier de recherche, INSERM. [60](#)
- Aoki, M., A. Shundo, K. Okamoto, T. Ganbe et K. Tanaka. 2019, «Segregation of an amine component in a model epoxy resin at a copper interface», *Polymer Journal*, vol. 51, n° 3, p. 359–363. [45](#)
- Arita, H., A. Arita et K. Kishi. 2002, «Reaction of ethylenediamine with ultra-thin titanium oxides on Cu(100) modified by sodium oxide», *Surface Science*, vol. 516, n° 1, p. 191–202. [46](#)
- ASTMD 4541-17. 2017, Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers. [30](#)
- Aufray, M. 2005, *Caractérisation physico-chimique des interphases époxyde-amine/oxyde ou hydroxyde métallique, et de leurs constituants*, thèse de doctorat, présentée devant l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. [44](#), [46](#), [47](#), [50](#), [51](#), [52](#)
- Aufray, M., C. Josse, A. Balbo, C. Monticelli, E. Švara Fabjan, L. Škrlep, T. Kosec, N. Gartner, C. Martini, G. Masi, C. Chiavari, E. Bernardi, M. C. Bignozzi, L. Robbiola, M. Babnik, T. Koršič et M. Kete. 2019, «Practical adhesion measurements of protective coatings on bronze by three-point bending test», *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 16, p. 146–1477. [27](#), [28](#)
- Aufray, M. et A. A. Roche. 2006a, *Adhesion - Current Research and Application*, chap. Properties of the interphase epoxy-amine / metal : Influences from the nature of the amine and the metal, Wiley-VCH, Weinheim (Germany), p. 89–102. [44](#), [51](#), [52](#)
- Aufray, M. et A. A. Roche. 2006b, «Residual stresses and practical adhesion : Effect of organo-metallic complex formation and crystallization», *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 20, n° 16, p. 1889–1903. [44](#), [46](#)
- Aufray, M. et A. A. Roche. 2007, «Epoxy-amine/metal interphases : Influences from sharp needle-like crystal formation», *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 27, n° 5, p. 387–393. [44](#), [47](#), [51](#), [52](#)
- Aufray, M. et A. A. Roche. 2008, «Is gold always chemically passive : Study and comparison of the epoxy-amine/metals interphases», *Applied Surface Science*, vol. 254, n° 7, p. 1936–1941. [44](#), [46](#), [47](#), [49](#)
- Bahlakeh, G., M. Ghaffari, M. R. Saeb, B. Ramezanzadeh, F. D. Proft et H. Terryn. 2016, «A close-up of the effect of iron oxide type on the interfacial interaction between epoxy and carbon steel : Combined molecular dynamics simulations and quantum mechanics», *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, p. 11 014–11 026. [44](#)
- Balladon, P. 1993, «Analyse mécanique simplifiée du test d'adhérence en flexion 3 points», Rapport technique N M 93/24, Institut de recherche de la sidérurgie (ancien nom d'ArcelorMittal). [35](#)
- Ballerini, G., K. Ogle et M.-G. Barthés-Labrousse. 2007, «The acid-base properties of the surface of native zinc oxide layers : An xps study of adsorption of 1,2-diaminoethane», *Applied Surface Science*, vol. 253, n° 16, p. 6860–6867. [45](#)

- Barthés-Labrousse, M.-G. 2002, «Acid-base characterisation of flat oxide-covered metal surfaces», *Vacuum*, vol. 67, n° 3-4, p. 385–392. [45](#), [46](#)
- Barthés-Labrousse, M.-G. 2012, «Mechanisms of formation of the interphase in epoxy-amine/aluminium joints», *The Journal of Adhesion*, vol. 88, n° 8, p. 699–719. [45](#), [46](#), [49](#)
- Bayne, S. C. 2013, «Beginnings of the dental composite revolution», *The Journal of the American Dental Association*, vol. 144, p. 42S–46S. [63](#)
- Belei, C., R. Pommer et S. Amancio-Filho. 2022, «Optimization of additive manufacturing for the production of short carbon fiber-reinforced polyamide/Ti-6Al-4V hybrid parts», *Materials & Design*, vol. 219, p. 110 776. [25](#)
- Benabdi, M. 1998, *Étude des Propriétés mécaniques de l'interphase polymère/métal*, thèse de doctorat, Université Lyon 1. [44](#)
- Benson, N. K. 1967, *Adhesion and adhesives, volume 2 : applications*, chap. Mechanical testing of bonded joints, 2^e éd., Elsevier publishing company : Amsterdam, London, New York. [37](#)
- Bentadjine, S. 2000, *Mécanismes de formation et propriétés physico-chimiques et mécaniques des interphases époxy-diamine / métal*, thèse de doctorat, Institut National de Sciences Appliquées de Lyon. [44](#), [46](#), [47](#)
- Bentadjine, S., R. Petiaud, A. A. Roche et V. Massardier. 2001, «Organo-metallic complex characterization formed when liquid epoxy-diamine mixtures are applied onto metallic substrates», *Polymer*, vol. 42, n° 14, p. 6271–6282. [44](#), [46](#), [51](#)
- Bergman, B. 1984, «On the estimation of the weibull modulus», *Journal of Materials Science Letters*, vol. 3, n° 8, p. 689–692. [30](#)
- Bikerman, J. 1961, *The Science of Adhesive Joints*, Academic Press, New York et London. [20](#)
- Birro, T. V. 2021, *Prédiction de la rupture adhésive des assemblages collés de substrats métalliques*, thèse de doctorat, Université de Toulouse délivrée par l'Institut Supérieur de l'Aéronautique et de l'Espace. [29](#), [36](#), [37](#)
- Birro, T. V., M. Aufray, E. Paroissien et F. Lachaud. 2021, «Assessment of interface failure behaviour for brittle adhesive using the three-point bending test», *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 110, p. 10 289. [28](#), [29](#)
- Birro, T. V., E. Paroissien, M. Aufray et F. Lachaud. 2020, «A methodology based on the coupled criterion for the assessment of adhesive-to-adherend interface crack initiation», *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 102, p. 102 664. [36](#)
- Bockenheimer, C., D. Fata, W. Possart, M. Rothenfusser, U. Netzelmann et H. Schaefer. 2002a, «The method of non-linear ultrasound as a tool for the non-destructive inspection of structural epoxy-metal bonds—a résumé», *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 22, n° 3, p. 227–233. [45](#)
- Bockenheimer, C., B. Valeske et W. Possart. 2002b, «Network structure in epoxy aluminium bonds after mechanical treatment», *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 22, n° 5, p. 349–356. [45](#)
- Bolouri, H., R. Pethrick et S. Affrossman. 1983, «Bonding of a simulated epoxy resin to aluminium surfaces studied by XPS», *Applications of Surface Science*, vol. 17, n° 2, p. 231. [45](#)
- Bordes, M., P. Davies, J.-Y. Cognard, L. Sohier, V. Sauvart-Moynot et J. Galy. 2009, «Prediction of long term strength of adhesively bonded steel/epoxy joints in sea water», *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 29, n° 6, p. 595–608. [53](#)

- Borges, C., E. Marques, R. Carbas, C. Ueffing, P. Weißgraeber et L. da Silva. 2021, «Review on the effect of moisture and contamination on the interfacial properties of adhesive joints», *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C : Journal of Mechanical Engineering Science*, vol. 235, n° 3, p. 527–549. [46](#), [53](#)
- Bosma, M. et M. Oosterbroek. 1994, «A quantitative adhesion test for coated plastics», *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 14, n° 2, p. 93–102. [35](#)
- Bouchet, J. 2000, *Influence des propriétés d'interphase sur les comportements d'éléments structuraux de multi-matériaux carbone-époxy/aluminium : cas des absorbeurs d'énergie*, thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon I. [35](#), [37](#), [44](#)
- Bouchet, J. et A.-A. Roche. 2002, «The formation of epoxy/metal interphases : Mechanisms and their role in practical adhesion», *The Journal of Adhesion*, vol. 78, n° 9, p. 799–830. [44](#)
- Bouchet, J., A. A. Roche et P. Hamelin. 1999, «Internal stresses, Young's modulus and practical adhesion of organic coatings applied onto 5754 aluminium alloy», *Thin Solid Films*, vol. 355-356, p. 270–276. [44](#)
- Bouchet, J., A. A. Roche et E. Jacquelin. 2001a, «Determination of residual stresses in coated metallic substrates», *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 15, n° 3, p. 321–343. [44](#)
- Bouchet, J., A. A. Roche et E. Jacquelin. 2001b, «The role of the polymer/metal interphase and its residual stresses in the critical strain energy release rate (gc) determined using a three-point flexure test», *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 15, n° 3, p. 345–369. [35](#), [37](#), [44](#)
- Bouchet, J., A. A. Roche et E. Jacquelin. 2002, «How do residual stresses and interphase mechanical properties affect practical adhesion of epoxy diamine/metallic substrate systems?», *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 16, n° 12, p. 1603–1623. [35](#), [44](#)
- Brockmann, H. 1987, «Chemical aspects of adhesion between metals and polymers», *The Journal of Adhesion*, vol. 22, n° 2, p. 71–76. [44](#)
- Brown, S. 1995, *Adhesion measurement of thin films and coatings*, chap. Adherence failure and measurement : some troubling questions, VSP BV, Utrecht (The Netherlands), p. 15–39. [18](#), [19](#)
- Buchan, S. et W. D. Rae. 1946, «Chemical nature of the rubber-to-brass bond», *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 19, n° 4, p. 968–986. [20](#)
- Calvez, P., S. Bistac, M. Brogly, J. Richard et D. Verchère. 2012, «Mechanisms of interfacial degradation of epoxy adhesive/galvanized steel assemblies : Relevance to durability», *The Journal of Adhesion*, vol. 88, n° 2, p. 145–170. [53](#)
- Canceill, T., S. Garnier, P. Monsarrat, K. Nasr et S. Joniot. 2017, «Qu'est-ce qu'un ormocer?», *Bio-matériaux Cliniques*, vol. 2, n° 2, p. 14–17. [62](#)
- Carlac'h, D. et Y. Hemery. 2002, «Étude prospective sur le collage en france : La voie de la productivité pour l'assemblage industriel», cahier de recherche, Développement & conseil, pour le compte de la DIGITIP / SIMAP. [22](#)
- Carrière, P., S. Onard et S. Mallarino. 2009, «Influence of substrate chemistry and the network homogeneity of ultra-thin cross-linked polymer films cured at their surface on the main relaxations temperatures probing by microthermal analysis», *Surface and Interface Analysis*, vol. 41, n° 11, p. 858–864. [45](#)
- Chaput, F. et A.-C. Faure. 2019, «Composites dentaires», *Techniques de l'ingénieur*, vol. MED7500 V1, p. 30. [62](#), [63](#), [64](#)

- Charlier, J. 2003, *La liaison organique-métal, pourquoi, comment?*, Habilitation à diriger des recherches de l'Université Pierre et Marie Curie - Paris VI. 17
- Chung, J. 2006, *Nanoscale Characterization of Epoxy Interphase on Copper Microstructures*, thèse de doctorat, Technische Universität Berlin : Fakultät III. 45
- Chung, J., M. Munz et H. Sturm. 2005, «Amine-cured epoxy surface morphology and interphase with copper : An approach employing electron beam lithography and scanning force microscopy», *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 19, n° 13-14, p. 1263–1276. 45
- Chung, J., M. Munz et H. Sturm. 2007, «Stiffness variation in the interphase of amine-cured epoxy adjacent to copper microstructures», *Surface and Interface Analysis*, vol. 39, n° 7, p. 624–633. 45
- Ciba-Geigy. 1943, Patent 2,324,483 (U.S.). 38
- Cognard, J. 1991, «The metal/polymer interphase in adhesive joints», *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 11, n° 2, p. 114–116. 46
- Cognard, J. 2000, *Science et Technologie du collage*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, EPFL. Lausanne, Suisse. 19, 21
- Cognard, P. 2002, «Collage des matériaux : Mécanismes, classification des colles», *Techniques de l'ingénieur*, vol. BM 7 615, p. 20. 22
- Cognard, P. 2005, *Handbook of Adhesives and Sealants : Basic Concepts and High Tech Bonding*, vol. 1, Elsevier. 20
- Cognard, P. 2006, *Handbook of Adhesives and Sealants : General Knowledge, Application Techniques, New Curing Techniques*, vol. 2, Elsevier. 20
- Coleman, M. et P. Painter. 2005, «History of polymers», dans *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, édité par F. Bassani, G. L. Liedl et P. Wyder, Elsevier, Oxford, p. 386–391. 39
- Comyn, J. 2006, *Handbook of Adhesives and Sealants*, vol. 2, chap. 1. Theories of Adhesion, Elsevier, p. 1–50. 20
- Comyn, J., C. C. Horley, D. P. Oxley, R. G. Pritchard et J. L. Tegg. 1983, «The examination of some thermosetting polymers by inelastic electron tunnelling spectroscopy», *British Polymer Journal*, vol. 15, n° 1, p. 50–55. 45
- Comyn, J., A. Kinloch, C. Horley, R. Mallik, D. Oxley, R. Pritchard, S. Reynolds et C. Werrett. 1985, «The application of inelastic electron tunnelling spectroscopy to adhesive bonding», *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 5, n° 2, p. 59–65. 45
- Cotton, J., J. Grant, M. Jensen et B. Love. 2001, «Analytical solutions to the shear strength of interfaces failing under flexure loading conditions», *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 21, n° 1, p. 65–70. 25
- Coulaud, M. 2007, *Rôle des interfaces et interphases dans les assemblages collés*, thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. 44
- Crompton, J. S. 1989, «Interfacial properties and stability in bonded aluminium», *Journal of Materials Science*, vol. 24, n° 5, p. 1575–1581. 44
- da Silva, L. F., P. J. das Neves, R. Adams et J. Spelt. 2009a, «Analytical models of adhesively bonded joints - Part I : Literature survey», *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 29, n° 3, p. 319–330. 25

- da Silva, L. F., P. J. das Neves, R. Adams, A. Wang et J. Spelt. 2009b, «Analytical models of adhesively bonded joints - Part II : Comparative study», *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 29, n° 3, p. 331–341. [25](#)
- da Silva, L. F., A. Öchsner et R. D. Adams. 2011, *Handbook of adhesion Technology*, vol. 1 & 2, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. [20](#)
- Darque-Ceretti, E. et E. Felder. 2003, *Adhésion et Adhérence*, CNRS éditions, Paris. [19](#), [20](#)
- De Bruyne, N. A. 1956, «The adhesive properties of epoxy resins», *Journal of Applied Chemistry*, vol. 6, p. 303–310. [44](#)
- Debontridder, F. 2001, *Influence de l'acidité de surface sur les mécanismes précurseurs de formation d'une interphase dans les assemblages époxy-aluminium*, thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay. [45](#), [46](#)
- Delrieu, J., C. Meredith, T. Canceill et S. Joniot. 2020, «Les adhésifs universels, le point en 2020», *Clinic*, vol. 41, p. 328–333. [62](#)
- De'Nève, B., M. Delamar, T. Nguyen et M. Shanahan. 1998, «Failure mode and ageing of steel/epoxy joints», *Applied Surface Science*, vol. 134, n° 1, p. 202–212. [45](#)
- Deryagin, B. et N. Krotova. 1948, «Electric theory of adhesion of films to solid surfaces (translated by O.W. Bauer)», *Doklady Akad Nauk SSSR*, vol. 61, p. 849–852. [20](#)
- DeVoe & Raynolds. 1948, Patent 2,456,408 (U.S.). [38](#)
- Devos, P., Y. Baziard, B. Rives et P. Michelin. 2001, «Adherence evaluation of paint coatings using a three-point flexure test and acoustic emission», *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 81, n° 8, p. 1848–1857. [26](#)
- Dillingham, R. G. et F. J. Boerio. 1987, «Interphase composition in aluminum/epoxy adhesive joints», *The Journal of Adhesion*, vol. 24, n° 2-4, p. 315–335. [45](#)
- Divin-Mariotti, S. 2019, *Texturation micrométrique de surface par procédé mécanique de moletage pour optimiser la tenue des assemblages*, thèse de doctorat, Université de Lyon, présentée devant l'École centrale de Lyon. [25](#)
- Drouet, C., F. Salles, Z. Fritah, O. Marsan, C. Thouron et M. Aufray. 2021, «Further insight on amine-metal reaction in epoxy systems», *Surfaces and Interfaces*, vol. 23, p. 100 959. [45](#), [46](#)
- Duprat, M. et F. Dabosi. 1981, «Corrosion inhibition of a carbon steel in 3% NaCl solutions by aliphatic amino-alcohol and diamine type compounds», *Corrosion*, vol. 37, n° 2, p. 89–92. [53](#)
- Dupré, A. et P. Dupré. 1869, *Théorie mécanique de la chaleur*, Gauthier-Villars, imprimeur- libraire, Paris. [19](#)
- Ebnesajjad, S. et C. F. Ebnesajjad. 2014, *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding*, Elsevier. [20](#)
- Encyclopédie Universalis. consultée le 20 mai 2021, <https://www.universalis.fr/carte-mentale/collage-physique/>. [12](#), [17](#), [18](#)
- Farbenindustrie. 1938, Patent 676,117 (German) and 2,136,928 (U.S.). [38](#)
- Fauquet, C., P. Dubot, L. Minel, M. G. Barthés-Labrousse, M. R. Vilar et M. Villatte. 1994, «Adsorption of monoethanolamine on clean, oxidized and hydroxylated aluminium surfaces : a model for amine-cured epoxy/aluminium interfaces», *Applied Surface Science*, vol. 81, n° 4, p. 435–441. [45](#)

- Fay, P. A. 2021, «1 - a history of adhesive bonding», dans *Adhesive Bonding*, édité par R. D. Adams, 2^e éd., Woodhead Publishing, p. 3–40. [12](#)
- Ferracane, J. L. 2011, «Resin composite - state of the art», *Dental Materials*, vol. 27, n° 1, p. 29–38. [62](#)
- Flory, P. J. 1953, *Principles of polymer chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y. [39](#)
- von Fraunhofer et J. Anthony. 2012, «Adhesion and cohesion», *International Journal of Dentistry*, vol. 2012, p. 951–954. [61](#)
- Friedrich, J. 2018, *Metal–Polymer Systems : Interface Design and Chemical Bonding*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. [20](#), [46](#)
- Fritah, Z., C. Drouet, C. Thouron et M. Aufray. 2020, «Direct evidence of amine-metal reaction in epoxy systems : An in situ calorimetry study of the interphase formation», *Progress in Organic Coatings*, vol. 148, p. 105–112. [45](#), [49](#)
- Geckeler, K. E., F. Rupp et J. Geis-Gerstorfer. 1997, «Interfaces and interphases of (bio)materials : Definitions, structures, and dynamics», *Advanced Materials*, vol. 9, n° 6, p. 513–518. [64](#)
- Geiss, P. L. et M. Schumann. 2012, «Investigation of the mechanical properties of interphases in adhesively bonded epoxy-aluminum joints by localized micro extensometry», *The Journal of Adhesion*, vol. 88, n° 11–12, p. 941–955. [45](#)
- Gent, A., R. Petrich et D. Tabor. 1969, «Adhesion of viscoelastic materials to rigid substrates», *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 310, n° 1502, p. 433–448. [20](#)
- Gent, A. et J. Schultz. 1972, «Effect of wetting liquids on the strength of adhesion of viscoelastic material», *The Journal of Adhesion*, vol. 3, n° 4, p. 281–294. [20](#)
- Genty, S. 2018, *Physico-chimie d'adhésifs polymérisés par voie non conventionnelle et adhérence sur alliage base aluminium*, thèse de doctorat, Université de Toulouse, délivrée par l'Institut National Polytechnique de Toulouse. [27](#), [30](#), [41](#), [42](#)
- Genty, S., J.-B. Sauvage, P. Tingaut et M. Aufray. 2017, «Experimental and statistical study of three adherence tests for an epoxy-amine/aluminum alloy system : Pull-off, single lap joint and three-point bending tests», *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 79, p. 50–58. [30](#), [31](#), [32](#)
- Genty, S., P. Tingaut et M. Aufray. 2018, «Fast polymerization at low temperature of an infrared radiation cured epoxy-amine adhesive», *Thermochimica Acta*, vol. 666, p. 27–35. [43](#)
- Genty, S., P. Tingaut, C. Tendero et M. Aufray. 2022, «Effects of infrared radiation on the mechanical properties of an epoxy-amine adhesive using a central composite design method», *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 112. [43](#)
- Genxian, L., S. Yun, L. Canshuai, F. Jun, S. Lijun et L. Bin. 2022, «Adsorption behaviour of film-forming amine on pre-oxidized carbon steel surface», *Nuclear Engineering and Technology*, vol. 54, n° 4, p. 1185–1194. [53](#)
- González Garcia, F., M. E. Leyva, A. A. A. de Queiroz et A. Z. Simões. 2011, «Durability of adhesives based on different epoxy/aliphatic amine networks», *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 31, n° 4, p. 177–181. [53](#)
- Good, R. J. 1976, «On the definition of adhesion», *The Journal of Adhesion*, vol. 8, n° 1, p. 1–9. [18](#)

- de Gouvello, F. 1987, «Application du test de flexion trois points à l'étude des phénomènes d'adhérence d'un polymère sur un métal», *Cahiers d'Informations Techniques - Revue de Métallurgie*, vol. 84, n° 2, p. 127–134. [25](#)
- Goyanes, S. N., F. Saavedra, A. J. Roncaglia et G. H. Rubiolo. 2005, «Variation in physical and mechanical properties with coating thickness in epoxy–diamine–aluminum system», *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 98, n° 2, p. 891–895. [45](#), [51](#), [52](#), [53](#)
- Grangeat, R. 2019, *Durabilité des assemblages collés en environnement humide – Instrumentation par capteurs à fibre optique*, thèse de doctorat, Université de Nantes, à Saint-Nazaire. [45](#)
- Grangeat, R., M. Girard, S. de Barros et F. Jacquemin. 2023, «An overview of interphase's formation and participation on water diffusion in epoxy/metal bonded assemblies», *The Journal of Adhesion*, vol. in press, n° 0, doi :0, p. 21. [45](#)
- Grangeat, R., M. Girard, F. Jacquemin et C. Lupi. 2022, «Method of characterizing the interphase's mean water diffusion properties of a bonded assembly in immersion», *The Journal of Adhesion*, vol. 98, n° 3, p. 207–226. [45](#)
- Grangeat, R., M. Girard, C. Lupi, D. Leduc et F. Jacquemin. 2019, «Revealing of interphases in bonded joints with a fiber optic sensor based on fresnel reflection», *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 91, p. 12–18. [45](#)
- Grundmeier, G. et M. Stratmann. 2005, «Adhesion and de-adhesion mechanisms at polymer/metal interfaces : Mechanistic understanding based on in situ studies of buried interfaces», *Annual Review of Materials Research*, vol. 35, n° 1, p. 571–615. [46](#)
- Gutowski, W. S. 1999, «Physical model of interface and interphase performance in composite materials and bonded polymers», *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, vol. 272, n° 1, p. 51–56. [21](#), [45](#)
- Hartshorn, S. 1986, *Structural Adhesives : Chemistry and Technology*, chap. The Durability of Structural Adhesive Joints, Plenum Press, New York and London, p. 347–406. [53](#)
- Hong, S. G., N. G. Cave et F. J. Boerio. 1992, «The modification of epoxy/metal interphases by adsorbed contaminants», *The Journal of Adhesion*, vol. 36, n° 4, p. 265–279. [45](#)
- Hong, S.-G. et J.-S. Tsai. 2001, «The adsorption and curing behaviors of the epoxy/amidoamine system in the presence of metal oxides», *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 63, n° 1, p. 31–46. [54](#)
- Houwink, R. et G. Salomon. 1965, *Adhesion and adhesives, volume 1 : adhesives*, 2^e éd., Elsevier publishing company : Amsterdam, London, New York. [20](#)
- Houwink, R. et G. Salomon. 1967, *Adhesion and adhesives, volume 2 : applications*, 2^e éd., Elsevier publishing company : Amsterdam, London, New York. [20](#)
- ISO 10365. 2022, Adhésifs : Désignation des principaux faciès de rupture. [19](#)
- ISO 14679. 1997, Adhesives : Measurement of adhesion characteristics by a three-point bending method. [25](#), [37](#), [56](#)
- ISO 9693. 2019, Médecine bucco-dentaire : Essais de compatibilité pour systèmes métallo-céramiques et céramo-céramiques. [64](#)
- IUPAC. 1997, *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*., Blackwell Scientific Publications, Oxford. Online version (2019-) created by S. J. Chalk. [38](#)

- Jeandrau, J.-P., C. Peyrac, F. Lefebvre, J. Renard, V. Gantchenko, B. Patamaprohm et C. Guinault. 2015, «Fatigue behaviour of adhesive joints», *Procedia Engineering*, vol. 133, p. 508–517. Fatigue Design 2015, International Conference Proceedings, 6th Edition. 57
- Jensen, M., B. Love, J. Grant, J. Cotton, J. Keiser et D. Wilson. 2000, «Comparison study of dicyandiamide-cured epoxy bonded steel joints and polyamidoamine-cured epoxy bonded steel joints», *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 20, n° 6, p. 437–444. 25
- Kanzow, J., P. S. Horn, M. Kirschmann, V. Zaporozhchenko, K. Dolgner, F. Faupel, C. Wehlack et W. Possart. 2005, «Formation of a metal/epoxy resin interface», *Applied Surface Science*, vol. 239, n° 2, p. 227–236. 45
- Kelber, J. et R. Brow. 1992, «Model epoxy/metal-oxide chemical interactions : diethanolamine on oxidized copper and aluminum», *Applied Surface Science*, vol. 59, n° 3, p. 273–280. 45
- Kelly, J. R., S. D. Campbell et H. K. Bowen. 1989, «Fracture-surface analysis of dental ceramics», *The Journal of Prosthetic Dentistry*, vol. 62, n° 5, p. 536–541. 61
- Kergourlay, E., D. Grossin, N. Cinca, C. Josse, S. Dosta, G. Bertrand, I. Garcia, J. M. Guilemany et C. Rey. 2016, «First cold spraying of carbonated biomimetic nanocrystalline apatite on ti6al4v : Physical-chemical, microstructural, and preliminary mechanical characterizations», *Advanced Engineering Materials*, vol. 18, n° 4, p. 496–500. 61
- Khan, A. S., M. T. Azam, M. Khan, S. A. Mian et I. U. Rehman. 2015, «An update on glass fiber dental restorative composites : A systematic review», *Materials Science and Engineering : C*, vol. 47, p. 26–39. 62
- Kinloch, A., M. Little et J. Watts. 2000, «The role of the interphase in the environmental failure of adhesive joints», *Acta Materialia*, vol. 48, n° 18, p. 4543–4553. 53
- Kishi, K. 1988, «Adsorption of ethylenediamine on clean and oxygen covered Fe/Ni(100) surfaces studied by XPS», *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 46, n° 1, p. 237–247. 46
- Kishi, K. et S. Ikeda. 1980, «X-ray photoelectron spectroscopic study for the adsorption of acetic acid and ethylenediamine on iron and nickel», *Applications of Surface Science*, vol. 5, n° 1, p. 7–20. 46
- Knaup, J. M., C. Köhler, T. Frauenheim, A. T. Blumenau, M. Amkreutz, P. Schiffels, B. Schneider et O. D. Hennemann. 2006, «Computational studies on polymer adhesion at the surface of γ -Al₂O₃. I. the adsorption of adhesive component molecules from the gas phase», *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, p. 20 460–20 468. 44, 49
- Knorr, D. B., C. Jaye, D. A. Fischer, A. B. Shoch et J. L. Lenhart. 2012, «Manipulation of interfacial amine density in epoxy-amine systems as studied by near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS)», *Langmuir*, vol. 28, n° 43, p. 15 294–15 304. 45
- Kollek, H., W. Brockmann et O. D. Hennemann. 1985, «Some aspects of chemistry in adhesion of aluminium joints», *Materials Science Monographs*, vol. 29, n° 2, p. 83–94. 44
- Krüger, T., M. Amkreutz, P. Schiffels, B. Schneider, O. D. Hennemann et T. Frauenheim. 2005, «Theoretical study of the interaction between selected adhesives and oxide surfaces», *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, p. 5060–5066. 44, 45
- Kurtz, S. M. 2019, *PEEK Biomaterials Handbook*, seconde éd., Elsevier, United Kingdom, United States. 60

- Lake, G. J., A. G. Thomas et D. Tabor. 1967, «The strength of highly elastic materials», *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 300, n° 1460, p. 108–119. [20](#)
- Langeloth, M., T. Sugii, M. C. Böhm et F. Müller-Plathe. 2014, «Formation of the interphase of a cured epoxy resin near a metal surface : Reactive coarse-grained molecular dynamics simulations», *Soft Materials*, vol. 12, p. S71–S79. [45](#)
- Lapena, M. H. et C. M. A. Lopes. 2023, «Improvement of aerospace thermoplastic composite adhesion to coating with dielectric barrier discharge atmospheric pressure plasma surface treatment», *Plasma Processes and Polymers*, vol. 20, n° 1, p. 2200 081. [25](#)
- Lee, H. et K. Neville. 1967, reprinted 1982., *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw-Hill, Inc., New York. [38](#)
- Lee, J. H., Y. Choe et S. G. Lee. 2017, «Adhesion mechanism of bisphenol a diglycidyl ether (BADGE) on an α -Fe₂O₃ (0001) surface», *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 53, p. 62–67. [44](#)
- Lee, L.-H. 1991, *Fundamentals of Adhesion*, Springer Science, New York. [20](#)
- Legghe, E., E. Aragon, L. Bélec, A. Margaillan et D. Melot. 2009, «Correlation between water diffusion and adhesion loss : Study of an epoxy primer on steel», *Progress in Organic Coatings*, vol. 66, n° 3, p. 276–280. [53](#)
- Lenz, J. et S. Kessel. 1998, «Thermal stresses in metal–ceramic specimens for the iso crack initiation test (three-point flexure bond test)», *Dental Materials*, vol. 14, n° 4, p. 277–280. [64](#)
- Lenz, J., S. Schwarz, H. Schwickerath, F. Sperner et A. Schäfer. 1995, «Bond strength of metal–ceramic systems in three-point flexure bond test», *Journal of Applied Biomaterials*, vol. 6, n° 1, p. 55–64. [64](#)
- Marchfelder, C., R. Pugstaller, G. G. Wallner, O. Brüggemann et M. Aufray. 2022, «Effect of epoxy structure on properties of waterborne coatings and electrical steel laminates», *Polymers*, vol. 14. [45](#)
- Mark, H. F., éd. 2003, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3rd éd., Wiley-Interscience. [38](#)
- Marsh, J., L. Minel, M. G. Barthés-Labrousse et D. Gorse. 1996, «The nature of the surface acidity of anodised titanium : an XPS study using 1,2-diaminoethane», *Applied Surface Science*, vol. 99, n° 4, p. 335–343. [45](#), [46](#)
- Marsh, J., L. Minel, M. G. Barthés-Labrousse et D. Gorse. 1998, «Interaction of epoxy model molecules with aluminium, anodised titanium and copper surfaces : An XPS study», *Applied Surface Science*, vol. 133, n° 4, p. 270–286. [45](#)
- Marshall, S. J., S. C. Bayne, R. Baier, A. P. Tomsia et G. W. Marshall. 2010, «A review of adhesion science», *Dental Materials*, vol. 26, n° 2, p. e11–e16. [61](#)
- Maxwell, A. S. 2001, «Review of test methods for coating adhesion», cahier de recherche NPL Report MATC(A)49, National Physical Laboratory. [56](#)
- Mayou, R., M. Karami et M. Jabri. 2018, «Systèmes adhésifs : évolution et efficacité», *Revue Odontologique Stomatologique*, vol. 47, p. 77–85. [64](#)
- McAdams, B. J. et R. A. Pearson. 2005, «Studies on the disbonding initiation of interfacial cracks», cahier de recherche SAND2005-4749, Sandia National Laboratories. [56](#)

- McBain, J. W. et D. G. Hopkins. 1925, «On adhesives and adhesive action», *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 29, n° 2, p. 188–204. [20](#)
- Meiser, A. 2010, *Vernetzung und Alterung eines Epoxidklebstoffs im Kontakt mit Atmosphären und Metallen*, thèse de doctorat, Université des Saarlandes (Allemagne). [45](#)
- Meiser, A., C. Kübel, H. Schäfer et W. Possart. 2010, «Electron microscopic studies on the diffusion of metal ions in epoxy-metal interphases», *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 30, n° 3, p. 170–177. [45](#)
- Meiser, A. et W. Possart. 2011, «Epoxy-metal interphases : Chemical and mechanical aging», *The Journal of Adhesion*, vol. 87, n° 4, p. 313–330. [45](#)
- Meiser, A., K. Willstrand, P. Fehling et W. Possart. 2008, «Chemical aging in epoxies : A local study of the interphases to air and to metals», *The Journal of Adhesion*, vol. 84, n° 4, p. 299–321. [45](#)
- Mercier, D. 2006, *Étude des mécanismes de formation de l'interphase dans les systèmes époxy-amine / aluminium*, thèse de doctorat, Université Paris Val de Marne. [45](#), [46](#)
- Mercier, D. et M.-G. Barthés-Labrousse. 2009, «The role of chelating agents on the corrosion mechanisms of aluminium in alkaline aqueous solutions», *Corrosion Science*, vol. 51, n° 2, p. 339–348. [45](#)
- Mercier, D., M. Herinx et M.-G. Barthés-Labrousse. 2010, «Influence of 1,2-diaminoethane on the mechanism of aluminium corrosion in sulphuric acid solutions», *Corrosion Science*, vol. 52, n° 10, p. 3405–3412. [45](#)
- Mercier, D., J.-C. Rouchaud et M.-G. Barthés-Labrousse. 2008, «Interaction of amines with native aluminium oxide layers in non-aqueous environment : Application to the understanding of the formation of epoxy-amine/metal interphases», *Applied Surface Science*, vol. 254, n° 20, p. 6495–6503. [45](#), [46](#)
- Monternot, H., D. Bénazet et H. Ancenay. 1978, *Guide du collage*, CETIM. [20](#)
- Montois, P. 2003, *Durabilité d'assemblages collés structuraux époxyde/alliage de titane? Application à l'étude d'une interphase modèle*, thèse de doctorat, Université de Toulouse, délivrée par l'Institut National Polytechnique de Toulouse. [45](#), [47](#)
- Montois, P., V. Nassiet, J. A. Petit et D. Adrian. 2007, «Viscosity effect on epoxy-diamine/metal interphases. Part II : Mechanical resistance and durability», *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 27, n° 2, p. 145–155. [45](#), [47](#)
- Montois, P., V. Nassiet, J. A. Petit et Y. Baziard. 2006, «Viscosity effect on epoxy-diamine/metal interphases. Part I : Thermal and thermomechanical behaviour», *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 26, n° 6, p. 391–399. [45](#), [47](#)
- Morsch, S., S. Emad, Y. Liu, S. Lyon et S. Gibbon. 2021, «Local oxidation of the buried epoxy-amine/iron oxide interphase», *Progress in Organic Coatings*, vol. 160, p. 106516. [45](#)
- Morsch, S., Y. Liu, M. Malanin, P. Formanek et K.-J. Eichhorn. 2019, «Exploring whether a buried nanoscale interphase exists within epoxy-amine coatings : Implications for adhesion, fracture toughness, and corrosion resistance», *ACS Applied Nano Materials*, vol. 2, n° 4, p. 2494–2502. [45](#)
- Morsch, S., S. Lyon et S. Gibbon. 2020, «Spectroscopic insights into adhesion failure at the buried epoxy-metal interphase using AFM-IR», *Surface and Interface Analysis*, vol. 52, n° 6, p. 1139–1144. [45](#)

- Morsch, S., C. R. Wand, S. Emad, S. Lyon, F. Siperstein, M. Malanin, J. Muche, A. Caspari, A. Drechsler, K. J. Eichhorn et S. Gibbon. 2022, «Molecular origins of epoxy-amine/iron oxide interphase formation», *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 613, p. 415–425. [45](#)
- Morsch, S., C. R. Wand, S. Gibbon, M. Irwin, F. Siperstein et S. Lyon. 2023, «The effect of cross-linker structure on interfacial interactions, polymer dynamics and network composition in an epoxy-amine resin», *Applied Surface Science*, vol. 609, p. 155–380. [45](#)
- Mourad, E. et M. Aminah. 2018, «Assessment of bonding effectiveness of adhesive materials to tooth structure using bond strength test methods : A review of literature.», *The open dentistry journal*, vol. 12, p. 664–678. [61](#)
- Munz, M., J. Chung et G. Kalinka. 2005, *Adhesion - Current Research and Application*, chap. Mapping Epoxy Interphases, Wiley-VCH, Weinheim (Germany), p. 103–123. [45](#)
- Nakazawa, M. 1994, «Mechanism of adhesion of epoxy resin to steel surface», technical report n.63, Nikkon Steel. [44](#)
- Nazarov, A., D. Thierry, P. Volovitch et K. Ogle. 2011, «An skp and eis investigation of amine adsorption on zinc oxide surfaces», *Surface and Interface Analysis*, vol. 43, n° 10, p. 1286–1298. [45](#)
- NF-EN 1966. 2009, Adhésifs structuraux : Caractérisation d'une surface par mesure de l'adhérence au moyen de la méthode de la flexion en trois points. [25](#)
- NF-EN 2243-1. 2006, Essais de cisaillement d'un joint à recouvrement simple : Série aérospatiale, Matériaux non-métalliques, Système d'adhésifs structuraux, Méthodes d'essai : Partie 1. [30](#)
- NF-EN 923. 2016, Adhésifs : Termes et définitions. [19](#), [38](#)
- NF-EN-ISO 11357-5. 2014, Plastiques - Analyse calorimétrique différentielle (DSC) - Partie 5 : Détermination des températures et temps caractéristiques de la courbe de réaction, de l'enthalpie de réaction et du degré de transformation. [40](#)
- Nouveau, P. 1993, *L'utilisation des adhésifs universels dans l'omnipratique*, thèse de doctorat, Faculté d'Odontologie de Marseille, délivrée par l'Université d'aix-Marseille. [61](#)
- Onard, S., I. Martin, J.-F. Chailan, A. Crespy et P. Carrière. 2011, «Nanostructuration in thin epoxy-amine films inducing controlled specific phase etherification : Effect on the glass transition temperatures», *Macromolecules*, vol. 44, n° 9, p. 3485–3493. [45](#)
- Özcan, M., M. Dündar et M. E. Çömlekoğlu. 2012, «Adhesion concepts in dentistry : tooth and material aspects», *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 26, n° 24, p. 2661–2681. [61](#)
- Paroissien, E. 2020, *Modélisation simplifiée des transferts d'effort dans les assemblages boulonnés et/ou collés*, Habilitation à Diriger des Recherches de l'Université de Toulouse, délivrée par l'Institut Supérieur de l'Aéronautique et de l'Espace. [36](#)
- Pascualt, J., H. Sautereau, J. Verdu et R. Williams. 2002, *Thermosetting polymers*, 1^{re} éd., Marcel Dekker (New York). [39](#), [40](#)
- Pascualt, J.-P. et R. J. J. Williams. 2010, *Epoxy Polymers : New materials and innovations*, 387 p., Wiley-VCH. [38](#)
- Passlack, S., A. Brodyanski, W. Bock, M. Kopnarski, M. Presser, P. L. Geiß, G. Possart et P. Steinmann. 2009, «Chemical and structural characterisation of dgeba-based epoxies by time of flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) as a preliminary to polymer interphase characterisation», *Anal Bioanal Chem*, vol. 393, p. 1879–1888. [45](#)

- Pensini, E., R. van Lier, F. Cuoq, W. Hater et T. Halthur. 2018, «Enhanced corrosion resistance of metal surfaces by film forming amines : A comparative study between cyclohexanamine and 2-(diethylamino)ethanolbased formulations», *Water Resources and Industry*, vol. 20, p. 93–106. 53
- Petit, J. A. 1992, «Bases scientifiques de l'assemblage par collage», *Matériaux et techniques*, vol. 80, n° 4-5, p. 3–10. 18
- Petrie, E. 2005, *Epoxy Adhesive Formulations*, 1^{re} éd., McGraw-Hill Chemical Engineering, McGraw-Hill (New York). 22, 38, 39
- Petrie, E. M. 2007, *Handbook of adhesives and sealants, Second Edition*, 2^e éd., McGraw-Hill, New York. 17, 20
- Pham, H. et M. Marks. 2004, *The Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, vol. 9, chap. Epoxy resins, John Wiley & Sons, Inc. , New York, p. 678–804. 38
- Phan, T. T. M., N. C. Chu, V. B. Luu, H. Nguyen Xuan, I. Martin et P. Carrière. 2016, «The role of epoxy matrix occlusions within BaTiO₃ nanoparticles on the dielectric properties of functionalizedBaTiO₃/epoxy nanocomposites», *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 90, p. 528–535. 45
- Philipp, M., U. Müller, R. Sanctuary, J. C. Gaukler, C. Wehlack, W. Possart et J.-K. Krüger. 2011, «Heterogeneous transport processes and unexpected structure formation in layered epoxy and epoxy-alumina nanocomposite systems», *The Journal of Adhesion*, vol. 87, n° 11, p. 1073–1098. 45
- Pomes-Hadda, M. 2015, *Caractérisations et performances des assemblages collés époxyde-amine/aluminium.*, thèse de doctorat, Université de Toulouse, délivrée par l'Institut National Polytechnique de Toulouse. 45, 53
- Pomes-Hadda, M., M. Aufray et S. Diahm. 2015, «Interval analysis : A new tool for the characterization of an epoxy-amine/aluminum system», *Polymers*, vol. 7, n° 4, p. 644–654. 45
- Popineau, S. et M. E. Shanahan. 2006, «Simple model to estimate adhesion of structural bonding during humid ageing», *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 26, n° 5, p. 363–370. 53
- Possart, G., M. Presser, S. Passlack, M. Kopnarski, A. Brodyanski et P. Steinmann. 2009, «Micro-macro characterisation of DGEBA-based epoxies as a preliminary to polymer interphase modelling», *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 29, p. 478–487. 45
- Possart, W. 1988, «Experimental and theoretical description of the electrostatic component of adhesion at polymer/metal contacts», *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 8, n° 2, p. 77–83. 45
- Possart, W., D. Fanter, S. Dieckhoff, T. Gesang, A. Hartwig, R. Höper, V. Schlett et O. D. Hennemann. 1996, «Studies on the interphase of a model adhesive joint», *The Journal of Adhesion*, vol. 57, n° 1-4, p. 227–244. 45
- Possart, W., J. K. Krüger, C. Wehlack, U. Müller, C. Petersen, R. Bactavatchalou et A. Meiser. 2006, «Formation and structure of epoxy network interphases at the contact to native metal surfaces», *Comptes Rendus Chimie*, vol. 9, n° 1, p. 60–79. 45
- Prolongo, S. G., K. F. Horcajo, G. D. Rosario et A. Ureña. 2010, «Strength and durability of epoxy-aluminum joints», *The Journal of Adhesion*, vol. 86, n° 4, p. 409–429. 53

- Pröbster, L., U. Maiwald et H. Weber. 1996, «Three-point bending strength of ceramics fused to cast titanium», *European Journal of Oral Sciences*, vol. 104, n° 3, p. 313–319. [64](#)
- Rasmussen, S. T. 1978, «Fracture studies of adhesion», *Journal of Dental Research*, vol. 57, n° 1, p. 11–20. [61](#)
- Rekow, E. D., G. Zhang, V. Thompson, J.-W. Kim, P. Coehlo et Y. Zhang. 2009, «Effects of geometry on fracture initiation and propagation in all-ceramic crowns.», *Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials*, vol. 88, p. 436–46. [61](#)
- Rives, B. 1999, *Adhérence de primaires aéronautiques sur oxydes d'aluminium*, thèse de doctorat, Université Toulouse 3. [26](#)
- Roche, A., P. Dole et M. Bouzziri. 1994, «Measurement of the practical adhesion of paint coatings to metallic sheets by the pull-off and three-point flexure tests», *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 8, n° 6, p. 587–609. [25](#), [34](#), [35](#)
- Roche, A., F. Gaillard, M. Romand et M. Von Fahnestock. 1987, «Metal-adhesive bonded systems : Adhesion measurement using a three point flexure test», *Journal of Adhesion Science & Technology*, vol. 1, n° 2, p. 145–157. [25](#)
- Roche, A. A., M. Aufray et B. Jérôme. 2006, «The role of the residual stresses of the epoxy-aluminum interphase on the interfacial fracture toughness», *The Journal of Adhesion*, vol. 82, n° 9, p. 867–886. [44](#), [47](#), [52](#), [53](#)
- Roche, A. A., A. K. Behme et J. S. Solomon. 1982, «A three-point flexure test configuration for improved sensitivity to metal/ adhesive interfacial phenomena», *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 2, n° 4, p. 249–254. [25](#)
- Roche, A. A., J. Bouchet et S. Bentadjine. 2002, «Formation of epoxy-diamine/metal interphases», *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 22, n° 6, p. 431–441. [44](#), [46](#), [47](#)
- Roche, A. A. et J. Guillemenet. 1999, «Mechanical and chemical properties of organic coatings applied to metallic sheet substrates», *Thin Solid Films*, vol. 342, n° 1-2, p. 52–60. [44](#)
- Safavi-Ardebili, V., A. N. Sinclair et J. K. Spelt. 1997, «Experimental investigation of the interphase in an epoxy-aluminum system», *The Journal of Adhesion*, vol. 62, n° 1-4, p. 93–111. [45](#)
- Salgin, B., O. Özkanat, J. M. C. Mol, H. Terryn et M. Rohwerder. 2013, «Role of surface oxide properties on the aluminum/epoxy interfacial bonding», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, n° 9, p. 4480–4487. [45](#)
- Salz, U. et T. Bock. 2010, «Testing adhesion of direct restoratives to dental hard tissue - a review.», *The journal of adhesive dentistry*, vol. 12, p. 343–71. [61](#)
- Sanctuary, R., J. Baller, B. Zielinski, N. Becker, J. K. Krueger, M. Philipp, U. Mueller et M. Ziehmer. 2009, «Influence of Al₂O₃ nanoparticles on the isothermal cure of an epoxy resin», *Journal of Physics-condensed Matter*, vol. 21, n° 3, p. 035 118. [45](#)
- Sauvage, J.-B. 2016, *Caractérisation et modélisation de l'adhérence dans les assemblages collés*, thèse de doctorat, Université de Haute Alsace. [25](#), [28](#), [37](#)
- Sauvage, J.-B., M. Aufray, J.-P. Jeandrou, P. Chalandon, D. Poquillon et M. Nardin. 2017, «Using the 3-point bending method to study failure initiation in epoxide-aluminum joints», *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 75, p. 181–189. [34](#), [35](#)
- Sauvage, J.-b., P. Chalandon, D. Poquillon, M. Nardin et M. Aufray. 2019, «Using the finite element analysis method to study the 3-point bending test for the characterization of the adherence», *Journal of Applied and Computational Mechanics*, vol. 6, n° 3, p. 505–516. [37](#), [38](#)

- Schmidt, R. G. et J. P. Bell. 1986, «Epoxy adhesion to metals.», *Advances in Polymer Science*, vol. 75, p. 33–71. [44](#)
- Semoto, T., Y. Tsuji et K. Yoshizawa. 2011, «Molecular understanding of the adhesive force between a metal oxide surface and an epoxy resin», *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, p. 11 701–11 708. [46](#)
- Sharpe, L. et H. Schonhorn. 1963, «Thermodynamic adhesion.», *Chem. Eng. News.*, vol. 41, n° 15, p. 67–88. [20](#)
- Sharpe, L. H. 1972, «The interphase in adhesion», *The Journal of Adhesion*, vol. 4, n° 1, p. 51–64. [53](#)
- Shenoy, V., I. Ashcroft, G. Critchlow et A. Crocombe. 2010a, «Fracture mechanics and damage mechanics based fatigue lifetime prediction of adhesively bonded joints subjected to variable amplitude fatigue», *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 77, n° 7, p. 1073–1090. [57](#)
- Shenoy, V., I. Ashcroft, G. Critchlow et A. Crocombe. 2010b, «Unified methodology for the prediction of the fatigue behaviour of adhesively bonded joints», *International Journal of Fatigue*, vol. 32, n° 8, p. 1278–1288. [57](#)
- Shundo, A., S. Yamamoto et K. Tanaka. 2022, «Network formation and physical properties of epoxy resins for future practical applications», *JACS Au*, vol. 2, n° 7, p. 1522–1542. [39](#)
- Skeist, I. 1990, *Handbook of adhesives*, 3^e éd., Chapman & Hall, New York. [20](#)
- Sonnenschein, M. F. 2015, *Polyurethanes : Science, thechnology, Markets and trends*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken (New Jersey, USA). [38](#)
- Sperandio, C. 2009, *Étude et amélioration de la tenue mécanique des assemblages collés aluminium/résine époxydel'aluminium par greffage de nanoparticules et traitement de surface des substrats*, thèse de doctorat, Université de Lorraine. [46](#)
- Sperandio, C., C. Arnoult, A. Laachachi, J. Di Martino et D. Ruch. 2010a, «Characterization of the interphase in an aluminium/epoxy joint by using controlled pressure scanning electron microscopy coupled with an energy dispersive x-ray spectrometer», *Micron*, vol. 41, n° 2, p. 105–111. [46](#)
- Sperandio, C., J. Bardon, A. Laachachi, H. Aubriet et D. Ruch. 2010b, «Influence of plasma surface treatment on bond strength behaviour of an adhesively bonded aluminium-epoxy system», *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 30, n° 8, p. 720–728. [46](#)
- Säckl, G., J. Duchoslav, R. Pugstaller, C. Marchfelder, K. Haselgrübler, M. Aufray, D. Stifter et G. M. Wallner. 2022, «The interaction of waterborne epoxy/dicyandiamide varnishes with metal oxides», *Polymers*, vol. 14, p. 2226. [45](#)
- Söderholm, K.-J. M. 2009, «Critical evaluation of adhesive test methods used in dentistry», *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 23, n° 7-8, p. 973–990. [61](#)
- Tomasetti, E., R. Legras, B. Henri-Mazeaud et B. Nysten. 2000, «Plastic deformation in polypropylene/(ethylene-propylene) copolymer blend during paint debonding», *Polymer*, vol. 41, n° 17, p. 6597–6602. [25](#)
- Triani, F., L. Pereira da Silva, B. Ferreira Lemos, J. Domingues, L. Teixeira et P. Manarte-Monteiro. 2022, «Universal adhesives : Evaluation of the relationship between bond strength and application strategies—a systematic review and meta-analyses», *Coatings*, vol. 12, p. 1501. [61](#)
- Valega Mackenzie, F. O. et B. J. Thijsse. 2015, «Study of metal/epoxy interfaces between epoxy precursors and metal surfaces using a newly developed reactive force field for alumina–amine adhesion», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, n° 9, p. 4796–4804. [46](#)

- Van Meerbeek, B., K. Yoshihara, K. Van Landuyt, Y. Yoshida et M. Peumans. 2020, «From buonocore's pioneering acid-etch technique to self-adhering restoratives. a status perspective of rapidly advancing dental adhesive technology», *The Journal of Adhesive Dentistry*, vol. 22, n° 1, p. 7–34. [64](#)
- Villenave, J.-J. 2005, *Assemblage par collage*, Dunod. [20](#)
- Voyutskii, S. S. et V. L. Vakula. 1963, «The role of diffusion phenomena in polymer-to-polymer adhesion», *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 7, n° 2, p. 475–491. [20](#)
- Wahab, A. M. M. 2012, «Fatigue in adhesively bonded joints : A review», *ISRN Materials Science*, vol. 2012, p. 25. [57](#)
- Wand, C. R., S. Gibbon, P. Visser et F. R. Siperstein. 2022, «Water-mediated epoxy/surface adhesion : Understanding the interphase region», *Chemistry – A European Journal*, vol. 28, n° 68, p. e202202483. [45](#)
- Wapner, K., M. Stratmann et G. Grundmeier. 2006, «In situ infrared spectroscopic and scanning kelvin probe measurements of water and ion transport at polymer/metal interfaces», *Electrochimica Acta*, vol. 51, p. 3303–3315. [46](#)
- Wehlack, C. et W. Possart. 2004, «Characterization of the epoxy-metal interphase : FTIR-ERAS and spectra calculation for ultra-thin films», *Macromolecular Symposia*, vol. 205, p. 251–262. [45](#)
- Wehlack, C., W. Possart, J. K. Krger et U. Müller. 2007, «Epoxy and polyurethane networks in thin films on metals - formation, structure, properties», *Soft Materials*, vol. 5, n° 2-3, p. 87–134. [45](#)
- Wielant, J., T. Hauffman, O. Blajiev, R. Hausbrand et H. Terryn. 2007, «Influence of the iron oxide acid-base properties on the chemisorption of model epoxy compounds studied by XPS», *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, p. 13177–13184. [46](#), [49](#)
- Williams, D. F et European Society for Biomaterials, éd. 1986 et 1991, *Definitions in biomaterials : proceedings of a consensus conference of the European Society for Biomaterials*, Elsevier, Amsterdam, Chester (UK). [60](#)
- Wu, T., A. Foyet, A. Kodentsov, L. van der Ven, R. van Benthem et G. de With. 2014, «Wet adhesion of epoxy-amine coatings on 2024-T3 aluminum alloy», *Materials Chemistry and Physics*, vol. 145, n° 3, p. 342–349. [53](#)
- Yamamoto, S., R. Kuwahara, M. Aoki, A. Shundo et K. Tanaka. 2020, «Molecular events for an epoxy-amine system at a copper interface», *ACS Applied Polymer Materials*, vol. 2, n° 4, p. 1474–1481. [45](#)
- Yamamoto, S., R. Kuwahara et K. Tanaka. 2022, «Effects of chemistry of silicon surfaces on the curing process and adhesive strength for epoxy resin», *ACS Applied Polymer Materials*, vol. 4, n° 8, p. 6038–6046. [45](#)
- Yamamoto, S. et K. Tanaka. 2021, «Entropy-driven segregation in epoxy-amine systems at a copper interface», *Soft Matter*, vol. 17, p. 1359–1367. [44](#), [45](#)
- Zanni-deffarges, M. P. et M. E. R. Shanahan. 1994, «Bulk and interphase effects in aged structural joints», *The Journal of Adhesion*, vol. 45, n° 1-4, p. 245–257. [46](#)
- Zhang, Y. et G. Spinks. 1997, «An atomic force microscopy study of the effect of surface roughness on the fracture energy of adhesively bonded aluminium», *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 11, n° 2, p. 207–223. [27](#)

- Zhao, P. F., C. A. Sun, X. Y. Zhu, F. L. Shang et C. J. Li. 2010, «Fracture toughness measurements of plasma-sprayed thermal barrier coatings using a modified four-point bending method», *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, n° 24, p. 4066–4074. [57](#)
- Zhao, Z., Q. Wang, J. Zhao, B. Zhao, Z. Ma et C. Zhang. 2021, «Adhesion of teeth», *Frontiers in Materials*, vol. 7, p. 615 225. [61](#)

Annexe A

Curriculum vitæ

A.1 Identification, dates-clefs, diplômes et expériences professionnelles

Nom de famille et d'usage :	Mme Aufray
Prénom :	Maëlenn
Date de naissance :	17 septembre 1979
Corps et Grade :	MCF, classe normale
Depuis le :	1 ^{er} février 2008
Établissement d'affectation :	INP-Toulouse ENSIACET
Laboratoire de rattachement :	CIRIMAT équipe SURF Surfaces : Réactivité-Protection (2008-2020) équipe PPB Phosphates, Pharmacotechnie, Biomatériaux depuis 2021
ORCID	0000-0001-5921-6322

— Diplômes

- 2005 : **Thèse de doctorat** soutenue à l'INSA de Lyon sous la direction d'Alain Roche (laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères) - *Caractérisation physico-chimique des interphases époxyde-amine / oxyde ou hydroxyde métallique, et de leurs constituants.*
- 2002 : Master 2 de matériaux polymères et composites (INSA de Lyon)

— Expériences professionnelles et dates-clés

- **1^{er} janvier 2021, mobilité et intégration dans l'équipe PPB : Phosphates, Pharmacotechnie, Biomatériaux**
- **1^{er} février 2008, recrutement comme maître de conférences à l'INP-ENSIACET (laboratoire CIRIMAT, équipe SURF)**
- 2007-2008 (5 mois) : Post-Doctorat, effectué à l'Université de Nancy (Laboratoire Lorrain de Chimie Moléculaire, sous la direction du Professeur Yves Fort) - *Nanostructures et nanocomposites ferroélectriques : Synthèse, caractérisation, applications*
- 2006-2007 (18 mois) : Post-Doctorat, effectué à l'Université de Sarrebruck (Chaire Adhésion et Interphases dans les polymères, sous la direction du Professeur Wulff Possart) - *Matériaux nanocomposites à matrice époxyde Une nouvelle approche basée sur la spectroscopie diélectrique*
- 2005 (4 mois) : Ingénieure de recherche DGTec, INSA de Lyon (Laboratoire d'ingénierie des matériaux polymères) - *Développement de matériaux nanocomposites par introduction de nanoparticules inorganiques dans une matrice polymère*

Situation particulière : Les activités d’enseignement ont été anormalement élevées de 2011 à 2014 (jusqu’à 387h d’enseignement pour l’année 2012-2013).

Souhaitant rééquilibrer mon temps personnel / temps de travail pour me consacrer plus sereinement à la recherche, une demande de **temps partiel** (90 %) a été demandée et acceptée en septembre 2014, puis **80 % depuis septembre 2015**. En effet, si **les heures de présence au laboratoire ont diminué, la production scientifique et le nombre de projets gérés ont augmenté depuis 2014**. Ce temps partiel a donc bien permis de mieux répartir mes différentes activités *via* la limitation des heures d’enseignement.

A.2 Activités pédagogiques

Mon activité d’enseignement se déroule à l’INP-ENSIACET (École nationale supérieure des ingénieurs en arts chimiques et technologiques), école formant de futurs ingénieurs sous statut étudiant ou apprenti. L’école comporte un tronc commun et cinq départements sur six semestres (3 ans, équivalents à L3, M1 et M2) et j’interviens dans les départements *Matériaux* et *Chimie*.

A.2.1 Présentation synthétique des enseignements

J’enseigne dans les départements Matériaux (**étudiants, 52-56 élèves** par promotions répartis en 2 groupes de TP/TD et **apprentis**, promotions d’une vingtaine d’étudiants) et Chimie (filière étudiant, 52-56 élèves par promotion répartis en 2 groupes de TP/TD). La troisième année de l’ENSIACET est une année de spécialisation durant laquelle étudiants et apprentis se retrouvent ensemble : les étudiants de tous les départements et des écoles partenaires ont accès aux Pôles de spécialité. En troisième année, j’enseigne donc dans le pôle “Matériaux Innovants” (promotion complète d’une quarantaine d’étudiants et apprentis ou par parcours de spécialité “fonctionnalité” avec une promotion d’une vingtaine d’étudiants).

Tableau de présentation synthétique des enseignements d’une année type.

Intitulé de cours	Niveau (étudiants ou apprentis)	Nature (Volume annuel)
Physico-chimie et mécanique des polymères	Ing-2A IMAT (étudiants)	CM (5h) + TD (3h)
Physico-chimie et mécanique des polymères	Ing-2A IMAT (apprentis)	CM/TD (11h)
Rhéologie et mise en œuvre des polymères	Ing-2A IMAT (apprentis)	CM/TD (7h)
Rhéologie et mise en œuvre des polymères	Ing-2A IMAT (étudiants)	CM (5h) + TD (3h)
Mécanique, rhéologie et mise en œuvre des polymères	Ing-2A CH (étudiants)	CM (5h) + TD (3h)
Matériaux et techniques d’analyse	Ing-2A CH (étudiants)	TP (14h)
Adhésion et Adhérence dans les polymères	Ing-3A (étudiants/apprentis)	CM (9h)
Vieillessement des polymères	Ing-3A (étudiants/apprentis)	CM (5h)
Plasturgie	Ing-23 (étudiants/apprentis)	TP (17h)
Analyse de cycle de vie	Ing-23 (étudiants/apprentis)	CM (2h)

*Légende : Ing-1A (correspondance L3), Ing-2A (correspondance M1), Ing-3A (correspondance M2), département Matériaux (IMAT), département Chimie (CH), cours (CM), travaux dirigés (TD), travaux pratiques (TP). Les cours correspondent donc tous au **diplôme national d’ingénieur, en formation initiale, et en présentiel** (hors contexte COVID). Il faut noter que quelques élèves (1 élève tous les 2 ans en moyenne) suivent le même cursus (ils sont intégrés dans les promotions étudiantes) en formation continue. Enfin, les heures indiquées sont celles effectuées (arrondies, car les cours durent 1h20) et non les équivalents TD (1 h de CM représente 1,5 h eq. TD).*

Reconnaissance horaire d'une année type

Libellé	Reconnaissance horaire (eq. TD)
Encadrement pédagogique de PFE (niveau M2)	8h (4 stagiaires)
Référente élèves ingénieurs	7h (7 étudiants)
Tutrice apprentis ingénieurs	22h (3 apprentis)
Projets ing-2A (2 semaines)	9h (2 projets)
Décharge syndicale	10h
Décharge CHSCT	8h

A.2.2 Diffusion, rayonnement, activités nationales et internationales.

La vulgarisation scientifique me tient à cœur et je suis contactée chaque année par des élèves de classes préparatoires dans le cadre de leur TIPE. En effet, ces élèves me contactent fréquemment suite à la visite du site web de vulgarisation (plastiques, colles...) que je tiens à jour régulièrement et dans lequel se trouvent des liens vers des émissions de radio et des vidéos de vulgarisation choisies : <http://maelenn.aufray.free.fr/teaching.php>. Sur ce site également, mon cours adhésion et adhérence dans les polymères, complètement exempt (d'extrait) d'œuvre protégée, est mis à disposition des particuliers, entreprises et étudiants.

La diffusion de la culture scientifique et technique est également mise en avant par le biais de plusieurs activités :

1. L'activité principale de vulgarisation scientifique est la participation à plusieurs éditions de la nuit des chercheurs à Toulouse :
 - Maëleonn Aufray, Antoine Rouilly, Audrey Tourette, **Nuit Européenne des Chercheurs à Toulouse** (Le bac à macromolécules), la cité de l'espace, 2012, 2013 et 2014 .
 - Maëleonn Aufray **Nuit Européenne des Chercheurs à Toulouse**, série «Les 2 font la paire», *La colle dans tous ses états* (2021).

Outre l'exposition de travaux effectués au laboratoire et la présentation de l'activité de chercheur, des expériences sont mises en place permettant de mettre en contact chercheurs et grand public (adulte ou enfant).

2. De plus, un important travail de vulgarisation et travail transverse art/sciences a été effectué de 2011 à 2016 et a été partagé avec le grand public lors de deux manifestations avec Johann Le Guillerm (compagnie *Cirque ici*).
 - Exposition Wave : quand l'ingéniosité collective change le monde à Toulouse. *Nouvelle R&D : hybridations et recherches collaboratives, place au jeu collectif et à la sérendipité!*, le 18 novembre 2015 à **La grainerie**, Toulouse.
 - Futurapolis Art, design, industrie : la friction créative? le 27 novembre 2015 au **Muséum d'Histoire naturelle**, Toulouse.
3. Le projet B-impact a été finalisé par un workshop ouvert à tous, le 23 mars 2017, dans le cadre du "salon de la conservation, de la technologie et de la promotion du patrimoine culturel et environnemental" : Salone dell'Arte del Restauro e della Conservazione dei Beni Culturali e Ambientali, à Ferrara, en Italie (**RESTAURO - MUSEI XXIV Edizione**). Projet et publications associées présentés ci-après [projet-2013].
4. Sébastien Genty, doctorant encadré seule de 2015 à 2018 a eu l'occasion de présenter sa thèse de manière vulgarisée lors de *La recherche montre en main, émission de france culture*, 21/02/2018, et du concours "**Éco-award Recherche du concours ANEDD**" dont il a remporté le premier prix le 4 avril 2019. Projet et publications associées présentés ci-après [projet-2015].

5. **Enfin en 2020, l'article "Vous avez dit plastique?" a été rédigé avec la journaliste Valérie Ravinet pour Exploreur** (dispositif de l'Université fédérale Toulouse Midi-Pyrénées pour rendre accessibles à tous, les sciences et les techniques) :

<https://exploreur.univ-toulouse.fr/vous-avez-dit-plastique>.

La formation continue se trouve entre les activités de formation et celles d'expertise. Elle permet de dispenser des cours (non diplômants dans ce cas) aux ingénieurs d'entreprises dans plusieurs domaines d'expertise : c'est une frontière entre l'enseignement et la recherche. Elle me permet depuis 2013 non seulement d'enseigner dans mes domaines d'expertises à un public averti, mais également de créer de nouveaux liens entre laboratoire de recherche et entreprise.

- (11h) *Technologie d'assemblage par collage structural - 2019*, mai 2019, plusieurs entreprises (site de l'ISAE-Supaero), formation continue EUROSAAE. Cette formation de 30 h a été entièrement montée par l'équipe de "TACCOS" : Éric Paroissien (ISAE), Frédéric Lachaud (ISAE) et moi-même : elle se trouve maintenant dans le catalogue EUROSAAE et sera proposée chaque année.
- (7h) *Apport de la calorimétrie différentielle à balayage sur l'analyse de films polymères, 2018*, Mapaero (Pamiers), formation continue INP (cours demandé par l'industriel et préparé à cette fin).
- (7h) *Collage et Adhérence : de la théorie aux applications, 2013*, Mapaero (Pamiers), formation continue INP (cours demandé par l'industriel et préparé à cette fin).

De plus, j'ai été invitée à **former les experts du tribunal de grande instance de Bordeaux**, en 2019, sur la thématique des interfaces et interphases dans les assemblages collés.

A.3 Activités scientifiques

A.3.1 Animation équipe de recherche, axe transverse, société savante

- depuis 2013 J'ai participé au **Bureau de la société française de l'adhésion** de 2013 à 2017 (mandat de 2 ans renouvelables 1 fois). Je suis maintenant secrétaire de la société française de l'adhésion depuis 2021.
- depuis 2017 Co-initiatrice et animatrice de l'initiative TACCOS (Toulouse Adhésion Cohésion°Collage Structural) lancée en 2017. Cette initiative vise à investiguer les problématiques adressées par la technologie d'assemblage par collage structural en s'appuyant sur la Chimie et la Mécanique. Le sous-titre de TACCOS est "De la Chimie à la Mécanique". Cette initiative est développée au travers d'une collaboration entre l'axe transverse "Adhérence" du CIRIMAT et l'axe transverse "Assemblage" de l'ICA). L'initiative est présentée dans la figure A.1 et a donné lieu à deux projets décrits ci-après : PRACCOMET [projet-2017] et MIAM [projet-2020c].
- 2016-2020 Co-initiatrice et animatrice de l'Axe transverse Adhésion/adhérence **proposé** à la direction et aux membres du CIRIMAT et **porté durant le quinquennat HCERES 2016-2020**.
- 2017-2020 Co-animatrice de l'équipe SURF de mai 2017 à juillet 2020

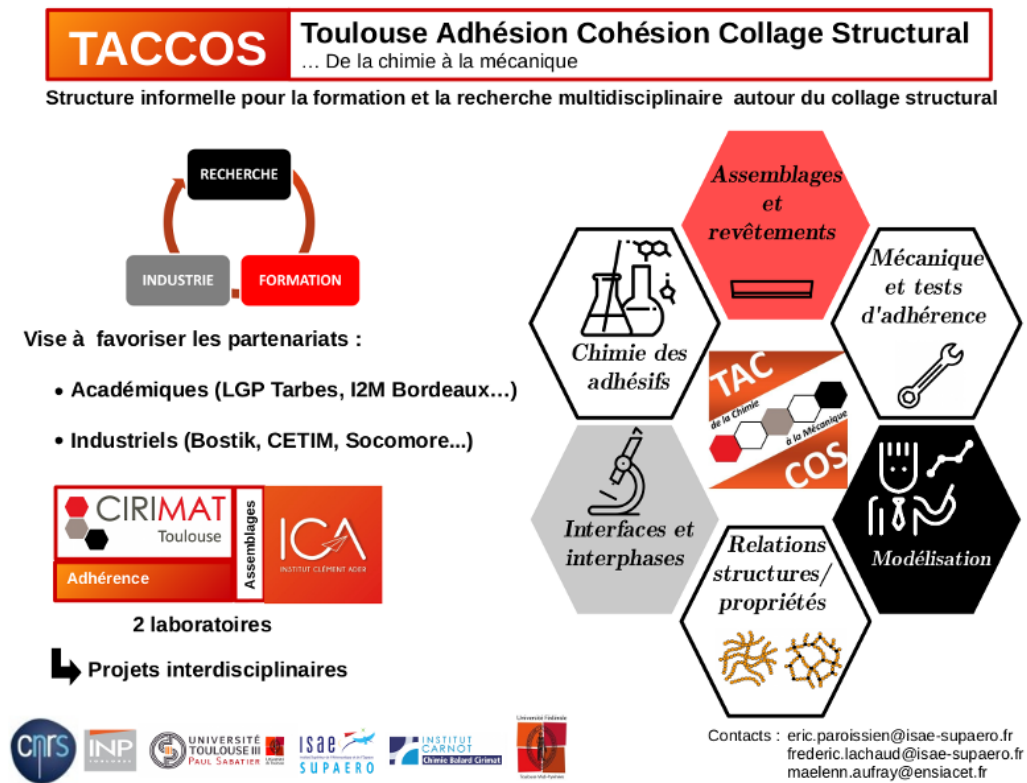


FIGURE A.1 – Toulouse Adhésion, Cohésion, COLLage Structural : de la chimie à la mécanique.

A.3.2 Contrats et projets de recherche suite à appel d'offre

Les projets présentés ci-dessous sont synthétisés dans le tableau A.1 et associés aux stagiaires, doctorants, et post-doctorants recrutés, ainsi qu'aux publications et participations aux conférences.

- Projet-2023b Membre de l'**ANR PRC** Ca-PEEK : *Functionalized and adherent biomimetic apatite coating for PEEK implants* 2023-2027 porté par le CIRIMAT (Ghislaine Bertrand, équipe PPB).
- Projet-2023a Responsable de la thématique "interphase" du projet COCA : *Colmatage des Couches Anodisées* 2023-2026 porté par Laetitia Thomas (IRT M2P).
- Projet-2022b Porteur de l'**ANR PRCE** *Amine-METal Interphase in epoxy adhesive SysTems (AMETIST)*, 2022-2026.
- Projet-2022a Porteur du contrat avec la société SAFRAN 2022-2023 : stage M2 "Étude d'un assemblage époxyde-amine / métal".
- Projet-2020c Membre du **projet Région Occitanie/ISAE-SUPAERO MIAM** : *Mastic fonctionnalisé pour l'amélioration de la performance mécanique des assemblages boulonnés démontables*, 2020-2023, porté par Éric Paroissien (ICA) et Valérie Nassiet (LGP).
- Projet-2020b Porteur du **Contrat Doctoral Carnot** (évaluation au sein de l'institut Carnot Chimie-Balard CIRIMAT) *Influence de la formation des interphases époxyde-amine/métal sur l'adhérence dans les systèmes collés ou peints : approche combinée expérimentale et théorique*, 2020-2023.
- Projet-2020a Responsable de la thématique "Adhérence" du projet Européen Joint Programming Initiative in Cultural Heritage and Global Change (JPICH) – Europe "PROCRAFT" for *PROtection and Conservation of heritage airCRAFT*, 2020-2023, porté par Élodie Guilminot (Arc Antique).
- Projet-2019 Responsable de la thématique "interphase" du projet Européen CD Laboratory, Christian Doppler Forschungsgesellschaft : *superimposed mechanical-environmental ageing of polymeric hybrid laminates* (CDL-AGE POL) 2019-2024 porté par Gernot Wallner (Linz University, Autriche).

- Projet-2017 Responsable de l'axe caractérisation du **projet Région Occitanie/ISAE-SUPAERO** avec l'Institut Clément Ader *Prédiction de la rupture des assemblages collés composite/métal* (PRAC-COMET), porté par Éric Paroissien (ICA) 2017-2020.
- Projet-2016b Responsable des tests mécaniques dans la **Collaboration scientifique** IRT/Laboratoire LAPLACE 2016-2017 (appui de la Thèse de Lucie Bres : *Interaction entre un plasma froid à la pression atmosphérique et des surfaces thermoplastiques industrielles*).
- Projet-2016a Responsable de l'axe interphases dans le **contrat ADEME** *Panneau sandwich Oméga Biosourcé pour l'Aéronautique* (BOPA) 2016-2019, porté par Aline Rogéon (Société VESO Concept).
- Projet-2015b Porteur du contrat **CIFRE** *Physico-chimie d'adhésifs polymérisés par voies non conventionnelles et adhérence sur alliages base Aluminium* avec la société socomore : 2015-2018.
- Projet-2015a Responsable CIRIMAT du projet B-IMPACT *Bronze-Improved non hazardous Patina Coatings* (**M-ERA.NET Transnational Call** (2015-2016), porté par Tadeja Kosec (ZAG institute, Slovénie).
- Projet-2013 Responsable axe tests mécaniques, contrat **projet inter Carnot** *Caractérisation et modélisation de l'adhérence dans les assemblages collés* avec le CETIM et MICA (2013-2016), porté par Virginie Auger (CETIM).
- Projet-2012b Responsable CIRIMAT d'un contrat DIRECCTE*Midi-Pyrénées (**PROJETS AEROSAT 2011**) *Amélioration des échanges Thermiques à base d'Interface Composite pour Packaging et Structure Embarquée* (ATICOPSE), 2012-2014, porté par Jean-Marc Huesco (BTS industrie).
- Projet-2012a Responsable CIRIMAT de l'axe caractérisation des interphases dans un **projet DGA-DSTL**, *A study of the interphasial polymer in bonded armour constructs*, 2012-2015, porté par Gary Critchlow (Loughborough University, Grande Bretagne).
- Projet-2011b Porteur de l'**ANR JCJC 2011** *Méthode par Intervalle pour la Caractérisation et le Pronostic des Assemblages Collés* (MICPAC), 2011-2015.
- Projet-2011a Porteur du projet CIRIMAT-ArcelorMittal *Lien entre adhérence et résistance à la corrosion d'un revêtement*, 2011-2013.
- Projet-2009b Membre de l'accord de coopération ASTV/CNRS, LIA avec le Vietnam (Académie des Sciences et des Technologies du Vietnam (ASTV)), *Étude de la Corrosion et de la Protection des métaux*. 2005-2016 (renouvelé 2009 et 2013) porté par Nadine Pébère (CIRIMAT).
- Projet-2009a Membre du Réseau thématique de recherche avancée Sciences et Technologies pour l'Aéronautique et l'Espace (**RTRA STAE**), *Microlaboratoires d'analyses in situ pour des observatoires environnementaux* (MAISOE), 2009-2013, porté par Philippe Behra (LCA).
- Projet-2008 Membre du **Projet Région Midi-pyrénées** *Tenue thermique en atmosphère humide des propriétés optiques et mécaniques de la résine SU-8 pour l'intégration dans les microsystèmes de communications optiques* (FIAB SU-8) 2008-2010, porté par Véronique Bardinal (LAAS).

TABLEAU A.1 – Synthèse des projets, des recrutements et publications associés : ACL pour les articles, CI pour les conférences internationales, CN pour les conférences nationales et CA pour les communications par affiche.

Année, code projet	Appel d'offre, Acronyme	Rôle	Recrutement doc/post-doc/stagiaire (code doctorant si encadrement CIRIMAT)	Publications (ACL, conférences)
2023 b	ANR PRC, Ca-PEEK	Membre		
2023 a	direct IRT M2P, COCA	Resp. CIRIMAT	Maxime Blanc [Doc-8]	
2022 b	ANR PRCE, AMETIST	Porteur	Antoine Dubernard [Doc-7]	
2022 a	direct SAFRAN	Porteur	Antoine Dubernard, stagiaire CIRIMAT	
2020 c	Région Occitanie/ISAE-Supaéro, MIAM	Membre	Minh Nhat To, doc LGP/ICA	[CI-37]
2020 b	Contrat Doctoral Carnot	Porteur	Zineb Fritah [Doc-6]	[ACL-24,26] [CI-38] [CN-11,14]
2020 a	JPICH, PROCRAFT	Resp. CIRIMAT	Emma André et Camille Montané, stagiaires	
2019	CD Laboratory (Autriche), AGE POL	Resp. CIRIMAT	Robert Pugstaller, Post-doc Université de Linz (Autriche)	[ACL-33,34]
2017	Région Occitanie/ISAE-Supaéro PRACCOMET	Resp. CIRIMAT	Thiago Birro [Doc-5]	[ACL-25,29,32] [CI-28,30] [CA-15]
2016 b	direct IRT St Exupéry	Resp. CIRIMAT	Lucie Brès, doc LAPLACE	[ACL-21]
2016 a	ADEME, BOPA	Resp. CIRIMAT	Mathieu Boutin, doc ICA/ISAE	[ACL-27] [CI-27,36] [CN-13]
2015 b	CIFRE - Socomore	Porteur	Sébastien Genty [Doc-4]	[ACL-17,18,31] [CI-22,26,29] [CN-9] [CA-13,16]
2015 a	M-ERA.NET, B-IMPACT	Resp. CIRIMAT	Giulia Masi (doc Université de Bologne, Italie)	[ACL-22] [CI-21,23,24,31,32] [CA-11,17]
2013	Direct CETIM	Resp. CIRIMAT	Jean-Baptiste Sauvage [Doc-3]	[ACL-16,17,23] [CI-20] [CA-10]
2012 b	DIRECCTE, ATICOPSE	Resp. CIRIMAT	Ana-Maria Lazar, post-doc CIRIMAT	
2012 a	DGA-DSTL	Resp. CIRIMAT	Adam Mitchell [Doc-2]	[CI-17]
2011 b	ANR JCJC MICPAC	Porteur	Mickaël Pomes [Doc-1] Ahmed Touhami, post-doc CIRIMAT	[ACL-14] [CI-18] [CN-7]
2011 a	Direct ArcelorMittal	Porteur	Vincent Floch, stagiaire	[ACL-10]
2009 b	LIA ASTV	Membre	Anh Son Nguyen, doctorant	[ACL-15]
2009 a	RTRA STAE, MAISOE	Membre	Cédric Boulard, post-doc LMTG	[CI-16]
2008	Région Midi-pyrénées, FIAB SU-8	Membre	Benjamin Reig, doc LAAS	[ACL-12]

A.3.3 Direction de thèses

Thèses de doctorat soutenues et en cours

- Doc-8 Maxime Blanc (2023-2026), thèse de doctorat financée par l'IRT M2P, projet COCA, *Compréhension des mécanismes de formation d'interphases dans les systèmes Aluminium anodisé-colmaté/peinture*, taux d'encadrement 40% avec Christophe Drouet et Jean-Charles Dupin (IPREM, Pau).
- Doc-7 Antoine Dubernard (2022-2025), thèse de doctorat financée par l'ANR, projet AMETIST, *Étude des réactions aux interfaces époxyde-amine/métal dans le cadre d'applications aéronautiques : influence sur l'adhérence*, taux d'encadrement 50% avec Christophe Drouet.
- Doc-6 Zineb Fritah (2020-2023), thèse de doctorat financée par l'institut Carnot Chimie Balard CIRIMAT, *Influence de la formation des interphases époxyde-amine/métal sur l'adhérence dans les systèmes collés ou peints : approche combinée expérimentale et théorique*, taux d'encadrement 40% avec Christophe Drouet et Fabrice Salles, 3 articles.
- Doc-5 Thiago Vasconcellos Birro (2017-2021), thèse de doctorat INPT/ISAE-Supaero (Toulouse), co-financée par la région Occitanie et ISAE-Supaéro, **50% d'encadrement : 50% par Frédéric Lachaud (ICA)**, *Prédiction de la rupture des assemblages collés composite/métal*, 3 publications, 2 conférences et 1 poster. **Actuellement ingénieur de recherche R&D Capgemini (Toulouse)**
- Doc-4 Sébastien Genty (2015-2018), thèse de doctorat INPT (Toulouse), financée par l'ANRT et Socomore, **100% d'encadrement avec une autorisation d'encadrement sans HDR auprès de l'école doctorale**, *Physico-chimie d'adhésifs polymérisés par voies non conventionnelles et adhérence sur alliages base aluminium*, 3 publications, 5 conférences et 1 poster. **Actuellement chef de projet R&D Socomore (Vannes)**
- Doc-3 Jean-Baptiste Sauvage (2012-2016), thèse de doctorat de l'Université de Haute Alsace (Mulhouse), financée par le CETIM, **direction à 50% et Co-dirigée avec Michel Nardin**, *Caractérisation et modélisation de l'adhérence dans les assemblages collés*, **soutenue en 2016**, 2 publications, 1 conférence et 2 posters. **Actuellement chef de projet R&D Altran (Nantes)**
- Doc-2 Adam Mitchell (2011-2016), thèse de doctorat de l'Université de Loughborough, financée par un accord DGA-DSTL, **dirigée par Gary Critchlow et co-encadrée à 50%**, *Optimisation of the stress transfer characteristics in adhesively bonded vehicular armour by modification of the adhesive phase and by engineering the adhesive-to-metal and adhesive-to-composite interphases*, **soutenue en 2016**, 1 conférence non listée car présentée par son directeur de thèse principal. **Actuellement ingénieur ESA (Pays Bas)**
- Doc-1 Mickaël Pomes (2012-2015), thèse de doctorat INPT (Toulouse), financée par l'ANR JCJC MICPAC, **direction à 90%, co-direction par Francis Maury (CIRIMAT)**, *Méthode par Intervalles pour la Caractérisation et le Pronostic des Assemblages Collés*, **soutenue en 2015**, 1 publication, 2 conférences. **Actuellement ingénieur d'étude CNRS (UMR 7167)**

Participations ponctuelles (taux d'encadrement non comptabilisé) aux thèses présentées dans le tableau de référencement des projets, ainsi que de Sylvain Amand (2009-2012, Étude par spectroscopies d'impédance électrochimique globale et locale d'une monocouche hybride organique-inorganique respectueuse de l'environnement pour la protection contre la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024, [ACL-10], [CI-11]), d'Andreas Gavrielides (2013-2016 : Modélisation d'une surface poly-epoxy, [ACL-20], [CI-19,25], [CN-8], [CA-9]), de Guillaume Lollivier (2018-2022 : [Amélioration des propriétés d'autocicatrisation et anticorrosion des revêtements sol-gel pour l'industrie aéronautique, ACL-28], [CI-33]), et de Justine Layec (2019-2022 : Développement de nouveaux pré-traitements en vue de promouvoir le collage structural de surfaces d'aluminium, [ACL-28], [CI-34,35]).

Participation à des jurys de thèse, hors thèses (co-)encadrées

- Jury-9 2022 (14 octobre), Thèse de doctorat des Mines Paris-PSL, Sophia Antipolis, Corentin Perderiset, *Étude des mécanismes d'adhésion dans un assemblage collé titane/composite avec prise en compte du vieillissement environnemental*
- Jury-8 2022 (19 juillet), Thèse de doctorat de l'Université de Porto (Portugal), Catarina da Silva Pereira Borges, *Experimental and numerical study of cohesive and adhesive failure of aged and contaminated adhesive joints*
- Jury-7 2021 (15 décembre), Thèse de doctorat de l'Ottawa-Carleton Institute for Mechanical and Aerospace Engineering, Nick Tepylo, *A Hybrid De-icing Strategy Utilizing Tailored Anti-icing Coatings Paired with Electro-thermal and Electro-mechanical Ice Protection Systems for Use on Rotary-wing Aircraft*
- Jury-6 2021 (21 octobre), Thèse de doctorat de l'Université Bretagne Loire, Johnatan Leplat, *Comportement mécanique et rupture de l'interface adhésif/substrat d'assemblages collés vieillis en eau : caractérisation expérimentale et simulation numérique*
- Jury-5 2021 (29 mars), Thèse de doctorat de l'Université Bourgogne Franche-Comté, Agathe Rougier, *Recherche d'un procédé alternatif écoresponsable au traitement de phosphatation par une fonctionnalisation de surface à l'aide de monocouches auto-assemblées : Étude des propriétés tribologiques, d'adhérence et d'anti-corrosion*
- Jury-4 2019 (12 décembre), Thèse de doctorat de l'Université de Nantes, Romain Grangeat, *Durabilité des assemblages collés en environnement humide : Instrumentation par capteurs à fibre optique*
- Jury-3 2015 (14 décembre), Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux, Thibaud Plouraboué, *Optimisation des propriétés thermomécaniques d'adhésifs polyépoxydes structuraux en conditions extrêmes. Relation structure-propriétés.*
- Jury-2 2015 (9 avril), Thèse de doctorat de l'Université de Grenoble, Mathieu Foucaud, *Étude de la dégradation de la protection par des résines photosensibles de la grille métallique TiN lors de gravures humides pour la réalisation de transistors de technologies sub-28nm.*
- Jury-1 2013 (17 décembre), Thèse de doctorat de l'ENSICAEN Caen, Anne-Camille Ozouf, *Optimisation de la mise en œuvre de revêtements polyamide appliqués par poudrage électrostatique*

Travaux d'expertise

1. Projet international NKFI (The National Research, Development and Innovation Office of Hungary);
2. ANR : un projet issu de l'appel à projets "Produits, Procédés et Matériaux";
3. ANRT : projets de thèses de doctorat CIFRE;
4. RIPEC, prime C3 pour une Université autre que la mienne;
5. Projet international de la Région Pays de la Loire;
6. IRT Nantes.
7. Conseil Régional Nouvelle Aquitaine;

Revues d'ACL

- The Journal of Adhesion (16 articles);
- International Journal of Adhesion and Adhesives (8 articles);
- Thermochemica Acta (7 articles);
- Journal of adhesion science and technology (2 articles);
- Journal of Polymer Engineering (1 article);
- Chemical engineering science (1 article);
- Polymer Degradation and Stability (1 article);
- Arabian Journal of Chemistry (1 article).

Co-organisation de manifestations scientifiques internationales

- Membre du Comité d'organisation de la conférence ACE-X 2010 (International Conference on Advanced Computational Engineering and Experimenting) à Paris (8-9 juillet 2010).

Co-organisation de manifestations scientifiques nationales

- Organisation pour le CNES de la **journée de Présentation des travaux de thèses dans le domaine des Matériaux et Structures**, le 27 juin 2017 à l'INP-ENSIACET dans le cadre de la communauté de Compétences Techniques Matériaux.
- J'ai ensuite co-organisé les **19èmes Journées d'Étude sur l'Adhésion** du 8 au 13 octobre 2017 à Sainte-Maxime (France) (**organisation scientifique, financement, coordination**, journées de formation et congrès).
- Membre du bureau la société française de l'adhésion depuis 2013, j'ai organisé les **18èmes Journées d'Étude sur l'Adhésion** du 27 septembre au 2 octobre 2015 à Najac. Dans ce cadre, j'ai également proposé et organisé une demie-journée entre l'IRT "**Aéronautique, espace, systèmes embarqués**" et les entreprises et universitaires travaillant dans ce domaine le 28 septembre 2015.
- Membre du bureau de la plateforme Technologique pour la Caractérisation de Matériaux Polymères (Technopolym) depuis 2009 (<http://ict.ups-tlse.fr/technopolym.htm>), j'ai organisé la **Journée Technopolym** le 10 octobre Toulouse 2012.

A.3.4 Liste des publications

Publications dans des revues à comité de lecture (ACL) : Les facteurs d'impact indiqués sont ceux de l'année de publication

- ACL-36 Z. Fritah, C. Drouet, F.Salles, O. Marsan, M. Aufray, *Influence of water on epoxy/amine-metal interphase : a combined DFT and mixing calorimetry approach* **ACS Applied Materials & Interfaces**, 2023, in press. (IF=10,383)
- ACL-35 N. Canavy, A. Rouilly, C. Drouet, C. Thouron, M. Aufray, *Influence of Flax Fibers on Epoxide-Amine Composites : Energetics of Interphase Formation* **Polymer**, 2022, 254, n°125047. (IF=4,43)
- ACL-34 G. Säckl, J. Duchoslav, R. Pugstaller, C. Marchfelder, K. Haselgrübler, M. Aufray, D. Stifter, G. M. Wallner, *The interaction of waterborne epoxy/dicyandiamide varnishes with metal Oxides* **Polymers**, 2022, 14(11) n°2226. (IF=4,33)
- ACL-33 C. Marchfelder, R. Pugstaller, G. M. Wallner, O. Brüggemann, M. Aufray, *Effect of Epoxy Structure on Properties of Waterborne Coatings and Electrical Steel Laminates* **Polymers**, 2022, 14(8) n°1556. (IF=4,33)
- ACL-32 T. V. Birro, É. Paroissien, F. Lachaud, M. Aufray, *On the effect of roughness parameters on adherence using the three-point bending test (ISO 14679 :1997)* **The Journal of Adhesion**, 2023, 99(3), 492-517. (IF=2,92)

- ACL-31 S. Genty, C. Tendero, P. Tingaut and M. Aufray, *Effects of infrared radiation on mechanical properties of an epoxy-amine adhesive by using Central Composite Design method* **International Journal of Adhesion and Adhesives**, 2022, 112, n°102990. (IF=3,19)
- ACL-30 G. Lollivier, M. Gressier, F. Ansart, M. Aufray and M.-J. Menu, *Influence of Hybrid Sol-Gel Crosslinker on Self-Healing Properties for Multifunctional Coatings* **Materials**, 2021, 14(18) n°5382. (IF=3,62)
- ACL-29 T. V. Birro, M. Aufray, É. Paroissien, F. Lachaud, *Assessment of interface failure behaviour in terms of interface properties for brittle adhesive* **International Journal of Adhesion and Adhesives**, 2021, 110, n°102891. (IF=3,19)
- ACL-28 J. Layec, F. Ansart, S. Duluard, V. Turq, M. Aufray, M.-P. Labeau, *Development of new surface treatments for the adhesive bonding of aluminum surfaces* **International Journal of Adhesion and Adhesives**, 2021, n°103006. (IF=3,19)
- ACL-27 M. Boutin, A. Rogeon, M. Aufray, R. Piquet, A. Rouilly, *Influence of flax fibers on network formation of DGEBA/DETA matrix* **Composite Interfaces**, 2021, 28(1), pp. 17-34. (IF=2,0)
- ACL-26 C. Drouet, F. Salles, Z. Fritah, O. Marsan, C. Thouron, M. Aufray, *Further insight on amine-metal reaction in epoxy systems* **Surfaces and Interfaces**, 2021, 362, Article n°100959. (IF=3,7)
- ACL-25 T. V. Birro, É. Paroissien, M. Aufray, F. Lachaud, *A methodology based on the coupled criterion for the assessment of adhesive-to-adherend interface crack initiation* **International Journal of Adhesion and Adhesives**, 2020, 102, n°102664. (IF=2,7)
- ACL-24 Z. Fritah, C. Drouet, C. Thouron, M. Aufray, *Direct evidence of amine-metal reaction in epoxy systems : an in situ calorimetry study of the interphase formation* **Progress in Organic Coatings**, 2020, 148, n°105769. (IF=4,5)
- ACL-23 J.-B. Sauvage, P. Chalandon, D. Poquillon, M. Nardin, M. Aufray, *Using the Finite Element Analysis Method to Study the 3-point Bending Test for the Characterization of the Adherence* **Journal of Applied and Computational Mechanics**, 2020, 6(3), pp. 505-516. (IF=1,3)
- ACL-22 M. Aufray, C. Josse, A. Balbo, C. Monticelli, E. Švara Fabjan, L. Škrlep, T. Kosec, N. Gartner, C. Martini, G. Masi, C. Chiavari, E. Bernardi, M. C. Bignozzi, L. Robbiola, M. Babnik, T. Koršič, M. Kete, *Practical adhesion measurements of protective coatings on bronze by 3-point bending Test* **Journal of Coatings Technology and Research**, 2019, 16(5), pp. 1465-1477. (IF=1,6)
- ACL-21 L. Brès, A. Sanchot, B. Rives, N. Gherardi, N. Naudé, M. Aufray, *Fine-tuning of chemical and physical polymer surface modifications by atmospheric pressure post-discharge plasma and its correlation with adhesion improvement* **Surface and Coatings Technology**, 2019, 362, pp. 388-396. (IF=2,9)
- ACL-20 A. Gavrielides, T. G. Duguet, M. Aufray, C. Lacaze-Dufaure, *Model of the DGEBA-EDA epoxy polymer : experiments and simulation using classical molecular dynamics* **International Journal of Polymer Science**, 2019, 2019, Article ID 9604714, 9 pages. (IF=1,7)
- ACL-19 C. Drouet, M. Aufray, S. Rollin-Martinet, N. Vandecandelaère, D. Grossin, F. Rossignol, E. Champion, A. Navrotsky, and C. Rey, *Nanocrystalline apatites : The fundamental role of water* **American Mineralogist**, 2018, 103, pp. 550-564. (IF=2,6)
- ACL-18 S. Genty, P. Tingaut, M. Aufray, *Fast polymerization at low temperature of an infrared radiation cured epoxy-amine adhesive* **Thermochimica Acta**, 2018, 666, pp. 27-35. (IF=2,2)
- ACL-17 S. Genty, J.-B. Sauvage, P. Tingaut, M. Aufray, *Experimental and statistical study of three adherence tests for an epoxy-amine/aluminum alloy system : Pull-Off, Single Lap Joint and Three-Point Bending tests*, **International Journal of Adhesion and Adhesives**, 2017, 79, pp. 50-58. (IF=2,2)
- ACL-16 J.-B. Sauvage, M. Aufray, J.-P. Jeandrau, P. Chalandon, D. Poquillon, M. Nardin, *Using the 3-point bending method to study failure initiation in epoxide-aluminum joints*, **International Journal of Adhesion and Adhesives**, 2017, 75, pp. 181-189. (IF=2,2)
- ACL-15 Trinh Anh Truc, Nguyen Thu Trang, Thai Thu Thuy, To Thi Xuan Hang, Nguyen Xuan Hoan, Nguyen Anh Son, M. Aufray, N. Pébère, *Improvement of adherence and anticorrosion properties of an epoxy-polyamide coating on steel by incorporation of an indol-3 butyric acid modified nanomagnetite*, **Journal of Coatings Technology and Research**, 2016, 13(3), pp. 489-499. (IF=1,6)
- ACL-14 M. Pomes-Hadda, M. Aufray, S. Diahham, *Interval Analysis : A New Tool for the Characterization of an Epoxy-Amine/Aluminum System*, **Polymers**, 2015, 7(4), pp. 644-654. (IF=2,5)
- ACL-13 T. Duguet, C. Bessaguet, M. Aufray, J. Esvan, C. Charvillat, C. Vahlas, C. Lacaze-Dufaure, *Towards a computational and experimental model of a poly-epoxy surface*, **Applied Surface Science**, 2015, 324, pp. 605-611. (IF=2,7)

- ACL-12 B. Reig, V. Bardinal, JB. Doucet, T. Camps, E. Daran, M. Aufray, C. Tendero, A. Lamure, *Study of SU-8 reliability in wet thermal ambient for application to polymer micro-optics on VCSELs*, **Japanese Journal of Applied Physics**, 2014, 53(8S21), 08MC03. (IF=1,0)
- ACL-11 T. Hoang, N. Thuy Chinh, N.T. Thu Trang, T.T. Xuan Hang, D.T. Mai Thanh, D. Viet Hung, C.-S. Ha, M. Aufray, *Effects of maleic anhydride grafted ethylenelvinyl acetate copolymer (EVA) on the properties of EVA/silica nanocomposites*, **Macromolecular research**, 2014, 21(11), pp. 1210. (IF=1,7)
- ACL-10 V. Floch, Y. Doleyres, S. Amand, M. Aufray, N. Pébère, D. Verchère, *Adherence Measurements and Corrosion Resistance in Primer/Hot-Dip Galvanized Steel Systems*, **The Journal of Adhesion**, 2013, 89(5), pp. 339. (IF=1,0)
- ACL-9 V. S. Nguyen, L. Badie, E. Lamouroux, B. Vincent, F. D. Dos Santos, M. Aufray, Y. Fort, D. Rouxel, *Nanocomposite Piezoelectric Films of P(VDF – TrFE)/LiNbO₃*, **Journal of Applied Polymer Science**, 2013, 129(1), pp. 391. (IF=1,6)
- ACL-8 M. Aufray, A. Brochier, W. Possart, *Interval analysis applied to dielectric spectroscopy : a guaranteed parameter estimation*, **System Identification**, 2012, 16(1), pp. 458-463.
- ACL-7 D. Samélor, A.-M. Lazar, M. Aufray, C. Tendero, L. Lacroix, J.-D. Béguin, B. Caussat, H. Vergnes, J. Alexis, D. Poquillon, N. Pébère, A. Gleizes, C. Vahlas, *Amorphous Alumina Coatings : Processing, Structure and Remarkable Barrier Properties*, **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 2011, 11(9), pp. 8387-8391. (IF=1,6)
- ACL-6 D. Samélor, M. Aufray, L. Lacroix, Y. Balcaen, J. Alexis, H. Vergnes, D. Poquillon, J.-D. Béguin, N. Pébère, S. Marcelin, B. Caussat, C. Vahlas, *Mechanical and Surface Properties of Chemical Vapor Deposited Protective Aluminium Oxide Films on TA6V Alloy*, **Advances in Science and Technology**, 2010, 66, pp. 66-73.
- ACL-5 M. Aufray, S. Menuel, Y. Fort, J. Eschbach, D. Rouxel, B. Vincent, *New Synthesis of Nanosized Niobium Oxides and Lithium Niobate Particles and Their Characterization by XPS Analysis*, **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 2009, 9(8), pp. 4780-4785. (IF=1,4)
- ACL-4 M. Aufray, A.A. Roche, *Is gold always chemically passive? Study and comparison of the epoxy-amine/metals interphases*, **Applied Surface Science**, 2008, 254(7), pp. 1936 - 1941. (IF=1,6)
- ACL-3 M. Aufray, A.A. Roche, *Epoxy-amine/metal interphases : Influences from sharp needle-like crystal formation*, **International Journal of Adhesion and Adhesives**, 2007, 27(5), pp. 387-393. (IF=1,2)
- ACL-2 A.A. Roche, M. Aufray, J. Bouchet, *The Role of the Residual Stresses of the Epoxy-Aluminium Interphase on the Interfacial Fracture Toughness*, **The Journal of Adhesion**, 2006, 82(9), pp.861-880. (IF=1,1)
- ACL-1 M. Aufray, A.A. Roche, *Residual Stresses and Practical Adhesion : Effect of Organo-metallic Complex Formation and Crystallization*, **Journal of Adhesion Science and Technology**, 2006, 20(16), pp. 1889-1903. (IF=1,2)

Chapitres d'ouvrages

- CHA-2 A. Brochier, M. Aufray, W. Possart, *Dielectric Spectra Analysis : Reliable Parameter Estimation Using Interval Analysis*, in : **Materials with Complex Behaviour**, A. Öchsner, L. da Silva & H. Altenbach (Eds.), Springer, pp. 99-123, 2010.
- CHA-1 M. Aufray, A. A. Roche, *Properties of the interphase epoxy-amine / metal : Influences from the nature of the amine and the metal*, in : **Adhesion - Current Research and Application**, W. Possart (Ed.), Wiley, pp. 89-102, 2005.

Communications orales en session invitée

- COI-2 M. Aufray
Caractérisation et Durabilité des Assemblages Collés,
VIMA : Vieillesse de Matériaux Avancés, 6-8 Octobre Sorèze 2014- Tarn (France)
- COI-1 M. Aufray, A. Brochier, W. Possart,
Interval analysis applied to dielectric spectroscopy : a guaranteed parameter estimation,
16th IFAC Symposium on System Identification, 11-13 July Brussels 2012(Belgium) pp. 19 .

Séminaires invités

- SI-8 M. Aufray, *Réactions aux interfaces, formation d'interphases et conséquences sur les propriétés d'usage des assemblages collés*, MÉCAMAT, Lyon, 9 juin 2022.
- SI-7 M. Aufray, *Influence de la formation des interphases sur l'adhérence des systèmes collés*, IRDL - Site ENSTA Bretagne, Brest, 24 mars 2022.
- SI-6 M. Aufray, *Adherence and interphases activities : Epoxy-amine/metal oxide interactions*, Linz (Autriche), 20 Janvier 2022.
- SI-5 M. Aufray, *Adhérence et interphases dans les assemblages collés et les multi-matériaux*, **Symposium Adhesion : Expériences, Théorie et Applications**, École polytechnique, Palaiseau, 2021.
- SI-4 M. Aufray, *Adhésion et adhérence : de la théorie aux applications*, **Michelin**, Clermont-Ferrand, 2018.
- SI-3 M. Aufray, *Collage et Adhérence : de la théorie aux applications*, **CNRT – LCMT – ENSICAEN**, Caen, 2013.
- SI-2 M. Aufray, *Organic/inorganic interphases a physico-chemical and mechanical study*, **Laboratory for Protective Coatings, Institute for Tropical Technology (VAST)**, Hanoï (Vietnam), 2010.
- SI-1 M. Aufray, *The polymer new project : Adhesion and adhesive bonding*, **Laboratory for Protective Coatings, Institute for Tropical Technology (VAST)**, Hanoï (Vietnam), 2009.

Communications orales internationales

- CI-38 Z. Fritah, C. Drouet, F. Salles, O. Marsan, C. Thouron, M. Aufray, *Further insight on amine-metal reaction in epoxy systems* 13th **European Adhesion Conference : EURADH'21**, Virtual Meeting, 2021.
- CI-37 M. To, É. Paroissien, F. Lachaud, V. Nassiet, B. Hassoune, M. Aufray, H. Weleman, *Preliminary assessment of the fatigue strength of hybrid (bolted/bonded) joints as a function of the visco-elastic properties of the adhesive layer* 13th **European Adhesion Conference : EURADH'21**, Virtual Meeting, 2021.
- CI-36 M. Aufray, N. Canavy, C. Thouron, M. Boutin, A. Rouilly, C. Drouet, *Direct evidence of amine-flax fibre reaction in epoxy systems : an in situ calorimetry study of the interphase formation* 13th **European Adhesion Conference : EURADH'21**, Virtual Meeting, 2021.
- CI-35 J. Layec, F. Ansart, S. Duluard, V. Turq, M.P. Labeau, *Development of new surface pre-treatments for the adhesive bonding of aluminium surfaces* 13th **European Adhesion Conference : EURADH'21**, Virtual Meeting, 2021.
- CI-34 J. Layec, F. Ansart, S. Duluard, V. Turq, M.P. Labeau, *Development of new surface pre-treatments for the adhesive bonding of aluminium surfaces* 6th **International Conference on Adhesive Bonding**, Porto (Portugal), 2021.
- CI-33 G. Lollivier, M. Gressier, F. Ansart, M. Aufray, M.J. Menu, *Influence of Hybrid Sol-Gel Cross-linker on Anticorrosion Properties of Self-Healing Coatings* **ACE-X-2021**, Malta (Malta), 2021.
- CI-32 G. Masi, M. Aufray, A. Balbo, E. Bernardi, MC Bignozzi, C. Chiavari, J. Esvan, N. Gartner, V. Grassi, C. Josse, T. Kosec, C. Martini, C. Monticelli, L. Škrlep, W. Sperotto, E. Švara Fabjan, E. Tedesco, F. Zanotto, L. Robbiola, *B-IMPACT project : eco-friendly and non-hazardous coatings for the protection of outdoor bronzes* **HERITECH 2020**, Florence (Italy), 2020.
- CI-31 M. Aufray, F. Aymard, M. Babnik, A. Balbo, F. Benetti, E. Bernardi, M.C. Bignozzi, C. Chiavari, A. Camporese, M.-L. Desse, J. Esvan, F. Fusco, N. Gartner, M. Giroto, V. Grassi, C. Josse, B. Kamšek, M. Kete, T. Koršič, T. Kosec, L. Marchin, C. Martini, G. Masi, C. Monticelli, I. Oblak, D. Perez, L. Robbiola, A.

- Sever Škapin, L. Škrlep, W. Sperotto, E. Tedesco, L. Valente, F. Zanotto
Protection of outdoor bronzes with eco-friendly and non-hazardous coatings based on silane and fluoropolymers : results from the B-IMPACT project,
International Conference ICOM-CC Metals 2019, Neuchâtel (Switzerland), 2019.
- CI-30 T. Birro, M. Aufray, É. Paroissien, F. Lachaud, *Adhesive failure characterization using Coupled Criterion and Cohesive Zone Modeling* **AB 2019 : 5th International Conference on Structural Adhesive Bonding**, Porto (Portugal), 2019.
- CI-29 S. Genty, P. Tingaut, M. Aufray, *Effects of infrared radiation on thermal, mechanical and adherence properties of an epoxy-amine adhesive by using Design Of Experiment (DOE)* **12th European Adhesion Conference : EURADH'18**, Lisbonne (Portugal), 2018.
- CI-28 T. Birro, F. Lachaud, M. Aufray, É. Paroissien, *Prediction of adhesion failure of bonded joints using 3-point bending test and stress-energy coupled criterion* **The 8th International Conference on Structural Analysis of Advanced Materials : ICSAAM**, Tarbes (France), 2018.
- CI-27 M. Boutin, A. Rouilly, R. Piquet, F. Lachaud, D. Hardy, A. Rogeon, M. Aufray, *Study of flax fibers/epoxy matrixes interactions for the manufacturing of composite panels for aeronautics*, **15th Int. Symposium on Bioplastics, Biocomposites and Biorefining (ISBBB)**, Guelph (Canada), 2018.
- CI-26 S. Genty, P. Tingaut, M. Aufray, *Fast-polymerization at low temperature of an epoxy-amine adhesive by infrared radiation*, **6th World Congress on Adhesion and Related Phenomena : WCARP-VI**, San-Diego (USA), 2018.
- CI-25 A. Gavrielides, T. Duguet, M. Aufray, C. Lacaze-Dufaure, *Experimental and simulated XPS spectra of a metallized poly-epoxy amine polymer surface*, **17th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis : ECASIA**, Montpellier (France), 2017.
- CI-24 G. Masi, C. Martini, E. Bernardi, M.C. Bignozzi, C. Monticelli, A. Balbo, F. Zanotto, M. Aufray, C. Josse, J. Esvan, L. Robbiola, C. Chiavari, *Protectiveness of different silane coatings on patinated ancient and modern bronze : Part 2*, **European Federation of Corrosion Congress : Eurocorr 2017**, Prague (Czech Republic), 2017.
- CI-23 G. Masi, C. Josse, J. Esvan, E. Bernardi, C. Martini, M.C. Bignozzi, N. Gartner, T. Kosec, Marko Kete, M. Aufray, L. Robbiola, C. Chiavari, *Micro-characterisation of innovative organic coatings applied for the protection of outdoor bronze monuments*, **European Federation of Corrosion Congress : Eurocorr 2017**, Prague (Czech Republic), 2017.
- CI-22 S. Genty, P. Tingaut, M. Aufray, *"Cure-on-demand" epoxy-amine liquid shim using an infrared emitter : a kinetic study*, **European Polymer Federation : EPF**, Lyon (France), 2017.
- CI-21 M. Aufray, M. Babnik, A. Balbo, E. Bernardi, M.C. Bignozzi, C. Chiavari, J. Esvan, N. Gartner, M. Gironotto, V. Grassi, C. Josse, B. Kamšek, M. Kete, T. Koršič, T. Kosec, L. Marchin, C. Martini, G. Masi, C. Monticelli, D. Perez, L. Robbiola, E. Švara, L. Škrlep, W. Sperotto, L. Valente, F. Zanotto, *Development of eco-friendly and non-hazardous outdoor bronze protective coatings – first year achievements of B-IMPACT project*, **New strategies for the conservation of metallic cultural heritage**, pp. 24, Paris (France), 2016.
- CI-20 J.-B. Sauvage, M. Aufray, P. Chalandon, J.-P. Jeandrou, V. Auger, D. Poquillon, M. Nardin, *How to determine adhesion criteria using the 3-point flexure bending test : energy approach and finite element analysis*, **11th European Adhesion Conference : EURADH'16**, Glasgow (UK), 2016.
- CI-19 T. Duguet, A. Gavrielides, C. Lacaze-Dufaure, M. Aufray, *Experimental and theoretical model of a poly-epoxy surface : formation and simulation of XPS spectra*, **31st European Conference on Surface Science : ECOSS-31**, Barcelone (Spain), pp. 259, 2015.
- CI-18 M. Pomes-Hadda, M. Aufray, S. Diaham, *Interval analysis for the characterization of an epoxy-amine/aluminium system*, **5th World Congress on Adhesion and Related Phenomena : WCARP-V**, Nara (Japan), 2014.

- CI-17 G. Critchlow, A. Mitchell, S. Shaw, M. Aufray, *The role of the interphase in determining the ballistic performance of bonded constructs*, 5th **World Congress on Adhesion and Related Phenomena : WCARP-V**, Nara (Japan), 2014.
- CI-16 S. Aouba, C. Boulart, O. Carraz, P. Arguel, M. Aufray, P. Behra, O. Bernal, A. Castillo, M. Cattoen, V. Chavagnac, B. Dubreuil, J.-P. Dutasta, F. Lozes, P. Gisquet, H.-C. Seat, *Emerging technologies for in-situ dissolved methane measurements*, **Environmental Sensors 2012**, Anglet (France).
- CI-15 C. Vahlas, L. Aloui, F. Senocq, C. Tendero, M. Aufray, D. Samélor, F. Haidara, M.-C. Record, D. Mangelinck, *Al-Cu alloy coatings : processing by chemical vapor deposition, structure and wetting properties*, 8^{ème} **Congrès Panhellénique de Génie Chimique**, Thessalonique (Greece), 2011.
- CI-14 Y. Mecheri, M. Nedjar, A. Lamure, M. Aufray, C. Drouet, *Influence of Moisture on the Electrical Properties of XLPE Insulation*, **2010 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena**, West Lafayette (USA), 2010.
- CI-13 M. Nedjar, Y. Mecheri, A. Lamure, M. Aufray, C. Drouet, *Effect of moisture on breakdown voltage of polyesterimide used in electrical machines*, **2010 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena**, West Lafayette (USA), 2010.
- CI-12 D. Samélor, M. Aufray, L. Lacroix, C. Tendero, Y. Balcaen, J. Alexis, H. Vergnes, D. Poquillon, J.-D. Béguin, N. Pébère, S. Marcellin, B. Caussat, & C. Vahlas, *Mechanical and Surface Properties of Chemical Vapour Deposited Protective Aluminium Oxide Films on TA6V Alloy*, 12th **International Ceramics Congress Part E : CIMTEC 2010**, Montecatini Terme (Italy).
- CI-11 S. Amand, M. Aufray, A. Lamure, N. Pébère, *Characterization of organosilane-based coatings by electrochemical impedance spectroscopy*, 61th **Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry**, Nice (France), 2010.
- CI-10 M. Aufray, A. Brochier, W. Possart, **Prix du jeune chercheur** *Set Inversion Via Interval Analysis applied to dielectric spectroscopy*, 3rd **International Conf. on Advanced Computational Engineering and Experimenting : ACE-X**, Roma (Italy), 2009.
- CI-9 A. Brochier, M. Aufray, W. Possart, *S.I.V.I.A. Applied to Dielectric Spectroscopy : a Guaranteed Parameter Estimation Using Interval Analysis*, **Workshop "SWIM" (Small Workshop on Interval Methods)**, Montpellier (France), 2008.
- CI-8 R. Bactavatchalou, P. Alnot, W. Possart, R. Sanctuary, J. Baller, D. Rouxel, M. Aufray, M. Philipp, J.K. Krüger, *Dielectric Properties of Liquid-Solid NanoComposites and their Constituents*, **Workshop "Material Sciences", INTERREG IIIC "Recherche sans Frontières"**, Luxembourg, 2006.
- CI-7 M. Aufray and A. A. Roche, *Influence of amine characteristics on epoxy/amine - metal interphase properties*, 7th **European Adhesion Conference : EURADH**, Friebourg (Germany), pp.55-60, 2004.
- CI-6 A.A. Roche and M. Aufray, *The durability of epoxy-metal interphase bonding joints*, 16th **International Vacuum Congress**, Venise (Italy), 2004.
- CI-5 M. Aufray and A.A. Roche, *The durability of epoxy-metal interphase bonding joints*, 27th **meeting of the Adhesion society**, Wilmington (USA), pp. 367-369, 2004.
- CI-4 A.A. Roche & M. Aufray, *The epoxy-metal interphase and its incidence on practical adhesion*, 17th **International Symposium Swiss Bonding**, Zurich (Switzerland), pp.2-11, 2003.
- CI,3 A.A. Roche, J. Bouchet, and M. Aufray, *Longitudinal Young's modulus, residual stresses and practical adhesion of organic layers applied onto metallic substrates*, 12th **International Conference on Thin Films**, Bratislava (Slovakia), pp.106-107, 2002.
- CI-2 A.A. Roche, J. Bouchet, and M. Aufray, *Practical adhesion and residual stresses : Ultimate parameters versus critical strain energy release rate*, 2nd **international symposium on Adhesives : synthesis, charac. and appl.**, Orlando (USA), 2002.
- CI-1 A.A. Roche, J. Bouchet, and M. Aufray, *Practical adhesion and residual stresses : Ultimate parameters versus critical strain energy release rate*, 6th **European Adhesion Conference : EURADH**, Glasgow (UK), pp.53-57, 2002.

Communications orales nationales

- CN-14 Z. Fritah, C. Drouet, F. Salles, C. Thouron, O. Marsan, M. Aufray *Influence de l'eau sur l'interaction amine/métal dans les assemblages collés : approches expérimentale et numérique*, **Matériaux**, Lille, 2022.
- CN-13 M. Aufray, N. Canavy, C. Thouron, M. Boutin, A. Rouilly, C. Drouet *Utilisation de la calorimétrie de mélange pour la mesure in situ de l'enthalpie de réaction amine/fibres de lin : application aux composites*, **JADH : 21^{èmes} Journées d'Étude sur l'Adhésion**, La Turballe, 2022.
- CN-12 A. Rougier, M. Aufray, F. Lallemand, F. Touyeras, X. Roizard, J.Y. Hihn *Remplacement du traitement de phosphatation sur acier : étude de l'adhérence*, **JADH : 20^{èmes} Journées d'Étude sur l'Adhésion**, Annecy, 2019.
- CN-11 M. Aufray, C. Drouet, Z. Fritah *Enthalpie de réaction amine/métal lors de la formation des interphases dans les systèmes collés ou peints époxyde-amine/métal*, **JADH : 20^{èmes} Journées d'Étude sur l'Adhésion**, Annecy, 2019.
- CN-10 C. Sablayrolles, J.-P. Belaud, M. Aufray, J. Huez *Retour d'expérience sur la mise en place d'une activité de jeu de plateau en vue de favoriser la prise de conscience de la pensée cycle de vie pour des élèves-ingénieurs.*, **Changements et Transitions : enjeux pour les éducations à l'environnement et au développement durable**, Toulouse, 2017.
- CN-9 S. Genty, P. Tingaut, M. Aufray *Polymérisation sur demande d'un adhésif époxyde-amine : étude cinétique*, **JADH : 19^{èmes} Journées d'Étude sur l'Adhésion**, Sainte-Maxime, 2017.
- CN-8 A. Gavrielides, T. Duguet, M. Aufray, J. Esvan, C. Lacaze-Dufaure *Experimental and Simulated XPS spectra of poly-epoxy polymers*, **4èmes Rencontres "Chimie Expérimentale -Chimie Théorique"**, 7 avril 2015, Toulouse.
- CN-7 M. Pomes-Hadda (doctorant, encadré à 100%), M. Aufray, S. Diahham *L'analyse par intervalles utilisée pour la caractérisation d'un polyépoxyde par spectroscopie diélectrique*, **JADH : 17^{èmes} Journées d'Étude sur l'Adhésion**, 2-6 décembre 2013, Aussois, pp.61
- CN-6 C. Vahlas, L. Alaoui, F. Haidara, D. Samelor, M. Aufray, F. Senocq, C. Tendero, D. Mangelinke *Revêtements d'alliages intermétalliques Al-Cu élaborés par dépôt chimique en phase vapeur*, **Matériaux 2010**, 18-22 octobre 2010, Nantes.
- CN-5 J. Huez, F. Senocq, M. Aufray, F. Boyer *Désensimager et fonctionnalisation de fibres de Carbone*, **Matériaux 2010**, 18-22 octobre 2010, Nantes.
- CN-4 M. Aufray & A. A. Roche *Comment expliquer les performances des colles epoxy sur les surfaces métalliques*, **EUROFORUM**, 30-31 mars 2004, Paris.
- CN-3 M. Aufray & A. A. Roche *Influence des caractéristiques de l'amine sur les propriétés des interphases époxyde-amine / surface métallique*, **FFMat : premières journées de la fédération française des matériaux**, 26-28 octobre 2004, Limoges, pp. 15.
- CN-2 M. Aufray & A. A. Roche *Rôle de la précipitation des organo-métalliques dans les interphases époxyde-amine/surface métalliques sur l'adhérence*, **JADH : 13^{èmes} Journées d'Étude sur l'Adhésion**, 29 septembre-3 octobre 2003, Oléron, pp.68-71.
- CN-1 A. A. Roche, J. Bouchet, and M. Aufray, *Influence des propriétés physico-chimique et mécaniques des interphases époxyde-métal sur l'adhérence*, **Matériaux**, 2002, Tours, pp.145, 2002.

Communications par affiche

- CA-19 A. Rougier, J. M. Melot, M. Aufray, M. L. Doche, F. Touyeras, X. Roizard, F. Lallemand, J.Y. Hihn *Aloe Vera As Corrosion Inhibitor in Self-Assembled Monolayers Systems Designed to Improve Adhesion on Stainless Steel*, **PRiME 2020 (ECS, ECSJ, & KECS Joint Meeting)**, 2020, October 4-9, Honolulu.
- CA-18 A. Rougier, M. Aufray, F. Lallemand, F. Touyeras, X. Roizard, J.Y. Hihn *L'aloé vera dans la formulation de SAMs pour l'adhérence et la tribologie*, **JADH : 20^{èmes} Journées d'Étude sur l'Adhésion**, Annecy, 2019.
- CA-17 M. Aufray, V. Turq, T. Dall'Armi, C. Josse, A. Balbo, C. Monticelli, E. Švara Fabjan, L. Škrlep, T. Kosec, N. Gartner, C. Martini M. Chiara Bignozzi, G. Masi, C. Chiavari, E. Bernardi, L. Robbiola, M. Babnik, T. Koršič, M. Kete *Mesure de l'adhérence de revêtements protecteurs sur bronzes d'art : comparaison entre flexion 3 points et nanorayure*, **JADH : 20^{èmes} Journées d'Étude sur l'Adhésion**, Annecy, 2019.
- CA-16 S. Genty, P. Tingaut, M. Aufray, *Fast polymerization at low temperature of an epoxy-amine adhesive, by Infrared radiation*, **EURADH'18**, 5-7 September 2018, Lisbonne.
- CA-15 T. Birro, F. Lachaud, M. Aufray, É. Paroissien *Prediction of Adhesion Failure of Bonded Joints using 3-Point Bending Test and Stress-Energy Coupled Criterion*, **EURADH'18**, 5-7 September 2018, Lisbonne.
- CA-14 C. Sablayrolles, M. Aufray, J. Huez, O. Dechy-Cabaret, *Mise en œuvre d'un jeu de plateau pour initier des élèves ingénieurs à la "pensée cycle de vie"*, **Journées de l'Innovation et de la Recherche pour l'Enseignement de la Chimie**, 20-23 mars 2018, Erquy.
- CA-13 S. Genty, P. Tingaut, M. Aufray, *Étude expérimentale et statistique de trois tests d'adhérence d'un adhésif époxyde/amine sur substrat aluminium : la traction en bout ("Pull-off"), le joint à simple recouvrement et la flexion 3-points*, **JADH : 19^{èmes} Journées d'Étude sur l'Adhésion**, 8-13 octobre 2017, Sainte Maxime.
- CA-12 M. Aufray, É. Paroissien, J.-B. Sauvage, D. Poquillon, F. Lachaud, *Modélisation expérimentale et numérique de l'essai de flexion 3 points*, **JADH : 19^{èmes} Journées d'Étude sur l'Adhésion**, 8-13 octobre 2017, Sainte Maxime.
- CA-11 M. Aufray, M. Babnik, A. Balbo, E. Bernardi, M.C. Bignozzi, C. Chiavari, J. Esvan, N. Gartner, M. Giroto, V. Grassi, C. Josse, B. Kamšek, M. Kete, T. Koršič, T. Kosec, L. Marchin, C. Martini, G. Masi, C. Monticelli, D. Perez, L. Robbiola, L. Škrlep, W. Sperotto, L. Valente, F. Zanotto *B-IMPACT : a new project for the development of eco-friendly and non-hazardous outdoor bronze protective coatings*, **International Conference ICOM-CC Metals 2016**, 26-30 Septembre 2016, New Delhi.
- CA-10 J.-B. Sauvage, M. Aufray, D. Poquillon, M. Nardin, V. Auger, J.-P. Jeandrou *Caractérisation et modélisation de l'adhérence dans les assemblages collés*, **JADH : 18^{èmes} Journées d'Étude sur l'Adhésion**, 27 septembre au 2 octobre 2015, Najac.
- CA-9 A. Gavrielides, T. Duguet, M. Aufray, J. Esvan, C. Lacaze-Dufaure, *Experimental and Simulated XPS spectra of poly-epoxy polymers*, **4^{èmes} Rencontres "Chimie Expérimentale - Chimie Théorique"**, 2015, 7 avril, Toulouse.
- CA-8 M. Aufray, L. Travé-Massuyès, A. Touhami, *L'analyse par intervalles utilisée pour la modélisation de spectres diélectriques par une somme de relaxation de Debye*, **JADH : 17^{èmes} Journées d'Étude sur l'Adhésion**, 2013, 2-6 décembre, Aussois.
- CA-7 C. Vahlas, L. Alaoui, F. Haidara, D. Samelor, M. Aufray, F. Senocq, C. Tendero, D. Mangelink, *Revêtements d'alliages intermétalliques Al-Cu élaborés par dépôt chimique en phase vapeur*, **Matériaux 2010**, 2010, 18-22 Octobre, Nantes.
- CA-6 A. A. Roche, M. Aufray, C. Depecker, D. Merle, M.-G. Barthes-Labrousse, *Epoxy-amine / Metal Interphases : Influences from Sharp Needle-like Crystals Formation*, **EUROMAT (European Congress on advanced materials and processes)**, 2005, September 5-8, Prague.

- CA-5 M. Aufray & A. A. Roche *Absorption préférentielle de monomères sur des surfaces métalliques : incidence sur l'interphase*, **Agence Rhône Alpes pour la maîtrise des matériaux**, 2004, 8 décembre, Chambéry.
- CA-4 M. Aufray & A. A. Roche *Absorption préférentielle de monomères sur des surfaces métalliques : incidence sur l'interphase*, **15èmes rencontres régionales de la recherche : "recherche et société"**, 2004, 18 octobre, Lyon.
- CA-3 M. Aufray & A. A. Roche *Absorption préférentielle de monomères sur des surfaces métalliques : incidence sur l'interphase*, **Graînes d'adhésion**, 2004, 23-25 juin, Villeurbanne.
- CA-2 M. Aufray, G. Balerini, O. Zaki, A. A. Roche, et M. G. Barthes-Labrousse, *Rôle de la précipitation des organo-métalliques dans les interphases époxyde-amines/surface métalliques sur l'adhérence*, **Action concertée Incitative**, 2003, 27-28 octobre, Paris.
- CA-1 M. Aufray, G. Balerini, O. Zaki, A. A. Roche, et M. G. Barthes-Labrousse, *The epoxy-amine / metal interphase and its incidence on physico-chemical and mechanical properties*, **Transalpine Day of Polymers**, 2003, October 23-24, Lyon.

