



HAL
open science

Caractérisation et modélisation de la thermo-oxydation sur le comportement mécanique des assemblages collés structuraux

Julie Masson

► **To cite this version:**

Julie Masson. Caractérisation et modélisation de la thermo-oxydation sur le comportement mécanique des assemblages collés structuraux. Autre. ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers, 2023. Français. NNT : 2023ESMA0005 . tel-04206453

HAL Id: tel-04206453

<https://theses.hal.science/tel-04206453>

Submitted on 13 Sep 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.

THÈSE

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE MÉCANIQUE ET
D'AÉROTECHNIQUE

(Diplôme national – Arrêté du 25 mai 2016 modifié par l'arrêté du 26 août 2022)

École doctorale :
Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Énergétique

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

Présentée par :
Julie MASSON

Caractérisation et modélisation de la thermo-oxydation sur le comportement mécanique des assemblages collés structuraux

Directeurs de thèse :
Marco GIGLIOTTI & Jean-Claude GRANDIDIER

Soutenue le 31 Mai 2023
devant la Commission d'Examen

JURY

Éric MARTIN	Professeur des Universités, INP Bordeaux	Président
Frédéric JACQUEMIN	Professeur des Universités, GeM, Université de Nantes	Rapporteur
Julien JUMEL	Professeur des Universités, IRDL, ENSTA Bretagne	Rapporteur
Federica DAGHIA	Maîtresse de conférences, LMPS, ENS	Examinatrice
Justine DELOZANNE	Ingénieure de recherche, Safran Composites	Examinatrice
Marco GIGLIOTTI	Professeur des Universités, Institut PPrime, UP	Examinateur
Jean-Claude GRANDIDIER	Professeur des Universités, ISAE-ENSMA	Examinateur

Comme le veut la tradition, je vais commencer par des remerciements (ou plutôt finir, vu que c'est ce que j'écris en dernier, mais qui apparaîtra pourtant en premier dans le rapport !). Je tiens donc d'abord à remercier mon jury de thèse qui a rendu l'exercice de soutenance bien plus agréable que ce à quoi je m'attendais. Merci pour les discussions et les échanges riches.

Je souhaite ensuite exprimer ma reconnaissance envers toutes les personnes sans qui cette thèse n'aurait pas pu se faire. Je remercie en premier lieu mes directeurs de thèse, Marco et Jean-Claude. Je tiens à souligner une fois de plus que le travail accompli est le fruit de nos échanges et de vos très fortes contributions. Plus particulièrement merci Jean-Claude d'avoir insisté plusieurs fois parce qu'il est certain que sans toi je n'aurais pas fait de thèse tout court (je dis merci maintenant que c'est fini parce que mes sentiments étaient plus mitigés durant ces trois années) et surtout merci pour ta disponibilité et ton investissement. C'est toujours extrêmement motivant d'écouter des personnes aussi passionnées. À toi aussi, Marco, un grand merci d'avoir été aussi présent et d'avoir suivi avec autant d'attention mes travaux. Je redoutais le travail en autonomie en début de thèse, compte tenu de ma tendance à procrastiner (cette expérience / aventure a d'ailleurs confirmée que cette appréhension était justifiée !), mais grâce à nos réunions régulières, j'ai pu avancer et retrouver ma motivation. Merci pour tout ton soutien.

Une thèse CIFRE est indissociable de l'industrie, par conséquent, je tiens à exprimer ma gratitude envers mes encadrants du côté de Safran : merci William d'être resté dans les parages et d'avoir suivi de loin, même si tu n'étais plus sur le projet et merci Noëlig d'avoir repris le flambeau. J'adresse une reconnaissance toute particulière à Justine. Difficile de trouver les mots pour exprimer toute ma gratitude, merci de m'avoir permis de garder un lien avec le monde industriel que je ne voulais pas quitter en m'intégrant au maximum dans les équipes lors de mes passages épisodiques. Merci de m'avoir toujours consacré du temps même quand tu étais bien chargée et même si c'était pour des discussions plus personnelles et existentielles que professionnelles (je ne devrai peut-être pas dire ça on va croire qu'on ne bossait pas), c'est en tout cas un plaisir de pouvoir continuer à travailler avec toi ! Je tiens également à remercier toutes les personnes de Safran avec qui j'ai eu l'occasion d'échanger. Chacune de mes visites a été très enrichissante et a permis de donner du sens à mes travaux. Mes remerciements s'étendent également à toute l'équipe technique / support du laboratoire Pprime, notamment Médéric, David et Amélie, pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée lors de mes expérimentations.

Je souhaite ensuite remercier l'ensemble des personnes qui contribue à la bonne ambiance du laboratoire et en particulier les doctorants. On est nombreux donc je ne vais pas faire des remerciements personnalisés pour chacun, mais je garderai un excellent souvenir de tous les moments partagés. Je tiens toutefois à adresser des remerciements dédiés à mes co-bureaux avec qui j'ai passé le plus de temps.

Merci aux petits nouveaux Emmanuel, Mitia et Quentin (pas vraiment nouveau nouveau mais nouvel arrivant dans le bureau, bon courage pour la dernière ligne droite !) et surtout merci aux « vieux de la vieille » Alla, Guillaume, Maxime et Florent. On a eu la chance (ou la malchance) de commencer et donc de finir en même temps (enfin plus ou moins en même temps). Ça a été un vrai plaisir de partager tout ce temps avec vous (enfin quand je venais), merci pour les discussions et débats à rallonge, les après-midis très productives avec les recherches google à gogo (qui ont bien pourri mon fil d'actu). Spécial dédicace à Maxime et Florent qui m'ont converti à Python et méritent également une part des félicitations attribuées à ces travaux étant donné l'aide qu'ils m'ont apporté. Je pourrai encore ajouter 36000 remerciements mais je vais m'arrêter là parce que je pense que vous savez (vu les super remerciements que je vous ai écrit et décerné au pot de thèse, haha).

Je vais finir ce long monologue par remercier ma famille qui est toujours présente et à l'écoute. Malgré la distance j'ai pu compter sur votre soutien moral (merci le covid pour le développement de la visio). Merci à toi aussi Pauline, depuis tout ce temps et bien qu'on se voit peu, tu es toujours là ! Et finalement merci André, je sais que je ne suis pas toujours facile à vivre et que je me plains beaucoup donc merci de t'être accroché, de me pas m'avoir envoyé balader et de m'avoir supporté durant ces trois années (surtout la fin). Merci d'être toi et j'ai hâte de vivre la suite à tes côtés.

Table des matières

Table des matières	3
Introduction générale.....	7
Chapitre 1 : Etude bibliographique.....	11
1. Collage structural à base d'adhésif époxy	13
2. Vieillissement thermo-oxydant	27
3. Durabilité des assemblages collés	40
4. Bilan de l'étude bibliographique et stratégie d'étude	42
Chapitre 2 : Caractérisation du gradient de comportement dans la couche oxydée de l'adhésif massif.....	45
1. Introduction	47
2. Etude de l'adhésif massif non vieilli	48
3. Thermo-oxydation de l'adhésif massif	66
4. Conclusion	82
Chapitre 3 : Caractérisation du comportement mécanique oxydé de l'assemblage collé	83
1. Introduction	85
2. Etude de l'assemblage collé non vieilli	86
3. Thermo-oxydation de l'assemblage collé	96
4. Conclusion	108
Chapitre 4 : Essai mécanique adapté à l'étude de l'amorçage de fissure dans un joint collé vieilli par thermo-oxydation	109
1. Introduction	111
2. Présentation de l'essai mécanique adapté	112

3. Analyse des résultats d'essais de flexion 3 points sur assemblages collés sains et thermo-oxydés	119
4. Conclusion.....	134
Chapitre 5 : Analyse de l'amorçage de fissure dans un matériau à gradient dû à la thermo-oxydation	135
1. Introduction	137
2. Amorçage de fissure dans l'adhésif massif thermo-oxydé	138
3. Amorçage de fissure dans l'assemblage collé thermo-oxydé.....	155
4. Comparaison de l'amorçage de fissure sous oxydation dans les deux configurations	167
5. Conclusion.....	172
Conclusion générale.....	173
Annexe A : Effet du support tricoté en PA66 sur le comportement en thermo-oxydation d'un joint collé	177
Annexe B : Essais complémentaires sur l'adhésif sous forme massive.	183
Annexe C : Comparaison des essais d'indentation sur deux machines	187
Annexe D : Etude de la sensibilité à la thermo-oxydation de différentes configurations d'assemblage collé.....	191
Annexe E : Essais couplés entre la mécanique et l'oxydation	195
Annexe F : Cartographies du tenseur des contraintes du joint collé sollicité en flexion 3 points à l'amorçage de fissure.....	199
Références bibliographiques.....	203

Introduction générale

Un des enjeux primordiaux du secteur aéronautique depuis plusieurs décennies est de réduire l’empreinte carbone affiliée aux transports aériens. Cette dynamique s’est accélérée ces dernières années en raison d’études alarmantes qui ont renforcé la pression pour atteindre des objectifs de développement durable et limiter les émissions de gaz à effet de serre. Les constructeurs aéronautiques sont donc amenés à développer de nouvelles technologies et à utiliser de nouvelles solutions matérielles pour répondre aux exigences fixées par la réglementation. Il est important de souligner le poids de la sécurité sur cette démarche, qui impose aux ingénieurs à concevoir des solutions sûres et durables.

Parmi les stratégies existantes pour alléger les structures, et ainsi réduire la consommation de carburant, l’usage de matériaux composites et d’assemblages collés est largement répandu. Les aubes FAN du moteur LEAP de SAFRAN sont un exemple concret de cette approche, où les aubes sont constituées d’un corps en composite tissé 3D assemblé par collage à un bord d’attaque en titane. Cependant, ces technologies soulèvent des préoccupations en termes de fiabilité et de durabilité, en raison de leur sensibilité accrue aux conditions extérieures telles que la température. Bien que pour l’instant ces pièces soient utilisées dans des zones où la température n’est pas critique, l’augmentation de la température de service des turboréacteurs pour améliorer leurs performances pose de nouveaux défis importants, en particulier si une extension de leur domaine d’application courante à des zones plus chaudes est envisagée. Le problème principal est qu’à des températures suffisamment élevées, le phénomène de thermo-oxydation peut apparaître et affecter considérablement la structure et les propriétés mécaniques des matériaux composites et des collages structuraux.

La thermo-oxydation est un phénomène thermo-activé irréversible caractérisé par une diffusion-réaction de l’oxygène au sein du matériau affecté. Les mécanismes associés à ce type de vieillissement chimique impliquent une dégradation hétérogène limitée aux couches supérieures exposées à l’environnement. Des gradients de propriétés et des contraintes internes se développent alors entre la surface en contact avec l’extérieur et le cœur du matériau. La [Figure 1](#) illustre de façon schématique ces effets dans le cas de la thermo-oxydation d’un assemblage collé.

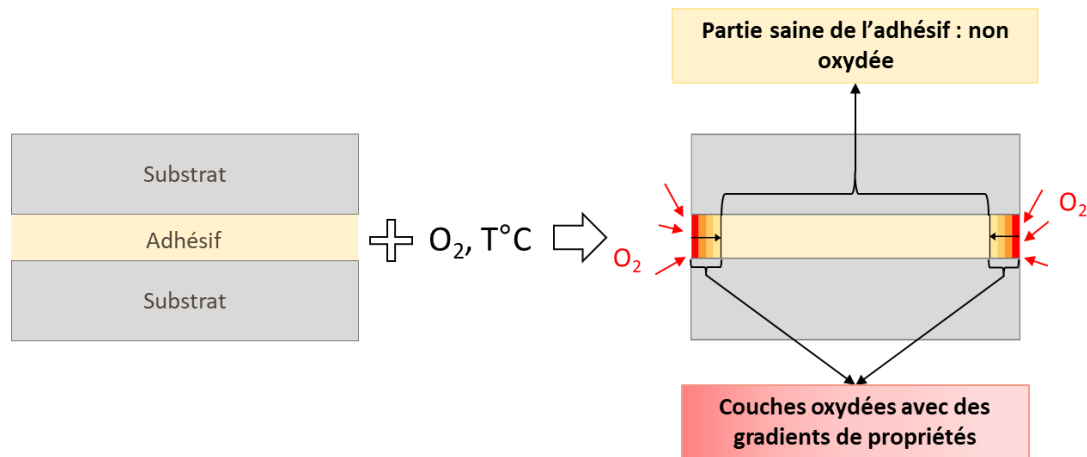


Figure 1. Schématisation de la thermo-oxydation sur un assemblage collé - Vue en coupe

L'étude d'un tel vieillissement est alors complexe car faisant intervenir plusieurs échelles : moléculaire, pour appréhender les réactions chimiques entre l'oxygène et le polymère ; microscopique, pour évaluer les couplages entre les propriétés mécaniques et la chimie pour un degré d'oxydation constant ; mésoscopique, pour étudier la diffusion de l'oxygène et la formation des couches oxydées et enfin macroscopique pour évaluer la tenue globale de la structure. Dès lors, la mise en place d'une méthodologie spécifique est nécessaire pour décrire les phénomènes impliqués et pourvoir prédire la fragilisation et la ruine prématurée de telles structures. Pour l'ingénieur, l'enjeu est de maîtriser les limites de chargement autorisées à cet assemblage vieilli et d'évaluer le risque de rupture en service.

Les travaux de thèse s'inscrivent donc dans ce contexte avec l'objectif d'établir des outils et protocoles pour appréhender les effets de la thermo-oxydation sur le comportement mécanique des assemblages collés structuraux. L'enjeu à terme étant de pouvoir prédire l'apparition de fissure en fonction des conditions de pression d'oxygène, de température, de temps d'exposition et des contraintes mécaniques subies par un assemblage représentatif de la configuration industrielle.

Le manuscrit se divise en cinq chapitres :

- Dans le **chapitre 1**, une étude bibliographique est réalisée pour faire un bilan sur les essais de caractérisation des assemblages collés ainsi que sur les modèles existants pour décrire les effets de la thermo-oxydation. A l'issue de ce bilan, la stratégie d'étude pour répondre à la problématique est exposée.
- Une étude sur l'adhésif pris à part dans un état initial puis vieilli par thermo-oxydation est présentée dans le **chapitre 2**, menant à l'élaboration d'une loi de comportement dépendante de l'avancement de l'oxydation.

- L'analyse de l'assemblage collé sain et vieilli est ensuite menée dans le **chapitre 3** aboutissant à la mise en place d'un modèle numérique pour calculer les contraintes internes engendrées par la thermo-oxydation.
- La caractérisation expérimentale de l'amorçage de fissure dans la zone oxydée de l'assemblage collé à l'aide d'un montage multi-instrumenté spécifique est détaillée dans le **chapitre 4**.
- Enfin, dans le **chapitre 5**, le modèle numérique développé est utilisé pour évaluer les champs mécaniques au moment de l'amorçage et améliorer la compréhension de la fissuration sous gradients d'oxydation.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

1. Collage structural à base d'adhésif époxy	13
1.1. Collage de l'étude.....	13
1.1.1. <i>Substrats et formation de l'interface substrat/adhésif</i>	13
1.1.2. <i>Adhésif et cycle de cuisson</i>	16
1.1.3. <i>Bilan sur le collage étudié dans les travaux</i>	17
1.2. Essais de caractérisation mécanique des assemblages collés.....	17
1.2.1. <i>Comment évaluer la résistance mécanique d'une liaison collée ?</i>	17
1.2.1. <i>Essais de fissuration des collages</i>	18
1.2.2. <i>Essais de résistance mécanique des collages</i>	19
1.3. Propriétés de l'adhésif massif VS adhésif confiné dans le joint collé	23
1.4. Critères de rupture des assemblages collés	25
2. Vieillessement thermo-oxydant.....	27
2.1. Processus de thermo-oxydation	27
2.2. Conséquences de la thermo-oxydation sur les propriétés du polymère.....	28
2.2.1. <i>Changement de couleur</i>	28
2.2.2. <i>Variation de masse et de densité</i>	29
2.2.3. <i>Phénomène d'anti-plastification</i>	30
2.2.4. <i>Fragilisation</i>	31
2.2.5. <i>Gradient de propriétés</i>	32
2.3. Modélisation de l'avancement de la réaction d'oxydation	34
2.3.1. <i>Modèles mécanistiques</i>	35
2.3.2. <i>Modèles phénoménologiques</i>	36
2.4. Accélération du vieillissement	39
3. Durabilité des assemblages collés.....	40
3.1. Contraintes résiduelles de cuisson.....	40
3.2. Vieillessement des assemblages collés.....	41
4. Bilan de l'étude bibliographique et stratégie d'étude.....	42

1. Collage structural à base d'adhésif époxy

1.1. Collage de l'étude

L'assemblage collé étudié dans ces travaux est celui liant le bord d'attaque en titane et la pièce en composite de l'aube FAN du turboréacteur LEAP, illustré sur la [Figure 1-1](#). Les différents constituants de cet assemblage sont présentés dans cette section avec des indications sur les simplifications réalisées pour l'étude en laboratoire. Il faut préciser que cette structure sert de support pour développer une méthodologie de caractérisation des effets de la thermo-oxydation sur le comportement des collages structuraux. Il n'est pas question ici de déterminer la tenue mécanique de l'assemblage considéré dans des conditions de service. Par conséquent, les différents choix réalisés ne sont pas faits dans l'optique d'être représentatif des conditions réelles d'usage d'un collage spécifique mais de sorte à faciliter l'étude de la problématique en question.

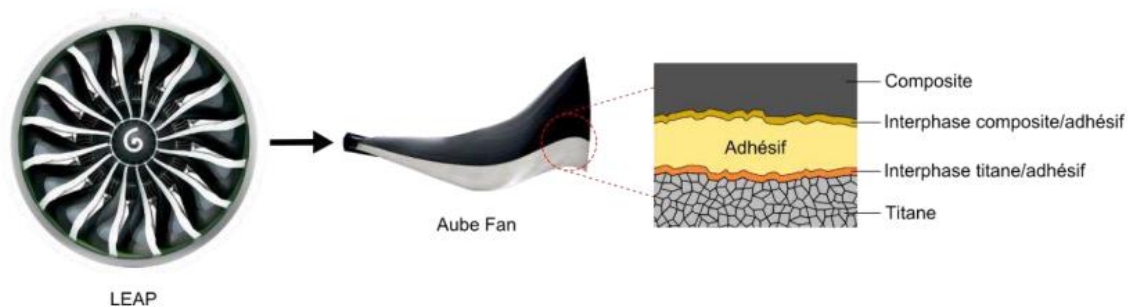


Figure 1-1. Illustration de l'aube FAN du moteur LEAP avec une schématisation des constituants de l'assemblage collé (Delozanne, 2018)

1.1.1. Substrats et formation de l'interface substrat/adhésif

Dans l'assemblage considéré, les deux substrats sont de nature différente avec une partie métallique en alliage de titane et une autre en composite tissée 3D (cf. [Figure 1-1](#)). Les niveaux de température entraînant une thermo-oxydation dans l'adhésif vont également être critiques pour le composite. Evaluer l'impact de l'oxydation sur l'adhésif, sur le composite, ainsi que sur l'interface entre les deux pièces simultanément est complexe. Par conséquent, il a été choisi dans ces travaux d'étudier uniquement la thermo-oxydation de l'assemblage titane/adhésif/titane. Une fois que les mécanismes de dégradation sur ce système simplifié seront connus et appréhendés, il sera possible d'analyser l'effet de l'oxydation au niveau de l'interface adhésif/composite.

L'alliage de titane Ti6Al4V, communément appelé TA6V, est utilisé pour les substrats métalliques. L'appellation signifie que l'alliage contient 6% en masse d'aluminium (Al) et 4% de vanadium (V), le reste étant du titane pur (Ti) et d'autres éléments en plus faible quantité. Cet alliage est

Dans chacune de ces théories, la préparation de la surface du substrat est essentielle et influence fortement la qualité de l'adhésion. En effet, suivant le type de traitement de surface, il est possible de modifier la chimie de la surface pour favoriser la formation de liaisons fortes ou encore d'accroître la surface de contact avec l'adhésif en augmentant la rugosité (Molitor et al., 2001).

De nombreux traitements de surface existent et peuvent être regroupés en trois catégories : chimique, mécanique et énergétique. Le [Tableau 1-2](#) synthétise les actions des traitements de surface les plus courants.

Type de traitement de surface	Procédé	Actions	Références
Chimique	Décapage, attaque chimique, anodisation	- Retrait des couches d'oxydes en surface - Création d'oxydes à propriétés contrôlées	(Critchlow and Brewis, 1995)
Mécanique	Sablage, grenailage, ponçage, toilage	- Retrait des couches de faible cohésion - Augmentation de la rugosité de surface	(He et al., 2015)
Energétique	Plasma, laser	- Retrait des polluants de surface - Formation de sites actifs (polaires) - Augmentation de la rugosité de surface	(Davis et al., 1997; Palmieri et al., 2013)

Tableau 1-2. Principaux types de traitement de surface sur surface métallique, d'après (Chaignaud, 2021)

La préparation de la surface est généralement réalisée en plusieurs étapes consécutives commençant par un nettoyage ou dégraissage afin d'éliminer les contaminants de surface. Un primaire est souvent déposé juste après le traitement de surface pour le préserver (une dégradation de la surface intervenant en quelques heures dans certains cas) dans l'attente de réaliser le collage (He et al., 2015).

La norme actuelle à SAFRAN consiste à dégraisser les surfaces avec une solution aqueuse basique puis d'appliquer un décapage chimique TURCO (Critchlow and Brewis, 1995) et de déposer un primaire. Toutefois, la réglementation REACH (Registration, Evaluation, Authorization and restriction of CHemicals) limite de plus en plus l'utilisation de certaines substances chimiques. De nouveaux procédés sont donc à l'étude, dont notamment le traitement laser. Le choix est fait dans ces travaux d'étudier des assemblages collés avec préparation de surface laser. Une comparaison entre l'oxydation d'un collage avec traitement de surface chimique et celui avec un traitement laser sera menée dans le [Chapitre 3](#).

1.1.2. Adhésif et cycle de cuisson

Les adhésifs époxy sont très largement utilisés dans les collages structuraux car ils possèdent de bonnes propriétés mécaniques, essentielles pour assurer la fonction première de l'adhésif à savoir la transmission d'effort entre les deux pièces assemblées (Bardonnat, 1992; Barrere and Dal Maso, 1997). Les résines époxy sont des polymères thermodurcissables obtenus après une réaction de réticulation entre un ou plusieurs pré-polymères avec un durcisseur. Lors de cette réaction, des liaisons fortes (pontages ou nœuds) se forment entre les chaînes macromoléculaires créant ainsi un réseau tridimensionnel. Le taux de réticulation est défini comme la densité de nœuds de réticulation et est lié à la température de transition vitreuse (T_g) séparant les domaines caoutchoutique et vitreux. Celle-ci augmente au cours du processus de réticulation jusqu'à atteindre sa valeur maximale lorsque la réaction est complète.

L'adhésif industriel de l'étude est composé de trois monomères (DGEBA, TGMXDA et TGDMA) et d'un durcisseur diamine DDS. La composition exacte n'est pas connue, car de nature confidentielle, mais elle s'approche des données fournies dans le [Tableau 1-3](#). Des charges également non connues sont ajoutées à la composition pour améliorer les propriétés de l'adhésif.

Composants	Masse (%)
DGEBA : Diglycidyl ether of bisphenol A	≈ 50%
TGMXDA : N,N,N',N'-Tetraglycidyl-m-xylylenediamine	≈ 15%
TGDMA : Tétraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethane	≈ 30%
DDS : Diaminodiphenylsulfone	≈ 5%

Tableau 1-3. Données fournisseurs de l'adhésif (Delozanne, 2018)

L'adhésif se présente sous forme de film d'une épaisseur d'environ 330 μ m supporté d'un tricot en polyamide pour faciliter les opérations de dépose du film sur des géométries complexes. Ce support en polyamide permet également d'obtenir une épaisseur de colle uniforme (Sancaktar, 2011). La présence de cette grille thermoplastique complexifie l'étude de l'oxydation de l'assemblage, tout comme l'était la présence du composite tissé 3D. En effet, lors de l'oxydation de l'ensemble adhésif époxy/support polyamide, il est envisageable que le polyamide se dégrade différemment et favorise certains chemins de diffusion aux interfaces fibres/matrice. Par conséquent, il est décidé d'étudier l'adhésif époxy sans la grille en polyamide. Un stage a toutefois été mené en parallèle de la thèse pour évaluer l'impact de ce support tricoté sur l'oxydation de l'adhésif. Les principaux résultats, disponible dans l'[Annexe A](#), indiquent une influence limitée des fibres en polyamide.

Le cycle de cuisson de l'adhésif préconisé par le fournisseur pour une réticulation complète est une cuisson à 180°C pendant 1h dans un autoclave sous une pression de 3bar. Cependant, l'assemblage avec la pièce en composite impose une température maximale de 150°C. Le cycle de cuisson industriel est donc de 150°C pendant 3h, ce qui a pour conséquence d'obtenir un adhésif sous-réticulé à environ 93% d'après la connaissance de l'industriel. L'adhésif étant presque totalement cuit, il a été choisi de conserver ce cycle de cuisson. Il sera donc question d'évaluer l'impact d'une post-réticulation lors de l'oxydation.

1.1.3. Bilan sur le collage étudié dans les travaux

La Figure 1-3 présente de façon schématique l'assemblage industriel et l'assemblage simplifié étudié dans ces travaux avec les modifications effectuées pour faciliter l'étude des effets de la thermo-oxydation sur le comportement des assemblages collés.

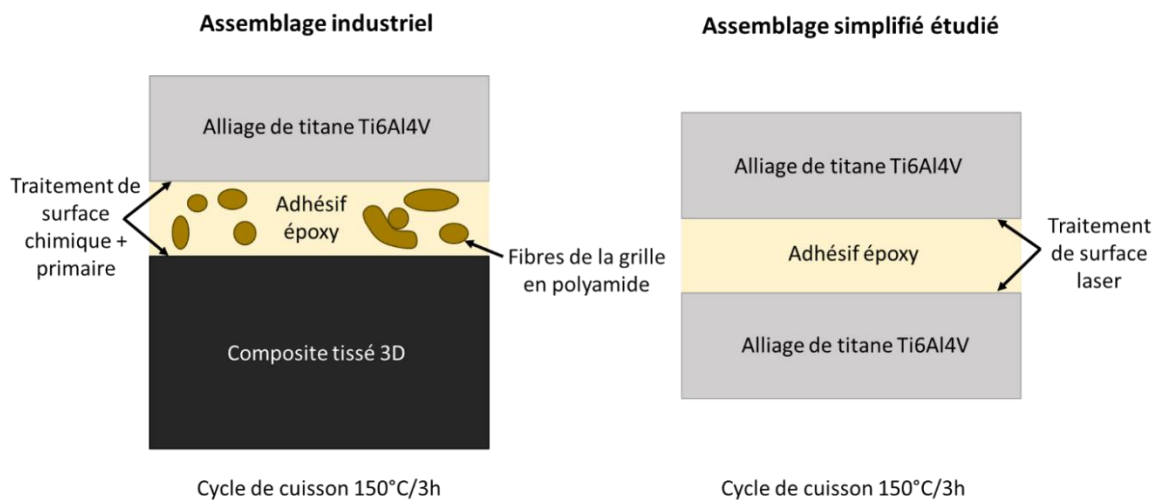


Figure 1-3. Schématisation des modifications apportées à l'assemblage industriel et définition de l'assemblage étudié

1.2. Essais de caractérisation mécanique des assemblages collés

1.2.1. Comment évaluer la résistance mécanique d'une liaison collée ?

Un assemblage collé est constitué de deux substrats, d'un adhésif et de deux interfaces. Pour étudier la réponse mécanique de cette structure, il est donc nécessaire de connaître le comportement de chacun des constituants (dont les interfaces). Alors que la caractérisation individuelle des propriétés des matériaux peut être aisément effectuée, celle de l'interface est bien plus complexe. A cela s'ajoute la pression hydrostatique liée au confinement de l'adhésif entre deux substrats ainsi que la complexité (liée aux sollicitations multiples) et l'hétérogénéité des champs

mécaniques. De plus, il est communément admis que, lors du processus d'adhésion entre le substrat et l'adhésif, une interphase plus ou moins étendue se forme (Possart et al., 2006; Roche et al., 2002; Sharpe, 1972), ce qui a pour effet d'impacter la répartition de contrainte. Par conséquent l'évaluation des efforts traversant l'adhésif est un vrai défi.

Une question se pose alors : comment déterminer la tenue mécanique d'un tel ensemble ?

En effet, la caractérisation du comportement de la structure ne sert qu'à savoir si l'assemblage sera en mesure de remplir correctement sa fonction principale, qui est de transmettre des charges. L'objectif est donc de connaître sa résistance mécanique. Cette propriété peut être vue comme la charge ou déformation maximale admissible avant rupture ou comme la capacité à résister à une propagation de fissure, donc la ténacité. Les essais existants peuvent alors être classés en deux catégories suivant l'information recherchée : résistance mécanique en termes de contrainte/déformation (approche mécanique continue) ou résistance à la propagation de fissure (approche mécanique de la rupture).

1.2.1. Essais de fissuration des collages

Les essais de fissuration des assemblages collés reposent sur la mécanique de la rupture. Celle-ci décrit l'évolution d'une fissure existante jusqu'à la rupture du matériau (Griffith, 1921). Toute fissuration peut être ramenée aux trois modes élémentaires illustrés sur la Figure 1-4 : mode d'ouverture (mode I), mode de cisaillement dans le plan (mode II) et mode de cisaillement hors plan (mode III).

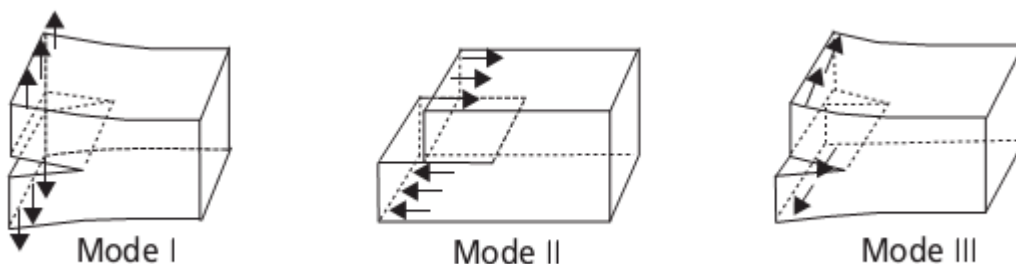


Figure 1-4. Les trois modes de propagation de fissure (Hamrani, 2016)

Dans une approche énergétique, Griffith définit le taux de restitution d'énergie G (J/m^2) comme l'énergie disponible lors de l'avancée de la fissure. Cette énergie est liée à la complaisance (C) de la structure (inverse de la raideur) par l'équation suivante :

$$G = \frac{P^2}{2B} \frac{dC}{da} \quad \text{Équation 1-1}$$

Avec P la charge appliquée, a la longueur de fissure et B la largeur de la fissure (Anderson, 2017). Finalement, le critère de Griffith indique que la fissure se propage lorsque le taux de restitution d'énergie atteint la valeur du taux de restitution d'énergie critique G_c , autrement appelée la ténacité.

L'essai de fissuration le plus répandu pour évaluer la ténacité d'un joint collé est l'essai DCB (Double Cantilever Beam), introduit par (Mostovoy and Ripling, 1966). Cet essai sollicite le joint en mode I en appliquant une force ou un déplacement sur l'extrémité d'un des substrats. Une représentation schématique de l'essai est disponible sur la Figure 1-5. L'avancée de la fissure est suivie durant l'essai pour déterminer le taux de restitution d'énergie critique.

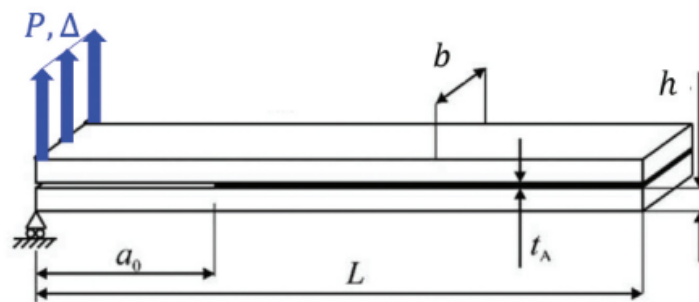


Figure 1-5. Représentation schématique d'une éprouvette DCB avec une fissure initiale de longueur a_0 sous un chargement P ou un déplacement Δ (Budzik et al., 2022)

Afin d'étudier d'autres modes d'ouverture, différentes configurations dérivant de cet essai existent telles que l'essai ENF (End Notch Flexure), pour solliciter en mode II (Jumel et al., 2013) par exemple ou encore l'essai MMB (Mixed Mode Bending) pour solliciter en mode mixte (Ben Salem et al., 2014). La liste est bien évidemment non exhaustive, l'essai se déclinant suivant le type de substrat ou le mode de sollicitation souhaité.

Pour ce type d'essais, l'assemblage collé est finalement considéré comme un ensemble de deux substrats reliés par une bande de cohésion. Les modèles associés aux essais sont généralement des modèles à zone cohésive (Cohesive Zone Model ou CZM en anglais) où les efforts de cohésion sont reliés au déplacement relatif des substrats lors de l'avancée d'une fissure. L'adhésif n'est finalement plus qu'une interface sans description des champs mécaniques dans l'épaisseur.

1.2.2. Essais de résistance mécanique des collages

La deuxième catégorie d'essais sur les assemblages collés va quant à elle plus s'intéresser aux contraintes présentes au sein de l'adhésif confiné, l'objectif étant d'établir des lois pour décrire l'effort de cohésion en fonction du déplacement relatif des substrats dans une structure intègre jusqu'à la rupture.

L'essai de cisaillement sur joint à simple recouvrement (Single Lap Joint ou SLJ en anglais) est le plus classiquement utilisé dans l'industrie du fait de sa simplicité de mise en œuvre. L'essai consiste à appliquer un effort de traction sur les deux substrats induisant ainsi une sollicitation de cisaillement dans le joint. Toutefois, les substrats sont minces et désalignés, donc lors du chargement, ils se déforment, tel qu'illustré sur la [Figure 1-6\(a\)](#). Des contraintes de pelage sont alors générées aux bords et la distribution de contraintes le long de la zone de recouvrement n'est pas uniforme (Adams and Peppiatt, 1974).

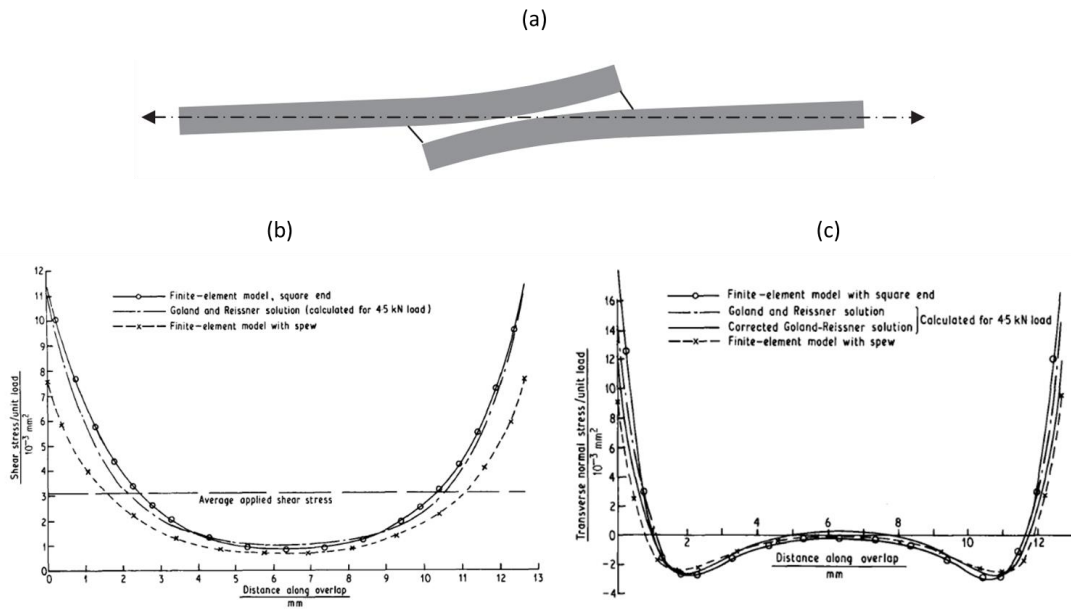


Figure 1-6. (a) Schématisation du mouvement de flexion induit par le désalignement des substrats lors du chargement d'un joint à simple recouvrement (SLJ) (da Silva, 2011) ; Distribution des contraintes de cisaillement (b) et de pelage (c) le long de la zone de recouvrement (Adams and Peppiatt, 1974)

L'interprétation des résultats d'un tel essai est donc complexe, d'autant plus que l'effet Poisson entraîne une courbure anticlastique des substrats ce qui engendre un état de contrainte variable également dans le sens transverse (Adams and Peppiatt, 1973), illustré sur la [Figure 1-7](#).

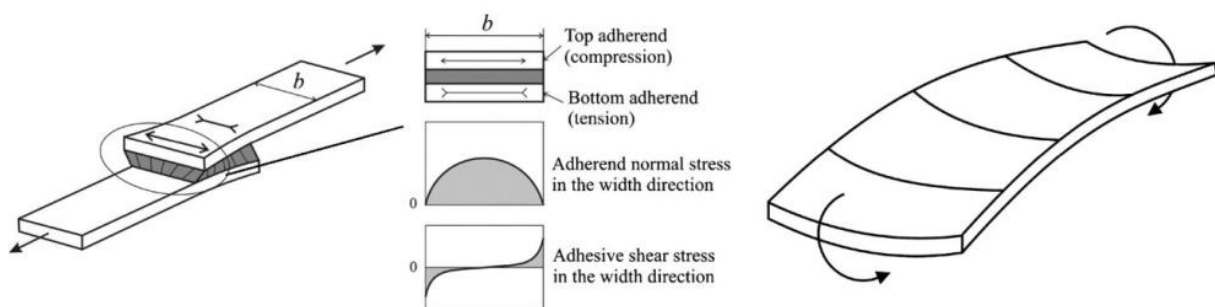


Figure 1-7. Contraintes transverses dans le joint à simple recouvrement (SLJ) dues à la courbure anticlastique des substrats schématisée sur l'image de droite (L. F. M. da Silva et al., 2009)

Malgré ces difficultés, les essais sur cette géométrie d'éprouvette continuent d'être menés et étudiés notamment car la configuration de deux plaques minces assemblées est représentative d'un grand nombre d'applications. Il est alors possible de trouver dans la littérature des résultats sur le comportement d'une éprouvette à simple recouvrement sous des sollicitations de type flexion 3 points ou 4 points (Grant et al., 2009a, 2009b; Kadioglu and Demiral, 2020; Karachalios et al., 2013).

Si maintenant l'objectif est de déterminer une propriété mécanique de l'assemblage collé pour un chargement contrôlé pouvant être transférée à d'autres géométries, il apparaît clairement que ce type d'essais n'est pas adapté. Pour être en mesure d'interpréter correctement les résultats d'essais et pouvoir définir une grandeur telle que la résistance mécanique de l'assemblage, il est nécessaire d'avoir un état de contrainte dans le joint le plus uniforme possible. Plusieurs essais ont ainsi été optimisés ces dernières années dans ce sens, dont notamment l'essai ARCAN (Arcan et al., 1978).

L'essai ARCAN est un essai multi-axial permettant de solliciter le joint en traction, en cisaillement et dans une combinaison des deux (Figure 1-8-(a)). Le montage et la géométrie de l'éprouvette ont été optimisés par (Cognard et al., 2005) pour avoir un état de contrainte le plus uniforme possible dans le joint et pour éviter que le support n'impacte celui-ci. Les modifications apportées sont illustrées sur la Figure 1-8.

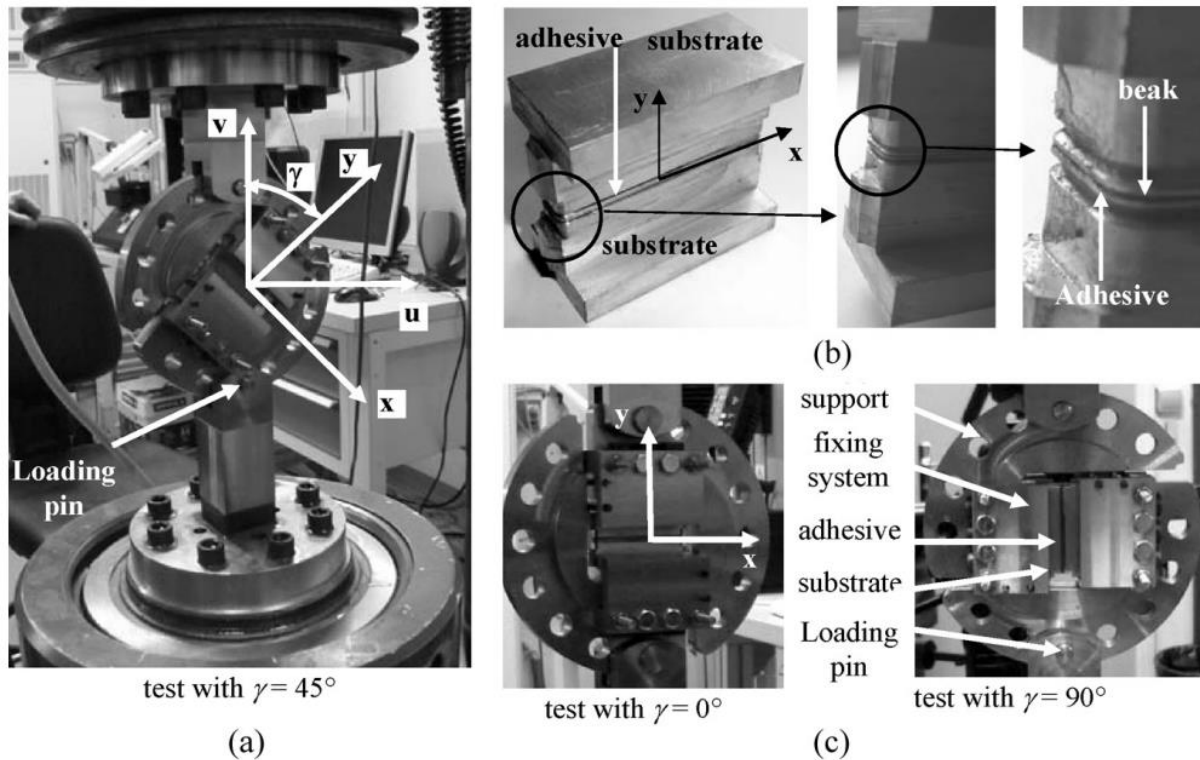


Figure 1-8. Essai ARCAN modifié. (a) Essai sous chargement de traction-cisaillement (45°); (b) Présentation des éprouvettes collées et vue rapprochée sur le bec; (c) Essais sous chargements de traction (0°) et de cisaillement (90°) (Cognard et al., 2011)

Une littérature fournie est disponible sur cet essai, dont des travaux très récents (Benali et al., 2023; Bernolin et al., 2023; Alfonso et al., 2018; Créac'hcadec et al., 2015), démontrant la pertinence de cet essai pour évaluer la résistance mécanique d'un collage.

Toutefois, cet essai est difficilement applicable dans un milieu industriel car le montage est complexe, la mise en place des éprouvettes dans le support est délicate et un léger désalignement altère fortement les résultats. Un essai alternatif destiné à des applications industrielles a alors été mis au point récemment : l'essai SCARF modifié (Carrere et al., 2015; Destouesse et al., 2020; Destouesse Villa, 2018). Les principales modifications sont l'usinage de bec dans les substrats ainsi que la création de « bras » permettant d'installer des systèmes de mesures et de faciliter le contrôle d'épaisseur du joint (Figure 1-9). L'essai ne nécessite aucun montage spécial, l'éprouvette est directement montée dans la machine de traction.

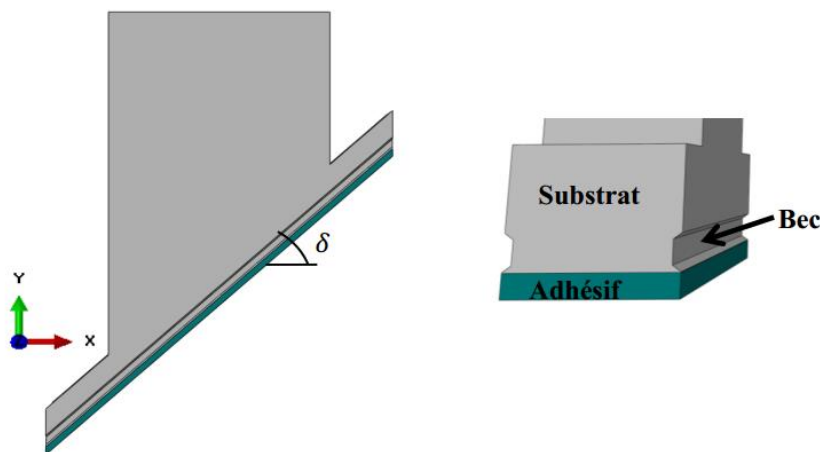


Figure 1-9. Eprouvette SCARF modifié (Destouesse Villa, 2018)

Finalement, la principale modification dans ces essais consiste en l'usinage d'un bec dans les substrats près de la zone de recouvrement, ce qui permet de limiter les singularités et par conséquent d'uniformiser les contraintes au sein de l'adhésif (Carrere et al., 2015; Cognard et al., 2005, 2011; Cognard and Créac'hcadec, 2009). Ce résultat va dans le sens des nombreuses études montrant l'impact de l'angle entre les deux matériaux en contact sur les singularités géométriques (Adams and Harris, 1987; Belingardi et al., 2002; Penado, 2000; Wang and Xu, 2006).

Néanmoins, bien que les singularités géométriques soient réduites, elles impactent toujours les contraintes au bord comme l'illustre la Figure 1-10, présentant la distribution de contrainte dans le joint sollicité avec l'essai ARCAN modifié (Davies et al., 2009). Par ailleurs, différents auteurs montrent que ces essais, caractérisant la résistance mécanique, sont fortement influencés par les singularités de contrainte (Barroso et al., 2009; Reedy Jr. and Guess, 1997).

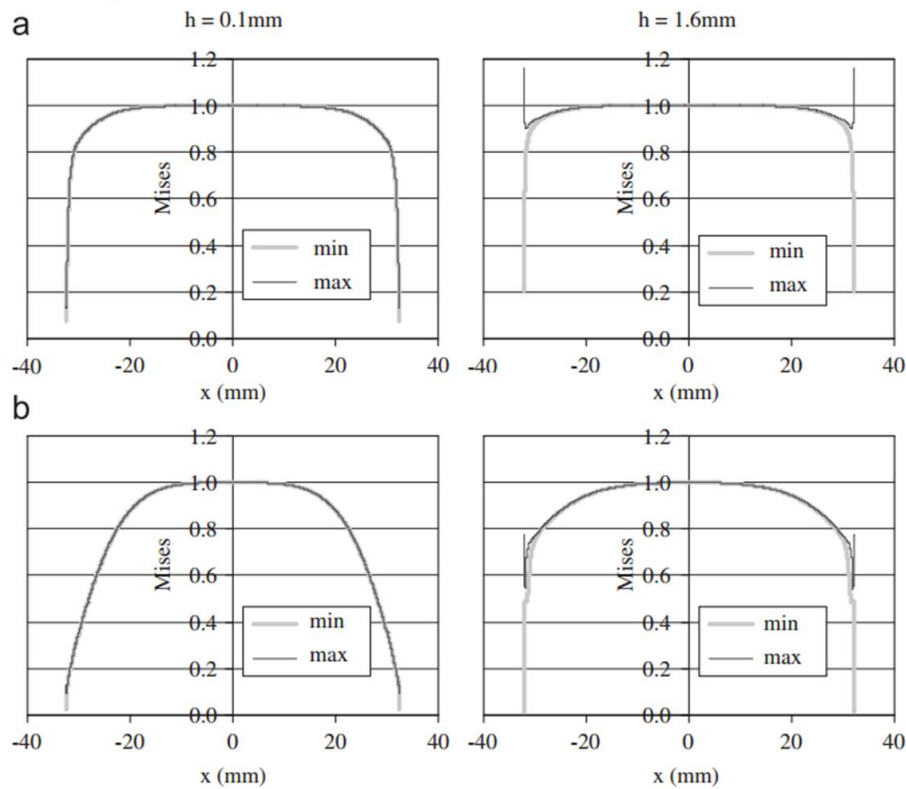


Figure 1-10. Distribution des contraintes de traction (a) et de cisaillement (b) dans des joints collés fin ($h=0,1\text{mm}$) et épais ($h=1,6\text{mm}$) sollicités lors de l'essai ARCAN modifié (Davies et al., 2009)

Les essais présentés sont également utilisés pour connaître les propriétés et le comportement de l'adhésif au sein de l'assemblage collé. Dans cette perspective, des méthodes d'indentification inverse sont développées pour déterminer les propriétés intrinsèques de l'adhésif à partir des propriétés apparentes (dépendantes de la géométrie) (Arnaud et al., 2014; Maurice et al., 2013). Les optimisations présentées auparavant sont alors essentielles pour réduire les effets de bords complexifiant l'identification (Cognard, 2008).

1.3. Propriétés de l'adhésif massif VS adhésif confiné dans le joint

La détermination des propriétés intrinsèques de l'adhésif au sein de l'assemblage collé, telle que présentée dans la section précédente, paraît complexe quand des essais plus simples peuvent être menés sur l'adhésif massif. Toutefois, cette démarche semble justifiée dans l'hypothèse où les propriétés entre les matériaux dans les deux configurations (adhésif massif et adhésif confiné dans le joint collé) diffèrent. Cette hypothèse est aujourd'hui encore sujette à controverse. Certains auteurs affirment que les propriétés au sein du joint collé varient en raison d'une différence de cuisson de l'adhésif et de l'interaction avec les substrats (Grangeat et al., 2019; Possart et al., 2006; Roche et al., 2002). Il y a par exemple les travaux de (Roche et al., 2002) indiquant la formation d'une interphase s'étendant sur 200-600 μm pour les collages métal/époxy. Des variations de propriétés pour des joints épais (supérieurs à 0,6mm) sont donc attendues tandis que pour des

joint fins, les propriétés sont constantes mais différentes de celles du matériau massif. D'autres auteurs montrent quant à eux que les propriétés de l'adhésif dans les deux configurations sont similaires (Davies et al., 2009; Dolev and Ishai, 1981; Konnerth et al., 2006; Zheng and Ashcroft, 2005; Zuo and Vassilopoulos, 2021).

Une technique intéressante pour évaluer les propriétés de l'adhésif « in-situ » consiste à réaliser des indentations directement au sein du joint. La technique d'indentation employée dans ce cadre, autrement appelée nano-indentation ou DSI (Depth Sensing Indentation), permet d'enregistrer la charge appliquée en une fonction de la profondeur d'indentation pendant un cycle de chargement/déchargement (Giró-Paloma et al., 2013). Il est alors possible d'en déduire un module de raideur (Oliver and Pharr, 1992).

Cette approche a été employée dans (Zheng and Ashcroft, 2005) où des indentations ont été réalisées sur le matériau massif et au sein du joint collé. La Figure 1-11 présente les séries d'indentation effectuées dans l'assemblage composite/époxy et l'évolution du module de raideur correspondant. Des essais de traction ont également été menés sur l'adhésif sous forme massive. Les résultats de l'étude indiquent une faible différence entre les modules de raideur du matériau massif et de celui confiné, obtenus par indentation. De plus, la valeur du module est uniforme dans l'épaisseur donc aucune interphase n'a été mise en évidence (pour une résolution spatiale de 30 μm). Finalement, une valeur plus élevée du module de raideur en indentation qu'en traction a été observée, attribuable à la différence du type de sollicitation.

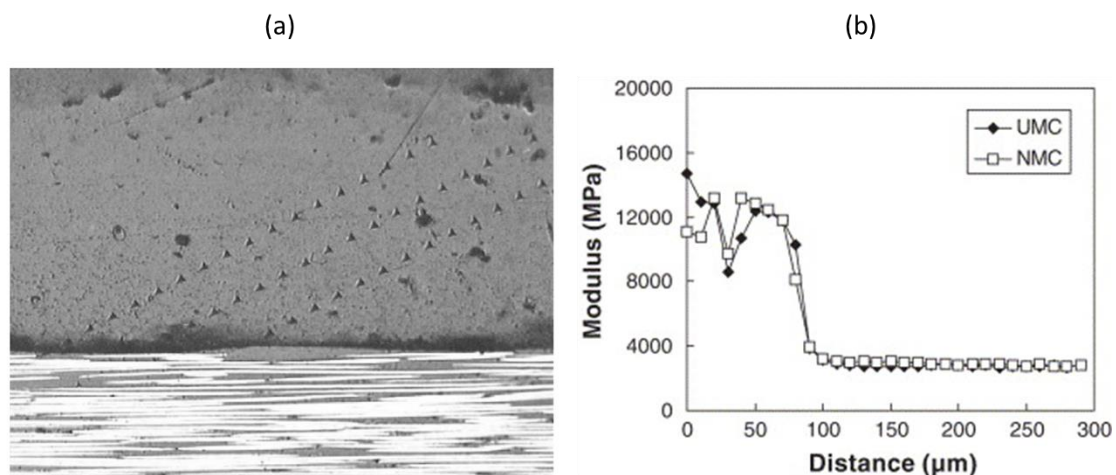


Figure 1-11. (a) Visualisation des séries d'indentation réalisées dans un assemblage collé ; (b) Evolution du module d'indentation au sein du substrat puis dans l'adhésif (Zheng and Ashcroft, 2005)

Des résultats similaires ont été obtenus dans les travaux de (Davies et al., 2009), où l'effet d'une variation d'épaisseur du joint sur les propriétés est étudié. Les évolutions du module de raideur déterminé par indentation dans une direction transverse à l'interface pour deux épaisseurs de joints collés sont présentées sur la Figure 1-12. Aucune interphase n'est alors détectée et le module

reste uniforme et de valeur équivalente pour les deux épaisseurs. Ces résultats sont confirmés par des mesures en spectroscopie Raman indiquant une variation de la chimie proche des interfaces inférieure à $10\mu\text{m}$. Des essais de type ARCAN sont également menés et montrent une variation du module de raideur identifié avec l'épaisseur du joint de colle. Cette sensibilité à l'épaisseur est attribuée aux effets de bords plus marqués pour des épaisseurs plus importantes, ce qui interroge sur la validité du module mesuré avec une telle technique.

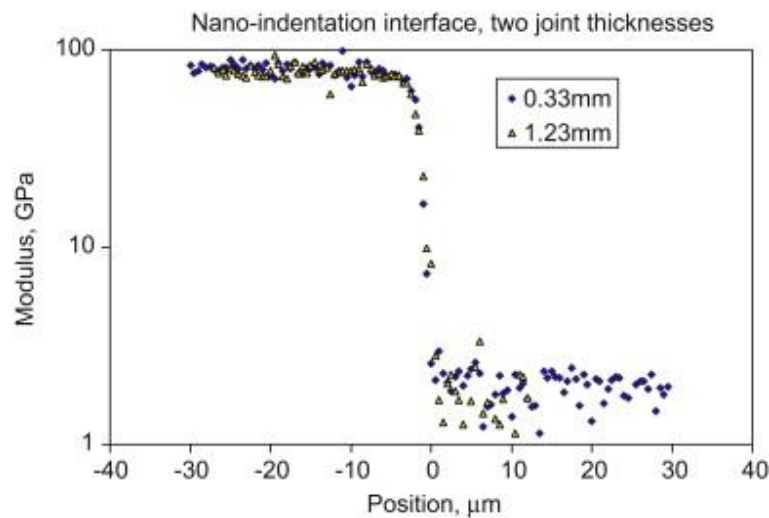


Figure 1-12. Variation du module d'indentation au niveau de l'interface d'un assemblage aluminium/époxy pour différentes épaisseurs (Davies et al., 2009)

Finalement de nombreux auteurs s'accordent sur le fait que les différences observées dans les essais de caractérisation du comportement des assemblages collés proviennent en fait de la différence d'état de contrainte mais non des propriétés intrinsèques, indiquant que les propriétés mesurées dans ces essais sont apparentes (dépendantes de la structure). L'article de revue (Zuo and Vassilopoulos, 2021) liste plusieurs travaux convergeant dans ce sens. Les essais de caractérisation sur le matériau massif non impacté par la présence des substrats sont donc nécessaires pour définir les propriétés intrinsèques de l'adhésif dans des modèles numériques. Néanmoins, ces essais ne peuvent remplacer les essais sur structure qui sont essentiels pour l'étude de l'adhésion.

1.4. Critères de rupture des assemblages collés

Il existe de nombreux critères permettant de déterminer l'amorçage de fissures dans un joint collé. Une première catégorie de critères est basée sur des facteurs locaux, où la fissuration est déclenchée par l'atteinte d'une valeur maximale de contrainte ou de déformation en un point spécifique (Quispe Rodríguez et al., 2012). Bien que ces critères soient largement utilisés, ils présentent des limites importantes car ils dépendent fortement de la géométrie numérique et du maillage, ce qui soulève des doutes quant à leur pertinence. Afin de surmonter ces limitations, des critères « non

locaux » ont été développés, qui intègrent une distance ou une longueur caractéristique. Cependant, il peut être difficile de déterminer cette longueur caractéristique.

Dans l'approche proposée par (Leguillon, 2001), un critère « double » est introduit, selon lequel l'apparition d'une fissure dépend à la fois d'une condition de contrainte et d'une condition d'énergie. Ce critère permet de déterminer la charge nécessaire pour amorcer une fissure ainsi que la longueur caractéristique à l'amorçage. La Figure 1-13 illustre l'utilisation de ce critère pour déterminer la longueur caractéristique. Le critère en contrainte (lorsque la contrainte appliquée atteint la contrainte limite) donne une limite supérieure de la longueur interne, tandis que le critère en énergie (lorsque le taux de restitution d'énergie atteint la ténacité) donne une limite inférieure. Si la charge appliquée est trop faible, la limite basse de la longueur caractéristique (l_e) est supérieure à la limite haute (l_s), ce qui signifie qu'il n'y a pas d'amorçage de fissure (Figure 1-13-(a)). En augmentant la charge, la limite inférieure diminue et lorsque les deux critères sont atteints simultanément, la longueur à l'amorçage est déterminée (Doitrand et al., 2020).

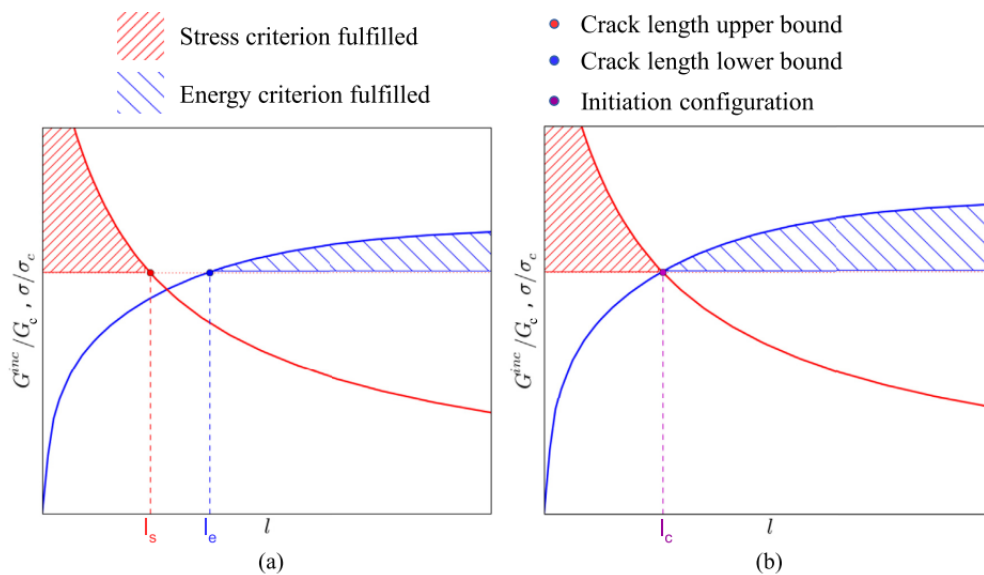


Figure 1-13. Evolution du rapport entre la contrainte appliquée et la résistance (σ/σ_c) et du rapport entre le taux de restitution d'énergie incrémental et la ténacité (G^{inc}/G_c) en fonction de la longueur à l'amorçage (Doitrand et al., 2020)

Ce critère a été utilisé dans diverses situations, ce qui a démontré son efficacité pour prédire la formation de fissures (Doitrand and Leguillon, 2018; Leguillon, 2013; Leguillon et al., 2015; Martin et al., 2010). Néanmoins, son utilisation nécessite plusieurs étapes de calculs ce qui rend son intégration en bureau d'étude compliqué. De plus, bien que ce soit un critère pour l'amorçage de fissure, il nécessite de connaître la ténacité du matériau donc des essais de propagation de fissure doivent être menés pour connaître cette propriété.

2. Vieillessement thermo-oxydant

2.1. Processus de thermo-oxydation

La thermo-oxydation est un vieillissement chimique irréversible de la matière en présence d'oxygène et d'une température suffisante pour activer le phénomène. La compréhension des mécanismes caractéristiques associés à ce vieillissement sur polymères a été grandement améliorée ces dernières années grâce à différentes contributions (Colin et al., 2001; Colin and Verdu, 2005, 2003; Delozanne et al., 2019; Galant et al., 2010; Konica and Sain, 2020; Musto et al., 2001). A ce jour, il y a un consensus sur le schéma mécanistique proposé pour décrire la cinétique d'oxydation (Colin and Verdu, 2012). La Figure 1-14 présente les six équations de réactions pouvant être divisées en trois étapes : initiation, propagation et terminaison.

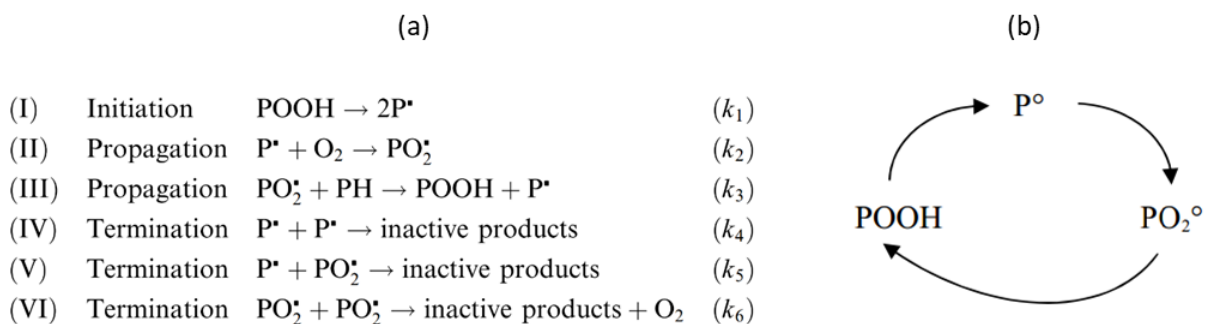


Figure 1-14. (a) Schéma mécanistique décrivant le processus d'oxydation (Colin and Verdu, 2005) en boucle fermée (b) (Colin, 2000)

D'après ce schéma, le processus d'oxydation est initié par la décomposition des hydroperoxydes (POOH) qui va générer, par arrachement d'hydrogène, des radicaux alkyles P^\bullet . Ces radicaux vont réagir avec l'oxygène pour former des radicaux peroxydes (PO_2^\bullet) qui vont ensuite réagir avec des hydrogènes pour former de nouveaux hydroperoxydes. Le schéma mécanistique est qualifié en « boucle fermée » car la réaction d'oxydation produit son propre amorceur. Le processus est alors gouverné par une diffusion-réaction de l'oxygène au sein du réseau macromoléculaire du polymère pouvant être globalement décrite par l'équation suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - r(C) \quad \text{Équation 1-2}$$

Où C correspond à la concentration en oxygène, D au coefficient de diffusion, t au temps, x à la distance de pénétration de l'oxygène et r à la vitesse de réaction. La vitesse de réaction dans le cas de l'oxydation est plus élevée que celle de diffusion, la cinétique est donc limitée par la diffusion (Audouin et al., 1994; Celina et al., 2000; Quintana and Celina, 2018). Il y a alors une distribution

hétérogène des produits d'oxydation, telle qu'illustrée sur la [Figure 1-15](#), dépendante de l'épaisseur du matériau. L'impossibilité de saturer l'échantillon en oxygène (à part pour des films de très faible épaisseur) implique la formation de couche oxydée proche du bord en contact avec l'atmosphère.

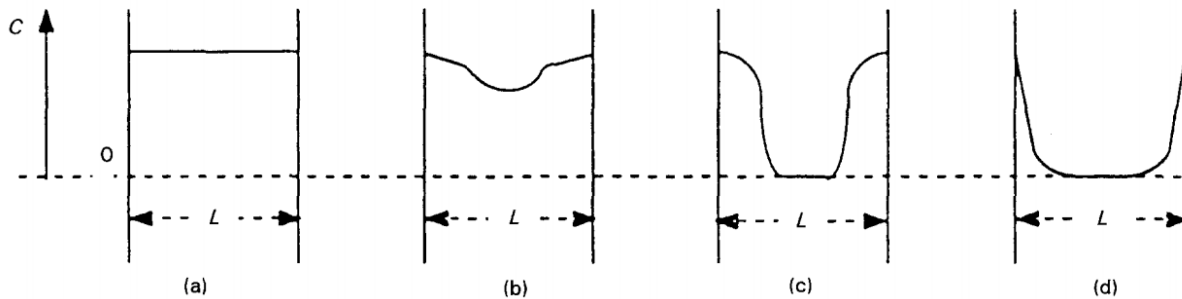


Figure 1-15. Profils de distribution des produits de la réaction dans l'épaisseur dans le cas d'un vieillissement (a) non contrôlé par la diffusion et (b-d) contrôlé par la diffusion (Audouin et al., 1994)

2.2. Conséquences de la thermo-oxydation sur les propriétés du polymère

Les modifications à l'échelle moléculaire engendrées par la thermo-oxydation vont avoir un impact sur les propriétés physiques et mécaniques du polymère vieilli. Cette partie résume les principales conséquences connues.

2.2.1. Changement de couleur

Le changement de couleur des polymères soumis à de la thermo-oxydation est un indicateur important, et facilement accessible, de ce phénomène. Lors du vieillissement, les modifications de la structure chimique causent une variation des propriétés optiques (Buch and Shanahan, 2000) ce qui entraîne le passage d'une couleur claire, généralement transparente ou blanche pour la résine époxy, à des couleurs plus foncées (marron ou noir), tel qu'illustré sur la [Figure 1-16](#).

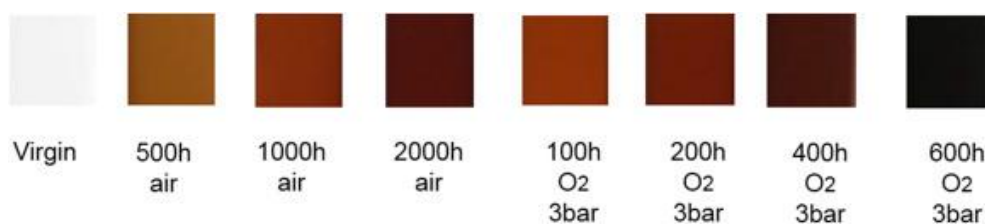


Figure 1-16. Echantillons de PR520, sain et oxydés dans différents environnements (Pecora et al., 2016)

Ce changement de couleur est présent uniquement dans la partie oxydée, il est donc possible d'observer facilement la présence de couches oxydées dans l'épaisseur lors de la découpe d'un échantillon vieilli.

2.2.2. Variation de masse et de densité

Lors du processus d'oxydation, des coupures de chaînes macromoléculaires mènent au départ d'espèces volatiles impliquant une diminution de la masse. Dans un même temps, des molécules d'oxygène se greffent au réseau augmentant par conséquent sa densité (Decelle et al., 2003). Expérimentalement, ces effets peuvent être observés par suivi gravimétrique, dont deux exemples sont donnés sur la Figure 1-17. Le phénomène de coupure de chaînes est majoritaire vis-à-vis de celui de greffage, c'est pourquoi il est généralement observé une diminution de la masse.

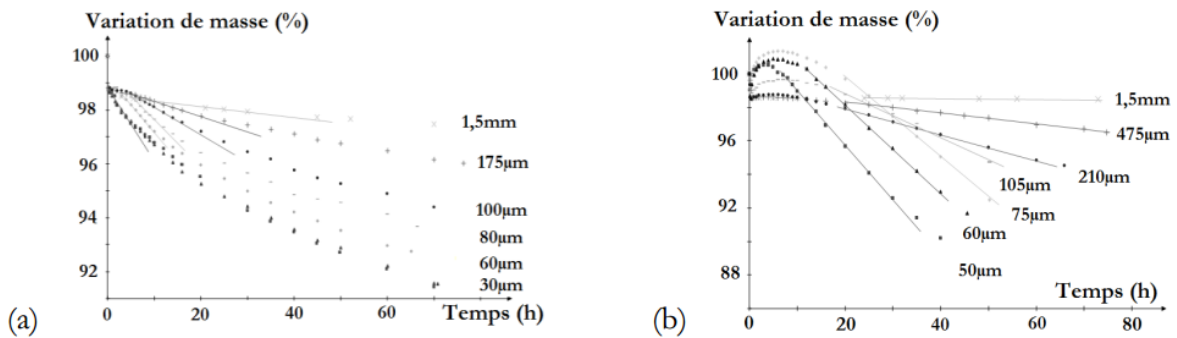


Figure 1-17. Courbes de suivi de masse d'échantillons de différentes épaisseurs au cours d'une oxydation (a) à 200°C sur une résine de type époxy et (b) à 240°C sur une résine de type bismaléimide (Colin, 2000)

Ces variations de masse (m) et de densité (ρ) sont reliées à la variation de volume (V) via la relation suivante :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta m}{m} - \frac{\Delta \rho}{\rho} \quad \text{Équation 1-3}$$

La diminution de la masse, combinée à l'augmentation de la densité implique donc une diminution du volume. En supposant que le matériau est isotrope, la déformation associée à cette variation de volume se calcule d'après l'Équation 1-4 (Decelle et al., 2003).

$$\varepsilon_{TO} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V} \quad \text{Équation 1-4}$$

La variation de volume étant négative, les déformations volumiques entraînent un retrait matriciel qu'il est possible de mesurer expérimentalement pour remonter à la valeur de déformation

(Gigliotti et al., 2016a). Pour l'illustrer, la [Figure 1-18](#) présente l'évolution du retrait matriciel dans un composite au cours de l'oxydation sous une pression partielle de 5bar d'oxygène, mesuré par microscopie confocale interférométrique (CIM) (Vu et al., 2012).

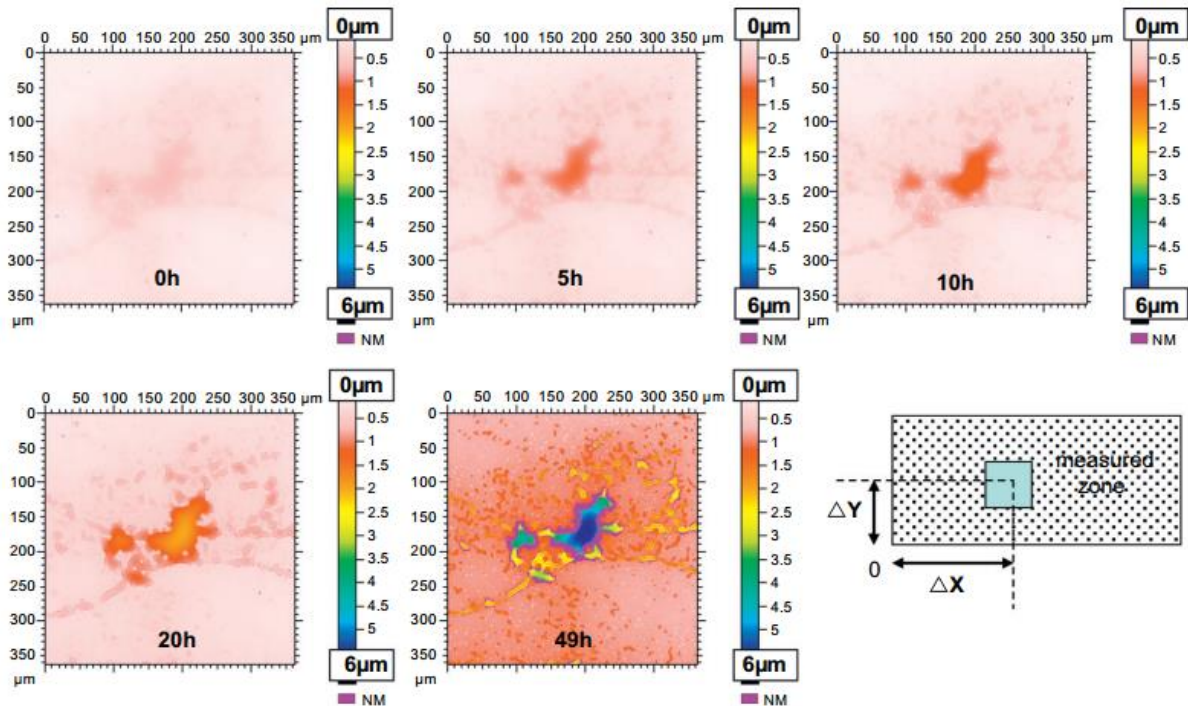


Figure 1-18. Evolution du retrait matriciel dans un échantillon de composite unidirectionnel observé par microscopie confocale interférométrique (CIM) après différentes durées d'oxydation sous 5bar d'oxygène (Vu et al., 2012)

2.2.3. Phénomène d'anti-plastification

Les coupures de chaînes engendrées par la thermo-oxydation entraînent une diminution de la densité de réticulation et une augmentation de la mobilité des chaînes macromoléculaires causant une chute de la température de transition vitreuse (T_g ou T_α). Ce phénomène est mis en évidence par de nombreux auteurs à l'aide d'analyses mécaniques dynamiques (DMA) (Anderson, 2013; Bellenger and Verdu, 1985; Ernault et al., 2017a; Terekhina et al., 2013). Un exemple est présenté sur la [Figure 1-19-\(b\)](#). Ce qui est plus étonnant, c'est que le module de conservation (analogue à la raideur du matériau) augmente (domaine II sur la [Figure 1-19-\(a\)](#)) alors que la densité de réticulation diminue. Ce phénomène de rigidification du réseau est appelé « anti-plastification » (Chocinski-Arnault et al., 2009; Rasoldier et al., 2008).

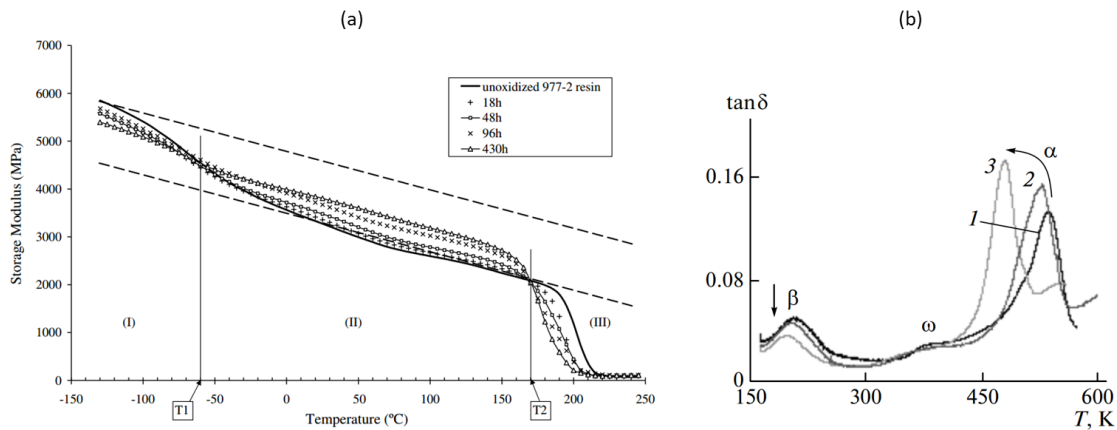


Figure 1-19. (a) Evolution du module de conservation en fonction de la température pour des échantillons de résine époxy 977-2 sains et oxydés à 150°C pendant différentes durées (Rasoldier et al., 2008). (b) Evolution du facteur d'amortissement tangente(δ) ($\tan(\delta)$) pour un échantillon époxy sain (1) et oxydé pendant (2) 1010h et (3) 3402 à 473K (Terekhina et al., 2013)

2.2.4. Fragilisation

La combinaison des retraits matriciels et de la rigidification de la résine dans les zones oxydées entraîne une fragilisation du matériau pouvant mener à des fissures spontanées, créant ainsi de nouveaux chemins de diffusion. Ce résultat est d'autant plus probable dans des configurations où la résine est contrainte (Colin et al., 2005; Colin and Verdu, 2003; Daghia et al., 2015; Gigliotti et al., 2016b; Lafarie-Frenot et al., 2006; Meador et al., 1996; Tandon et al., 2008; Vu et al., 2012).

A ces deux effets, s'ajoute également une fragilisation en termes de perte de ductilité via une diminution de la contrainte/déformation à rupture. Des essais sur des films de résines (où l'épaisseur est suffisamment petite (<200 μ m) pour considérer l'oxydation comme homogène) permettent de mettre en évidence cette dégradation (Delozanne, 2018; Ernault et al., 2019, 2017b). Un exemple est donné sur la Figure 1-20.

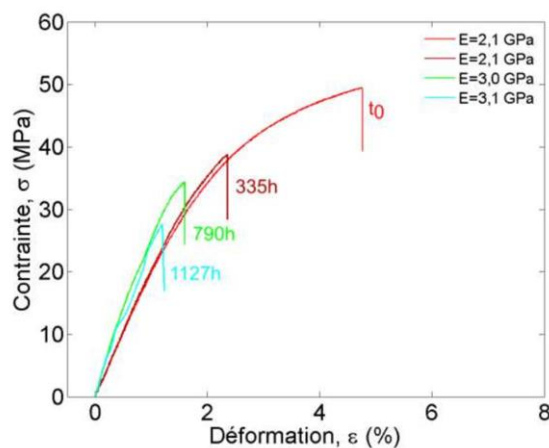


Figure 1-20. Courbes de traction sur des films de résine époxy pour différentes durées de vieillissement à 120°C (Delozanne, 2018)

Néanmoins la réalisation d'essais sur films est complexe et s'accompagne de beaucoup de dispersion à cause de la fragilité des éprouvettes. Pour contourner cette difficulté, des essais sur éprouvettes massives peuvent être réalisés avec une méthodologie appropriée, comme cela a été fait dans (Pecora et al., 2016). Dans ces travaux, des essais de flexion 4 points sur éprouvette massive permettent de mettre en évidence une multi-fissuration dans la couche oxydée et de déterminer l'évolution de la contrainte à rupture en fonction de la durée d'oxydation (Figure 1-21).

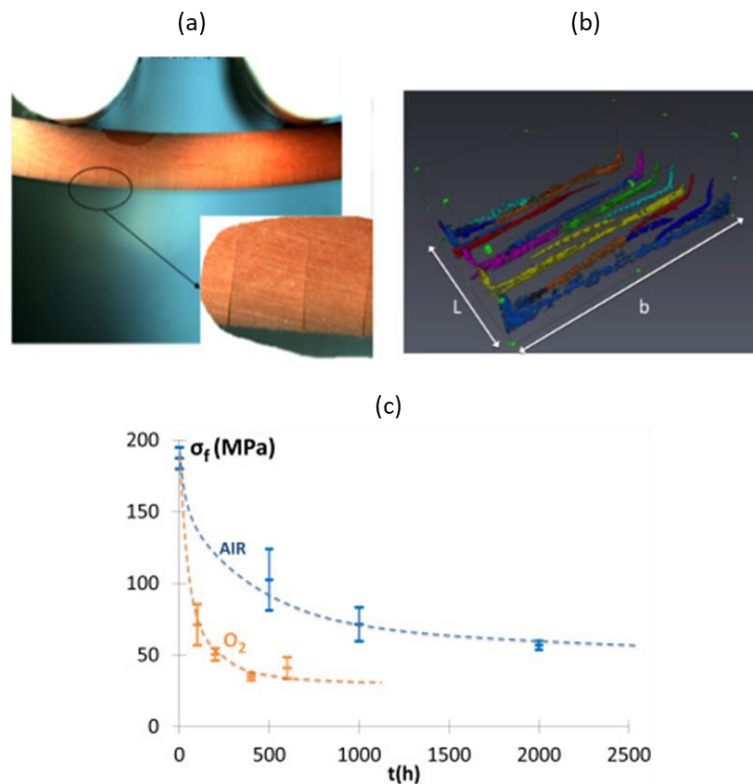


Figure 1-21. Phénomène de multi-fissuration sur une résine PR520 vieillie à 120°C pendant 400h sous 3bar d'oxygène observé (a) in-situ et (b) par micro-tomographie RX. (c) Evolution de la contrainte à rupture en fonction de la durée et de l'environnement de vieillissement (Pecora et al., 2016)

2.2.5. Gradient de propriétés

Comme énoncé précédemment, lors de l'oxydation d'échantillons massifs, des couches oxydées se forment à partir du bord exposé. Par conséquent, un gradient de propriétés existe entre la surface et le cœur du matériau. Pour caractériser expérimentalement ce gradient, il est possible de réaliser des essais d'indentations (Lu et al., 2009; Minervino et al., 2013; Olivier et al., 2008; Putthanarat et al., 2007). La technique consiste à découper un échantillon thermo-oxydé puis à indenter la surface après polissage afin de déterminer un module élastique d'indentation EIT, qui est représentatif de la raideur du matériau. Les Figure 1-22 et Figure 1-23 illustrent la procédure à suivre.

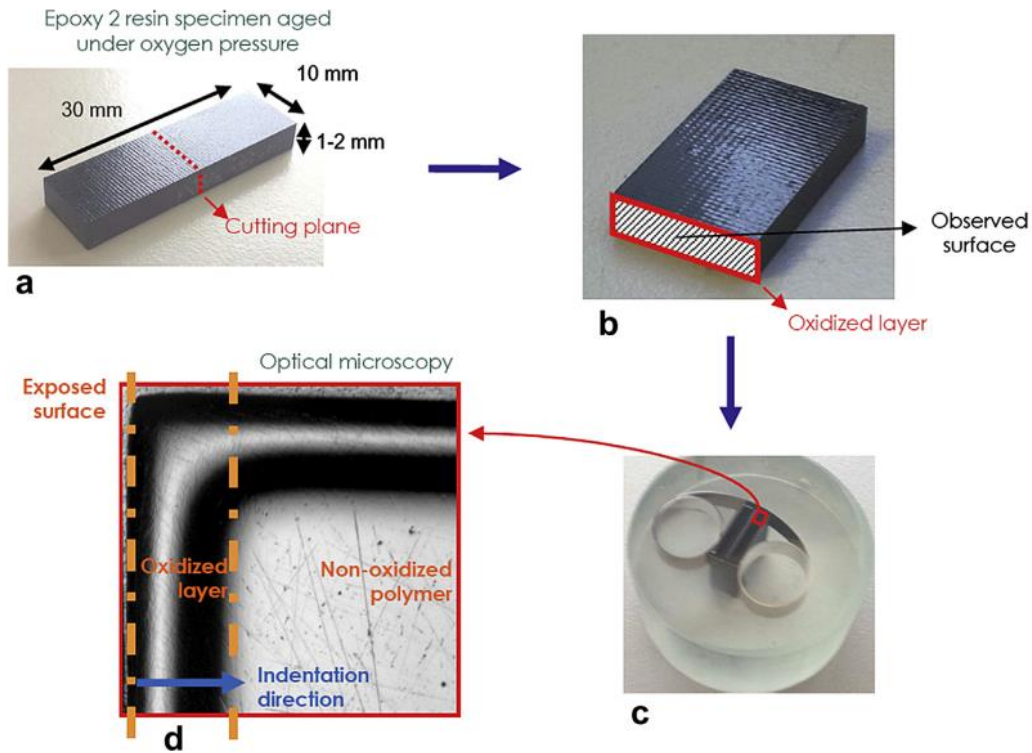


Figure 1-22. Protocole de préparation pour réaliser des essais d'indentation sur une résine époxy vieillie (Minervino et al., 2013)

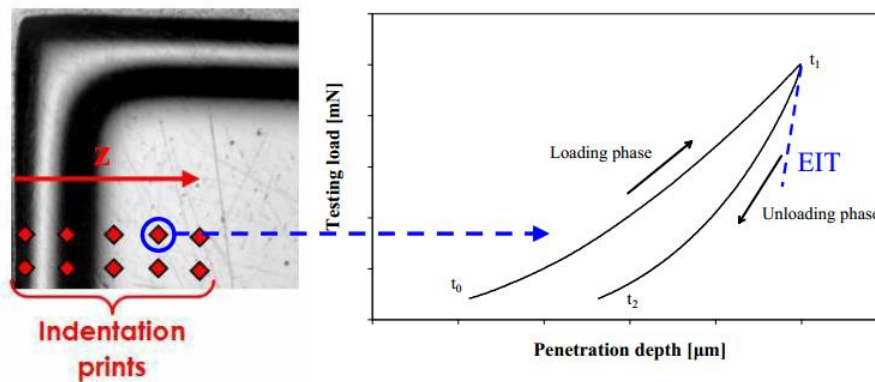


Figure 1-23. Procédure pour la construction des profils du module élastique d'indentation EIT (Minervino, 2013)

Un exemple de profil de module d'indentation dans la couche oxydée est disponible sur la [Figure 1-24-\(b\)](#). Les modules calculés à partir d'indentations réalisées sur une résine ayant été vieillie dans un environnement neutre ([Figure 1-24-\(a\)](#)) sont uniformes. Par conséquent, les variations captées dans la couche oxydée sont bien attribuables à l'effet de l'oxydation.

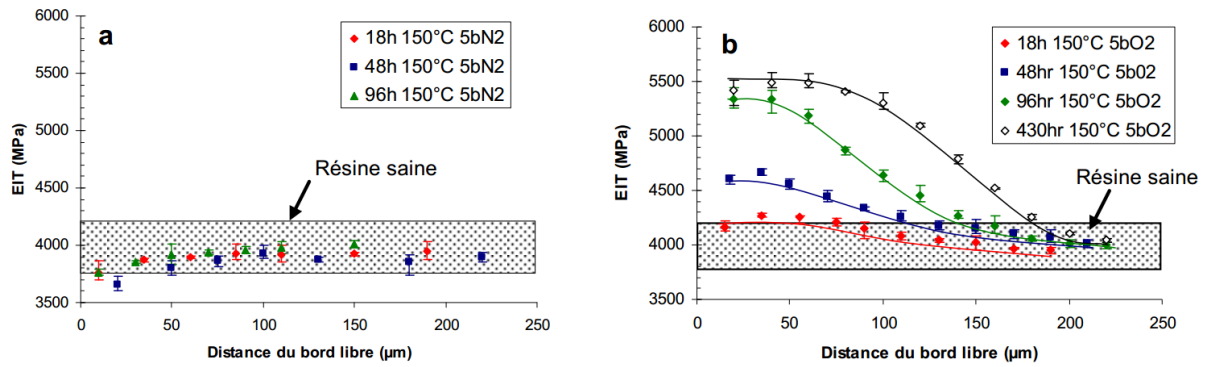


Figure 1-24. Distribution spatiale des modules élastiques d'indentation (EIT) mesurés sur des échantillons vieillis pendant différentes durées à 150°C sous 5bar (a) d'azote et (b) d'oxygène (Lafarie-Frenot et al., 2010)

Il est également possible d'évaluer le gradient de retrait associé aux déformations volumiques par observation de la couche oxydée au microscope interférométrique (CIM). La Figure 1-25 donne un exemple de l'évolution des gradients de retrait dans la couche oxydée en fonction de la durée de vieillissement observée par CIM. Pour déterminer par la suite les déformations associées à ces retraits, il est nécessaire d'utiliser une méthode d'indentification inverse (Gigliotti et al., 2016a; Minervino, 2013).

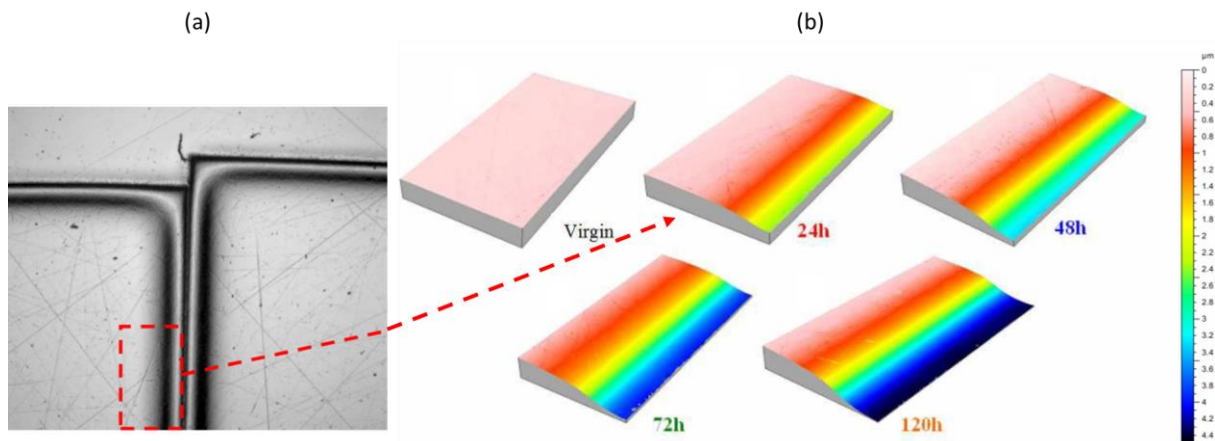


Figure 1-25. Images par microscopie optique (a) et par microscopie confocale interférométrique (b) de la couche oxydée d'une résine de type époxy à l'état initial et pour quatre états oxydés (24h, 48h, 72h et 120h) à 150°C sous 2bar d'O₂ (Minervino, 2013)

2.3. Modélisation de l'avancement de la réaction d'oxydation

Dans la littérature, deux approches existent pour décrire l'avancement de la diffusion-réaction de l'oxygène dans le polymère : les modèles mécanistiques et phénoménologiques.

2.3.1. Modèles mécanistiques

Cette approche est basée sur la physico-chimie du phénomène et repose sur le schéma introduit en début de section sur la [Figure 1-14](#). Un système d'équation associé à ce schéma et présenté sur la [Figure 1-26](#) permet de connaître l'évolution de la concentration de chacune des espèces impliquées, avec C la concentration en oxygène.

$$\frac{d[P^*]}{dt} = 2k_1[POOH] - k_2C[P^*] + k_3[PH][PO_2^*] - 2k_4[P^*]^2 - k_5[P^*][PO_2^*], \quad (1)$$

$$\frac{d[PO_2^*]}{dt} = k_2C[P^*] - k_3[PH][PO_2^*] - k_5[P^*][PO_2^*] - 2k_6[PO_2^*]^2, \quad (2)$$

$$\frac{d[POOH]}{dt} = -k_1[POOH] + k_3[PH][PO_2^*], \quad (3)$$

$$\frac{dC}{dt} = -k_2C[P^*] + k_6[PO_2^*]^2, \quad (4)$$

Figure 1-26. Système d'équation associé au schéma mécanistique (Colin and Verdu, 2005)

Il est considéré qu'en surface, la dissolution de l'oxygène dans le polymère est immédiate et donc la concentration en oxygène peut être connue à partir de la loi d'Henry correspondant à l'[Équation 1-5](#).

$$C_s = p \cdot S \quad \text{Équation 1-5}$$

Où p correspond à la pression partielle d'oxygène et S au coefficient de solubilité de l'oxygène dans le polymère. Comparativement aux autres approches, qui seront présentées dans la section suivante, celle-ci permet une description de la physique des phénomènes. C'est pourquoi, différents travaux sont menés pour y apporter des améliorations, afin d'avoir une description la plus juste possible (Colin et al., 2021; Delozanne et al., 2019).

Toutefois, ce modèle a plusieurs limitations. En effet, pour résoudre ce système d'équation, il est nécessaire de connaître les valeurs des constantes de vitesse de réactions (k_i). Or, la détermination de ces constantes est complexe et repose sur de nombreuses hypothèses. L'identification prend du temps et l'implémentation d'un tel système dans un logiciel de calcul en vue d'un couplage avec la mécanique augmente considérablement les temps de calcul. Par ailleurs, le lien entre les espèces chimiques et les propriétés mécaniques n'est pas clairement établi à ce jour, bien que des études soient en cours pour le déterminer. Les récents travaux de (Konica and Sain, 2021a, 2021b, 2020), qui proposent une approche couplée entre le modèle mécanistique et une loi de comportement du matériau, sont un exemple de ces études.

2.3.2. Modèles phénoménologiques

Dans l'approche proposée par (Tandon et al., 2006), la couche oxydée se divise en trois zones telles que définies sur la Figure 1-27 avec une partie oxydée, une partie non-oxydée et une zone de transition entre les deux.

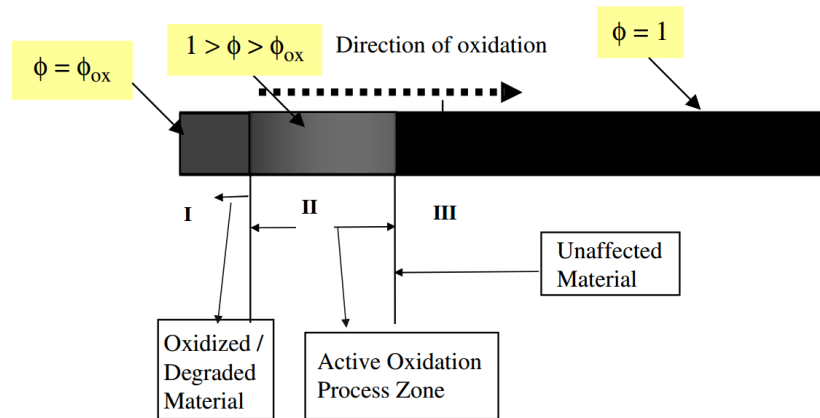


Figure 1-27. Schématisation de la couche oxydée en trois zones (Tandon et al., 2006)

Un paramètre ϕ est défini pour décrire l'état de chaque zone où, lorsque le paramètre vaut 1, la matière est saine et lorsqu'il atteint la valeur ϕ_{ox} , le matériau est « totalement oxydé ». Le paramètre est relié à la variation de masse et une équation d'évolution de ce paramètre découlant de l'Équation 1-2 est mise au point. Le modèle donne alors accès à l'évolution de la concentration de l'oxygène, de l'épaisseur de couche oxydée et de la variation de masse. Plus de détails sur ce modèle peut être trouvé dans (Pochiraju and Tandon, 2009; Pochiraju et al., 2008; Tandon et al., 2008, 2006).

Récemment, une autre méthode a été mise au point pour évaluer la progression de l'oxydation à partir d'essais d'indentation effectués dans la couche oxydée. Ces essais permettent de mettre en évidence un gradient du module élastique d'indentation (EIT), comme présenté dans la Figure 1-28-(b) et comme cela a été introduit dans la partie 2.2.5. En comparant ces profils avec ceux de la concentration en produits d'oxydation (Q) (calculés à l'aide de l'Équation 1-6 et du schéma mécanistique), il est possible d'établir une corrélation entre les deux grandeurs (Olivier et al., 2008), comme l'illustre la Figure 1-29.

$$Q(x, t) = \int_0^t \frac{d[O_2]}{d\tau} d\tau \quad \text{Équation 1-6}$$

Avec x la distance à partir de la surface exposée et t la durée de vieillissement.

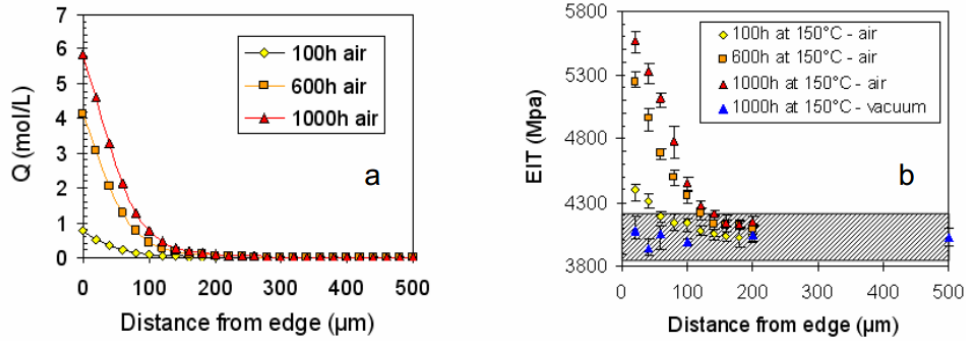


Figure 1-28. (a) Profil de concentration en produits d'oxydation \$Q\$ obtenus par calcul couplé diffuso-chimique (modèle mécanistique). (b) Module d'indentation \$EIT\$ en fonction de la distance au bord de l'éprouvette (Olivier et al., 2008)

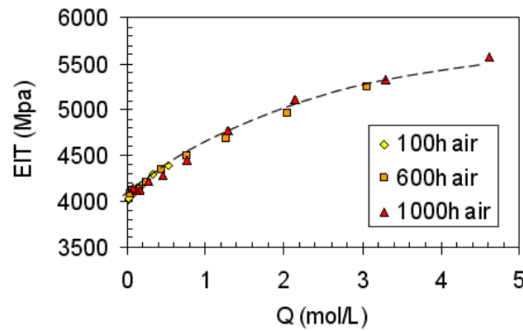


Figure 1-29. Corrélation entre le module élastique d'indentation (\$EIT\$) et la concentration en produits d'oxydation (\$Q\$) (Olivier et al., 2008)

Ce résultat est important car il démontre clairement le lien existant entre les propriétés mécaniques locales du polymère et le degré d'oxydation. Ainsi, il est possible de lier la chimie de l'oxydation avec la mécanique du matériau. A partir de ce résultat, un paramètre phénoménologique \$\gamma\$, a été introduit dans les travaux de (Minervino, 2013). Ce paramètre, dont l'expression est donnée par l'Équation 1-7, est représentatif de l'avancement de l'oxydation.

$$\gamma(T, p, t, x) = \frac{EIT(T, p, t, x)}{EIT_0} - 1 \quad \text{Équation 1-7}$$

Avec \$T\$ la température de vieillissement, \$p\$ la pression partielle d'oxygène, \$t\$ la durée d'oxydation, \$x\$ la distance à la surface exposée à l'environnement et \$EIT_0\$ le module élastique d'indentation de la résine non vieillie.

Une loi d'évolution phénoménologique de ce paramètre, inspirée de l'Équation 1-2, est définie (Gigliotti et al., 2016c) :

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 \gamma}{\partial x^2} + R(\gamma) \quad \text{Équation 1-8}$$

Avec \$\kappa\$ un coefficient analogue à la diffusivité des espèces et \$R(\gamma)\$ un terme source défini par une probabilité gaussienne pour représenter la part réactive du phénomène.

Son expression est donnée par l'Équation 1-9.

$$R(\gamma) = \tau \text{ probGauss}(\bar{\gamma}, \sigma_\gamma) \quad \text{Équation 1-9}$$

Avec τ un paramètre rendant compte de l'aspect temporel du phénomène, $\bar{\gamma}$ la moyenne de la probabilité gaussienne et σ_γ l'écart type. L'emploi d'une telle forme d'équation permet d'être représentatif des trois phases du processus d'oxydation (initiation, propagation et saturation) (Gigliotti et al., 2016c).

La condition initiale temporelle est une valeur de γ nulle quelle que soit la position x . La condition limite aux bords libres se base sur des résultats expérimentaux et s'exprime suivant l'Équation 1-10 dont les coefficients sont identifiés pour la résine TACTIX (Minervino, 2013).

$$\gamma_{max}(150^\circ\text{C}, p, t) = 0,75 - 0,6 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1(p)}\right) - 0,15 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2(p)}\right) \quad \text{Équation 1-10}$$

Avec τ_1 et τ_2 des temps caractéristiques phénoménologiques dépendant de la pression partielle d'oxygène.

En résolvant l'Équation 1-8, il est ainsi possible de reproduire l'évolution, en fonction de la pression partielle d'O₂, du paramètre γ mesuré expérimentalement, comme l'illustre la Figure 1-30.

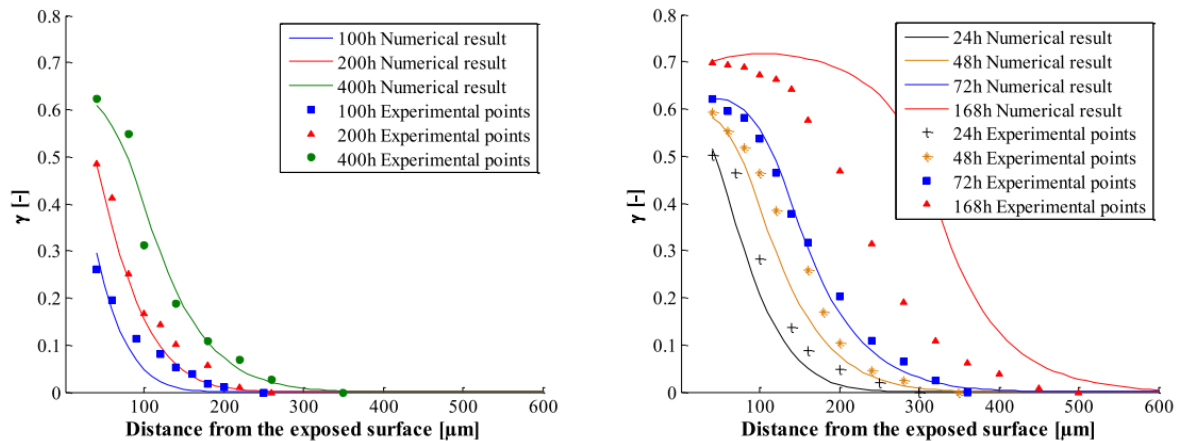


Figure 1-30. Comparaison des profils expérimentaux et numériques du paramètre γ pour des résines vieilles sous air à pression atmosphérique (a) et sous 2bar d'oxygène (b) à 150°C (Gigliotti et al., 2016c)

Une loi de comportement viscoélastique / adoucissante dépendante de ce paramètre a également été développée à l'échelle microscopique pour rendre compte de l'endommagement engendré par la thermo-oxydation d'un composite unidirectionnel (Gigliotti et al., 2016c; Minervino, 2013).

2.4. Accélération du vieillissement

D'un point de vue industriel, il est intéressant d'accélérer le processus de vieillissement afin d'étudier les effets de l'oxydation à long terme. Pour ce faire, deux méthodes sont employées à ce jour : l'utilisation de température ou de pression élevées.

Le caractère thermo-activé de la thermo-oxydation implique que les constantes cinétiques associées aux mécanismes dépendent de la température. Par conséquent, il est raisonnable de supposer qu'elles suivent une loi de type Arrhenius. L'utilisation d'une température élevée pour accélérer le processus d'oxydation a donc été démontrée performante dans de nombreuses situations (Celina et al., 2005). Toutefois, elle doit se faire avec vigilance car dans certains cas d'autres mécanismes peuvent être enclenchés.

L'utilisation d'une pression partielle d'oxygène s'est également avérée efficace pour accélérer la diffusion-réaction de l'oxygène dans le polymère (Grandidier et al., 2015; Tsotsis et al., 1999). L'étude du vieillissement sous plusieurs pressions partielles d'oxygène a été menée sur une résine époxy (Grandidier et al., 2015) et a permis de montrer qu'en adaptant la loi de sorption d'Henry (Équation 1-5), il était possible de retrouver la corrélation entre le module élastique d'indentation (EIT) et la concentration en produits d'oxydation (Q) (Figure 1-31).

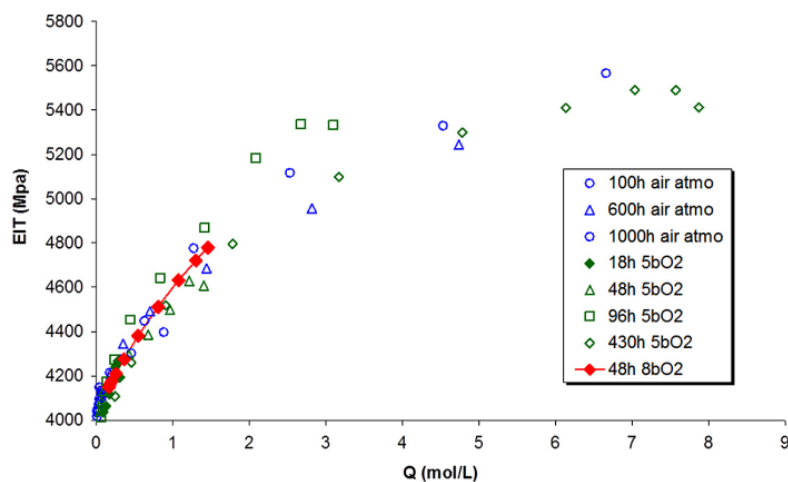


Figure 1-31. Corrélation entre le module EIT et la concentration en produits d'oxydation (Q) pour des vieillissements sous différentes pressions partielles d'oxygène (Grandidier et al., 2015)

Dans les travaux de (Minervino, 2013), un temps réduit est introduit :

$$t^* = t \cdot \lambda(p) \quad \text{Équation 1-11}$$

Avec λ le facteur d'accélération dépendant de la pression partielle d'oxygène.

En traçant l'évolution du degré d'oxydation en surface en fonction de ce temps réduit, une « courbe maîtresse » peut être mise en évidence (Figure 1-32), révélant ainsi l'équivalence temps-pressure.

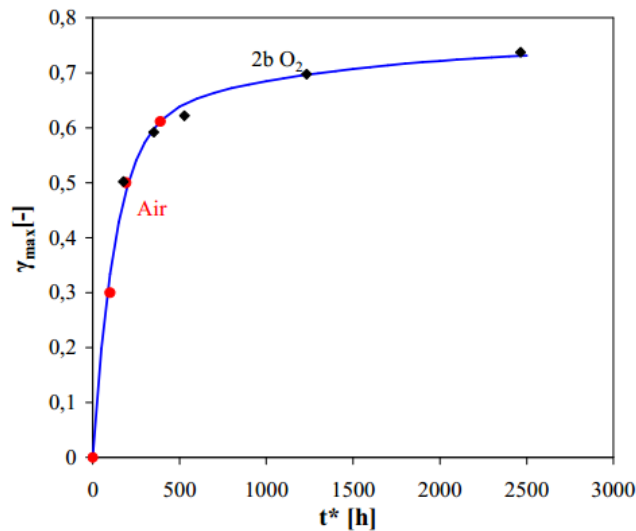


Figure 1-32. "Courbe maîtresse" de vieillissement à pression atmosphérique traçant l'évolution de γ_{max} jusqu'à 2500h pour une température d'oxydation de 150°C

3. Durabilité des assemblages collés

3.1. Contraintes résiduelles de cuisson

Pour évaluer la durabilité, dans un contexte de vieillissement, d'un assemblage collé ou de toute structure composite, il est essentiel de connaître l'état de contrainte initial. En effet, lors de la fabrication du collage, des déformations liées au processus de cuisson engendrent des contraintes résiduelles. Ce phénomène est bien connu et étudié dans la littérature (Adolf and Martin, 1996; Antonucci et al., 2006; Ioka et al., 1996; Wang et al., 1995). Différents mécanismes amènent à la formation de ces déformations dont principalement le retrait chimique (lié à la réduction du volume libre lors de la réticulation) et la contraction thermique durant le refroidissement (Abouhamzeh et al., 2019). Ces contraintes sont amplifiées en présence d'autres matériaux ayant un coefficient d'expansion thermique différent (Zhu et al., 2001).

Ces contraintes ne sont pas toujours prises en compte dans l'étude du vieillissement des assemblages collés car considérées négligeables ou influant peu sur la tenue mécanique (Sugiman et al., 2013). Pourtant d'autres auteurs montrent que même dans le cas d'un vieillissement humide, où les contraintes de cuisson sont en partie relaxées, elles restent suffisamment importantes pour ne pas être ignorées (Liljedahl et al., 2007).

3.2. Vieillissement des assemblages collés

La majorité des travaux existants sur le vieillissement des assemblages collés s'intéresse à l'impact d'un environnement humide. Très peu d'études ont été menées sur la thermo-oxydation des assemblages collés et notamment sur l'évolution de leur tenue mécanique lorsqu'ils sont soumis à un tel vieillissement. La thermo-oxydation est généralement étudiée sur des films d'adhésif pour déterminer les propriétés oxydées uniformément (Delozanne, 2018; Ernault et al., 2019, 2017b). Cependant, cette connaissance n'est pas suffisante pour appréhender la détérioration d'une structure constituée de différents matériaux. En effet, différentes études sur des composites ont montré que la dégradation induite par la thermo-oxydation était fortement impactée par les fibres non oxydées (Colin et al., 2005; Colin and Verdu, 2003; Daghia et al., 2015; Gigliotti et al., 2016b; Lafarie-Frenot et al., 2006; Tandon et al., 2008; Vu et al., 2012). Cependant, la façon dont les fibres affectent cette détérioration est encore l'objet de débats. Certains chercheurs suggèrent que l'oxygène se diffuse de manière préférentielle le long de l'interface, ce qui entraîne la formation de fissures dans ces zones (Konica and Sain, 2021b; Pochiraju and Tandon, 2009; Schoeppner et al., 2007). D'autres auteurs expliquent plutôt que la formation de fissures aux interfaces n'est pas due à une modification de la cinétique d'oxydation, mais plutôt à un effet de "structure" (c'est-à-dire l'arrangement des fibres) qui augmente localement les contraintes au niveau des interfaces. Une fois la fissure amorcée, cela permettrait d'avoir de nouveau chemin de diffusion impliquant une diffusion plus à cœur le long des fibres (Gigliotti et al., 2016b; Vu et al., 2012).

Dès lors, il est essentiel d'évaluer l'incidence des substrats sur la thermo-oxydation de l'adhésif au sein de l'assemblage collé. Pour ce faire, il faut disposer de moyens d'essais capables de mesurer ces effets. Des études portant sur le vieillissement humide ont été conduites dans ce sens, telles que les recherches menées par (Abdel Wahab et al., 2002; Crocombe et al., 2006; Han et al., 2014b, 2014a; Hua et al., 2008; Liljedahl et al., 2007; Loh et al., 2003), qui examinent la fissuration interfaciale dans les assemblages collés après vieillissement. Le comportement est dépendant de la concentration en eau et les contraintes de gonflement résultant du processus de diffusion d'eau sont prises en compte. Les travaux de (Leger et al., 2013, 2010) étudient l'effet de l'humidité sur la résistance mécanique des joints à recouvrement simple (SLJ) en examinant l'impact de l'eau sur la température de transition vitreuse. Les études menées par (Arnaud et al., 2015) évaluent l'impact du vieillissement humide sur le comportement des joints collés en utilisant une identification inverse de résultats d'essais ARCAN.

Toutefois, toutes les études mentionnées déterminent le comportement dépendant de la concentration d'eau à partir de celui observé lorsque l'éprouvette est saturée en eau (dégradation uniforme). Or, cet état ne peut être atteint dans le cas de la thermo-oxydation, de sorte que les mêmes méthodes d'identification ne peuvent pas être appliquées.

4. Bilan de l'étude bibliographique et stratégie d'étude

A l'issue de l'étude bibliographique, le bilan est le suivant :

- Il n'existe que très peu d'études sur les effets de la thermo-oxydation sur la tenue mécanique des assemblages collés, en partie parce que les collages sont peu utilisés dans des environnements où la thermo-oxydation est critique. Néanmoins, dans un contexte aéronautique où il est essentiel d'alléger les structures pour réduire l'empreinte carbone, l'utilisation de collages structuraux est massive. Pour pouvoir étendre leur domaine d'application à des zones plus « chaudes », il est essentiel d'avoir les moyens de prédire la dégradation induite par la thermo-oxydation et notamment leur ruine prématurée.
- Une autre raison expliquant le peu d'études sur le sujet concerne l'analyse des gradients se développant dans l'adhésif. Il n'existe pas à ce jour de normes permettant d'appréhender le comportement d'une structure sous gradient. Pourtant, ce problème ne se restreint pas au cas de la thermo-oxydation. En effet, bien qu'il soit possible de saturer en eau une éprouvette pour utiliser les essais classiques et ainsi évaluer la dégradation (homogène) engendrée par un vieillissement humide, dans la majorité des cas des gradients subsistent. Définir une méthodologie pour évaluer la dégradation d'un matériau soumis à des gradients pourrait donc servir pour d'autres vieillissements, notamment lors de phases transitoires.
- Bien que différents auteurs aient montré que les propriétés de l'adhésif sous forme massive et au sein de l'assemblage collé soient comparables, un doute subsiste au sein de la communauté scientifique. Toutefois, déterminer le comportement intrinsèque de l'adhésif à partir d'essais sur structures reste problématique car nécessitant des méthodes d'indentification inverse. De plus, il est difficile de décorréler l'effet de la géométrie. En présence de gradient, cette approche n'est pas envisageable.
- Dans les études de la littérature, l'oxydation est abordée via des échantillons pour caractériser la chimie ou la mécanique. Le passage à une structure est toujours délicate, or il est nécessaire de s'y confronter dans les assemblages collés, où vont se superposer des gradients de propriétés, des gradients de chargement et des conditions aux limites pas toujours simples à définir et à appréhender numériquement. De plus ces objets hétérogènes contiennent des contraintes internes inhérentes à leur mode d'élaboration (cuisson, formage, découpage...).
- La majorité des modèles existant pour décrire les gradients d'oxydation sont basés sur des approches physico-chimiques. Quelques modèles existent reposant sur des approches phénoménologiques pour décrire les effets de l'oxydation sur les propriétés mécaniques. Cependant, il n'existe pas à notre connaissance de travaux explicitant l'impact de l'oxydation sur le comportement macroscopique d'une structure et le rôle joué par celle-ci sur la rupture.

Aux vues de ces différentes conclusions, il apparaît nécessaire de définir une méthodologie pour caractériser les effets de la thermo-oxydation sur le comportement mécanique d'assemblage collé. L'objectif étant d'avoir les outils pour analyser l'amorçage de fissure sous oxydation en vue d'établir un critère dépendant des conditions de vieillissement et des contraintes mécaniques. La stratégie d'étude est alors la suivante :

- Une approche multi-échelle est employée avec la réalisation dans un premier temps d'essais de caractérisation locaux pour étudier le comportement de l'adhésif vieilli directement au sein de la couche oxydée ([Chapitre 2](#)).
- Le comportement de l'adhésif confiné au sein de l'assemblage collé est ensuite étudié dans un cas non vieilli afin d'évaluer si les propriétés in-situ sont comparables à celle de l'adhésif massif. Il est également question de vérifier si les effets de l'oxydation sur l'adhésif massif sont transposables à ceux sur l'adhésif confiné. A l'issue de ces vérifications, un modèle global incluant une loi de comportement dépendante de l'oxydation et permettant d'évaluer les contraintes et déformations engendrées par la thermo-oxydation peut être développé ([Chapitre 3](#)).
- Un montage expérimental multi-instrumenté est mis en place parallèlement pour analyser l'amorçage de fissure dans la zone oxydée d'un assemblage collé et déterminer précisément les niveaux de force correspondant ([Chapitre 4](#)).
- Une fois que l'amorçage est bien identifié expérimentalement, l'outil numérique développé est utilisé pour générer les champs mécaniques à l'amorçage et ainsi analyser les effets de l'oxydation sur la fissuration. Afin d'évaluer les capacités du modèle à décrire l'amorçage dans une autre configuration et améliorer la compréhension de l'amorçage de fissure sous gradients, des essais de traction sur l'adhésif massif oxydé complètent l'étude ([Chapitre 5](#)).

Chapitre 2 : Caractérisation du
gradient de comportement dans la
couche oxydée de l'adhésif massif

1. Introduction	47
2. Etude de l'adhésif massif non vieilli	48
2.1. Caractérisation de l'état initial.....	48
2.1.1. Fabrication du matériau	48
2.1.2. Taux de réticulation de l'adhésif	50
2.2. Comportement macroscopique	51
2.2.1. Analyse mécanique dynamique – DMA.....	51
2.2.2. Essais de traction monotone	52
2.2.3. Essais de traction à chargement incrémental.....	56
2.2.4. Loi de comportement macroscopique de l'adhésif.....	58
2.3. Comportement microscopique	60
2.3.1. Technique d'indentation.....	60
2.3.2. Essais d'ultra-micro-indentation sur l'adhésif massif initial	62
2.3.3. Loi de comportement microscopique de l'adhésif	64
2.1. Ce qu'il faut retenir sur l'étude de l'adhésif sain.....	65
3. Thermo-oxydation de l'adhésif massif	66
3.1. Etat d'avancement de l'oxydation	67
3.1.1. Description des gradients d'oxydation	67
3.1.2. Modélisation des gradients de l'indicateur γ	72
3.2. Loi de comportement local impactée par la thermo-oxydation	74
3.3. Gradients de déformation chimique engendrés par la thermo-oxydation....	76
3.3.1. Observation des retraits au sein de la couche oxydée	76
3.3.2. Relation entre les retraits induits par la thermo-oxydation et l'indicateur γ	78
3.4. Discussion sur la post-réticulation de l'adhésif	79
3.5. Ce qu'il faut retenir sur la thermo-oxydation de l'adhésif massif	81
4. Conclusion	82

1. Introduction

Comme présenté dans le [Chapitre 1](#), l'oxydation est un vieillissement chimique se traduisant par des modifications irréversibles des réseaux polymères en présence d'oxygène. Ce phénomène implique des variations de propriétés mécaniques et thermomécaniques liées au processus de diffusion-réaction de l'oxygène au sein de la pièce. L'étude des effets de la thermo-oxydation directement au sein de l'assemblage collé est complexe car les mécanismes mis en jeu impactent différentes échelles (de moléculaire à macroscopique). En effet, l'assemblage collé est une structure comprenant plusieurs constituants avec un rapport d'échelle très spécifique allant du dixième de millimètre dans l'épaisseur à l'échelle centimétrique voire métrique transversalement (substrats / adhésif) tandis que la thermo-oxydation est concentrée au sein de couches oxydées inhomogènes à l'échelle du μm à partir des bords libres. Le constituant principalement impacté par la thermo-oxydation est l'adhésif et la présence de substrats métalliques complique son analyse directe du fait de son confinement. C'est pourquoi, l'étude du vieillissement oxydant est généralement réalisée sur l'adhésif seul.

Comme un adhésif se présente dans la majeure partie des cas, sous la forme d'un film mince confiné entre deux substrats de nature variable et que le front de diffusion prend sa source aux bords libres, un gradient apparaît obligatoirement. Cette architecture très spécifique a sans aucun doute un effet sur les mécanismes de diffusion-réaction et cet état de fait soulève plusieurs questionnements : le comportement de l'adhésif seul est-il représentatif de celui de l'adhésif au sein de l'assemblage collé ? L'impact de la thermo-oxydation est-il identique, bien qu'en présence d'interfaces et de contraintes mécaniques supplémentaires ? Peut-on transposer les résultats observés sur la résine à l'adhésif in-situ ? Comment appréhender la thermo-oxydation sous gradient ?

Toutefois avant de pouvoir répondre à ces questions, il est tout de même nécessaire de construire la référence en étudiant la thermo-oxydation de la colle seule. Si d'autres auteurs ([Delozanne, 2018](#); [Ernault et al., 2019, 2017b](#)) ont identifié la thermo-oxydation sur des films minces où l'oxydation peut être considérée homogène, dans ce travail, les échantillons choisis seront sous forme massive pour générer des gradients ce qui permet à minima de mimer les zones du joint collé situé près des bords libres, où les gradients se développent. Cependant l'inconvénient, comparativement aux films, est que la présence de gradient nécessite des techniques adaptées de caractérisation, techniques qui vont s'avérer intéressantes car locales et pouvant être utilisées pour caractériser le comportement de la colle in-situ dans le joint et ainsi répondre à un grand nombre des précédentes questions.

L'objet de ce chapitre est donc d'établir la référence en caractérisant la thermo-oxydation de l'adhésif seul à l'aide d'éprouvettes massives. Le comportement de l'adhésif dans son état initial,

non vieilli, est dans un premier temps étudié à une échelle macroscopique via des analyses dynamiques mécaniques (DMA), des essais de traction monotones et cycliques puis à une échelle microscopique (caractéristique de la couche oxydée) via des essais de nano-indentation (renommé ultra-micro-indentation pour éviter toute ambiguïté avec une autre technique). Cette caractérisation expérimentale amène au développement d'une loi de comportement phénoménologique simple de l'adhésif sain.

Lors de la thermo-oxydation, un gradient de comportement/propriétés se forme au sein de la couche oxydée. La deuxième partie s'attache donc à caractériser la présence de ce gradient en fonction du conditionnement appliqué (température, pression d'O₂) afin d'établir une loi de comportement dépendant des paramètres clés de l'oxydation. Des essais d'ultra-micro-indentation permettent d'identifier la dépendance des paramètres de la loi de l'adhésif sain à un paramètre phénoménologique représentatif de l'avancement de l'oxydation au sein du matériau. La thermo-oxydation étant également à l'origine de déformations irréversibles, des observations au microscope sont menées et permettent de mettre en évidence la présence d'un gradient de retrait au sein de la couche oxydée dont l'évolution est corrélée au paramètre phénoménologique de vieillissement.

2. Etude de l'adhésif massif non vieilli

L'adhésif à l'état initial est dans un premier temps étudié. L'objectif est d'établir un modèle de comportement de l'adhésif sain à partir d'essais multi-échelles. Les essais de caractérisation sont réalisés sur des éprouvettes épaisses et non sur des films en vue d'étudier par la suite les gradients d'oxydation. Le matériau produit sous forme de plaque épaisse pourrait différer de celui sous forme de film, le taux de réticulation est donc dans un premier temps déterminé à partir d'essais DSC. Une comparaison avec l'adhésif au sein de l'assemblage collé (sous forme de film) sera menée dans le [Chapitre 3](#). Une loi de comportement est ensuite identifiée à partir des essais macroscopiques de traction et adaptée pour décrire le comportement microscopique lors d'essais d'ultra-micro-indentation.

2.1. Caractérisation de l'état initial

2.1.1. Fabrication du matériau

L'adhésif étudié est une résine à base époxy/amine produite sous forme de films d'une épaisseur d'environ 250µm (épaisseur réduite sans le support en polyamide, cf. [Chapitre 1 1.1.2](#)). Pour obtenir des éprouvettes massives, des plaques épaisses ont été réalisées à partir d'un empilement successif de films. La [Figure 2-1](#) schématise le montage utilisé pour la production des plaques

épaisses d'adhésif. Un empilement de 13 films est placé dans un support adapté et est recouvert d'un tissu d'arrachage entraînant un état de surface avec une rugosité marquée. Un film micro-perforé permettant l'extraction des espèces volatiles est ensuite déposé sur l'ensemble pour limiter la porosité. Enfin avant de poser la bâche à vide, une feutrine de drainage est ajoutée pour assurer la répartition du vide.

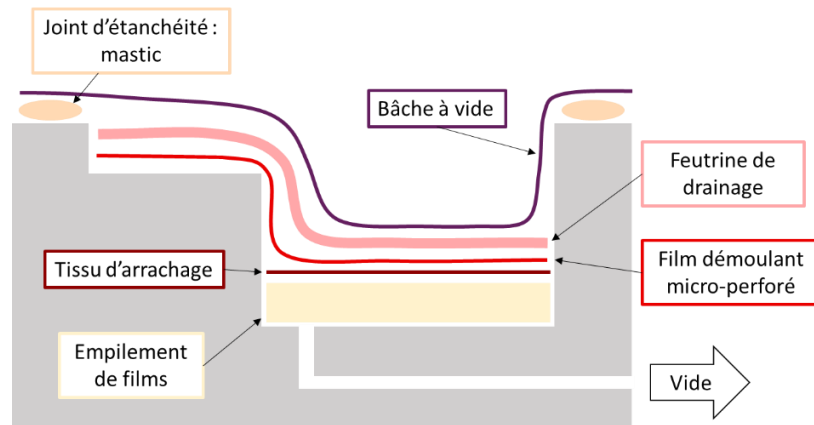


Figure 2-1. Schéma du montage pour obtenir les plaques d'adhésif épaisses d'une épaisseur contrôlée de 2mm

Le montage est ensuite placé dans un autoclave pour réaliser une cuisson de la résine sous pression. Le cycle de polymérisation suivi est présenté sur la Figure 2-2.

La température de cuisson est de 150°C avec une chauffe et un refroidissement à 3°C/min. La pression dans l'enceinte est maintenue à 4bar. Pour gérer les problèmes d'inertie thermique liés à la grande quantité d'adhésif présente, le maintien à 150°C est supérieur d'1h30 à celui prévu par le cycle industriel pour les assemblages collés (Chapitre 1 1.1.2).

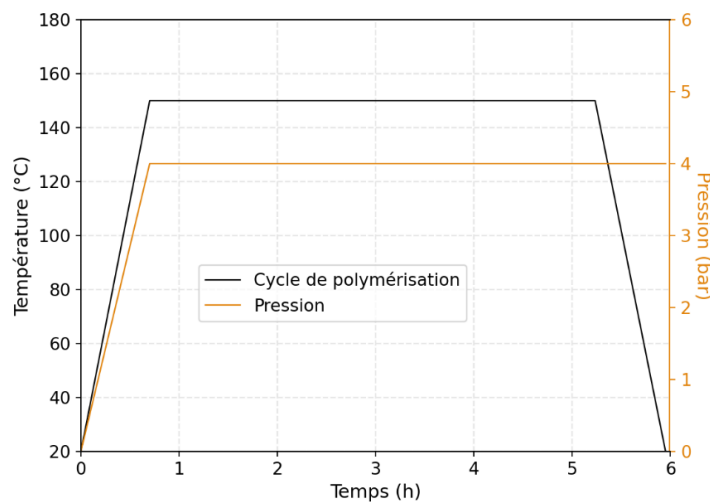


Figure 2-2. Cycle de polymérisation des plaques d'adhésif épaisses

Les plaques ainsi obtenues ont une épaisseur d'environ 2mm. Par la suite, l'adhésif provenant de ces plaques sera nommé « massif » en opposition à l'adhésif sous forme de film présent au sein de l'assemblage collé.

2.1.2. Taux de réticulation de l'adhésif

Il a été évoqué dans le [Chapitre 1 1.1.2](#) que le cycle de cuisson choisi en raison de contraintes industrielles amenait à un adhésif sous réticulé. Cette partie s'attache donc à étudier le taux de réticulation de l'adhésif résultant des plaques après l'application du cycle.

Pour déterminer le taux de réticulation, une analyse en calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry ou DSC) est utilisée. Cette technique repose sur la différence de température entre un échantillon de référence et l'échantillon étudié dans un environnement chauffé. Le flux de chaleur propre à l'échantillon étudié peut être tracé en fonction de la température ce qui constitue la courbe caractéristique d'une DSC. Un exemple de thermogramme est donné sur la [Figure 2-3](#). Toutes les DSC sont réalisées à une vitesse de chauffe de 3°C/min.

A partir des variations de flux de chaleur relevées sur la courbe de DSC, il est possible de calculer le taux de réticulation de la résine avec la formule suivante :

$$\xi = 1 - \frac{\Delta H}{\Delta H_{tot}} \quad \text{Équation 2-1}$$

Avec ξ le taux d'avancement de la réaction de réticulation, ΔH la variation d'enthalpie au cours de la DSC correspondant à un pic exothermique et ΔH_{tot} la variation d'enthalpie totale pour obtenir un taux de réticulation de 100%.

Pour obtenir la valeur d'enthalpie totale, une DSC a été réalisée sur la résine crue.

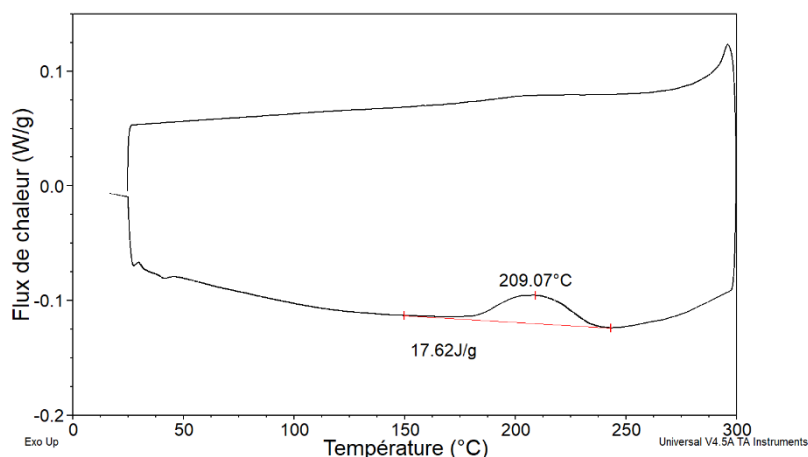


Figure 2-3. Thermogramme de l'adhésif massif étudié après réticulation en autoclave à 3°C/min de 25°C à 300°C sous azote

Plusieurs DSC ont donc été réalisées sur des échantillons d'adhésif massif prélevés à différents endroits sur la plaque épaisse et pour $\Delta H_{tot} = 343,2 J/g$, la valeur moyenne du taux de réticulation calculée est de $93,7 \pm 0,7\%$. La dispersion étant faible, le matériau peut être considéré comme homogène.

2.2. Comportement macroscopique

Le matériau testé étant homogène, des essais à une échelle macroscopique peuvent être menés. Cette partie présente les essais réalisés de type DMA et traction aboutissant à une loi de comportement de l'adhésif sain.

2.2.1. Analyse mécanique dynamique – DMA

Des analyses mécaniques dynamiques (Dynamic Mechanical Analysis ou DMA) sont réalisées pour connaître le comportement thermomécanique et visqueux de l'adhésif.

Cette technique consiste à soumettre un échantillon à une déformation ou une contrainte sinusoïdale (suffisamment faible pour rester dans le domaine élastique) dans un environnement où la température évolue et de mesurer la grandeur complémentaire.

Le déphasage entre les signaux d'entrée et de sortie donne accès aux grandeurs visqueuses du matériau. Il est alors possible de déterminer plusieurs grandeurs physiques telles que les modules de conservation (E') et de perte (E''), le facteur d'amortissement (tangente (δ), noté $\tan(\delta)$) ainsi que la température de transition vitreuse (T_g).

Un montage de flexion 3 points a été utilisé sur des échantillons rectangulaires. Une déformation de 0,1% a été appliquée, avec une fréquence de 1Hz sur une plage de température allant de l'ambiante à 300°C à une vitesse de 2°C/min.

La [Figure 2-4](#) présente les courbes résultantes issues de DMA. Les deux jeux de courbes correspondent à des essais réalisés sur l'adhésif massif à un an d'intervalle pour étudier l'éventuelle évolution des propriétés. Le matériau semble stable car les légères différences observées entrent dans le spectre de dispersion.

La température de transition vitreuse est identifiée par la chute des modules de conservation et de perte ainsi que par le pic de $\tan(\delta)$. Cette température est égale à 214°C.

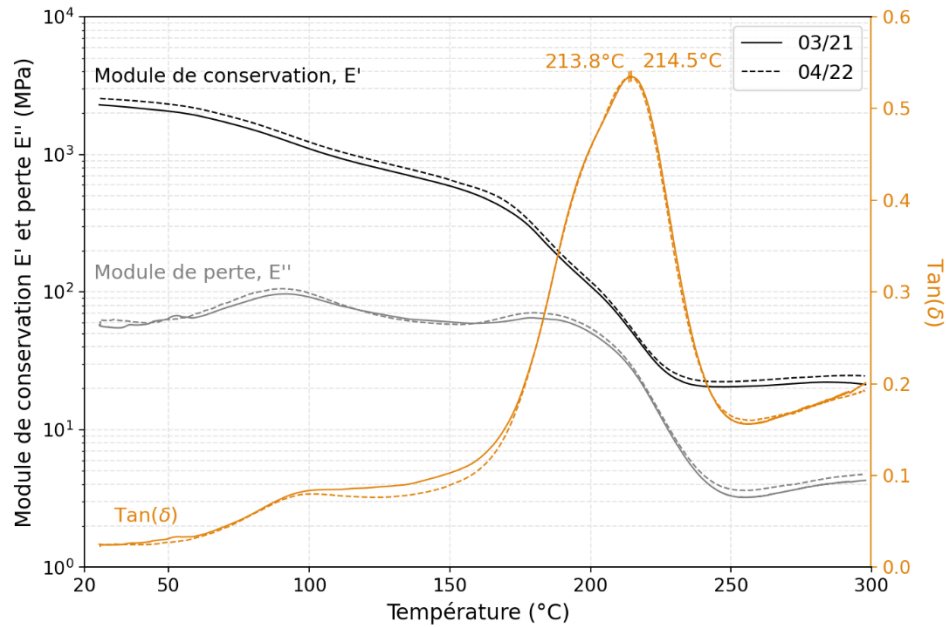


Figure 2-4. Courbes résultantes de DMA sur des éprouvettes d'adhésif massif sain

2.2.2. Essais de traction monotone

Des essais de traction monotone à différentes températures ont été effectués pour étudier le comportement quasi-statique en température jusqu'à rupture de l'adhésif massif.

La Figure 2-5 présente la géométrie et les dimensions données par la norme ISO 527-2 des éprouvettes haltères utilisées lors des essais.

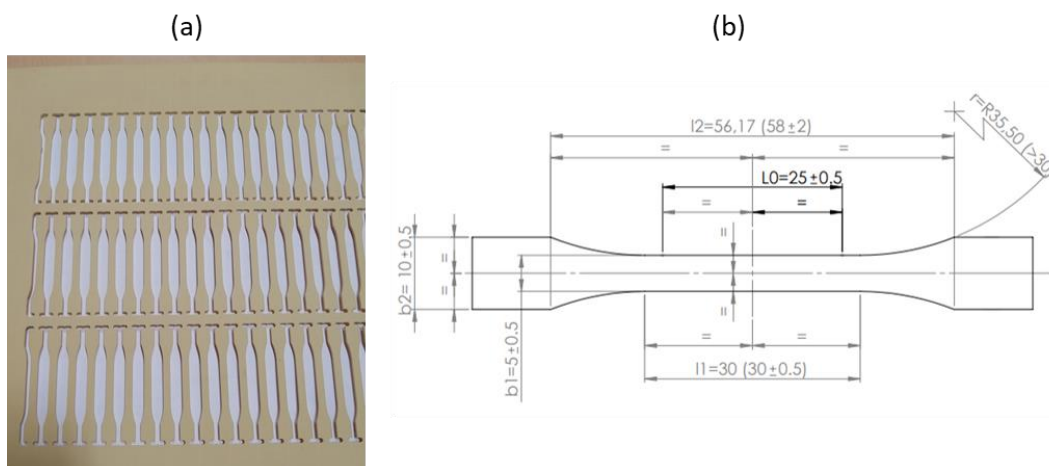


Figure 2-5. (a) Eprouvettes haltères découpées dans une des plaques d'adhésif ; (b) Dimensions des éprouvettes haltères suivant la norme ISO 527-2

La machine d'essai ainsi que la méthode pour la mesure des déformations sont illustrées sur la Figure 2-6. La machine de traction est une Instron 4505 avec une cellule de charge de 2kN. Les

essais sont contrôlés en déplacement de traverse avec une vitesse constante. Les déformations longitudinales et transversales sont mesurées via un suivi de marqueurs. Pour chaque condition d'essai, trois éprouvettes ont été testées pour évaluer la répétabilité.

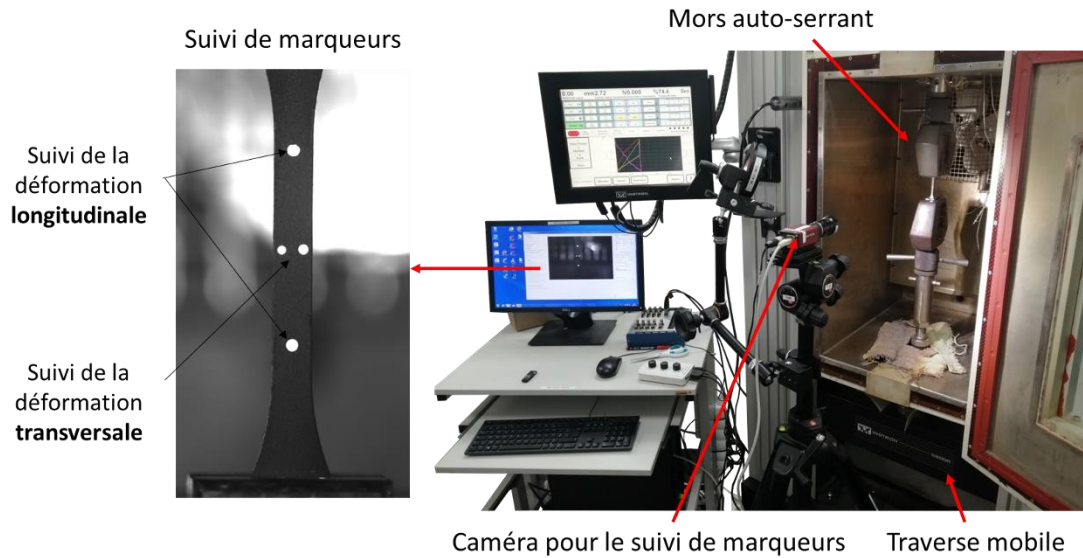


Figure 2-6. Montage pour les essais de traction avec suivi de marqueurs

Trois températures (25°C, 100°C, 150°C) et trois vitesses de déplacement de traverse (0,1mm/min, 1mm/min, 10mm/min) ont été testées. Les courbes résultantes sont regroupées sur la Figure 2-7.

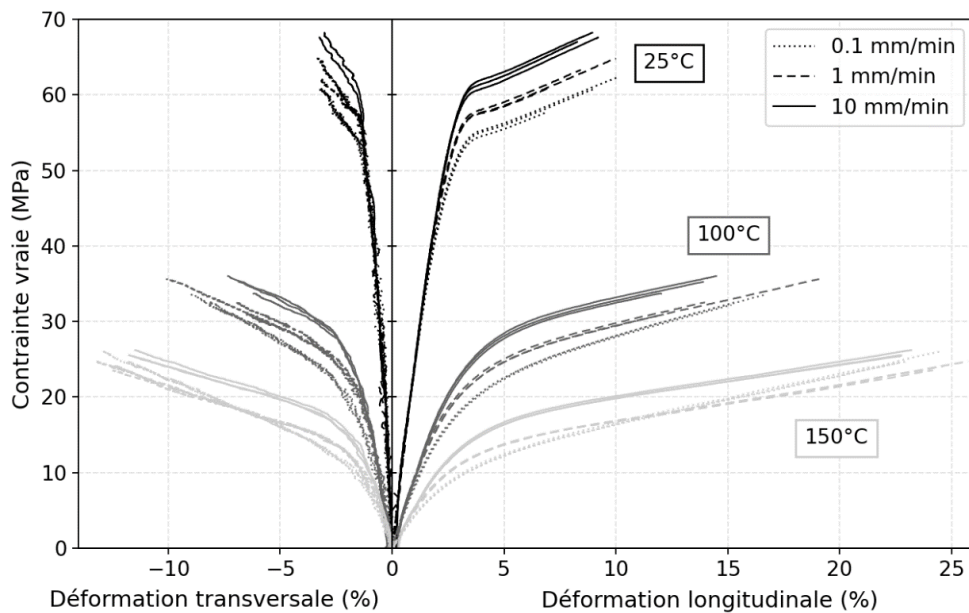


Figure 2-7. Courbes de traction monotone réalisées sur l'adhésif massif à différentes températures et vitesses de sollicitation

La contrainte tracée sur ce graphique prend en compte la vraie section (évoluant au cours de l'essai). Elle est calculée à partir de la contrainte nominale (force divisée par la section initiale) et la déformation vraie (directement obtenue avec le suivi de marqueurs).

Le comportement est fortement impacté par la température avec une baisse de la raideur et une augmentation de la ductilité. La vitesse de sollicitation n'impacte que la partie non linéaire de la courbe à température ambiante suggérant un comportement élasto-viscoplastique. A plus haute température la partie élastique est également de plus en plus dépendante de la vitesse de sollicitation impliquant un comportement viscoélastique-viscoplastique. Un blanchiment de l'éprouvette lors de l'essai semble indiquer la présence de cavitation et donc d'endommagement lors de la partie non linéaire.

Le module d'Young en fonction de la température peut être déterminé à partir de ces courbes en considérant la pente à l'origine. Le coefficient de Poisson, défini comme le rapport entre la déformation transversale et la déformation longitudinale, peut aussi être calculé. Les valeurs, pour une vitesse de sollicitation de 1mm/min, sont regroupées dans le [Tableau 2-1](#). Les valeurs de contrainte et déformation à rupture moyennées sur les trois essais pour une vitesse de sollicitation de 1mm/min sont également ajoutées.

	25°C	100°C	150°C
Module d'Young, E (MPa)	2400	910	500
Coefficient de Poisson, ν (-)	0,43	0,48	0,48
Contrainte à rupture, σ_R (MPa)	63,1	33	24,1
Déformation à rupture, ϵ_r (%)	8,5	15,1	24,8

Tableau 2-1. Valeurs des propriétés mécaniques de l'adhésif en fonction de la température déterminées sur les essais de traction pour une vitesse de sollicitation de 1mm/min

En passant de la température ambiante à 150°C, la raideur et la contrainte à rupture diminuent respectivement de 79% et 61%. La déformation à rupture augmente, quant à elle, de 192% indiquant une plus grande ductilité avec la température. Il est intéressant de noter que la chute de raideur avec la température est en accord avec l'évolution du module de conservation obtenue par DMA, comme présenté sur la [Figure 2-8](#).

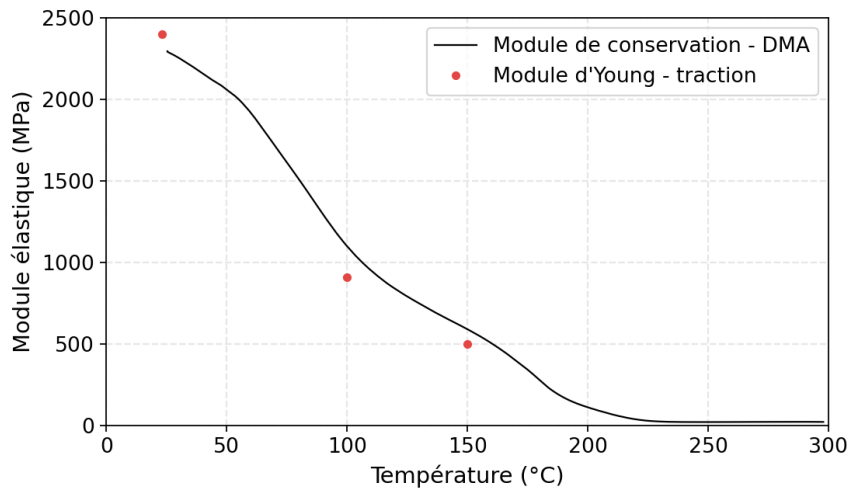


Figure 2-8. Comparaison des modules élastiques - DMA / traction

A l'issue des essais de traction, le faciès de rupture des éprouvettes a été observé par microscopie optique et microscopie électronique à balayage (MEB). Le principe du MEB consiste à envoyer un faisceau d'électrons sur la surface d'étude et récupérer les électrons secondaires résultants de l'interaction électrons-matière afin d'obtenir la topographie de la surface. La surface doit préalablement être métallisée pour conduire les électrons.

La [Figure 2-9](#) présente les observations des faciès de rupture d'éprouvettes testées en traction à 1mm/min à température ambiante avec les deux microscopes. La [Figure 2-10](#) illustre les faciès de rupture à 100°C et 150°C observés uniquement avec le microscope optique.

A température ambiante, la rupture semble fragile car la surface est majoritairement lisse. L'amorçage de la fissuration est identifié au niveau d'une zone plus claire proche de la surface extérieure. L'état de surface rugueux résultant du tissu d'arrachage lors de la production des plaques est à l'origine de la rupture. Les données de rupture relevées lors des essais correspondent alors à une propriété de l'éprouvette et non du matériau. Cela n'empêche cependant pas les analyses comparatives entre les différentes températures et vitesses de sollicitation car toutes les éprouvettes ont le même état de surface. Avec la température, les surfaces de rupture sont plus homogènes comme il peut être observé sur la [Figure 2-10](#). L'amorçage de fissure est plus difficilement détectable mais semble toujours provenir de la surface avec la rugosité marquée.

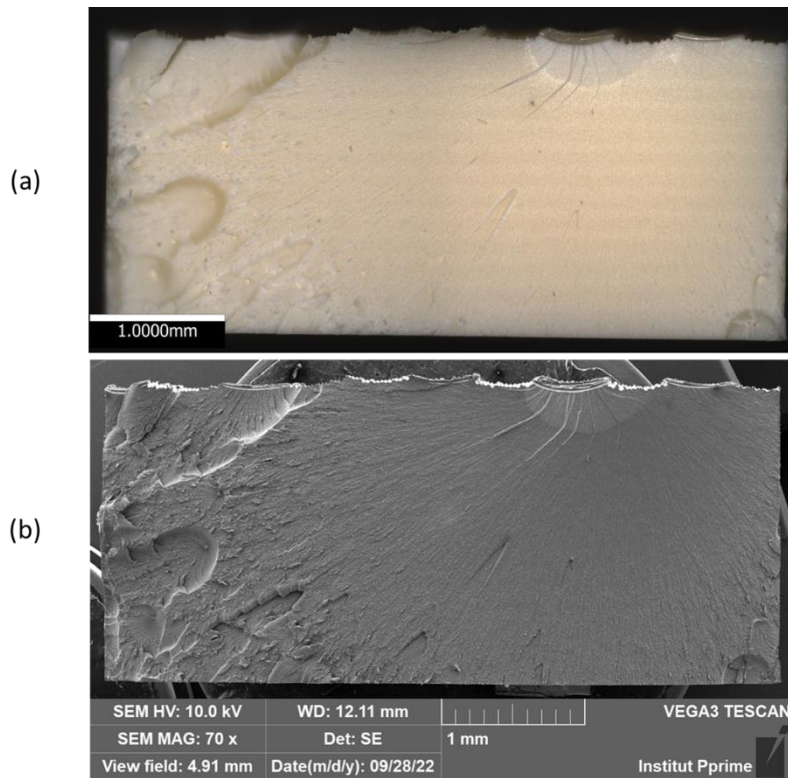


Figure 2-9. Observation du faciès de rupture d'une éprouvette testée en traction à 1mm/min à température ambiante via (a) microscopie optique et (b) microscopie électronique à balayage (MEB)

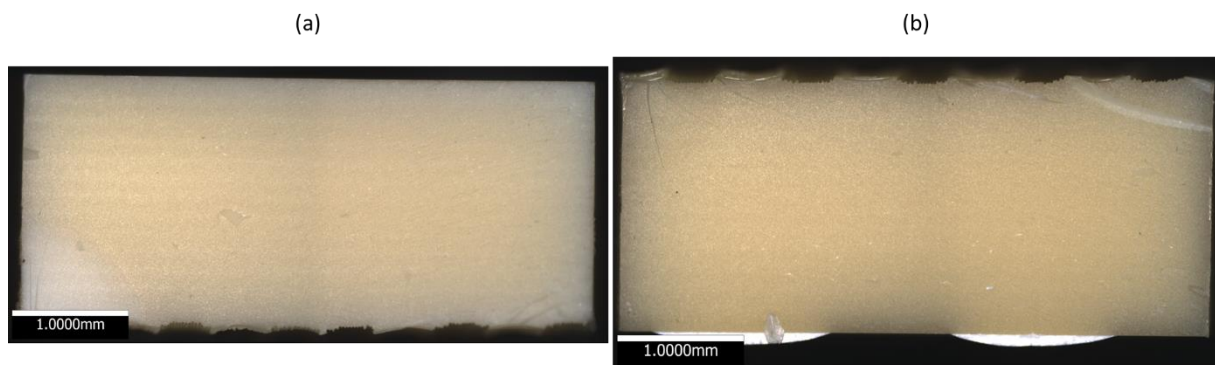


Figure 2-10. Observation au microscope optique des faciès de rupture d'éprouvettes testées en traction à 1mm/min à (a) 100°C et (b) 150°C

2.2.3. Essais de traction à chargement incrémental

Pour compléter l'analyse du comportement mécanique et notamment du comportement non linéaire, des essais de traction à déplacement incrémental ont été réalisés. Ces charges / décharges ont été effectuées à une vitesse de déplacement constante de 1mm/min et à différentes températures.

Les Figure 2-11 et Figure 2-12 présentent les courbes résultantes des essais respectivement pour 25°C et 150°C. Sur le graphique à gauche (a) le déplacement appliqué est tracé en fonction du temps. A droite (b), les courbes contrainte / déformation de traction monotones et cycliques peuvent être observées. Chacune des décharges est identifiée par un numéro. Le graphique inséré présente un focus sur les deux premières décharges faites : une première dans la zone linéaire et une deuxième en sortie de la zone linéaire.

Des boucles d'hystérésis, caractéristiques des phénomènes visqueux, sont visibles sur les décharge/charge. Conformément à ce qui avait été observé sur les essais de traction monotone à différentes vitesses de chargement, la viscoélasticité semble apparaître avec la température. En effet, les deux premières décharges à 25°C n'entraînent pas de boucles d'hystérésis identifiables avec nos systèmes de mesure, contrairement à 150°C.

En plus de ces boucles d'hystérésis, une diminution de la pente des décharges est discernable. Cette chute de raideur en fonction de la déformation suggère la présence d'endommagement. La diminution des pentes est marquée à 25°C, mais nettement moins visible à 150°C. Le moteur de la non-linéarité pour les plus hautes températures semble plutôt être d'ordre viscoplastique que de l'endommagement.

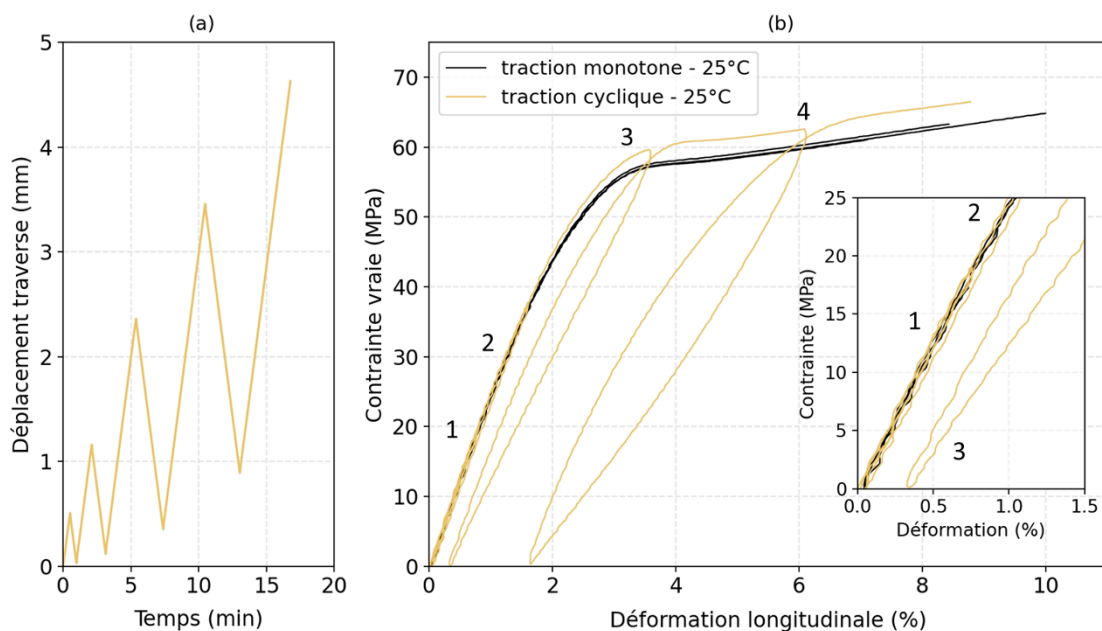


Figure 2-11. Essai de traction cyclique à 25°C : (a) Déplacement incrémental appliqué ; (b) Courbe résultante en contrainte / déformation

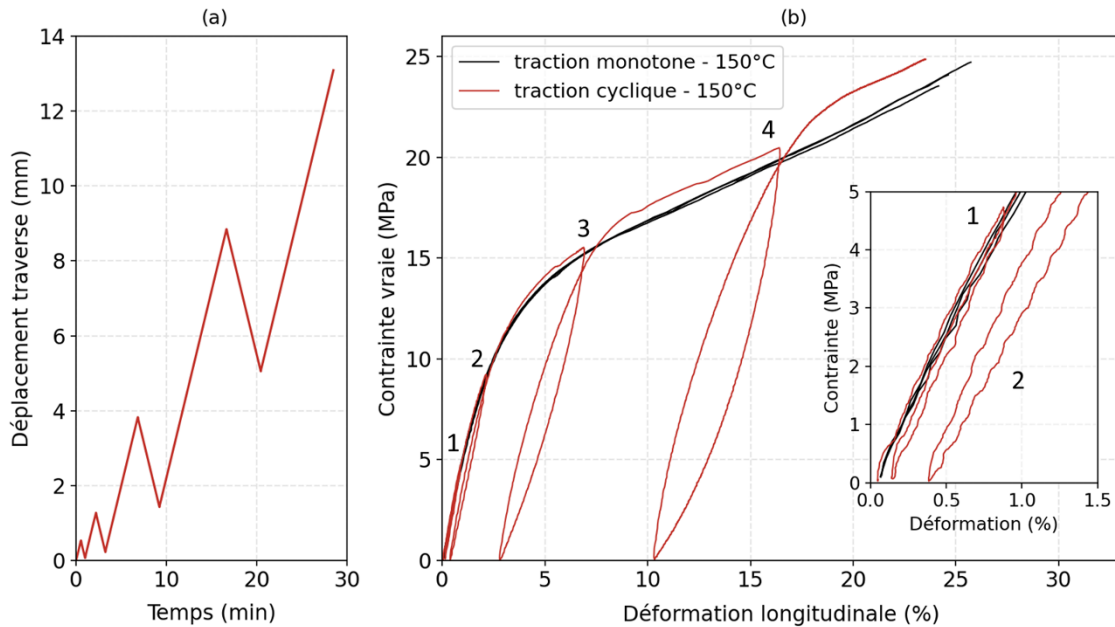


Figure 2-12. Essai de traction cyclique à 150°C : (a) Déplacement incrémental appliqué ; (b) Courbe résultante en contrainte / déformation

L'essai de charge/décharge à 100°C ainsi que des essais complémentaires sont disponibles en [Annexe B](#). Ces essais complémentaires (essais de recouvrance, essais de relaxation de contrainte) enrichissent la connaissance du comportement visqueux de l'adhésif massif.

L'ensemble des essais montrent un comportement élasto-plastique avec une viscosité marquée et de l'endommagement surtout présent à température ambiante. L'objectif étant de prendre en compte les effets de la thermo-oxydation sur le comportement, une formulation simple de la loi de comportement est choisie dans un premier temps. Les effets visqueux ne sont donc pas intégrés, de même que l'endommagement par souci d'uniformité de la loi à différentes températures, l'endommagement n'étant pas le moteur principal de la non-linéarité à haute température.

2.2.4. Loi de comportement macroscopique de l'adhésif

A partir des résultats d'essais présentés dans les sections précédentes, une loi de comportement simplifiée de l'adhésif massif est identifiée. Cette modélisation pourra par la suite être améliorée et complexifiée pour prendre en compte certains des phénomènes observés sur les essais précédents.

Une loi de type élasto-plastique dépendante de la température est choisie et les paramètres sont identifiés à partir des essais de traction à 1mm/min. La partie élastique est appréhendée par un module d'Young E et un coefficient de Poisson ν . La partie plastique est représentée par un seuil

de Von Mises σ_y^0 avec un écrouissage isotrope $\sigma_y(\varepsilon_p)$ directement calculé à partir des courbes expérimentales moyennées.

La loi de comportement est donc définie par trois grandeurs dont les valeurs à différentes températures sont regroupées dans le [Tableau 2-2](#). Seule la valeur du seuil de plasticité à déformation plastique nulle y est renseignée, mais le seuil évolue bien avec la déformation plastique.

	Module d'Young, E (MPa)	Coefficient de Poisson, ν (-)	Seuil de plasticité, σ_y^0 (MPa)
25°C	2400	0,43	30,3
100°C	910	0,48	11,7
150°C	500	0,48	6

Tableau 2-2. Valeurs des paramètres de la loi de comportement de l'adhésif massif sain

Le logiciel de calcul par éléments finis Abaqus ("ABAQUS/CAE," 2017) est utilisé pour réaliser les simulations. Un cube élémentaire homogène sollicité en traction est considéré. Une comparaison entre les courbes contrainte / déformation expérimentales et numériques obtenues avec la loi identifiée pour 25°C et 150°C est présentée sur la [Figure 2-13](#). La rupture de l'éprouvette est définie au point final de la courbe moyennée. Il est intéressant de souligner qu'une plasticité isochore permet de rendre compte de la déformation transversale de manière très satisfaisante.

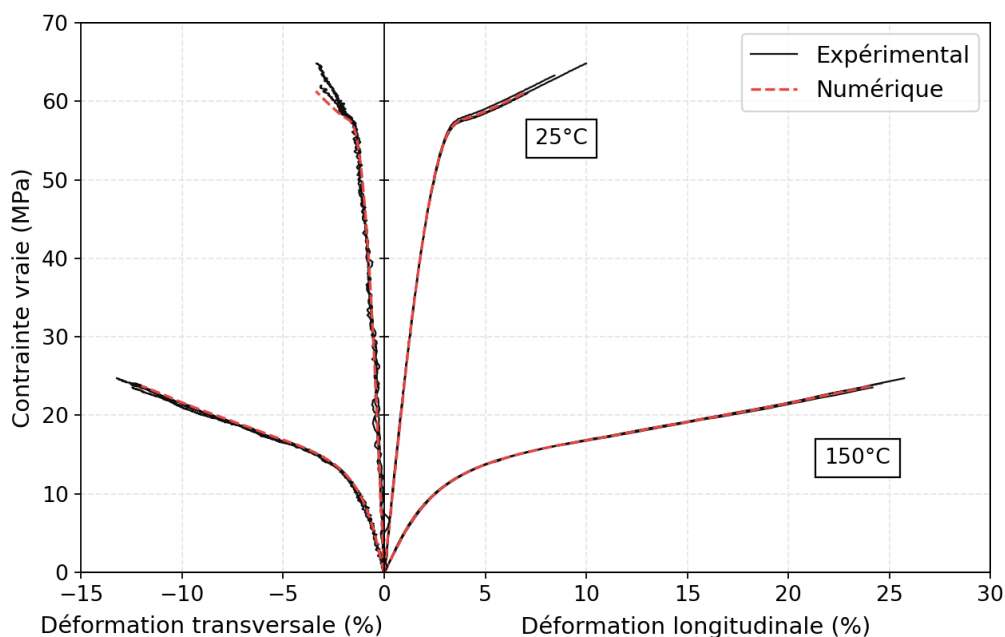


Figure 2-13. Comparaison du comportement en traction expérimental et numérique avec la loi identifiée

2.3. Comportement microscopique

Le comportement macroscopique de l'adhésif a été identifié dans la partie précédente aboutissant à une loi de comportement macroscopique. Cependant, l'échelle de la thermo-oxydation est plutôt microscopique. L'étude du comportement à cette échelle est l'objet de cette partie.

2.3.1. Technique d'indentation

Pour évaluer le comportement à l'échelle microscopique, des essais d'indentation sont menés. Le principe de l'essai d'indentation est présenté sur la Figure 2-14-(a) : une pointe généralement en diamant pénètre la matière à tester avec une force P , s'enfonçant à une certaine profondeur h puis ressort du matériau. La courbe caractéristique de l'essai est tracée sur la Figure 2-14-(b).

Les échelles mises en jeu ici sont de l'ordre du mN pour les forces et de l'ordre du μm pour les profondeurs, plaçant les essais à la limite de la nano-indentation et de la micro-indentation. Le terme ultra-micro-indentation semble approprié pour décrire les essais sans créer d'ambiguïté avec d'autres techniques.

Les résultats obtenus par indentation dépendent grandement de l'état de surface de l'échantillon testé. Pour avoir une surface la plus plane possible, les échantillons doivent être polis préalablement à l'essai. Un protocole de polissage est donc suivi pour assurer une répétabilité au niveau de la surface obtenue et ainsi avoir des résultats comparables (Shen et al., 2005).

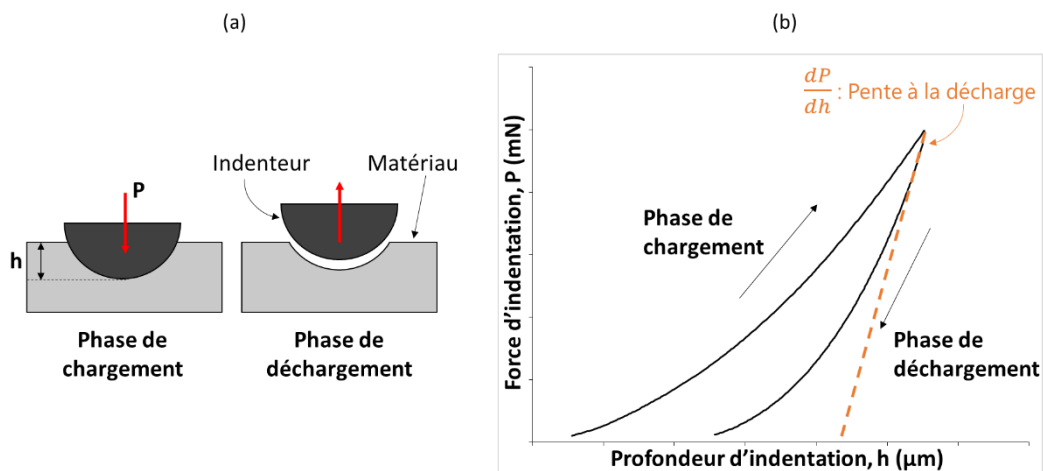


Figure 2-14. (a) Schéma de principe de l'indentation ; (b) Exemple de courbe obtenue à l'issue d'un essai de nano-indentation

Les indentations sont réalisées avec une pointe sphérique dont le rayon nominal est de $5\mu\text{m}$ sur la machine d'indentation NanoTest Vantage. Une force de 5mN avec une durée de chargement et de déchargement de 20s a été appliquée pour toutes les indentations.

Le comportement du matériau est étudié en confrontant la courbe caractéristique de l'essai à celle obtenue par simulation numérique. La pointe de l'indenteur étant sphérique, un modèle axisymétrique est mis en place. La Figure 2-15 illustre le modèle avec les dimensions des deux pièces, ainsi que le maillage de l'échantillon testé.

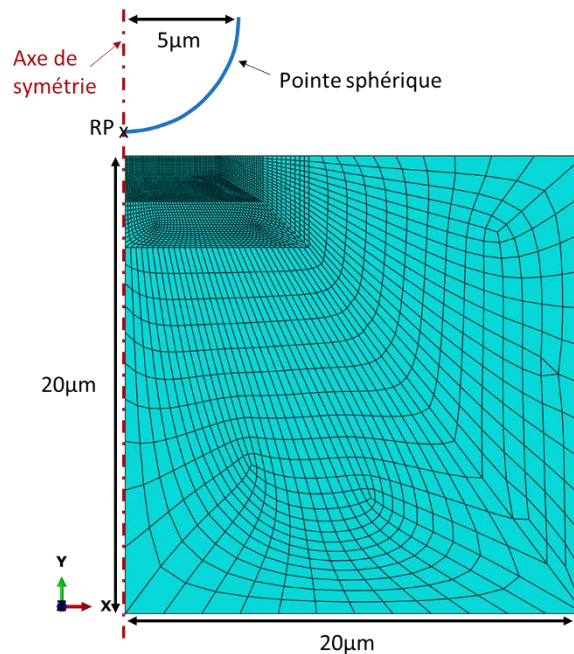


Figure 2-15. Modèle axisymétrique pour simuler l'essai d'indentation

La géométrie réelle de la pointe n'étant pas connue, l'indenteur est modélisé par une sphère parfaite avec un rayon nominal de $5\mu\text{m}$ via une surface rigide analytique. Une interaction de type « surface-to-surface contact » intégrant des grands glissements entre la pointe et la résine est choisie. Le contact est défini sans coefficient de frottement. Le chargement se fait en 3 phases : une première avec un contrôle en déplacement jusqu'à 1nm pour initier le contact, puis une phase de descente avec un contrôle en charge jusqu'à atteindre 5mN et une dernière phase de remontée à une charge nulle.

Des éléments linéaires quadrilatères et triangulaires sont utilisés pour le maillage. Il est nécessaire lors de simulation de type contact de définir un maillage suffisamment raffiné. La taille des éléments est donc réduite au niveau de la zone de contact avec une taille minimale de $50\text{nm}\times 50\text{nm}$. Le maillage est alors constitué de 5741 éléments et 5841 nœuds.

En plus de l'étude du comportement à l'aide d'un modèle numérique, il est possible de définir un module élastique d'indentation EIT à partir des résultats d'essais. Ce module est calculé selon la norme ISO 14577-1 au moyen de l'équation suivante :

$$EIT = \frac{1 - \nu_s^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}} \quad \text{Équation 2-2}$$

Où ν_s est le coefficient de Poisson du matériau testé, E_i et ν_i sont le module d'Young et le coefficient de Poisson de l'indenteur et E_r est le module d'indentation réduit calculé grâce à l'Équation 2-3:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta\sqrt{A_p}} \frac{dP}{dh} \quad \text{Équation 2-3}$$

Avec β un facteur dépendant de la forme de la pointe ($\beta = 1$ pour une pointe sphérique), A_p l'aire de contact entre le matériau testé et l'indenteur projetée sur un plan perpendiculaire à l'axe de l'indenteur à une distance définie par ailleurs et dP/dh la pente de la phase de décharge prise à la valeur maximale de profondeur et de force.

Ces relations ont été établies dans le cadre des matériaux métalliques par (Oliver and Pharr, 1992). Le module élastique d'indentation EIT est alors équivalent au module d'Young obtenu à partir d'essais de traction. Dans le cas d'indentation sur des polymères, cette équivalence n'est pas assurée car la réponse du matériau est fortement dépendante de la vitesse de chargement et l'empreinte résiduelle évolue avec le temps.

Une pointe de type pyramidale associée à une autre machine d'indentation a également été utilisée dans le cadre de ces travaux. Les résultats obtenus avec cette pointe ainsi qu'une comparaison entre les deux machines est disponible en [Annexe C](#). Cette comparaison indique principalement que bien que les courbes obtenues avec les deux pointes soient distinctes avec une ouverture de boucle différente, les modules EIT calculés et l'impact de l'oxydation sur les courbes sont identiques, ce qui conforte les résultats.

2.3.2. Essais d'ultra-micro-indentation sur l'adhésif massif initial

Cette partie présente les résultats des essais d'indentations menés sur l'adhésif massif non vieilli.

La courbe moyenne sur 80 indentations est tracée sur la [Figure 2-16](#). La bande entourant la courbe correspond à l'intervalle de confiance à 95%, défini comme un encadrement de la valeur moyenne de $\pm 2\sigma$, où σ correspond à l'écart type.

La forme arrondie de la courbe de décharge est due au comportement visqueux de l'adhésif. Si le comportement était purement plastique, la décharge aurait été plus linéaire et l'empreinte résiduelle plus profonde.

Une rupture de pente à la fin de la décharge est visible. Il s'agit d'un maintien à 10% de la charge maximale, effectué lors de la décharge pour corriger la dérive thermique. En effet, de très faibles variations de température peuvent avoir un impact important sur la mesure du déplacement à une échelle nanométrique. La dérive mesurée sur les indentations réalisées ne dépasse pas 1nm/s ce qui n'impacte pas nos résultats aux vues des valeurs de déplacement atteintes.

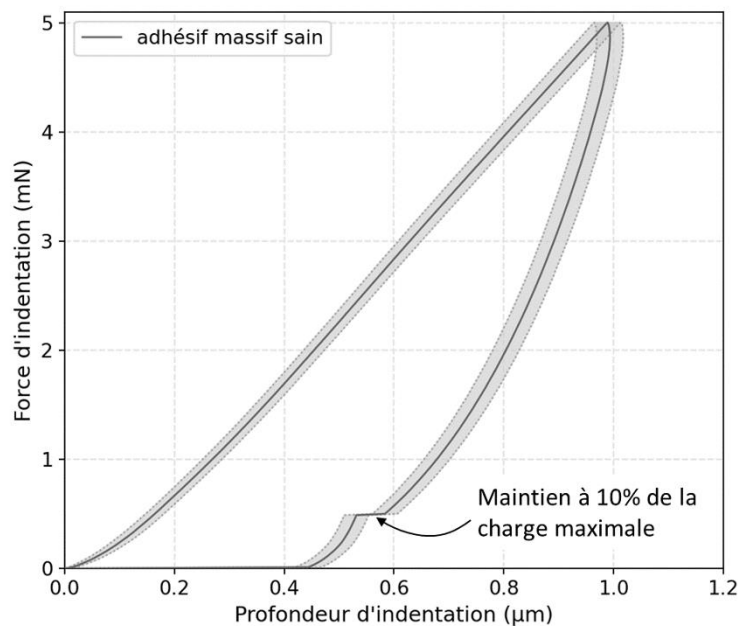


Figure 2-16. Courbe d'indentation moyenne de l'adhésif massif sain et intervalle de confiance à 95%

Il est possible, à partir des courbes, de calculer un module élastique d'indentation EIT moyen de l'adhésif sain de 2800MPa. Cette valeur est proche de celle du module d'Young (2400MPa) fourni par les essais de traction. Il faut cependant garder à l'esprit que ces deux modules ne sont pas comparables physiquement car les échelles sollicitées (de l'ordre du mm pour la traction contre le µm pour l'indentation) ainsi que le type de chargement (traction uni-axiale globale contre de la compression locale avec gradient de vitesse de déformation) sont très différents.

2.3.3. Loi de comportement microscopique de l'adhésif

En utilisant le modèle numérique présenté dans la partie 2.3.1, il est possible d'identifier une loi de comportement à l'échelle microscopique en minimisant l'écart entre la courbe d'indentation simulée et celle expérimentale.

Le choix de la loi repose généralement sur la modélisation des phénomènes physiques observés. Dans le cadre de l'indentation, la viscosité est de premier ordre donc pour décrire correctement le comportement, elle doit être prise en compte. Cependant, au-delà de la caractérisation du comportement microscopique de l'adhésif initial, l'objectif est d'étudier l'évolution du comportement avec l'oxydation. La loi décrivant le comportement doit donc rester simple dans un premier temps et il est nécessaire d'avoir un modèle de référence reproduisant la réponse en indentation dans le cas non vieilli pour comparer ensuite avec les cas vieillis.

Par ailleurs, il est intéressant de comparer le comportement microscopique à celui macroscopique pour évaluer les potentiels effets d'échelle. Bien que les essais de traction et d'indentation soient différents en termes de sollicitation, la loi macroscopique identifiée en traction, définie dans la partie 2.2.4 est utilisée dans le modèle présenté dans la partie 2.3.1.

Un simple prolongement de la loi de comportement macroscopique, présenté sur la Figure 2-17-(a), avec le rayon nominal de $5\mu\text{m}$ de la pointe de l'indenteur permet d'obtenir la courbe en pointillé tracée sur la Figure 2-17-(b). Le prolongement de la loi de comportement permet de couvrir les niveaux de déformation très importants engendrés par l'indentation.

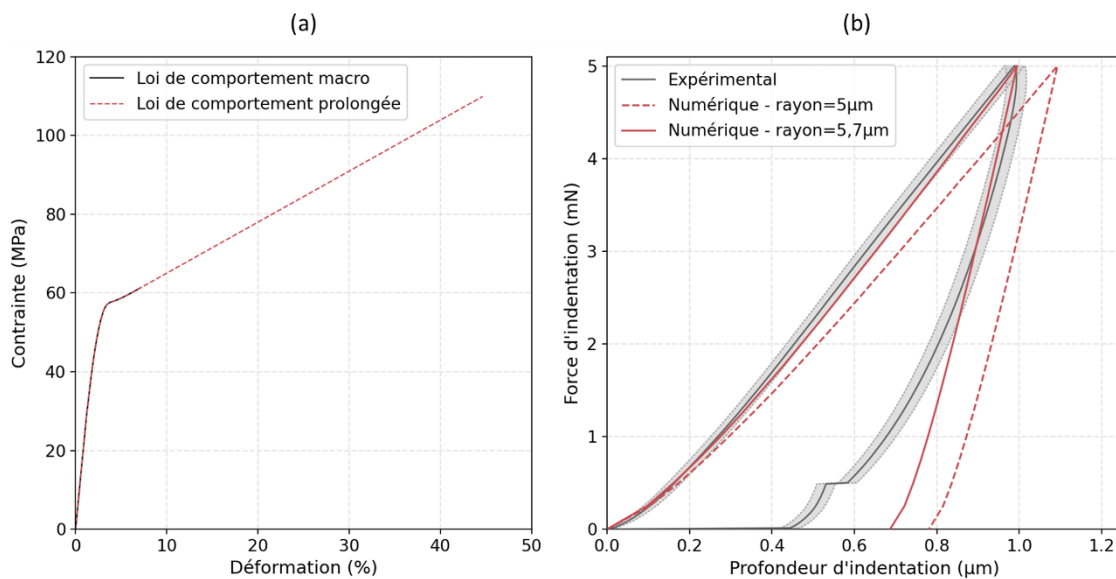


Figure 2-17. (a) Loi de comportement macroscopique prolongée ; (b) Comparaison des courbes d'indentation sur adhésif massif sain expérimentale et numériques pour deux rayons de la pointe de l'indenteur

La géométrie réelle de la pointe de l'indenteur n'étant pas connue, la valeur exacte du rayon peut s'éloigner de la donnée du constructeur. Des calculs sont donc réalisés en faisant varier la valeur du rayon de la pointe et finalement un rayon de $5,7\mu\text{m}$ permet de reproduire correctement la phase de charge de la courbe d'indentation.

La méconnaissance de la forme exacte (qui pourrait être connue par une observation avec un microscope haute résolution) est un handicap, toutefois le résultat marquant est qu'un simple modèle de plasticité s'appuyant sur le cylindre de Von Mises semble suffire en première approximation pour reproduire aussi bien la traction que l'indentation.

La phase de décharge, fortement impactée par la viscosité, ne peut pas être recalée avec la modélisation purement plastique choisie. L'étude des effets de l'oxydation sur la réponse en indentation se focalisera donc sur la phase de charge uniquement.

2.1. Ce qu'il faut retenir sur l'étude de l'adhésif sain

Une caractérisation multi-échelle a été menée sur l'adhésif massif sain. Les différentes données déterminées lors de la caractérisation sont regroupées dans le [Tableau 2-3](#). Bien que les sollicitations et les échelles mises en jeu soient différentes, une cohérence de valeur entre les modules est observée.

Essais	Données déterminées	25°C	100°C	150°C
Traction	Module d'Young, E (MPa)	2400	910	500
	Coefficient de Poisson, ν (-)	0,43	0,48	0,48
	Seuil de plasticité, σ_y^0 (MPa)	30,3	11,7	6
DMA	Module de conservation, E' (MPa)	2300	1100	590
Nano-indentation	Module élastique d'indentation, EIT (MPa)	2800	-	-

Tableau 2-3. Synthèse des paramètres matériaux de l'adhésif massif sain identifiés pour différents essais multi-échelles

Une loi de comportement macroscopique simplifiée dépendant de la température de l'adhésif massif est identifiée à partir d'essais de traction. La complexité du comportement avec la viscosité et l'endommagement mise en avant par différents essais n'est pas considérée en première approche.

Un modèle éléments finis permettant de reproduire la réponse en indentation sur un échantillon d'adhésif sain est mis en place. La loi de comportement identifiée en traction avec un prolongement de la partie plastique est définie pour décrire le comportement local. Cette loi est paramétrée par trois grandeurs : le module d'Young E , le coefficient de Poisson ν et le seuil de plasticité σ_y^0 avec la courbe d'écrouissage $\sigma_y(\varepsilon_p)$.

Finalement la loi mise en place permet de décrire le comportement en traction et en indentation. D'un point de vue phénoménologique les comportements sont donc similaires et les effets de l'oxydation identifiés à l'échelle microscopique (avec les essais d'indentation) peuvent être transposés à l'échelle macroscopique (essais de traction).

3. Thermo-oxydation de l'adhésif massif

L'adhésif à l'état initial étant caractérisé, l'étude de l'adhésif vieilli par thermo-oxydation peut être conduite en référence à ces résultats. Contrairement au cas sain, le matériau thermo-oxydé est hétérogène ce qui complique l'exploitation d'essais macroscopiques. L'étude du comportement oxydé doit d'abord se faire localement pour ensuite analyser la réponse d'essais sollicitant globalement la structure oxydée. Des essais de traction sur éprouvette d'adhésif thermo-oxydé sont présentés dans le [Chapitre 5](#).

L'adhésif thermo-oxydé est donc caractérisé via des essais locaux de type ultra-micro-indentation et microscopie optique pour évaluer les gradients de propriétés. L'objectif est d'établir une loi de comportement de l'adhésif dépendant des conditions de vieillissement pour décrire et prédire le comportement mécanique de l'adhésif thermo-oxydé.

La stratégie pour obtenir une telle loi consiste à impacter les paramètres de la loi établie pour l'adhésif sain. Seul l'impact de la thermo-oxydation sur le module d'Young E et le seuil de plasticité σ_y^0 avec son évolution $\sigma_y(\varepsilon_p)$ est étudié en considérant que le coefficient de Poisson ν reste constant. La dépendance de ces paramètres à l'oxydation se fait via un paramètre phénoménologique représentatif de l'avancement du vieillissement au sein du matériau. La description des gradients d'oxydation avec cet indicateur fait l'objet de la première partie.

La loi de comportement dépendant du degré d'oxydation est ensuite présentée. Finalement, les retraits associés aux déformations irréversibles causées par la thermo-oxydation, obtenus par observation au microscope optique de la couche oxydée sont analysés.

La température d'oxydation définie dans cette étude est 150°C. Deux environnements de vieillissement sont considérés : un vieillissement en étuve à pression atmosphérique et un vieillissement accéléré sous 2bar d'oxygène dans une enceinte adaptée, choix fait en accord avec la littérature (Gigliotti et al., 2016b, 2016c; Grandidier et al., 2015; Tsotsis et al., 1999).

3.1. Etat d'avancement de l'oxydation

3.1.1. Description des gradients d'oxydation

L'avancement de l'oxydation au sein du matériau peut être décrit par différentes approches comme détaillé dans le [Chapitre 1 2.3](#). L'approche phénoménologique basée sur la réponse mécanique locale du matériau et développée par (Minervino, 2013) est choisie dans cette étude. Cette approche repose sur la donnée du module élastique d'indentation EIT obtenu par essai d'indentation et sur la corrélation existante entre ce module et la concentration en produits d'oxydation (Colin and Verdu, 2005; Olivier et al., 2008).

La [Figure 2-18](#) illustre le protocole suivi pour obtenir l'évolution du module EIT au sein de la couche oxydée, qui correspond à celui présenté dans le [Chapitre 1 2.2.5](#).

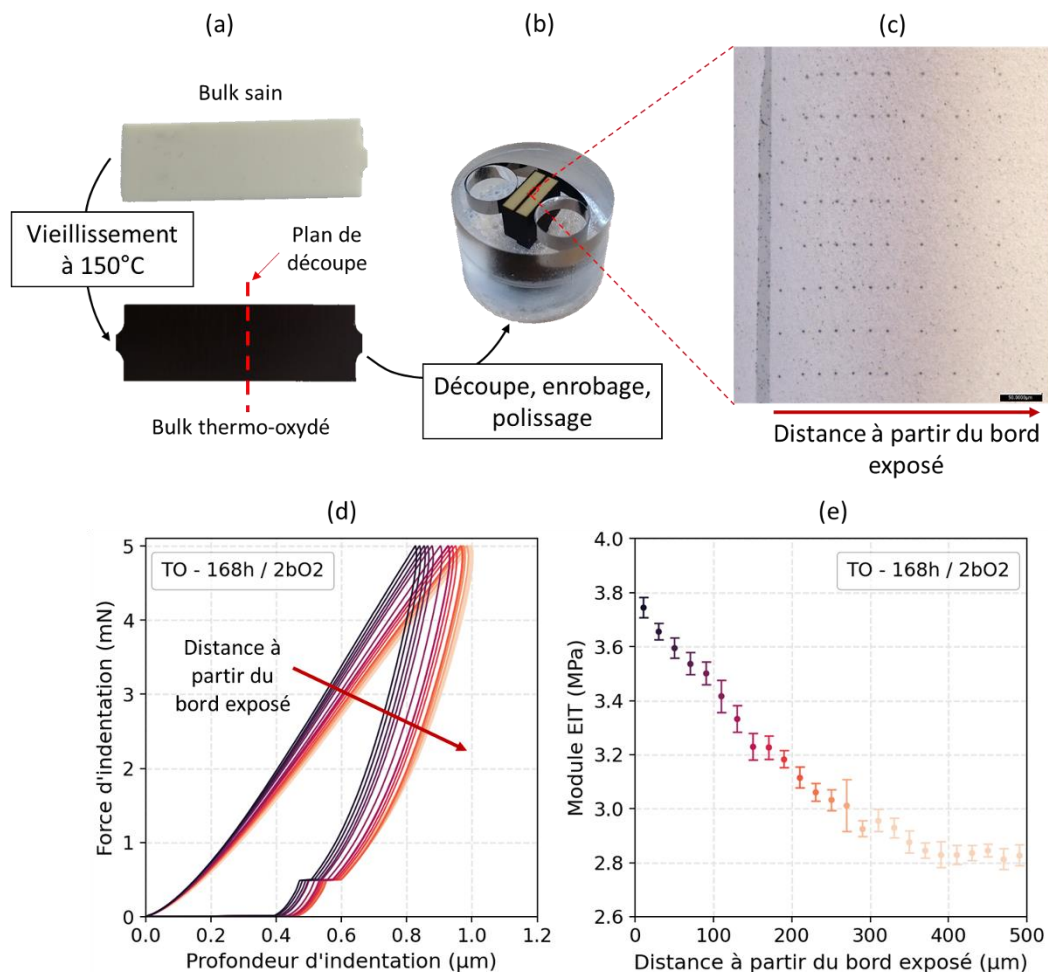


Figure 2-18. Illustration des étapes suivies pour les essais d'ultra-micro-indentation sur échantillon thermo-oxydé : (a) vieillissement de l'échantillon ; (b) échantillon découpé, enrobé et poli ; (c) série d'empreintes d'indentation dans la couche oxydée d'un échantillon ; (d) courbes d'indentation moyennes ; (e) évolution du module élastique d'indentation EIT le long de la couche oxydée

Le protocole est le suivant : (a) l'échantillon d'adhésif massif est vieilli à 150°C puis découpé pour accéder à la couche oxydée ; (b) l'échantillon découpé est ensuite enrobé et poli ; (c) des indentations espacées d'au moins 20µm sont réalisées dans la couche oxydée sur plusieurs bandes de mesure pour évaluer la dispersion ; (d) les courbes d'indentation moyennes sur plusieurs bandes de mesure peuvent être tracées, chaque couleur correspondant à une position dans la couche oxydée ; (e) les modules élastiques d'indentation EIT sont calculés à partir des courbes d'indentation et sont tracés en fonction de la distance à partir du bord exposé.

Les courbes d'indentation utilisées pour l'illustration du protocole sur la [Figure 2-18](#) correspondent à un vieillissement à 150°C sous 2bar d'oxygène. Il est classiquement observé qu'en s'approchant du bord exposé à l'environnement, les courbes d'indentation se redressent signifiant un comportement plus rigide en accord avec l'augmentation du module EIT (Gigliotti et al., 2016c; Minervino, 2013).

A partir du module EIT, le paramètre de vieillissement phénoménologique γ rendant compte du niveau local d'oxydation peut être calculé (Minervino, 2013), comme présenté dans le [Chapitre 1 2.3.2](#) :

$$\gamma(x, t, p, T) = \frac{EIT(x, t, p, T) - EIT_0}{EIT_0} \quad \text{Équation 2-4}$$

Avec x la distance à la surface exposée à l'environnement, t la durée d'oxydation, p la pression partielle d'oxygène, T la température de vieillissement et EIT_0 la valeur moyenne du module d'indentation dans le cœur sain du matériau oxydé. L'utilisation d'une valeur du module élastique d'indentation adimensionnée par la valeur à cœur d'échantillon permet de s'affranchir des conditions machines.

Les évolutions de l'indicateur d'avancement de l'oxydation γ en fonction de la distance au bord exposé pour différentes durées de vieillissement à 150°C pour les deux environnements étudiés sont tracées sur la [Figure 2-19](#). Les profils montrent une augmentation du module en s'approchant du bord exposé entraînant un gradient du degré d'oxydation de la surface en contact avec l'environnement au cœur sain du matériau. Ce gradient augmente avec la durée de vieillissement. Il peut également être noté que la dispersion n'augmente pas avec l'oxydation, et les profils sont plutôt continus, ce qui signifie que l'oxydation est relativement uniforme pour une distance donnée à partir du bord.

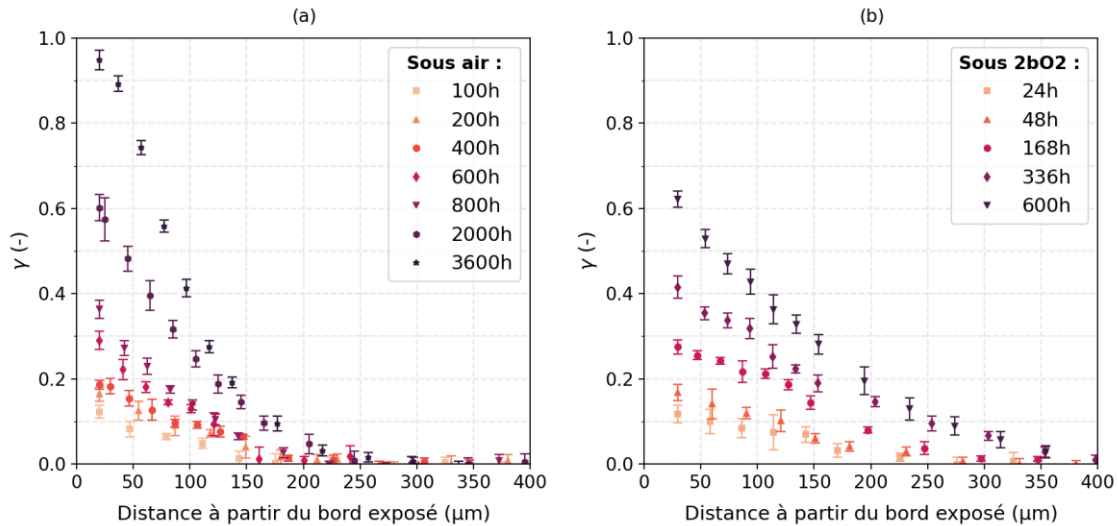


Figure 2-19. (a) Profil du paramètre de vieillissement γ au sein de la couche oxydée pour différentes durées d'oxydation pour un vieillissement (a) sous air à pression atmosphérique et (b) sous 2bar d'oxygène

A ce stade, la question d'une post-réticulation peut se poser. En effet, il a été vu dans la section 2.1.2, que l'adhésif étudié est réticulé à 93%, donc sous-réticulé. La thermo-oxydation intervenant à haute température, l'adhésif est susceptible d'évoluer et il est alors nécessaire d'évaluer l'impact d'une post-réticulation sur le comportement de l'adhésif.

Des DSC sur des échantillons vieillis à 150°C sous environnement inerte (diazote) montrent que l'adhésif est totalement réticulé au bout de 100h. Conséquemment, des essais d'indentation sont réalisés à cœur d'échantillons oxydés (évoluant avec la température mais non oxydé) à 150°C pendant plus de 100h. Les courbes d'indentation de l'adhésif initial et post-cuit pendant 2000h et 3600h sont comparées sur la Figure 2-20. La forme des courbes est différente de ce qui a pu être présenté auparavant car ces résultats sont obtenus avec la pointe pyramidale.

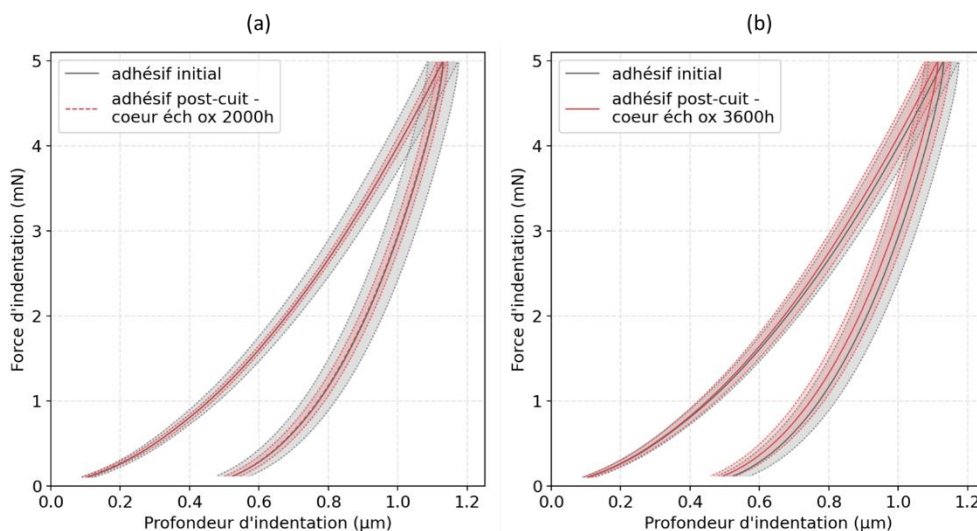


Figure 2-20. Comparaison des courbes d'indentation sur l'adhésif initial et l'adhésif à cœur d'échantillon oxydés à 150°C sous air à pression atmosphérique pendant : (a) 2000h et (b) 3600h

Les courbes d'indentation sur l'adhésif post-cuit pendant plus de 2000h sont très proches de celle de l'adhésif étudié sous-réticulé. Par conséquent, l'évolution du taux de réticulation ne semble pas impacter le comportement sain de l'adhésif à l'échelle microscopique. Qu'en est-il cependant du comportement de l'adhésif oxydé ? En effet, l'oxydation intervenant en même temps que la post-réticulation, un couplage entre les deux phénomènes est envisageable. L'utilisation d'une pression partielle pourrait de plus accentuer le phénomène en favorisant les réactions d'oxydation vis-à-vis de la post-réticulation. Des indentations sont donc réalisées sur des échantillons post-cuits (180°C pendant 1h sous N₂) puis vieillis à 150°C dans des conditions similaires aux échantillons sous-réticulés. La Figure 2-21 présente une comparaison des profils de γ pour des échantillons initialement sous-réticulés ou post-cuits pour des vieillissements (a) sous air à pression atmosphérique pendant 200h et (b) sous 2bar d'oxygène pendant 48h. Les profils entre sous-réticulé et post-cuit sont très similaires dans les deux environnements. La différence est légèrement plus marquée pour le vieillissement sous 2bar d'oxygène.

La post-réticulation semble donc être de second ordre car elle impacte peu le comportement sain et oxydé de l'adhésif étudié.

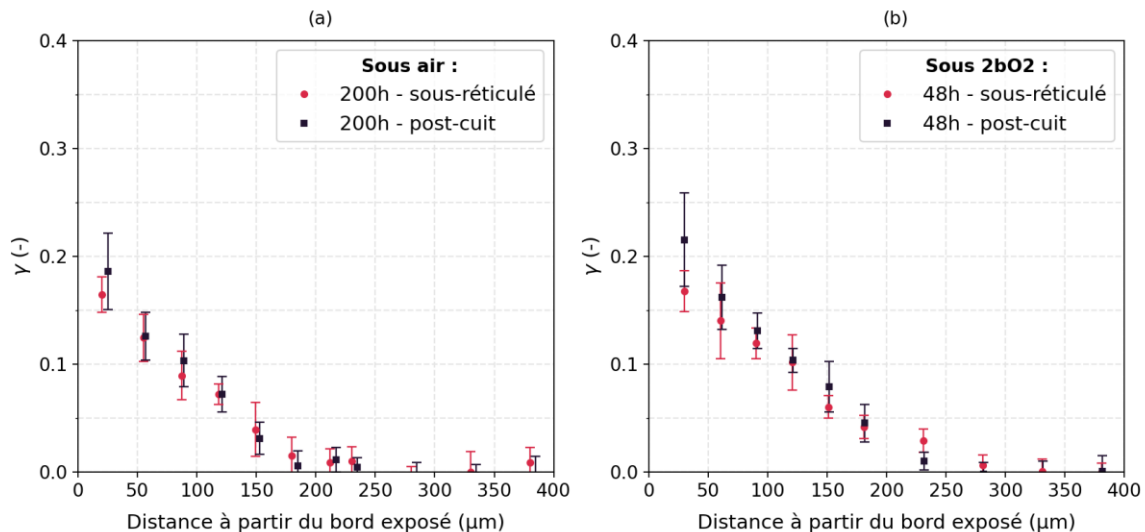


Figure 2-21. Comparaison des profils de γ d'échantillons initialement sous-réticulés ou post-cuits pour des vieillissements à 150°C sous (a) air à pression atmosphérique pendant 200h et (b) 2bar d'oxygène pendant 48h

L'influence d'une post-réticulation étant écartée, l'étude des gradients d'oxydation peut se poursuivre avec une comparaison entre les deux environnements. La comparaison directe n'étant pas aisée, deux indicateurs sont extraits des gradients et étudiés : le paramètre γ en surface (correspondant donc à γ_{max}) et l'épaisseur de couche oxydée. L'épaisseur est mesurée à la distance où le gradient de γ s'annule. Un encadrement de cette valeur peut être obtenu en considérant la distance où le gradient atteint la valeur moyenne de la dispersion (environ 0,015).

La Figure 2-22 regroupe une comparaison des évolutions en fonction du temps de vieillissement pour les deux environnements étudiés du paramètre γ_{max} en (a) et des épaisseurs de couche oxydée en (b).

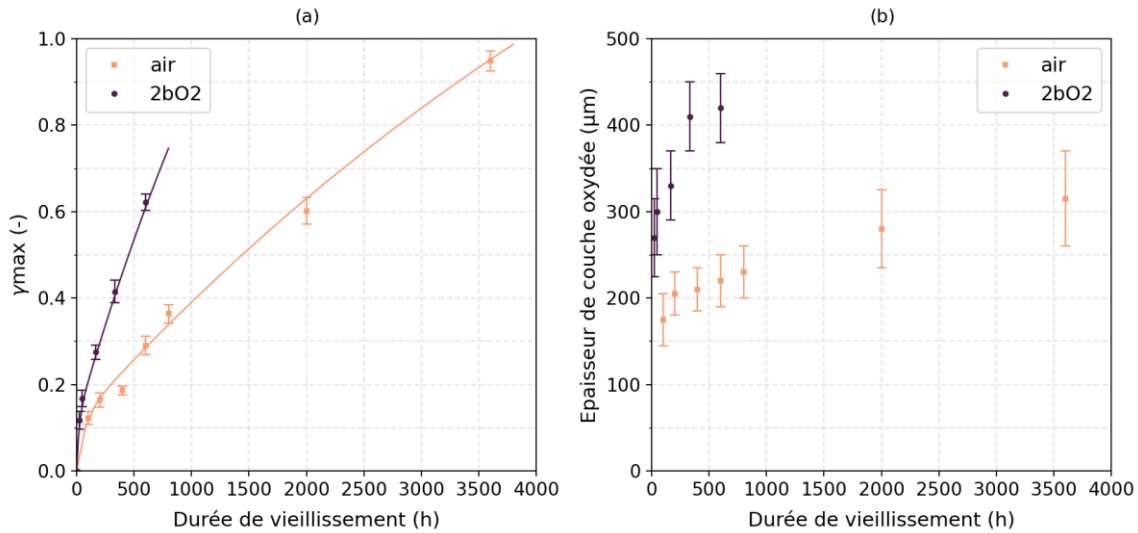


Figure 2-22. Comparaison des vieillissements sous air et sous 2bar d'O₂ : (a) γ_{max} ; (b) épaisseur de couche oxydée

Les évolutions du paramètre γ_{max} peuvent être décrites par une même expression mathématique pour les deux environnements (Gigliotti et al., 2016c; Minervino, 2013), comme présenté dans le Chapitre 1 2.3.2 :

$$\gamma_{max}(t, p) = 2,265 - 2,15 \cdot \exp\left(-\frac{1}{\tau_1(p)} \cdot t\right) - 0,115 \cdot \exp\left(-\frac{1}{\tau_2(p)} \cdot t\right) \quad \text{Équation 2-5}$$

Avec les coefficients identifiés pour l'adhésif étudié et τ_1 et τ_2 des temps caractéristiques dépendant de la pression partielle d'oxygène dont les valeurs sont regroupées dans le Tableau 2-4.

	Air	2bO2	Air/2bO2
τ_1 (h)	7300	2300	3,174
τ_2 (h)	70	22	3,182

Tableau 2-4. Valeurs des temps caractéristiques dans l'expression mathématique de γ_{max} en fonction de la pression partielle d'oxygène

Le ratio des temps caractéristiques entre les deux environnements $\tau_1(\text{Air})/\tau_1(2bO2)$ et $\tau_2(\text{Air})/\tau_2(2bO2)$ est identique et environ égal à 3,2.

Un temps de vieillissement réduit peut alors être introduit (Minervino, 2013) (cf. Chapitre 1 2.4).

$$t^* = \lambda(p) \cdot t \quad \text{Équation 2-6}$$

Où λ est un facteur dépendant de la pression partielle d'oxygène et vaut 1 sous air à la pression atmosphérique et 3,2 sous 2bar d'oxygène. Les données considérées pour la comparaison peuvent alors être tracées en fonction de ce temps réduit, comme illustré sur la Figure 2-23.

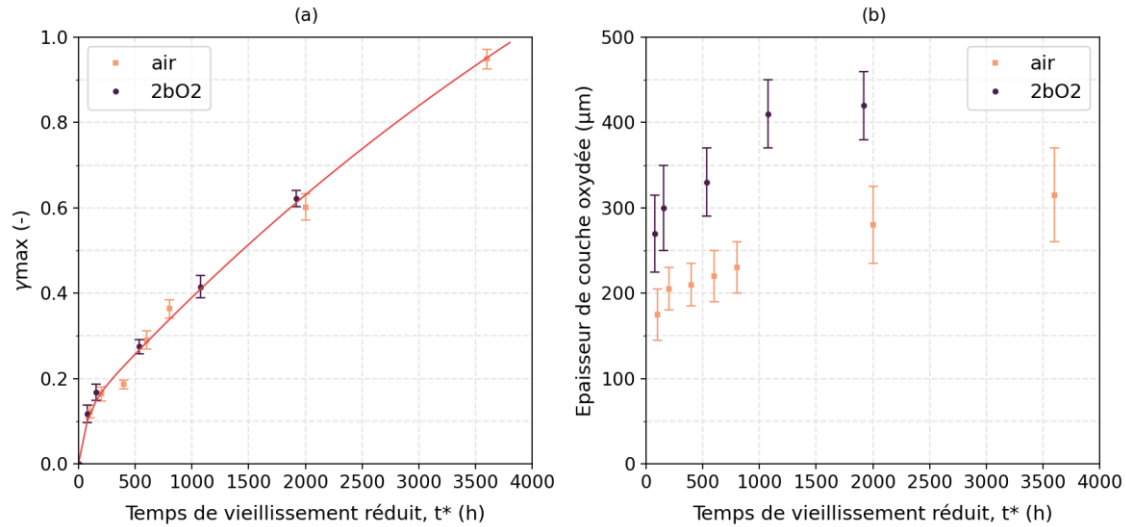


Figure 2-23. Comparaison des vieillissements sous air et sous 2bar d'O₂ en fonction d'un temps de vieillissement réduit : (a) γ_{max} ; (b) épaisseur de couche oxydée

L'évolution du paramètre γ_{max} suit une courbe maitresse permettant de définir le facteur λ comme le facteur d'accélération du processus d'oxydation, dépendant de la pression partielle d'oxygène. L'utilisation d'une pression partielle comme accélérateur du vieillissement semble efficace sur les conditions en surface mais pas sur les épaisseurs de couche oxydée. Une étude plus approfondie avec une approche plus orientée physico-chimie est nécessaire pour analyser et expliquer les différences observées. Dans la suite des travaux, les deux conditions de vieillissement continuent d'être étudiées car la réduction des durées de vieillissement est un enjeu majeur d'un point de vue industriel.

3.1.2. Modélisation des gradients de l'indicateur γ

Pour reproduire numériquement l'avancement de l'oxydation, il est nécessaire de modéliser les gradients du paramètre de vieillissement.

Une loi phénoménologique basée sur une équation de transport pour représenter l'aspect diffusion du phénomène, et inspirée de l'Équation 1-8 dans le Chapitre 1 2.3.2, est utilisée (Gigliotti et al., 2016c; Minervino, 2013):

$$\frac{\partial \gamma(x, t, p)}{\partial t} = D(t, p) \cdot \frac{\partial^2 \gamma(x, t, p)}{\partial x^2} \quad \text{Équation 2-7}$$

Où x est la distance à partir du bord exposé, t la durée d'oxydation, p est la pression partielle d'oxygène et D est une grandeur analogue à la diffusivité des espèces.

La part réaction du processus d'oxydation est prise en compte dans l'expression du paramètre D dépendant du temps de vieillissement :

$$D(t, p) = a(p).exp(b(p).t) + c(p).exp(d(p).t) \quad \text{Équation 2-8}$$

Les coefficients de l'Équation 2-8 sont définis via un programme d'optimisation sur Matlab ("MATLAB," 2019). Les valeurs de ces coefficients pour les deux environnements étudiés sont réunies dans le Tableau 2-5.

	a (µm²/h)	b (h⁻¹)	c (µm²/h)	d (h⁻¹)
Air	49,9875	-0,01	9,4783	-0,0006
2bO2	1350	-0,04	100	-0,0023

Tableau 2-5. Valeurs des coefficients constituant l'équation du paramètre de diffusivité D

Pour résoudre l'Équation 2-7, il faut définir des conditions limites initiales en temps et en espace :

$$\begin{cases} \gamma(x, 0, p) = 0 \\ \gamma(0, t, p) = \gamma_{max}(t, p) \end{cases} \quad \text{Équation 2-9}$$

Où l'expression de γ_{max} est définie avec l'Équation 2-5.

Le solveur d'équation différentielle « ode45 » de Matlab est utilisé pour obtenir les profils numériques du paramètre γ . La comparaison de ces courbes avec les points expérimentaux pour les deux environnements est présentée sur la Figure 2-24.

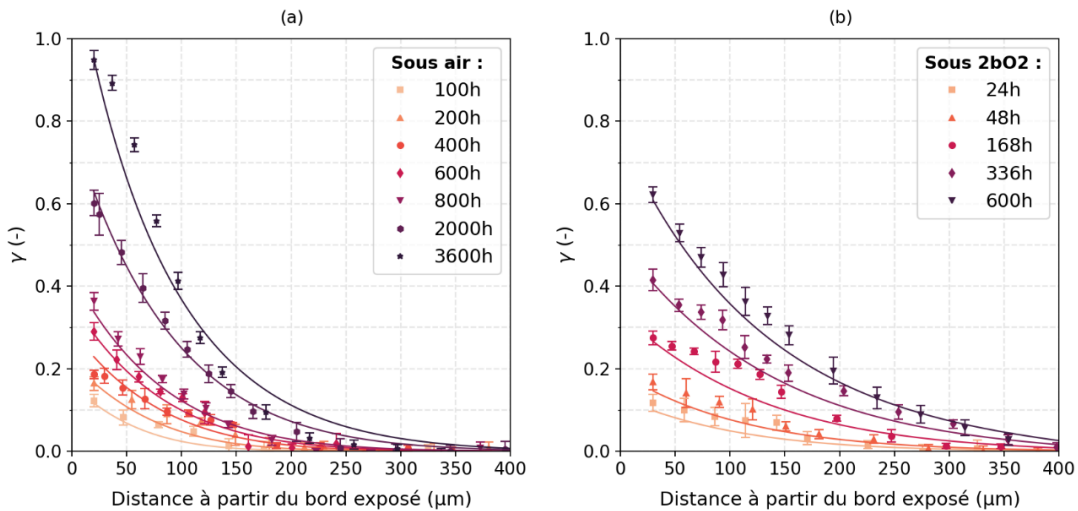


Figure 2-24. Comparaison des profils du paramètre γ expérimentaux et numériques (a) sous air et (b) sous 2bar d'O₂

Il est ainsi possible de représenter l'évolution de l'oxydation, via le paramètre γ , au sein du matériau dans un logiciel de calcul. La modélisation choisie est phénoménologique et n'a vocation qu'à répartir le gradient dans le modèle numérique. Elle ne permet pas de décrire la physique du phénomène d'oxydation. Bien que la loi d'évolution soit une équation de type transport, le paramètre de diffusivité D n'a pas d'interprétation physique.

3.2. Loi de comportement local impactée par la thermo-oxydation

La Figure 2-25 résume la stratégie présentée en introduction de la partie 3 pour définir une loi de comportement de l'adhésif dépendant du vieillissement oxydant.



Figure 2-25. Schématisation de la stratégie suivie pour décrire le comportement de l'adhésif vieilli par thermo-oxydation

L'idée est donc de relier les propriétés mécaniques considérées dans la loi établie pour l'adhésif sain au paramètre γ :

- Pour la partie élastique, on suppose que l'impact de l'oxydation sur le module élastique en traction est similaire à celui sur le module élastique d'indentation EIT. La relation entre le module d'Young E et le paramètre γ est donc directement donnée par l'Équation 2-4:

$$E(\gamma) = (1 + \gamma) \cdot E_0 \quad \text{Équation 2-10}$$

- Pour la partie plastique, on suit le même raisonnement en ajoutant au seuil de plasticité σ_y une part impactée par γ :

$$\sigma_y(\gamma) = (1 + \beta \cdot \gamma) \cdot \sigma_y^0 \quad \text{Équation 2-11}$$

Avec β un coefficient positif ou négatif à identifier.

Pour déterminer ce coefficient, une identification inverse à partir d'une comparaison entre les courbes d'indentation expérimentales et numériques dans la couche oxydée est réalisée.

Le modèle éléments finis présenté dans la partie 2.3.3 est utilisé avec la loi de comportement de l'adhésif telle que définie ci-dessus. La profondeur de l'indentation étant de l'ordre de $1\mu\text{m}$ et le diamètre de l'empreinte étant inférieur à $10\mu\text{m}$, le champ de γ peut être considéré constant impliquant un comportement dégradé uniforme dans l'échantillon. Pour un γ donné, plusieurs calculs sont réalisés en faisant varier le coefficient β jusqu'à réduire au maximum l'écart entre la courbe d'indentation expérimentale et numérique.

Finalement un coefficient β égal à 0,7 permet d'obtenir les courbes d'indentation numériques présentées sur la Figure 2-26.

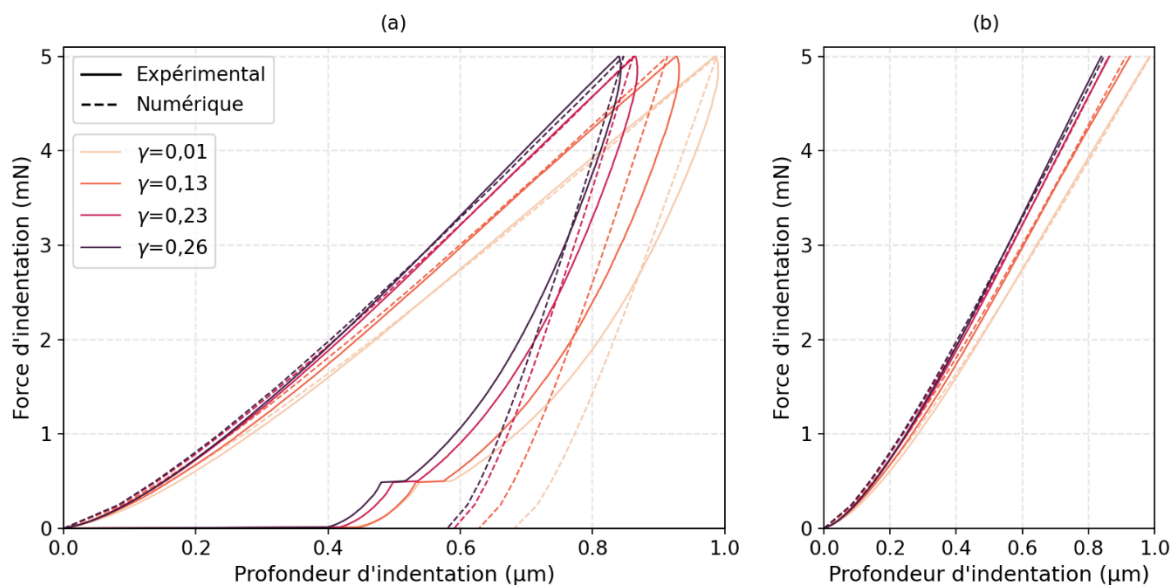


Figure 2-26. Comparaison des courbes d'indentation dans la couche oxydée expérimentales et numériques (a) sur le cycle total et (b) sur la phase de charge uniquement

Une comparaison des courbes numériques et expérimentales uniquement sur la phase de charge est mise en évidence sur la Figure 2-26-(b) car la modélisation choisie ne permet pas de décrire la phase de décharge comme expliqué dans la section 2.3.3. L'écart quadratique moyen (Mean Square Error ou MSE) entre numérique et expérimental est inférieur à 1.10^{-4} .

Les courbes d'indentation numériques présentées sur la Figure 2-26 sont obtenues en utilisant la loi de comportement impactée par l'oxydation tracée sur la Figure 2-27. Un zoom sur les faibles déformations montre la rigidification avec le niveau d'oxydation mise en avant par l'étude du module EIT. La relation identifiée entre la courbe d'écrouissage et γ implique une augmentation de la résistance avec l'oxydation.

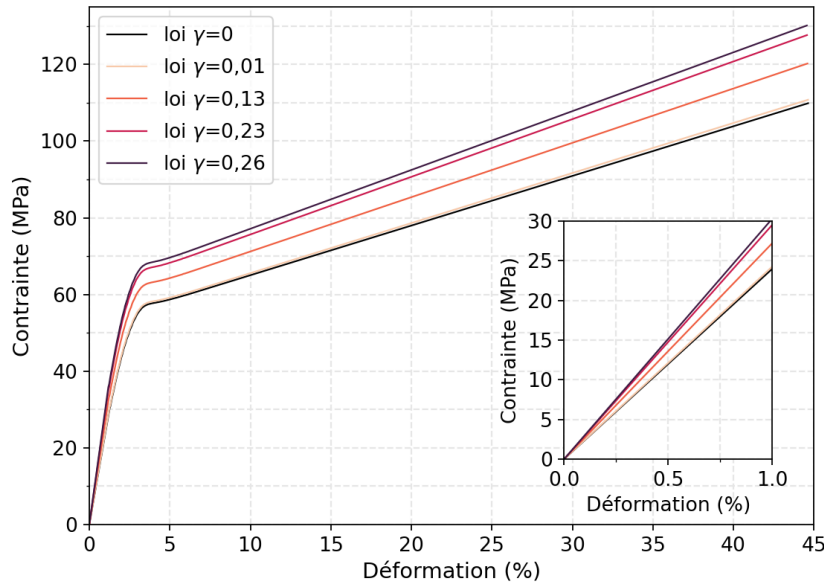


Figure 2-27. Loi de comportement de l'adhésif dépendante de l'oxydation via le paramètre γ

L'augmentation de la contrainte admissible résultant de l'anti-plastification du réseau (Bellenger and Verdu, 1985; Chocinski-Arnault et al., 2009; Rasoldier et al., 2008) avec l'oxydation semble a priori bénéfique. Cependant, cette augmentation de la contrainte s'accompagne d'une diminution de l'allongement et de la contrainte à rupture qui ne sont pour l'instant pas pris en compte dans la loi. L'essai d'indentation ne permettant pas la rupture d'un matériau, il est nécessaire d'utiliser d'autres moyens d'essais pour étudier et caractériser la fragilisation dépendant du degré d'oxydation. La connaissance de l'état de contrainte et déformation engendré par la thermo-oxydation est également essentielle avant de pouvoir considérer la rupture du matériau. Cette étude sera donc présentée dans le [Chapitre 5](#).

3.3. Gradients de déformation chimique engendrés par la thermo-oxydation

L'impact de la thermo-oxydation sur le comportement mécanique du matériau implique une modification des propriétés mécaniques mais également la création de déformations chimiques volumiques liées à la variation de masse et de densité dans la couche oxydée (Decelle et al., 2003; Gigliotti et al., 2016a). La caractérisation de ces déformations chimiques passe par l'observation des retraits qui leur sont associés (cf. [Chapitre 1 2.2.2](#) et [Chapitre 1 2.2.5](#)).

3.3.1. Observation des retraits au sein de la couche oxydée

Lors de la découpe d'un échantillon d'adhésif massif thermo-oxydé, les déformations présentes dans la couche oxydée se relâchent et entraînent un déplacement vertical négatif de la matière.

Pour observer ces retrait, le microscope optique Alicona Infinite Focus est utilisé. Ce microscope, présenté sur la [Figure 2-28-\(a\)](#), est doté d'un système de mesure 3D basé sur la variation focale lors d'un balayage vertical pour obtenir la topographie de la surface étudiée.

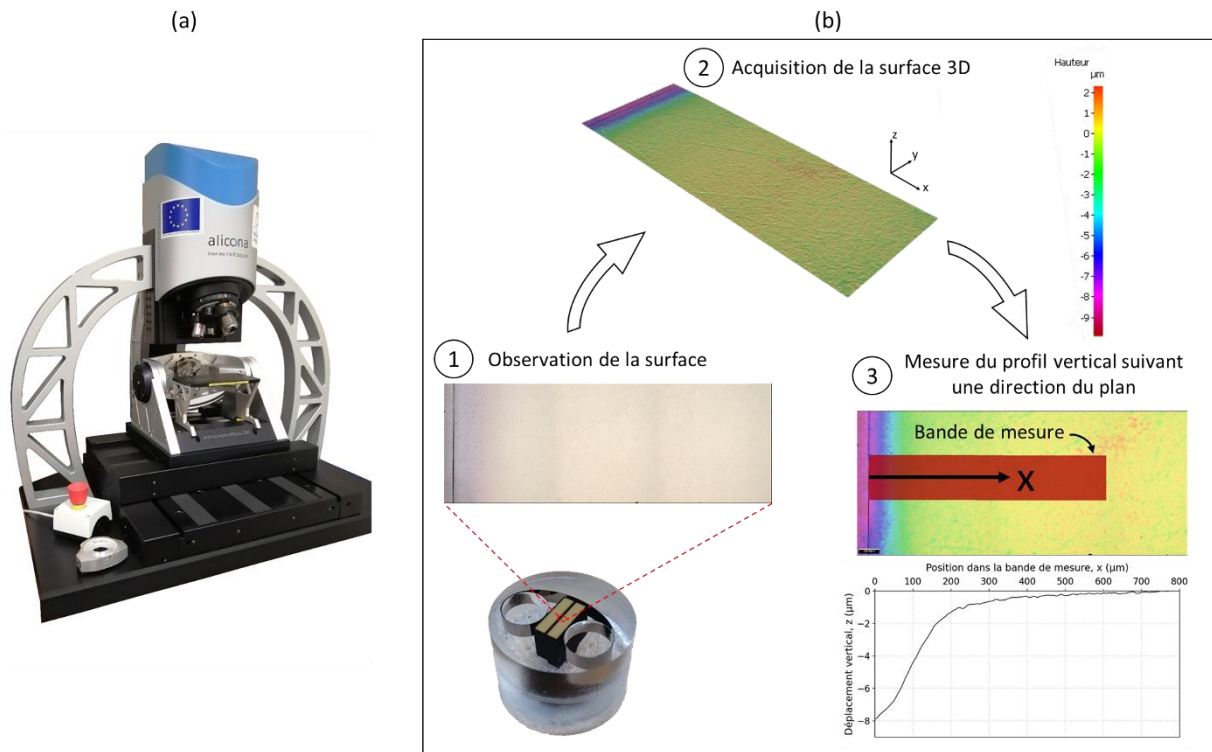


Figure 2-28. (a) Microscope Alicona Infinite Focus ; (b) Protocole pour mesurer les déplacements verticaux dans la couche oxydée

Le protocole pour obtenir le retrait dans la couche oxydée est illustré sur la [Figure 2-28-\(b\)](#). Le même échantillon enrobé et poli que celui utilisé pour réaliser les indentations (voir [Figure 2-18](#)) est considéré. Une surface d'étude comprenant la couche oxydée est choisie (1) et une acquisition 3D est réalisée (2). Il est alors possible de mesurer le déplacement vertical hors plan suivant une bande de mesure (3).

Les profils de déplacements verticaux pour différentes durées d'oxydation à 150°C sont tracés sur la [Figure 2-29](#). Le vieillissement ici est réalisé sous air à pression atmosphérique.

On observe un gradient de retrait du bord exposé au cœur du matériau qui s'intensifie avec la durée d'oxydation. Ce gradient de retrait implique un gradient de déformation chimique au sein de la couche oxydée. Ce résultat est attendu car la déformation chimique est directement liée au niveau local d'oxydation : plus l'oxygène a réagi avec le réseau macromoléculaire, plus il y a eu des coupures de chaînes avec départ potentiel d'espèces volatiles et donc une variation de volume et plus les déformations et le retrait sont importants (Decelle et al., 2003).

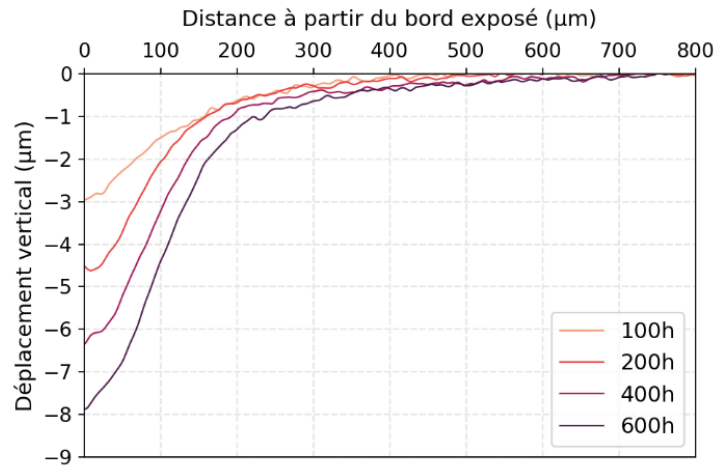


Figure 2-29. Déplacements verticaux mesurés dans la couche oxydée d'échantillons vieillissant à 150°C sous air pendant différentes durées jusqu'à 600h

Par conséquent, il est envisageable de caractériser le gradient de déformation chimique au sein de la couche oxydée via le degré d'oxydation. Il est alors nécessaire d'explicitier la relation qui existe entre les deux grandeurs en passant par le retrait puisque la déformation chimique au sein de la couche oxydée n'est pas accessible expérimentalement.

3.3.2. Relation entre les retraits induits par la thermo-oxydation et l'indicateur γ

La première étape pour relier la déformation chimique au degré d'oxydation, représenté par le paramètre γ , est de vérifier s'il existe une corrélation entre l'évolution du retrait et de γ au sein de la couche oxydée.

La Figure 2-30 présente une comparaison entre le retrait et le paramètre γ , tous deux mesurés expérimentalement dans la couche oxydée pour différentes durées de vieillissement.

Les deux grandeurs évoluent de façon similaire le long de la couche oxydée ce qui implique une corrélation entre la déformation (moteur du retrait) et γ .

Pour explicitier cette relation, il est nécessaire d'utiliser un modèle numérique pour simuler les retraits et de déterminer les déformations permettant d'avoir une correspondance avec les retraits expérimentaux. Bien que des retraits aient été mesurés ici, il est compliqué de définir correctement les conditions limites imposées par l'enrobage dans le modèle numérique. L'identification est donc présentée dans le Chapitre 3 où l'adhésif est dans un état confiné mettant en exergue les déformations.

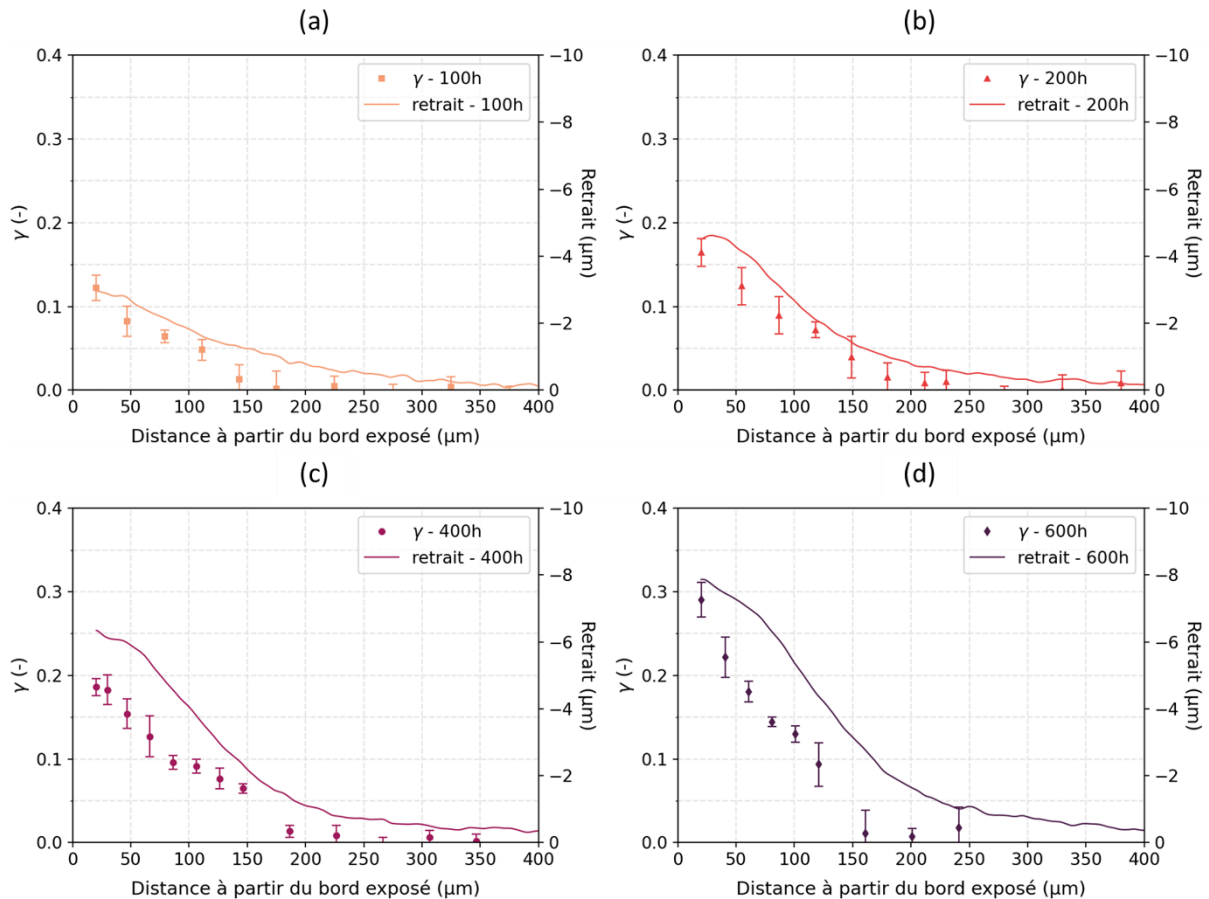


Figure 2-30. Comparaison entre le retrait et le γ mesurés dans la couche oxydée d'échantillons vieillies à 150°C sous air pendant : (a) 100h, (b) 200h, (c) 400h, (d) 600h

3.4. Discussion sur la post-réticulation de l'adhésif

Pour compléter l'étude de la post-réticulation présentée dans la partie 3.1, des essais de DMA et de traction sont réalisés pour évaluer son impact sur le comportement macroscopique. Il est attendu que l'effet de la post-réticulation soit similaire à celui observé à l'échelle microscopique car la partie 2 montre qu'il n'y a pas d'effet d'échelle sur le comportement.

Une comparaison entre les courbes de DMA de l'adhésif initial (celui de notre étude) et celles de l'adhésif post-cuit en environnement neutre à 150°C pendant 100h est présentée sur la Figure 2-31. On observe une augmentation de la température de transition vitreuse de 3°C ainsi qu'un rétrécissement du pic de $\tan(\delta)$. Une augmentation marquée du module élastique autour de 150°C est également visible.

Le comportement thermomécanique semble peu impacté à température ambiante. Une étude à plus basse température aurait cependant été judicieuse pour améliorer l'évaluation du comportement à température ambiante.

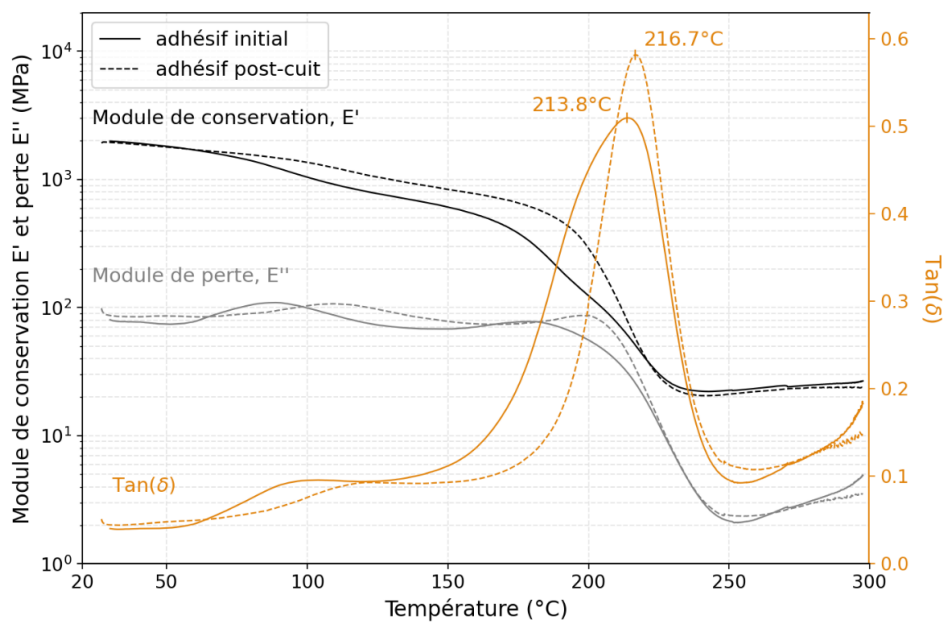


Figure 2-31. Comparaison des courbes DMA entre l'adhésif initial et l'adhésif post-cuit sous N_2 à $150^\circ C$ pendant 100h

Des essais de traction à $25^\circ C$ et $150^\circ C$ sur les éprouvettes post-cuites ont également été menés.

Les courbes résultantes comparées aux courbes de l'adhésif initial sont tracées sur la Figure 2-32.

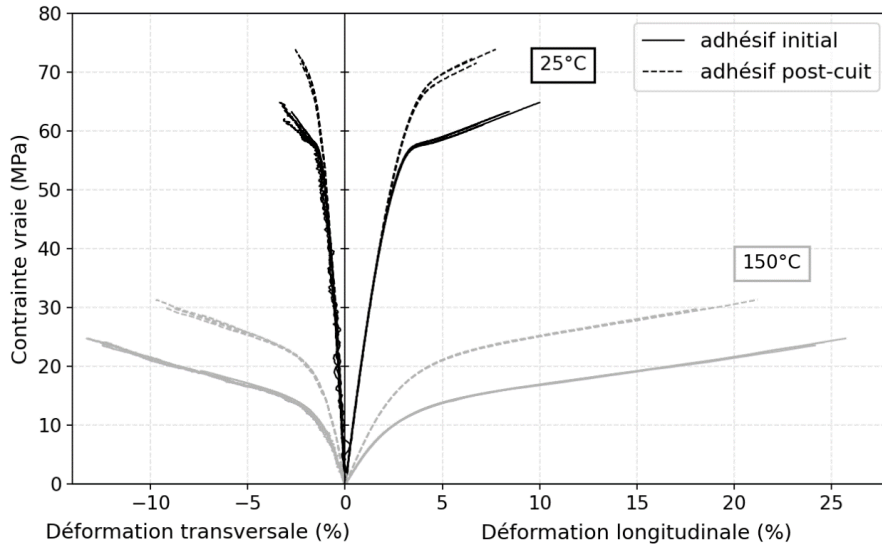


Figure 2-32. Comparaison des courbes de traction monotones à 1mm/min réalisés à $25^\circ C$ et $150^\circ C$ entre l'adhésif initial et l'adhésif post-cuit sous N_2 à $150^\circ C$ pendant 100h

La post-réticulation impacte le module élastique uniquement à haute température, conformément à ce qui est observé sur les essais de DMA. Bien que le module élastique à température ambiante reste constant, la partie non-linéaire est impactée avec une augmentation des contraintes. L'effet de la post-réticulation semble donc peu négligeable aux vues de la modification du comportement

macroscopique. Toutefois ces résultats ne sont pas en accord avec les observations faites lors des essais d'indentation. En effet la réponse en indentation est inchangée après post-cuisson.

Une étude plus approfondie est nécessaire pour expliquer ces incohérences et comprendre l'effet de la post-réticulation sur le comportement.

3.5. Ce qu'il faut retenir sur la thermo-oxydation de l'adhésif massif

L'avancement de l'oxydation au sein du matériau est représenté par un paramètre phénoménologique γ . L'utilisation d'une pression de 2bar d'oxygène accélère d'un facteur 3,2 l'oxydation en surface.

Une loi de comportement local impactée par la thermo-oxydation est identifiée. La dépendance de la partie élastique à γ est donné par la définition de γ :

$$E(\gamma) = (1 + \gamma).E_0 \quad \text{Équation 2-12}$$

La courbe d'érouissage de la partie plastique est quant à elle reliée à γ via :

$$\sigma_y(\gamma) = (1 + 0,7.\gamma).\sigma_y^0 \quad \text{Équation 2-13}$$

La thermo-oxydation est également à l'origine de déformations chimiques irréversibles associées à des retraits de matière. Une corrélation entre ces retraits et l'indicateur γ existe permettant d'affirmer l'existence d'une relation à expliciter entre la déformation chimique et γ .

4. Conclusion

Pour étudier les effets de la thermo-oxydation sur le comportement des assemblages collés, une approche classique est d'analyser l'impact directement sur l'adhésif seul. L'originalité ici est d'étudier l'oxydation sur des éprouvettes massives où les gradients se développent, ce qui nécessite une approche multi-échelle. Bien qu'une étude du comportement local (échelle de la thermo-oxydation) semble suffisante, il est nécessaire de connaître également le comportement global. Premièrement pour pouvoir décrire le comportement de l'assemblage collé mais également parce que les essais locaux de type ultra-micro-indentation ne permettent pas la rupture du matériau contrairement aux essais globaux de type traction. Or l'objectif à terme est de pouvoir décrire la fragilisation entraînée par la thermo-oxydation. Une description du comportement aux deux échelles est donc primordiale.

L'adhésif seul est donc étudié dans un premier temps dans son état initial non vieilli pour caractériser son comportement mécanique. L'approche multi-échelle utilisée permet de définir une loi de comportement unique pour les deux échelles. Les comportements microscopique et macroscopique étant similaires, les effets de la thermo-oxydation peuvent être transférés d'une échelle à l'autre.

Une fois le comportement de l'adhésif massif sain modélisé, l'étude du gradient de comportement du matériau vieilli par thermo-oxydation a été menée. Ainsi une loi de comportement dépendant des conditions de vieillissement est identifiée via une caractérisation locale avec des essais d'ultra-micro-indentation. Le comportement est lié à l'avancement de l'oxydation représenté par un indicateur phénoménologique γ .

L'étude locale de la couche oxydée par microscopie optique permet également de caractériser le gradient de retrait associé aux déformations chimiques irréversibles engendrées par la thermo-oxydation. Ces retraits sont corrélés à l'évolution du paramètre représentatif de l'avancement de l'oxydation γ au sein de la couche oxydée. Pour expliciter le lien existant entre les déformations chimiques et le paramètre γ , il est nécessaire de passer par une simulation numérique.

Le comportement oxydé de l'adhésif massif étant connu, l'attention doit maintenant se porter sur le comportement de l'assemblage collé. Cette étape permettra de répondre aux questions soulevées dans l'introduction et de déterminer la validité de l'approche adoptée.

Chapitre 3 : Caractérisation du
comportement mécanique oxydé de
l'assemblage collé

Chapitre 3 : Caractérisation du comportement mécanique oxydé de l'assemblage collé	83
1. Introduction	85
2. Etude de l'assemblage collé non vieilli	86
2.1. Etat initial de l'assemblage collé	86
2.2. Caractérisation et modélisation du comportement mécanique des constituants de l'assemblage collé.....	87
2.2.1. Comportement du titane	87
2.2.2. Comportement de l'adhésif au sein de l'assemblage collé	88
2.3. Déformations résiduelles liées à la cuisson de l'adhésif.....	90
2.3.1. Caractérisation expérimentale du retrait initial	91
2.3.2. Simulation du retrait initial dans l'assemblage collé.....	92
2.4. Ce qu'il faut retenir sur l'étude de l'assemblage collé sain.....	95
3. Thermo-oxydation de l'assemblage collé	96
3.1. Construction d'une méthode de calcul pour évaluer l'état de contrainte et déformation engendré par la thermo-oxydation dans l'assemblage collé.....	96
3.2. Détermination des déformations produites par la thermo-oxydation.....	99
3.2.1. Observations des retraits associés aux déformations au sein de l'assemblage collé	99
3.2.2. Simulation des retraits engendrés par la thermo-oxydation	102
3.3. Ce qu'il faut retenir sur la thermo-oxydation de l'assemblage collé	107
4. Conclusion	108

1. Introduction

L'objet de ce chapitre est de présenter la caractérisation et la modélisation du comportement mécanique de l'assemblage collé soumis à la thermo-oxydation. Les résultats du chapitre précédent ont permis de caractériser assez précisément les effets de l'oxydation sur l'adhésif seul. Sur la base de cette connaissance, la stratégie adoptée pour étudier l'oxydation du joint collé consiste à transposer ces résultats à l'adhésif confiné dans le joint. Cette méthode repose sur l'hypothèse que le comportement de l'adhésif confiné est similaire à celui de l'adhésif seul et que les effets de la thermo-oxydation sont identiques. C'est une hypothèse forte qui sera discutée au regard des résultats. L'étude se déroule en deux temps, tout d'abord l'assemblage dans son état initial non vieilli est caractérisé, et l'effet de l'oxydation sur la réponse de la structure est ensuite appréhendée.

De manière synthétique, le [Chapitre 2](#) de l'étude a porté sur l'analyse de la thermo-oxydation de l'adhésif seul dans sa forme massive, où des gradients se forment. Une approche pour décrire le gradient d'oxydation en utilisant un paramètre phénoménologique γ a été mise en place, ainsi qu'une loi de comportement de l'adhésif qui dépend de ce paramètre. Une corrélation entre les déformations chimiques générées par la thermo-oxydation et γ a également été mise en évidence par l'observation du gradient de retrait au sein de la couche oxydée. La relation exacte entre ces deux grandeurs reste à expliciter mais cette méconnaissance ne pose pas de problème dans ce qui suit. Ces éléments étant établis, il est alors possible d'étudier la thermo-oxydation de l'assemblage collé sous l'égide de l'hypothèse de transposition entre l'adhésif massif et la colle confinée.

Comme introduit ci-dessus, dans un premier temps l'étude porte sur l'assemblage collé dans son état initial, non vieilli. Plus précisément, l'objectif principal de cette partie est de répondre à la question suivante : **le comportement de l'adhésif seul est-il représentatif de celui de l'adhésif confiné dans l'assemblage collé ?** Pour y parvenir, une analyse DSC est effectuée en premier lieu pour vérifier que les états de réticulation des adhésifs dans les deux situations sont identiques (étant donné que l'adhésif examiné est sous-réticulé). Des essais d'ultra-micro-indentation sont ensuite réalisés pour solliciter localement l'adhésif in-situ et permettre une comparaison de son comportement à celui de l'adhésif seul et évaluer la validité de l'hypothèse de base. Le deuxième objectif de cette partie est d'analyser l'état initial de déformation de l'assemblage collé et d'en déduire le champ de contrainte. En effet, lors du processus de cuisson du collage, des déformations se produisent entraînant des contraintes résiduelles liées à l'état confiné de l'adhésif. Il est donc important d'analyser et d'intégrer cet état initial avant de procéder au vieillissement de l'assemblage.

La seconde partie du chapitre présente les résultats sur la thermo-oxydation de l'assemblage collé avec pour objectif de répondre aux questions suivantes : **l'impact de la thermo-oxydation sur le**

comportement de l'adhésif in-situ est-il identique à celui sur le comportement de l'adhésif massif, bien qu'en présence d'interfaces et de contraintes mécaniques supplémentaires ? Et par conséquent, peut-on transposer les résultats observés sur l'adhésif seul à l'adhésif in-situ ?

Tout d'abord, un modèle numérique comportant plusieurs étapes de calcul et reprenant les éléments développés dans le [Chapitre 2](#) est présenté. Ce modèle est ensuite employé pour reproduire les déformations à l'origine des retraits observés dans le joint collé pour diverses durées d'oxydation mais surtout il fournit les niveaux de contrainte générés par l'histoire du vieillissement. Cette méthode permet d'explicitier la relation existante entre les déformations et le paramètre γ et de confirmer la transférabilité des résultats obtenus sur l'adhésif massif à l'adhésif confiné.

2. Etude de l'assemblage collé non vieilli

Dans cette partie, l'assemblage collé est étudié dans son état non vieilli. L'objectif est de caractériser le comportement mécanique de l'assemblage non endommagé et de déterminer l'état initial de déformation et de contrainte. Le comportement de l'adhésif est celui détaillé dans le [Chapitre 2 2.3.3](#), tandis que celui des substrats est abordé dans cette partie. Cette approche est validée par des essais d'ultra-micro-indentation dans l'adhésif au sein de l'assemblage collé.

En outre, il est essentiel d'évaluer l'état initial de contrainte et de déformation avant de vieillir l'assemblage collé et d'étudier son évolution. Étant donné que l'assemblage collé est une structure composée de différents matériaux et produite lors d'un processus où la température évolue, des déformations et contraintes résiduelles se développent. La caractérisation et la prise en compte de cet état initial pour la suite sont présentées dans la dernière partie de cette section.

2.1. Etat initial de l'assemblage collé

L'assemblage collé étudié est constitué de deux substrats en alliage de titane Ti6Al4V et d'un adhésif à base époxy/amine. Une vue globale du joint collé est présentée sur la [Figure 3-1-\(a\)](#). L'épaisseur de l'adhésif est d'environ 200 μ m et celle des substrats est de 1,2mm.

Pour réaliser les différents essais de caractérisation locale (observation par microscopie optique et indentation), il est nécessaire de polir la surface de l'assemblage collé. Le même protocole que celui mentionné pour l'adhésif seul est utilisé. Le polissage est cependant plus délicat ici : l'assemblage doit être maintenu dans une position parallèle au sens de polissage de sorte que les particules de titane détachées par abrasion ne viennent pas « rayer » la surface de l'adhésif. La [Figure 3-1-\(b\)](#) illustre le résultat obtenu après polissage avec une vue locale de l'adhésif au sein du joint collé.

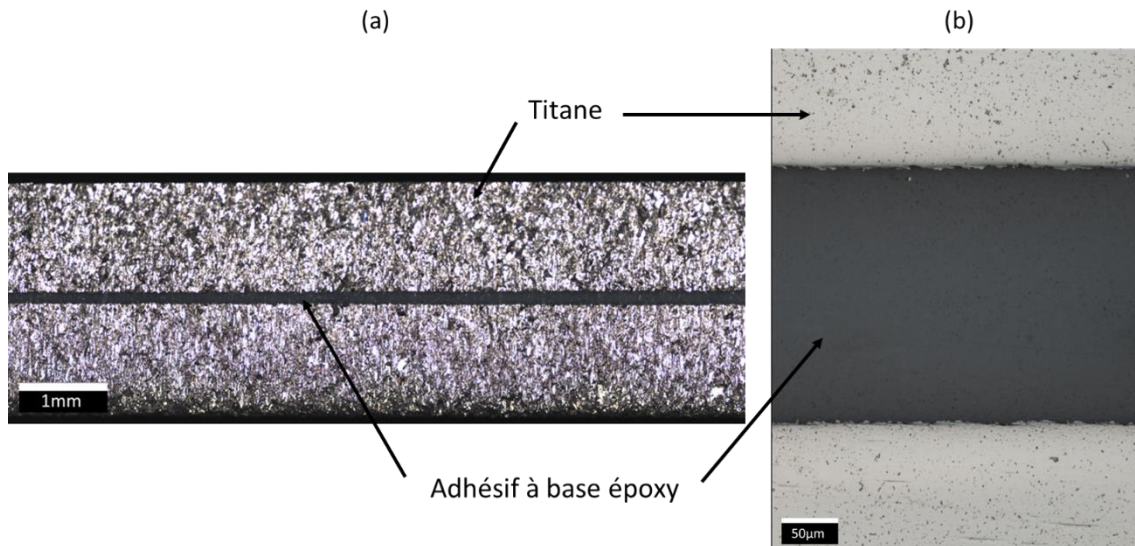


Figure 3-1. (a) Vue globale du joint collé ; (b) Vue focalisée sur l'adhésif du joint collé après polissage

Le cycle de cuisson industriel amenant à une résine sous-réticulée, une analyse DSC est réalisée sur l'adhésif directement prélevé au sein de l'assemblage collé. La valeur du taux de réticulation correspondante ainsi que celle de l'adhésif massif sont renseignées dans le [Tableau 3-1](#).

	Adhésif massif	Adhésif au sein de l'assemblage collé
Taux de réticulation	93%	94%

Tableau 3-1. Valeurs du taux de réticulation de l'adhésif seul et de l'adhésif au sein du joint collé

Les deux valeurs étant proches, l'adhésif produit en plaque épaisse est donc représentatif au niveau de la densité de réticulation initiale de l'adhésif au sein de l'assemblage collé.

2.2. Caractérisation et modélisation du comportement mécanique des constituants de l'assemblage collé

2.2.1. Comportement du titane

Pour caractériser le comportement du titane utilisé dans l'assemblage étudié, des essais mécaniques de traction à température ambiante et à vitesse de traverse de 1mm/min ont été réalisés sur plusieurs éprouvettes haltères (dont la géométrie est décrite sur la [Figure 2-5](#) dans le [Chapitre 2](#)). Les courbes résultantes traçant la contrainte en fonction de la déformation sont rassemblées sur la [Figure 3-2](#). Ces courbes sont comparables à ce qui est rapporté dans la littérature (Gilles et al., 2012; Khan et al., 2012).

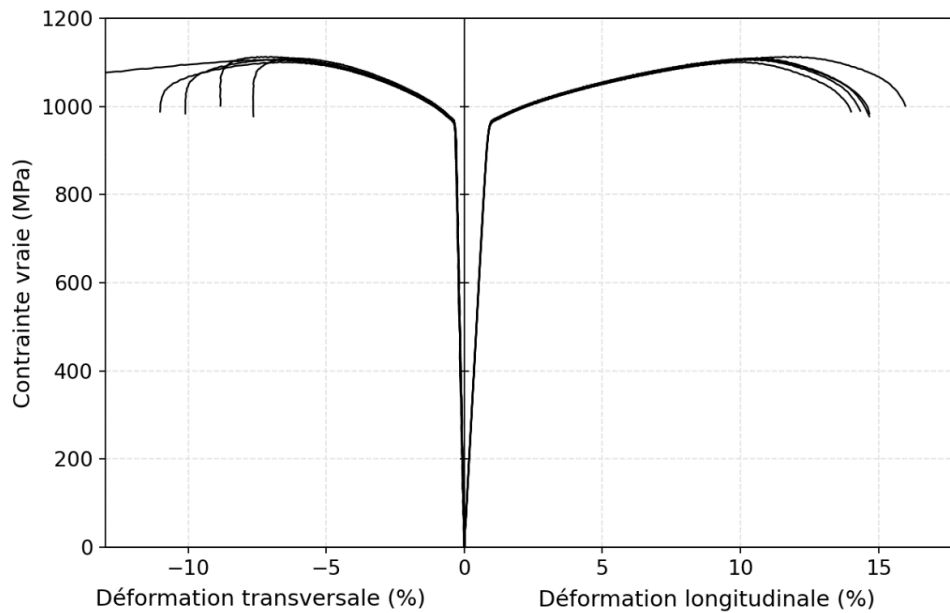


Figure 3-2. Courbes de traction monotone réalisées sur le titane à 25°C et 1mm/min

Le comportement mécanique du titane est donc classiquement modélisé par une loi élasto-plastique. Un module d'Young E et un coefficient de Poisson ν , identifiés sur les courbes de la Figure 3-2 et dont les valeurs sont regroupées dans le Tableau 3-2, définissent la partie élastique. La partie plastique est représentée par un seuil de Von Mises σ_y^0 et un écrouissage isotrope $\sigma_y(\epsilon_p)$ tabulé de la même façon que la loi de l'adhésif massif sain.

Module d'Young, E (GPa)	Coefficient de Poisson, ν (-)	Seuil de plasticité, σ_y^0 (MPa)
110	0,37	933

Tableau 3-2. Valeurs des paramètres de la loi de comportement du titane

2.2.2. Comportement de l'adhésif au sein de l'assemblage collé

Comme mentionné dans le Chapitre 1, il existe différentes méthodes pour caractériser le comportement de l'adhésif au sein de l'assemblage collé, l'une des plus courantes étant basée sur des essais mécaniques qui sollicitent globalement la structure. Le choix fait ici consiste à réaliser des indentations dans l'adhésif de l'assemblage collé. Cette approche locale a le mérite de s'affranchir de l'effet des substrats à condition de réaliser les indentations suffisamment loin des interfaces. Pour ce faire, la technique d'ultra-micro-indentation est nécessaire aux vues des dimensions du joint de colle (environ 200 μ m d'épaisseur).

Des indentations sont donc effectuées dans l'adhésif suivant le protocole présenté dans le [Chapitre 2 2.3.1](#). La [Figure 3-3](#) illustre les empreintes des indentations réalisées dans l'adhésif de l'assemblage collé. Il convient de souligner que réaliser des indentations dans un film d'une épaisseur de l'ordre de la centaine de micromètres, confiné entre deux substrats, n'est pas anodin. Pour réussir cette opération, il est crucial de réaliser avec soin l'étape de polissage en amont de l'essai et d'avoir une surface suffisamment plane pour réaliser les indentations dans la meilleure des configurations. La réussite de ces indentations témoigne de la planéité suffisante de la surface, malgré la présence d'un retrait causé par la cuisson de l'adhésif confiné, qui sera examiné dans la section suivante.

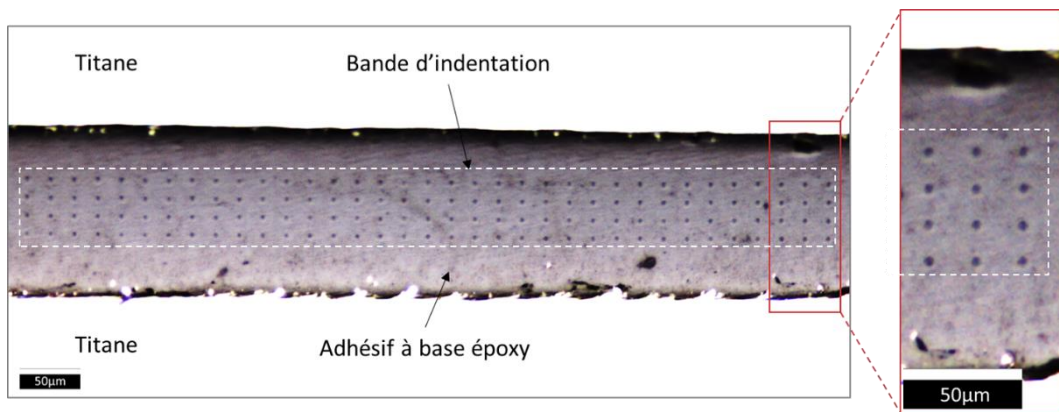


Figure 3-3. Visualisation des indentations au sein de l'adhésif confiné dans l'assemblage collé

La [Figure 3-4](#) présente la courbe moyenne sur 180 indentations réalisées dans l'adhésif de l'assemblage collé en bleu. La bande entourant la courbe correspond à l'intervalle de confiance à 95%. Cette courbe est comparée à la courbe moyenne sur 80 indentations effectuées dans l'adhésif massif précédemment présentée sur la [Figure 2-16](#) dans le [Chapitre 2](#).

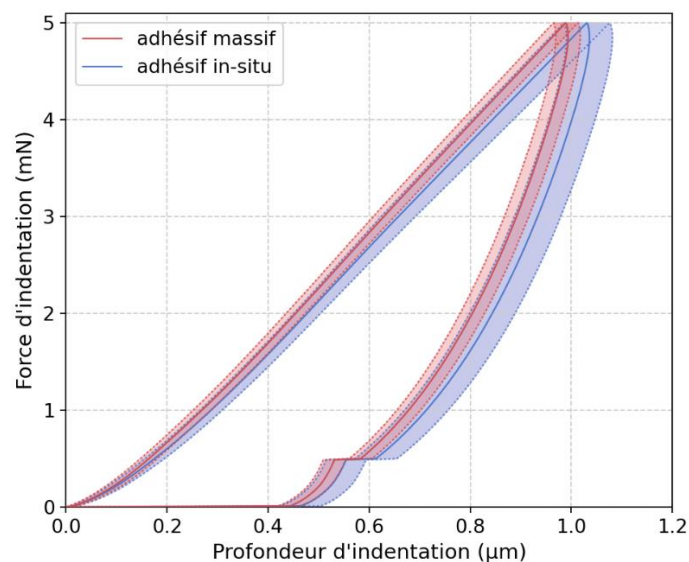


Figure 3-4. Comparaison des courbes d'indentation sur adhésif massif et adhésif au sein de l'assemblage collé

Bien que la courbe de l'adhésif massif (en rouge) soit légèrement plus raide, les deux courbes sont proches et les bandes de dispersion sont presque coïncidentes. Le [Tableau 3-3](#) quantifie les écarts entre les courbes moyennes et les bandes de dispersion en présentant les valeurs d'écarts quadratiques moyens (Mean Square Error ou MSE).

MSE – courbe moyenne	MSE – bande de dispersion
0,113%	0,029%

Tableau 3-3. Valeurs des écarts quadratiques moyens (Mean Square Error - MSE) entre les courbes moyennes d'indentation et les bandes de dispersion de l'adhésif massif et de l'adhésif confiné

Le comportement local de l'adhésif in-situ est donc très proche de celui de l'adhésif massif. Par conséquent, il semble plus que raisonnable de transposer les résultats obtenus sur l'adhésif seul à l'adhésif in-situ. La modélisation définie dans le [Chapitre 2 2.3.3](#) est opportune pour représenter le comportement mécanique de l'adhésif confiné dans l'assemblage collé.

Toutefois, il est important de noter que les interfaces avec les substrats ne sont pas considérées dans cette analyse, bien que des études antérieures (Roche et al., 2002) aient montré que la structure moléculaire de l'adhésif près de ces interfaces peut différer. Avec la technique d'indentation, analyser ce gradient est compliqué du fait de la présence des substrats. Pour évaluer l'impact de ces interfaces sur la réponse mécanique du joint collé, il est nécessaire de réaliser des essais mécaniques sur structure (cf. discussion dans le [Chapitre 1 1.3](#)).

2.3. Déformations résiduelles liées à la cuisson de l'adhésif

Lors du processus de cuisson, des déformations résiduelles permanentes se développent au sein de l'adhésif de l'assemblage collé. Ce phénomène est bien connu et illustré dans la littérature (White and Hahn, 1992; Abouhamzeh et al., 2019). Il est causé en partie par la variation de température lors de la cuisson ainsi que la différence de coefficient d'expansion thermique de chaque matériau constituant l'assemblage. Ces déformations et contraintes initiales sont négligées dans de nombreuses études du comportement mécanique d'assemblage collé. Cependant, dans le cadre de ces travaux, il est primordial d'appréhender finement l'état initial de déformation et de contrainte pour avoir une évaluation correcte des champs mécaniques avec la thermo-oxydation. La caractérisation des déformations initialement présentes dans l'assemblage collé via la mesure du retrait qui leur est associé est présentée dans cette partie.

2.3.1. Caractérisation expérimentale du retrait initial

Le microscope optique Alicona, introduit dans le [Chapitre 2 3.3.1](#), est utilisé pour observer le déplacement vertical dans l'adhésif causé par les déformations résiduelles de cuisson. La surface de l'assemblage collé est polie préalablement à l'observation afin de limiter la rugosité suivant le protocole mentionné dans la partie [2.1](#). Il est à noter que le polissage peut introduire des déformations supplémentaires impactant le déplacement vertical mesuré.

La [Figure 3-5\(a\)](#) illustre la surface 3D du joint collé obtenue après acquisition avec le microscope. Le profil hors plan peut alors être relevé le long d'une bande de mesure définie dans le plan d'acquisition comme présenté sur la [Figure 3-5\(b\)](#).

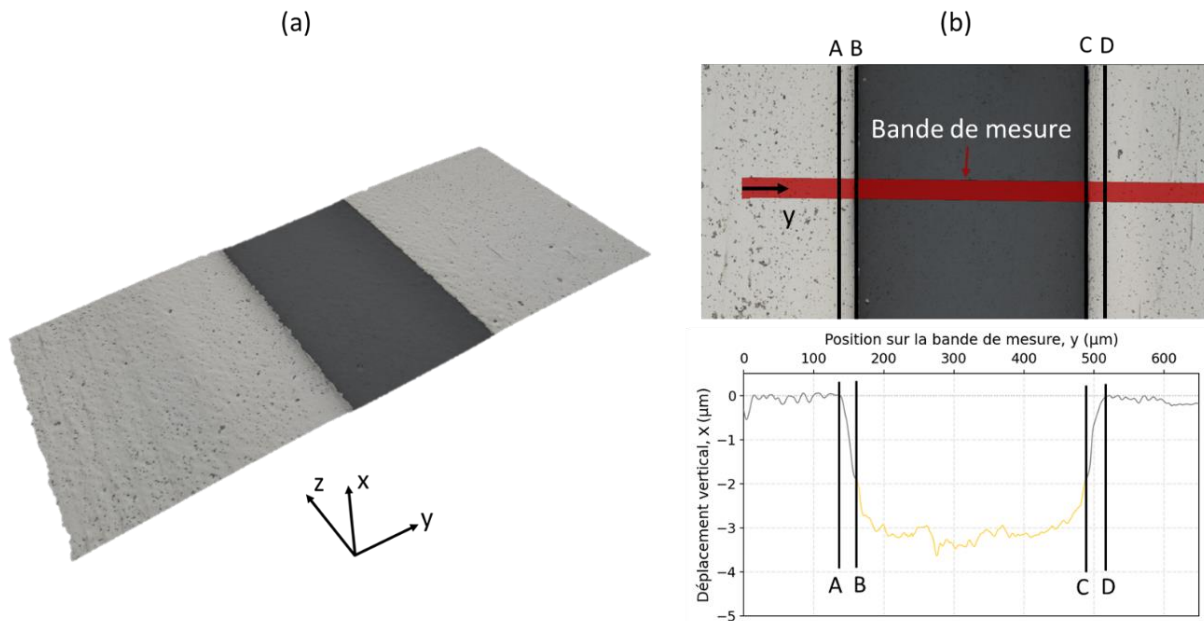


Figure 3-5. (a) Acquisition de la surface 3D de l'assemblage collé ; (b) Mesure et post-traitement du retrait au sein de l'assemblage collé

Il est nécessaire de post-traiter le profil obtenu pour récupérer le déplacement vertical effectif au sein de l'adhésif. En effet, une première lecture du graphique indique que le retrait au sein de l'adhésif est d'environ $3,5\mu\text{m}$, cependant une analyse plus précise à l'aide du logiciel de traitement d'image ImageJ, montre qu'une partie du déplacement se situe dans les substrats. Un congé, probablement dû au polissage, est effectivement présent dans le titane proche des interfaces. La valeur effective du déplacement au sein de l'adhésif est donc obtenue en soustrayant le retrait dans les substrats au retrait total.

La mesure du retrait au sein de l'adhésif est effectuée dans plusieurs zones du joint collé afin d'évaluer la répétabilité. La [Figure 3-6](#) présente les retraites relevés dans l'adhésif pour les

différentes zones. Les mesures sont très répétables car il y a peu d'écart entre les différents profils. Le retrait moyen est d'environ $1,5\mu\text{m}$ pour une épaisseur d'adhésif de $331\mu\text{m}$.

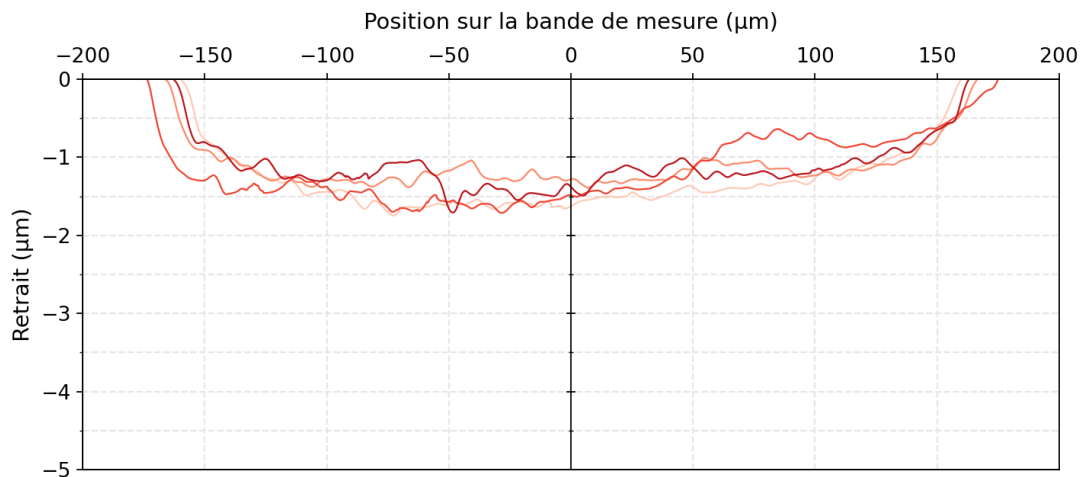


Figure 3-6. Retraits initiaux au sein du joint collé mesurés en différentes zones

Une fois le retrait mesuré, un modèle numérique est utilisé pour évaluer les déformations qui ont causé ce retrait. Il a été choisi de prendre en compte ces déformations de manière simple, plutôt que d'examiner tous les mécanismes à leur origine, détaillés par ailleurs par différents auteurs (Adolf and Martin, 1996; Zhu et al., 2001; Antonucci et al., 2006). Ainsi, ces déformations sont appréhendées en utilisant les propriétés de dilatation thermique des matériaux constitutifs de l'assemblage et en ne considérant que la phase de refroidissement du processus de cuisson. Les déformations dépendent alors des coefficients d'expansion thermique (CTE) des matériaux ainsi que de la différence de température entre la température sans contrainte (température à laquelle les déformations et contraintes s'annulent) et la température finale (température ambiante). La détermination de la température sans contrainte n'étant pas aisée, la température de cuisson est choisie bien que ce choix soit sujet à discussion.

2.3.2. Simulation du retrait initial dans l'assemblage collé

Un modèle éléments finis 2D en déformations planes sur le logiciel Abaqus est défini pour reproduire numériquement le retrait initial présent dans l'adhésif de l'assemblage collé. La géométrie et les dimensions de l'assemblage collé modélisé sont présentées sur la Figure 3-7.

Des symétries suivant les axes X et Y sont utilisées pour ne représenter qu'un quart du joint. Le maillage défini est illustré dans l'insert de la Figure 3-7 avec une taille de maille de $20\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}$ et un raffinement dans l'épaisseur de l'adhésif à $5\mu\text{m}$. Une correspondance avec la vue expérimentale présentée sur la Figure 3-5 est également ajoutée.

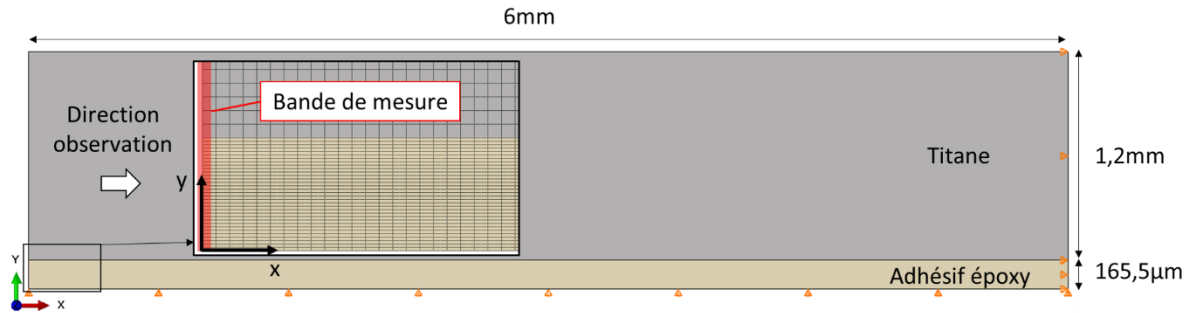


Figure 3-7. Modèle éléments finis 2D du joint collé pour simuler le retrait

Les lois définies dans la partie 2.2 sont utilisées pour représenter le comportement mécanique des matériaux. La sollicitation appliquée au joint collé lors de la simulation est une variation de température linéaire de 150°C (température de cuisson) à 25°C (température ambiante). Lors de cette variation de température, des déformations sont générées par la dilatation thermique des matériaux. Ces déformations sont définies via l'équation suivante :

$$\varepsilon_{th} = CTE \cdot \Delta T = CTE \cdot (T_{ambiante} - T_{cuisson}) \quad \text{Équation 3-1}$$

Où CTE correspond au coefficient d'expansion thermique propre à chaque matériau. Les valeurs pour l'adhésif (Destouesse Villa, 2018) et le titane ("Propriétés du TA6V," 2023) sont renseignées dans le [Tableau 3-4](#).

$CTE_{adhésif} (K^{-1})$	$CTE_{titane} (K^{-1})$
$63,4 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-6}$

Tableau 3-4. Valeurs des coefficients d'expansion thermique de l'adhésif et du titane

Le retrait au sein de l'adhésif (suivant l'axe X) obtenu à l'issue de la simulation est comparé au retrait expérimental, relevé dans deux zones de même épaisseur de l'assemblage collé, sur la [Figure 3-8](#). La figure inclut également le champ de déplacement le long de l'axe X et indique quel profil est représenté. La valeur du retrait au sein de l'adhésif est obtenue en soustrayant au retrait total le retrait présent au sein du substrat en titane.

La reproduction numérique du retrait observé expérimentalement est jugée convenable aux vues des faibles écarts entre les profils. Les déformations d'origine thermique lors du refroidissement avec la température sans contrainte calée sur la température de cuisson peuvent être considérées comme le moteur principal du retrait. Les déformations chimiques liées à la réticulation ainsi que le polissage restent de second ordre.

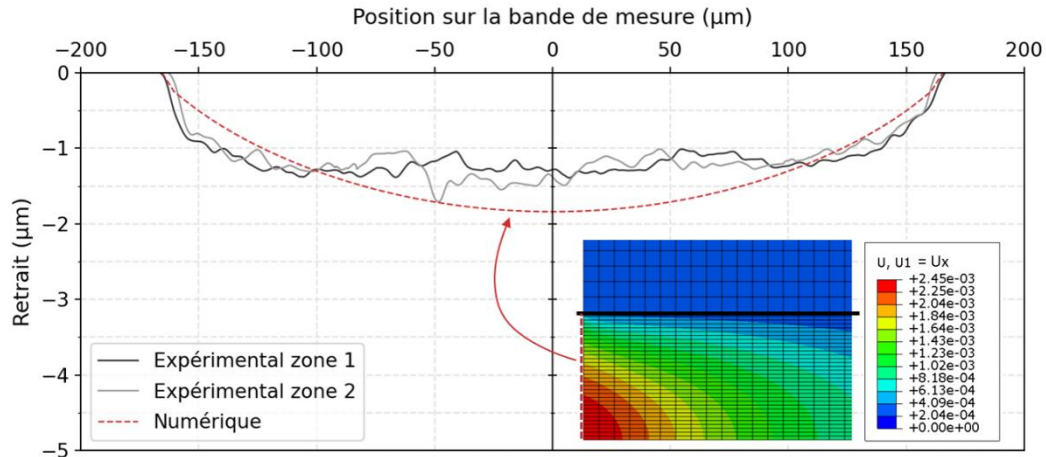


Figure 3-8. Comparaison du retrait initial expérimental et numérique

La modélisation retenue permet ainsi une évaluation des déformations résiduelles présentes dans l'assemblage collé à l'issue du processus de cuisson. Bien que le comportement mécanique des constituants de l'assemblage collé soit connu ici, il est intéressant de noter que le retrait obtenu est indépendant du comportement. En effet, plusieurs simulations ont été réalisées en définissant différentes lois et propriétés matériaux. La Figure 3-9 regroupe les résultats de cette étude.

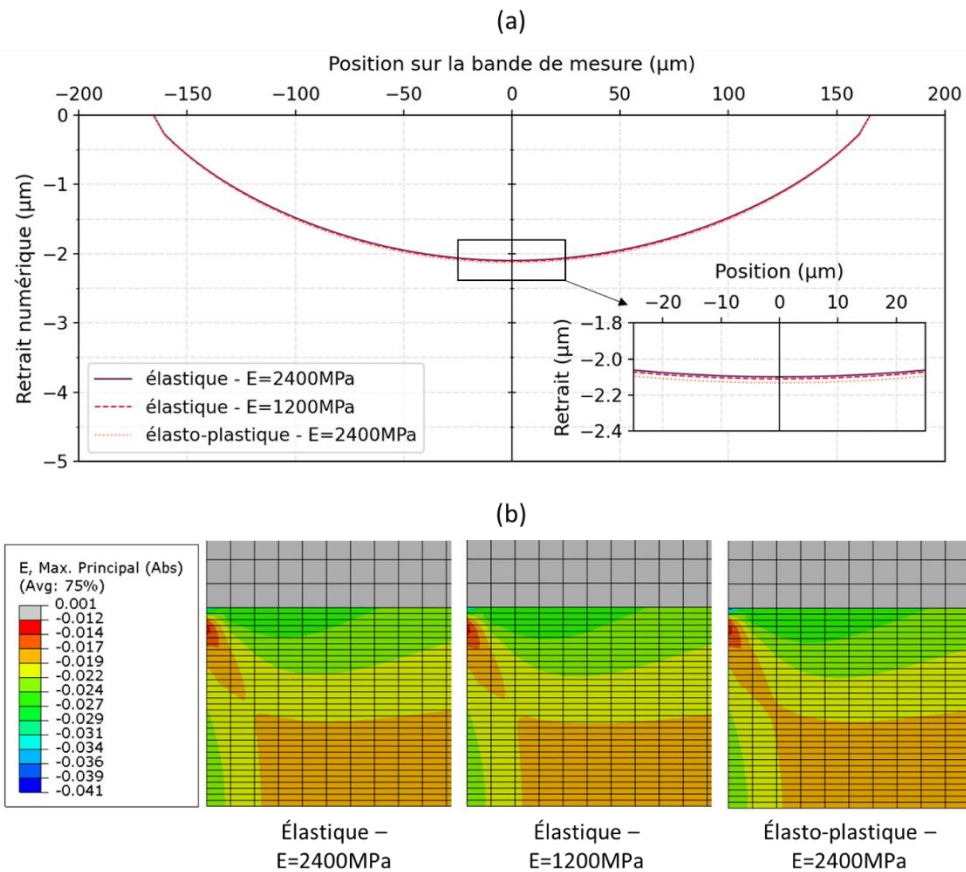


Figure 3-9. Comparaison (a) des profils de retrait initial dans l'assemblage collé et (b) des champs de déformation maximale pour différentes propriétés mécaniques de l'adhésif définies dans le modèle

Trois lois de comportement sont considérées : la loi élasto-plastique de l'adhésif telle que définie dans le [Chapitre 2 2.3.3](#) sans la dépendance à la température, une loi élastique avec un module d'Young égal à 2400MPa et une autre loi élastique avec un module d'Young égal à 1200MPa. Le retrait numérique obtenu avec chacune de ces lois est tracé sur la [Figure 3-9-\(a\)](#). Les champs de déformation maximale (vis-à-vis de la valeur absolue) au sein de l'adhésif sont présentés sur la [Figure 3-9-\(b\)](#) pour les trois cas.

L'écart entre les retraits est inférieur au dixième de micromètre et les champs de déformation sont similaires avec une très légère différence entre les comportements élastique et élasto-plastique. Par conséquent, l'évaluation des déformations présentes dans l'assemblage collé à l'issue du processus de cuisson est valide indépendamment du comportement des constituants. Evidemment ce n'est pas le cas des contraintes, cependant ce résultat permet de valider la description du moteur générant ces contraintes initiales dans l'assemblage.

2.4. Ce qu'il faut retenir sur l'étude de l'assemblage collé sain

L'avancement de la réaction de réticulation de l'adhésif à l'issue de la cuisson de l'assemblage collé est très proche de celui de l'adhésif produit sous forme d'une plaque épaisse. De plus, la réponse mécanique locale de l'adhésif confiné dans l'assemblage collé est similaire à celle de l'adhésif massif. Les écarts sont faibles et intègrent les niveaux de cuisson légèrement distincts, ce qui permet de transposer la modélisation du comportement mécanique établi sur les éprouvettes massives au joint confiné. Les effets de la thermo-oxydation sur les comportements des deux matériaux sont donc supposés similaires. Cette hypothèse sera confirmée si la modélisation des effets de la thermo-oxydation identifiée sur l'adhésif seul permet de décrire ce qui est observé dans le joint collé.

L'étude de l'assemblage collé sain révèle également la présence d'un état de déformation et de contrainte non nul à l'issue du processus de cuisson. La modélisation des déformations résiduelles de cuisson par l'intermédiaire des dilatations thermiques lors du refroidissement permet de reproduire le retrait observé dans le joint.

3. Thermo-oxydation de l'assemblage collé

Fort de ce résultat sur l'état initial de contrainte et de déformation de l'assemblage collé, il est possible d'examiner comment les champs mécaniques évoluent sous l'effet de la thermo-oxydation. Le vieillissement de l'adhésif entraîne une dégradation de ses propriétés mécaniques et des déformations irréversibles qui modifient l'état de contrainte. Il est donc crucial d'évaluer et d'intégrer à la fois le comportement oxydé et les déformations volumiques inhérentes à la réaction chimique, pour être en mesure de prédire ultérieurement la résistance du joint collé en fonction des conditions de vieillissement.

En suivant la ligne de conduite définie, la loi de comportement dépendante du vieillissement identifiée dans le [Chapitre 2](#) est utilisée pour décrire le comportement de l'adhésif oxydé. L'hypothèse de similarité des comportements sains de l'adhésif massif et in-situ est étendue aux effets de la thermo-oxydation supposés parfaitement identiques.

L'objet du travail est d'évaluer le gradient de déformation irréversible qui se développe dans la couche oxydée mis en évidence dans le [Chapitre 2](#). Pour rappel, ces déformations sont liées au paramètre de vieillissement γ mais il reste à expliciter cette relation.

La configuration confinée de l'adhésif dans l'assemblage collé facilite la détermination des déformations à l'aide d'un modèle numérique, car les conditions limites sont mieux définies qu'avec l'adhésif massif sous enrobage. Cependant, contrairement à l'adhésif seul, l'état de contrainte et de déformation de l'assemblage collé est affecté par les variations de température, comme l'illustre la partie 2 de ce chapitre. Par conséquent, il est nécessaire de mettre en place un modèle avec plusieurs étapes de calcul pour prendre en compte l'impact de la thermique et de la thermo-oxydation. En utilisant cette méthode de calcul, il est possible d'évaluer les contraintes et les déformations qui se développent dans l'assemblage collé lors du processus de vieillissement.

3.1. Construction d'une méthode de calcul pour évaluer l'état de contrainte et déformation engendré par la thermo-oxydation dans l'assemblage collé

Avec l'objectif de reproduire l'histoire suivie par l'assemblage collé au cours du processus de thermo-oxydation, un modèle éléments finis constitués de plusieurs étapes est construit. La finalité est de calculer l'état de contrainte et de déformation au sein d'un assemblage collé après vieillissement thermo-oxydant mais également de quantifier tout le transitoire en vue d'établir un couplage entre oxydation et mécanique à l'avenir.

Une schématisation des différents états de l'assemblage collé considérés ainsi que l'évolution de la température lors du processus sont présentées sur la [Figure 3-10](#). Pour l'illustration, les températures de cuisson et d'oxydation sont distinctes mais elles sont égales dans le cas étudié (150°C).

Plus précisément, les différentes étapes choisies imitent une expérience de vieillissement : après le cycle de réticulation, l'assemblage est refroidi à température ambiante. Il est ensuite placé dans un four chauffé pour initier l'oxydation. À la fin du processus de vieillissement, l'éprouvette revient à température ambiante.

Au premier abord, les étapes préliminaires de refroidissement et de chauffage avant la thermo-oxydation semblent inutiles, d'autant plus que les températures de cuisson et d'oxydation sont identiques ici, ce qui signifie que l'état de contrainte et de déformation au début de l'oxydation est nul. Cependant, l'objectif est d'avoir un modèle suffisamment générique pour pouvoir être adapté à différents choix de température. De plus, selon le comportement modélisé, ces étapes peuvent ne plus être négligeables, même pour des températures de cuisson et d'oxydation identiques. En effet, la prise en compte de la viscosité dans le comportement par exemple impliquerait des relaxations de contraintes. L'état de contrainte ne serait donc plus directement lié aux déformations thermiques et donc lors de la chauffe, les contraintes générées ne viendraient plus annuler les contraintes initialement présentes.

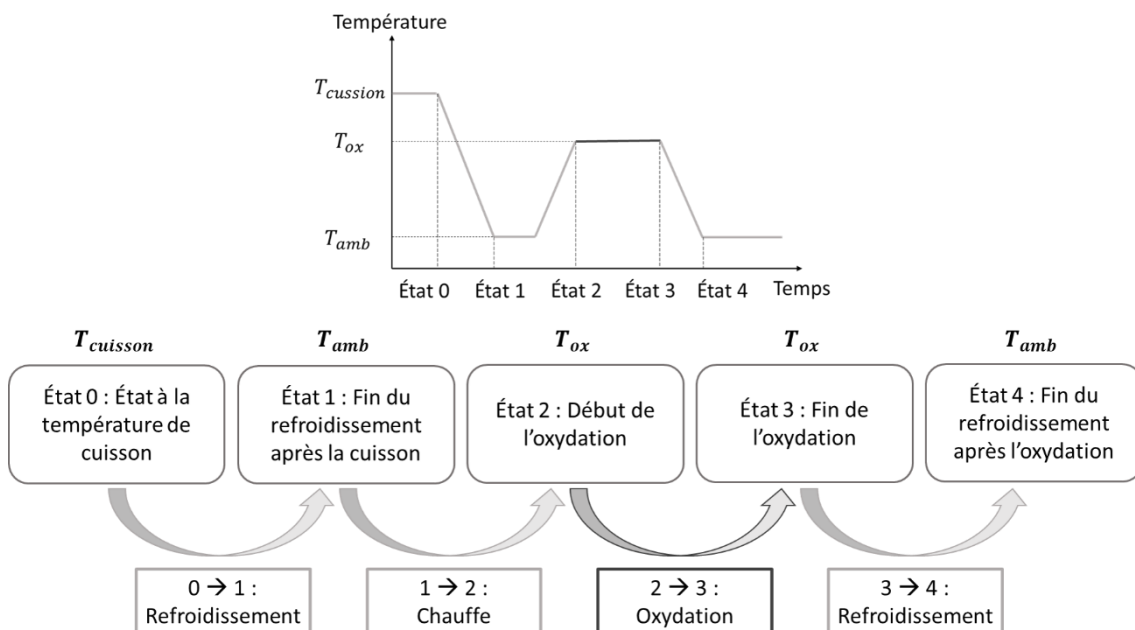


Figure 3-10. Présentation générale du modèle : schématisation des différentes étapes du processus d'oxydation simulées

La [Figure 3-11](#) illustre la méthode de calcul et les étapes de calcul pour reproduire les différents états de l'assemblage collé présentés précédemment. La principale difficulté est que le solveur de l'équation de transport d'Abaqus est utilisé à la fois pour l'équation de chaleur et pour l'équation d'évolution du paramètre γ . Par conséquent, la variable NT11 (11^{ème} degré de liberté (DDL) au nœud) correspond successivement à la température et au paramètre de vieillissement γ . Pour gérer cette difficulté, des étapes de transition (étapes 3 et 5) permettant le basculement entre ces deux types de DDL sont ajoutées et des sous-routines en langage FORTRAN sont utilisées.

Le champ du paramètre γ est calculé en premier lieu dans un cadre isotherme, la variable NT11 correspondant alors à γ . Ce champ est ensuite importé dans le calcul en le stockant dans un tableau définissant un champ (FIELD) à l'aide de la sous-routine USDFLD. De même le champ de température peut être calculé en amont et importé dans le calcul. Dans le cas de l'assemblage étudié, l'application d'une différence de température uniforme est suffisante car les épaisseurs sont faibles. Cependant, dans un cadre plus général, il est possible de réaliser des calculs de convection naturelle pour obtenir l'évolution réelle de la température au sein de l'assemblage.

Finalement, la sous-routine UEXPAN est utilisée pour calculer les déformations générées par les variations de température et du paramètre γ .

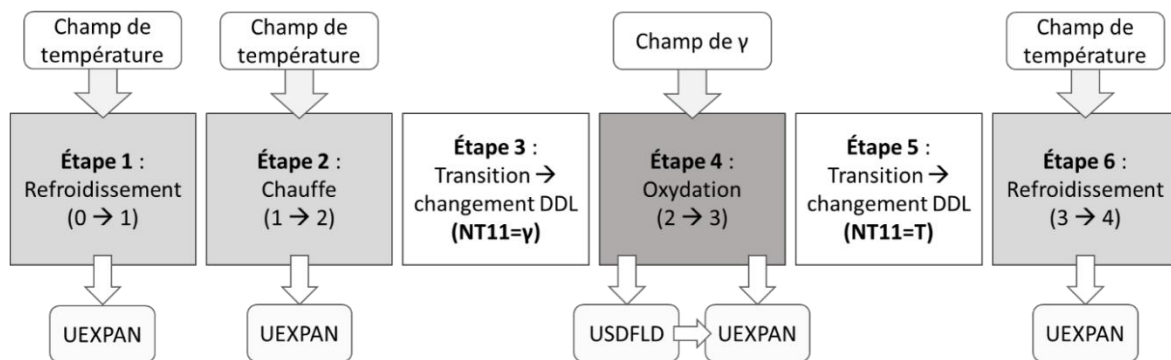


Figure 3-11. Schématisation des étapes de calcul, des sous-routines et champs prédéfinis utilisés dans le modèle

Une étude paramétrique sur la sensibilité à la thermo-oxydation de différentes configurations d'éprouvettes d'assemblages collés est disponible dans l'[Annexe D](#). Cette étude utilise le modèle présenté dans un cadre général basé sur des données de la littérature.

3.2. Détermination des déformations produites par la thermo- oxydation

3.2.1. Observations des retraits associés aux déformations au sein de l'assemblage collé

Afin d'observer l'évolution du retrait avec la durée d'oxydation, des vieillissements successifs sur des joints collés sont réalisés. Les mêmes zones sont observées à l'issue de chaque vieillissement suivant la procédure avec le microscope Alicona présentée dans la partie 2.3.1. Pour chacun des assemblages étudiés, deux zones sur chacune des faces sont suivies comme illustré sur la [Figure 3-12](#).

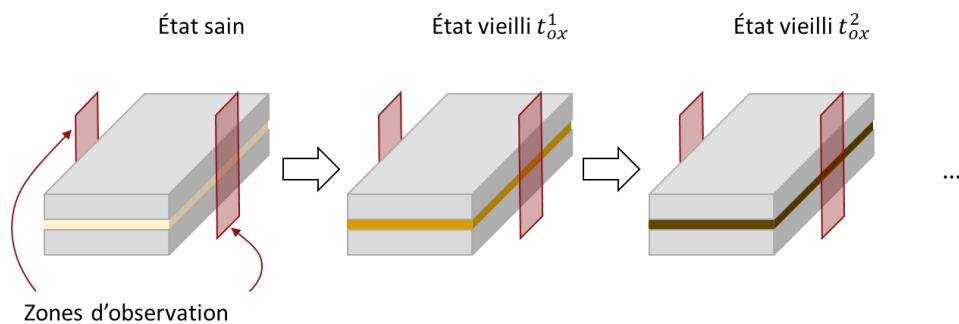


Figure 3-12. Illustration des observations du joint collé après vieillissements successifs

Les deux environnements mentionnés dans le [Chapitre 2](#) (air à pression atmosphérique et 2bar d'oxygène) sont étudiés. De plus, comme mentionné dans le [Chapitre 1 1.1.1](#), différents types de traitement de surface peuvent être appliqués sur le substrat lors du processus de collage. Les traitements de surface de type chimique avec application d'un primaire (norme à SAFRAN) et laser (en cours de développement) sont alors considérés afin d'évaluer en première approche l'influence de ces traitements sur l'oxydation du joint.

La [Figure 3-13](#) et la [Figure 3-14](#) présentent les évolutions des profils de retrait en fonction de la durée d'oxydation à 150°C sous air pour les deux zones considérées respectivement pour un traitement chimique et un traitement laser. La [Figure 3-15](#) présente, quant à elle, le cas pour un vieillissement sous 2bar d'oxygène avec un traitement de surface laser.

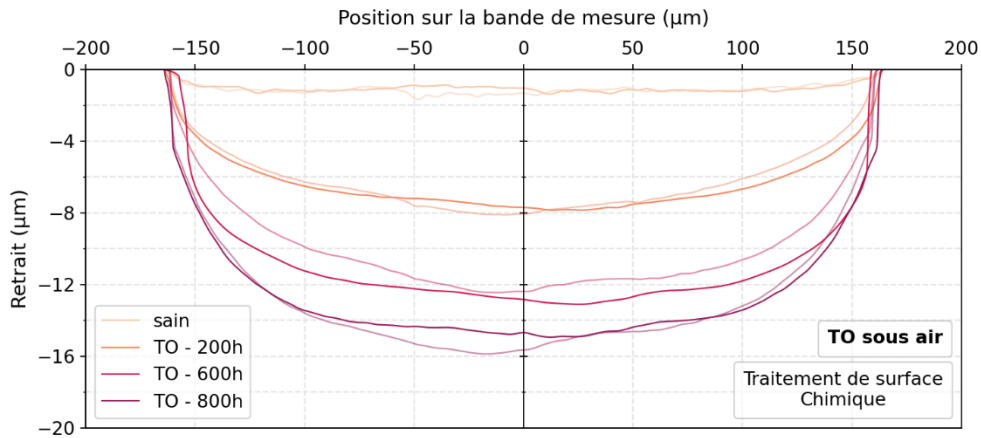


Figure 3-13. Profils de retrait dans deux zones d'un joint collé ayant eu un traitement de surface chimique après thermo-oxydation (TO) sous air à 150°C pendant différentes durées

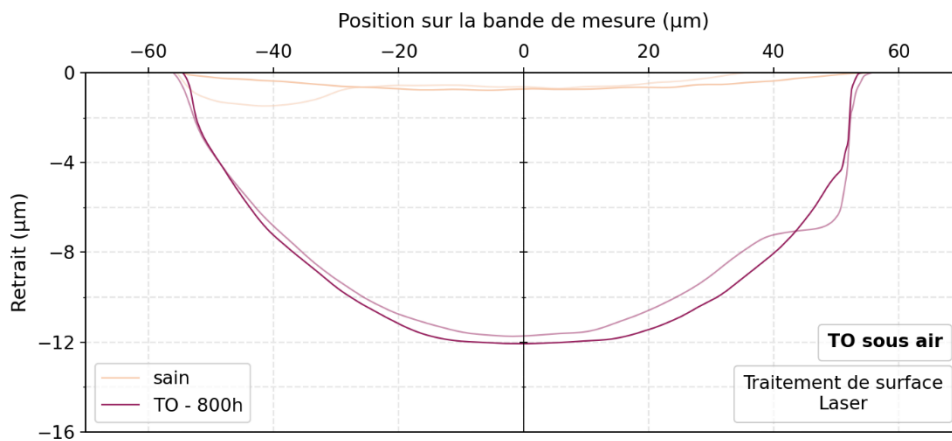


Figure 3-14. Profils de retrait dans deux zones d'un joint collé ayant eu un traitement de surface laser après thermo-oxydation (TO) sous air à 150°C pendant différentes durées

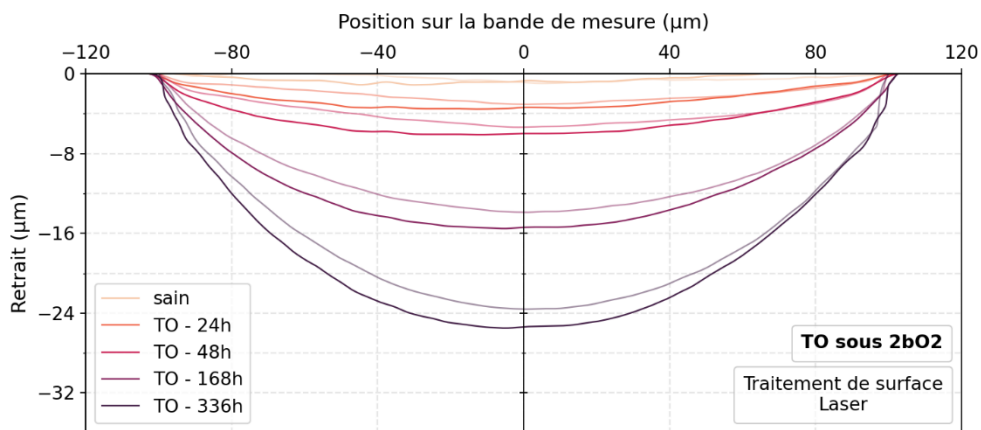


Figure 3-15. Profils de retrait dans deux zones d'un joint collé ayant eu un traitement de surface laser après thermo-oxydation (TO) sous 2bar d'O₂ à 150°C pendant différentes durées

L'évolution du retrait en fonction de la durée d'oxydation est similaire dans les deux zones pour chaque cas considéré impliquant un impact de la thermo-oxydation répétable.

La comparaison des profils de retrait entre les différents cas ne peut pas se faire directement car les épaisseurs des échantillons observés sont différentes et les retraits sont dépendants de ces épaisseurs. Il peut néanmoins être noté que la forme des profils varie suivant le cas observé. En effet, lors d'un vieillissement sous air, la comparaison des résultats pour deux traitements de surface montre que le retrait proche des interfaces diminue de manière légèrement moins abrupte dans le cas du traitement laser. Cette observation est encore plus nette lors d'un vieillissement sous 2bar d'O₂ avec un traitement laser. Ainsi, bien que le traitement de surface ait une incidence quelque peu visible sur le retrait aux interfaces, son effet reste négligeable en comparaison de l'influence de l'environnement (sous air ou sous 2bar d'O₂). Pour analyser l'origine de ces différences, il est nécessaire de passer par la modélisation, ce qui est abordé dans la section suivante.

L'étude réalisée dans le [Chapitre 2](#) sur l'adhésif massif a permis de faire le lien entre le retrait et le paramètre γ . Bien qu'il ait été supposé que les effets de l'oxydation soient transférables de l'adhésif massif à l'adhésif confiné dans l'assemblage collé, il est nécessaire de vérifier si la corrélation entre les deux grandeurs est toujours existante. Comparativement au cas de l'adhésif massif où le gradient de retrait peut être observé au sein de la couche oxydée, seule la donnée en surface est accessible ici. Ainsi la comparaison avec le paramètre γ ne peut se faire qu'avec les données en surface, soit les données maximales.

La [Figure 3-16](#) présente donc les évolutions du retrait maximal en fonction de γ_{max} pour un vieillissement sous air en (a) et sous 2bar d'oxygène en (b). Cette évolution ne peut pas être observée pour le cas vieilli sous air avec le traitement de surface laser car une seule durée d'oxydation a été étudiée.

Dans les deux cas présentés, l'évolution peut être décrite par une équation linéaire indiquant une corrélation directe entre les deux grandeurs, ce qui est en accord avec l'observation faite dans le cas de l'adhésif seul. Par conséquent, la déformation volumique engendrée par la thermo-oxydation peut être déterminée en fonction du paramètre de vieillissement γ .

Une différence d'évolution du retrait maximal peut être notée entre les deux environnements de vieillissement. Il s'avère, en effet, que le retrait maximal augmente plus fortement avec γ_{max} sous 2bar d'oxygène que sous air à pression atmosphérique. La différence de traitement de surface entre les deux cas considérés peut jouer un rôle. Par ailleurs, il peut être observé que la dispersion est très limitée, indiquant que l'oxydation est homogène sur la surface.

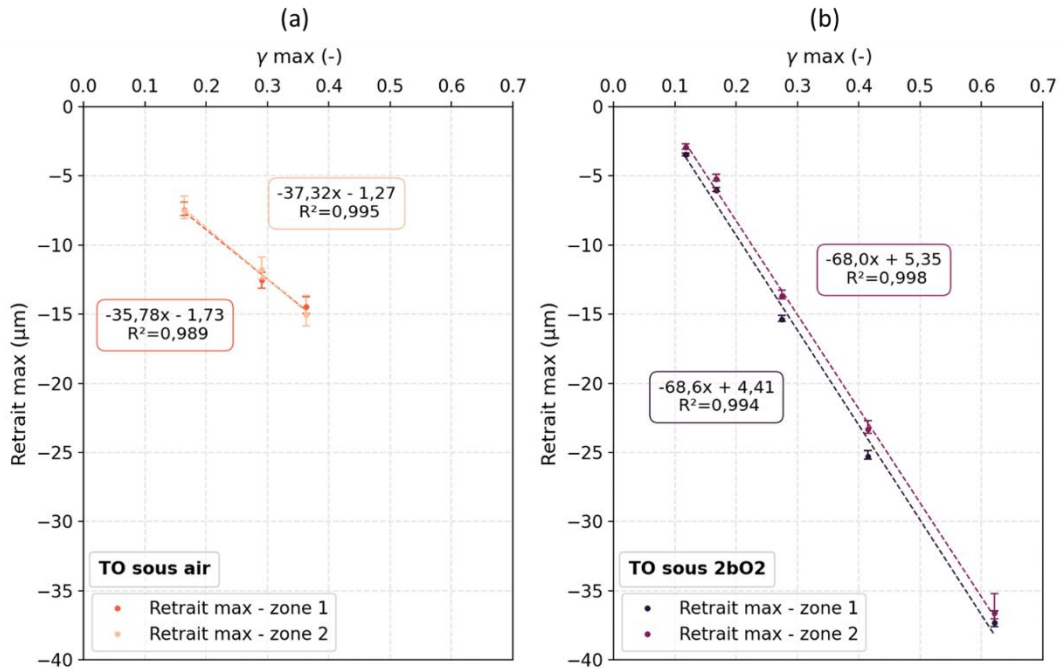


Figure 3-16. Evolution du retrait maximal dans le joint collé en fonction de γ_{max} pour une thermo-oxydation (TO) à 150°C (a) sous air et (b) sous 2bar d'O₂

3.2.2. Simulation des retraits engendrés par la thermo-oxydation

Le modèle éléments finis présenté dans la partie 2.3.2 est utilisé ici pour simuler le retrait associé aux déformations causées par la thermo-oxydation. Le comportement de l'adhésif est modifié pour prendre en compte l'effet de l'oxydation. Dans le cadre de l'hypothèse de similarité, la loi identifiée dans le Chapitre 2 3.2 est utilisée.

Étant donné que le processus de vieillissement oxydatif implique également des variations de température, entraînant ainsi des déformations thermiques, il est nécessaire d'employer la méthode de calcul exposée dans la partie 3.1.

Il ne reste donc plus qu'à définir la forme des déformations volumiques induites par la thermo-oxydation. Le retrait maximal évoluant linéairement avec γ_{max} et la déformation étant nulle pour un γ nul, il est choisi de modéliser les déformations causées par la thermo-oxydation de façon similaire à celle des déformations thermiques :

$$\varepsilon_{TO} = \alpha_{TO} \cdot \Delta\gamma \quad \text{Équation 3-2}$$

Avec α_{TO} un coefficient à identifier. La modélisation choisie implique donc que la déformation est la conséquence d'une variation de γ . Pour déterminer le coefficient, plusieurs calculs sont lancés avec différents valeurs de α_{TO} jusqu'à converger vers une valeur permettant de reproduire le retrait mesuré expérimentalement.

La Figure 3-17 donne un exemple des champs obtenus à l'issue d'un calcul avec en (a) le champ du paramètre γ , qui est unidimensionnel, en (b) le champ des déformations chimiques engendrées et en (c) le retrait résultant.

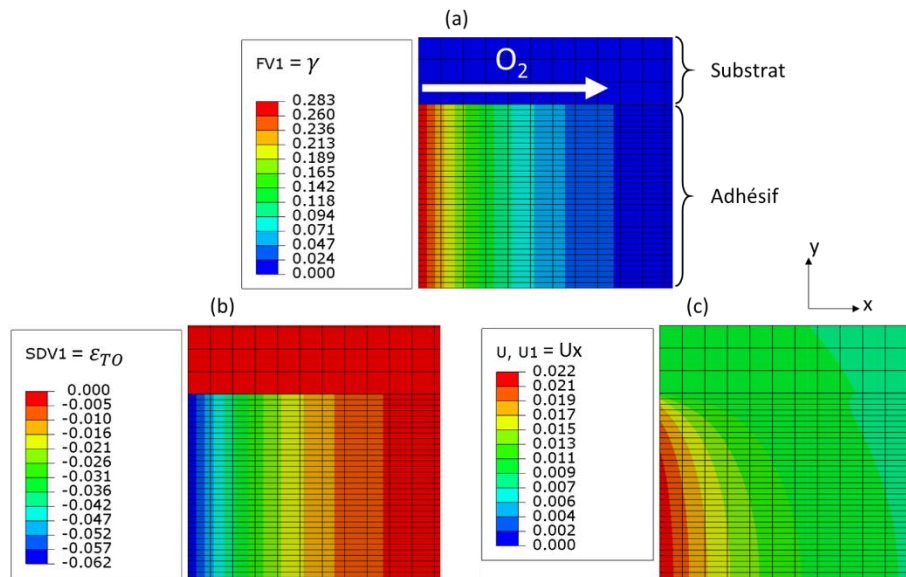


Figure 3-17. Champs (a) du paramètre γ , (b) des déformations chimiques dues à la thermo-oxydation et (c) des retraits associés aux déformations au sein de l'assemblage collé obtenus à l'issue du calcul avec le modèle de thermo-oxydation

Avant de présenter les comparaisons entre retrait numérique et expérimental, un point important à noter est que contrairement à ce qui a été observé lors de la simulation du retrait initial, l'évaluation des déformations engendrées par la thermo-oxydation dépend du comportement. En effet, le retrait obtenu avec le modèle est différent lorsqu'un comportement élastique sain (donc avec des propriétés constantes) est défini pour l'adhésif à la place du comportement dépendant de l'oxydation identifié. C'est ce qu'illustre la Figure 3-18 où les retraits numériques pour deux durées d'oxydation sous air à pression atmosphérique pour un coefficient α_{TO} donné sont tracés pour les deux comportements considérés.

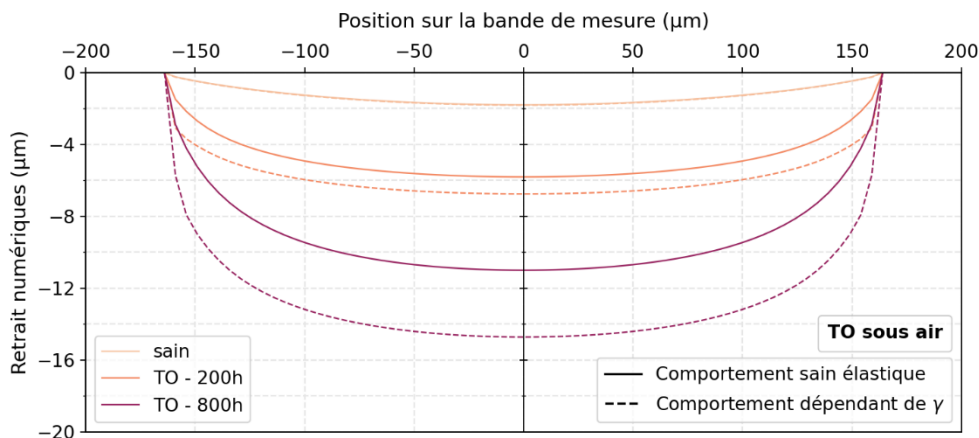


Figure 3-18. Comparaison des retraits numériques au sein de l'assemblage collé thermo-oxydé (TO) pour différents comportements mécaniques de la colle

Dans le cas du retrait initial, la sollicitation thermique est uniforme tout comme le comportement ce qui minimise l'impact de ce comportement sur l'évaluation des déformations. Alors que dans le cas du retrait dû à l'oxydation, le champ de sollicitation externe est hétérogène (champ de γ) et le comportement fortement non-linéaire dépend du champ. Par conséquent, la connaissance du comportement est nécessaire pour l'évaluation du gradient des déformations causées par la thermo-oxydation. Les résultats présentés par la suite sont donc amenés à évoluer avec le perfectionnement de la loi de comportement, notamment avec l'ajout de la viscosité et des relaxations de contrainte associées. Néanmoins, l'outil pour évaluer ces déformations est opérationnel et cela n'impacte pas les conclusions amenées à la fin de la partie.

Différents calculs sont donc exécutés pour correspondre aux trois cas présentés dans la section précédente : vieillissement sous air avec traitement de surface chimique, vieillissement sous air avec traitement de surface laser et vieillissement sous 2bar d'oxygène avec traitement de surface laser. L'épaisseur est le seul paramètre à modifier entre les deux calculs correspondant aux cas vieillis sous air. Pour le cas sous 2bar d'oxygène, en plus de modifier l'épaisseur, le champ de γ change également comparativement aux calculs pour un vieillissement sous air.

Pour le cas du vieillissement sous air avec un traitement de surface chimique (épaisseur de $331\mu\text{m}$), une valeur du coefficient α_{TO} de $-0,22$ permet d'obtenir les retraits numériques pour différentes durées de vieillissement tracés sur la Figure 3-19. Ces profils sont comparés aux retraits expérimentaux précédemment présentés.

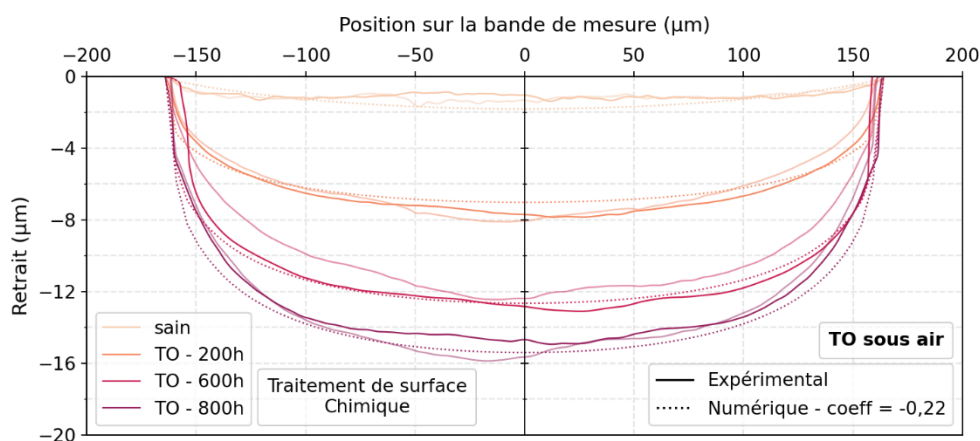


Figure 3-19. Comparaison des profils de retraits expérimentaux et numériques pour une thermo-oxydation (TO) à 150°C sous air avec un traitement de surface chimique

L'écart entre les profils numériques et expérimentaux est très faible et avec des formes de profil très proches. Un unique coefficient permet donc de reproduire toute l'évolution du profil de retrait en fonction de la durée d'oxydation, ce qui confirme la corrélation entre la déformation volumique irréversible et le paramètre γ .

La même valeur de coefficient (-0,22) est utilisée pour le cas vieilli sous air avec un traitement de surface laser (épaisseur 110 μm) et permet d'obtenir la courbe en pointillé présentée sur la [Figure 3-20](#). Un second profil de retrait obtenu pour une valeur du coefficient égale à -0,19 est également tracé sur la [Figure 3-20](#). La forme des profils numériques est moins fidèle à celle du profil expérimental comparativement au cas avec traitement de surface chimique. Toutefois, pour α_{TO} égal à -0,19, le retrait maximal est correctement évalué.

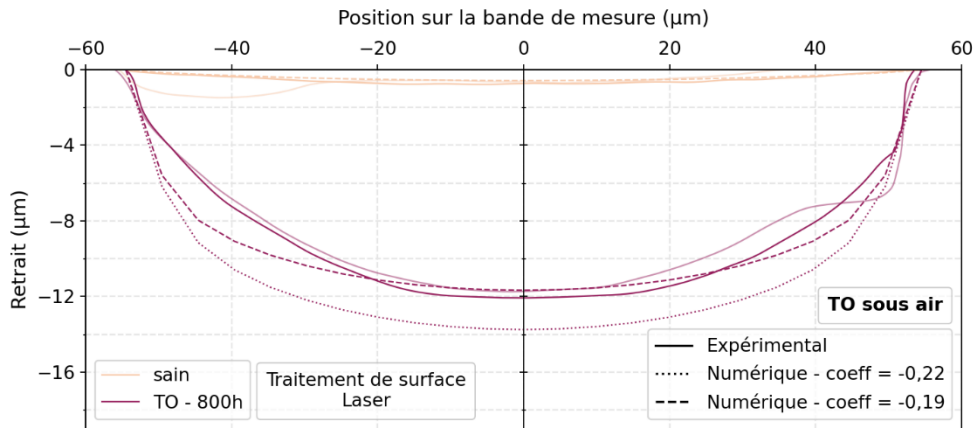


Figure 3-20. Comparaison des profils de retraits expérimentaux et numériques pour une thermo-oxydation (TO) à 150°C sous air avec un traitement de surface laser

Les deux valeurs de coefficient déterminées (-0,19 et -0,22) sont également utilisées pour reproduire les retraits sous 2bar d'oxygène avec traitement de surface laser (épaisseur 200 μm) qui sont présentés sur la [Figure 3-21](#). Il est clair en comparant les profils numériques à ceux expérimentaux que la modélisation ne permet pas de reproduire la forme des profils. Concernant l'évaluation du retrait maximal, la valeur -0,19 semble préférable pour appréhender l'ensemble des durées d'oxydation (notamment les temps courts).

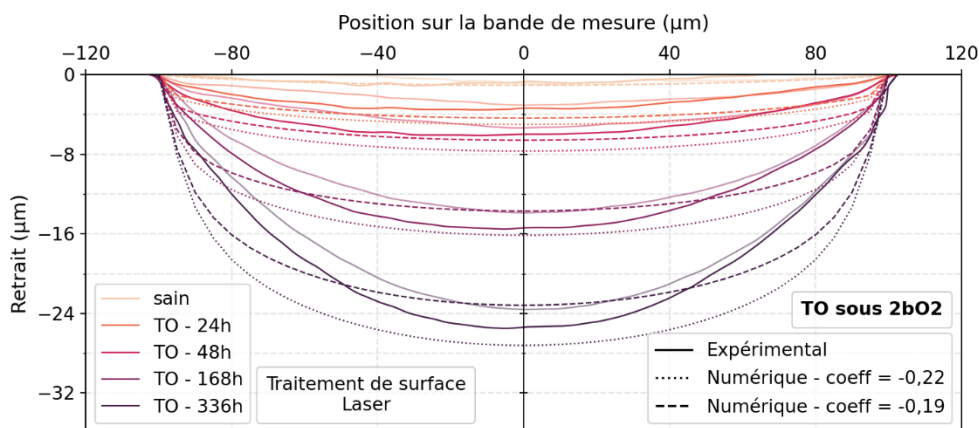


Figure 3-21. Comparaison des profils de retraits expérimentaux et numériques pour une thermo-oxydation (TO) à 150°C sous 2bar d'O2

Une valeur du coefficient α_{TO} de -0,19 est un compromis permettant de reproduire les retraits maximaux pour des vieillissements sous air et sous 2bar d'O₂ pour un traitement de surface laser. Cette valeur est donc retenue pour la suite car l'ensemble des éprouvettes d'assemblage collé utilisées durant ces travaux est produit avec le même traitement laser, comme énoncé dans le [Chapitre 1 1.1.1](#).

Le fait que le modèle soit en mesure de reproduire la forme des profils que dans un des trois cas indique que la différence de forme n'est pas liée à la différence d'épaisseur du joint collé. Une autre explication de cette différence pourrait être que la diffusion-réaction de l'oxygène dans l'adhésif confiné dans l'assemblage collé peut être différente à cœur et proche des interfaces en fonction du traitement de surface et de l'environnement. L'hypothèse d'un champ d'oxydation unidimensionnel semble valide dans le cas d'un vieillissement sous air car la forme du profil de retrait est correctement reproduite, surtout pour un traitement de surface chimique. Cependant dans le cas d'un vieillissement sous 2bar d'oxygène, où les conditions limites de la surface en contact avec l'environnement changent, et notamment avec un traitement de surface laser, il est possible que le champ soit influencé par l'interface et devienne bidimensionnel puisque le retrait proche des interfaces n'est pas reproduit. Une procédure inverse pourrait être menée pour quantifier cet effet en supposant que la loi reliant les déformations volumiques à la thermo-oxydation est linéaire et s'applique à toutes les situations. Toutefois ce travail demande de la puissance de calcul et une mise au point des outils d'optimisation qui n'a pas été envisagée dans cette thèse.

Finalement, la modélisation développée à partir de l'étude sur l'adhésif massif permet de reproduire les retraits engendrés par la thermo-oxydation dans le joint collé, parfaitement dans le cas d'un vieillissement sous air et uniquement pour les valeurs maximales dans le cas sous 2bar d'oxygène. Les effets de l'oxydation sur l'adhésif confiné dans l'assemblage collé sont donc semblables à ceux observés dans l'adhésif massif. L'impact de l'interface reste négligeable dans le cas sous air indépendamment du traitement de surface, une étude plus approfondie est cependant nécessaire dans le cas sous 2bar d'O₂.

3.3. Ce qu'il faut retenir sur la thermo-oxydation de l'assemblage collé

Une méthode de simulation par éléments finis avec plusieurs étapes de calcul est utilisée pour étudier l'impact de la thermo-oxydation sur le comportement mécanique de l'assemblage collé. Cette méthode s'appuie sur différents outils présentés dans le [Chapitre 2](#), tels que la modélisation du gradient d'oxydation via le paramètre de vieillissement γ , ainsi que la description du comportement mécanique de l'adhésif en fonction de la température et de l'indicateur d'oxydation γ .

La modélisation des déformations causées par la thermo-oxydation via une relation avec le paramètre γ est validée par l'existence d'un coefficient unique permettant de reproduire les retraits en surface, observés dans le joint pour différentes durées d'oxydation. La modélisation choisie et adaptée pour l'adhésif massif permet de reproduire les profils de retrait en fonction de la durée de vieillissement de l'adhésif in-situ, en ajustant les paramètres en fonction de la complexité du comportement décrit. Par conséquent, dans le contexte de cette analyse couplant chimie thermique et mécanique, les effets de la thermo-oxydation sur l'adhésif confiné dans le joint semblent très semblables à ceux identifiés sur l'adhésif massif.

La méthode numérique mise en place permet de suivre l'évolution des contraintes et déformations pendant tout le processus de vieillissement, fournissant ainsi une connaissance détaillée du transitoire. Cette connaissance est essentielle pour établir un couplage futur entre l'oxydation et la réponse sous charge mécanique.

4. Conclusion

L'analyse du comportement mécanique non vieilli de l'assemblage collé a été menée dans un premier temps. Pour ce faire, le comportement mécanique des substrats a été caractérisé et une analyse DSC de l'adhésif de l'assemblage collé, suivie d'essais d'ultra-micro-indentation in-situ ont été réalisés. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus sur l'adhésif seul produit en plaque épaisse, ce qui a permis de conclure au faible écart entre les comportements et ainsi d'utiliser le modèle développé dans le [Chapitre 2](#) pour décrire le comportement de l'adhésif confiné dans le joint. L'état initial de déformation et de contrainte de l'assemblage collé a été évalué en observant le retrait présent au sein de l'adhésif et en utilisant un modèle numérique. Il est intéressant de noter que l'évaluation numérique des déformations résiduelles à la cuisson en imposant un champ spatial constant de la température est indépendante du comportement des constituants de l'assemblage, ce qui a permis d'identifier simplement le changement de volume généré par la cuisson et par voie de conséquence le champ de contrainte résiduel induit.

Ensuite, la thermo-oxydation de l'assemblage collé a été étudiée en utilisant une méthode de calcul éléments finis constituée de plusieurs étapes pour gérer les déformations thermiques et celles dues à l'oxydation. Avec la méthode mise en place, l'état de contrainte et de déformation dans l'assemblage collé pendant le processus de vieillissement peut être déterminé. Il est important de souligner que la valeur des paramètres identifiés devra cependant être adaptée après enrichissement de la loi de comportement car l'évaluation des déformations engendrées par la thermo-oxydation est dépendante du comportement contrairement aux déformations thermiques. La corrélation entre les déformations et le paramètre de vieillissement a ainsi été validée grâce à la comparaison entre les retraits numériques et expérimentaux causés par la thermo-oxydation. Cette comparaison a également confirmé que les effets de la thermo-oxydation sur le comportement de l'adhésif confiné dans l'assemblage collé sont similaires à ceux sur l'adhésif seul sous forme massive. Il ne semble donc pas y avoir d'oxydation préférentielle au niveau des interfaces, bien qu'un effet de l'interface soit présent dans le cas sous 2bar d'oxygène. Ce point nécessite des travaux qui dépassent le cadre de cette thèse.

Maintenant que les outils permettant d'évaluer les champs mécaniques d'un assemblage collé thermo-oxydé ont été développés, les travaux suivants peuvent se concentrer sur l'étude expérimentale et numérique de l'amorçage de fissure sous gradient d'oxydation.

Chapitre 4 : Essai mécanique adapté à
l'étude de l'amorçage de fissure dans
un joint collé vieilli par thermo-
oxydation

Chapitre 4 : Essai mécanique adapté à l'étude de l'amorçage de fissure dans un joint collé vieilli par thermo-oxydation.....	109
1. Introduction	111
2. Présentation de l'essai mécanique adapté.....	112
2.1. Fabrication et préparation des éprouvettes.....	112
2.2. Mise en place de l'essai : utilisation d'un montage multi-instrumenté.....	113
2.3. Sources de variabilité des résultats d'essais	116
2.4. Ce qu'il faut retenir sur l'essai mécanique adapté à l'étude de l'amorçage dans un assemblage collé oxydé.....	118
3. Analyse des résultats d'essais de flexion 3 points sur assemblages collés sains et thermo-oxydés	119
3.1. Essais sur éprouvettes saines.....	119
3.2. Essais sur éprouvettes vieilles par thermo-oxydation.....	124
3.2.1. Scénario de fissuration d'une éprouvette thermo-oxydée	124
3.2.2. Abattement des grandeurs à l'amorçage avec l'oxydation.....	128
3.3. Ce qu'il faut retenir sur la caractérisation expérimentale de l'amorçage de fissure dans un joint collé vieilli par thermo-oxydation.....	133
4. Conclusion	134

1. Introduction

L'enjeu industriel majeur à long terme est d'assurer la fiabilité des assemblages collés soumis à un vieillissement thermo-oxydant. Il est donc essentiel de pouvoir prédire la ruine prématurée des collages oxydés. Les structures visées par cette étude (aube FAN) sont critiques et ce qui prime en premier lieu est de capter le chargement qui amorce le premier endommagement et l'effet de l'oxydation sur cette limite. La propagation de la fissure menant à la rupture est une autre problématique qui ne sera pas abordée ici. Pour caractériser cet amorçage et l'effet de l'oxydation, des essais mécaniques spécifiques sur la structure doivent être réalisés. Toutefois, comme énoncé dans le [Chapitre 1.2](#), les essais existants pour tester les assemblages collés sont optimisés pour uniformiser au maximum les contraintes dans le joint de colle et réduire les singularités aux bords (Alfonso et al., 2018; Carrere et al., 2015; Cognard et al., 2010), pour permettre une identification plus directe du comportement et faciliter le calcul de la résistance mécanique. Ces essais semblent alors peu adaptés au cas fortement hétérogène d'un collage oxydé. D'autant qu'il n'est pas possible de saturer l'éprouvette en oxygène pour employer une méthode d'indentification inverse. Actuellement, il n'y a pas de norme pour tester de telles structures, il s'est donc avéré indispensable de mettre en place une nouvelle méthodologie expérimentale pour étudier l'amorçage de fissure dans un joint collé vieilli par thermo-oxydation. L'analyse de l'impact de l'oxydation repose alors sur la comparaison directe de la limite d'amorçage entre cas sain et oxydé.

L'essai doit respecter plusieurs contraintes pour permettre cette étude :

- La fissure doit s'amorcer dans la zone oxydée donc au bord de la zone de recouvrement.
- La zone d'amorçage doit être répétable pour permettre le suivi efficace de l'amorçage.
- L'amorçage de la fissure ne doit pas entraîner une propagation brutale de celle-ci.

La configuration retenue, permettant de vérifier ces différents points, est l'essai de flexion 3 points sur éprouvette à simple recouvrement (Single Lap Joint ou SLJ). Du fait de l'asymétrie de l'éprouvette, une partie se trouve toujours en tension tandis que l'autre est en compression. Par conséquent, la fissure s'amorce toujours dans la même partie, celle en tension (Karachalios et al., 2013). La stabilité de la fissuration est observée, bien qu'elle ne soit pas toujours assurée pour ce type d'essai, car elle dépend du système étudié. Des essais de flexion 4 points, permettant un moment de flexion constant dans la zone de recouvrement et donc une analyse de l'état de contrainte simplifiée, ont également été testés dans la littérature. Cependant, l'assemblage étudié n'est pas assez rigide pour permettre une fissuration dans cette configuration (Grant et al., 2009b).

Ce chapitre présente donc dans un premier temps l'essai mécanique de flexion 3 points sur éprouvette SLJ déployé dans cette thèse. Une multi-instrumentation est également associée à la machine d'essai pour étudier le plus finement possible le scénario de fissuration.

Dans un second temps, les résultats d'essais sur éprouvettes saines et thermo-oxydées sont examinés. L'impact de l'oxydation sur le scénario de fissuration est évalué et l'amorçage est appréhendé via son lien avec les indicateurs d'oxydation défini dans le [Chapitre 2](#). Finalement, ces résultats permettent de vérifier la validité de l'approche choisie qui met en avant l'impact de l'oxydation dans l'épaisseur de l'adhésif plutôt que dans les interfaces.

2. Présentation de l'essai mécanique adapté

2.1. Fabrication et préparation des éprouvettes

Les éprouvettes à simple recouvrement (Single Lap Joint ou SLJ) sont produites suivant un protocole défini à SAFRAN et dont les différentes étapes sont illustrées sur la [Figure 4-1](#). Les dimensions des plaques de titane et de la longueur de recouvrement sont données par la norme EN 2243-1. Un support a été fabriqué en conséquence (en amont de ces travaux) pour obtenir une zone de recouvrement homogène sur toute la longueur de la plaque. Après l'application d'un traitement de surface laser sur la zone à coller des plaques de titane, le premier substrat est positionné dans le support puis le film de colle est déposé sur la zone. Des cales téflon sont insérées pour assurer une épaisseur de colle constante. Le deuxième substrat est ensuite placé puis des serre-joints sur des barres sont disposés pour assurer une répartition uniforme de la pression. L'ensemble est mis en étuve et suit le cycle de cuisson industriel défini dans le [Chapitre 1 1.1.2](#). Une fois la cuisson terminée, les éprouvettes sont découpées au jet d'eau. Sept éprouvettes sont découpées pour chaque lot de plaques assemblées dont une éprouvette sacrificielle (celle du milieu avec une des cales téflon).

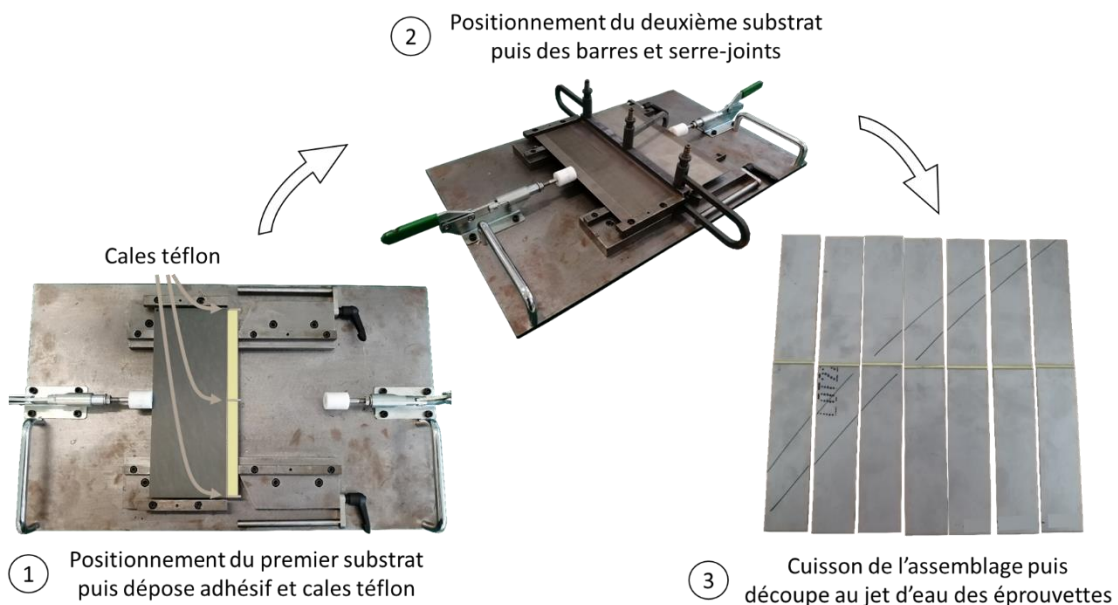


Figure 4-1. Étapes de fabrication des éprouvettes à simple recouvrement (Single Lap Joint ou SLJ)

Une vue de la tranche des éprouvettes obtenues après découpe est disponible sur la [Figure 4-2-\(a\)](#). Un bourrelet de colle variable d'une éprouvette à l'autre est présent aux bords de la zone de recouvrement. L'objectif étant de comparer des résultats d'essais sur éprouvettes saines et oxydées, il est nécessaire d'avoir des éprouvettes les plus similaires possibles. Les bourrelets sont donc retirés à l'aide d'une lime. Les éprouvettes sont également polies sur les deux faces suivant le protocole mentionné dans le [Chapitre 3 2.1](#) pour permettre l'observation de l'amorçage de fissure durant l'essai. L'extrémité de la zone de recouvrement après ces étapes de préparation est visible sur la [Figure 4-2-\(b\)](#).

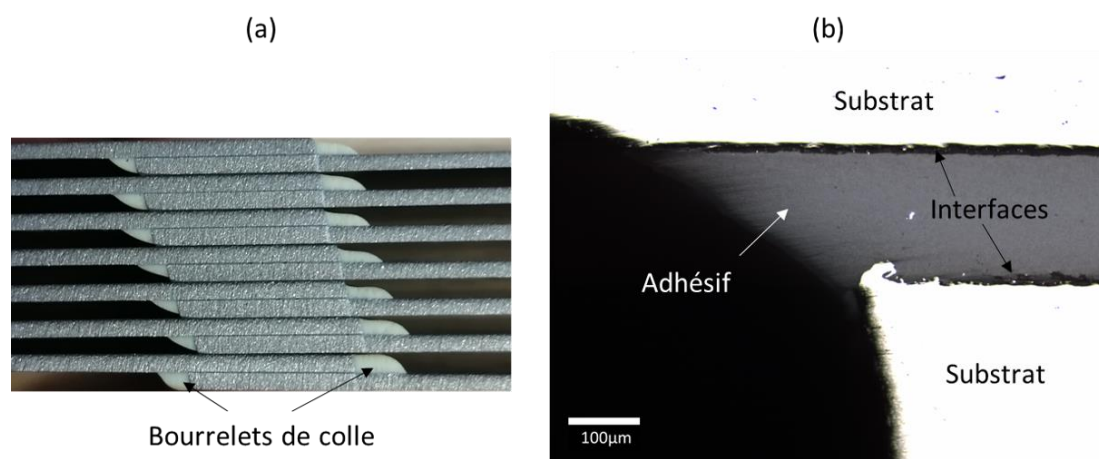


Figure 4-2. (a) Vue de la tranche d'un lot d'éprouvettes après découpe ; (b) Vue agrandie au microscope optique du bord de la zone de recouvrement d'une éprouvette après retrait du bourrelet de colle et polissage

2.2. Mise en place de l'essai : utilisation d'un montage multi-instrumenté

Un montage multi-instrumenté est mis en place pour suivre l'amorçage de fissure dans le joint collé sollicité en flexion 3 points. Un suivi par émission acoustique, par caméra et par microscopie longue distance QUESTAR est ainsi réalisé. Cette partie s'attache à présenter les différents éléments du montage.

La [Figure 4-3](#) présente une vue d'ensemble de la machine de traction, pouvant également faire de la fatigue, sur laquelle est montée une enceinte à environnement contrôlé. Des vieillissements sous pression d'oxygène ou d'azote en température peuvent être menés simultanément à l'essai mécanique. Dans le cadre de ces travaux, les éprouvettes ont été testées mécaniquement à température ambiante après un vieillissement thermo-oxydant. Des premiers essais couplés ont été réalisés à la fin de l'étude, les résultats et commentaires sont disponibles dans l'[Annexe E](#).

Deux vues agrandies de l'intérieur de l'enceinte sont également disponibles sur la [Figure 4-3](#) avec le montage de flexion 3 points, l'éprouvette SLJ et les capteurs d'émission acoustique (EA). Ces derniers permettent d'enregistrer durant l'essai, l'énergie libérée sous forme d'ondes sonores lors d'événements physiques locaux. Parmi les nombreuses données accessibles à partir des ondes enregistrées, seules l'amplitude EA et l'énergie cumulée sont utilisées pour étudier la fissuration. Pour des signaux ayant dépassés un seuil fixé, l'amplitude EA correspond à l'extremum du signal et l'énergie cumulée à la somme des énergies libérées.

La distance entre appuis sur le support de flexion 3 points est fixée pour tous les essais à 60mm. Des cales de l'épaisseur du substrat sont placées sous l'appui de gauche pour que l'appui du haut soit perpendiculaire à la surface de l'éprouvette.

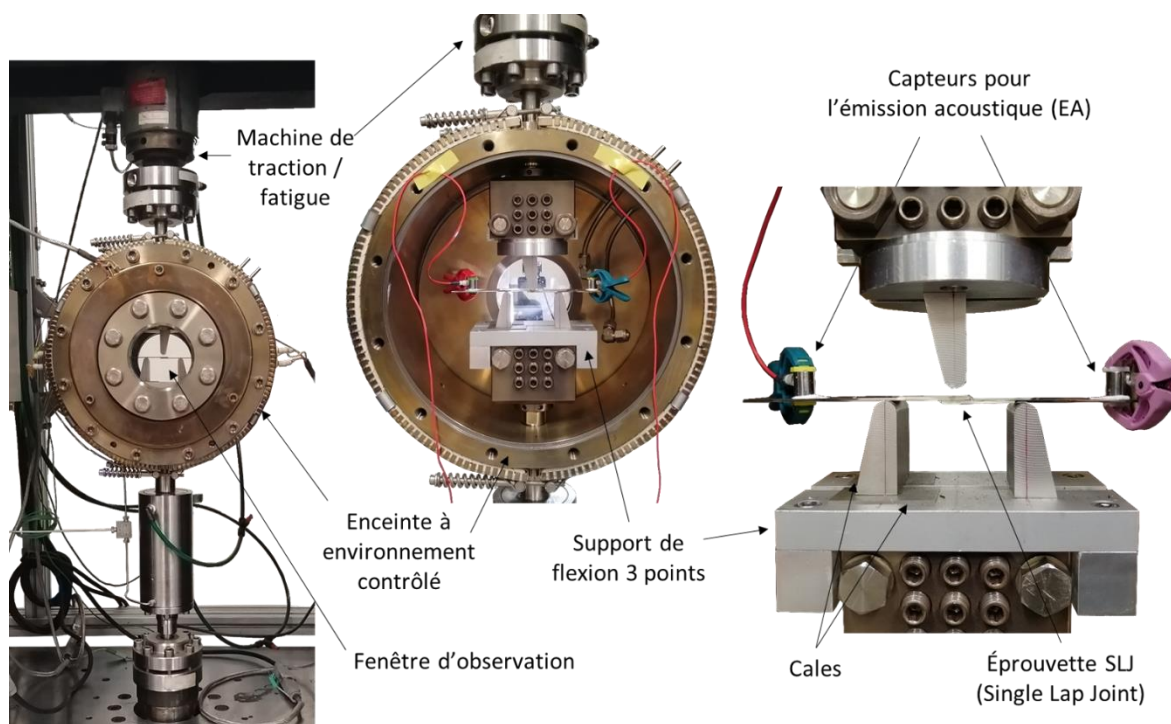


Figure 4-3. Présentation du montage multi-instrumenté avec la machine d'essai, l'enceinte à environnement contrôlé, le support de flexion 3 points, l'éprouvette SLJ et l'instrumentation pour l'émission acoustique

Un microscope longue distance QUESTAR est positionné à l'avant de la machine d'essai, comme illustré sur la [Figure 4-4](#). La mise au point du microscope est faite sur le bord de l'éprouvette où la fissure est le plus susceptible de s'amorcer, soit le bord qui sera sollicité en traction (Karachalios et al., 2013). Dans la configuration présentée sur la [Figure 4-3](#), ce bord est à gauche.

La vue accessible avec la caméra associée au microscope est également présentée sur la [Figure 4-4](#). Du ruban adhésif opaque est placé sur les substrats en titane pour améliorer le contraste de luminosité. Cet appareil permet d'avoir une vue focalisée sur le bord de l'assemblage collé et d'ainsi pouvoir étudier avec précision l'amorçage de fissure.

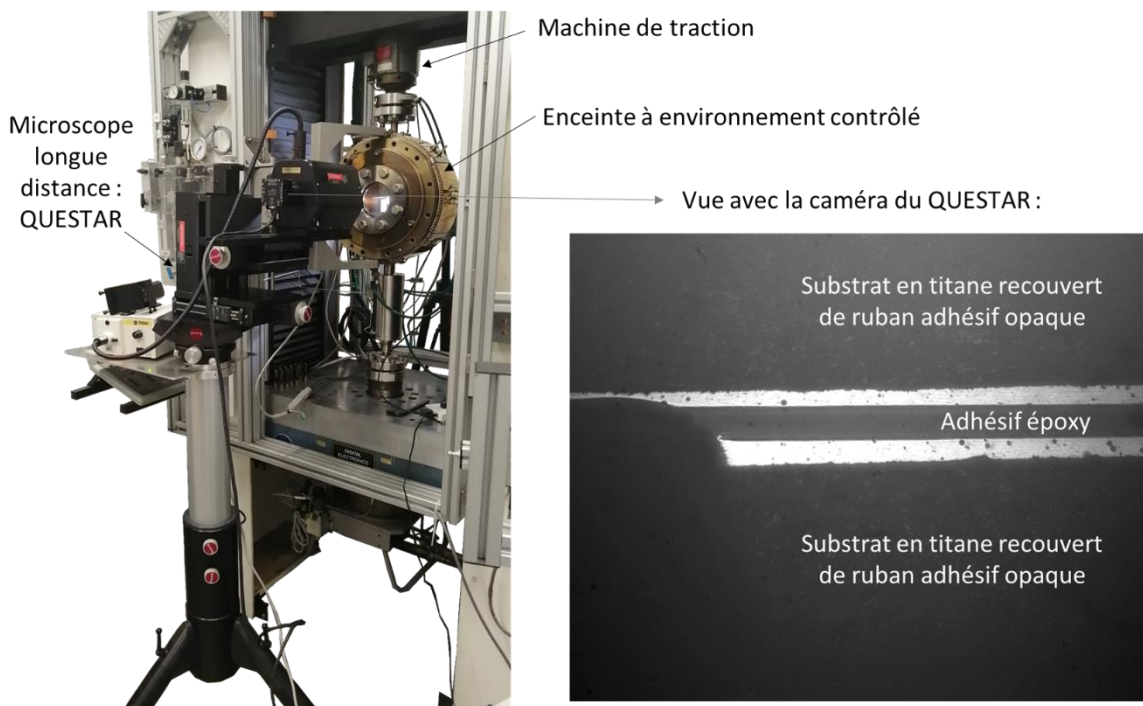


Figure 4-4. Présentation du microscope longue distance QUESTAR positionné devant la machine d'essai et de la visualisation du bord de l'assemblage collé avec la caméra du QUESTAR

Une caméra est également placée à l'arrière de la machine, telle que présentée sur la Figure 4-5, pour suivre la déformée globale de l'éprouvette durant l'essai, ce qui permet d'aider au recalage du modèle numérique. De plus, il est possible de suivre l'ouverture de fissure à l'aide des marqueurs positionnés sur chaque substrat du côté où la fissure s'amorce. Dans le cadre de ces travaux, seul l'amorçage est étudié donc ces données ne sont pas exploitées en phase de propagation.

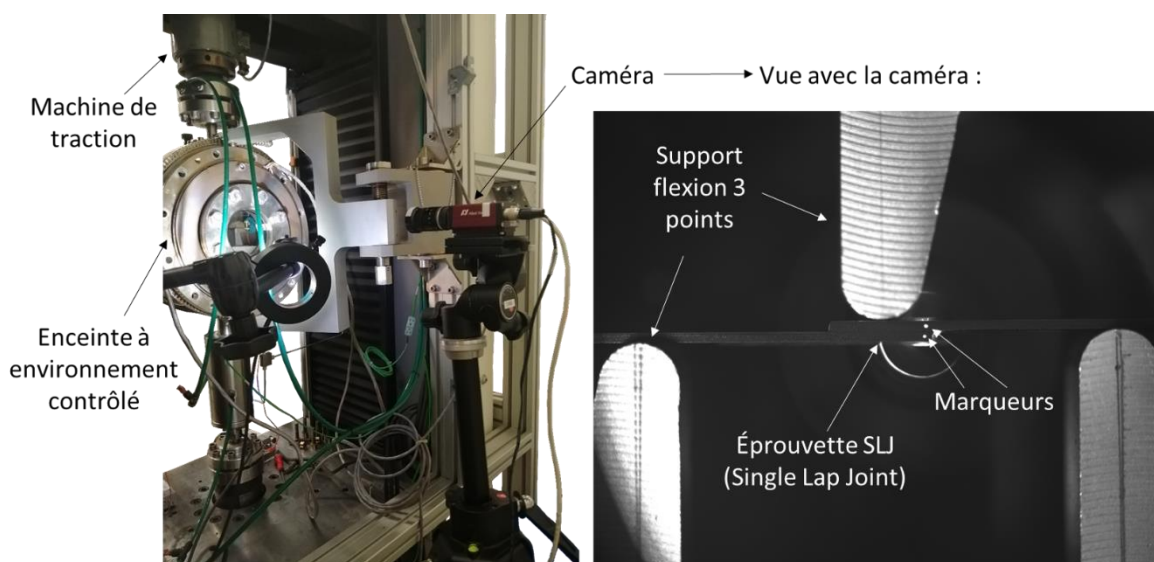


Figure 4-5. Vue de l'ensemble du joint collé avec une caméra à l'arrière de la machine d'essai

2.3. Sources de variabilité des résultats d'essais

Comme énoncé précédemment, le but est de comparer les résultats d'essais sur éprouvettes saines et thermo-oxydées, il est donc essentiel de réduire au maximum la dispersion des résultats. Les différentes sources de variabilité pouvant être classées en trois catégories (santé matière, géométrie du joint et conditions limites) sont listées sur la [Figure 4-6](#).

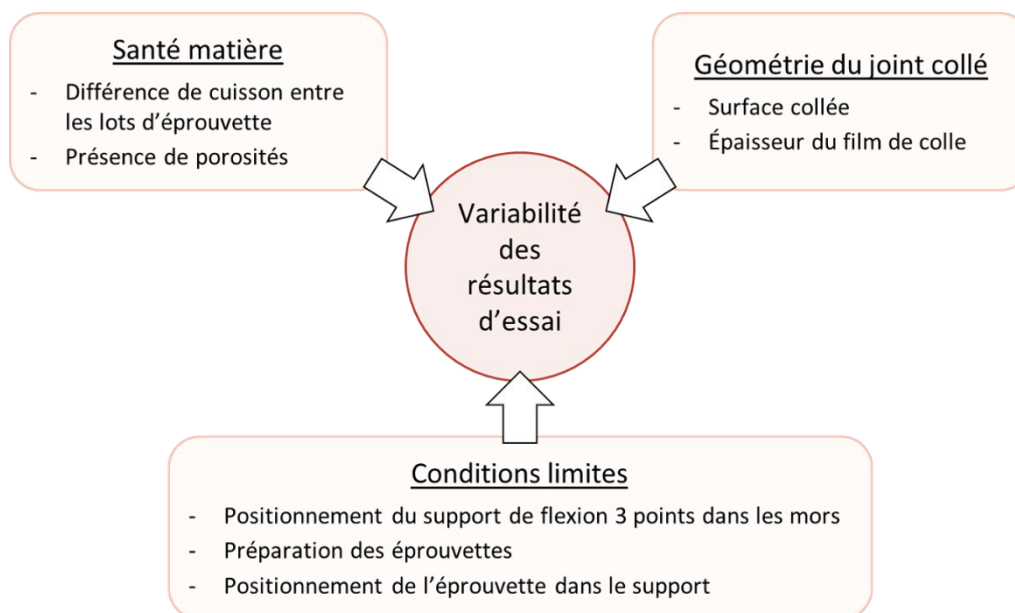


Figure 4-6. Schématisation des sources de variabilité des résultats d'essai

Concernant la variabilité liée à la géométrie du joint collé, la littérature (Lucas. F. M. da Silva et al., 2009; Castagnetti et al., 2011; Fernández-Cañadas et al., 2021) indique que la surface collée (notamment la longueur de recouvrement) et l'épaisseur de l'adhésif impactent fortement la réponse mécanique du joint lors de sollicitations de type cisaillement. Dans le cas de la flexion 3 points, l'épaisseur de l'adhésif semble cependant avoir peu d'effet (Grant et al., 2009b), d'autant plus qu'ici les variations sont faibles ($\pm 40\mu\text{m}$ maximum). En revanche, la longueur de recouvrement a un impact important en augmentant la raideur et la force maximale admissible du joint collé lorsque sa valeur augmente. Bien que la variation maximale de la longueur de recouvrement soit seulement de 1,5mm ici (pour une valeur cible de 12,5mm), il a été décidé de présenter les résultats en rapportant la force à la surface collée, afin d'éviter les effets de cette variation lors de la comparaison entre les différents tests.

La seconde source de variabilité considérée concerne la santé matière des éprouvettes. Les cuissons étant potentiellement différentes entre les lots, chaque condition (sain, vieilli) a été testée sur des éprouvettes de différents lots. Aux vues des faibles écarts entre les lots, les cuissons peuvent être considérées équivalentes.

Par ailleurs, une porosité très présente au sein de l'adhésif a pu être remarquée. Une étude post-mortem a été menée grâce au logiciel de traitement d'image ImageJ. La [Figure 4-7](#) présente un exemple de faciès de rupture d'une éprouvette en (a) et la segmentation réalisée en (b) pour identifier les porosités. Ainsi, un taux de porosité moyen de 6,5% a pu être mesuré avec certains lots atteignant 10%. En raison des délais de réception des éprouvettes, il n'a pas été possible d'étudier plus en détail l'origine de ces porosités et d'améliorer la santé matière des éprouvettes.

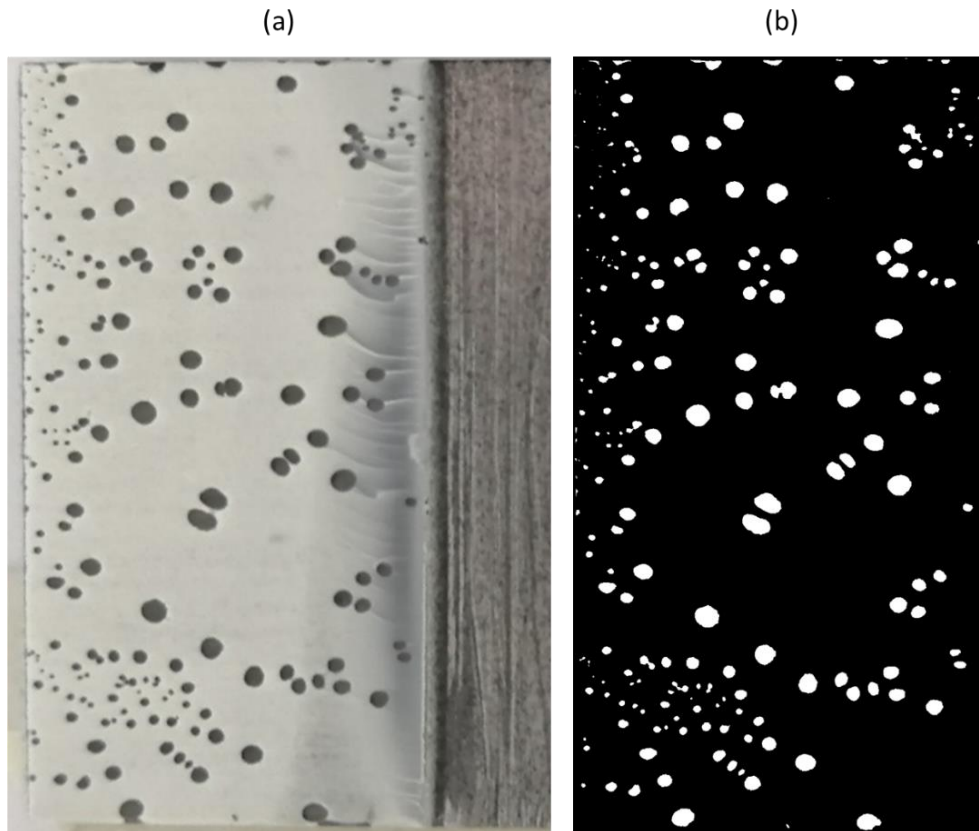


Figure 4-7. Mesure du taux de porosité après essai : (a) Visualisation de la surface collée après rupture ; (b) Segmentation de l'image pour identifier les porosités

Bien que le taux de porosité soit élevé, il y a, soit peu de porosités, soit des porosités de petite taille au niveau des bords du recouvrement. L'amorçage de fissure dans ces zones est donc peu impacté par les concentrations de contraintes engendrées par ces pores. Par ailleurs, il est possible que la présence de ces porosités ait un effet bénéfique sur la stabilité de la fissuration en jouant le rôle d'arrêt de fissure (« crack arrest »).

Finalement, pour ce qui est de la variabilité provenant des conditions limites, des efforts ont été menés pour la réduire au maximum. Ainsi, les éprouvettes ont été préparées (retrait du bourrelet de colle, polissage), comme présenté dans la partie [2.1](#), pour être les plus similaires possibles.

Des marquages sur les éprouvettes ont également été définis pour avoir un positionnement répétable de l'éprouvette dans le support de flexion. Et enfin, des campagnes d'essais rapprochées ont été menées pour être dans les mêmes conditions de montage du support de flexion dans les mors de la machine.

Le sujet de la variabilité étant évoqué, il convient de rappeler ici que l'oxydation ne semble pas induire plus de dispersion. En effet, comme cela a été montré dans le [Chapitre 2 3.1.1](#), les gradients d'oxydation sont continus avec peu de dispersion pour une distance donnée à partir du bord. Dans le [Chapitre 3 3.2.1](#), il a été vu que les retraits étaient uniformes en surface et répétables. Par conséquent la dispersion associée aux éprouvettes oxydées ne sera pas supérieure à celle des éprouvettes saines.

2.4. Ce qu'il faut retenir sur l'essai mécanique adapté à l'étude de l'amorçage dans un assemblage collé oxydé

Un essai de flexion 3 points sur des éprouvettes SLJ (à simple recouvrement) a été mis en place. La configuration choisie permet un amorçage de fissure dans la zone oxydée, qu'il est possible de suivre avec précision car il débute toujours au même endroit et la propagation de la fissure est stable. Une multi-instrumentation (microscope longue distance QUESTAR, émission acoustique, caméra) est ajoutée pour obtenir le plus d'informations possible sur le processus de fissuration.

L'analyse de l'impact de l'oxydation sur l'amorçage de fissure repose sur la comparaison entre des éprouvettes saines et oxydées. Un effort a donc été mené pour réduire au maximum la variabilité des résultats provenant des conditions d'essais.

3. Analyse des résultats d'essais de flexion 3 points sur assemblages collés sains et thermo-oxydés

Les résultats d'essais de flexion 3 points obtenus sur éprouvettes SLJ saines et thermo-oxydées sont présentés et comparés dans cette section. La synchronisation des données du microscope optique longue distance QUESTAR et d'émission acoustique avec la courbe résultante de l'essai permet d'identifier le scénario de fissuration ainsi que son évolution avec la durée d'oxydation.

3.1. Essais sur éprouvettes saines

Des essais sont menés dans un premier temps sur des éprouvettes SLJ saines pour établir une référence. Tous les essais sont réalisés à vitesse de déplacement constante de 1mm/min. La force est directement donnée par la cellule de charge et le déplacement correspond à celui du mors de la machine (imposé).

La Figure 4-8-(a) regroupe les courbes résultantes (force divisée par la surface collée en fonction du déplacement) de l'ensemble des essais réalisés sur les éprouvettes saines. L'appui du haut du support de flexion n'étant pas parfaitement perpendiculaire à la surface de l'éprouvette, un pied de courbe apparaît lors du commencement de la mise en charge. Afin de le corriger, les courbes sont décalées de sorte que le prolongement de leur partie linéaire passe par 0. Cela ne gêne en rien l'analyse et la confrontation des résultats car le montage du support de flexion dans les mors de la machine est identique pour tous les essais, comme énoncé dans la partie 2.3.

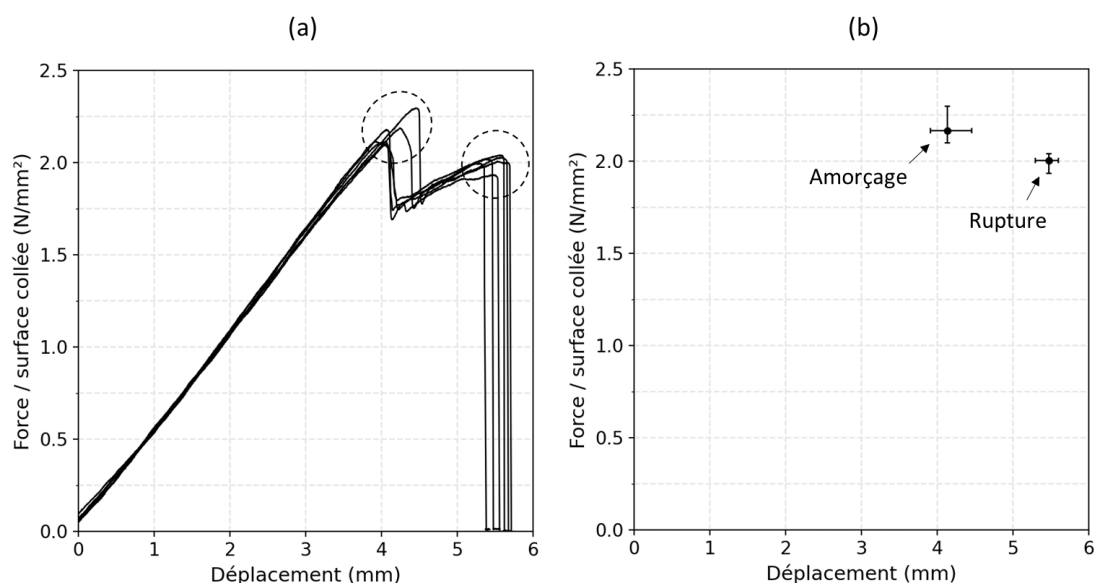


Figure 4-8. (a) Courbes résultantes de l'ensemble des essais de flexion 3 points réalisés sur éprouvettes SLJ saines ; (b) Identification des forces rapportées à la surface moyennes et des déplacements moyens à l'amorçage et à la rupture

D'après l'analyse de la [Figure 4-8-\(a\)](#), il ressort que la réponse de la structure est initialement contrôlée par le comportement élastique du titane, ce qui correspond à la partie linéaire de la courbe. La plasticité du titane est limitée et la non-linéarité de la colle ne s'exprime pas. Il est également observé que la raideur des éprouvettes de collage est très uniforme. A partir d'un certain niveau de force et déplacement, la réponse de la structure est influencée par l'adhésif, qui commence à se fissurer, entraînant une première chute de charge. Il est important de noter que la variabilité des défauts présents au bord du recouvrement (porosités, microfissures) est responsable d'une certaine dispersion des valeurs de force et de déplacement à l'amorçage, dispersion assez limitée d'ailleurs. Par la suite, de manière systématique, une reprise de charge est observée jusqu'à la rupture complète de l'éprouvette. Ainsi, la rupture du joint se produit en deux étapes distinctes : une première phase d'amorçage, suivie d'une rupture totale. Ces interprétations sont corroborées par l'observation au microscope longue distance QUESTAR et les données d'émission acoustique, comme il sera montré par la suite. Par ailleurs, ce type de réponse lors d'essais de flexion 3 points sur éprouvette SLJ a pu être observé dans la littérature ([Grant et al., 2009b](#)). Dans le cas des travaux référés, la chute de charge après l'amorçage de fissure est moins marquée, ce qui indique bien que la propagation de fissure dépend du collage étudié.

Des grandeurs à l'amorçage et à la rupture peuvent être identifiées à partir des courbes. La [Figure 4-8-\(b\)](#) présente ainsi les valeurs moyennes, minimales et maximales de la force/surface collée et du déplacement lors de l'amorçage et de la rupture. L'évolution de ces grandeurs avec l'oxydation sera étudiée ultérieurement.

Les données obtenues avec l'instrumentation présentée dans la partie [2.2](#) sont exploitées pour analyser plus en détail le scénario de fissuration. La [Figure 4-9](#) présente une synchronisation de la courbe résultante avec les données d'émissions acoustiques et du microscope longue distance QUESTAR pour un essai sur éprouvette saine. Les données sont tracées en fonction du temps correspondant à 60 fois le déplacement (la vitesse de déplacement imposée est constante et égale à 1mm/min). La fissuration peut être décomposée en différentes étapes identifiables grâce aux données conjointes des trois appareils. Les images prises avec le QUESTAR aux étapes clés de la fissuration sont présentées sur la [Figure 4-9-\(b\)](#). La fissure n'étant pas très visible sur des images statiques, des traits rouges sont ajoutés pour la représenter.

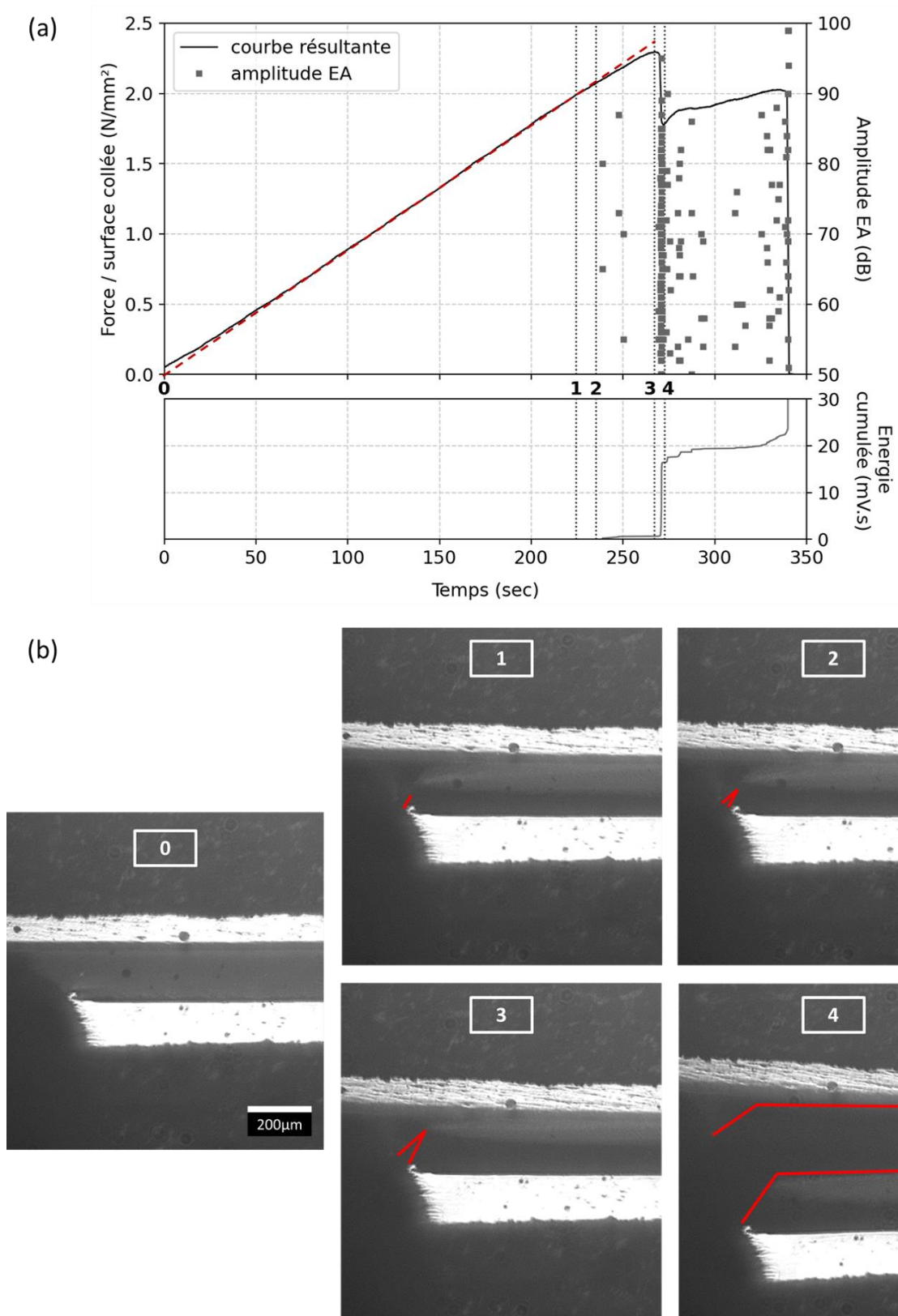


Figure 4-9. (a) Synchronisation de la courbe résultante de l'essai de flexion 3 points sur éprouvette saine avec les données d'émission acoustique en termes d'amplitude et d'énergie cumulée et identification des étapes de la fissuration avec en (b) les observations au microscope QUESTAR correspondantes

Le scénario de fissuration est alors le suivant :

- A partir du point 0 défini sur les [Figure 4-9-\(a\)](#) et [Figure 4-9-\(b\)](#), l'adhésif se déforme sous l'augmentation linéaire de la charge, ce qui engendre un changement de luminosité. A partir d'un certain niveau de force et déplacement, correspondant au point 1 sur la courbe, une « pré-fissure » apparaît. Celle-ci est détectable au coin du substrat du bas grâce à la concentration de la lumière en un point correspondant à la pointe de fissure, comme l'illustre l'image 1 sur la [Figure 4-9-\(b\)](#).
- La charge continuant à augmenter, la « pré-fissure » s'agrandit et commence à s'ouvrir. Au niveau du point 2 de la courbe, celle-ci devient suffisamment importante pour engendrer des émissions acoustiques et impacter le comportement de la structure qui sort de sa zone de linéarité.
- La fissure continue de se propager jusqu'à atteindre le substrat du haut, correspondant au point 3 sur la courbe, comme le montre l'image correspondante sur la [Figure 4-9-\(b\)](#).
- Après le point 3, la fissure s'ouvre brutalement entraînant une chute nette de la charge, lors de laquelle de nombreux événements acoustiques de forte énergie sont enregistrés. La fissure se propage rapidement jusqu'à atteindre le point d'appui du haut du support de flexion, comme illustré sur la [Figure 4-10](#). A partir de ce point, la fissure ne peut plus se propager en s'ouvrant, car la zone est en compression. Le point 4 sur la courbe de la [Figure 4-9-\(a\)](#) est atteint. A partir de ce point 4, la fissure ne pouvant plus se propager et la structure continuant à se déformer, une reprise de charge est observée. Lors de cette déformation, le substrat inférieur continue de se séparer du substrat supérieur, ce qui permet à la fissure de s'ouvrir davantage jusqu'à atteindre un niveau de déflexion où elle se propage brutalement et entraîne la rupture complète du joint.

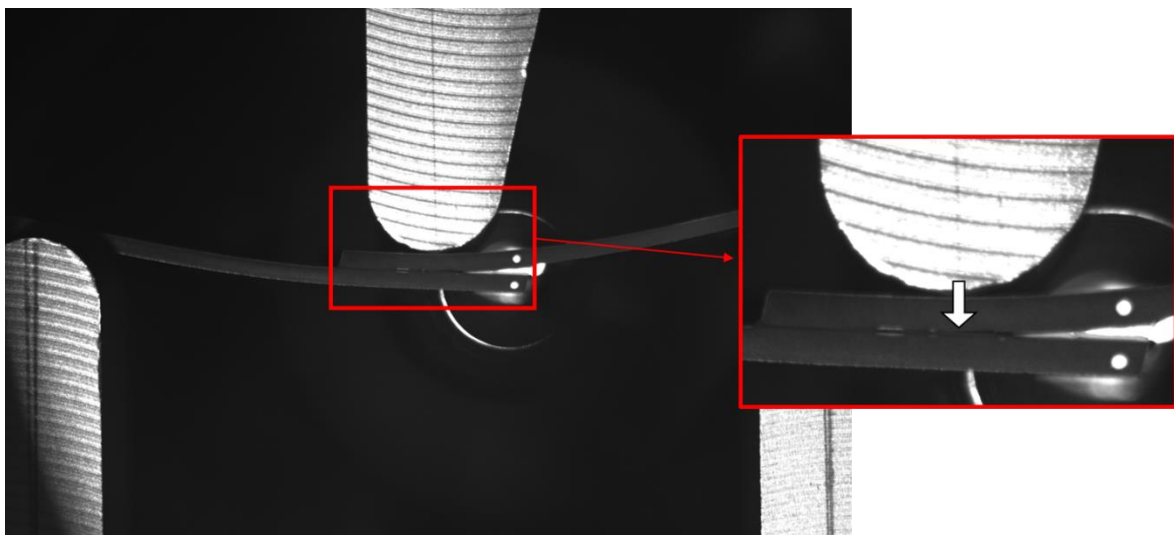


Figure 4-10. Visualisation de l'arrêt de la fissure au niveau du point d'appui avec la caméra à l'arrière de la machine d'essai

L'analyse du scénario de fissuration montre que la définition de l'amorçage de la fissure est assez complexe, car il existe plusieurs moments qui peuvent être considérés comme l'amorçage. Par exemple, est-ce lorsque la fissure commence à être visible ou lorsque ses bords commencent à s'écarter ? Afin d'obtenir une mesure objective pour comparer l'évolution de l'amorçage avec l'oxydation, il a été décidé de définir l'amorçage comme le moment juste avant la chute de charge et la propagation rapide de la fissure, ce qui correspond à l'étape 3 du processus de fissuration.

Finalement, pour compléter l'étude de la fissuration, la [Figure 4-11](#) présente les faciès de rupture d'une éprouvette saine en (b) avec en (a) une schématisation du chemin de fissuration et une désignation des faces. Une bande d'adhésif est visible sur l'interface du haut (interface A) au niveau de la zone d'amorçage. Ainsi, la fissure se propage donc bien le long de l'interface du haut après s'être amorcée au niveau du coin du substrat du bas (interface B). Ce mécanisme de rupture est en accord avec ce qui a pu être observé lors d'essais de flexion 4 points sur des éprouvettes SLJ (Karachalios et al., 2013). La rupture est donc essentiellement adhésive avec une partie cohésive résultant de l'arrachage brutal lors de la rupture totale du joint.

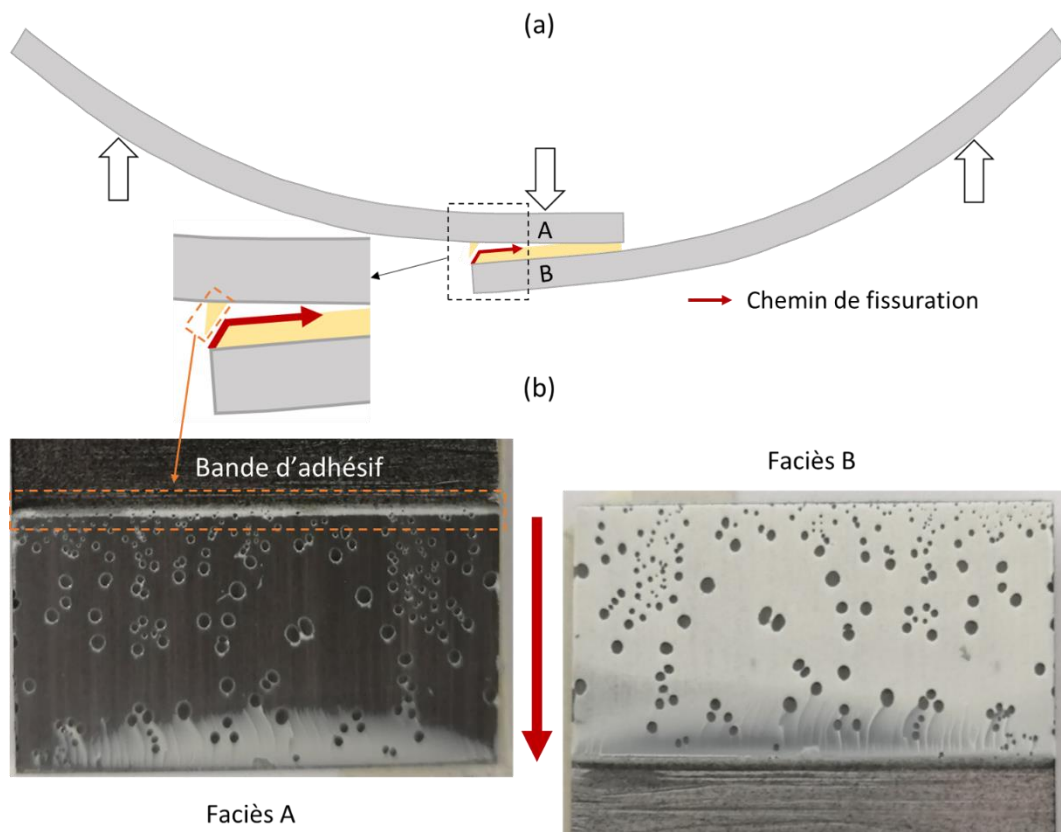


Figure 4-11. (a) Schématisation du mode de rupture de l'assemblage en flexion 3 points ; (b) Faciès de rupture d'une éprouvette SLJ saine après l'essai de flexion 3 points

3.2. Essais sur éprouvettes vieilles par thermo-oxydation

3.2.1. Scénario de fissuration d'une éprouvette thermo-oxydée

Le [Tableau 4-1](#) répertorie les différents types de vieillissement examinés. Des durées d'oxydation courtes (100h et 24h) et longues (800h et 336h) ont été étudiées pour les deux environnements mentionnés dans les chapitres précédents (air à pression atmosphérique et 2bar d'oxygène). Les temps de vieillissement sous 2bar d'oxygène ont été choisis pour être semblables à ceux sous air en utilisant la base de temps réduite définie dans le [Chapitre 2 3.1.1](#) (rappelée avec l'[Équation 4-1](#)). L'objectif étant de vérifier la précision de la valeur du facteur d'accélération (3,2) déterminée à partir des données du paramètre γ_{max} en comparant les résultats obtenus dans les deux environnements.

$$t^* = \lambda(p).t \quad \text{Équation 4-1}$$

Où λ correspond au facteur d'accélération valant 1 sous air à pression atmosphérique et 3,2 sous 2bar d'oxygène.

Environnement	Temps de vieillissement, t (h)	Temps de vieillissement réduit, t* (h)
Air (pression atmosphérique)	100	100
	800	800
2bar d'oxygène	24	77
	336	1075

Tableau 4-1. Durées de vieillissement étudiées pour les deux environnements considérés. Les facteurs d'accélération pour obtenir les temps réduits valent 1 sous air et 3,2 sous 2bO2 (d'après [Chapitre 2 3.1.1](#))

L'évolution des scénarios de fissuration avec l'oxydation est examinée à l'aide des [Figure 4-12](#) et [Figure 4-13](#) présentant des comparaisons entre le cas sain et les cas oxydés, respectivement sous air et sous 2bar d'oxygène. Pour chacune des figures, une comparaison entre les évolutions de la force/surface collée synchronisées avec les données d'émission acoustique et du QUESTAR en (a) et une comparaison des énergies cumulées des émissions acoustiques en (b) sont menées, les deux comparaisons étant complémentaires.

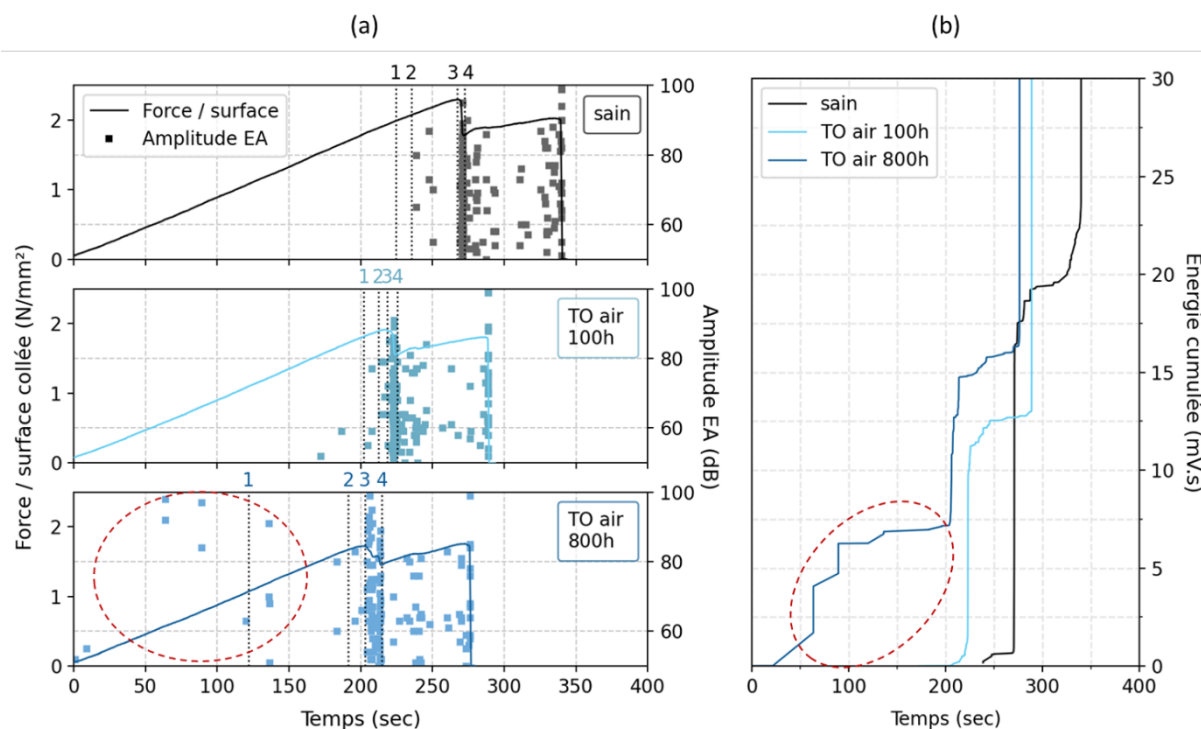


Figure 4-12. Comparaison des scénarios de fissuration entre essais de flexion 3 points sur éprouvettes SLJ saine et vieilles par thermo-oxydation (TO) sous air pendant 100h et 800h : (a) Synchronisation de la courbe d'essai avec les données du QUESTAR et de l'émission acoustique ; (b) Comparaison des énergies cumulées des émissions acoustiques

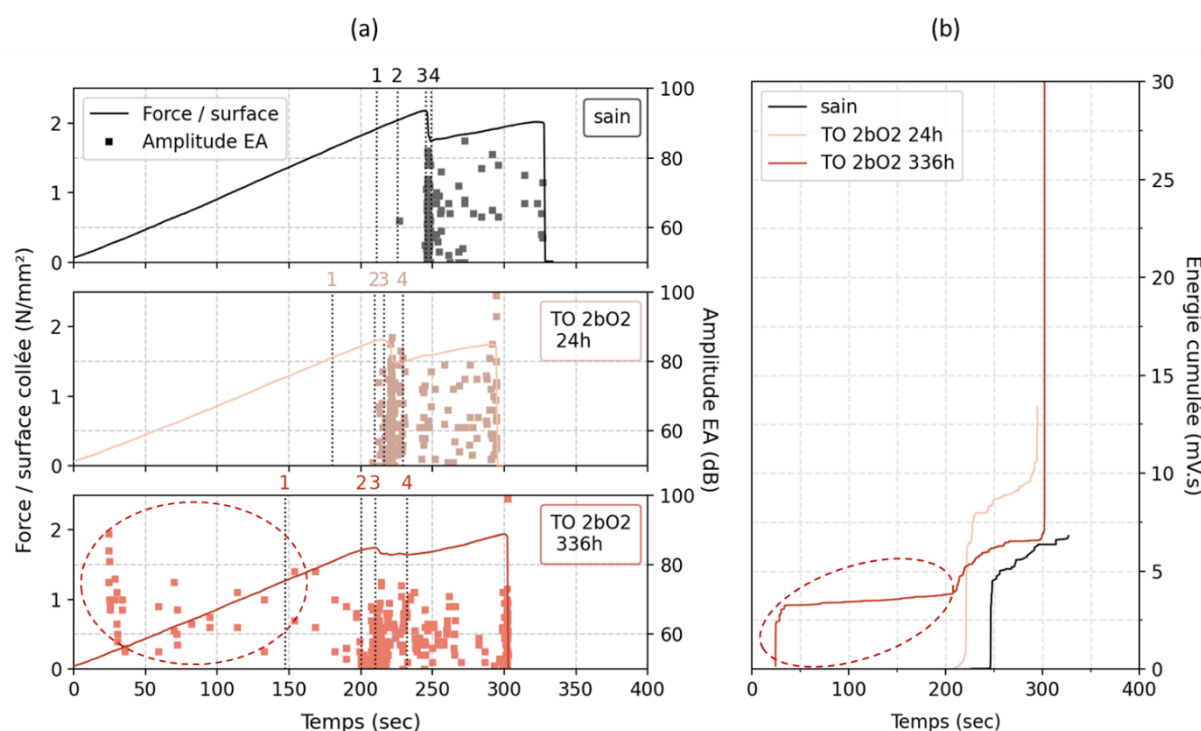


Figure 4-13. Comparaison des scénarios de fissuration entre essais de flexion 3 points sur éprouvettes SLJ saine et vieilles par thermo-oxydation (TO) sous 2bO2 pendant 24h et 336h : (a) Synchronisation de la courbe d'essai avec les données du QUESTAR et de l'émission acoustique ; (b) Comparaison des énergies cumulées des émissions acoustiques

Il peut alors être observé que la fissuration suit les mêmes étapes : une pré-fissuration sans effet sur le comportement global de la structure (point 1), puis l'ouverture de la fissure ayant un léger impact sur la réponse (point 2), ensuite la propagation de la fissure jusqu'au substrat du haut (point 3), l'ouverture brutale de la fissure entraînant une chute de charge et enfin une reprise de charge (point 4) avant la rupture totale du joint.

Cependant, avec l'augmentation de la durée d'oxydation, l'amorçage de fissure (point 3), défini comme la séparation des deux substrats, intervient pour des niveaux de charge et de déplacement plus faibles. Une explication à ce phénomène peut être apportée par les données d'émission acoustique. En effet, il s'avère que des événements acoustiques libérant des énergies non négligeables sont enregistrés très rapidement au cours de l'essai (pour les temps longs d'oxydation). Il semble alors qu'un pré-endommagement, probablement au sein de la couche oxydée, ait lieu pour des niveaux de charge très faibles, ce qui fragilise l'adhésif et entraîne un amorçage de fissure et une ruine prématurée de l'assemblage.

Les faciès de rupture sont présentés pour les temps de vieillissement longs sur la [Figure 4-14](#). Ces faciès sont similaires à ceux du cas sain avec une bande d'adhésif au niveau de la zone d'amorçage sur le faciès du haut (interface A) puis une absence de colle indiquant que la fissure s'est propagée le long de cette interface.

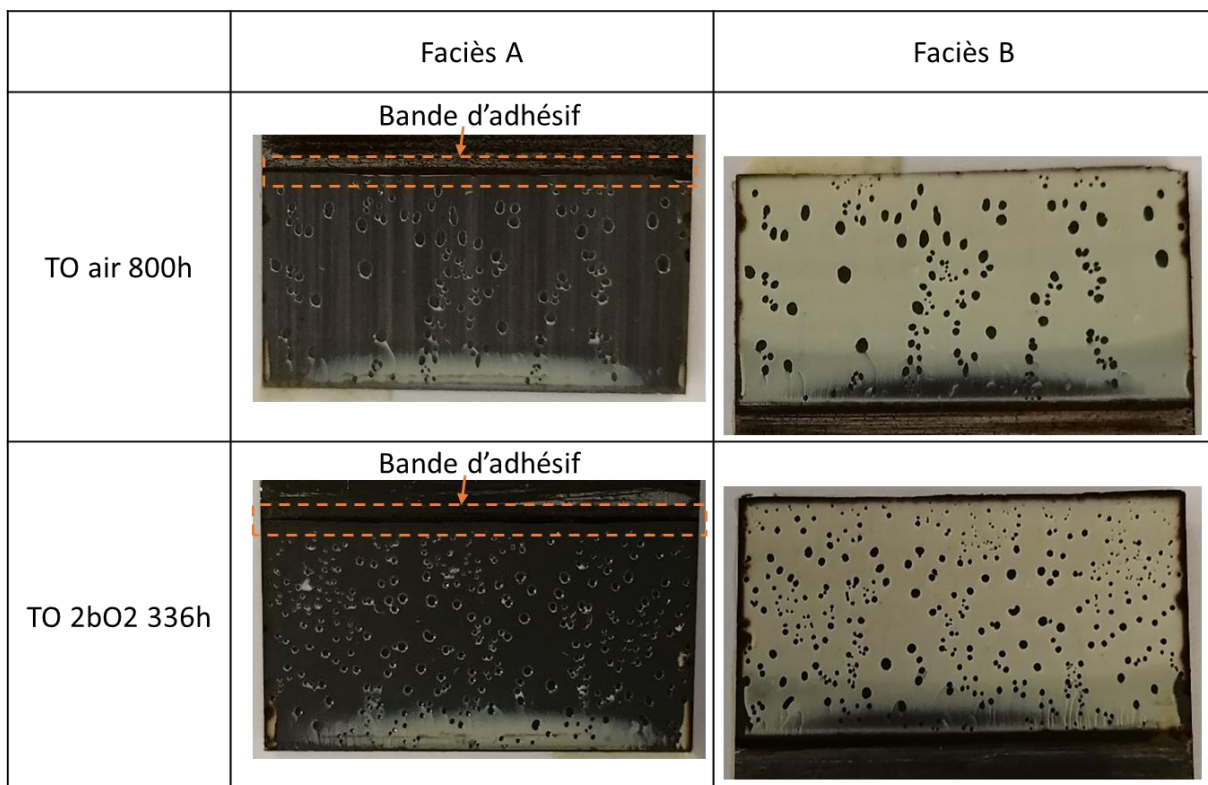


Figure 4-14. Faciès de rupture d'éprouvettes SLJ vieilles par thermo-oxydation (TO) après essai de flexion 3 points. Se référer à la [Figure 4-11](#) pour la définition des faciès A et B

Finalement, le mécanisme de rupture dans le joint oxydé est identique à celui du joint sain, avec uniquement un décalage des étapes vers les temps courts de l'essai en raison d'un pré-endommagement de la couche oxydée. Les émissions acoustiques associées à ce pré-endommagement ne provoquent pas immédiatement l'amorçage de la fissure, et étant donné leur caractère multiple et espacé dans le temps, l'hypothèse d'une multi-fissuration de la couche oxydée dans l'épaisseur du joint semble pertinente.

Par conséquent, contrairement à ce qui a été présenté dans la littérature (Konica and Sain, 2021b; Pochiraju and Tandon, 2009; Schoeppner et al., 2007), l'oxydation ne semble pas être préférentielle le long de l'interface. Si tel était le cas, le mécanisme de rupture différerait avec un amorçage directement à l'interface, car plus fragilisée, et les événements acoustiques intervenant tôt dans l'essai provoqueraient une ouverture brutale le long de l'interface. Or ce n'est pas ce qui est observé ici.

Ces résultats renforcent les conclusions du [Chapitre 3](#) où l'hypothèse d'un champ d'oxydation unidirectionnel dans l'épaisseur du joint (non impacté par les interfaces) permet de reproduire de manière fiable le retrait mesuré expérimentalement dans l'adhésif.

Il convient néanmoins de noter que cette hypothèse est valide en l'absence de fissures spontanées pouvant apparaître à l'interface lors du vieillissement. En effet, la présence d'une fissure à l'interface impliquerait un chemin de diffusion favorisé pour l'oxygène et donc une dégradation hétérogène dans l'épaisseur du joint. Pour les vieillissements étudiés lors de ces travaux, aucune fissure spontanée n'a été remarquée.

En conclusion, l'essai mis en place permet de tester le matériau vieilli et non uniquement l'interface, ce qui permet d'analyser les résultats avec les données établies dans les chapitres précédents sur la matière sous forme massive. La synchronisation avec l'instrumentation multiple permet, quant à elle, d'améliorer la compréhension de l'amorçage de fissure dans un assemblage collé vieilli par thermo-oxydation en mettant en lumière un pré-endommagement de la couche oxydée.

L'intérêt étant porté sur l'amorçage de fissure, les observations relatives à sa propagation ne sont pas présentées ici. Néanmoins, il convient de noter que cet essai peut également fournir des informations intéressantes pour l'étude de la propagation de fissure dans un joint collé thermo-oxydé.

3.2.2. Abattement des grandeurs à l'amorçage avec l'oxydation

Pour analyser de façon plus quantitative les courbes, l'évolution avec l'oxydation des grandeurs définies dans la section 3.1 est étudiée. Ces grandeurs correspondent aux valeurs de force/surface collée et déplacement à l'instant de l'amorçage et de la rupture. Tous les essais réalisés sont considérés afin d'en évaluer la dispersion. Ainsi, les Figure 4-15 et Figure 4-16 comparent, respectivement sous air et sous 2bar d'oxygène, en (a) l'ensemble des courbes résultantes (force/surface collée en fonction du déplacement), et en (b) les grandeurs à l'amorçage et à la rupture.

Comme observé dans la section précédente, les grandeurs (force/surface et déplacement) à l'amorçage diminuent avec l'augmentation de la durée d'oxydation. De plus, les graphiques insérés dans les Figure 4-15-(b) et Figure 4-16-(b) indiquent qu'en première approximation, l'abattement de la force à l'amorçage évolue linéairement avec l'abattement du déplacement à l'amorçage. Il est intéressant de noter que cette observation ne s'applique pas aux valeurs à rupture : il semble que la force à rupture ne diminue plus à partir d'une certaine durée d'oxydation, voire augmente à nouveau. La compréhension de la rupture complète du joint collé oxydé est complexe car résultante d'une propagation de fissure dans un matériau à gradient.

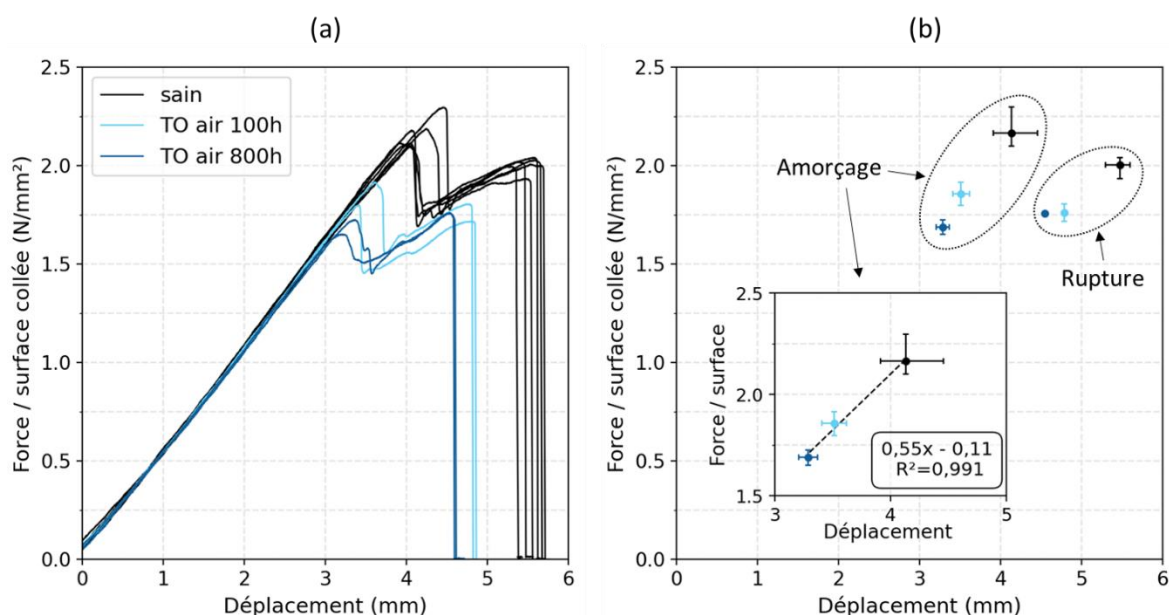


Figure 4-15. Comparaison entre cas sains et vieillis à 150°C sous air pendant différentes durées en (a) des courbes résultantes des essais de flexion 3 points réalisés sur éprouvettes SLJ et en (b) des forces rapportées à la surface moyennes et des déplacements moyens à l'amorçage et à la rupture

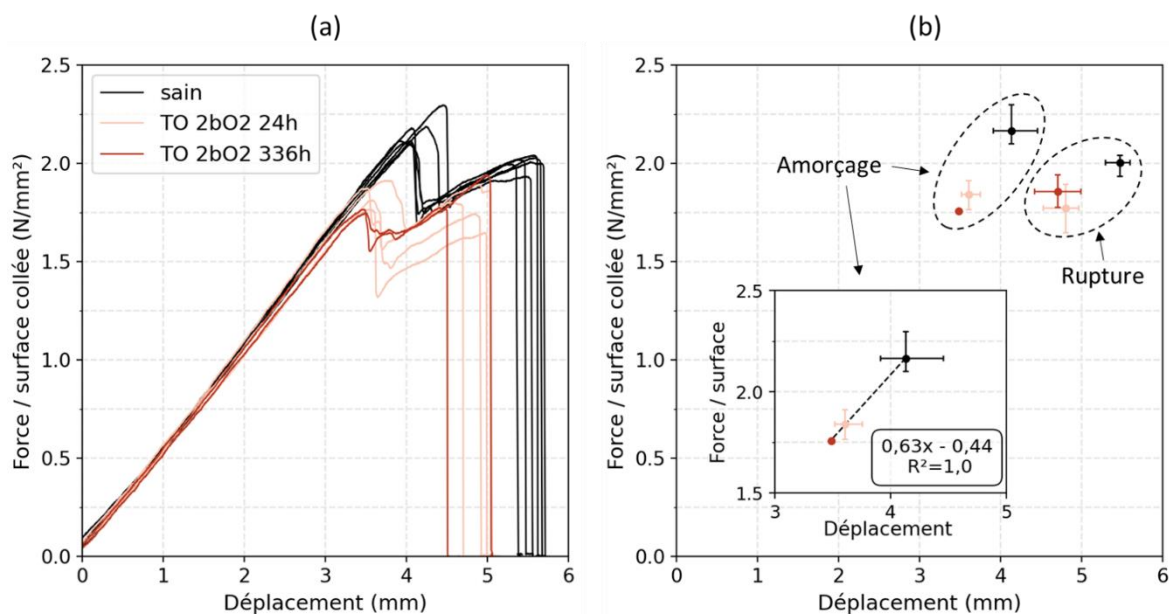


Figure 4-16. Comparaison entre cas sains et vieillis à 150°C sous 2bar d'O₂ pendant différentes durées en (a) des courbes résultantes des essais de flexion 3 points réalisés sur éprouvettes SLJ et en (b) des forces rapportées à la surface moyennes et des déplacements moyens à l'amorçage et à la rupture

Afin de comparer les évolutions des grandeurs à l'amorçage sous les deux environnements, celles-ci sont tracées en fonction du temps de vieillissement réduit sur la Figure 4-17.

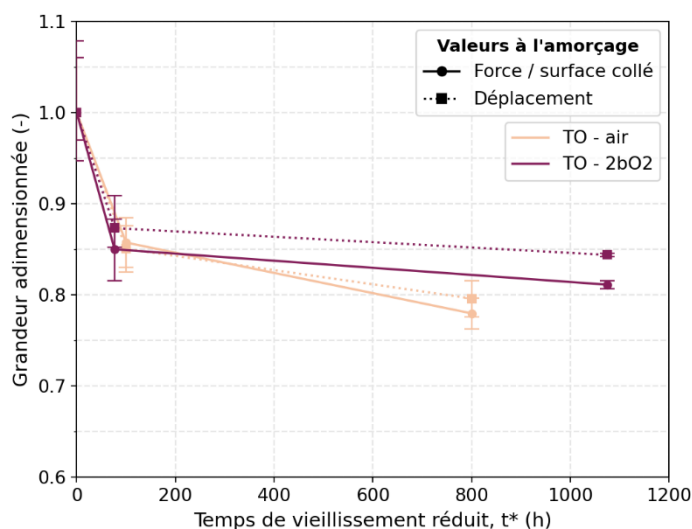


Figure 4-17. Evolution en fonction du temps réduit des grandeurs (force/surface collée et déplacement) à l'amorçage adimensionnées par la valeur saine pour les deux environnements considérés (air et 2bar d'O₂)

Les grandeurs sont adimensionnées par la valeur saine pour regrouper toutes les données sur le même graphique. Il peut être observé que les évolutions de la force/surface et du déplacement à l'amorçage suivent les mêmes tendances pour chacun des deux environnements, ce qui est en accord avec l'analyse des Figure 4-15-(b) et Figure 4-16-(b). De plus, les évolutions entre les deux environnements sont similaires.

Ce résultat permet de valider la valeur du facteur d'accélération (3,2) sous 2bar d'oxygène bien qu'elle ne soit déterminée que sur les données du paramètre γ en surface (γ_{max}).

L'évolution des grandeurs à l'amorçage peut également être tracée en fonction des indicateurs d'oxydation définis dans le [Chapitre 2 3.1.1](#) (γ_{max} et épaisseur de couche oxydée) pour essayer d'établir des liens entre l'abattement et l'oxydation.

La [Figure 4-18](#) présente ainsi l'évolution des grandeurs à l'amorçage adimensionnées en fonction du degré d'oxydation en surface, représenté par le paramètre γ_{max} .

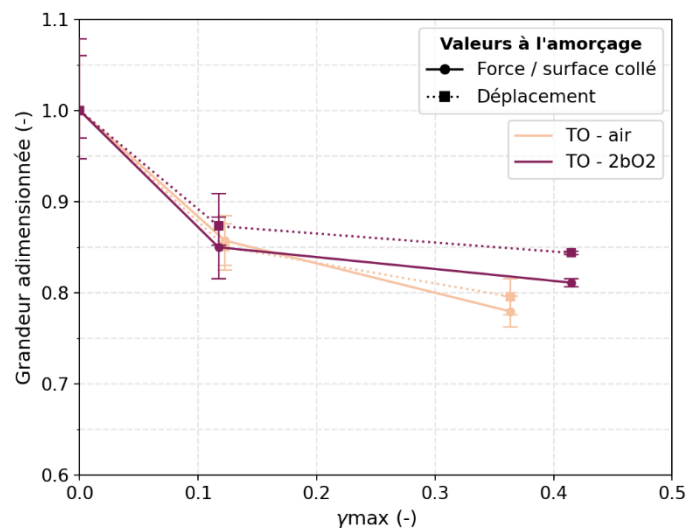


Figure 4-18. Evolution en fonction du degré d'oxydation en surface (γ_{max}) des grandeurs (force/surface collée et déplacement) à l'amorçage adimensionnées par la valeur saine pour les deux environnements considérés (air et 2bar d'O₂)

Il apparaît que les grandeurs évoluent toutes de façon similaire avec le paramètre γ_{max} que ce soit sous air ou sous 2bar d'oxygène. La corrélation entre l'abattement des grandeurs et l'état d'oxydation en surface est alors claire : l'impact du degré d'oxydation en surface est de premier ordre sur l'amorçage de fissure. Ce résultat est en accord avec ce qui a été montré dans (Gigliotti et al., 2016b; Vu et al., 2012) où l'oxydation a été étudiée dans des composites, mais les mêmes interprétations sur la décohésion à l'interface fibre/matrice peuvent être menées sur celle substrat/adhésif. Ces travaux montrent que la cinétique d'oxydation en surface conjointement à la répartition des fibres pilote l'amorçage de fissure aux fibres, entraînant une diffusion favorisée le long de ces interfaces.

La même conclusion émerge ici : le moteur de l'amorçage n'est pas l'interface mais bien la surface oxydée de la colle, appréhendée par un paramètre déterminé sur le matériau massif, ce qui renforce les conclusions de la partie précédente.

Par ailleurs, avoir le même degré d'oxydation en surface sous air ou sous 2bar d'oxygène suffit pour obtenir le même abattement des grandeurs à l'amorçage, ce qui permet d'expliquer

l'observation faite sur la Figure 4-17. L'utilisation de cette valeur de pression partielle pour accélérer le vieillissement est donc valide, bien qu'elle ne permette pas de retrouver la forme des gradients et les épaisseurs de couche oxydée.

Concernant le second indicateur d'oxydation, la Figure 4-19 présente l'évolution des grandeurs adimensionnées pour les deux environnements en fonction des épaisseurs de couche oxydée.

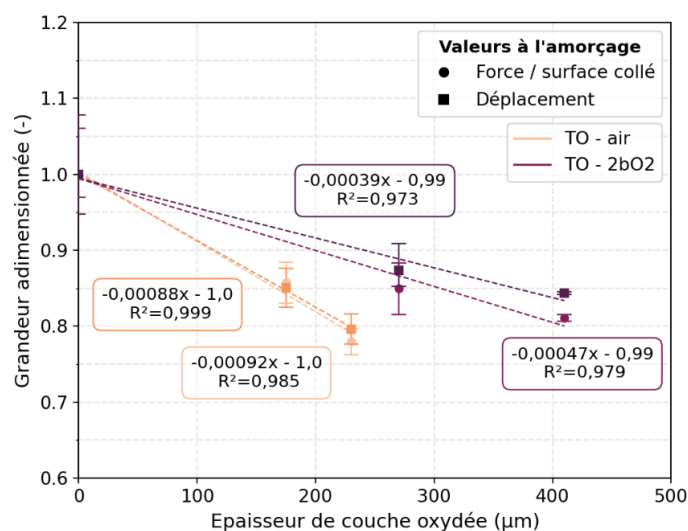


Figure 4-19. Evolution en fonction de l'épaisseur de couche oxydée des grandeurs (force/surface collée et déplacement) à l'amorçage adimensionnées par la valeur saine pour les deux environnements considérés (air et 2bar d'O₂)

Il semble ici que l'impact de l'épaisseur de couche oxydée sur l'amorçage ne soit pas aussi clair que celui du taux d'oxydation surfacique. En effet, la Figure 4-19 indique qu'il y a un abattement des grandeurs à l'amorçage similaire pour des épaisseurs de couche oxydée différente. L'influence de l'oxydation dans le volume de l'adhésif sur l'amorçage de fissure ne peut pas être appréhendée par une simple considération de son étendue. Le phénomène est plus complexe et nécessite d'intégrer tous les éléments examinés dans les précédents chapitres : gradient d'oxydation dans la couche oxydée, modification du comportement (anti-plastification et fragilisation), déformations volumiques irréversibles.

Par conséquent, pour évaluer l'impact des gradients d'oxydation sur l'amorçage de fissure et analyser plus finement les contraintes à son origine, il est nécessaire d'utiliser le modèle numérique développé dans le Chapitre 3 3.1. L'identification de la fragilisation de l'adhésif oxydé confiné avec le modèle reste cependant complexe car des singularités géométriques s'ajoutent aux hétérogénéités engendrées par l'oxydation. L'adhésif seul est donc de nouveau considéré pour aider à la compréhension de l'amorçage de fissure dans un matériau à gradient. Ces études sont menées dans le Chapitre 5.

Le [Tableau 4-2](#) synthétise l'ensemble des résultats présentés dans cette section sous forme tabulaire. Il permet de mettre en avant que la dispersion n'augmente pas avec l'oxydation ce qui conforte la discussion menée dans la partie [2.3](#).

Cas	t_{ox} (h)	γ_{max} (-)	Force / surface collée à l'amorçage (N/mm ²)	Déplacement à l'amorçage (mm)
Sain	0	0	$2,17 \pm 0,1$	$4,13 \pm 0,3$
TO sous air (pression atmosphérique)	100	$0,12 \pm 0,01$	$1,86 \pm 0,06$	$3,51 \pm 0,1$
	800	$0,36 \pm 0,02$	$1,69 \pm 0,04$	$3,29 \pm 0,08$
TO sous 2bar d'oxygène	24	$0,12 \pm 0,02$	$1,84 \pm 0,07$	$3,61 \pm 0,1$
	336	$0,42 \pm 0,03$	$1,76 \pm 0,01$	$3,48 \pm 0,01$

Tableau 4-2. Synthèse des valeurs moyennes et des dispersions des grandeurs à l'amorçage pour tous les cas étudiés

3.3. Ce qu'il faut retenir sur la caractérisation expérimentale de l'amorçage de fissure dans un joint collé vieilli par thermo-oxydation

Grâce à l'instrumentation mise en place (microscopie longue distance QUESTAR et émission acoustique), l'amorçage d'une fissure, définie comme l'instant où les deux substrats se séparent, peut être associée à l'instant juste avant une chute de charge nette sur la courbe résultante (force/surface collée en fonction du déplacement) de l'essai de flexion 3 points. Cet instant peut être décrit en termes de niveaux de force et/ou de déplacement. La comparaison entre cas sain et oxydé est possible car les mêmes mécanismes de rupture sont impliqués. Avec l'oxydation, les valeurs des grandeurs à l'amorçage diminuent. L'émission acoustique permet de montrer qu'un pré-endommagement, pouvant être interprété comme une multi-fissuration de la couche oxydée, apparaît rapidement au cours de l'essai entraînant un amorçage, tel que défini, prématuré.

La corrélation entre les grandeurs à l'amorçage et l'indicateur γ_{max} montre que le taux d'oxydation surfacique a un impact de premier ordre sur l'amorçage de fissure. Par ailleurs, l'accélération du vieillissement par une pression de 2bar d'oxygène est valide car la connaissance seule du degré d'oxydation en surface permet de déterminer l'abattement et l'accélération est déterminée sur les données en surface.

L'impact de l'oxydation dans le volume de l'adhésif sur l'amorçage de fissure n'est pas aussi direct et ne peut pas être réduit à un rapport de surface saine/oxydée. Il est nécessaire de considérer le gradient de comportement dégradé par l'oxydation ainsi que les déformations chimiques générées par l'oxydation pour appréhender la complexité de l'amorçage de fissure dans un matériau sous gradient, d'autant plus dans un état confiné dans un assemblage.

4. Conclusion

Afin d'étudier l'amorçage de fissure dans la zone oxydée d'un joint collé vieilli par thermo-oxydation, un essai de flexion 3 points sollicitant une éprouvette à simple recouvrement (SLJ) a été mis en place. La multi-instrumentation comprenant un microscope longue distance QUESTAR, de l'émission acoustique et une caméra, associée à la machine d'essai a permis d'analyser avec précision le scénario de fissuration d'éprouvettes saines et oxydées. Il a ainsi pu être observé que la définition de l'amorçage de la fissure est délicate et dépendante de l'observateur. Afin de comparer objectivement les cas sains et vieillis, il a été défini que l'amorçage correspondait à l'instant où les substrats se séparaient, soit lorsque la fissure, s'amorçant au coin de l'interface du bas, atteignait l'interface du haut. La comparaison entre les éprouvettes saines et vieilles est possible car la variabilité des résultats a été réduite au maximum et surtout parce que les mécanismes de rupture sont identiques. Malgré des mécanismes de fissuration similaires, une diminution de la charge et du déplacement à l'amorçage a été constatée avec l'oxydation. Cet abattement est conséquent à un pré-endommagement de la couche oxydée au cours de l'essai. L'émission acoustique a, en effet, mis en avant une probable multi-fissuration de la couche oxydée fragilisant l'adhésif.

L'analyse de la courbe d'essai avec les indicateurs d'oxydation a permis de mettre en évidence une corrélation entre l'abattement des grandeurs à l'amorçage et le paramètre γ_{max} . Ce résultat implique que l'impact du degré d'oxydation en surface est de premier ordre sur l'amorçage de fissure dans le joint collé vieilli. Ainsi, l'amorçage de fissure ne semble pas être gouverné par l'oxydation de l'interface mais plutôt par l'ensemble de la surface du matériau vieilli. Cela renforce l'approche consistant à étudier l'oxydation de l'assemblage collé à partir des données établies sur l'adhésif massif vieilli, étant donné la similitude de comportement entre le matériau massif et celui in-situ (conformément au [Chapitre 3](#)). En revanche, l'impact de l'adhésif vieilli dans son volume est plus difficile à évaluer à partir de la seule donnée de l'épaisseur de couche oxydée. La prise en compte du gradient de comportement dans la couche oxydée est nécessaire.

Finalement, pour mener une analyse plus détaillée de l'impact de l'ensemble du matériau vieilli sur l'amorçage de fissure dans la couche oxydée, il est nécessaire de recourir à la modélisation pour évaluer les contraintes, en suivant la méthodologie établie dans les chapitres précédents. Cela sera l'objet du chapitre 5. Il convient de noter que les champs mécaniques dans l'adhésif confiné sollicité en flexion 3 points sont difficiles à analyser en raison de la charge complexe et des singularités géométriques. L'étude sera donc complétée par une analyse d'essais de traction sur l'adhésif massif, afin d'être dans une situation où l'hétérogénéité est produite uniquement par les gradients d'oxydation.

Chapitre 5 : Analyse de l'amorçage de fissure dans un matériau à gradient dû à la thermo-oxydation

Chapitre 5 : Analyse de l'amorçage de fissure dans un matériau à gradient dû à la thermo-oxydation.....	135
1. Introduction	137
2. Amorçage de fissure dans l'adhésif massif thermo-oxydé	138
2.1. Essais de traction sur éprouvette massive d'adhésif oxydé.....	138
2.2. Simulation des essais de traction	143
2.2.1. Mise en place du calcul de référence	143
2.2.2. Etat de contrainte à l'issue de l'oxydation	145
2.2.3. Analyse des champs mécaniques à l'amorçage de fissure	148
2.3. Ce qu'il faut retenir sur l'étude de l'amorçage de fissure dans l'adhésif thermo-oxydé massif sollicité en traction	155
3. Amorçage de fissure dans l'assemblage collé thermo-oxydé	155
3.1. Etude du cas sain.....	155
3.2. Analyse du cas thermo-oxydé.....	161
3.2.1. Champs mécaniques à l'issue de l'oxydation	161
3.2.2. Champs mécaniques à l'amorçage de fissure.....	162
3.3. Ce qu'il faut retenir sur l'étude de l'amorçage de fissure dans l'adhésif thermo-oxydé confiné dans l'assemblage collé sollicité en flexion 3 points.....	167
4. Comparaison de l'amorçage de fissure sous oxydation dans les deux configurations.....	167
4.1. Confrontation des résultats expérimentaux	167
4.2. Confrontation des résultats numériques.....	169
4.3. Ce qu'il faut retenir de la comparaison entre les deux essais	171
5. Conclusion	172

1. Introduction

Les essais de flexion 3 points réalisés sur des éprouvettes à simple recouvrement (SLJ), selon la procédure présentée dans le [Chapitre 4](#), ont permis de déterminer précisément les niveaux de force et déplacement menant à l'amorçage de fissure, ainsi que la zone d'amorçage. A l'issue de l'analyse des résultats d'essais, il s'est avéré que les seules données expérimentales ne permettaient pas de relier l'amorçage prématuré à un degré d'oxydation. De plus, les essais sur structures ne nous donnent aucune information sur le champ des contraintes subit par la matière. Ainsi, pour analyser et comprendre l'amorçage de fissure dans une éprouvette d'assemblage collé thermo-oxydée où des gradients sont présents, il est nécessaire d'utiliser la modélisation développée dans le [Chapitre 2](#) et le [Chapitre 3](#) et d'étudier les champs au moment de l'amorçage. Un schéma récapitulatif des différentes caractérisations expérimentales locales menées pour construire le modèle est présenté sur la [Figure 5-1](#).

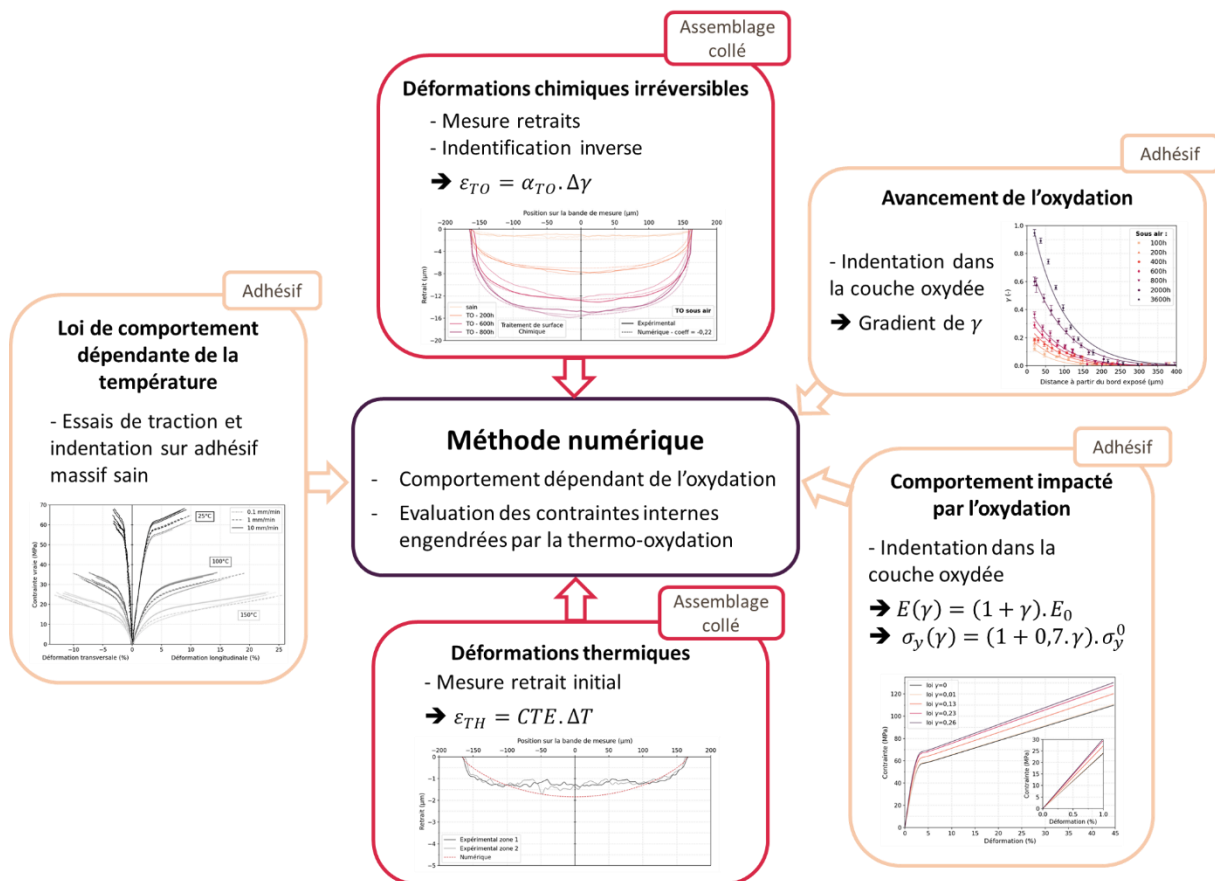


Figure 5-1. Schéma récapitulatif du modèle numérique décrivant l'oxydation

Dans ce chapitre, il est donc question d'exploiter l'outil numérique en reproduisant aussi fidèlement que possible les expériences et d'évaluer les différents champs mécaniques au moment

de l'amorçage de fissure en quantifiant l'impact de l'oxydation et en recherchant les grandeurs mécaniques qui sont les meilleures indicatrices de l'amorçage.

Il s'avère que l'amorçage de fissure dans l'assemblage collé dépend de l'hétérogénéité causée par les substrats couplée à celle induite par l'oxydation. Pour pouvoir analyser au mieux cette configuration, une situation « simplifiée », où seuls les gradients d'oxydation s'expriment, est également abordée. Il est espéré pouvoir compléter la compréhension de l'impact de l'oxydation sur l'amorçage de fissure de manière générique. Des essais de traction sur l'adhésif massif oxydé sont donc réalisés et analysés avec la méthode numérique. Une comparaison entre les deux types d'essais est finalement conduite pour conclure quant aux effets de l'oxydation sur l'amorçage de la fissuration.

2. Amorçage de fissure dans l'adhésif massif thermo-oxydé

2.1. Essais de traction sur éprouvette massive d'adhésif oxydé

Les essais de traction sont menés sur des éprouvettes d'adhésif massives, préalablement thermo-oxydées, selon la procédure présentée dans le [Chapitre 2 2.2.2](#). Les mêmes vieillissements que ceux réalisés sur les éprouvettes SLJ pour la flexion 3 points ([Tableau 4-1](#) dans le [Chapitre 4](#)) sont étudiés ici : deux environnements (air à pression atmosphérique et 2bar d'oxygène) pendant des temps de vieillissement courts (100h et 24h) et longs (800h et 336h).

L'ensemble des courbes résultantes est tracé sur la [Figure 5-2](#), en considérant en ordonnée la force rapportée à la section initiale.

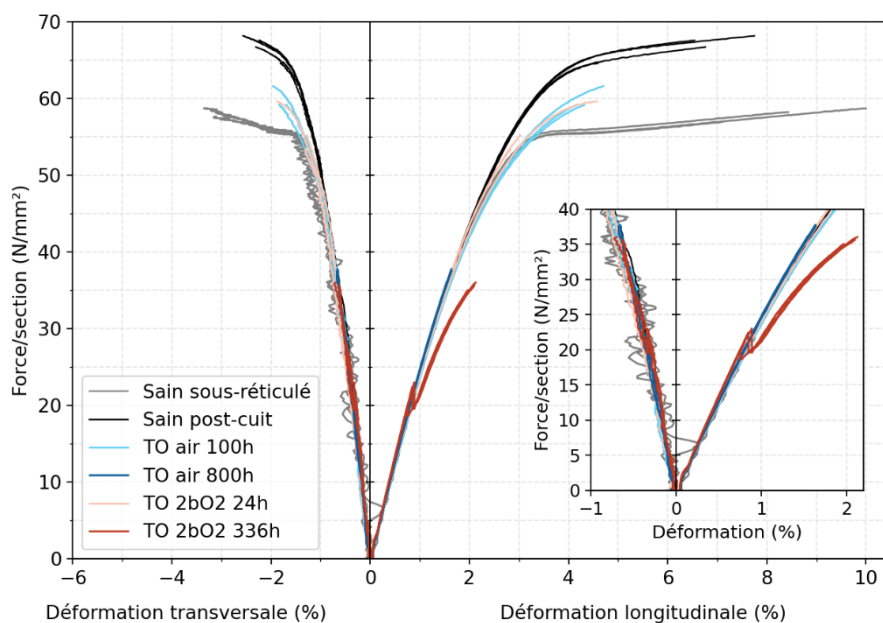


Figure 5-2. Courbes résultantes d'essais de traction réalisés sur des éprouvettes massives d'adhésif saines et thermo-oxydées (TO) sous air et sous 2bar d'oxygène pendant différentes durées

Il est important de préciser dès à présent que, bien que ces essais paraissent simples, il n'en est rien. En effet, le matériau vieilli est fortement hétérogène dans sa section. Ces essais de traction sont des essais sur structure, il n'est donc pas possible de déduire le comportement du matériau vieilli directement à partir de la courbe. Il est nécessaire de passer par le modèle numérique développé sur la base d'essais de caractérisation locaux pour évaluer les contraintes au sein de l'éprouvette.

Les courbes des éprouvettes vieilles sont comparées à celles d'éprouvettes saines. Les courbes grises correspondent à l'adhésif de l'étude qui est sous-réticulé à 93% (cf. [Chapitre 2 2.1.2](#)) tandis que les noires correspondent à l'adhésif post-cuit pendant 100h à 150°C sous environnement neutre (cf. [Chapitre 2 3.4](#)). Comme il avait été observé dans le [Chapitre 2 3.4](#), la post-réticulation semble avoir un effet non négligeable sur le comportement macroscopique de l'adhésif en augmentant les contraintes admissibles. Cet effet est en désaccord avec les résultats d'indentation, montrant que le comportement reste inchangé après post-cuisson. L'origine de ces différences et la compréhension de l'impact de la post-réticulation sur le comportement nécessite une étude approfondie qui n'a pas été menée dans ces travaux. Toutefois, il apparaît clairement que cet impact ne peut pas être négligé dans le cadre de l'étude de la rupture. En effet, les éprouvettes sont thermo-oxydées à 150°C donc le comportement macroscopique du matériau à cœur est semblable à celui des éprouvettes post-cuites. Il peut d'ailleurs être observé que la force admissible par les éprouvettes thermo-oxydées pendant des temps courts (100h sous air et 24h sous 2bar d'O₂) dépasse celle pour les éprouvettes saines sous-réticulées. Bien que l'impact de la post-réticulation sur le comportement, notamment dans la partie oxydée, ne soit pas connu, il semble alors peu cohérent de comparer le comportement à rupture de l'adhésif thermo-oxydé à celui de l'adhésif sain sous-réticulé. Par conséquent, le comportement de l'adhésif post-cuit est considéré comme la référence non vieillie dans l'étude de la rupture d'un matériau oxydé.

La comparaison entre les courbes de l'adhésif thermo-oxydé et celles de l'adhésif sain indique que la rupture des éprouvettes vieilles intervient pour des valeurs de force et de déformation plus faibles. Lors des essais, il a été observé que les ruptures étaient brutales avec une fissure s'amorçant et propageant instantanément sur l'ensemble de la section à l'instant du point final de la courbe, sauf dans le cas de l'éprouvette vieillie sous 2bar d'oxygène pendant 336h. En effet, dans ce cas particulier, une première chute de la force est visible en amont de la rupture finale (visible autour de 1% de déformation sur la [Figure 5-2](#)). Cette réponse semble indiquer une pré-fissuration de la couche oxydée, ce qui interroge sur les autres cas : y a-t-il eu également une fissuration de la couche oxydée en amont de la rupture, bien que non exprimée lors de la réponse mécanique ? Et si non, pourquoi a-t-elle lieu que pour le cas du vieillissement sous 2bar d'oxygène pendant 336h ?

Une analyse des faciès de rupture peut permettre de répondre à la première question. La [Figure 5-3](#) présente donc les faciès de rupture d'éprouvettes thermo-oxydées suivant les quatre conditions, observés au microscope électronique à balayage (MEB).

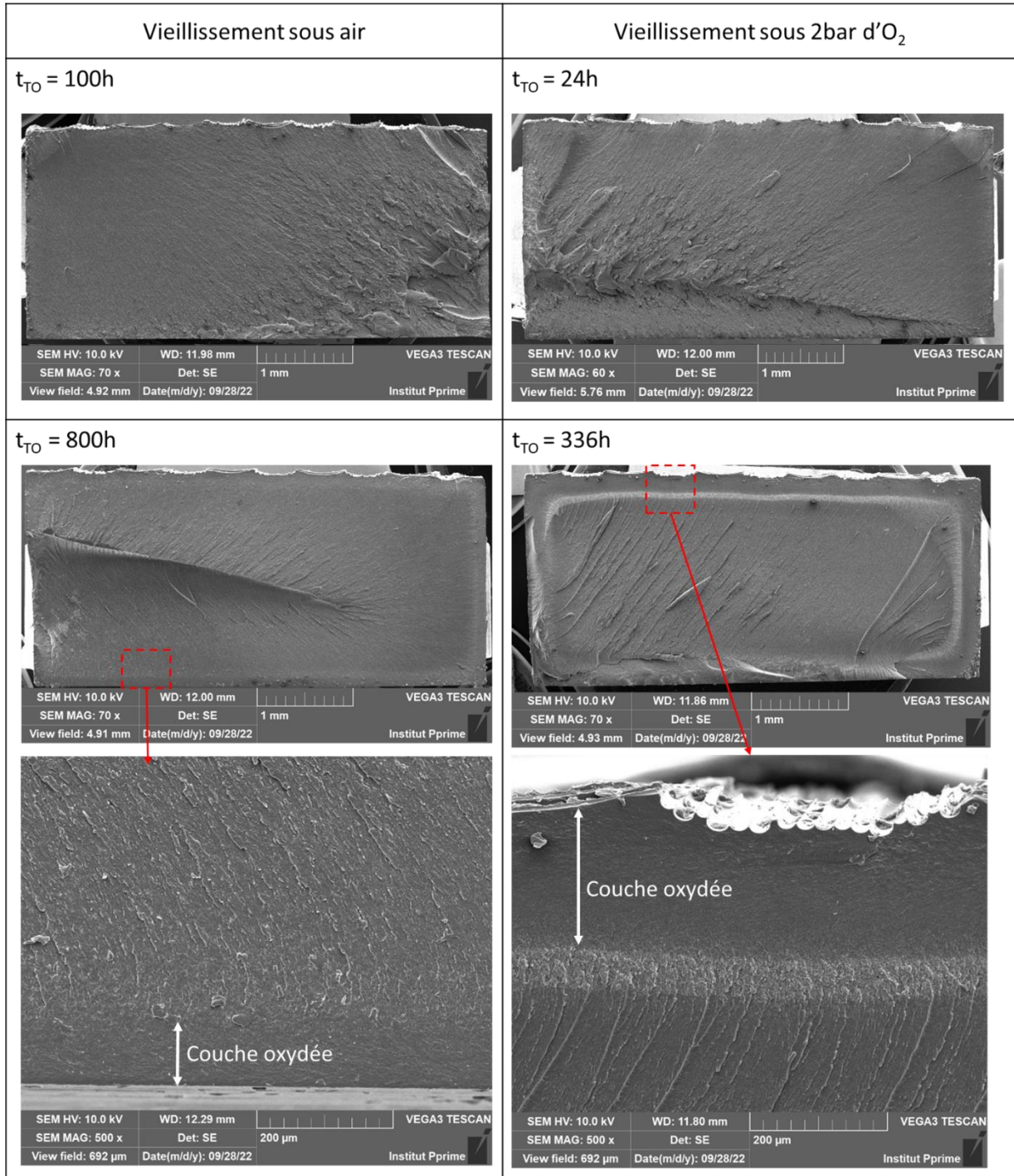


Figure 5-3. Faciès de rupture après essai de traction d'éprouvettes massives d'adhésif vieilles par thermo-oxydation (TO) sous deux environnements (air et 2bar d'oxygène) pendant différentes durées

Les faciès pour les vieillissements aux temps courts (100h et 24h) sont similaires à celui d'une éprouvette saine (cf. [Figure 2-9](#) dans le [Chapitre 2](#)) avec une surface majoritairement lisse. Il ne semble pas y avoir de distinction entre la couche oxydée et le cœur sain du matériau. Cette observation ne tient plus dans le cas des vieillissements longs (800h et 336h). En effet, bien que l'ensemble de la surface soit lisse, il est clair que la rupture dans la couche oxydée est différente de celle au cœur du matériau en étant encore plus lisse donc plus fragile. La distinction de rupture entre le matériau oxydé et sain est très nette dans le cas du vieillissement sous 2bar d'O₂ pendant 336h avec une bande blanche séparant les deux matériaux. De toute évidence, une modification du mécanisme de rupture a lieu au cours du vieillissement.

Aucune fissure indiquant une pré-fissuration de la couche oxydée n'ayant été détectée dans le cas 2bar d'O₂/336h, une observation complémentaire au microscope optique Alicona est réalisée.

La [Figure 5-4](#) présente ainsi la surface d'acquisition du faciès de rupture d'une éprouvette vieillie sous 2bar d'O₂ pendant 336h. Pour rappel, le microscope Alicona permet d'acquérir le profil d'une surface par variation focale.

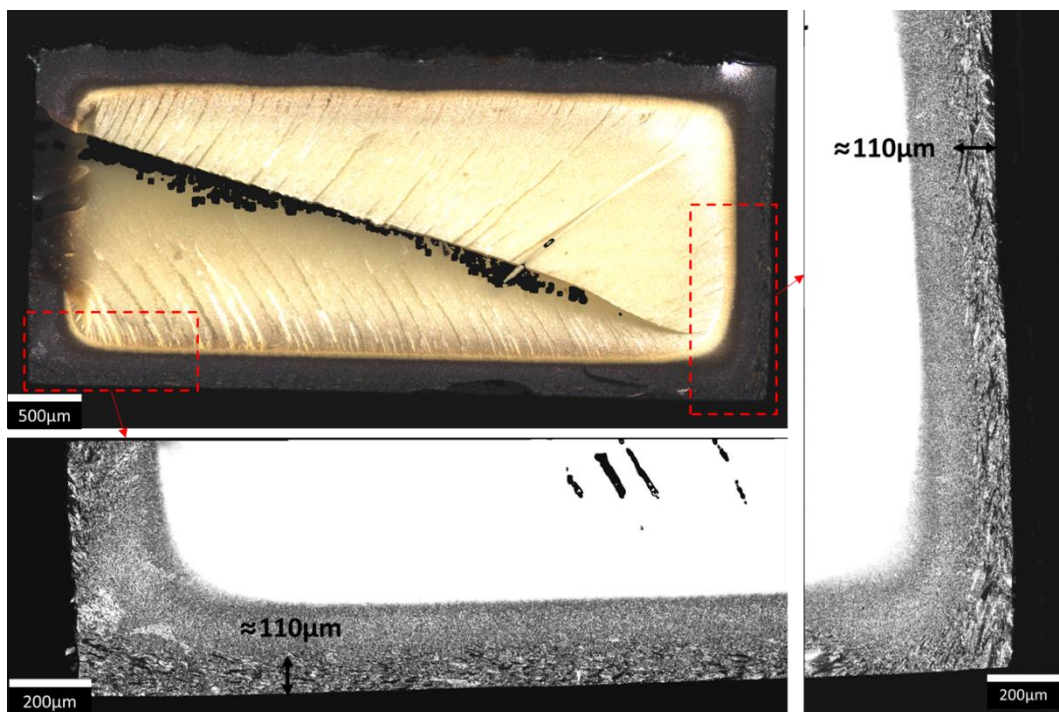


Figure 5-4. Observation au microscope Alicona du faciès de rupture d'une éprouvette vieillie à 150°C sous 2bar d'oxygène pendant 336h et identification d'une bande pré-fissurée

Une bande de points noirs, correspondant à des données non mesurées, indiquent une différence de hauteur entre la partie haute et basse de la surface. Cette différence est due à des fissures s'amorçant des deux côtés de l'éprouvette et se rejoignant suivant cette bande, comme l'indiquent l'orientation des rayures dans la matière saine.

Par ailleurs, en se focalisant sur la partie exposée à l'environnement, il est possible de détecter des petites fissures sur une bande d'environ 110µm sur tout le pourtour du faciès. La pré-fissuration, ayant entraîné une chute de la charge lors de l'essai de traction, semble donc localisée sur une bande fine, proche de la surface. L'épaisseur de cette bande est inférieure à celle de la couche oxydée.

Pour corréliser ces pré-fissures à la chute de charge, la force rapportée à la surface résiduelle (sans la surface fissurée) et non plus à la surface totale est calculée et est comparée à la courbe expérimentale, comme l'illustre la Figure 5-5. La courbe « corrigée » grossièrement suit l'allure initiale de la courbe expérimentale avant la chute de charge. Ainsi, la diminution de la force semble bien correspondre à une réduction de la surface portante par l'épaisseur pré-fissurée.

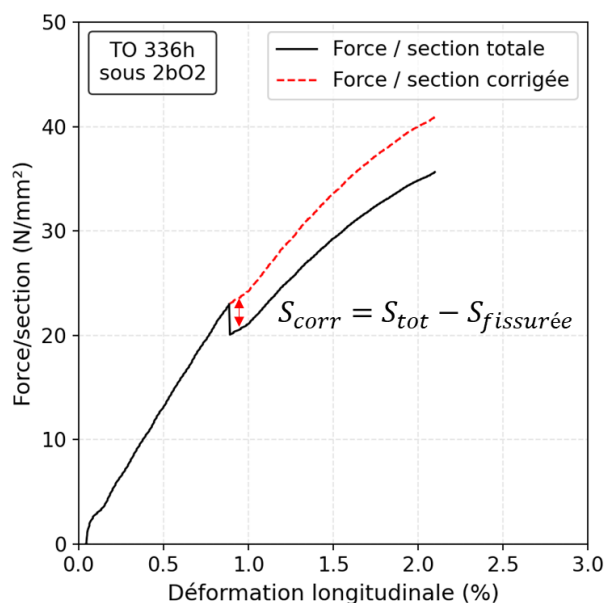


Figure 5-5. Comparaison de la courbe résultante de traction d'une éprouvette thermo-oxydée (TO) sous 2bar d'oxygène pendant 336h avec une courbe où la section est corrigée au cours de l'essai

Finalement, cette pré-fissuration est spécifique au cas 2bar d'O₂/336h car aucune fissure n'a pu être observée sur les autres faciès (d'autant qu'aucune chute de charge ne s'est produite). L'état d'oxydation surfacique étant similaire entre 2bar d'O₂/336h et air/800h, il semble que l'épaisseur de couche oxydée joue un rôle important. Pour analyser plus en détails ces différences et également évaluer la différence de mécanisme de rupture au cours du vieillissement, il est nécessaire d'étudier l'état de contrainte au moment de la fissuration avec le modèle numérique, ce qui est l'objet de la section suivante.

2.2. Simulation des essais de traction

Cette partie est consacrée à l'analyse des essais de traction sur l'adhésif massif oxydé avec la méthode numérique développée dans le [Chapitre 2](#) et le [Chapitre 3](#). L'essai étant réalisé sur éprouvette massive à gradient, il n'est pas possible de raisonner sur un volume élémentaire comme il avait été fait dans le [Chapitre 2 2.2.4](#). La géométrie modélisée, ainsi que la courbe résultante obtenue, sont présentées dans un premier temps pour le cas de référence sain. Les champs mécaniques pour les éprouvettes thermo-oxydées sont ensuite étudiés au début de l'essai (donc à l'issue de l'oxydation) et à l'instant de l'amorçage de la fissure, pour analyser et comprendre les observations faites dans la section précédente.

2.2.1. Mise en place du calcul de référence

L'ensemble de la géométrie de l'éprouvette de traction (et non pas seulement la zone utile) est modélisé pour avoir une estimation la plus correcte possible des contraintes. Afin de garder le même maillage pour tous les calculs et faciliter les comparaisons, une section fixe (5mm x 2,4 mm) est définie. Les symétries suivant les trois axes sont exploitées et uniquement 1/8^{ème} de l'éprouvette est représentée. La [Figure 5-6](#) présente le maillage défini en illustrant le raffinement réalisé vers les bords en contact avec l'environnement pour avoir une bonne description des gradients. Des éléments volumiques quadratiques (C3D20) sont utilisés. L'essai de traction est simulé par l'application d'un déplacement au niveau du mors.

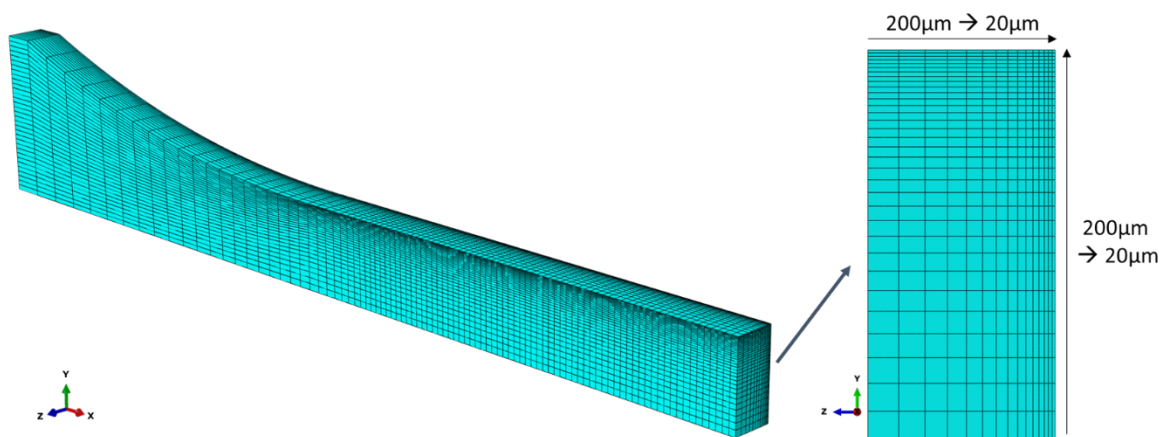


Figure 5-6. Maillage de l'éprouvette de traction modélisée

Afin de raisonner avec des grandeurs globales (les contraintes et déformations variant dans la section), il a été décidé d'utiliser la force rapportée à la section évoluant en fonction du déplacement entre marqueurs pour la comparaison expérimental/numérique. La force est donc calculée au niveau du mors et le déplacement est relevé au niveau des nœuds correspondant aux marqueurs expérimentaux.

La Figure 5-7-(a) illustre les déplacements longitudinaux et transversaux entre marqueurs, tandis que la Figure 5-7-(b) présente une comparaison entre la courbe expérimentale et numérique pour une éprouvette saine. La rupture correspond à l'instant où le déplacement entre marqueurs longitudinaux est égal au déplacement à rupture expérimental. Une certaine dispersion existant sur la rupture expérimentale et pour chaque cas considéré, trois éprouvettes ayant été testées, la valeur de déplacement à rupture « intermédiaire » a été choisie pour l'analyse des champs mécaniques.

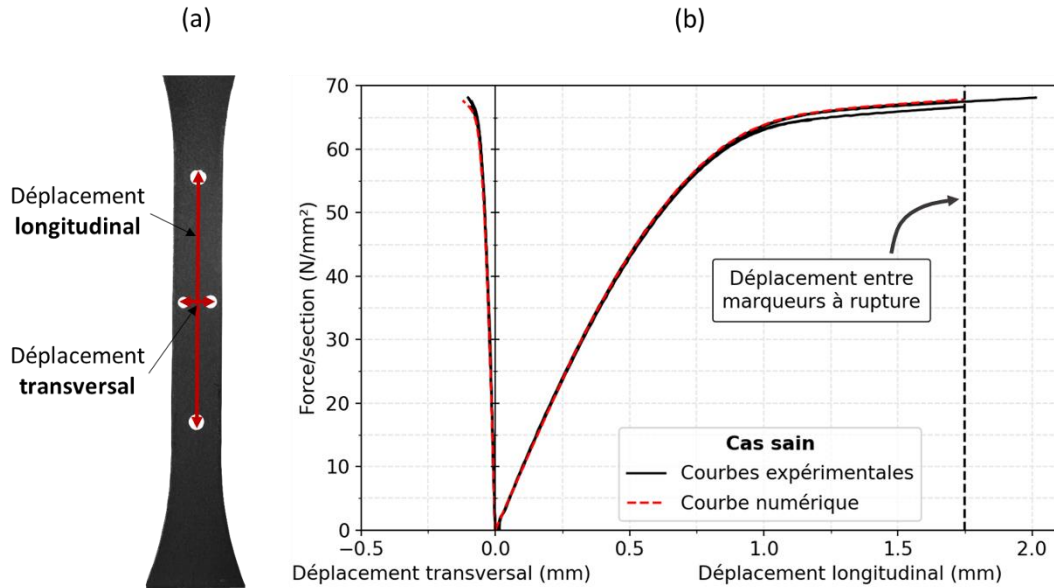


Figure 5-7. (a) Illustration des déplacements longitudinaux et transversaux ; (b) Comparaison entre les courbes résultantes de l'essai de traction expérimentale et numérique pour une éprouvette saine

La Figure 5-8 présente le champ des contraintes de Von Mises au sein de l'éprouvette à l'instant correspondant à la rupture.

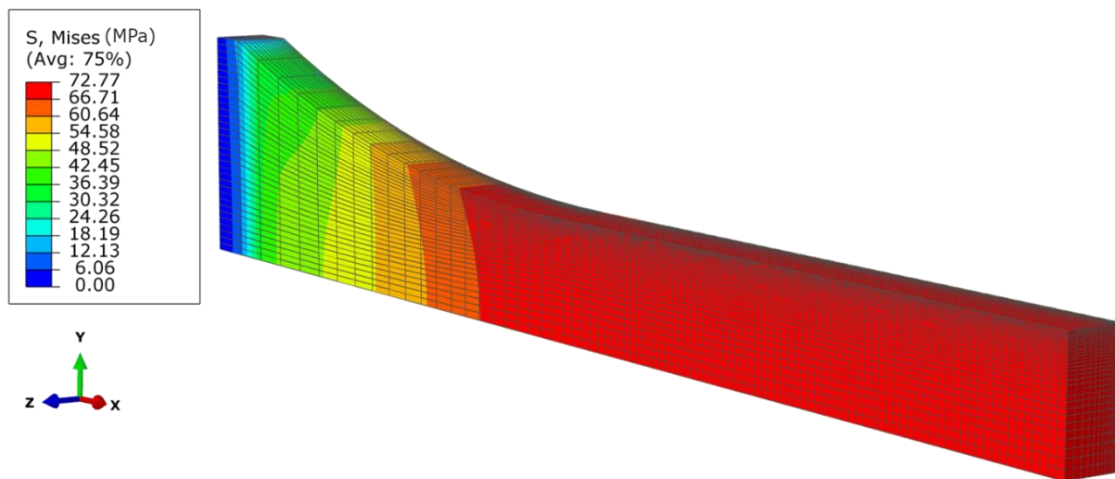


Figure 5-8. Champ des contraintes de Von Mises pour l'éprouvette saine à l'instant de la rupture

Comme attendu dans le cas sain homogène, l'état de contrainte est uniforme au sein de la zone utile. La valeur de la contrainte à rupture dans le cas sain est donc environ égale à 72MPa. Il convient de noter qu'ici, la contrainte de Von Mises est égale à la composante du tenseur des contraintes suivant l'axe de traction (notée S_{xx}), car les côtés sont libres de se déformer.

2.2.2. Etat de contrainte à l'issue de l'oxydation

La méthode de calcul développée dans le [Chapitre 3 3.1](#) est utilisée ici pour générer l'état de contrainte dans l'éprouvette massive d'adhésif à l'issue du processus d'oxydation. La [Figure 5-9](#) présente une schématisation de l'historique du chargement appliqué avec les variations de température et ce qui est généré lors de chaque étape. Ainsi, lors des variations de température, des déformations thermiques sont produites. Lors de la phase d'oxydation, un champ d'oxydation représenté par le paramètre γ se développe dans une couche à partir de la surface extérieure, le comportement au sein de cette couche est impacté par γ suivant la loi présentée dans le [Chapitre 2 3.2](#) et des déformations chimiques sont générées à partir des variations de γ (d'après l'équation définie dans le [Chapitre 3 3.2.2](#)). Dans le cas de l'adhésif seul, les déformations thermiques sont faibles et homogènes mais elles s'ajoutent quand même aux déformations liées à la thermo-oxydation.

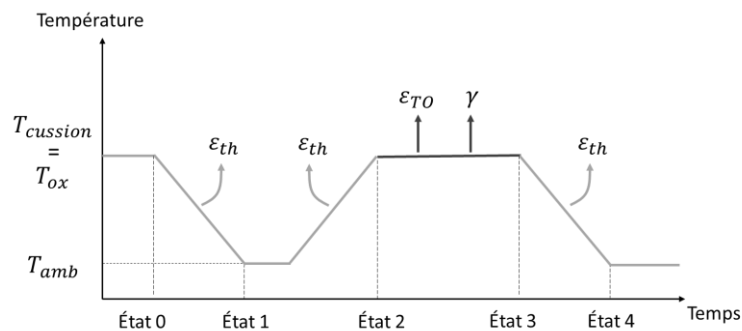


Figure 5-9. Schématisation de l'historique du chargement appliqué au cours du processus d'oxydation (cf. [Figure 3-10](#) du [Chapitre 3](#))

Le cas d'un vieillissement sous air pendant 800h est utilisé pour illustrer ce qu'on obtient à l'issue du calcul. Pour rappel, la seule différence existante entre les calculs sous air et sous 2bar d'oxygène concerne les gradients de γ (les paramètres de l'équation d'évolution du paramètre différent entre les deux environnements, cf. [Tableau 2-5](#) dans le [Chapitre 2](#)).

La [Figure 5-10](#) présente donc les champs du paramètre γ en (a), des déformations chimiques ϵ_{TO} en (b) et des contraintes de Von Mises en (c) à l'issue d'une oxydation à 150°C pendant 800h sous air. La présentation des champs suivant deux directions permet de montrer une uniformité le long de l'axe X. Par conséquent, les champs seront étudiés uniquement dans la section YZ par la suite. Des contraintes internes non négligeables sont donc présentes à l'issue de l'oxydation induites par

le gradient de déformations chimiques ε_{TO} , lui-même généré par le champ d'oxydation représenté par γ .

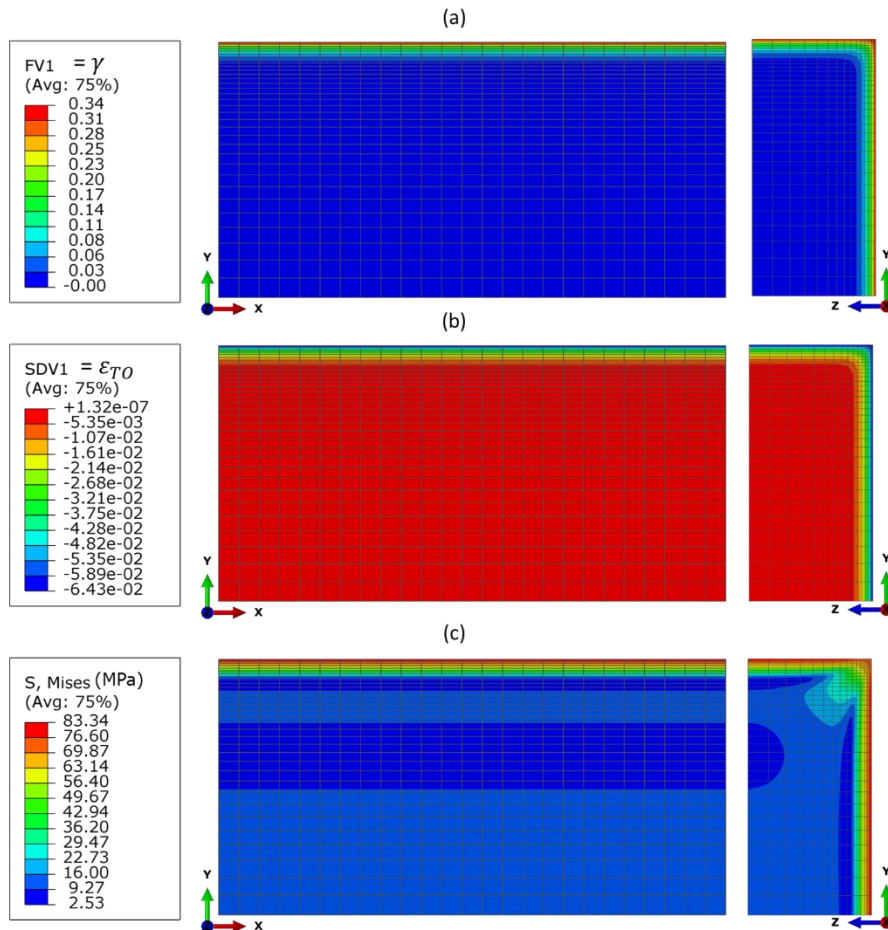


Figure 5-10. Visualisation dans la zone utile d'une éprouvette de traction des champs (a) du paramètre de vieillissement γ , (b) des déformations chimiques et (c) des contraintes de Von Mises à l'issue d'une oxydation de 800h à 150°C sous air

Bien que les contraintes de Von Mises soient importantes et dépassent la valeur à rupture du matériau sain (72MPa), l'éprouvette reste intègre et ne casse pas. Pour comprendre ce phénomène, l'état de contrainte est étudié plus en détails avec les composantes du tenseur des contraintes dont les champs à l'issue de l'oxydation sont présentés sur la Figure 5-11. Les cartographies des contraintes suivant X (S_{xx}) en (a), suivant Y (S_{yy}) en (b), suivant Z (S_{zz}) en (c) et suivant YZ (S_{yz}) en (d) sont illustrées pour une même échelle. L'état de contrainte est fortement triaxial avec des contraintes symétriques suivant Y et Z. Un effet du coin peut être noté, entraînant des contraintes de cisaillement, restant néanmoins négligeables vis-à-vis des autres contraintes. Les contraintes de tension dans les peaux générées par le gradient de déformation chimique sont compensées par des contraintes de compression à cœur pour assurer l'équilibre statique.

La Figure 5-12-(b) présente les profils des contraintes suivant deux lignes identifiées sur la Figure 5-12-(a) afin de visualiser différemment l'évolution des contraintes au cœur du matériau.

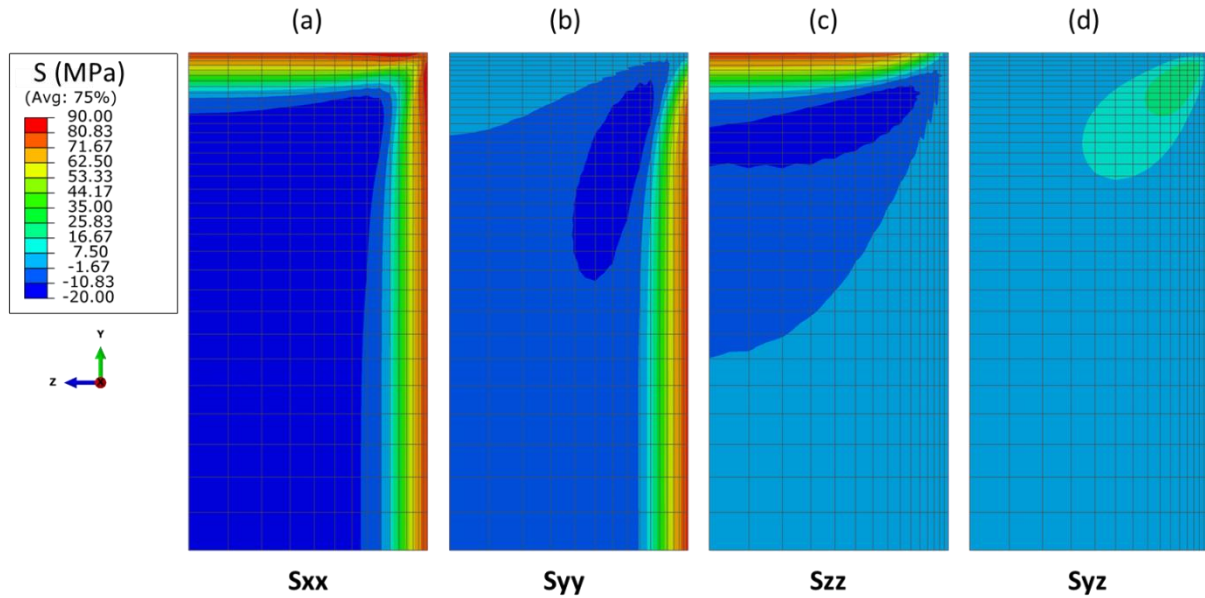


Figure 5-11. Cartographie des composantes du tenseur des contraintes ((a) S_{xx} , (b) S_{yy} , (c) S_{zz} et (d) S_{yz}) dans la section d'une éprouvette de traction après vieillissement pendant 800h à 150°C sous air

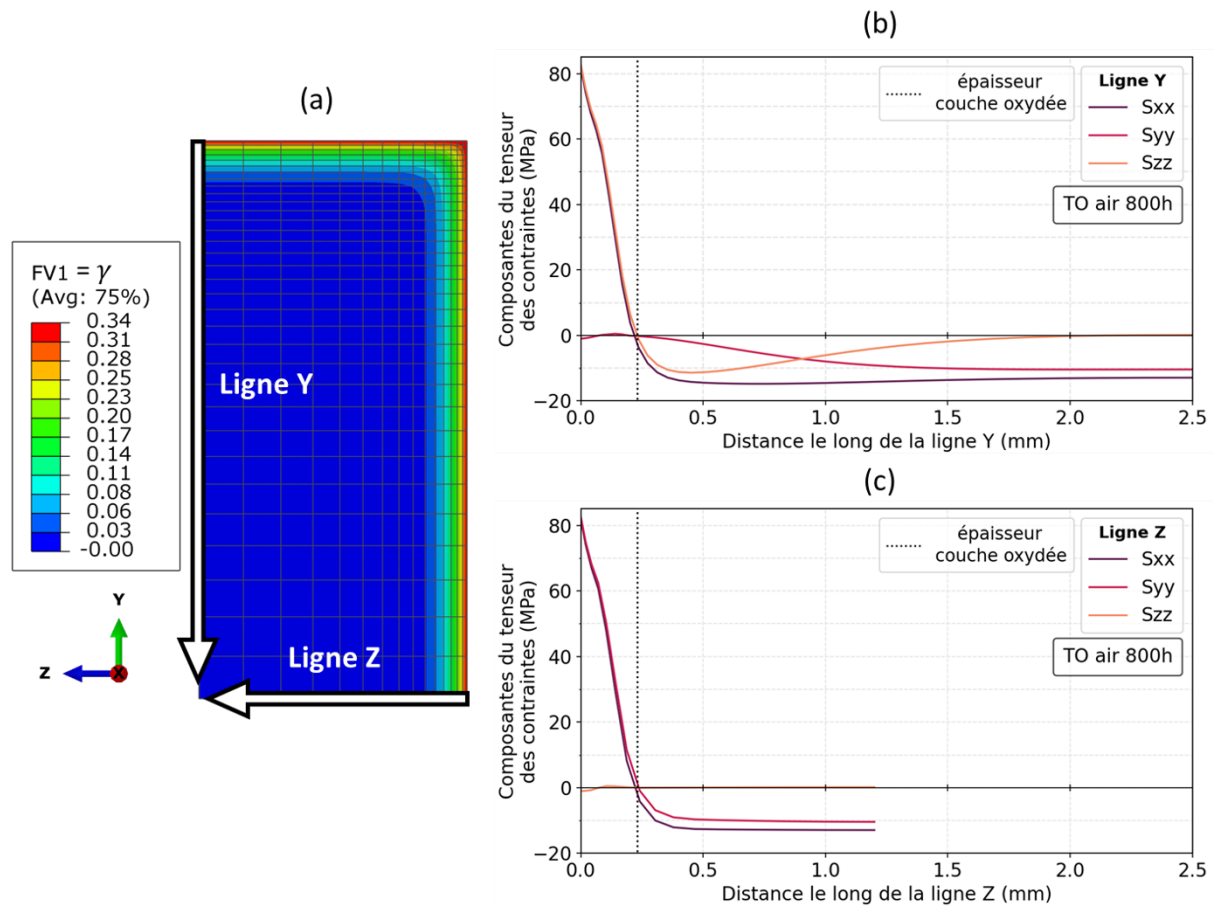


Figure 5-12. Profils des composantes du tenseur des contraintes après un vieillissement à 150°C sous air pendant 800h le long de la ligne Y (b) et de la ligne Z (c). Les lignes sont définies sur la cartographie du paramètre γ en (a)

Il apparaît que les contraintes sont positives sur une distance d'environ 250 μm , correspondant à l'épaisseur de couche oxydée pour un vieillissement sous air pendant 800h, et ne dépassent la valeur à rupture du matériau sain que sur une très petite zone.

Par conséquent, bien que localement les contraintes soient élevées, elles restent suffisamment peu étendues pour que le matériau ne se fissure pas, d'autant que les contraintes à cœur compensent les contraintes dans les peaux.

Il faut préciser ici que les contraintes obtenues sont surestimées car la viscosité du matériau n'est pas prise en compte. Or, lors du maintien à 150°C durant l'oxydation, le matériau est fortement visqueux et par conséquent une partie des contraintes se relaxent.

2.2.3. Analyse des champs mécaniques à l'amorçage de fissure

L'état de contrainte dans les éprouvettes massives d'adhésif à l'issue de l'oxydation étant connu, il est ensuite possible d'étudier son évolution lors du chargement mécanique de traction et notamment à l'instant de la rupture.

La [Figure 5-13](#) regroupe les comparaisons entre les courbes résultantes expérimentales et numériques pour les quatre conditions de vieillissement étudiées. Comme détaillé dans la section [2.1](#), l'amorçage de la fissure correspond à la rupture totale de l'éprouvette dans les cas (a), (b) et (c) (vieillissement sous air pendant 100h et 800h et sous 2bar d'oxygène pendant 24h). Pour le cas (d) (vieillissement sous 2bar d'oxygène pendant 336h), seule une partie de la couche oxydée est fissurée après l'amorçage. La rupture numérique est donc atteinte au moment de la première chute de charge pour le cas 2bO₂/336h, contre l'instant de rupture final pour les autres cas. La valeur expérimentale « intermédiaire » est considérée (tel que spécifié dans la section [2.2.1](#)).

La réponse mécanique de la structure est plutôt bien reproduite avec la modélisation. Cependant, un certain adoucissement vis-à-vis du comportement réel est visible, ce qui semble être en désaccord avec la rigidification des couches oxydées. Cet effet pourrait être dû aux déformations volumiques produites par la thermo-oxydation et/ou aux contraintes résiduelles engendrées surestimées.

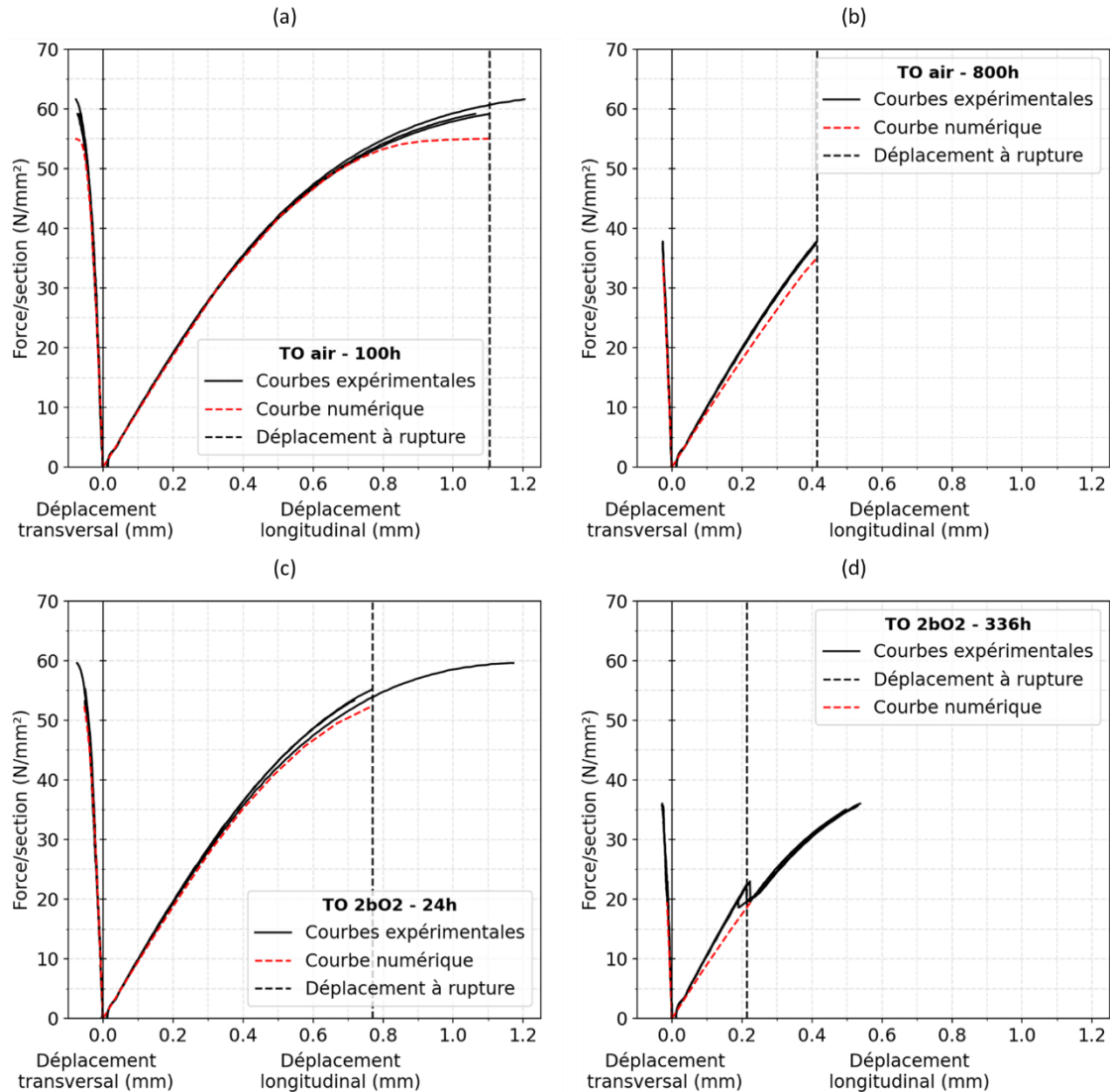


Figure 5-13. Comparaison entre les courbes résultantes de l'essai de traction expérimentales et numériques pour des éprouvettes d'adhésif massif thermo-oxydées (TO) à 150°C sous air (a) pendant 100h, (b) pendant 800h et sous 2bar d'oxygène (c) pendant 24h, (d) pendant 336h

Avant d'analyser l'état de contrainte au moment de l'amorçage de fissure, il est intéressant d'étudier l'évolution des contraintes avec le chargement. La Figure 5-14 présente donc une comparaison entre les profils des composantes du tenseur des contraintes suivant deux lignes dans la section YZ à l'état initial (à l'issue de l'oxydation, présentés sur la Figure 5-12) et à l'instant de la rupture dans le cas d'un vieillissement sous air pendant 800h. Une augmentation de la contrainte suivant X (axe de la traction), plus forte à cœur que dans la couche oxydée est visible, tandis que les contraintes transversales (suivant Y et Z) diminuent dans la couche oxydée et évoluent peu à cœur. Sous l'application d'un effort de traction, le champ mécanique s'uniformise donc vers un état de contrainte un peu plus uni-axial dans le sens du chargement. L'état de contrainte bi-axial pur évolue avec des contraintes distinctes dans la couche oxydée suivant X et les directions transversales. Les gradients restent néanmoins bien marqués à l'instant de la rupture.

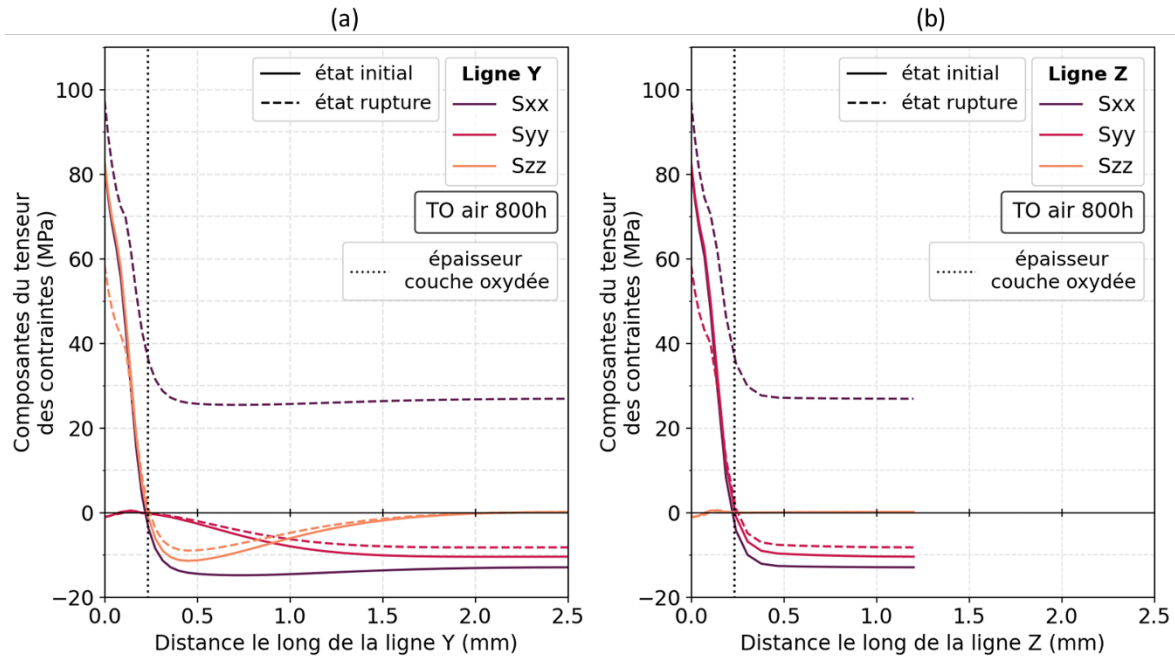


Figure 5-14. Evolution du profil des composantes du tenseur des contraintes à l'instant de la rupture après un chargement de traction sur une éprouvette thermo-oxydée (TO) sous air pendant 800h le long de la ligne Y (a) et de la ligne Z (b). Les lignes sont définies sur la Figure 5-12-(a)

Afin d'évaluer de façon plus globale les champs de contrainte, les cartographies des composantes du tenseur dans les trois directions (X, Y et Z) à l'instant de la rupture sont présentées pour les temps de vieillissement courts et longs sur la Figure 5-15. La composante suivant YZ n'est pas présentée, bien qu'il y ait un peu de cisaillement dû à l'effet coin. Cependant, le chargement de traction n'induit pas de cisaillement donc la contrainte initialement présente évolue peu et reste négligeable par rapport aux autres composantes. Le champ du paramètre γ est également ajouté pour chaque durée de vieillissement pour visualiser l'étendue de la couche oxydée vis-à-vis des gradients de contrainte. Les échelles de couleur sont adaptées pour chaque ligne du tableau.

De manière générale, les zones de gradient de contrainte correspondent aux zones oxydées avec des champs globalement uniformes à cœur. Les contraintes suivant X sont supérieures aux contraintes transverses et évoluent de façon opposée avec la durée de vieillissement : plus l'oxydation est longue et plus les contraintes Sxx sont importantes tandis que les contraintes Syy et Szz sont faibles. Les différences de valeur de contrainte entre les peaux et le cœur sont moins marquées pour les temps courts (air/100h et 2bO₂/24h), avec 75MPa pour les peaux contre 55MPa à cœur, tandis que pour les temps longs (air/800h) la peau atteint 100MPa contre 30MPa à cœur.

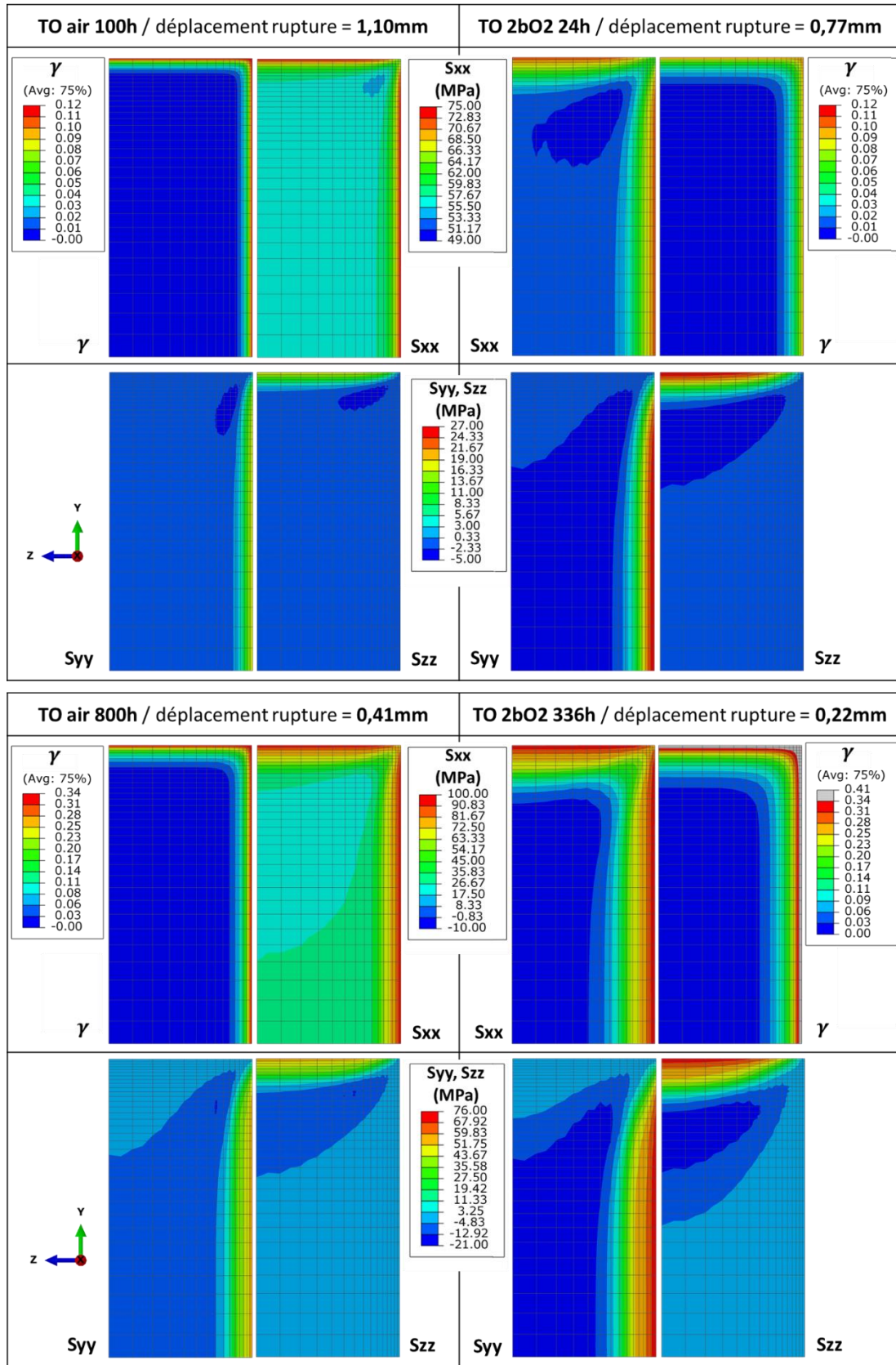


Figure 5-15. Comparaison des champs des composantes des contraintes (Sxx , Syy et Szz) et du champ du paramètre γ à l'instant de la rupture pour des vieillissements courts (100h sous air et 24h sous 2bar d'oxygène) et les vieillissements longs (800h sous air et 336h sous 2bar d'oxygène)

Dans le cas du vieillissement sous 2bar d'oxygène pendant 336h, les contraintes dans la peau atteignent des valeurs proches de celles atteintes lors de la rupture d'une éprouvette vieillie 800h sous air. Toutefois, les contraintes à cœur sont négatives. Par conséquent, la fissure qui s'amorce au bord s'arrête, car les contraintes internes s'opposent à la propagation. L'état de contrainte fourni par le modèle est donc cohérent avec ce qui est observé expérimentalement. Il y a un amorçage de fissure lorsque la contrainte atteint une certaine valeur mais la fissure s'arrête car les contraintes internes de compression générées par le processus d'oxydation ne sont pas encore compensées par le chargement mécanique de traction. Le matériau continue donc de se déformer, jusqu'à ce les contraintes à cœur deviennent positives, permettant la propagation de la fissure.

Pour compléter ces observations, les profils des contraintes suivant une ligne verticale (ligne Y définie sur la Figure 5-12-(a)), pour chaque condition de vieillissement étudiée, sont comparés sur la Figure 5-16. Les champs étant globalement symétriques, une seule direction est étudiée mais les mêmes observations peuvent être menées dans la direction perpendiculaire. La Figure 5-16-(b) présente une vue de ces profils focalisée sur les 500 μ m à partir du bord et indique dans la légende la correspondance entre la condition de vieillissement et le γ en surface (γ_{max}).

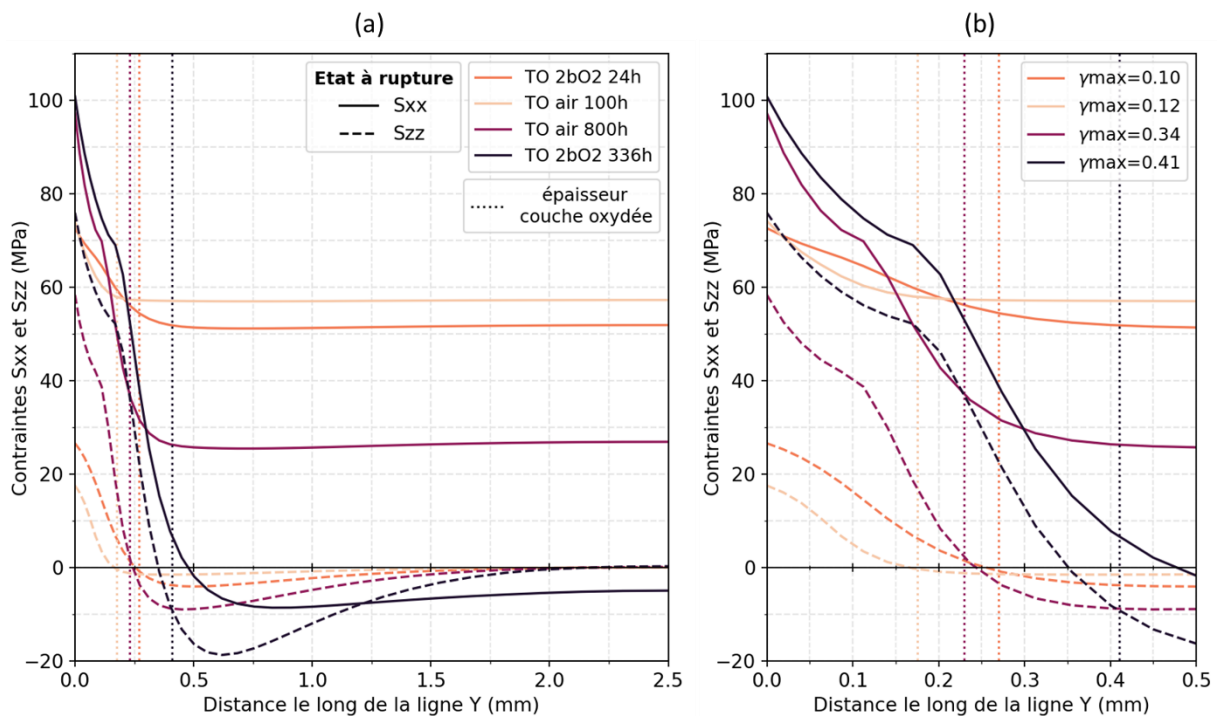


Figure 5-16. (a) Profils des contraintes Sxx et Szz le long de la ligne Y à l'instant de la rupture sous un chargement de traction pour tous les cas étudiés (ligne Y définie sur la Figure 5-12-(a)) avec en (b) un agrandissement et la correspondance avec γ_{max}

Il apparaît clairement sur ces graphiques que l'état de contrainte varie fortement suivant la condition d'oxydation observée. En effet, bien que les contraintes suivant X soient proches pour un même niveau d'oxydation en surface, il n'en est rien pour les contraintes suivant Z. L'atteinte d'un niveau de contrainte ne semble donc pas être un critère adapté pour déterminer l'amorçage d'une fissure dans un matériau avec gradient d'oxydation.

Par ailleurs, la [Figure 5-16](#) permet de visualiser de façon claire la différence de mode de rupture suivant la durée d'oxydation. Pour les temps de vieillissement courts (2bO₂/24h et air/100h), les gradients sont peu marqués, l'état de contrainte dans le sens de traction est donc relativement uniforme. Pour les temps de vieillissement longs (2bO₂/336h et air/800h), les contraintes atteignent des valeurs élevées localement avec des valeurs faibles à cœur. Ainsi, les éprouvettes peu oxydées vont casser de façon uniforme tandis que les éprouvettes fortement oxydées vont casser majoritairement dans la couche oxydée puis dans la partie saine avec des contraintes basses. Ces résultats sont en accord avec ce qui a été observé sur les faciès de rupture dans la section [2.1](#) avec, pour les temps d'oxydation courts, des faciès proches de ceux des éprouvettes saines et pour les temps longs, une nette différence entre la partie oxydée et saine, signe d'un mode de propagation différent.

L'étude des champs de contrainte permet donc de démontrer l'efficacité du modèle mis en place en donnant des indications fortes sur le mode de propagation et en fournissant des explications sur la pré-fissuration dans un cas géométrique spécifique. Pour pallier les différences de valeur des contraintes à rupture suivant l'orientation, il peut être intéressant de regarder l'énergie de déformation car celle-ci permet d'intégrer chacune des composantes des contraintes ainsi que les déformations suivant l'[Équation 5-1](#). De plus dans la littérature il a été démontré que l'amorçage est souvent appréhendé par soit des critères en contrainte soit en énergie ([Chapitre 1 1.4](#)).

$$E = \int_V \bar{\sigma} : \bar{\epsilon} dV \quad \text{Équation 5-1}$$

Avec E l'énergie, V le volume, $\bar{\sigma}$ le tenseur des contraintes et $\bar{\epsilon}$ le tenseur des déformations. Etant donné que la loi de comportement de la colle est une loi élasto-plastique, les seules énergies générées sont élastiques et plastiques.

La [Figure 5-17](#) présente les densités d'énergie totale (somme des énergies élastiques et plastiques) pour le cas sain et les cas thermo-oxydés à l'instant de la rupture (fissuration sur 110 μ m pour 336h sous 2bar d'O₂) sous forme de cartographies dans la section YZ en (a) et sous forme de profils le long de la ligne Y en (b) et (c). La [Figure 5-17-\(d\)](#) présente quant à elle les valeurs de densité d'énergie maximales en fonction de γ_{max} . Pour chaque cas, les densités d'énergie maximales ont été calculées aux trois instants de rupture expérimentaux pour évaluer la dispersion.

A première vue, le gradient d'oxydation semble améliorer la situation car une densité d'énergie maximale plus élevée est nécessaire pour enclencher la rupture. Toutefois, cette valeur est atteinte pour des niveaux de force et de déplacement plus faibles en raison de l'augmentation de raideur et des déformations chimiques dans la zone oxydée. De plus, la densité d'énergie moyenne diminue avec l'oxydation : en intégrant sur un volume donné, l'énergie totale pour fissurer est d'autant plus faible que l'oxydation est avancée.

Finalement, l'analyse menée ici permet de valider la capacité du modèle à appréhender l'amorçage de fissure sous gradient en donnant des indications fortes sur le mode de rupture. Néanmoins, il est difficile d'établir un critère de rupture à partir de la configuration étudiée car les gradients ne sont pas comparables entre tous les cas considérés. En effet, les champs sont uniformes dans le cas sain contre des champs fortement hétérogènes dans le cas oxydé avec des variations suivant la durée d'oxydation. Il n'est donc pas possible de faire des comparaisons dans l'optique de l'élaboration d'un critère. Toutefois, la distribution de la densité d'énergie semble être un bon indicateur pour décrire l'amorçage de fissure.

2.3. Ce qu'il faut retenir sur l'étude de l'amorçage de fissure dans l'adhésif thermo-oxydé massif sollicité en traction

L'analyse de l'amorçage de fissure dans des éprouvettes d'adhésif massif oxydé avec le modèle mis en place permet de démontrer sa capacité à appréhender le changement de mode de rupture. Les champs obtenus sont cohérents avec les faciès de rupture, qui montrent une fissuration uniforme pour les cas sains et peu vieillis, et une fissuration hétérogène dans les cas fortement oxydés. Le modèle donne des indications précises sur le mode de propagation et permet d'expliquer l'arrêt de la fissure dans un cas spécifique, ce qui renforce sa crédibilité. Le modèle établi sur des caractérisations locales est donc capable de décrire le comportement global de la structure. L'étude indique que la densité d'énergie semble être un bon indicateur pour prédire l'amorçage de fissure.

3. Amorçage de fissure dans l'assemblage collé thermo-oxydé

3.1. Etude du cas sain

La réponse mécanique de l'assemblage collé lors de l'essai de flexion 3 points sur éprouvette SLJ est simulée dans un premier temps pour un cas sain afin de construire la référence.

Les différentes pièces du modèle ainsi que la géométrie et le maillage de l'éprouvette de collage sont présentés sur la [Figure 5-18](#). Des surfaces rigides analytiques sont définies pour représenter les appuis afin de reproduire le plus fidèlement possible la cinématique de l'éprouvette (notamment le glissement des substrats sur les appuis du bas). Seule la symétrie suivant l'axe Z est exploitée, la configuration SLJ étant asymétrique dans les autres directions. Le plan de symétrie défini est illustré sur la [Figure 5-18](#). La surface étudiée correspond à celle observée avec le microscope QUESTAR lors de l'essai de flexion 3 points (cf. [Chapitre 4](#)). Concernant le maillage, des éléments volumiques quadratiques (C3D20) sont utilisés. La taille de maille est réduite au niveau des appuis de sorte à faciliter le calcul du contact et également au niveau des bords de l'adhésif en contact avec l'atmosphère afin d'avoir une bonne description des gradients. La sollicitation imposée est un déplacement de l'appui du haut.

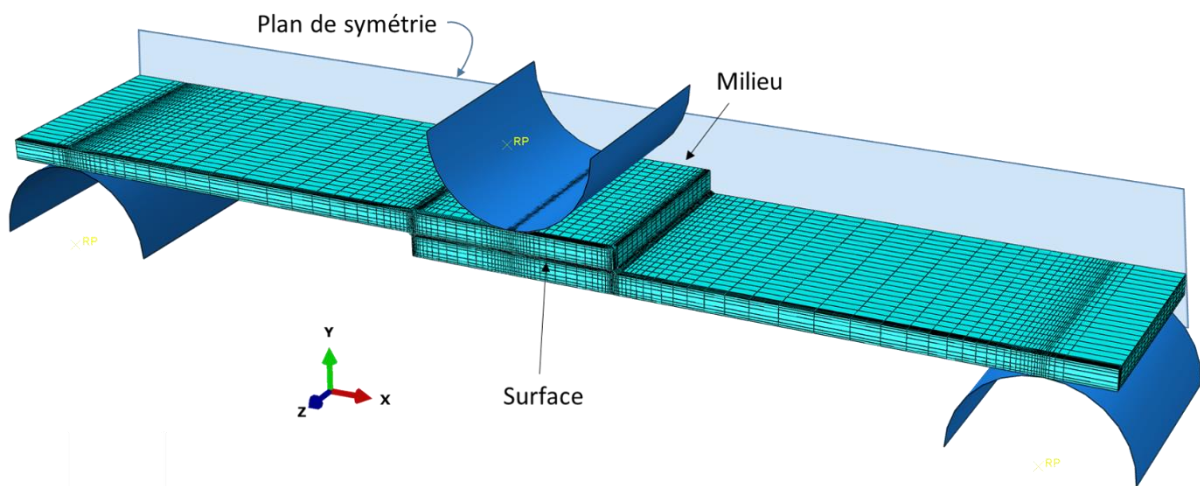


Figure 5-18. Modèle numérique de flexion 3 points sur assemblage collé et maillage de l'éprouvette SLJ

Le comportement du titane est défini à partir des essais de traction présentés dans le [Chapitre 3 2.2.1](#). Pour ce qui concerne la géométrie, l'épaisseur du joint de colle est fixée à $200\mu\text{m}$, la surface collée à $12,5\text{mm} \times 12,5\text{mm}$ et l'épaisseur des substrats à $1,24\text{mm}$. Le comportement de l'adhésif est celui défini dans le [Chapitre 2 2.3.3](#).

La réponse mécanique obtenue avec le modèle, tel que présenté, est comparée aux courbes expérimentales sur la [Figure 5-19](#). La modélisation définie permet de reproduire parfaitement le comportement de la structure lors de l'essai de flexion 3 points.

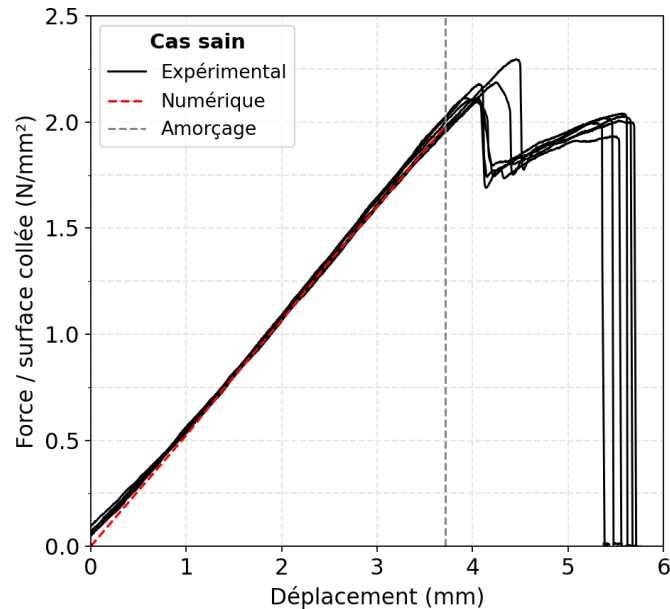


Figure 5-19. Comparaison des courbes expérimentales et numérique de l'essai de flexion 3 points sur éprouvette SLJ saine

Se pose maintenant la question de l'instant d'amorçage auquel regarder les champs mécaniques. Contrairement aux essais de traction sur l'adhésif massif, où l'amorçage est facilement identifiable, la réalité est toute autre pour les essais de flexion 3 points sur assemblage collé, comme cela a été détaillé dans le [Chapitre 4 3.1](#). Il a en effet été vu qu'une fissure s'amorçait au niveau du coin du substrat inférieur (point 1 sur la [Figure 4-9](#)) puis se propageait jusqu'au substrat supérieur (point 3) entraînant une chute nette de la charge associée à la propagation brutale de la fissure le long de l'interface. Lors des comparaisons entre éprouvettes saines et thermo-oxydées menées dans le [Chapitre 4](#), l'amorçage a été défini comme l'instant juste avant la propagation brutale de la fissure le long de l'interface (point 3). Cependant, pour analyser cet instant numériquement, il faudrait ajouter une description de la fissuration car une propagation a lieu entre les deux substrats. L'instant à considérer doit être celui où une fissure commence à être perçue au niveau du coin du substrat inférieur (point 1). Néanmoins, ce moment n'est pas identifiable pour tous les essais réalisés. Afin de comparer objectivement tous les cas étudiés, les champs mécaniques sont observés à l'instant de perte de linéarité de la courbe expérimentale (point 2), bien que la fissure se soit déjà quelque peu propagée. Cet instant correspond à une valeur de déplacement, qui dans le cas sain est indiqué sur la [Figure 5-19](#) avec la ligne en pointillé. Pour chaque cas étudié, la valeur du déplacement à l'amorçage moyenne est considérée.

La réponse globale et l'instant d'amorçage étant bien appréhendés, il convient maintenant d'étudier les champs mécaniques dans l'adhésif confiné pour analyser l'amorçage de fissure. Pour ce faire, il est nécessaire de définir une géométrie du bord de la zone collée en accord avec la réalité

car celle-ci impacte fortement la fissuration, comme le démontrent de nombreux auteurs (Adams and Harris, 1987; Belingardi et al., 2002; Penado, 2000; Wang and Xu, 2006).

Lors du retrait du bourrelet de colle présent à l'issue de la cuisson à l'aide d'une lime, tel qu'indiqué dans le Chapitre 4 2.1, une partie de l'adhésif reste, ce qui confère une géométrie spécifique au bord du joint. La Figure 5-20 illustre les deux configurations qui existent : une forme biseautée sans recouvrement du substrat inférieur et une autre avec recouvrement.

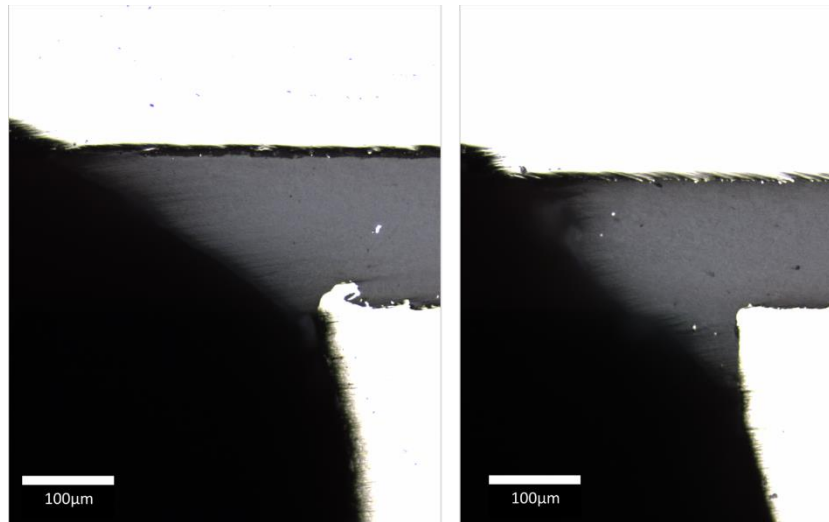


Figure 5-20. Différentes géométries de l'adhésif au bord de la zone de recouvrement

Trois configurations du bord de la zone collée sont donc considérées dans le modèle numérique pour évaluer leur impact sur la répartition des contraintes. Celles-ci sont présentées sur la Figure 5-21.

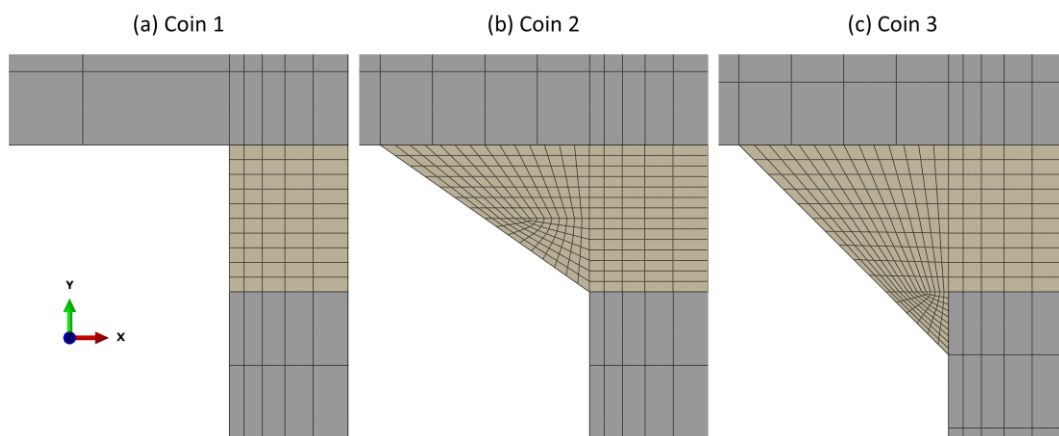


Figure 5-21. Configurations du bord du joint de colle simulées : (a) angle droit parfait ; (b) bourrelet de colle sous forme biseauté ; (c) bourrelet de colle sous forme biseauté avec une partie recouvrant le substrat inférieur

Les angles numériques sont définis à partir de moyennes des différents angles existants entre les substrats et l'adhésif sur les éprouvettes. Ainsi l'angle entre le substrat du haut et l'adhésif dans la configuration (b) vaut 35° et 45° pour la configuration (c).

La Figure 5-22 compare donc les champs de contrainte de Von Mises à l'instant d'amorçage de fissure défini, pour les trois configurations en bordure du joint considérées.

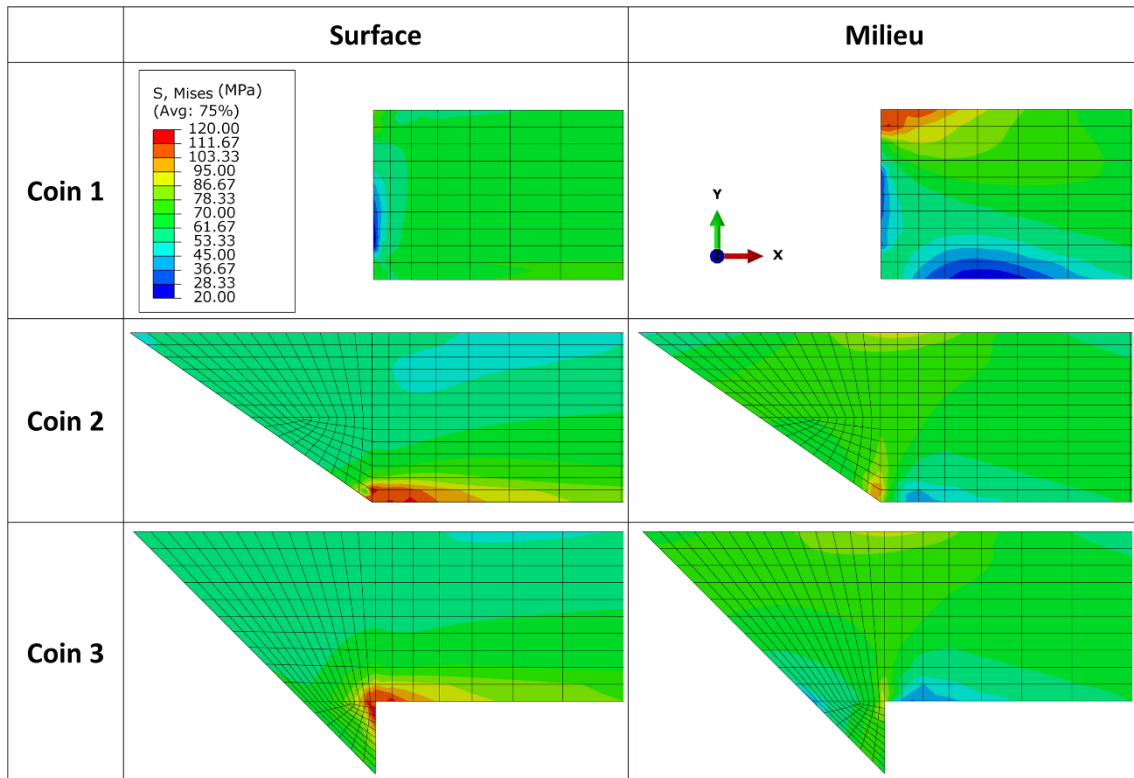


Figure 5-22. Comparaison pour les trois configurations au bord du joint de colle (coin 1, 2 et 3) des champs de contrainte de Von Mises à l'instant de l'amorçage sur la surface et au milieu d'une éprouvette SLJ saine sollicitée en flexion 3 points

Dans la configuration numérique « parfaite », soit lorsqu'un angle droit est défini entre l'adhésif et chacun des substrats (coin 1), la contrainte de Von Mises maximale au moment de l'amorçage est atteinte au niveau du substrat supérieur, à l'intérieur de l'éprouvette. L'ajout d'un bourrelet de colle de forme biseautée (coins 2 et 3) déplace l'endroit où la contrainte maximale est atteinte vers le coin du substrat inférieur et au niveau de la surface extérieure. L'influence de la géométrie du bord de la zone de recouvrement n'est donc pas négligeable. Il est essentiel de définir une forme biseautée pour être en mesure de reproduire correctement la zone où l'amorçage apparaît expérimentalement. La suite de l'étude est donc faite avec la configuration du coin 2 car elle correspond à la majorité des éprouvettes testées.

L'étude des champs mécaniques au moment de l'amorçage peut donc se restreindre à une zone proche du bord gauche de l'éprouvette. La Figure 5-23 désigne la zone d'étude avec l'angle de vue choisi pour observer les champs dans les trois directions.

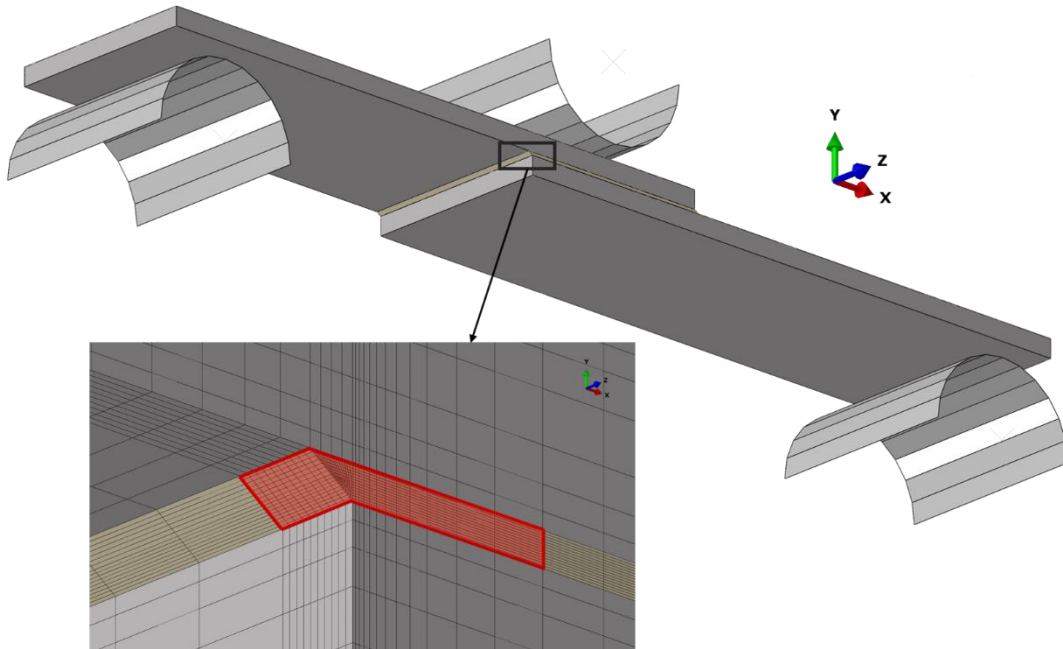


Figure 5-23. Désignation et schématisation de la zone étudiée dans l'assemblage collée avec l'angle de vue choisi

La Figure 5-24 présente le champ de contrainte de Von Mises à l'instant de l'amorçage dans le cas sain. Il convient de préciser que les contraintes internes de cuisson sont prises en compte dans le cas sain également (la première étape de l'historique du chargement présenté sur la Figure 5-9 est donc appliquée).

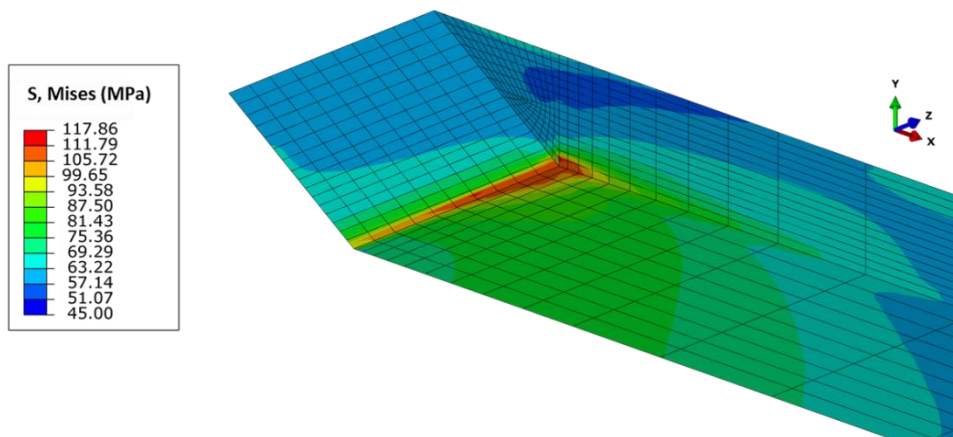


Figure 5-24. Etat de contrainte de Von Mises dans la zone considérée à l'instant de l'amorçage pour une éprouvette SLJ saine sollicitée en flexion 3 points

Contrairement à l'essai de traction sur l'adhésif massif, l'état de contrainte dans l'assemblage collé sollicité en traction est très hétérogène avec de forts gradients induits par la singularité géométrique (et liée à la différence de matériaux). Le niveau de contrainte atteint est également plus élevé. Le détail des composantes du tenseur des contraintes est fourni dans l'Annexe F. Il permet de montrer la forte triaxialité du champ de contrainte.

3.2. Analyse du cas thermo-oxydé

3.2.1. Champs mécaniques à l'issue de l'oxydation

L'historique du chargement présenté dans la section 2.2.2 sur la Figure 5-9 est appliqué à l'éprouvette d'assemblage collé. Contrairement à l'adhésif massif, les déformations thermiques sont importantes ici en raison du confinement de l'adhésif et de la disparité des coefficients d'expansion thermique.

Les cartographies du paramètre γ , représentant l'avancement de l'oxydation, sont présentées sur la Figure 5-25 pour les quatre conditions de vieillissement étudiées. Une même échelle est définie pour tous les cas. La dégradation est uniforme en surface, avec un gradient vers l'intérieur. L'effet coin coïncide avec la zone d'amorçage identifiée.

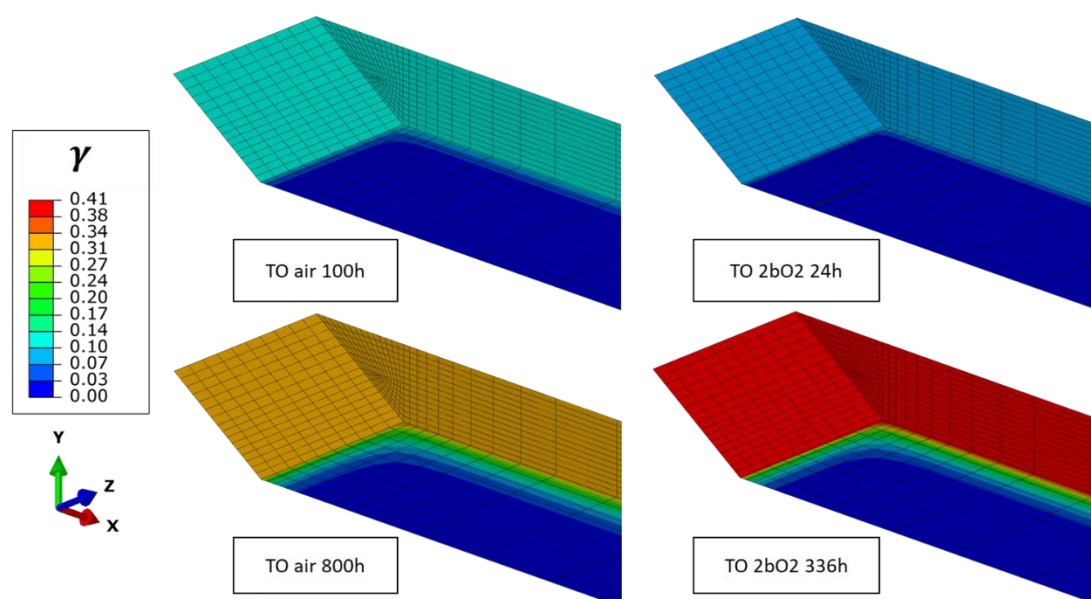


Figure 5-25. Distribution du paramètre de vieillissement γ dans la zone d'étude de l'adhésif confiné à l'issue de l'oxydation pour les quatre conditions de vieillissement étudiées : sous air pendant 100h et 800h et sous 2bar d'oxygène pendant 24h et 336h

Les Figure 5-26 et Figure 5-27 présentent respectivement la distribution des contraintes de Von Mises et la distribution des densités d'énergie à l'issue de l'oxydation pour les quatre cas considérés. Les contraintes sont localisées dans la zone oxydée avec des valeurs augmentant avec l'intensité de l'oxydation. Bien que la dégradation soit uniforme sur la surface (iso-propriétés dégradées), les contraintes induites sont distribuées de façon hétérogène avec des valeurs maximales proche des interfaces. En effet, le retrait engendré par la thermo-oxydation contraint fortement l'adhésif au niveau des interfaces. Les niveaux de densité d'énergie sont déjà élevés localement et dépassent nettement les valeurs atteintes lors de l'essai de traction au moment de l'amorçage.

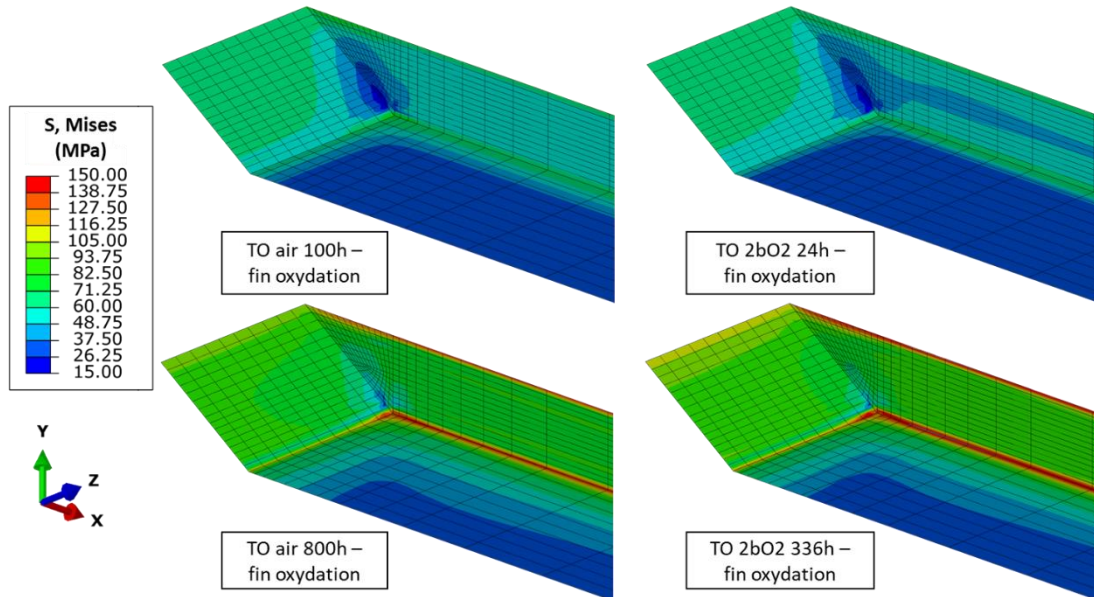


Figure 5-26. Distribution des contraintes de Von Mises dans la zone d'étude de l'adhésif confiné à l'issue de l'oxydation pour les quatre conditions de vieillissement étudiées : sous air pendant 100h et 800h et sous 2bar d'O₂ pendant 24h et 336h

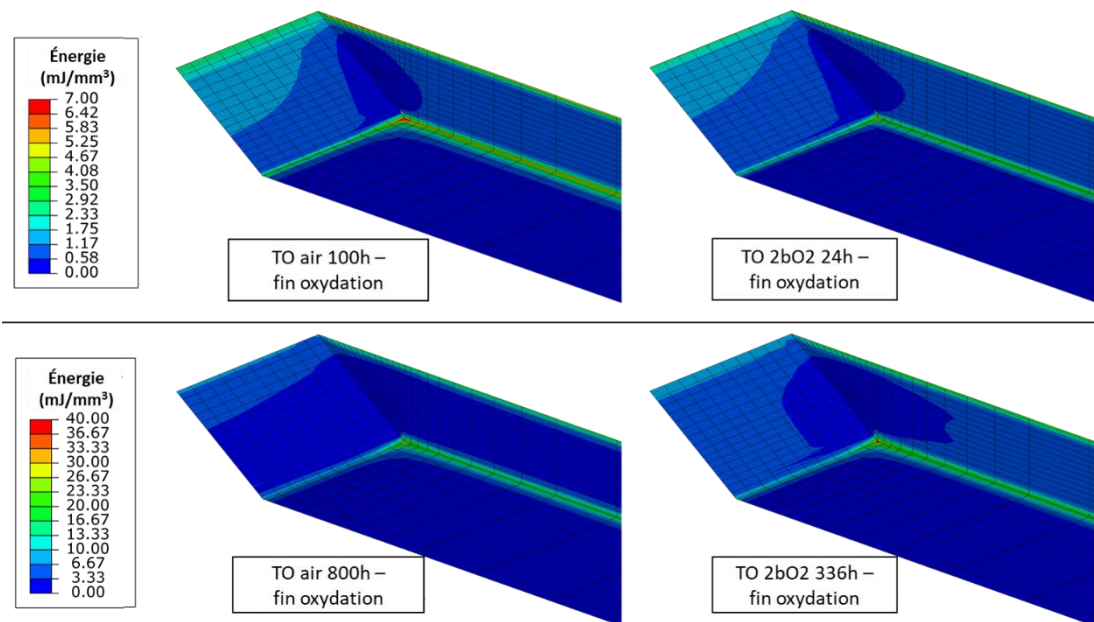


Figure 5-27. Distribution des densités d'énergie dans la zone d'étude de l'adhésif confiné à l'issue de l'oxydation pour les quatre conditions de vieillissement étudiées : sous air pendant 100h et 800h et sous 2bar d'O₂ pendant 24h et 336h

3.2.2. Champs mécaniques à l'amorçage de fissure

Les courbes numériques résultantes (force/surface collée en fonction du déplacement de l'appui du haut) sont comparées aux courbes expérimentales sur la Figure 5-28. La réponse globale est reproduite parfaitement sur la partie linéaire comme pour le cas sain, ce qui était attendu car c'est

le comportement du titane qui la gouverne et celui-ci n'est pas impacté par la thermo-oxydation. Les instants d'amorçage sont représentés par les lignes en pointillé et correspondent aux déplacements moyens expérimentaux causant une perte de linéarité, comme indiqué dans la partie 3.1.

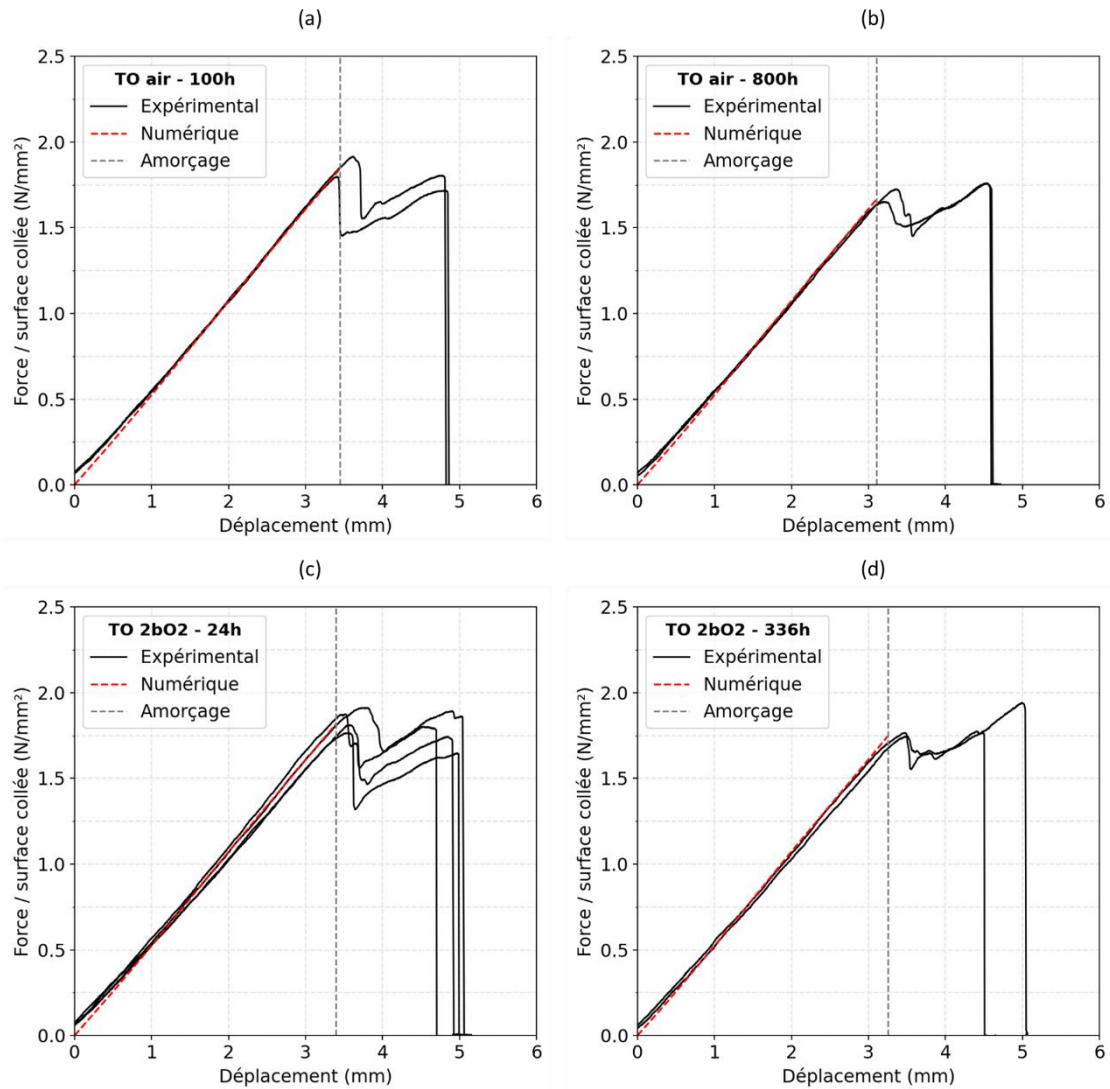


Figure 5-28. Comparaison entre les courbes résultantes de l'essai de flexion 3 points expérimentales et numériques pour des éprouvettes SLJ thermo-oxydées (TO) à 150°C sous air (a) pendant 100h, (b) pendant 800h et sous 2bar d'oxygène (c) pendant 24h, (d) pendant 336h

Les cartographies des contraintes de Von Mises aux instants définis sont présentées sur la Figure 5-29 pour les éprouvettes saine et thermo-oxydées sous air et sous 2bar d'O₂ pendant des temps courts (100h et 24h) et des temps longs (800h et 336h). Le déplacement correspondant aux instants d'amorçage est indiqué pour chacun des cas et son évolution avec la durée d'oxydation en fonction de l'environnement est tracée dans un graphique inséré dans la Figure 5-29.

Il apparaît alors que l'état de contrainte est fortement impacté par l'oxydation. Dans le cas sain, les contraintes sont localisées au niveau de l'interface du bas et notamment au coin. Avec l'oxydation,

le gradient s'étale avec des valeurs de contrainte plus élevées sur l'ensemble de la surface. Les contraintes proches de la singularité continuent également d'augmenter.

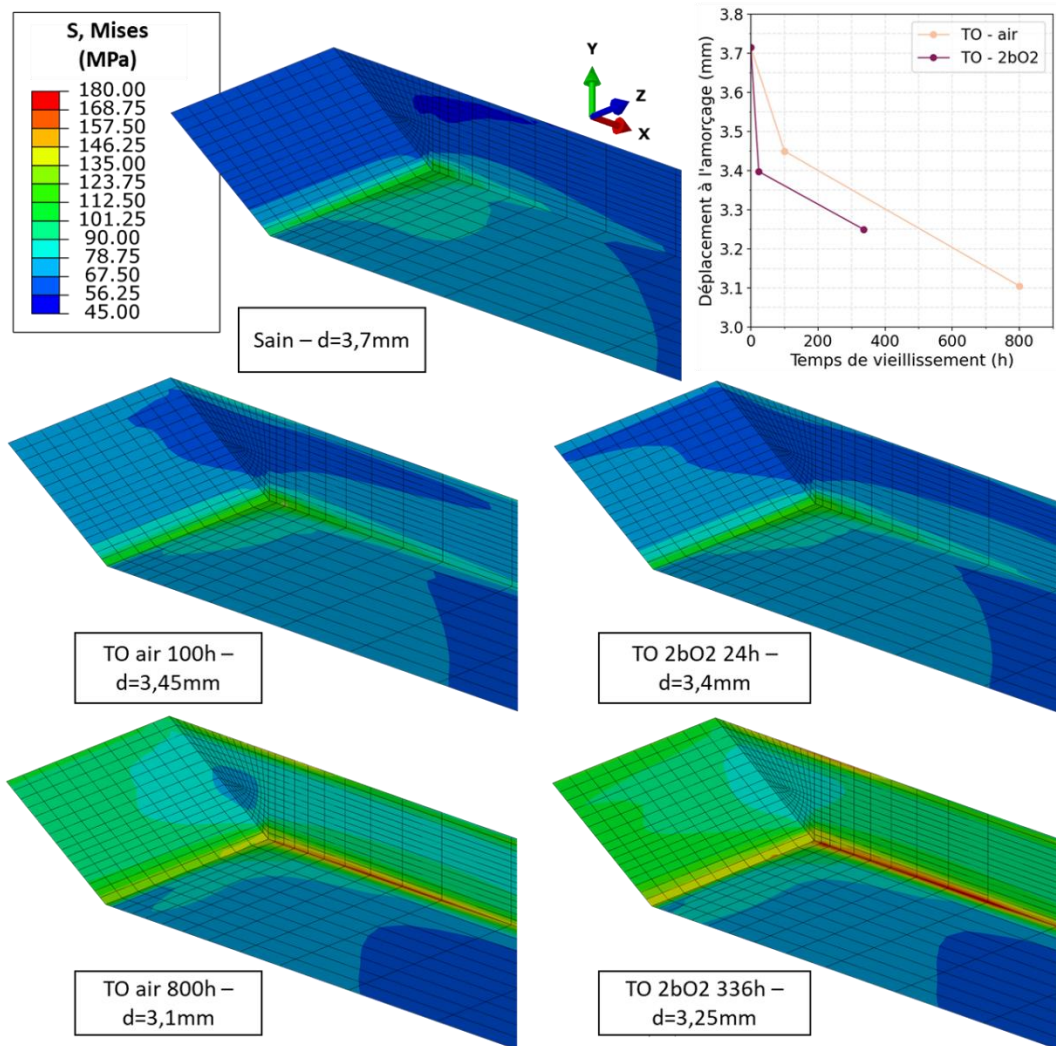


Figure 5-29. Distribution des contraintes de Von Mises à l'instant d'amorçage pour tous les cas étudiés (sain et vieillis) avec l'évolution du déplacement à l'amorçage en fonction de la durée d'oxydation

Comme pour l'étude sur l'adhésif massif sollicité en traction, il est difficile de comparer les états de contrainte car les distributions sont différentes. La distribution des densités d'énergie est donc étudiée. La Figure 5-30 présente donc, de façon analogue à la Figure 5-29, les cartographies des densités d'énergie en fonction de la durée de vieillissement.

Ces cartographies permettent d'identifier nettement la zone d'amorçage de la fissure. De plus, le fait que l'énergie soit nulle en dehors de cette zone permet d'expliquer pourquoi la fissure qui s'amorce ne se propage pas instantanément. Pour suivre par la suite l'évolution de la fissure et l'impact sur le champ de contrainte/énergie, il faut intégrer une description de la propagation de fissure.

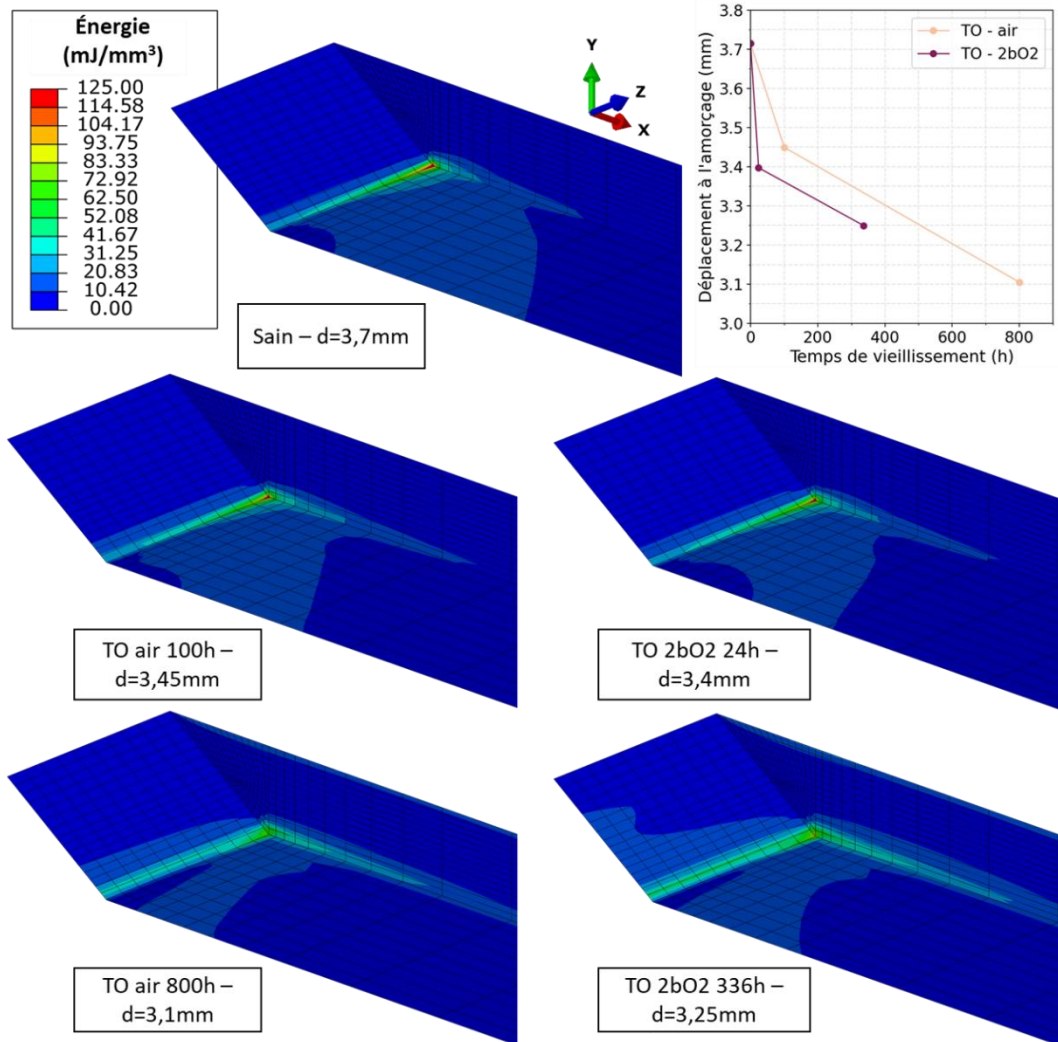


Figure 5-30. Distribution des densités d'énergie à l'instant d'amorçage pour tous les cas étudiés (sain et vieillis) avec l'évolution du déplacement à l'amorçage en fonction de la durée d'oxydation

Le fait remarquable ici est que les gradients de densité d'énergie sont similaires pour toutes les configurations. La distribution semble s'étaler un peu plus avec l'augmentation de la durée d'oxydation mais au niveau de l'endroit critique où la fissure s'amorce les cartographies sont très proches. Contrairement au cas de la traction sur l'adhésif massif où les gradients ne sont générés que par l'oxydation, dans le cas de l'assemblage collé les gradients sont également induits par la géométrie. La singularité imposée par le collage est bien plus importante que celle engendrée par les gradients d'oxydation.

En effet, à l'issue de l'oxydation la densité d'énergie maximale ne dépasse pas 40mJ/mm^3 (cf. Figure 5-27) tandis que la densité d'énergie maximale résultant de la géométrie atteint 125mJ/mm^3 (cas sain de la Figure 5-30). Par conséquent, la configuration géométrique fixe le gradient et il est alors possible de comparer les cas oxydés au cas sain.

Afin de comparer quantitativement les distributions dans les différents cas, trois lignes sont définies. Celles-ci sont illustrées sur la Figure 5-31.

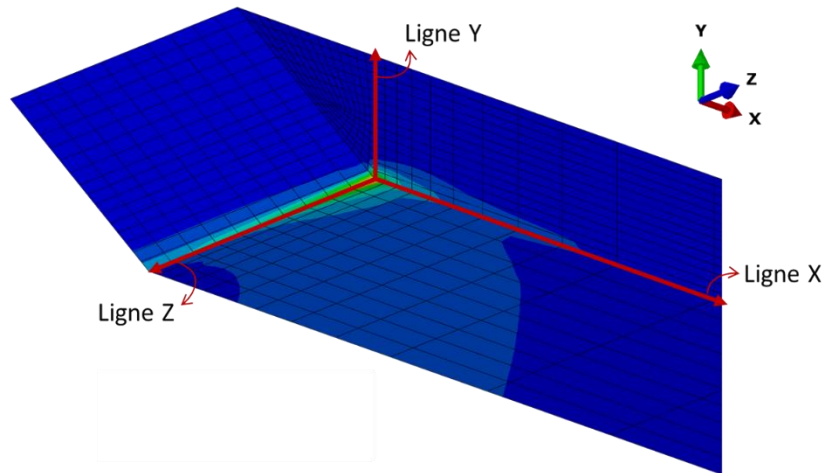


Figure 5-31. Identification des lignes suivies pour étudier la distribution de densité d'énergie quantitativement

La Figure 5-32 compare donc l'évolution de la densité d'énergie le long des trois lignes définies entre le cas sain et les cas thermo-oxydés. Contrairement à l'essai de traction sur l'adhésif massif, les gradients suivant les trois directions sont similaires entre les différents cas vieillis et le cas sain. Etant à « iso-gradient », il est donc possible de quantifier les effets de l'oxydation.

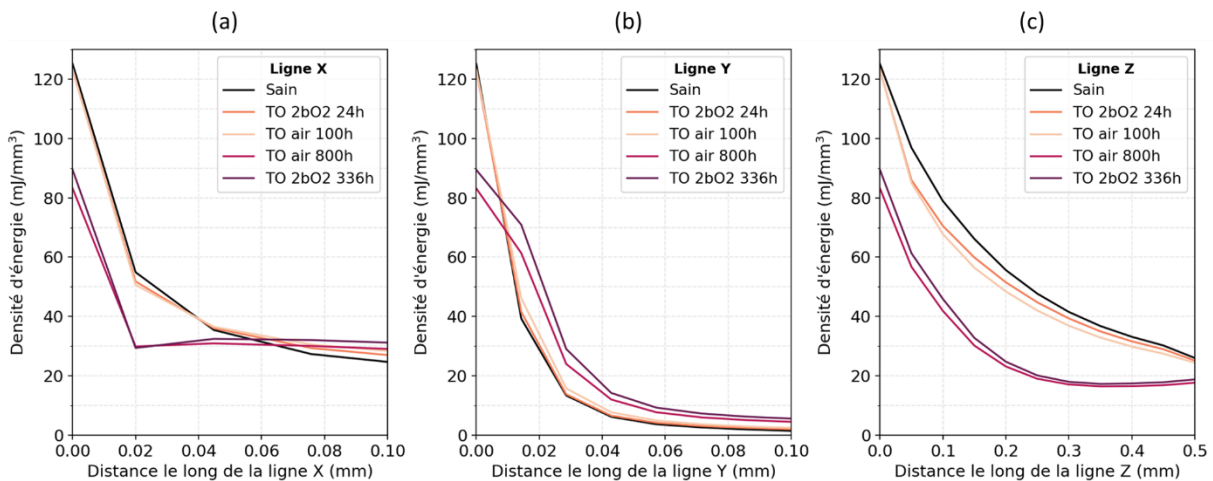


Figure 5-32. Evolution de la densité d'énergie suivant les 3 lignes (ligne X en (a), ligne Y en (b) et ligne Z en (c)) définies sur la Figure 5-31 au moment de l'amorçage pour les cas sain et thermo-oxydés (TO)

Il apparaît alors que la densité d'énergie maximale chute avec l'augmentation de l'intensité d'oxydation, ce qui est en désaccord avec la tendance relevée pour les essais de traction sur l'adhésif massif où l'effet inverse était observé. Une comparaison des deux essais est donc nécessaire pour mieux comprendre l'origine de ces différences et finalement évaluer comment l'oxydation impacte l'amorçage de fissure, ce qui est l'objet de la section suivante.

3.3. Ce qu'il faut retenir sur l'étude de l'amorçage de fissure dans l'adhésif thermo-oxydé confiné dans l'assemblage collé sollicité en flexion 3 points

Il est crucial de définir une géométrie représentative du bord de la zone de recouvrement afin de pouvoir simuler numériquement une zone d'amorçage de fissure similaire à celle observée lors de l'expérience. L'analyse des champs mécaniques lors de l'amorçage de fissure dans l'assemblage collé sollicité en flexion à 3 points confirme que la densité d'énergie est un bon indicateur pour déterminer le début de la fissuration. La singularité géométrique du problème fixe les gradients, ce qui permet de comparer les différentes situations, qu'elles soient saines ou oxydées, car les gradients sont équivalents dans les deux cas.

4. Comparaison de l'amorçage de fissure sous oxydation dans les deux configurations

4.1. Confrontation des résultats expérimentaux

Il est possible de faire la même analyse que celle présentée dans le [Chapitre 4 3.2.2](#) sur les résultats de traction sur adhésif massif oxydé, en définissant des grandeurs à rupture évoluant avec l'oxydation. La [Figure 5-33-\(b\)](#) présente donc la comparaison des forces rapportées à la section moyennes et des déformations moyennes au moment de la rupture, entre les cas sain et thermo-oxydés.

Les valeurs des grandeurs à rupture sont similaires entre les deux environnements pour les temps courts (100h et 24h) et longs (800h et 336h), ce qui valide une fois de plus l'accélération de l'oxydation sous 2bar d'oxygène par un facteur 3,2.

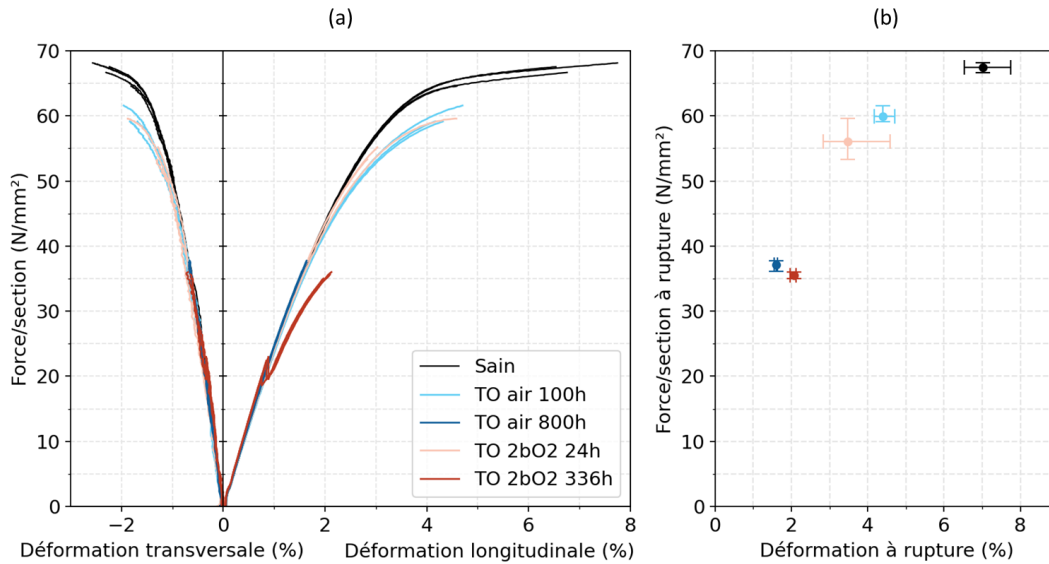


Figure 5-33. Comparaison entre cas sains et vieillis à 150°C sous air pendant différentes durées en (a) des courbes résultantes des essais de traction sur éprouvettes massives et en (b) des forces rapportées à la section moyennes et des déformations moyennes à la rupture

Afin d'évaluer si l'effet de l'oxydation sur la fissuration lors de l'essai de traction sur l'adhésif massif est semblable à celui lors de l'essai de flexion 3 points sur assemblage collé, les grandeurs à l'amorçage (assemblage collé) sont tracées en fonction des grandeurs à rupture (adhésif massif) sur la Figure 5-34.

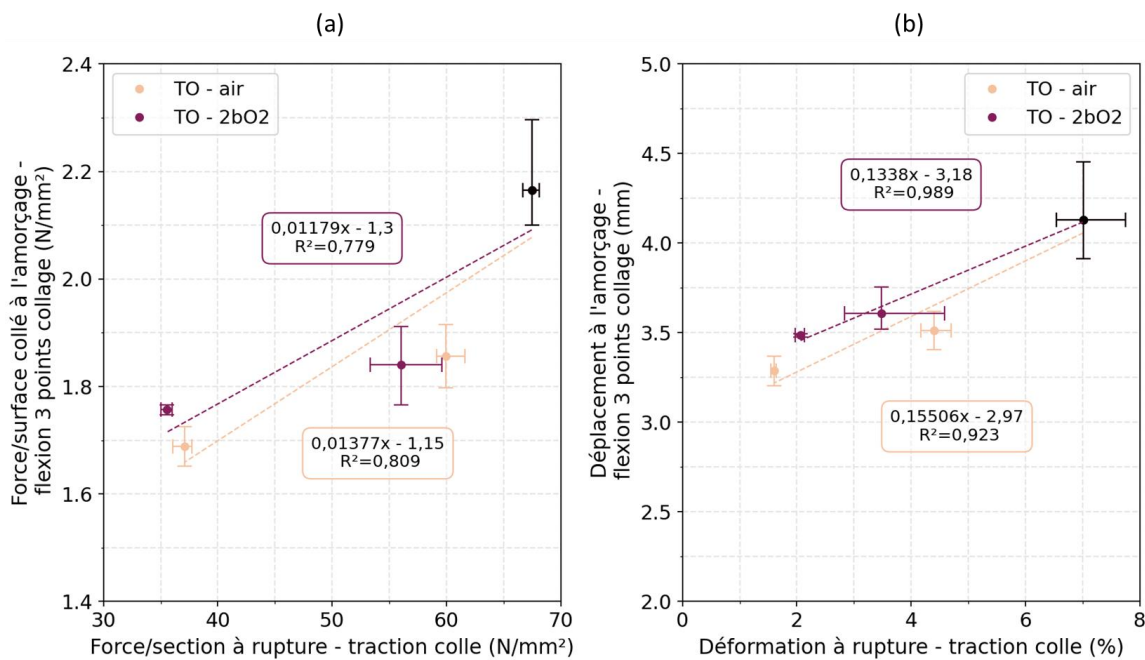


Figure 5-34. Comparaison de l'effet de l'oxydation sur la fissuration dans l'essai de flexion 3 points sur éprouvette SLJ et l'essai de traction sur adhésif massif via (a) les forces rapportées à la surface et (b) les déplacements / déformations

Ces graphiques suggèrent qu'il existe une corrélation entre les valeurs des grandeurs (force/surface collée et déplacement) à l'amorçage dans l'essai sur assemblage collé et celles des grandeurs (force/section et déformation) à rupture dans l'essai sur l'adhésif massif. Ainsi, bien que les mécanismes de rupture soient différents dans les deux essais, l'effet de l'oxydation semble être le même.

Dans ce cas, la question est la suivante : pourquoi les effets de l'oxydation sur la densité maximale d'énergie au moment de l'amorçage de fissure sont différents dans les deux situations ?

Pour répondre à cette question, les différentes données accessibles avec le modèle sont comparées dans la section suivante.

4.2. Confrontation des résultats numériques

La Figure 5-35 présente les densités d'énergie maximales en fonction du degré d'oxydation surfacique (γ_{max}) pour les deux types d'essais. Les valeurs sont normalisées par rapport à la valeur saine afin de pouvoir comparer les deux évolutions. Ce graphique indique que l'oxydation a un effet différent sur la densité maximale d'énergie nécessaire pour fissurer dans les deux situations. Dans le cas de la traction sur l'adhésif massif, la densité d'énergie maximale augmente avec l'oxydation, tandis que dans le cas de la flexion sur l'assemblage, elle diminue.

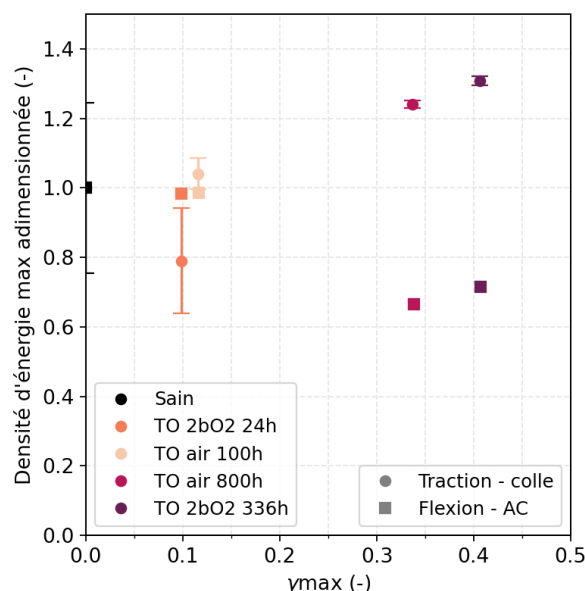


Figure 5-35. Comparaison de l'évolution de la densité d'énergie maximale adimensionnée par la valeur saine en fonction de γ_{max} entre les essais de traction sur l'adhésif massif et les essais de flexion 3 points sur l'assemblage collé

Toutefois, raisonner uniquement sur une donnée locale semble peu correct étant donné que les distributions ne sont pas uniformes. Il est donc proposé d'inclure les gradients dans l'analyse.

La Figure 5-36 confronte donc l'évolution de la densité maximale d'énergie pour amorcer une fissure en fonction (a) du degré d'oxydation surfacique γ_{max} et (b) du gradient de densité d'énergie pour l'assemblage collé sollicité en flexion 3 points. Le gradient de densité d'énergie correspond à la pente initiale de l'évolution de la densité d'énergie suivant la ligne Z présentée sur la Figure 5-32-(c). La même confrontation est réalisée sur la Figure 5-37, mais cette fois ci dans le cas de la traction sur l'adhésif massif. Le gradient de densité d'énergie dans ce cas-là correspond aux pentes initiales des évolutions présentées sur la Figure 5-17-(c).

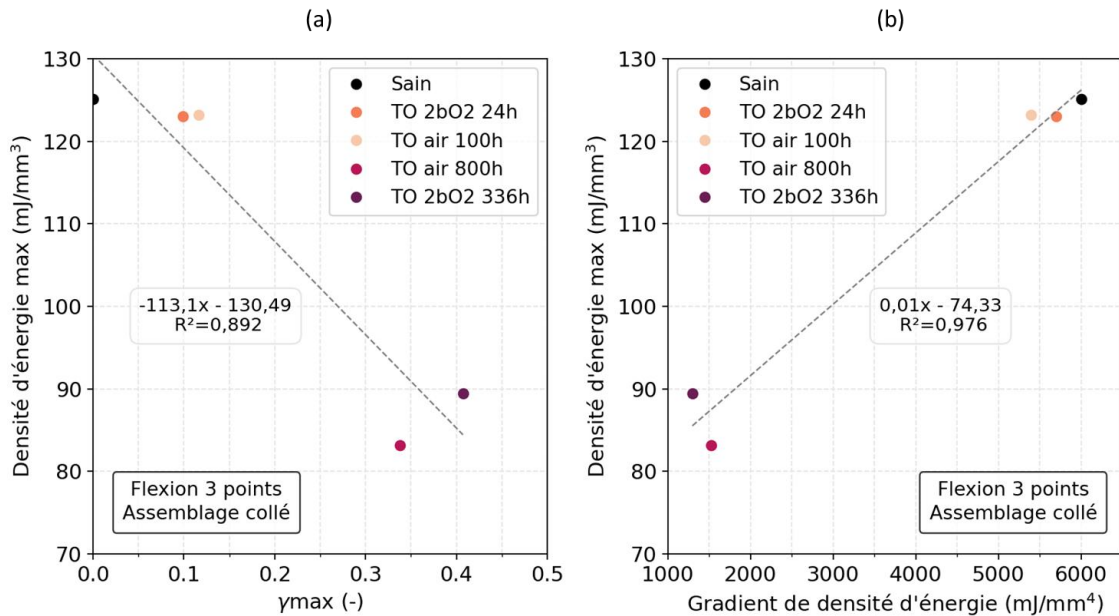


Figure 5-36. Comparaison de l'évolution de la densité d'énergie maximale au moment de l'amorçage de fissure dans l'assemblage collé sollicité en flexion 3 points en fonction (a) de γ_{max} et (b) du gradient de densité d'énergie

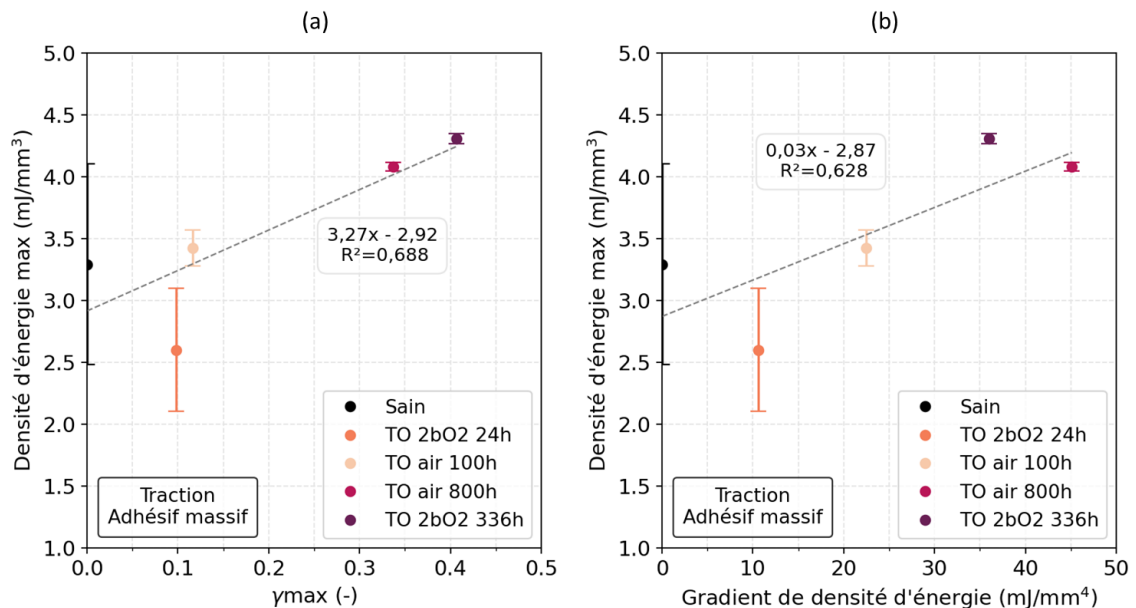


Figure 5-37. Comparaison de l'évolution de la densité d'énergie maximale au moment de l'amorçage de fissure dans l'adhésif massif sollicité en traction en fonction (a) de γ_{max} et (b) du gradient de densité d'énergie

Il est clair que dans les deux cas, une augmentation du gradient conduit à une augmentation de la densité d'énergie maximale à l'amorçage. Il ressort de cette analyse que l'amorçage dépend indéniablement du gradient, plus celui-ci est élevé, plus il est nécessaire d'avoir une énergie importante pour amorcer. Pour analyser correctement l'effet du degré d'oxydation surfacique (γ_{max}) sur la densité d'énergie, il faut se concentrer sur l'assemblage où les distributions sont similaires, de manière à dissocier l'effet combiné des deux paramètres. En effet, l'augmentation de la densité d'énergie avec γ_{max} observée dans le cas de la traction sur l'adhésif massif peut simplement refléter l'augmentation du gradient. En revanche, dans le cas de la flexion sur le collage, le cas sain et toutes les autres configurations vieilles peuvent être comparées entre elles, et l'effet de l'oxydation est clairement identifié comme négatif.

Ainsi, le degré d'oxydation en surface (γ_{max}) fait décroître la densité d'énergie maximale à l'amorçage, tandis que le gradient la fait croître. Le critère d'amorçage à définir doit donc prendre en compte ces deux grandeurs qui sont inter-liées, car le gradient de densité d'énergie est généré de manière indirecte par les couplages entre le comportement et l'oxydation (via γ) ainsi que les déformations volumiques (liées à γ). Il est important de noter que cette proposition nécessite des essais et des mesures complémentaires pour être confirmée. De plus, il est essentiel d'intégrer la partie visqueuse, qui est ignorée dans le modèle, pour que l'analyse prenne tout son sens.

4.3. Ce qu'il faut retenir de la comparaison entre les deux essais

Les abattements des grandeurs caractéristiques à l'amorçage entre les deux essais sont similaires. Par conséquent, bien que les mécanismes de rupture soient différents, l'effet de l'oxydation est semblable.

L'analyse croisée entre les deux essais de l'évolution de la densité d'énergie en fonction de γ_{max} et du gradient de densité d'énergie a permis de montrer que ces deux paramètres jouaient un rôle dans l'amorçage de fissure. L'effet des deux paramètres est opposé, le gradient augmentant la densité d'énergie tandis que γ_{max} la diminue. Pour déterminer un critère optimal prenant en compte ces deux paramètres, une étude plus approfondie est nécessaire, d'autant que les deux paramètres sont liés de manière indirecte.

5. Conclusion

L'outil numérique développé dans les chapitres précédents a été employé pour générer les champs mécaniques (contraintes et densités d'énergie) au moment de l'amorçage de fissure dans deux cas : un assemblage collé soumis à une flexion trois points et un adhésif massif sollicité en traction. L'analyse des champs dans le cas de la traction sur l'adhésif massif s'est révélée cohérente avec les observations faites sur les faciès de rupture : la fissuration est uniforme dans le cas sain et pour les cas peu vieillis, et devient plus hétérogène avec l'augmentation de la durée d'oxydation. Le calcul a indiqué que pour les temps longs d'oxydation, les contraintes se localisaient dans la zone oxydée et augmentaient fortement mais que globalement l'énergie au moment de la rupture était plus faible que pour le cas sain. Le calcul a également permis d'expliquer pourquoi dans le cas particulier d'un vieillissement de 336h sous 2bar d'oxygène une fissure s'amorçait mais ne propageait pas instantanément. Le modèle est donc pertinent pour donner des indications sur le mode de propagation de fissure.

Dans le cas de l'assemblage collé, il a été vu que la géométrie au bord de la zone de recouvrement avait une influence significative sur la zone d'amorçage. Contrairement à la traction sur l'adhésif massif, les contraintes sont fortement hétérogènes dans un cas sain. Cette hétérogénéité est même plus importante que celle générée par l'oxydation. Par conséquent, les distributions de densité d'énergie sont comparables entre tous les cas considérés et il a ainsi été déterminé que le degré d'oxydation surfacique faisant chuter la densité d'énergie maximale nécessaire pour amorcer une fissure.

La confrontation des deux essais a montré que l'effet de l'oxydation sur l'amorçage était similaire, malgré des mécanismes différents. En outre, en analysant conjointement l'évolution de la densité d'énergie en fonction du degré d'oxydation en surface et du gradient de densité d'énergie, il a été possible d'identifier ces deux paramètres comme des indicateurs importants de l'amorçage de fissure. Il sera donc probablement nécessaire de prendre en compte ces deux paramètres pour établir un critère fiable.

Conclusion générale

Cette partie résume les différents faits marquants des travaux de thèse dont l'objectif général était de caractériser les effets de la thermo-oxydation sur le comportement mécanique des assemblages collés structuraux. Elle est complétée par des perspectives.

Développement d'une loi de comportement dépendante de l'avancement de la thermo-oxydation

Une loi de comportement élasto-plastique avec un seuil de Von Mises et dépendante de la température a été établie pour l'adhésif massif non vieilli. Cette loi permet de reproduire aussi bien le comportement en traction (macroscopique) qu'en indentation (microscopique). Pour décrire l'avancement de l'oxydation au sein du matériau, le paramètre phénoménologique γ a été utilisé. Cet indicateur a été développé dans de précédents travaux et repose sur une corrélation entre le module élastique d'indentation et la concentration en produits d'oxydation. Il s'est avéré que c'est un indicateur efficace qui permet de réduire le nombre de paramètre par rapport à un schéma mécanistique. Le comportement du matériau en fonction de ce paramètre a été caractérisé localement grâce à des essais d'ultra-micro-indentation.

Correspondance du comportement de l'adhésif massif et de l'adhésif confiné dans l'assemblage collé

Des essais d'indentation ont été effectués à la fois sur l'adhésif massif et directement dans le collage structural, et ont montré que les comportements appréhendés par cette technique locale étaient similaires. Étant donné que les indentations n'ont pas été réalisées près des interfaces, la présence d'une interphase ne peut pas être exclue. Toutefois, la grande majorité de l'épaisseur du joint collé possède des propriétés mécaniques semblables à celles de l'adhésif, qui a été caractérisé séparément. Par conséquent, il semble raisonnable et justifié d'utiliser la loi de comportement établie pour l'adhésif massif, pour décrire le comportement de l'adhésif confiné dans l'assemblage collé.

Corrélation entre les déformations chimiques engendrées par la thermo-oxydation et l'indicateur d'oxydation γ

En comparant le gradient de retrait généré par l'oxydation avec le gradient du paramètre γ , une corrélation entre l'évolution de ces deux grandeurs a été mise en évidence. Pour confirmer cette corrélation, les déformations volumiques causées par la thermo-oxydation ont été déterminées en utilisant une relation linéaire avec le paramètre γ et une méthode d'identification inverse des

retraits. Cette méthode a été appliquée à l'adhésif confiné car les retraits sont plus facilement mesurables dans cette configuration.

Elaboration d'un modèle numérique pour calculer l'état de contrainte généré par la thermo-oxydation

Afin de considérer l'ensemble de l'historique du processus de vieillissement, les déformations thermiques associées aux variations de température ont également été prises en compte. Les contraintes générées sont dépendantes du couplage entre les déformations chimiques liées au paramètre γ et le comportement mécanique qui dépend également de γ . L'outil a été mis en place pour décrire le transitoire, dans le but d'étudier ultérieurement le couplage direct entre l'oxydation et les sollicitations mécaniques lorsque ces deux phénomènes se produisent simultanément.

Oxydation uniforme dans l'épaisseur du joint collé

Le modèle a permis de vérifier l'hypothèse d'une oxydation uniforme dans l'épaisseur du joint en reproduisant les retraits observés expérimentalement suite à la thermo-oxydation, du moins pour un vieillissement sous air. Il ne semble donc pas y avoir d'oxydation préférentielle le long de l'interface. Toutefois, pour un vieillissement sous une pression partielle d'oxygène de 2bar, cette conclusion est questionnable.

Mise en place d'un montage multi-instrumenté pour étudier avec précision l'amorçage de fissure dans un assemblage collé vieilli par thermo-oxydation

Un suivi fiable de l'amorçage dans des éprouvettes de collage à simple recouvrement (SLJ) sollicitées en flexion 3 points a été réalisé à l'aide d'un microscope longue distance couplé à de l'émission acoustique. Un scénario de fissuration précis et répétable avec un amorçage de fissure dans l'adhésif a ainsi été déterminé. Des mécanismes de rupture similaires ont été observés entre les éprouvettes saines et thermo-oxydées, bien que l'oxydation entraîne un pré-endommagement de la couche oxydée assimilable à une multi-fissuration. Il a également été constaté que l'abatement des grandeurs à l'amorçage évolue de façon linéaire avec le paramètre γ_{max} , ce qui montre que l'état d'oxydation surfacique joue un rôle majeur dans le processus d'apparition de fissure sous oxydation.

Utilisation d'une pression partielle d'oxygène pour accélérer le processus d'oxydation

L'utilisation d'une pression partielle d'oxygène a permis de reproduire l'évolution du degré d'oxydation surfacique, mais les mécanismes semblent différer de ceux observés lors d'un vieillissement sous air à pression atmosphérique. En effet, les gradients d'oxydation sont beaucoup plus étendus dans ce cas. Néanmoins, l'accélération du vieillissement demeure valide pour étudier

l'impact sur le comportement à rupture du matériau, car l'état d'oxydation surfacique a un impact de premier ordre sur l'amorçage de fissure.

Pertinence du modèle pour appréhender l'amorçage de fissure dans un matériau à gradient dans différentes configurations

L'outil numérique développé a été utilisé pour analyser les champs mécaniques au moment de l'amorçage de fissure dans le joint collé oxydé sollicité en flexion 3 points, ainsi que dans l'adhésif massif oxydé sollicité en traction. Les résultats ont montré que le modèle pouvait identifier le changement de mode de rupture dans les essais de traction sur l'adhésif massif et fournir des explications sur le mode de propagation. L'interprétation des champs mécaniques a également révélé que la densité d'énergie maximale, le gradient de densité d'énergie et le degré d'oxydation surfacique semblent avoir un effet couplé sur l'amorçage de fissure sous gradient d'oxydation. Par conséquent, un critère basé sur ces trois paramètres pourrait être prometteur pour prédire l'amorçage de fissure dans une structure complexe oxydée.

Plusieurs perspectives à plus ou moins long terme peuvent se dégager de ces travaux :

- Il est impératif d'améliorer la loi de comportement en prenant en compte les propriétés visqueuses de l'adhésif, car une forte relaxation a été observée à 150°C. Cela est essentiel pour obtenir une mesure plus précise des contraintes internes. Il serait également intéressant de compléter la gamme d'essais sur l'adhésif massif pour atteindre des niveaux de pression hydrostatique représentatifs de ceux présents dans l'assemblage collé et d'adapter la loi en conséquence ou la valider. De plus, il serait opportun de réaliser des essais sur des éprouvettes de collage à contrôle de charge et de mesurer le champ de déformation dans l'assemblage collé à l'aide de la corrélation d'images numériques (CIN) pour valider le calcul des contraintes avec la loi de comportement établie. Cela sous-entend une maîtrise assez fine de l'extrémité du joint collé pour se positionner dans une configuration idéale pour la comparaison expérimentale et numérique.

- Une étude plus approfondie doit être menée sur l'impact de la post-réticulation sur le comportement de l'adhésif sain et oxydé, afin d'expliquer les différences observées aux échelles microscopiques lors des essais d'indentation et macroscopiques lors des essais de traction. Une solution pourrait être d'inclure une description de l'évolution du taux de conversion dans le modèle pour prendre en compte les couplages avec l'oxydation. Bien que ces couplages aient été considérés de second ordre dans nos travaux, cela pourrait être utile pour des situations où l'adhésif est moins réticulé. L'interaction post-réticulation et oxydation est une question scientifique intéressante.

- Il est souhaitable de clarifier les causes des écarts entre les résultats obtenus lors du vieillissement sous pression partielle d'oxygène et sous air à pression atmosphérique, afin de s'assurer de la pertinence des conditions de vieillissement accélérées. Par ailleurs, l'oxydation au niveau des interfaces sous cet environnement semble être différente de celle qui a lieu au cœur du joint collé. Il pourrait être utile de mettre en place une méthode inverse pour remonter au gradient de γ à partir des retraits, en supposant que la relation entre les déformations volumiques et γ soit constante.

- Le montage expérimental mis en place comprend une enceinte permettant la réalisation d'essais couplés de mécanique et d'oxydation. Des premiers essais de fluage sous environnement oxydant ont été réalisés, mais soulèvent plusieurs problématiques qui n'ont pas été abordées dans ce document. Il serait intéressant de poursuivre ces essais pour tenter d'appréhender le couplage entre l'oxydation et la sollicitation mécanique en utilisant la méthode numérique mise en place.

- La thèse s'est principalement concentrée sur l'amorçage de fissure, mais une suite logique serait d'analyser la propagation de fissure. Une méthode envisageable serait d'effectuer des essais DCB qui permettent de contrôler la propagation de la fissure, et d'évaluer l'impact de l'environnement oxydant sur cette propagation. De plus, l'étude s'est limitée aux sollicitations mécaniques quasi-statiques, mais étant donné l'utilisation des assemblages collés dans le contexte industriel, il serait intéressant d'étendre l'étude à des sollicitations de fatigue. Cependant, étudier le couplage entre les deux sollicitations est complexe et remet en question la représentativité des conditions de vieillissement accélérées. Enfin, il serait intéressant d'étudier l'oxydation d'un assemblage avec des pièces composites, car ces matériaux sont souvent utilisés ensemble dans l'industrie aéronautique et sont tous deux sensibles au vieillissement oxydant.

- Du point de vue numérique, les temps de simulations sont longs. Il semble intéressant de poursuivre des travaux de l'équipe pour générer des modèles réduits efficaces en temps de calcul, pour simuler le champ de contrainte en y intégrant la diffusion-réaction, la viscoélasticité et les chargements cyclés. Un tel outil pour l'ingénieur de bureaux d'étude serait un plus.

Annexe A : Effet du support tricoté en PA66 sur le comportement en thermo-oxydation d'un joint collé

Cette annexe regroupe les principaux résultats d'un stage mené en parallèle des travaux de thèse. Ce stage s'intéressait en particulier aux effets du support en Polyamide 66 (PA66), présent dans le joint industriel étudié, sur le comportement en thermo-oxydation d'un joint collé. L'objectif principal était de déterminer si la présence du support en PA66 était susceptible de modifier le comportement du joint collé par rapport au même joint sans support. La caractérisation a été effectuée en utilisant plusieurs techniques expérimentales dont notamment la microscopie optique Alicona et l'ultra micro-indentation.

La [Figure A-1](#) permet de rappeler l'application industrielle de l'assemblage étudié et identifie les différents éléments de l'assemblage (titane, composite et adhésif avec un support tricoté). Dans le cadre du stage, l'étude s'est limitée à l'assemblage avec deux substrats en titane comme pour la thèse.

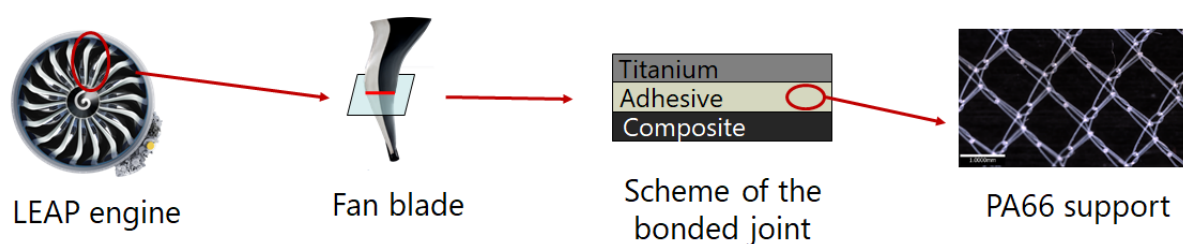


Figure A-1. Illustration schématique du joint collé titane/composite de l'aube FAN du moteur LEAP avec le support PA66 tricoté dans l'adhésif

Une vue au microscope optique du joint collé avec le support en polyamide à l'intérieur est disponible sur la [Figure A-2](#).

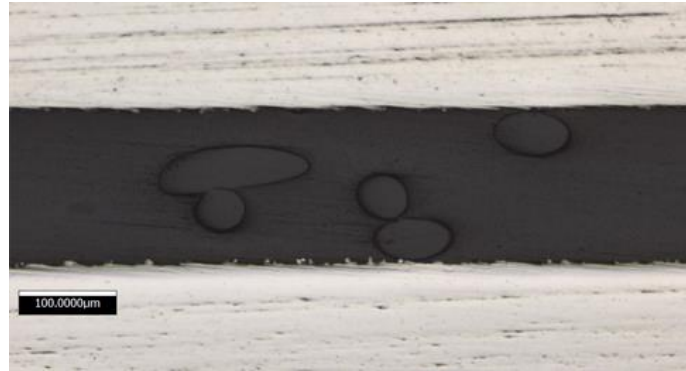


Figure A-2. Image au microscope optique du côté du joint collé avec le support en polyamide

Des indentations et des observations du retrait avec le microscope Alicona pour des éprouvettes de collage saines et thermo-oxydées ont donc été menées. Les résultats ont été comparés à ceux sur joint collé sans le support.

La Figure A-3 présente une comparaison du retrait mesuré dans le joint supporté à celui dans le joint non supporté à l'état initial (non vieilli). Les écarts sont faibles, ce qui implique que les contraintes à l'issue de la cuisson sont similaires. Il peut être noté qu'après polissage, les fibres de polyamide ont une forme légèrement bombée et sont exposées car elles ne subissent pas le retrait de l'adhésif.

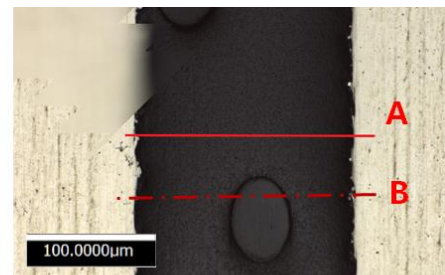
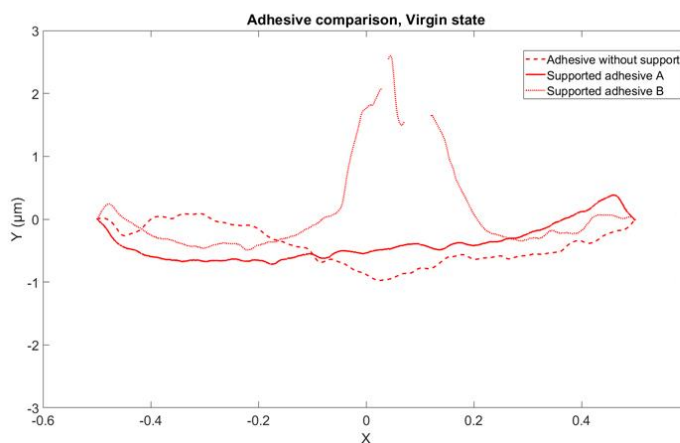


Figure A-3. Mesure du retrait dans un échantillon non vieilli suivant deux chemins et comparaison à la mesure du retrait dans un joint sans support

La Figure A-4 présente la cartographie des modules élastiques d'indentation (EIT) superposée aux empreintes d'indentation dans le joint collé supporté non vieilli.

Annexe A : Effet du support tricoté en PA66 sur le comportement en thermo-oxydation d'un joint collé

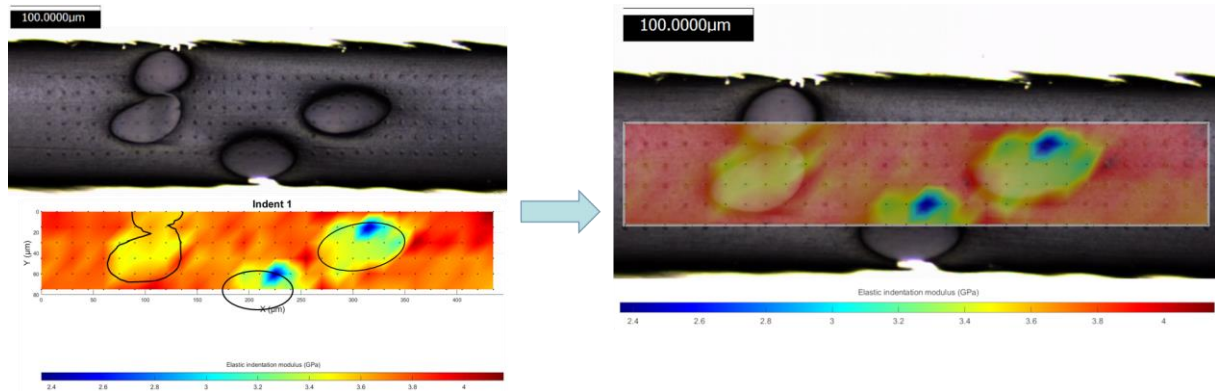


Figure A-4. Cartographie des modules élastiques d'indentation (EIT) superposée aux empreintes dans un joint collé supporté non vieilli

Le module EIT dans la matrice époxy est uniforme et a une valeur proche de celle de l'adhésif dans le joint non supporté. Plus de dispersion est à noter pour les modules dans les fibres. Les valeurs de module ont pu être classées en fonction des différentes populations de fibres. Les fibres « isolées » peuvent ainsi être distinguées des fibres en « cluster ». La première population exhibe des valeurs de module plus élevées que la deuxième, car elles sont impactées par la matrice plus rigide aux alentours. La valeur du module des fibres de PA66 intrinsèque est donc plus fiable sur la mesure dans le lot en « cluster ».

La Figure A-5 présente l'évolution du retrait avec la durée d'oxydation dans un échantillon de joint collé avec support et sans support. Les profils semblent très similaires.

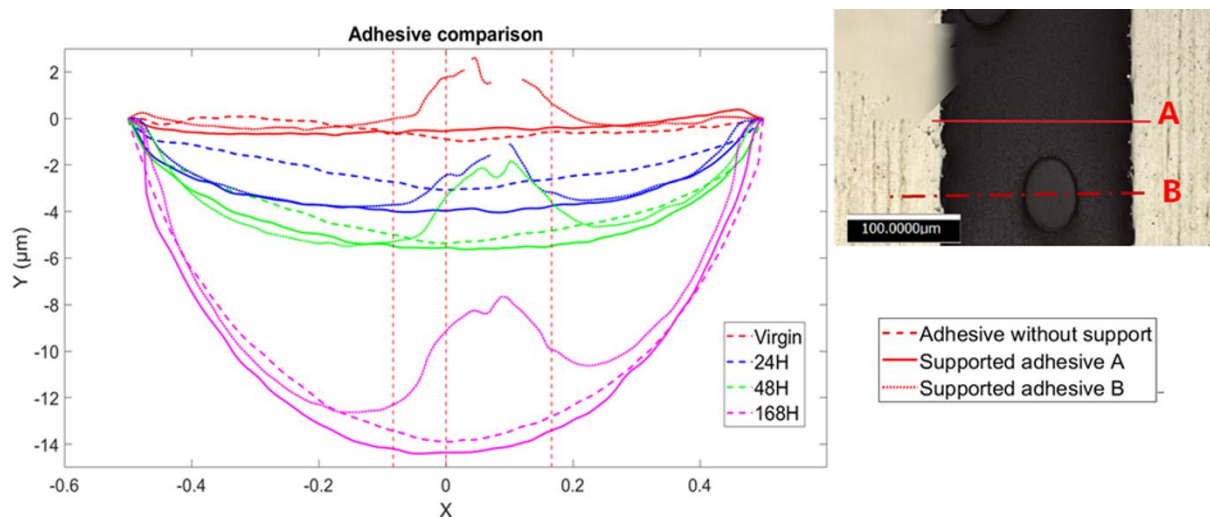


Figure A-5. Mesure du retrait dans un échantillon thermo-oxydé pendant différentes durées, suivant deux chemins et comparaison à la mesure du retrait dans un joint sans support

Une mesure du retrait plus quantitative suivant une ligne dans une zone caractérisée par une grande densité de fibre en « cluster », et son évolution au cours du temps, sont présentées sur la Figure A-6.

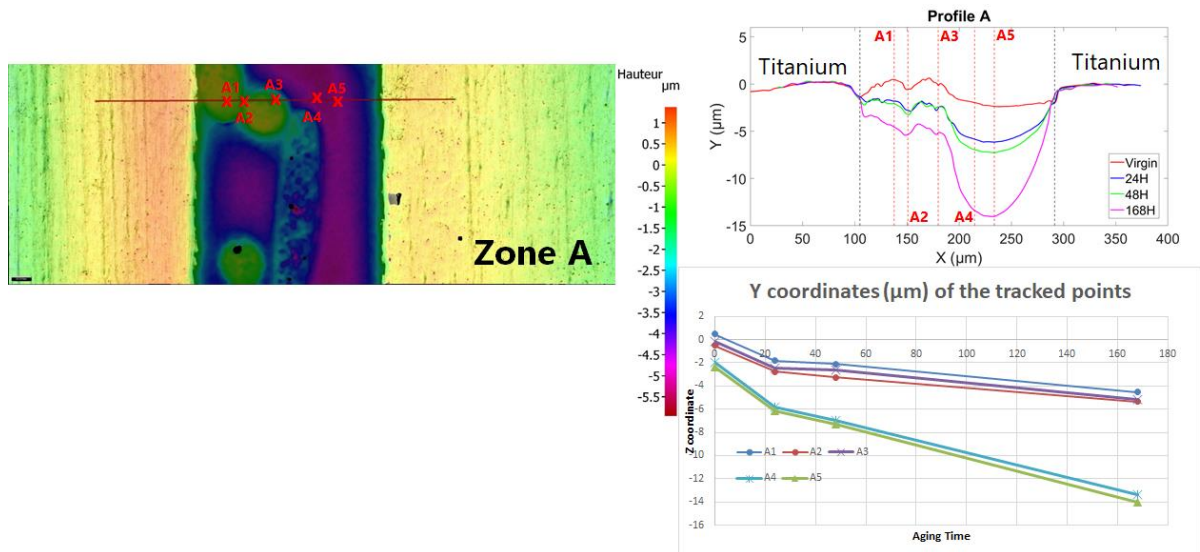


Figure A-6. Mesure du retrait et évolution du retrait avec la durée d'oxydation - zone A : effet du support en polyamide

Dans ce cas, les fibres de PA66 semblent avoir un effet de « contrainte » vis-à-vis du développement du retrait par rapport à la zone non affectée par le support.

Cependant, la Figure A-7 montre que l'effet « contrainte » dépend de l'exacte configuration de la zone et de l'arrangement des fibres. Un « cluster » de fibre différent dans la Figure A-7 résulte en une évolution du retrait différente.

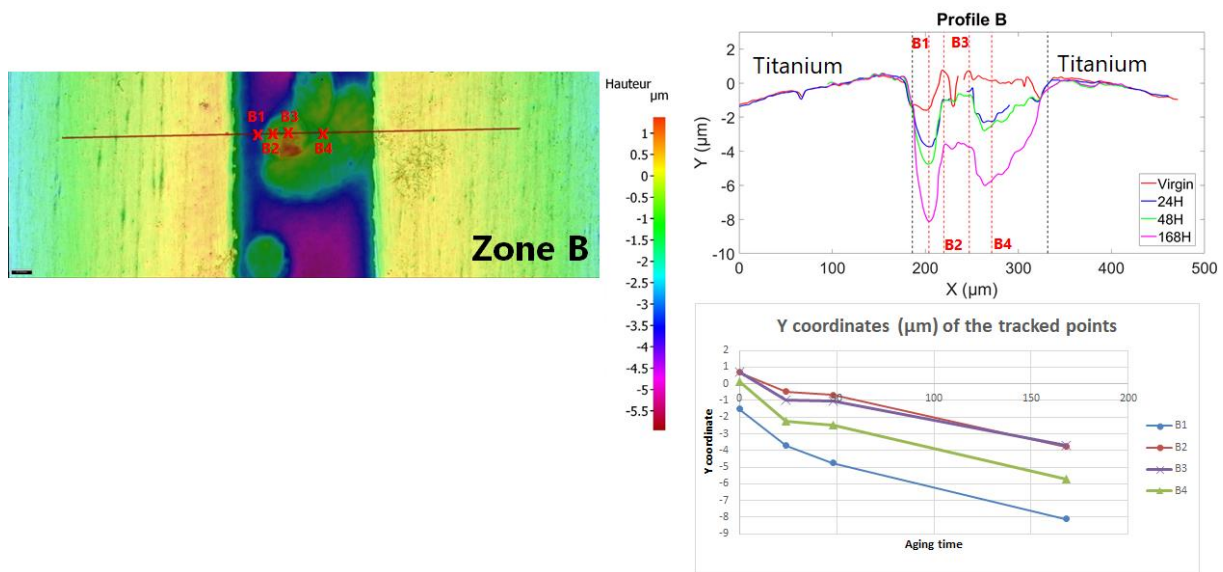


Figure A-7. Mesure du retrait et évolution du retrait avec la durée d'oxydation - zone B : effet du support en polyamide

Dans tous les cas, l'évolution du retrait avec la durée d'oxydation (pente moyenne des courbes) est très similaire pour tous les cas testés, indépendamment de la zone observée.

Concernant les propriétés en indentation, la Figure A-8 illustre l'évolution du module moyen EIT adimensionnée (EIT/EIT_0) en fonction du temps de vieillissement pour les fibres en PA66 du support et pour la matrice époxy.

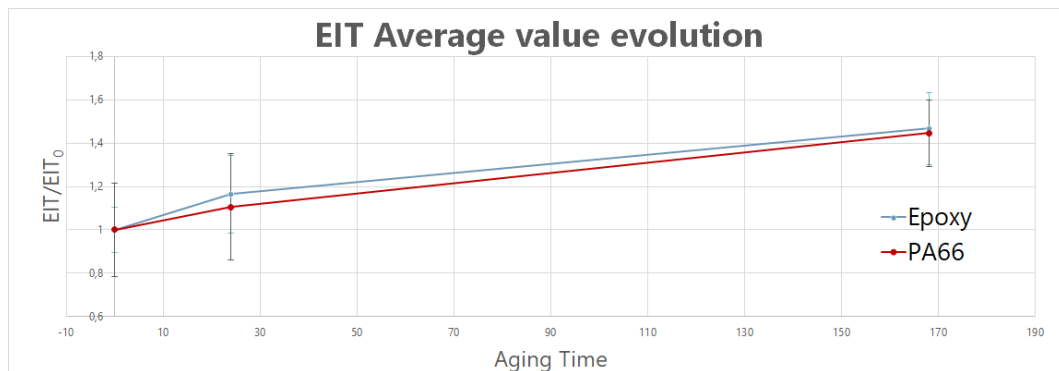


Figure A-8. Evolution du module EIT adimensionné en fonction de la durée de vieillissement dans la matrice et dans les fibres

Il peut être constaté que l'évolution est monotone pour les deux matériaux et suit la même cinétique (la pente de la courbe est la même).

Les évolutions proches et loin des fibres ont également été étudiées. C'est ce que présente la Figure A-9.

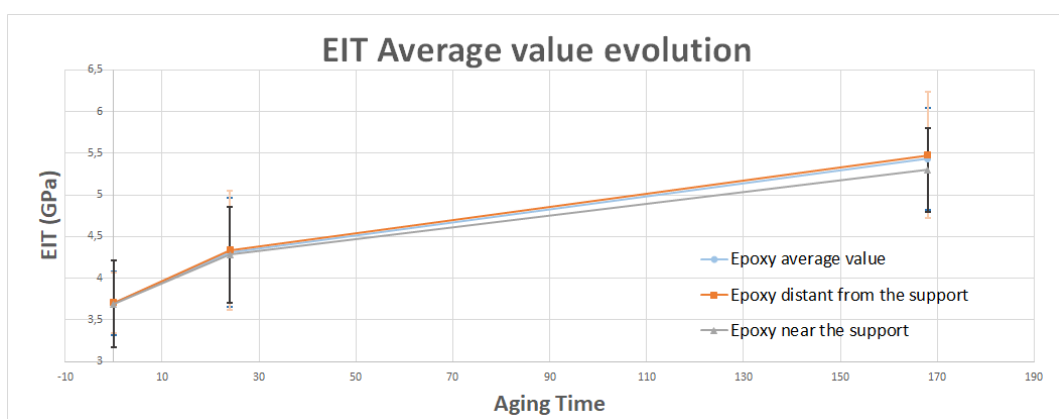


Figure A-9. Evolution du module EIT adimensionné en fonction de la durée de vieillissement dans la matrice : valeur moyenne et valeurs proches et loin des fibres

Il apparaît que l'évolution est sensiblement la même pour les différentes configurations, ce qui montre que le support en polyamide n'a pas d'effet sur les valeurs du module EIT et sur la cinétique d'évolution avec le vieillissement.

Annexe B : Essais complémentaires sur l'adhésif sous forme massive

Cette annexe regroupe différents résultats d'essais menés de façon complémentaire aux essais présentés dans le [Chapitre 2](#) sur l'adhésif massif.

La [Figure B-1](#) présente les essais de charge/décharge réalisés à 100°C. Les mêmes observations que celles énoncées dans le [Chapitre 2.2.3](#) peuvent être faites ici : le comportement visqueux s'exprime au travers des boucles d'hystérésis, notamment au niveau de la partie non linéaire mais également sur la partie linéaire témoignant une visco-élasticité.

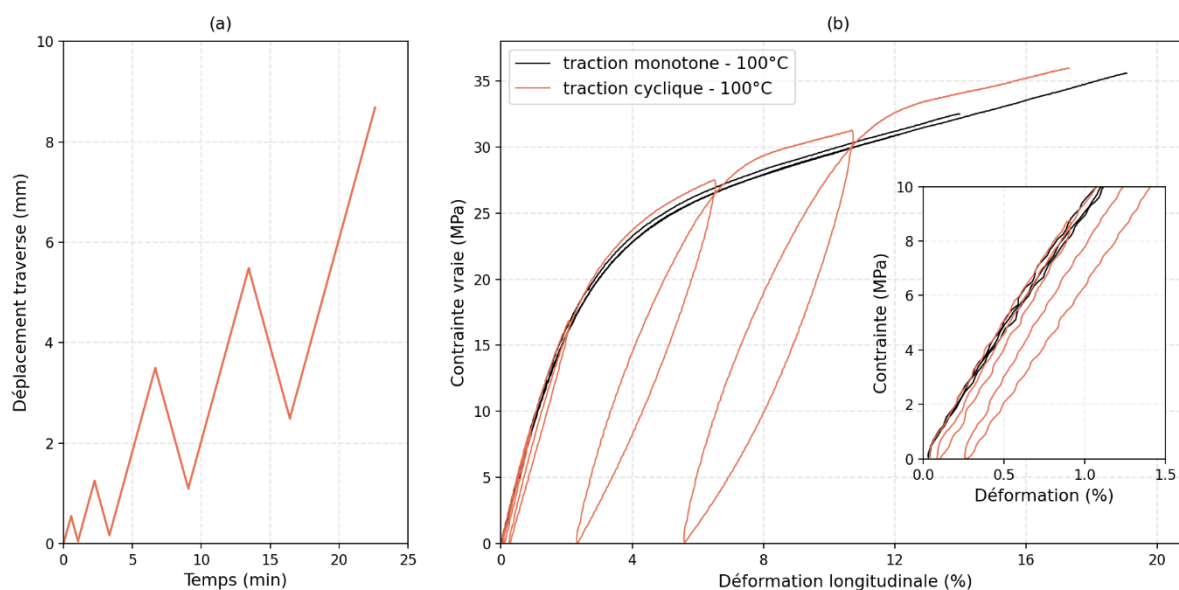


Figure B-1. Essai de traction cyclique à 100°C : (a) Déplacement incrémental appliqué ; (b) Courbe résultante en contrainte / déformation

Les [Figure B-2](#), [Figure B-3](#) et [Figure B-4](#) présentent les essais de recouvrance après un chargement incrémental respectivement à 25°C, 100°C et 150°C. Pour chaque figure, la courbe contrainte/déformation est tracée sur le graphique (a) et l'évolution de la déformation visqueuse en fonction du temps pour chaque maintien à contrainte nulle est tracée sur la droite (b).

Lors de chacune des décharges, une recouvrance des déformations est observée. Dans le cas des décharges à haute température (100°C et 150°C), la déformation finale après recouvrance est divisée par deux vis-à-vis de la déformation initiale.

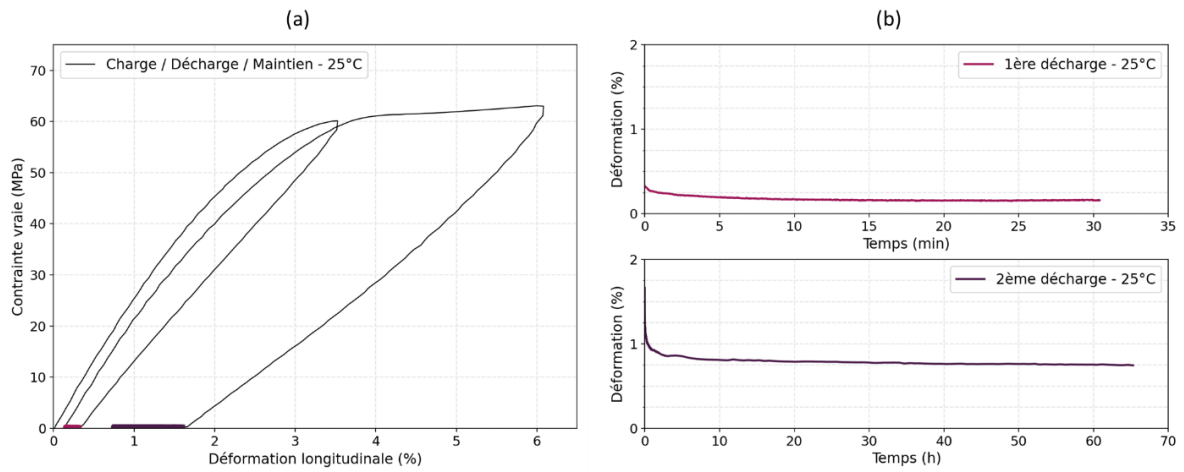


Figure B-2. Essais de recouvrance après un chargement incrémental en traction à 25°C : (a) Courbe contrainte / déformation avec les phases de recouvrances identifiées en couleur ; (b) Evolution de la déformation visqueuse en fonction du temps lors des différents maintiens à charge nulle

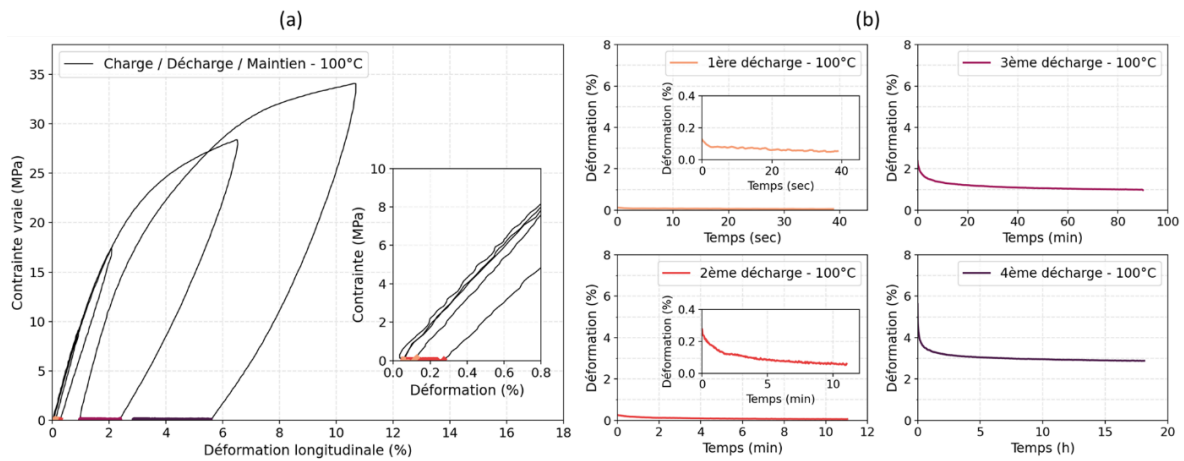


Figure B-3. Essais de recouvrance après un chargement incrémental en traction à 100°C : (a) Courbe contrainte / déformation avec les phases de recouvrances identifiées en couleur ; (b) Evolution de la déformation visqueuse en fonction du temps lors des différents maintiens à charge nulle

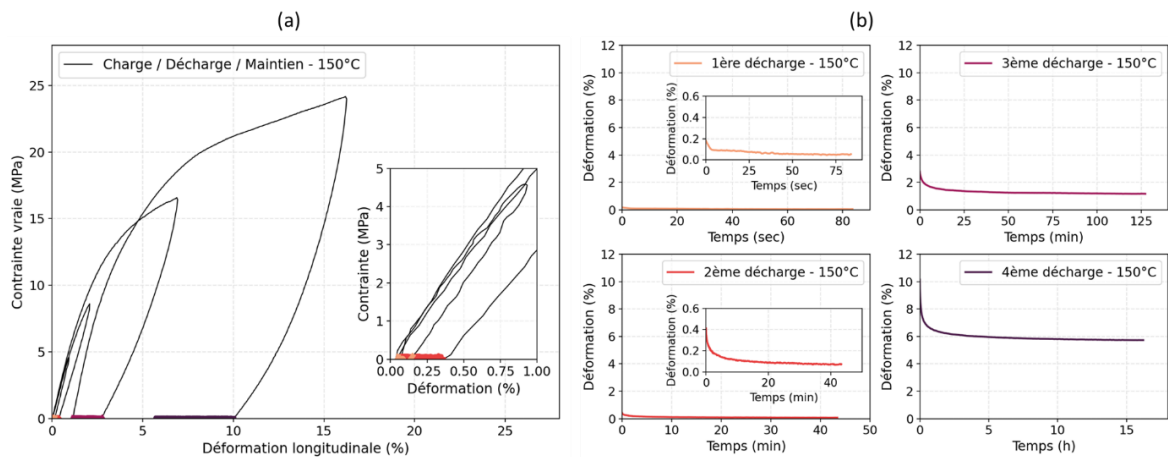


Figure B-4. Essais de recouvrance après un chargement incrémental en traction à 150°C : (a) Courbe contrainte / déformation avec les phases de recouvrances identifiées en couleur ; (b) Evolution de la déformation visqueuse en fonction du temps lors des différents maintiens à charge nulle

Les derniers essais réalisés sont des essais de relaxation de contrainte. L'adhésif massif a été sollicité jusqu'à un certain niveau de charge puis le déplacement de la traverse a été maintenu constant, et ce à différentes températures (30°C et 150°C). Les courbes d'évolution de la contrainte adimensionnée par la contrainte initiale en fonction du temps sont tracées sur la Figure B-5-(b). La contrainte est presque divisée par 3 au bout de 100h à 150°C.

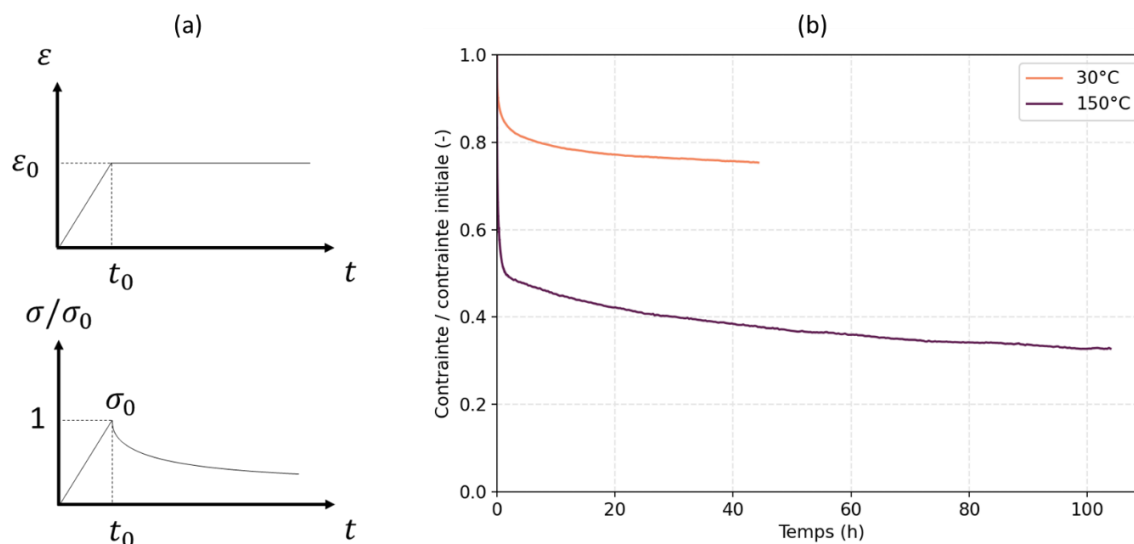


Figure B-5. (a) Illustration de l'essai de relaxation à déformation imposée ; (b) Courbes de relaxation de contrainte à différentes températures

Tous ces essais permettent de montrer que l'adhésif a un comportement fortement visqueux. Pour améliorer l'estimation des contraintes inhérentes au processus de thermo-oxydation, il sera donc nécessaire d'inclure une description de la viscosité dans la loi de comportement.

Annexe C : Comparaison des essais d'indentation sur deux machines

Cette annexe présente les résultats obtenus lors de la caractérisation de l'adhésif massif et oxydé avec une autre machine d'indentation que celle présentée dans le [Chapitre 2](#). Cette machine possède une pointe de type pyramidale. Les résultats sont comparés à ceux obtenus pour la machine d'indentation avec une pointe sphérique (résultats présentés dans le [Chapitre 2](#)).

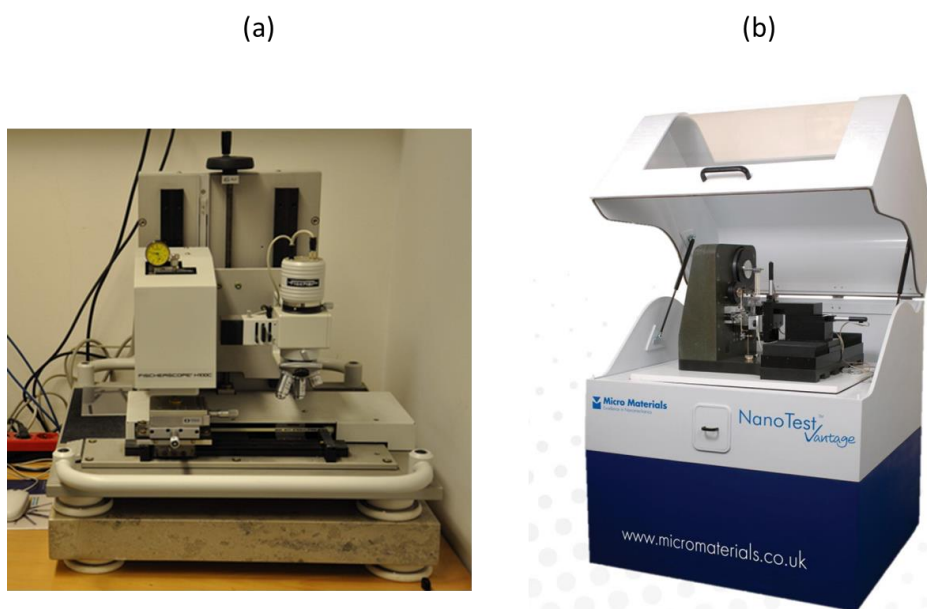


Figure C-1. Photographie des deux machines d'indentation utilisées dans les travaux (a) pointe pyramidale et (b) pointe sphérique

Les mêmes paramètres que ceux définis dans le [Chapitre 2.2.3.1](#) sont utilisés, soit une force de 5mN avec une durée de chargement et de déchargement de 20s (lot de paramètre 1 dans le [Tableau C-1](#)). Les courbes moyennes (force en fonction de la profondeur d'indentation) avec les intervalles de confiance pour les deux machines sont comparées sur la [Figure C-2](#). Les deux courbes sont distinctes et n'ont pas la même ouverture de boucle. Cependant, un décalage est visible au démarrage pour la courbe moyenne des indentations réalisées avec la pointe pyramidale. Pour vérifier si les deux réponses fournissent une propriété matériau similaire, le module élastique d'indentation (EIT) est calculé dans les deux cas. Il faut préciser ici que le calcul du module n'est pas optimal sur la courbe obtenue avec la pointe sphérique (courbe rouge). En effet, la pente à la décharge est légèrement arrondie, or celle-ci doit être la plus droite possible pour correspondre à l'approche présentée par (Oliver and Pharr, 1992).

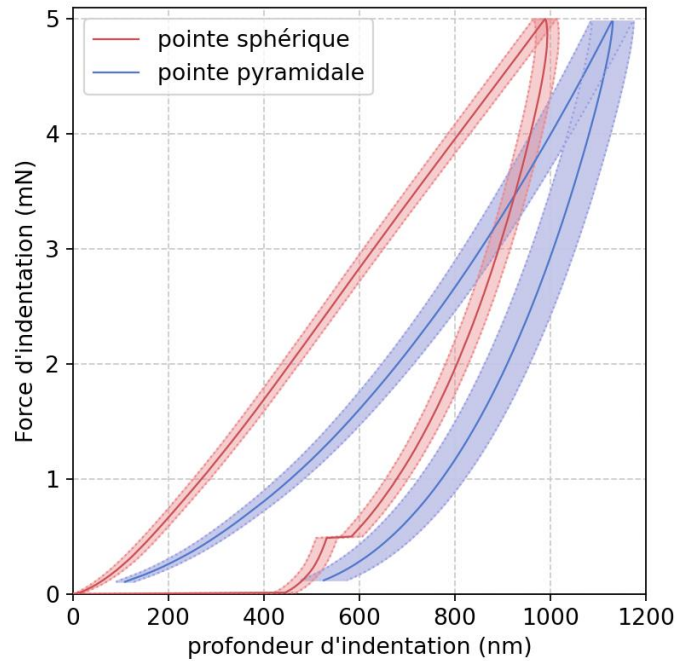


Figure C-2. Comparaison des réponses en indentation pour la machine à la pointe sphérique et celle à la pointe pyramidale

Les paramètres initialement choisis pour la pointe pyramidale ne semblent pas optimaux pour la pointe sphérique. D'autres paramètres ont donc été testés. La Figure C-3 présente la courbe obtenue avec la pointe sphérique lorsqu'une charge de 5mN est appliquée en 10s puis retirée en 10s et qu'un maintien 1s à la charge maximale a lieu (lot de paramètre 2 dans le Tableau C-1).

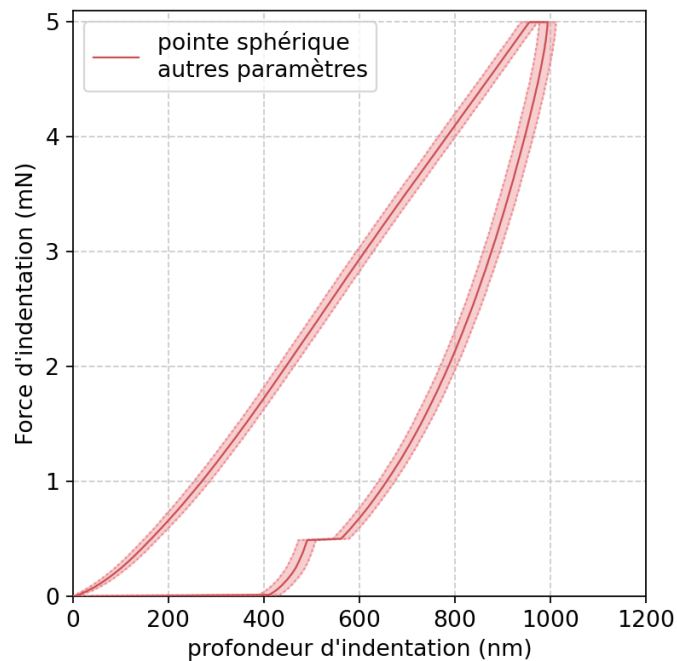


Figure C-3. Courbe d'indentation obtenue avec la pointe sphérique – paramètres différents d'indentation

Avec ce choix de paramètres, la pente au début de la décharge est plus linéaire donc la valeur du module calculée est plus fiable. Les deux lots de paramètres testés sont regroupés dans le [Tableau C-1](#).

	Charge maximale (mN)	Temps de charge/décharge (s)	Temps de maintien (s)
Lot de paramètre 1	5	20	-
Lot de paramètre 2	5	10	1

Tableau C-1. Définition des lots de paramètre définis pour les différentes indentations

Les valeurs des modules d'indentation de l'adhésif non vieilli obtenus pour les trois courbes présentées sont rassemblées dans le [Tableau C-2](#).

	Pointe pyramidale – lot de paramètre 1	Pointe sphérique – lot de paramètre 1	Pointe sphérique – lot de paramètre 2
Module EIT (MPa)	2735	3250	2833

Tableau C-2. Valeur des modules EIT pour l'adhésif sain pour les trois types d'indentation réalisés

La valeur du module d'indentation élastique (EIT) pour l'adhésif sain vaut donc environ 2800MPa et cette valeur est obtenue aussi bien avec la pointe pyramidale qu'avec la pointe sphérique. Malgré l'allure différente des courbes, la même propriété mécanique est déterminée ce qui indique que les deux machines induisent une réponse du matériau similaire.

Une vérification a également été faite concernant l'impact de l'oxydation sur les courbes d'indentation. La [Figure C-4](#) présente une comparaison entre les gradients du paramètre γ mesuré à partir des indentations réalisées avec la pointe sphérique et pyramidale. La même évolution est à noter entre les deux types de pointes. Par conséquent, l'identification réalisée à partir des résultats obtenus avec la pointe sphérique est équivalente à une identification avec les résultats de la pointe pyramidale. En d'autres mots, le même lien existe entre les courbes oxydées et la courbe saine pour les deux machines. Donc il est possible de « transférer » les résultats obtenus avec une machine à l'autre pour identifier le comportement oxydé.

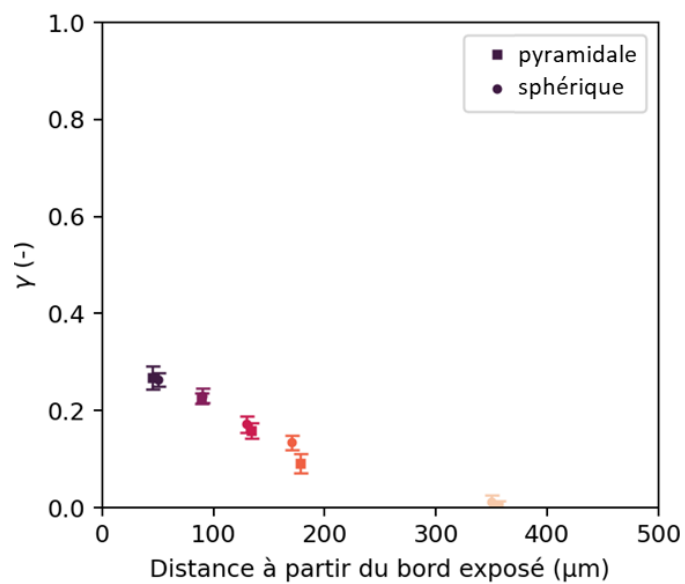


Figure C-4. Comparaison du gradient de γ mesuré à partir d'indentation avec la pointe pyramidale et avec la pointe sphérique

Annexe D : Etude de la sensibilité à la thermo-oxydation de différentes configurations d'assemblage collé

Cette annexe présente une analyse de la sensibilité à la thermo-oxydation de différentes configurations d'assemblages collés en utilisant le modèle numérique décrit dans (Masson et al., 2022). Ce modèle repose sur la méthode numérique exposée dans le Chapitre 3 3.1, mais utilise des données issues de la littérature, car l'étude a été menée avant la réalisation des différentes caractérisations présentées dans ce document. L'objectif de cette analyse consistait à déterminer si certaines configurations géométriques de joints collés, en association avec un type de charge spécifique, pouvaient présenter une réactivité accrue à la thermo-oxydation. Cette étude avait pour but de sélectionner la paire optimale dans le cadre d'un dimensionnement d'essai.

Les configurations choisies visent à étudier l'impact du type de singularité au bord et du type de chargement sur la sensibilité à la thermo-oxydation. De façon simplifiée, il y a 3 types de singularité au bord et 3 types de chargement basique. La Figure D-1 montre toutes les options disponibles.

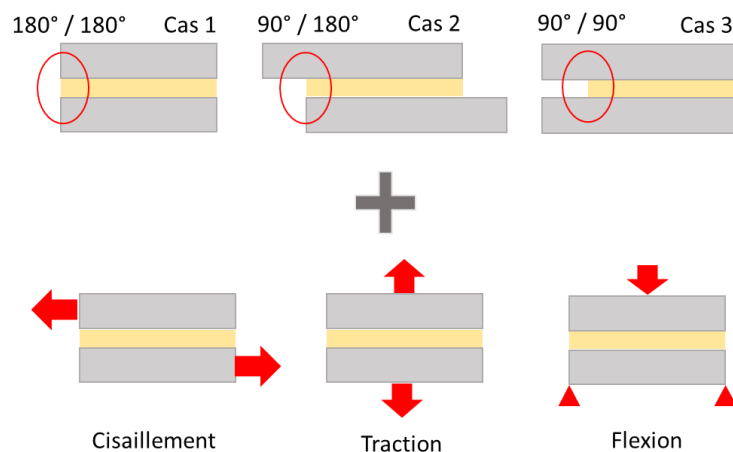


Figure D-1. Schématisation des différentes configurations géométriques possibles et des types de chargement mécanique « basique »

Pour discriminer les différentes configurations, la stratégie suivante a été adoptée : une comparaison est faite entre un assemblage sain avec la prise en compte des contraintes résiduelles post-cuisson et un assemblage oxydé avec un état de contrainte obtenu avec le modèle présenté dans (Masson et al., 2022). Les deux assemblages sont comparés avec des critères basiques.

Annexe D : Etude de la sensibilité à la thermo-oxydation de différentes configurations d'assemblage collé

Le premier critère représente le début de l'endommagement ou plutôt du comportement non linéaire de l'adhésif. Il correspond ainsi au dépassement de la limite élastique, ce qui est équivalent à la production de déformation plastique :

$$\sigma > \sigma_y(\gamma) \leftrightarrow \varepsilon_p > 0 \quad \text{Équation D-1}$$

La variable qui est étudiée est donc la déformation plastique, appelée sous Abaqus PEEQ :

$$PEEQ = \varepsilon_p \quad \text{Équation D-2}$$

Le deuxième critère représente l'amorçage de fissure, il correspond donc à l'atteinte de la contrainte à rupture de l'adhésif et s'énonce comme suit :

$$\sigma > \sigma_R(\gamma) \leftrightarrow \frac{\sigma}{\sigma_R(\gamma)} > 1 \quad \text{Équation D-3}$$

La variable qu'on étudie est UVARM1 (avec la sous-routine UVARM sur Abaqus) définie telle que :

$$UVARM1 = \frac{\sigma}{\sigma_R(\gamma)} \quad \text{Équation D-4}$$

Pour une configuration donnée représentée sur la [Figure D-2](#), la [Figure D-3](#) illustre comment la comparaison est faite.

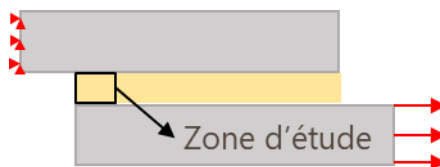


Figure D-2. Exemple de configuration étudiée : géométrie type SLJ avec un chargement de type cisaillement

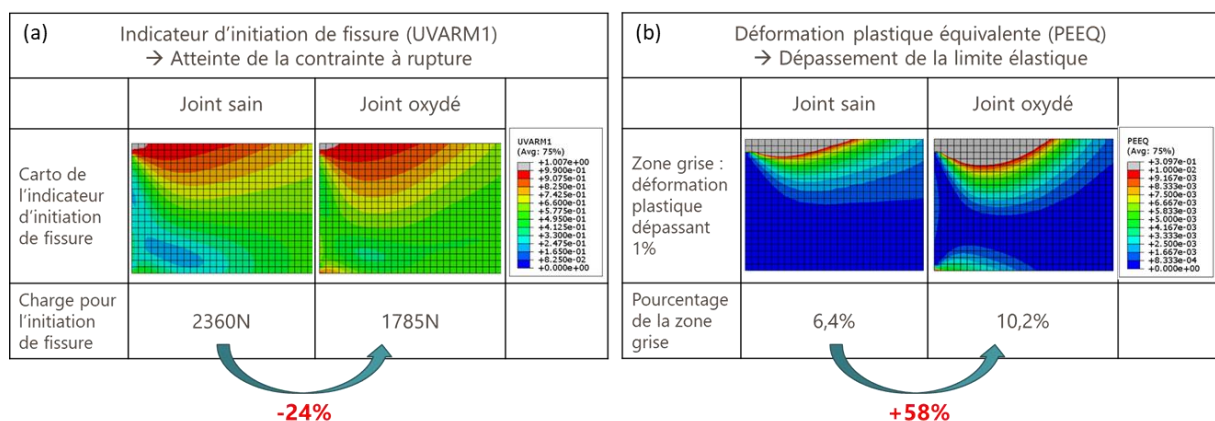


Figure D-3. Exemple pour une configuration des critères de comparaison pour évaluer la sensibilité à la thermo-oxydation : (a) amorçage de fissure ; (b) début d'endommagement.

Les cartographies présentées sur la [Figure D-3](#) sont obtenues lorsque deux éléments de la zone atteignent la contrainte à rupture donc quand l'indicateur UARM1 est égal à 1 (les éléments deviennent gris), ce qui est considéré comme un amorçage.

En s'intéressant aux cartographies du premier indicateur UARM1, il peut être observé que les contraintes sont plus étalées dans le cas oxydé. Pour comparer quantitativement les deux cas, la charge provoquant « l'amorçage de fissure » est regardée. Il s'avère que dans le cas de la [Figure D-3](#), l'oxydation entraîne une diminution de la charge d'amorçage de 24%.

Pour la [Figure D-3\(b\)](#), il faut comparer la zone grise où la déformation plastique dépasse 1%. Lorsque le joint est oxydé, la zone grise augmente de 58% pour la configuration considérée. L'assemblage oxydé est donc dans un état d'endommagement plus avancé.

Le même exercice est réalisé pour toutes les configurations mentionnées précédemment et les résultats sont regroupés sur la [Figure D-4](#).

		Cisaillement			Traction			Flexion
		Case 1	Case 2	Case 3	Case 1	Case 2	Case 3	Case 2
Charge pour l'initiation de fissure	Sain	2500N	2360N	2675N	28490N	28870N	20225N	1415N
	Oxydé	2100N	1785N	1985N	19440N	20560N	11975N	1065N
	Diminution de la charge	16%	24%	26%	32%	29%	41%	25%
Zone grise : pourcentage de déformation plastique dépassant 1%	Sain	6,6%	6,4%	5,9%	3,9%	4,1%	3,4%	7,1%
	Oxydé	10,5%	10,2%	9,5%	6,3%	7,3%	7,7%	10,4%
	Augmentation de la zone plastique	59%	58%	61%	59%	78%	37%	45%

Figure D-4. Tableau synthétique de la discrimination de la sensibilité des configurations à la thermo-oxydation à l'aide de critères simples

D'après ce tableau, certaines configurations semblent présenter une sensibilité accrue à la thermo-oxydation par rapport à d'autres, cependant, l'écart n'est pas suffisamment significatif pour favoriser une configuration plutôt qu'une autre.

Annexe E : Essais couplés entre la mécanique et l'oxydation

L'objectif de ces essais était de créer un couplage entre la mécanique et l'oxydation expérimentalement. La méthode consistait à soumettre une éprouvette à une charge dans une enceinte à environnement contrôlé, puis à la laisser vieillir jusqu'à l'apparition d'une fissure. Afin de favoriser l'apparition de la fissure, il a été décidé de réaliser un contrôle en charge, car un contrôle en déplacement aurait entraîné une diminution de la charge due à la relaxation de l'adhésif, empêchant ainsi toute fissure de se former. Étant donné que tous les essais ont été effectués à température ambiante, le comportement de la structure à 150°C était inconnu. Par conséquent, des essais préliminaires ont été réalisés en premier lieu à 150°C, en utilisant à la fois un contrôle en charge et un contrôle en déplacement.

La [Figure E-1](#) illustre une comparaison des résultats obtenus à partir d'éprouvettes SLJ testées à la fois à température ambiante et à 150°C, en utilisant un contrôle en déplacement et en charge.

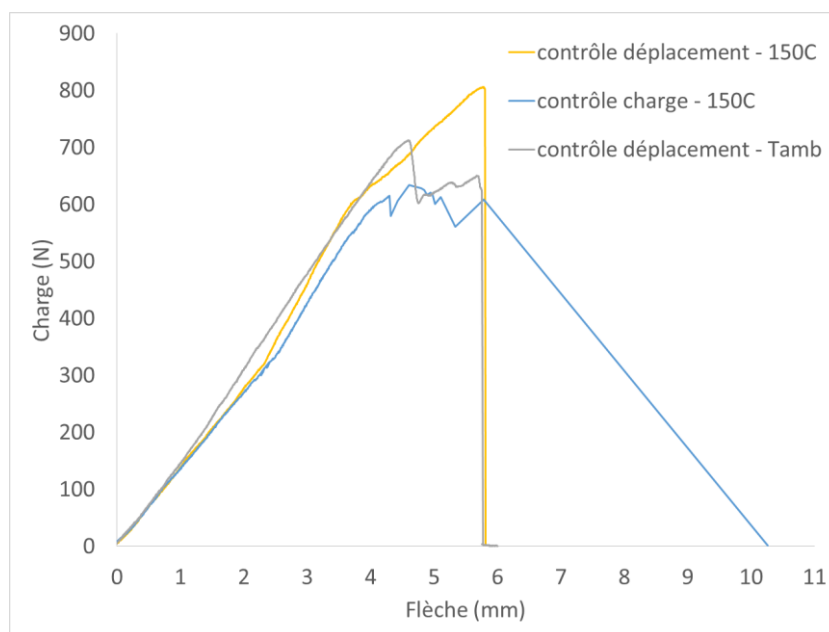


Figure E-1. Comparaison des réponses mécaniques d'éprouvettes SLJ sollicitées en flexion 3 points à différentes températures et différents asservissements

Les courbes obtenues à 150°C montrent une cassure autour de 320N, qui est attribuable aux jeux de positionnement du support de flexion dans les mors de la machine. Cette cassure est moins prononcée à température ambiante, car les différentes pièces de la machine et du support se

dilatent moins. Cependant, à 150°C, la dilatation thermique est plus importante, ce qui entraîne une expression plus importante de ces jeux de positionnement.

Par manque de temps, il a été décidé de mettre de côté l'étude du processus de chargement jusqu'à atteindre un certain niveau de charge afin de se concentrer sur la phase suivante de l'essai, qui consiste à maintenir une certaine charge et à observer l'oxydation. Un niveau d'environ 500N a été choisi comme niveau de charge suffisant pour amorcer une fissure. L'environnement a été fixé à 2bar d'oxygène pour accélérer le processus d'oxydation. Les résultats de l'essai, montrant l'évolution de la charge et du déplacement, sont présentés sur la [Figure E-2](#).

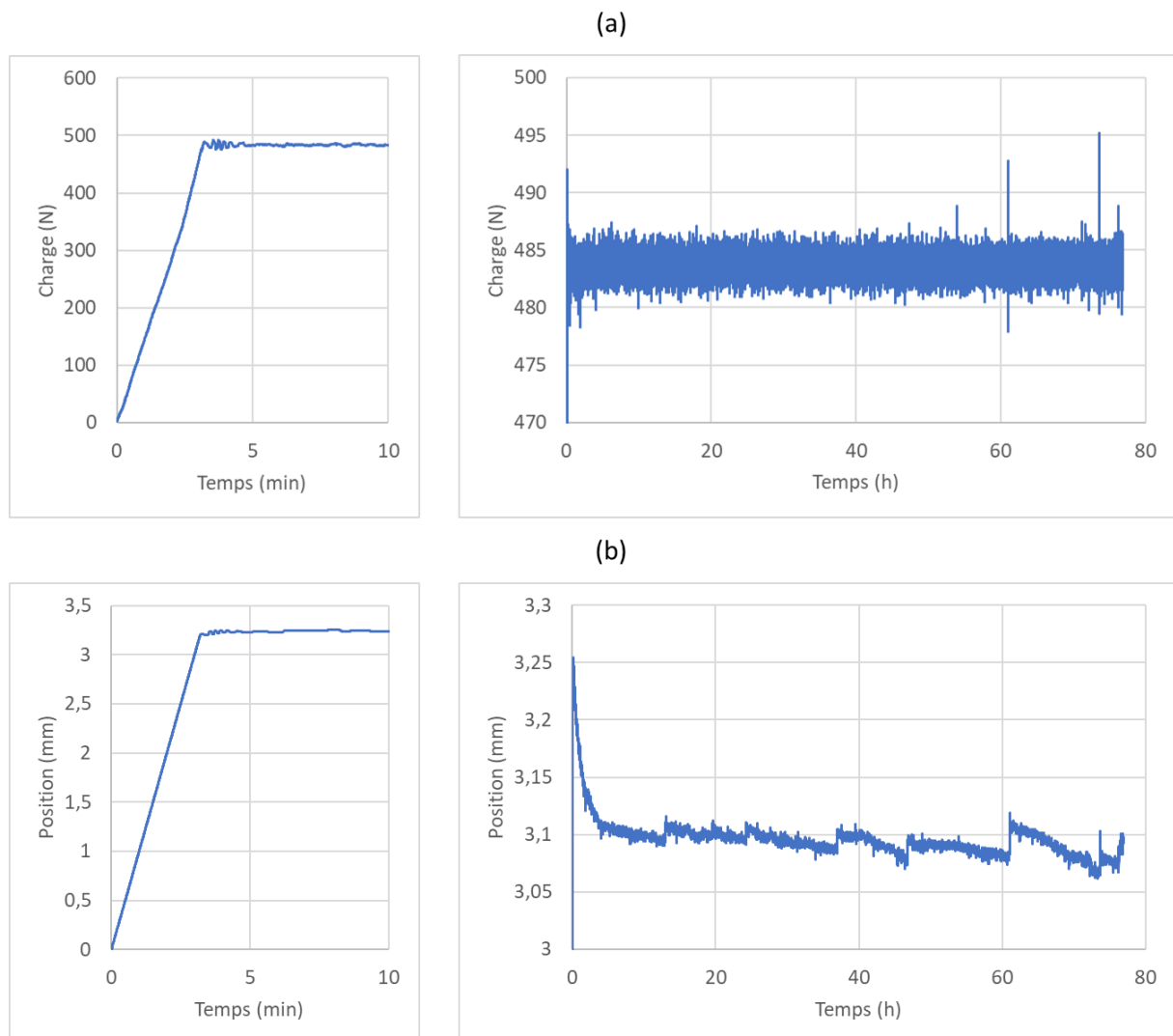


Figure E-2. Evolution de la charge (a) et du déplacement (b) pendant l'essai de fluage sous environnement oxydant d'une éprouvette SLJ chargée en flexion 3 points

Étonnamment, le déplacement diminue alors que la charge reste constante, alors que l'inverse était attendu, car en fluage, la déformation de l'adhésif augmente. Cependant, dans ce cas, la

déformation à l'intérieur de l'adhésif n'est pas mesurée, la seule donnée disponible étant le déplacement global de l'ensemble de la structure. Par conséquent, il est difficile de prédire ce qui se passe dans l'adhésif en fonction de l'évolution globale observée sur la structure.

En outre, il convient de noter que des fluctuations périodiques du déplacement ont été observées. Ces fluctuations sont liées à la pression dans l'enceinte de l'essai. En effet, une fuite a été détectée au cours de l'essai, entraînant une chute de pression. La pression a été régulée et ajustée périodiquement pour compenser cette chute, ce qui a entraîné une diminution de la charge lors de la phase de pressurisation. Pour maintenir la charge constante, le déplacement devait donc augmenter.

Après près de 80 heures à une charge constante élevée (qui était similaire à celle qui avait permis d'amorcer une fissure pour des éprouvettes préalablement vieilles pendant 24h sous 2bar d'oxygène lors d'un essai à température ambiante), aucune fissure n'a été observée. Ces essais préliminaires soulèvent des questions quant à l'approche envisagée : est-il possible d'amorcer une fissure en fluage sous un environnement oxydant (donc à une température élevée), ou la fissure n'apparaît-elle qu'une fois que le matériau est revenu à température ambiante (car il devient plus rigide et fragile et subit également des déformations thermiques) ? Il est nécessaire de poursuivre les essais et de notamment trouver la configuration d'essai permettant d'évaluer plus précisément l'interaction entre la mécanique et l'oxydation dans l'amorçage de fissure.

Annexe F : Cartographies du tenseur des contraintes du joint collé sollicité en flexion 3 points à l'amorçage de fissure

Cette annexe présente les cartographies de toutes les composantes du tenseur des contraintes dans l'assemblage collé sain au moment de l'amorçage de fissure (cf. [Chapitre 5 3.1](#)). Elles permettent d'illustrer la forte multiaxialité des contraintes.

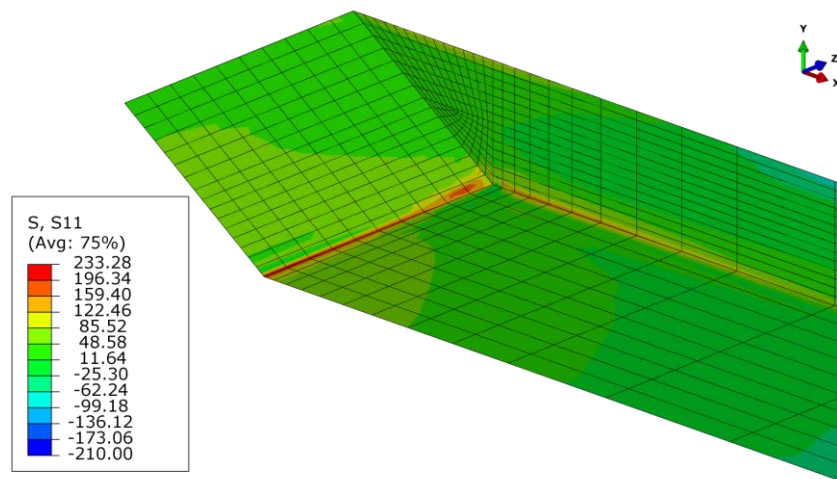


Figure F-1. Cartographie de la contrainte S_{xx} dans le joint collé sain soumis à une flexion 3 points à l'amorçage

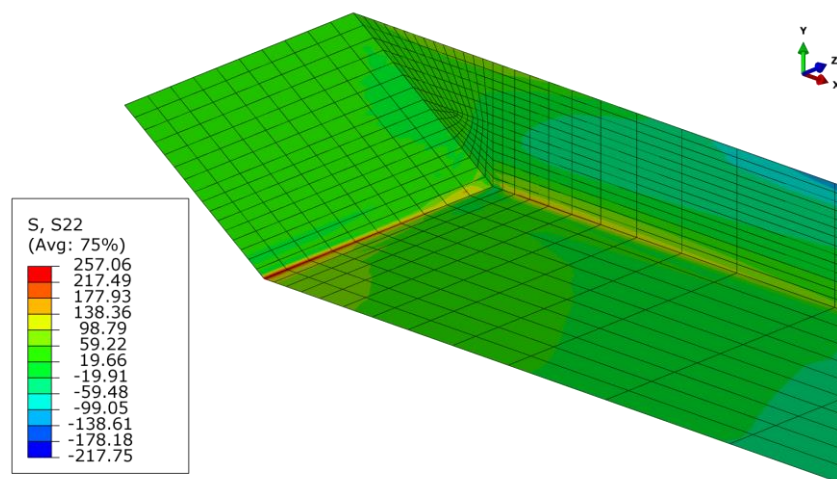


Figure F-2. Cartographie de la contrainte S_{yy} dans le joint collé sain soumis à une flexion 3 points à l'amorçage

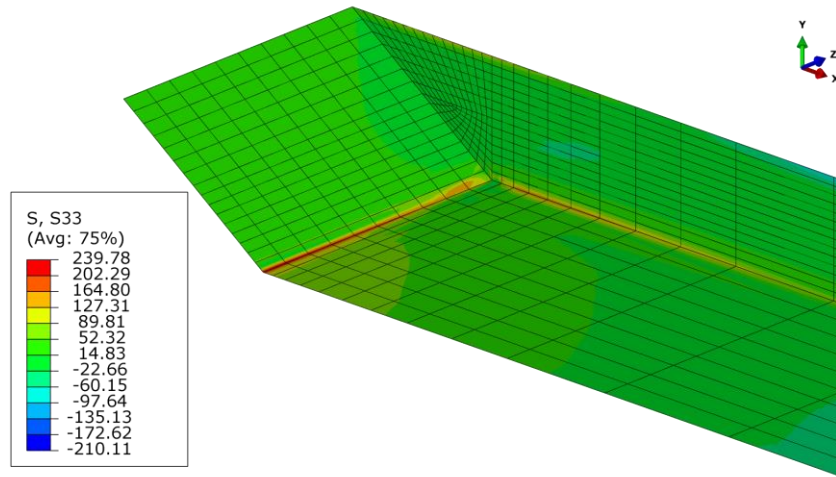


Figure F-3. Cartographie de la contrainte S_{zz} dans le joint collé sain soumis à une flexion 3 points à l'amorçage

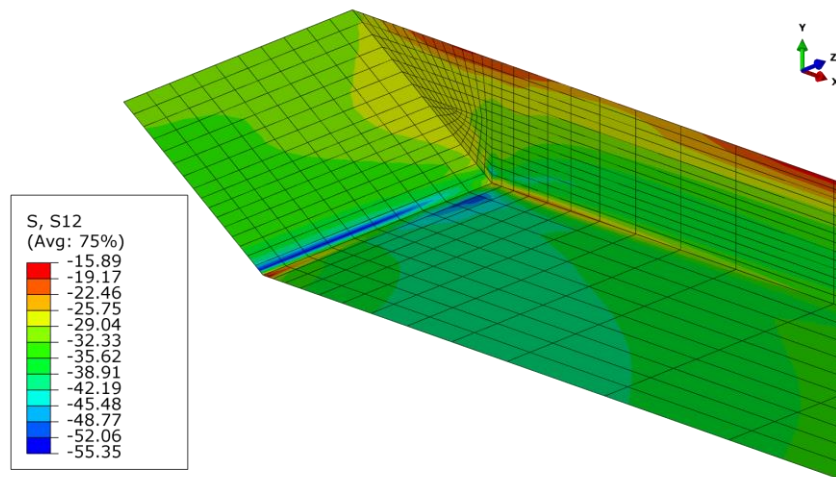


Figure F-4. Cartographie de la contrainte S_{xy} dans le joint collé sain soumis à une flexion 3 points à l'amorçage

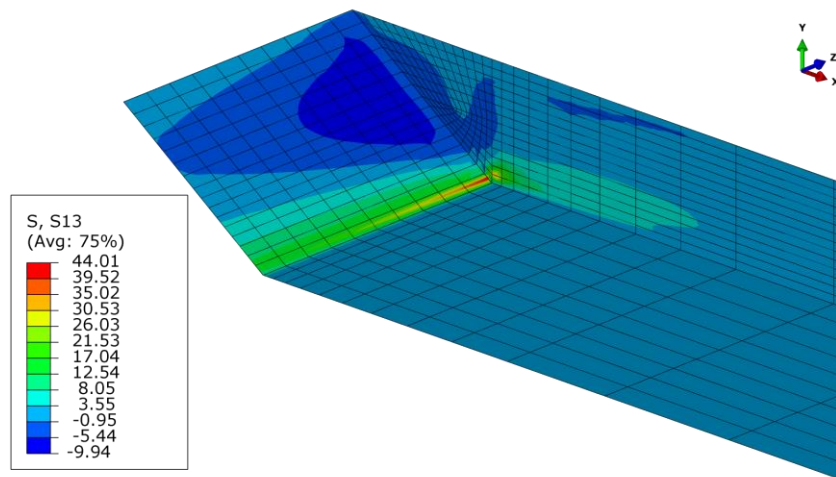


Figure F-5. Cartographie de la contrainte S_{xz} dans le joint collé sain soumis à une flexion 3 points à l'amorçage

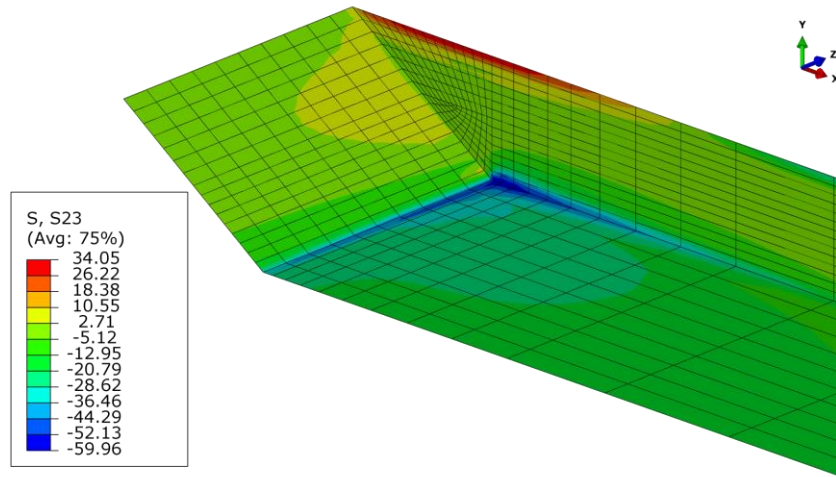


Figure F-6. Cartographie de la contrainte S_{yz} dans le joint collé sain soumis à une flexion 3 points à l'amorçage

Références bibliographiques

- ABAQUS/CAE, 2017.
- Abdel Wahab, M.M., Crocombe, A.D., Beevers, A., Ebtehaj, K., 2002. Coupled stress-diffusion analysis for durability study in adhesively bonded joints. *Int. J. Adhes. Adhes.* 22, 61–73. [https://doi.org/10.1016/S0143-7496\(01\)00037-9](https://doi.org/10.1016/S0143-7496(01)00037-9)
- Abouhamzeh, Sinke, Benedictus, 2019. Prediction Models for Distortions and Residual Stresses in Thermoset Polymer Laminates: An Overview. *J. Manuf. Mater. Process.* 3, 87. <https://doi.org/10.3390/jmmp3040087>
- Adams, R.D., Harris, J.A., 1987. The influence of local geometry on the strength of adhesive joints. *Int. J. Adhes. Adhes.* 7, 69–80. [https://doi.org/10.1016/0143-7496\(87\)90092-3](https://doi.org/10.1016/0143-7496(87)90092-3)
- Adams, R.D., Peppiatt, N.A., 1974. Stress analysis of adhesive-bonded lap joints. *J. Strain Anal.* 9, 185–196. <https://doi.org/10.1243/03093247V093185>
- Adams, R.D., Peppiatt, N.A., 1973. Effect of poisson's ratio strains in adherends on stresses of an idealized lap joint. *J. Strain Anal.* 8, 134–139. <https://doi.org/10.1243/03093247V082134>
- Adolf, D., Martin, J.E., 1996. Calculation of stresses in crosslinking polymers. *J. Compos. Mater.* 30, 13–34. <https://doi.org/10.1177/002199839603000102>
- Ahagon, A., Gent, A.N., 1975. Effect of Interfacial Bonding on the Strength of Adhesion. *J. Polym. Sci.* 13, 1285–1300. <https://doi.org/10.1002/pol.1975.180130703>
- Alfonso, L., Badulescu, C., Carrere, N., 2018. Use of the modified Arcan fixture to study the strength of bonded assemblies for automotive applications. *Int. J. Adhes. Adhes.* 80, 104–114. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2017.09.014>
- Anderson, B.J., 2013. Thermal stability and lifetime estimates of a high temperature epoxy by Tg reduction. *Polym. Degrad. Stab.* 98, 2375–2382. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.08.001>
- Anderson, T.L., 2017. *Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications*, 3rd ed. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315370293>
- Antonucci, V., Cusano, A., Giordano, M., Nasser, J., Nicolais, L., 2006. Cure-induced residual strain build-up in a thermoset resin. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 37, 592–601. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.05.016>
- Arcan, M., Hashin, Z., Voloshin, A., 1978. A method to produce uniform plane-stress states with applications to fiber-reinforced materials: A specially designed specimen yields material properties under pure shear or uniform plane-stress conditions. *Exp. Mech.* 18, 141–146. <https://doi.org/10.1007/BF02324146>
- Arnaud, N., Créac'hadeac, R., Cognard, J.Y., 2014. A tension/compression–torsion test suited to analyze the mechanical behaviour of adhesives under non-proportional loadings. *Int. J. Adhes. Adhes.* 53, 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2014.01.013>
- Arnaud, N., Créac'hadeac, R., Cognard, J.Y., Davies, P., Le Gac, P.Y., 2015. Analysis of the moisture effect on the mechanical behaviour of an adhesively bonded joint under proportional multi-axial loads. *J. Adhes. Sci. Technol.* 29, 2355–2380. <https://doi.org/10.1080/01694243.2015.1067018>
- Audouin, L., Langlois, V., Verdu, J., de Bruijn, J.C.M., 1994. Role of oxygen diffusion in polymer ageing: kinetic and mechanical aspects. *J. Mater. Sci.* 29, 569–583. <https://doi.org/10.1007/BF00445968>

- Bardonnnet, P., 1992. Résines époxydes (EP) - Composants et propriétés. *Plast. Compos.* <https://doi.org/10.51257/a-v1-a3465>
- Barrere, C., Dal Maso, F., 1997. Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés. *Rev. Inst. Fr. Pétrole* 52, 317–335. <https://doi.org/10.2516/ogst:1997043>
- Barroso, A., París, F., Mantič, V., 2009. Representativity of the singular stress state in the failure of adhesively bonded joints between metals and composites. *Compos. Sci. Technol.* 69, 1746–1755. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.11.029>
- Belingardi, G., Goglio, L., Tarditi, A., 2002. Investigating the effect of spew and chamfer size on the stresses in metal/plastics adhesive joints. *Int. J. Adhes. Adhes.* 22, 273–282. [https://doi.org/10.1016/S0143-7496\(02\)00004-0](https://doi.org/10.1016/S0143-7496(02)00004-0)
- Bellenger, V., Verdu, J., 1985. Oxidative skeleton breaking in epoxy–amine networks. *J. Appl. Polym. Sci.* 30, 363–374. <https://doi.org/10.1002/app.1985.070300132>
- Ben Salem, N., Jumel, J., Budzik, M.K., Shanahan, M.E.R., Lavelle, F., 2014. Analytical and experimental investigations of crack propagation in adhesively bonded joints with the Mixed Mode Bending (MMB) test Part I: Macroscopic analysis & Digital Image Correlation measurements. *Theor. Appl. Fract. Mech.* 74, 209–221. <https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2014.05.006>
- Benali, A., Cellard, C., Sohier, L., Moretti, A., Créac'hcadec, R., 2023. Modelling edge effects at the interface in bonded joints using gradient functions in the mechanical properties of the adhesive: Application of the method to the Arcan test loaded in tension and shear. *Int. J. Adhes. Adhes.* 120, 103294. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2022.103294>
- Bernolin, C., Stamoulis, G., Bidaud, P., Dagorn, N., Albouy, W., Thévenet, D., 2023. Assessment of the fracture properties of adhesively bonded joints submitted to fatigue loads using the Arcan fixture. *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 46, 784–797. <https://doi.org/10.1111/ffe.13887>
- Buch, X., Shanahan, M.E.R., 2000. Thermal and thermo-oxidative ageing of an epoxy adhesive. *Polym. Degrad. Stab.* 68, 403–411. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(00\)00028-8](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00028-8)
- Budzik, M.K., Wolfahrt, M., Reis, P., Kozłowski, M., Sena-Cruz, J., Papadakis, L., Nasr Saleh, M., Machalicka, K.V., Teixeira de Freitas, S., Vassilopoulos, A.P., 2022. Testing mechanical performance of adhesively bonded composite joints in engineering applications: an overview. *J. Adhes.* 98, 2133–2209. <https://doi.org/10.1080/00218464.2021.1953479>
- Carrere, N., Badulescu, C., Cognard, J.-Y., Leguillon, D., 2015. 3D models of specimens with a scarf joint to test the adhesive and cohesive multi-axial behavior of adhesives. *Int. J. Adhes. Adhes.* 62, 154–164. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2015.07.005>
- Castagnetti, D., Spaggiari, A., Dragoni, E., 2011. Effect of Bondline Thickness on the Static Strength of Structural Adhesives Under Nearly-Homogeneous Shear Stresses. *J. Adhes.* 87, 780–803. <https://doi.org/10.1080/00218464.2011.597309>
- Celina, M., Gillen, K.T., Assink, R.A., 2005. Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes. *Polym. Degrad. Stab.* 90, 395–404. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.05.004>
- Celina, M., Wise, J., Ottesen, D.K., Gillen, K.T., Clough, R.L., 2000. Correlation of chemical and mechanical property changes during oxidative degradation of neoprene. *Polym. Degrad. Stab.* 68, 171–184. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(99\)00183-4](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00183-4)
- Chaignaud, S., 2021. Problématiques et enjeux des préparations de surface avant collage - JADH.

- Chocinski-Arnault, L., Olivier, L., Lafarie-Frenot, M.C., 2009. Effects of thermal oxidation on an epoxy–amine thermoset studied by mechanical spectroscopy. *Mater. Sci. Eng. A* 521–522, 287–290. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.09.083>
- Cognard, J., Davies, P., Gineste, B., Sohier, L., 2005. Development of an improved adhesive test method for composite assembly design. *Compos. Sci. Technol.* 65, 359–368. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.09.008>
- Cognard, J.Y., 2008. Numerical analysis of edge effects in adhesively-bonded assemblies application to the determination of the adhesive behaviour. *Comput. Struct.* 86, 1704–1717. <https://doi.org/10.1016/j.compstruc.2008.02.003>
- Cognard, J.Y., Créac'hacdec, R., 2009. Analysis of the Non-linear Behavior of an Adhesive in Bonded Assemblies Under Shear Loadings. Proposal of an Improved TAST. *J. Adhes. Sci. Technol.* 23, 1333–1355. <https://doi.org/10.1163/156856109X432956>
- Cognard, J.Y., Créac'hacdec, R., da Silva, L.F.M., Teixeira, F.G., Davies, P., Peleau, M., 2011. Experimental Analysis of the Influence of Hydrostatic Stress on the Behaviour of an Adhesive Using a Pressure Vessel. *J. Adhes.* 87, 804–825. <https://doi.org/10.1080/00218464.2011.597318>
- Cognard, J.Y., Créac'hacdec, R., Sohier, L., Leguillon, D., 2010. Influence of adhesive thickness on the behaviour of bonded assemblies under shear loadings using a modified TAST fixture. *Int. J. Adhes. Adhes.* 30, 257–266. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2009.11.003>
- Colin, X., 2000. Modélisation cinétique de la thermo-oxydation de matériaux polymères et composites à hautes performances thermomécaniques (Spécialité Mécanique et Matériaux). Arts et Métiers ParisTech, Paris.
- Colin, X., Essatbi, F., Delozanne, J., Moreau, G., 2021. A new analytical model for predicting the thermal oxidation kinetics of composite organic matrices. Application to diamine cross-linked epoxy. *Polym. Degrad. Stab.* 186, 109513. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109513>
- Colin, X., Marais, C., Verdu, J., 2001. A new method for predicting the thermal oxidation of thermoset matrices. *Polym. Test.* 20, 795–803. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00021-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00021-6)
- Colin, X., Mavel, A., Marais, C., Verdu, J., 2005. Interaction between Cracking and Oxidation in Organic Matrix Composites. *J. Compos. Mater.* 39, 1371–1389. <https://doi.org/10.1177/0021998305050430>
- Colin, X., Verdu, J., 2012. Mechanisms and Kinetics of Organic Matrix Thermal Oxidation, in: Pochiraju, K.V., Tandon, G.P., Schoeppner, G.A. (Eds.), *Long-Term Durability of Polymeric Matrix Composites*. Springer US, Boston, MA, pp. 311–344. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9308-3_8
- Colin, X., Verdu, J., 2005. Strategy for studying thermal oxidation of organic matrix composites. *Compos. Sci. Technol.* 65, 411–419. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.09.011>
- Colin, X., Verdu, J., 2003. Thermal ageing and lifetime prediction for organic matrix composites. *Plast. Rubber Compos.* 32, 349–356. <https://doi.org/10.1179/146580103225004117>
- Créac'hacdec, R., Sohier, L., Cellard, C., Gineste, B., 2015. A stress concentration-free bonded arcan tensile compression shear test specimen for the evaluation of adhesive mechanical response. *Int. J. Adhes. Adhes.* 61, 81–92. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2015.05.003>
- Critchlow, G.W., Brewis, D.M., 1995. Review of surface pretreatments for titanium alloys. *Int. J. Adhes. Adhes.* 15, 161–172. [https://doi.org/10.1016/0143-7496\(95\)91627-I](https://doi.org/10.1016/0143-7496(95)91627-I)

- Crocombe, A.D., Hua, Y.X., Loh, W.K., Wahab, M.A., Ashcroft, I.A., 2006. Predicting the residual strength for environmentally degraded adhesive lap joints. *Int. J. Adhes. Adhes.* 26, 325–336. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2005.04.003>
- da Silva, L.F.M., 2011. Failure Strength Tests, in: da Silva, L.F.M., Öchsner, A., Adams, R.D. (Eds.), *Handbook of Adhesion Technology*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 443–471. https://doi.org/10.1007/978-3-642-01169-6_19
- da Silva, L.F.M., das Neves, P.J.C., Adams, R.D., Spelt, J.K., 2009. Analytical models of adhesively bonded joints—Part I: Literature survey. *Int. J. Adhes. Adhes.* 29, 319–330. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2008.06.005>
- da Silva, Lucas.F.M., Carbas, R.J.C., Critchlow, G.W., Figueiredo, M.A.V., Brown, K., 2009. Effect of material, geometry, surface treatment and environment on the shear strength of single lap joints. *Int. J. Adhes. Adhes.* 29, 621–632. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2009.02.012>
- Daghia, F., Zhang, F., Cluzel, C., Ladevèze, P., 2015. Thermo-mechano-oxidative behavior at the ply's scale: The effect of oxidation on transverse cracking in carbon–epoxy composites. *Compos. Struct.* 134, 602–612. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2015.08.103>
- Davies, P., Sohier, L., Cognard, J.-Y., Bourmaud, A., Choqueuse, D., Rinnert, E., Créac'hacdec, R., 2009. Influence of adhesive bond line thickness on joint strength. *Int. J. Adhes. Adhes.* 29, 724–736. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2009.03.002>
- Davis, G.D., Groff, G.B., Zatorski, R.A., 1997. Plasma Spray Coatings as Treatments for Aluminum, Titanium and Steel Adherends. *Surf. Interface Anal.* 25, 366–373. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199705\)25:5<366::AID-SIA245>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199705)25:5<366::AID-SIA245>3.0.CO;2-S)
- Decelle, J., Huet, N., Bellenger, V., 2003. Oxidation induced shrinkage for thermally aged epoxy networks. *Polym. Degrad. Stab.* 81, 239–248. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00094-6](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00094-6)
- Delozanne, J., 2018. Durabilité des époxy : Application au collage structural aéronautique (Spécialité Mécanique et Matériaux). ENSAM, Paris.
- Delozanne, J., Desgardin, N., Cuvillier, N., Richaud, E., 2019. Thermal oxidation of aromatic epoxy-diamine networks. *Polym. Degrad. Stab.* 166, 174–187. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.030>
- Derjaguin, B.V., Krotova, N.A., Karassev, V.V., Kirillova, Y.M., Aleinikova, I.N., 1994. Electrical phenomena accompanying the formation of new surfaces, and their role in adhesion and cohesion. *Prog. Surf. Sci.* 45, 95–104. [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(94\)90039-6](https://doi.org/10.1016/0079-6816(94)90039-6)
- Destouesse, J., Diakhate, M., Badulescu, C., Thévenet, D., Stackler, M., Albouy, W., Carrere, N., 2020. Cluster analysis of acoustic emission data to investigate the damage evolution in modified scarf joint under bi-axial loading. *J. Adhes.* 96, 969–987. <https://doi.org/10.1080/00218464.2018.1552854>
- Destouesse Villa, J., 2018. Caractérisation et modélisation des joints de colles sous sollicitations bi-axiales statiques (thèse de doctorat en Mécanique des solides, des matériaux, des structures et des surfaces). ENSTA, Bretagne.
- Doitrand, A., Leguillon, D., 2018. Comparison between 2D and 3D applications of the coupled criterion to crack initiation prediction in scarf adhesive joints. *Int. J. Adhes. Adhes.* 85, 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2018.05.022>
- Doitrand, A., Martin, E., Leguillon, D., 2020. Numerical implementation of the coupled criterion: Matched asymptotic and full finite element approaches. *Finite Elem. Anal. Des.* 168. <https://doi.org/10.1016/j.finel.2019.103344>

- Dolev, G., Ishai, O., 1981. Mechanical Characterization of Adhesive Layer in-situ and as Bulk Material. *J. Adhes.* 12, 283–294. <https://doi.org/10.1080/00218468108071207>
- Ernault, E., Dirrenberger, J., Richaud, E., Fayolle, B., 2019. Prediction of stress induced by heterogeneous oxidation: Case of epoxy/amine networks. *Polym. Degrad. Stab.* 162, 112–121. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.02.019>
- Ernault, E., Richaud, E., Fayolle, B., 2017a. Thermal-oxidation of epoxy/amine followed by glass transition temperature changes. *Polym. Degrad. Stab.* 138, 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.02.013>
- Ernault, E., Richaud, E., Fayolle, B., 2017b. Origin of epoxies embrittlement during oxidative ageing. *Polym. Test.* 63, 448–454. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.09.004>
- Fernández-Cañadas, L.M., Ivañez, I., Sanchez-Saez, S., Barbero, E.J., 2021. Effect of adhesive thickness and overlap on the behavior of composite single-lap joints. *Mech. Adv. Mater. Struct.* 28, 1111–1120. <https://doi.org/10.1080/15376494.2019.1639086>
- Galant, C., Fayolle, B., Kuntz, M., Verdu, J., 2010. Thermal and radio-oxidation of epoxy coatings. *Prog. Org. Coat.* 69, 322–329. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.07.005>
- Gigliotti, M., Minervino, M., Lafarie-Frenot, M.C., 2016a. Assessment of thermo-oxidative induced chemical strain by inverse analysis of shrinkage profiles in unidirectional composites. *Compos. Struct.* 157, 320–336. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2016.07.037>
- Gigliotti, M., Minervino, M., Lafarie-Frenot, M.C., 2016b. Thermo-oxidative induced shrinkage in Organic Matrix Composites for High Temperature Applications: Effect of fibre arrangement and oxygen pressure. *Compos. Struct.* 146, 176–186. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2016.03.007>
- Gigliotti, M., Minervino, M., Lafarie-Frenot, M.C., Grandidier, J.C., 2016c. Effect of Thermo-oxidation on the local mechanical behaviour of epoxy polymer materials for high temperature applications. *Mech. Mater.* 101, 118–135. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2016.07.003>
- Gilles, G., Cazacu, O., Hammami, W., Habraken, A.M., Duchêne, L., 2012. Experimental and numerical study of TA-6V mechanical behavior in different monotonic loading conditions at room temperature. *Procedia IUTAM* 3, 100–114. <https://doi.org/10.1016/j.piutam.2012.03.008>
- Giró-Paloma, J., Roa, J.J., Díez-Pascual, A.M., Rayón, E., Flores, A., Martínez, M., Chimenos, J.M., Fernández, A.I., 2013. Depth-sensing indentation applied to polymers: A comparison between standard methods of analysis in relation to the nature of the materials. *Eur. Polym. J.* 49, 4047–4053. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.09.010>
- Grandidier, J.C., Olivier, L., Lafarie-Frenot, M.C., Gigliotti, M., 2015. Modeling the pressure dependent solubility in a thermoset resin for simulating pressure accelerated thermo-oxidation tests. *Mech. Mater.* 84, 44–54. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2014.09.008>
- Grangeat, R., Girard, M., Lupi, C., Leduc, D., Jacquemin, F., 2019. Revealing of interphases in bonded joints with a fiber optic sensor based on Fresnel reflection. *Int. J. Adhes. Adhes.* 91, 12–18. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2019.02.009>
- Grant, L.D.R., Adams, R.D., da Silva, L.F.M., 2009a. Effect of the temperature on the strength of adhesively bonded single lap and T joints for the automotive industry. *Int. J. Adhes. Adhes.* 29, 535–542. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2009.01.002>

- Grant, L.D.R., Adams, Robert.D., da Silva, L.F., 2009b. Experimental and numerical analysis of single-lap joints for the automotive industry. *Int. J. Adhes. Adhes.* 29, 405–413.
- Griffith, A.A., 1921. VI. The phenomena of rupture and flow in solids. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character* 221, 163–198.
<https://doi.org/10.1098/rsta.1921.0006>
- Hamrani, A., 2016. Apports d'approches sans maillage pour la simulation des phénomènes de séparation de la matière. Application aux procédés de mise en forme. (Spécialité Génie Mécanique - procédés de fabrication). ENSAM, Paris.
- Han, X., Crocombe, A.D., Anwar, S.N.R., Hu, P., 2014a. The strength prediction of adhesive single lap joints exposed to long term loading in a hostile environment. *Int. J. Adhes. Adhes.* 55, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2014.06.013>
- Han, X., Crocombe, A.D., Anwar, S.N.R., Hu, P., Li, W.D., 2014b. The Effect of a Hot–Wet Environment on Adhesively Bonded Joints Under a Sustained Load. *J. Adhes.* 90, 420–436. <https://doi.org/10.1080/00218464.2013.853176>
- He, P., Huang, M., Fisher, S., Yue, C.Y., Yang, J., 2015. Effects of primer and annealing treatments on the shear strength between anodized Ti6Al4V and epoxy. *Int. J. Adhes. Adhes.* 57, 49–56. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2014.10.004>
- Hua, Y., Crocombe, A.D., Wahab, M.A., Ashcroft, I.A., 2008. Continuum damage modelling of environmental degradation in joints bonded with EA9321 epoxy adhesive. *Int. J. Adhes. Adhes.* 28, 302–313. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2007.08.005>
- Ioka, S., Kubo, S., Ohji, K., Kishimoto, J., 1996. Thermal residual stresses in bonded dissimilar materials and their singularities. *JSME Int. J.* 39, 197–203.
https://doi.org/10.1299/jsmea1993.39.2_197
- Jumel, J., Budzik, M.K., Ben Salem, N., Shanahan, M.E.R., 2013. Instrumented End Notched Flexure – Crack propagation and process zone monitoring. Part I: Modelling and analysis. *Int. J. Solids Struct.* 50, 297–309.
<https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2012.08.028>
- Kadioglu, F., Demiral, M., 2020. Failure behaviour of the single lap joints of angle-ply composites under three point bending tests. *J. Adhes. Sci. Technol.* 34, 531–548.
<https://doi.org/10.1080/01694243.2019.1674101>
- Karachalios, E.F., Adams, R.D., da Silva, L.F.M., 2013. The behaviour of single lap joints under bending loading. *J. Adhes. Sci. Technol.* 27, 1811–1827.
<https://doi.org/10.1080/01694243.2012.761926>
- Khan, A.S., Yu, S., Liu, H., 2012. Deformation induced anisotropic responses of Ti–6Al–4V alloy Part II: A strain rate and temperature dependent anisotropic yield criterion. *Int. J. Plast.* 38, 14–26. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2012.03.013>
- Konica, S., Sain, T., 2021a. A reaction-driven evolving network theory coupled with phase-field fracture to model polymer oxidative aging. *J. Mech. Phys. Solids* 150, 104347.
<https://doi.org/10.1016/j.jmps.2021.104347>
- Konica, S., Sain, T., 2021b. A homogenized large deformation constitutive model for high temperature oxidation in fiber-reinforced polymer composites. *Mech. Mater.* 160, 103994. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2021.103994>
- Konica, S., Sain, T., 2020. A thermodynamically consistent chemo-mechanically coupled large deformation model for polymer oxidation. *J. Mech. Phys. Solids* 137, 103858.
<https://doi.org/10.1016/j.jmps.2019.103858>
- Konnerth, J., Jäger, A., Eberhardsteiner, J., Müller, U., Gindl, W., 2006. Elastic properties of adhesive polymers. II. Polymer films and bond lines by means of nanoindentation. *J. Appl. Polym. Sci.* 102, 1234–1239. <https://doi.org/10.1002/app.24427>

- Lafarie-Frenot, M.C., Grandidier, J.C., Gigliotti, M., Olivier, L., Colin, X., Verdu, J., Cinquin, J., 2010. Thermo-oxidation behaviour of composite materials at high temperatures: A review of research activities carried out within the COMEDI program. *Polym. Degrad. Stab.* 95, 965–974.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.019>
- Lafarie-Frenot, M.C., Rouquié, S., Ho, N.Q., Bellenger, V., 2006. Comparison of damage development in C/epoxy laminates during isothermal ageing or thermal cycling. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 37, 662–671.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.05.002>
- Leger, R., Roy, A., Grandidier, J.C., 2013. A study of the impact of humid aging on the strength of industrial adhesive joints. *Int. J. Adhes. Adhes.* 44, 66–77.
<https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2013.02.001>
- Leger, R., Roy, A., Grandidier, J.C., 2010. Non-classical water diffusion in an industrial adhesive. *Int. J. Adhes. Adhes.* 30, 744–753.
<https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2010.07.008>
- Leguillon, D., 2013. A simple model of thermal crack pattern formation using the coupled criterion. *Comptes Rendus Mécanique* 341, 538–546.
<https://doi.org/10.1016/j.crme.2013.04.002>
- Leguillon, D., 2001. Strength or toughness? A criterion for crack onset at a notch. *Eur. J. Mech. ASolids* 21, 61–72.
- Leguillon, D., Martin, É., Lafarie-Frenot, M.-C., 2015. Flexural vs. tensile strength in brittle materials. *Comptes Rendus Mécanique* 343, 275–281.
<https://doi.org/10.1016/j.crme.2015.02.003>
- Liljedahl, C.D.M., Crocombe, A.D., Wahab, M.A., Ashcroft, I.A., 2007. Modelling the environmental degradation of adhesively bonded aluminium and composite joints using a CZM approach. *Int. J. Adhes. Adhes.* 27, 505–518.
<https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2006.09.015>
- Loh, W.K., Crocombe, A.D., Wahab, M.M.A., Ashcroft, I.A., 2003. Modelling interfacial degradation using interfacial rupture elements. *J. Adhes.* 79, 1135–1160.
<https://doi.org/10.1080/714906160>
- Lu, Y.C., Tandon, G.P., Putthanarat, S., Schoeppner, G.A., 2009. Nanoindentation strain rate sensitivity of thermo-oxidized PMR-15 polyimide. *J. Mater. Sci.* 44, 2119–2127.
<https://doi.org/10.1007/s10853-009-3311-4>
- Martin, E., Leguillon, D., Carrère, N., 2010. A twofold strength and toughness criterion for the onset of free-edge shear delamination in angle-ply laminates. *Int. J. Solids Struct.* 47, 1297–1305. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2010.01.018>
- Masson, J., Gigliotti, M., Grandidier, J.-C., Delozanne, J., Albouy, W., Dagorn, N., 2022. Numerical method to assess the stress state and gradients induced by thermo-oxidation in adhesively bonded joints for aircraft engine applications. *Int. J. Adhes. Adhes.* 113. MATLAB, 2019.
- Maurice, J., Creac'hcadec, R., Cognard, J.-Y., Davies, P., Meirinhos, G., Mahdi, S., 2013. 3D Modeling of the Elastic-Plastic Behavior of Thin Aeronautical Adhesive Films Suited for a Wide Range of Tensile/Compression-Shear Loads. *J. Adhes.* 89, 727–751.
<https://doi.org/10.1080/00218464.2012.750580>
- McBain, J.W., Hopkins, D.G., 1925. On adhesives and adhesive action. *J. Phys. Chem.* 29, 188–204. <https://doi.org/10.1021/j150248a008>
- Meador, M.A.B., Lowell, C.E., Cavano, P.J., Herrera-Fierro, P., 1996. On the Oxidative Degradation of Nadic Endcapped Polyimides: I. Effect of Thermocycling on Weight

- Loss and Crack Formation. *High Perform. Polym.* 8, 363–379.
<https://doi.org/10.1088/0954-0083/8/3/003>
- Minervino, M., 2013. Effets de la thermo-oxydation sur le comportement mécanique de matériaux composites pour applications aéronautiques. ENSMA, Poitiers.
- Minervino, M., Gigliotti, M., Lafarie-Frenot, M.C., Grandidier, J.C., 2013. The effect of thermo-oxidation on the mechanical behaviour of polymer epoxy materials. *Polym. Test.* 32, 1020–1028. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.05.009>
- Molitor, P., Barron, V., Young, T., 2001. Surface treatment of titanium for adhesive bonding to polymer composites: a review. *Int. J. Adhes. Adhes.* 21, 129–136.
[https://doi.org/10.1016/S0143-7496\(00\)00044-0](https://doi.org/10.1016/S0143-7496(00)00044-0)
- Mostovoy, S., Ripling, E.J., 1966. Fracture toughness of an epoxy system. *J. Appl. Polym. Sci.* 10, 1351–1371. <https://doi.org/10.1002/app.1966.070100913>
- Mouritz, A.P., 2012. Titanium alloys for aerospace structures and engines, in: *Introduction to Aerospace Materials*. Adrian P. Mouritz, pp. 202–223.
- Musto, P., Ragosta, G., Russo, P., Mascia, L., 2001. Thermal-Oxidative Degradation of Epoxy and Epoxy-Bismaleimide Networks: Kinetics and Mechanism. *Macromol. Chem. Phys.* 202, 3445–3458. [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20011201\)202:18<3445::AID-MACP3445>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20011201)202:18<3445::AID-MACP3445>3.0.CO;2-N)
- Oliver, W., Pharr, G., 1992. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* 7, 1564–1583. <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>
- Olivier, L., Ho, N.-Q., Grandidier, J.-C., Lafarie-Frenot, M.C., 2008. Characterization by ultra-micro indentation of an oxidized epoxy polymer: Correlation with the predictions of a kinetic model of oxidation. *Polym. Degrad. Stab.* 489–497.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.11.012>
- Outahyon, A., 2008. Influence de paramètres d'usinage et de stockage sur les propriétés fonctionnelles des surfaces de bois de douglas (Spécialité Gèbie mécanique - Procédés de fabrication). ENSAM, Paris.
- Palmieri, F.L., Watson, K.A., Morales, G., Williams, T., Hicks, R., Wohl, C.J., Hopkins, J.W., Connell, J.W., 2013. Laser Ablative Surface Treatment for Enhanced Bonding of Ti-6Al-4V Alloy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, 1254–1261.
<https://doi.org/10.1021/am302293m>
- Pecora, M., Pannier, Y., Lafarie-Frenot, M.-C., Gigliotti, M., Guigon, C., 2016. Effect of thermo-oxidation on the failure properties of an epoxy resin. *Polym. Test.* 52, 209–217. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.04.008>
- Penado, F.E., 2000. Analysis of singular regions in bonded joints. *Int. J. Fract.* 105, 1–25.
<https://doi.org/10.1023/A:1007669817368>
- Pochiraju, K., Tandon, G.P., 2009. Interaction of oxidation and damage in high temperature polymeric matrix composites. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 40, 1931–1940.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.03.010>
- Pochiraju, K.V., Tandon, G.P., Schoepner, G.A., 2008. Evolution of stress and deformations in high-temperature polymer matrix composites during thermo-oxidative aging. *Mech. Time-Depend. Mater.* 12, 45–68. <https://doi.org/10.1007/s11043-007-9042-5>
- Possart, W., Krüger, J.K., Wehlack, C., Müller, U., Petersen, C., Bactavatchalou, R., Meiser, A., 2006. Formation and structure of epoxy network interphases at the contact to native metal surfaces. *Comptes Rendus Chim.* 9, 60–79.
<https://doi.org/10.1016/j.crci.2005.04.009>
- Propriétés du TA6V [WWW Document], 2023. URL
<https://www.aubertduval.com/fr/nuance/754/> (accessed 3.7.23).

- Putthanarat, S., Tandon, G.P., Schoeppner, G.A., 2007. Influence of polishing time on thermo-oxidation characterization of isothermally aged PMR-15 resin. *Polym. Degrad. Stab.* 92, 2110–2120. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.07.007>
- Quintana, A., Celina, M.C., 2018. Overview of DLO modeling and approaches to predict heterogeneous oxidative polymer degradation. *Polym. Degrad. Stab.* 149, 173–191. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.11.014>
- Quispe Rodríguez, R., de Paiva, W.P., Sollero, P., Bertoni Rodrigues, M.R., de Albuquerque, É.L., 2012. Failure criteria for adhesively bonded joints. *Int. J. Adhes. Adhes.* 37, 26–36. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2012.01.009>
- Rasoldier, N., Colin, X., Verdu, J., Bocquet, M., Olivier, L., Chocinski-Arnault, L., Lafarie-Frenot, M.C., 2008. Model systems for thermo-oxidised epoxy composite matrices. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 39, 1522–1529. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.05.016>
- Reedy Jr., E.D., Guess, T.R., 1997. Interface Corner Failure Analysis of Joint Strength: Effect of Adherend Stiffness. *Int. J. Fract.* 88, 305–314. <https://doi.org/10.1023/A:1007436110715>
- Roche, A.A., Bouchet, J., Bentadjine, S., 2002. Formation of epoxy-diamine/metal interphases. *Int. J. Adhes. Adhes.* 22, 431–441. [https://doi.org/10.1016/S0143-7496\(02\)00021-0](https://doi.org/10.1016/S0143-7496(02)00021-0)
- Sancaktar, E., 2011. Classification of Adhesive and Sealant Materials, in: da Silva, L.F.M., Öchsner, A., Adams, R.D. (Eds.), *Handbook of Adhesion Technology*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 259–290. https://doi.org/10.1007/978-3-642-01169-6_12
- Schoeppner, G.A., Tandon, G.P., Ripberger, E.R., 2007. Anisotropic oxidation and weight loss in PMR-15 composites. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 38, 890–904. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2006.07.006>
- Sharpe, L.H., 1972. The Interphase in Adhesion. *J. Adhes.* 4, 51–64. <https://doi.org/10.1080/00218467208072210>
- Sharpe, L.H., Schonhorn, H., 1964. Surface Energetics, Adhesion, and Adhesive Joints. *Adv. Chem.* 43, 189–201. <https://doi.org/10.1021/ba-1964-0043.ch012>
- Shen, L., Liu, T., Lv, P., 2005. Polishing effect on nanoindentation behavior of nylon 66 and its nanocomposites. *Polym. Test.* 24, 746–749. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2005.04.004>
- Sugiman, S., Crocombe, A.D., Aschroft, I.A., 2013. Experimental and numerical investigation of the static response of environmentally aged adhesively bonded joints. *Int. J. Adhes. Adhes.* 40, 224–237. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2012.08.007>
- Tandon, G.P., Pochiraju, K.V., Schoeppner, G.A., 2008. Thermo-oxidative behavior of high-temperature PMR-15 resin and composites. *Mater. Sci. Eng. A* 498, 150–161. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.09.103>
- Tandon, G.P., Pochiraju, K.V., Schoeppner, G.A., 2006. Modeling of oxidative development in PMR-15 resin. *Polym. Degrad. Stab.* 91, 1861–1869. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.11.008>
- Terekhina, S., Mille, M., Fayolle, B., Colin, X., 2013. Oxidation induced changes in viscoelastic properties of a thermostable epoxy matrix. *Polym. Sci. Ser. A* 55, 614–624. <https://doi.org/10.1134/S0965545X13090058>
- Tsotsis, T., Keller, S., Bardis, J., Bish, J., 1999. Preliminary evaluation of the use of elevated pressure to accelerate thermo-oxidative aging in composites. *Polym. Degrad. Stab.* 64, 207–212. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(98\)00190-6](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(98)00190-6)

- Voyutskii, S., Vakula, V., 1963. The role of diffusion phenomena in polymer to polymer adhesion. *J. Appl. Polym. Sci.* 475–491. <https://doi.org/10.1002/app.1963.070070207>
- Vu, D.Q., Gigliotti, M., Lafarie-Frenot, M.C., 2012. Experimental characterization of thermo-oxidation-induced shrinkage and damage in polymer–matrix composites. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 43, 577–586. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.12.018>
- Wang, H.-B., Yang, Y.-G., Yu, H.-H., Sun, W.-M., Zhang, Y.-H., Zhou, H.-W., 1995. Assessment of residual stresses during cure and cooling of Epoxy Resins. *Polym. Eng. Sci.* 35, 1895–1898. <https://doi.org/10.1002/pen.760352309>
- Wang, P., Xu, L.R., 2006. Convex interfacial joints with least stress singularities in dissimilar materials. *Mech. Mater.* 38, 1001–1011. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2005.10.002>
- White, S.R., Hahn, H.T., 1992. Process Modeling of Composite Materials: Residual Stress Development during Cure. Part I. Model Formulation. *J. Compos. Mater.* 26. <https://doi.org/10.1177/002199839202601604>
- Zheng, S., Ashcroft, I.A., 2005. A depth sensing indentation study of the hardness and modulus of adhesives. *Int. J. Adhes. Adhes.* 25, 67–76. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2004.02.004>
- Zhu, Q., Geubelle, P.H., Li, M., Tucker III, C.L., 2001. Dimensional Accuracy of Thermoset Composites: Simulation of Process-Induced Residual Stresses. *J. Compos. Mater.* 35, 2171–2205. <https://doi.org/10.1106/NHUB-BXGK-4X8L-777F>
- Zuo, P., Vassilopoulos, A.P., 2021. Review of fatigue of bulk structural adhesives and thick adhesive joints. *Int. Mater. Rev.* 66, 313–338. <https://doi.org/10.1080/09506608.2020.1845110>

Titre : Caractérisation et modélisation de la thermo-oxydation sur le comportement mécanique des assemblages collés structuraux

Les assemblages collés sont de plus en plus utilisés dans l'industrie aéronautique car ils réduisent la masse totale de l'ensemble et assurent une distribution uniforme de la charge. Cependant, ils sont plus sensibles aux températures élevées pouvant induire une thermo-oxydation, qui affaiblit les assemblages et entraîne leur ruine prématurée. L'augmentation future des températures des turboréacteurs rend nécessaire l'étude de ces phénomènes de vieillissement afin de prédire l'amorçage de fissures dans les joints collés, en tenant compte des conditions de température, de pression et de sollicitations mécaniques. La thermo-oxydation est régie par des mécanismes de diffusion-réaction de l'oxygène, ce qui entraîne une dégradation hétérogène et confinée dans des couches minces à la surface du matériau. Les essais mécaniques classiques sur joint collé, qui minimisent les effets de bords et uniformisent l'état de contrainte dans le collage, ne permettent pas d'étudier les gradients mécaniques dans les zones oxydées de manière adéquate. Il est donc nécessaire de développer une méthodologie pour appréhender la dégradation causée par la thermo-oxydation dans ces zones, impactant l'intégrité de la structure. Une approche multi-échelle est employée dans ces travaux en étudiant les effets de l'oxydation sur des échantillons massifs d'adhésif dans un premier temps. Les gradients d'oxydation sont évalués localement à l'aide d'essais d'indentation, ce qui permet d'établir une loi de comportement dépendant du degré d'oxydation, représenté par un indicateur phénoménologique. Les résultats obtenus sont ensuite transférés à l'adhésif confiné dans l'assemblage collé via l'hypothèse de similitude des réponses entre l'adhésif massif et l'adhésif confiné lorsqu'ils sont indentés. En observant au microscope optique le retrait dans le joint collé vieilli, les déformations volumiques générées par le processus d'oxydation peuvent être caractérisées et l'hypothèse d'une oxydation uniforme sur l'épaisseur du joint peut être validée (pas d'effet d'interface). Enfin, une modélisation multi-physique numérique est développée pour évaluer l'état de contrainte et de déformation pendant et à l'issue du processus de vieillissement thermo-oxydant. Celle-ci s'appuie sur un simple indicateur du degré d'avancement de la réaction chimique, ce qui permet de réaliser des simulations éléments finis couplées dans des échelles de temps raisonnables. Pour examiner le processus d'amorçage de fissure dans un assemblage collé vieilli par thermo-oxydation, une méthode d'essai spécifique est mise en place, impliquant un montage multi-instrumenté avec un microscope longue distance QUESTAR et de l'émission acoustique. Des essais de flexion 3 points sont ainsi menés sur des éprouvettes à simple recouvrement (Single Lap Joint ou SLJ) saines et vieilles. Des simulations sur structure, utilisant le modèle numérique développé, sont réalisées pour analyser les résultats de ces essais et permettent finalement d'améliorer la compréhension de l'amorçage de fissure dans un matériau soumis à un gradient.

Mots-clés : Assemblages collés – Effets de la température, Assemblages collés – Fissuration, Assemblages collés – Oxydation, Détérioration, Durée de vie (ingénierie), Simulation par ordinateur, Couplage multiphysiques, Assemblages collés à simple recouvrement

Title: Characterisation and modelling of thermo-oxidation on the mechanical behaviour of structural bonded joints

Bonded assemblies are increasingly used in the aerospace industry due to their ability to reduce the overall mass of the assembly and ensure a uniform distribution of load. However, their susceptibility to high temperatures, leading to thermo-oxidation, poses a challenge by compromising the integrity of the bonds and resulting in premature failure. With the anticipated rise in turbojet engine temperatures, a comprehensive examination of these ageing phenomena becomes imperative for predicting crack initiation in adhesive joints, considering temperature, pressure, and mechanical stresses. Thermo-oxidation is governed by oxygen diffusion-reaction mechanisms, leading to non-uniform degradation confined to thin layers on the material's surface. Conventional mechanical tests conducted on adhesive joints, aimed at minimizing edge effects and homogenizing stress conditions within the bond, do not adequately capture the mechanical gradients in the oxidized zones. Therefore, it is necessary to develop a methodology to understand the degradation caused by thermo-oxidation in these zones, affecting the structural integrity. This study employs a multi-scale approach by investigating firstly the effects of oxidation on bulk adhesive samples. Local assessment of oxidation gradients is performed through indentation tests, leading to the formulation of a behaviour law dependent on the degree of oxidation, as indicated by a phenomenological indicator. Subsequently, the results are extrapolated to the adhesive material confined within the bonded assembly, assuming a similar response between the bulk adhesive and the confined adhesive when subjected to indentation. By examining the shrinkage of the aged bonded joint under an optical microscope, the volumetric deformations resulting from the oxidation process can be characterized, and the hypothesis of uniform oxidation throughout the joint thickness can be validated (no interface effect). Finally, a numerical multi-physics model is developed to evaluate the stress and strain state during and after the thermo-oxidative ageing process. This modelling approach relies on a simple indicator of the chemical reaction's progress, facilitating coupled finite element simulations within reasonable timeframes. To investigate the initiation of cracks in a bonded assembly aged through thermo-oxidation, an adapted testing method is employed, which utilizes a multi-instrument setup including a long-distance QUESTAR microscope and acoustic emission. Three-point bending tests are carried out on both pristine and aged specimens of Single Lap Joint (SLJ). Subsequently, structural simulations are conducted using the developed numerical model to analyse the test results, ultimately contributing to a deeper understanding of crack initiation in a material exposed to a gradient.

Keywords: Adhesive joints – Effect of temperature on, Adhesive joints – Cracking, Adhesive joints – Oxidation, Deterioration, Service life (Engineering), Computer simulation, Multiphysical couplings, Single Lap Joints