



HAL
open science

Étude des mécanismes de vieillissement hydrique à l'échelle locale et de leur influence sur le comportement mécanique d'assemblages collés

Andreea Țîntatu

► **To cite this version:**

Andreea Țîntatu. Étude des mécanismes de vieillissement hydrique à l'échelle locale et de leur influence sur le comportement mécanique d'assemblages collés. Matériaux et structures en mécanique [physics.class-ph]. ENSTA Bretagne - École nationale supérieure de techniques avancées Bretagne, 2023. Français. NNT : 2023ENTA0004 . tel-04495972

HAL Id: tel-04495972

<https://theses.hal.science/tel-04495972v1>

Submitted on 8 Mar 2024

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 DE DOCTORAT DE

L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE
DE TECHNIQUES AVANCÉES BRETAGNE

ÉCOLE DOCTORALE N° 648

Sciences pour l'Ingénieur et le Numérique

Spécialité : Mécanique des Solides, des Matériaux, des Structures et des Surfaces

Par

Andreea ȚÎNTATU

Étude des mécanismes de vieillissement hydrique à l'échelle locale et de leur influence sur le comportement mécanique d'assemblages collés

Thèse présentée et soutenue à Brest, le 10 juillet 2023

Unité de recherche : Institut de Recherche Dupuy de Lôme – UMR CNRS 6027

Rapporteurs avant soutenance :

Pascal Casari
Jean-Yves Buffiere

Professeur, Nantes Université, GeM
Professeur, INSA de Lyon, MATEIS

Composition du Jury :

Examineurs :

Eduard Nițu

Professeur, Université de Pitești (Roumanie), Manufacturing and Industrial Management Department

Maëlen Aufray

Maître de Conférences, INPT-ENSIACET (Toulouse), CIRIMAT

Dir. de thèse :

Philippe Le Grogneç

Professeur, ENSTA Bretagne (Brest), IRDL

Encadrants :

Claudiu Bădulescu
Pierre Bidaud

Maître de Conférences, ENSTA Bretagne (Brest), IRDL
Maître de Conférences, ENSTA Bretagne (Brest), IRDL

Invité(s) :

Hervé Bindi
Corentin Coguenanff

Ingénieur R&D, Thalès (Sophia Antipolis), DMS
Ingénieur R&D, Thalès (Sophia Antipolis), DMS

Remerciements

Le fondement scientifique et l'élaboration de cette thèse de doctorat auraient été impossibles sans l'aide, le soutien et les conseils de personnes spéciales qui, par leur haut niveau professionnel et leur dévouement, ont contribué à ma formation en tant que chercheur, m'insufflant le courage d'aller de l'avant.

Aux membres de mon équipe dirigée par le directeur de thèse Philippe Le Grogneq et à mes encadrants Claudiu Bădulescu et Pierre Bidaud, je dois une considération et des remerciements particuliers. J'exprime toute ma gratitude pour le soutien permanent apporté, la compréhension dont ils ont fait preuve, la confiance totale, les conseils constants et l'orientation tout au long de l'élaboration de la thèse de doctorat. En même temps, je les remercie pour leur collaboration ouverte et honnête et pour les efforts déployés tout au long de la recherche afin de mener à bien la thèse, contribuant ainsi à mon évolution professionnelle et personnelle.

Je tiens à cœur à remercier vivement Jérôme ADRIEN, Éric MAIRE et Gabriel BONNARD (INSA de Lyon - MATEIS), pour leur précieux aide sur les analyses tomographiques. Leurs compétences, leur implication sans faille et leur réactivité, m'ont permis d'améliorer grandement la qualité scientifique de mes travaux et de ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent tout particulièrement à tous les collègues de l'ensemble des laboratoires de l'IRDL, qu'ils m'aient aidé par des suggestions ou par la mise en œuvre des tests.

De même, je remercie Thalès DMS, pour le soutien financier accordé pendant la période de thèse (2020-2023) et en particulier Hervé Bindi et Corentin Coguenanff qui auront su voir ma thèse à travers le prisme de l'environnement industriel.

Sommaire général

| | |
|--|------------|
| Remerciements | i |
| Sommaire général | ii |
| Liste de figures | iv |
| Liste de tableaux | xii |
| Introduction générale | 1 |
| CHAPITRE 1 – État de l’art sur la diffusion d’eau dans les assemblages collés | 6 |
| 1. Introduction..... | 8 |
| 2. Les structures collées | 8 |
| 3. La diffusion d’eau dans les polymères | 13 |
| 4. Cinétique de diffusion d’eau dans les polymères | 16 |
| 5. Dégradation physico-chimique des adhésifs époxydiques | 22 |
| 6. Conclusions | 29 |
| CHAPITRE 2 – Diffusion d’eau à l’échelle macroscopique | 30 |
| 1. Introduction..... | 31 |
| 2. Informations générales sur le matériau étudié | 31 |
| 3. Cinétique macroscopique de diffusion d’eau | 37 |
| 4. Modélisation de la teneur en eau globale | 41 |
| 5. Évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la teneur en eau | 46 |
| 6. Conclusions | 48 |
| CHAPITRE 3 – Diffusion d’eau à l’échelle microscopique | 49 |
| 1. Introduction..... | 51 |
| 2. Étude préliminaire de l’adhésif à l’échelle microscopique | 53 |
| 3. Tomographie aux rayons X et analyse d’images | 55 |
| 4. Analyse de l’absorption d’eau par μ -tomographie aux rayons X | 62 |
| 5. Choix d’un modèle de diffusion de l’eau dans l’adhésif | 88 |
| 6. Conclusions | 95 |
| CHAPITRE 4 – État de l’art sur le comportement mécanique des assemblages collés | 97 |
| 1. Introduction..... | 99 |
| 2. Mécanismes d’adhésion | 100 |

| | |
|---|------------|
| 3. Caractérisation mécanique d'un adhésif massique | 101 |
| 4. Caractérisation mécanique d'un joint collé | 106 |
| 5. Modélisation du comportement mécanique des adhésifs structuraux | 110 |
| 6. Modélisation des joints à simple recouvrement | 115 |
| 7. Conclusions | 118 |
| CHAPITRE 5 – Caractérisation et modélisation du comportement mécanique de l'adhésif | 120 |
| 1. Introduction..... | 122 |
| 2. Caractérisation expérimentale | 122 |
| 3. Modélisation du comportement mécanique de l'adhésif en présence de vieillissement hydrique | 134 |
| 4. Conclusions | 146 |
| CHAPITRE 6 – Caractérisation et modélisation du comportement mécanique d'un assemblage collé de type joint à simple recouvrement | 147 |
| 1. Introduction..... | 149 |
| 2. Caractérisation expérimentale des joints à simple recouvrement | 150 |
| 3. Modélisation simplifiée du comportement mécanique d'un assemblage de type joint à simple recouvrement en présence de vieillissement hydrique | 163 |
| 4. Conclusions | 181 |
| Conclusion générale et perspectives..... | 182 |
| Références bibliographiques..... | 187 |
| Annexe 1 | 199 |
| Annexe 2 | 202 |

Liste de figures

| | |
|--|----|
| 1 - Frégate Surcouf de la Marine nationale de classe « La Fayette » (Wikipédia n.d.)..... | 1 |
| 2 - Sonar CAPTAS 2 (French Navy Mine Warfare & Thales USV for MCM) (www.thalesgroup.com) | 1 |
| 1.1 - Schéma d'un assemblage collé | 9 |
| 1.2 - Activité récente des États-Unis en matière de brevets liés aux époxydes à durcissement rapide (Dillard 2010) | 12 |
| 1.3 - Monomères typiques utilisés dans la formulation d'une résine époxy (Pethrick 2012) | 12 |
| 1.4 - Structure de la résine époxy bisphénol-A diglycidyl éther : n désigne le nombre de sous-unités polymérisées et se situe généralement dans une plage de 0 à 25 : a) Formule chimique , b) Représentation 3D | 13 |
| 1.5 - Évolution du volume libre dans les polymères à deux instants distincts (Grangeat 2019)..... | 14 |
| 1.6 - Groupements polaires présents dans les polymères (extrait du (Grangeat 2019)).. | 15 |
| 1.7 - Représentation schématique de la diffusivité unidirectionnelle de l'eau pour un matériau polymère d'épaisseur 2δ | 16 |
| 1.8 - Courbes présentant différents types de cinétiques de diffusion de l'eau, observées expérimentalement sur les matériaux polymères (schéma extrait de la thèse de (Grangeat 2019) basé sur les travaux de (Weitsman 2011)) | 17 |
| 1.9 - Évolution de la teneur en eau globale en fonction du temps pour trois jeux de paramètres du modèle de Langmuir (le symbole X signifie qu'il peut être choisi arbitrairement) (Peret 2015) | 22 |
| 1.10 - Évolution de la Tg en fonction du temps d'immersion pour différents types d'adhésifs époxydiques (Savvilotidou et al. 2017) | 23 |
| 1.11 - Diminution de la Tg en fonction de la teneur en eau dans un adhésif époxydique (extrait de (Ilioni et al. 2018)) | 24 |
| 1.12 - Schéma simplifiée du phénomène de plastification (extrait de (Grangeat 2019)) | 25 |
| 1.13 - Réaction d'hydrolyse au milieu d'une chaîne macromoléculaire (extrait de (Grangeat 2019))..... | 26 |
| 1.14 - Gonflement hygroscopique du polyamide 6.6 (Obeid 2016)) | 27 |
| 1.15 - Modélisation du gonflement hygroscopique d'un adhésif bi-composant époxy/amine (Grangeat 2019)) | 28 |

| | |
|--|----|
| 1.16 - Comparaison de l'évolution de la teneur en eau locale (au milieu du joint de colle) dans un adhésif bi-composant époxy/amine avec la solution analytique du modèle Dual-Fick (Grangeat et al. 2020)) | 28 |
| 2.1 - Speedmixer TM : a) Mélangeur planétaire , b) Principe de fonctionnement | 33 |
| 2.2 - Montage de collage pour plaque massique de colle (adapté d'après (Leplat 2021)) | 33 |
| 2.3 - Enceinte climatique Memmert UF 110 | 34 |
| 2.4 - Calorimètre différentiel à balayage Polyma 214 | 35 |
| 2.5 - Analyse DSC pour l'adhésif non polymérisé | 36 |
| 2.6 - Analyse DSC pour l'adhésif polymérisé..... | 36 |
| 2.7 - Schéma de diffusion unidirectionnelle dans les échantillons massiques (pas à l'échelle) : h= 30 mm ; w= 30 mm ; 2δ= 1 mm ; | 37 |
| 2.8 - Principe de séchage des échantillons d'adhésif | 38 |
| 2.9 - Balance Kern AEJ 200-4CM | 39 |
| 2.10 - Couve de vieillissement | 39 |
| 2.11 - Cinétique de sorption de l'adhésif lors du vieillissement en eau déminéralisée à 35°C | 40 |
| 2.12 - Modélisation globale Dual-Fick de l'absorption d'eau dans un échantillon immergé à 35°C | 42 |
| 2.13 - Modélisation globale Langmuir de l'absorption d'eau dans un échantillon immergé à 35°C | 44 |
| 2.14 - Modélisation globale de l'absorption d'eau un échantillon immergé à 35°C et évolution des processus de diffusion : a) Dual-Fick model , b) Langmuir model | 45 |
| 2.15 - Évolution de la T _g en fonction de la teneur en eau dans l'adhésif époxyde | 47 |
| 3.1 - Absorption locale d'eau pour les modèles non-fickiens en fonction de la position x dans l'épaisseur d'un échantillon (Temps 1<Temps 2<Temps 3<Temps 4) | 52 |
| 3.2 - Géométrie des échantillons utilisés pour l'investigation tomographie aux rayons X (dimensions en mm) | 53 |
| 3.3 - Différents types de porosités observés au microscope dans les échantillons obtenus à partir des deux mélanges | 54 |
| 3.4 - Principe des mesures par tomographie | 56 |
| 3.5 - Équipement de tomographie aux rayons X, modèle Phoenix vTomeX (MATEIS / INSA Lyon) | 57 |
| 3.6 - Deux configurations des analyses tomographiques : a) Section au milieu de l'échantillon E3 scanné lorsqu'il est immergé dans l'eau (l _e représente la largeur de l'échantillon égale à 6 mm à l'état initial) , b) Section au milieu de l'échantillon E3 scanné | |

| | |
|---|----|
| sans être immergé dans l'eau (l_e représente la largeur de l'échantillon égale à 6 mm à l'état initial), c) Comparaison des niveaux de gris entre les deux configurations sur la même trajectoire AB | 59 |
| 3.7 - Volumes reconstitués des échantillons obtenus par tomographie (CT scan) : | |
| a) Échantillons et volume étudiés par μ -tomographie aux rayons X (dimensions en mm), | |
| b) Section dans le plan xz du volume reconstruit des trois échantillons, c) CT-scan reconstitué dans le plan xy (échantillon E1) , d) CT-scan reconstitué dans le plan xy (échantillon E3) | 61 |
| 3.8 - Résultats obtenus par la segmentation des phases de l'adhésif : a) Données brutes , b) Masque , c) Tranche à analyser après filtrage , d) Adhésif (pixels gris), e) Billes de verre (pixels blancs) , f) Porosités (pixels blancs)..... | 63 |
| 3.9 - Distribution des phases dans les échantillons de colle : a) Distribution des porosités (E1), b) Distribution des billes de verre (E1), c) Distribution des porosités (E2), d) Distribution de billes de verre (E2), e) Distribution des porosités (E3), f) Distribution de billes de verre (E3) | 64 |
| 3.10 - Nombre de pores et de billes de verre dans les échantillons : a) Pores , b) Billes de verre | 65 |
| 3.11 Fractions de volume et nombre de pores et de billes de verre dans les différents échantillons : a) Fraction volumétrique des pores/billes de verre b) Nombre de pores/billes de verre par mm^3 | 66 |
| 3.12 - Représentation 3D du volume effectif de colle pour les échantillons E1 et E3 : a) Volume effectif de la colle pour l'échantillon E1 , b) Volume effectif de colle pour l'échantillon E3 | 67 |
| 3.13 - Évolution des sections effectives pour les trois échantillons : a) Section effective S_x dans la direction \vec{x} , b) Section effective S_y dans la direction \vec{y} , c) Section effective S_z dans la direction \vec{z} | 68 |
| 3.14 - Distances minimales entre les pores : a) Distribution des distances minimales associées à chaque pore, b) Distribution spatiale, en code couleur, pour chaque pore de l'échantillon E1 (la barre de couleur représente la distance minimale en μm), c) Distribution spatiale, en code couleur, pour chaque pore de l'échantillon E2 (la barre de couleur représente la distance minimale en μm), d) Distribution spatiale, en code couleur, pour chaque pore de l'échantillon E3 (la barre de couleur représente la distance minimale en μm) | 70 |
| 3.15 - Sphéricité des pores | 71 |
| 3.16 - Niveaux de gris de l'échantillon E3 en fonction du temps de vieillissement | 73 |
| 3.17 - Remplissage des pores de l'échantillon E2 en fonction du temps de vieillissement | 73 |

| | |
|--|----|
| 3.18 - Tranches de l'échantillon E2 illustrant le remplissage des pores : a) Section initiale située à 54 μm de profondeur dans le sens de l'épaisseur (\vec{z} direction) Coupe après 28 jours prise à une profondeur de 54 μm dans le sens de l'épaisseur (\vec{z} direction) | 74 |
| 3.19 - Évolution des différentes phases du matériau adhésif : a) Évolution du volume de polymère et d'eau en fonction du temps de vieillissement, b) Évolution de la fraction volumétrique des pores en fonction du temps de vieillissement, c) Évolution de la fraction volumétrique des billes de verre en fonction du temps de vieillissement | 76 |
| 3.20 - Comparaison entre les résultats des essais gravimétriques et l'évolution du volume de polymère et d'eau en fonction du temps de vieillissement : a) Échantillon E1, b) Échantillon E2, c) Échantillon E3 | 78 |
| 3.21 - Variation de la masse des échantillons en fonction de l'évolution du volume effectif de l'adhésif | 79 |
| 3.22 - Évolution de la distribution de la sphéricité des pores en fonction du temps de vieillissement pour l'échantillon E2 : a) Distribution de la sphéricité à l'état initial, b) Distribution de la sphéricité après 5 jours d'immersion, c) Distribution de la sphéricité après 28 jours d'immersion, d) Distribution de la sphéricité après 120 jours d'immersion | 81 |
| 3.23 - Histogramme de distribution de la sphéricité des pores | 82 |
| 3.24 - Schéma représentatif de la zone d'intérêt d'épaisseur w_z dans l'échantillon E2 (pas à l'échelle) | 82 |
| 3.25 - Évolution locale de la distribution de la sphéricité des pores en fonction du temps de vieillissement pour la zone d'intérêt de l'échantillon E2 : a) Distribution de la sphéricité à l'état initial, b) Distribution de la sphéricité après 5 jours d'immersion, c) Distribution de la sphéricité après 28 jours d'immersion, d) Distribution de la sphéricité après 120 jours d'immersion | 83 |
| 3.26 - Évolution locale de la distribution de la porosité dans le sens de l'épaisseur pour la zone d'intérêt de l'échantillon E2 | 84 |
| 3.27 - Évolution locale de la section des pores dans le sens de l'épaisseur de l'échantillon E2, à l'état initial et après 120 jours de vieillissement..... | 86 |
| 3.28 - Évolution de la proportion d'eau dans les pores le long de l'épaisseur de l'échantillon E2 : a) Pourcentage d'eau dans les pores par rapport à la surface de section des pores, b) Pourcentage d'eau dans les pores par rapport à la surface totale de la section de l'adhésif | 87 |
| 3.29 - Les résultats de calibration de deux modèles, par rapport aux données expérimentales | 89 |
| 3.30 - Contribution de chaque processus de diffusion pour les deux modèles non-fickiens | 90 |

| | |
|--|-----|
| 3.31 - Représentation de la diffusion unidirectionnelle dans les échantillons ($w = h = 30$ mm; $2\delta=0,459$ mm) | 91 |
| 3.32 - Modélisation analytique de l'absorption locale d'eau dans un échantillon | 92 |
| 3.33 - Contribution de chaque processus de diffusion à l'absorption locale d'eau pour les deux modèles non-Fickiens (à 120 jours) | 92 |
| 3.34 - Confrontation des résultats normalisés expérimentaux et analytiques, à l'échelle locale, pour le second régime d'absorption : a) 5 jours , b) 28 jours, c) 120 jours | 94 |
| 4.1 - Éprouvette de traction selon la norme EN ISO 527-2 | 102 |
| 4.2 - Éprouvette de compression selon la norme ASTM D 695 | 103 |
| 4.3 - Éprouvette de torsion (Chen et al., 2011) | 104 |
| 4.4 - Éprouvette de cisaillement (Ilioni et al., 2018) | 104 |
| 4.5 - Échantillon d'essai défini par Iosipescu (Ilioni et al., 2018) | 105 |
| 4.6 - Montage et échantillon Arcan (da Silva et al., 2012) | 105 |
| 4.7 - Joint à simple recouvrement (Ilioni et al., 2018) | 106 |
| 4.8 - Joint à double recouvrement (Ilioni et al., 2018) | 107 |
| 4.9 - Échantillon d'essai TAST (Ilioni et al., 2018) | 107 |
| 4.10 - Échantillon d'essai sur joint collé bout à bout (Ilioni et al., 2018) | 108 |
| 4.11 - Dispositif classique Arcan (Dumont, 2020) | 108 |
| 4.12 - Dispositif Arcan modifié (Dumont, 2020) | 108 |
| 4.13 - Dispositif Arcan modifié en traction-cisaillement ($\gamma = 45^\circ$) | 109 |
| 4.14 - Différents échantillons Scarf fabriqués pour différents types de chargement : a) Échantillon Scarf de traction, b) Échantillon Scarf de traction-cisaillement | 109 |
| 4.15 - Modèles rhéologiques simples utilisés pour modéliser le comportement mécanique des matériaux : a) Élasticité : $\sigma = E\varepsilon$, b) Viscosité linéaire : $\sigma = \eta\dot{\varepsilon}$, c) Viscosité non-linéaire : $\sigma = \lambda\dot{\varepsilon}^{\frac{1}{N}}$, d) Plasticité : $ \sigma = \sigma_s$ | 111 |
| 5.1 - Cinétiques de diffusion au cours du vieillissement sous différentes conditions environnementales à 35°C | 124 |
| 5.2 - Géométrie des échantillons de traction d'épaisseur 1 mm (dimensions en mm) . | 126 |
| 5.3 - Montage expérimental pour les essais de traction | 127 |
| 5.4 - Comportement macroscopique des échantillons massiques en traction uniaxiale dans le plan : ε_{yy} (déformation nominale longitudinale) - : σ_{yy} (contrainte nominale longitudinale) : a) $C_{global} = 0\%$, b) $C_{global} = 2,2\%$, c) $C_{global} = 4,3\%$, d) $C_{global} = 4,7\%$ | 128 |
| 5.5 - Comparaison du comportement des échantillons massiques vieillis en traction : a) Comportement macroscopique en traction uniaxiale dans le plan : ε_{yy} (déformation | |

| | |
|---|-----|
| nominale longitudinale) - : σ_{yy} (contrainte nominale longitudinale), b) Comportement macroscopique en traction uniaxiale dans le plan : ε_{xx} (déformation nominale transversale) - : σ_{yy} (contrainte nominale longitudinale)..... | 129 |
| 5.6 - Géométrie des échantillons de cisaillement d'épaisseur 1 mm (dimensions en mm) | 131 |
| 5.7 - Montage expérimental pour les essais de cisaillement | 132 |
| 5.8 - Comportement des échantillons massiques en cisaillement simple dans le plan : Δl (déplacement relatif) – F (force de cisaillement) : a) $C_{global} = 0\%$, b) $C_{global} = 2,2\%$, c) $C_{global} = 4,3\%$, d) $C_{global} = 4,7\%$ | 133 |
| 5.9 - Comparaison du comportement des échantillons massiques vieillis en cisaillement simple dans le plan : Δl (déplacement relatif) – F (force de cisaillement) | 134 |
| 5.10 - Modèles éléments finis 3D et conditions aux limites : a) Essai de traction, b) Essai de cisaillement | 137 |
| 5.11 - Méthode d'identification inverse (adapté d'après (Alfonso, 2016)) | 139 |
| 5.12 - Représentation du diagramme pression hydrostatique-contrainte de von Mises pour les essais des échantillons massiques initiaux ($C_{global} = 0\%$) | 141 |
| 5.13 - Influence du vieillissement sur le comportement mécanique de la colle – Courbes contrainte-déformation longitudinale en traction | 143 |
| 5.14 - Évolution des paramètres élastiques du matériau en fonction de la teneur en eau : a) Module d'Young E, b) Coefficient de Poisson ν | 143 |
| 5.15 - Évolution des paramètres plastiques du matériau en fonction de la teneur en eau | 144 |
| 5.16 - Contribution du processus de diffusion à l'absorption locale d'eau pour correspondant au deuxième régime (à 12 mois) | 145 |
| 6.1 - Géométrie des échantillons - (dimensions en mm) | 151 |
| 6.2 - Dispositif de collage pour l'assemblage des éprouvettes joints à simple recouvrement | 151 |
| 6.3 - Assemblage des échantillons de joints à simple recouvrement | 152 |
| 6.4 - Représentation schématique de la diffusion unidirectionnelle dans les joints à simple recouvrement | 153 |
| 6.5 - Échantillon prêt pour l'essai de simple recouvrement | 153 |
| 6.6 - Montage expérimental pour un essai sur joint à simple recouvrement | 154 |
| 6.7 - Résultats macroscopiques des essais JSR : a) Échantillons à l'état initial non vieilli, b) Échantillons immergés 120 jours, c) Échantillons immergés 330 jours | 157 |

| | |
|---|-----|
| 6.8 - Comportement macroscopique des joints à simple recouvrement pour les trois cas de vieillissement et repères d'efforts utilisés pour la corrélation d'images numériques : A ~ 0 N ; B ~ 3060 N ; C ~ 5510 N ; D ~ 6170 N ; | 158 |
| 6.9 - Déformations le long de la section S1 pour les trois états de vieillissement (F = 6170 N) : a) Représentation de la Section S1 ($x_d = 0.03 \text{ mm}$), b) Déformation transverse, c) Déformation de cisaillement | 161 |
| 6.10 - Modes de défaillance (faciès de rupture) | 163 |
| 6.11 - Configuration et modèle 1D du joint à simple recouvrement: a) Configuration géométrique 2D, b) Modèle élément fini 1D..... | 165 |
| 6.12 - Configuration et modèle 2D du joint à simple recouvrement: a) Configuration géométrique 2D, b) Modèle élément fini 2D (Abaqus) | 168 |
| 6.13 - Évolution des contraintes le long de la section S1 dans le joint de colle : (i) Adhésif non vieilli : a) Contrainte transverse, b) Contrainte de cisaillement | 171 |
| 6.14 - Évolution des contraintes le long de l'axe neutre (section S2) du joint de colle : (i) Adhésif non vieilli : a) Contrainte transverse, b) Contrainte de cisaillement | 172 |
| 6.15 - Distribution de la teneur en eau locale sur la moitié du joint de colle | 172 |
| 6.16 - Évolution des contraintes le long de la section S1 dans le joint de colle : (ii) Adhésif vieilli 120 jours à 35°C : a) Contrainte transverse , b) Contrainte de cisaillement | 174 |
| 6.17 - Évolution des contraintes le long de l'axe neutre (section S2) du joint de colle : (ii) Adhésif vieilli 120 jours à 35°C : a) Contrainte transverse , b) Contrainte de cisaillement | 174 |
| 6.18 - Évolution des contraintes le long de la section S1 dans le joint de colle : (iii) Adhésif vieilli 330 jours à 35°C : a) Contrainte transverse , b) Contrainte de cisaillement | 175 |
| 6.19 - Évolution des contraintes le long de l'axe neutre (section S2) du joint de colle : (iii) Adhésif vieilli 330 jours à 35°C : a) Contrainte transverse , b) Contrainte de cisaillement | 175 |
| 6.20 - Comparaison des contraintes entre les états vieillis et non vieilli le long de la section S1 dans le joint de colle (modèle 1D) : a) Contrainte transverse , b) Contrainte de cisaillement | 176 |
| 6.21 - Comparaison des contraintes entre les états vieillis et non vieilli le long de l'axe neutre (section S2) du joint de colle (modèle 1D) : a) Contrainte transverse , b) Contrainte de cisaillement | 176 |
| 6.22 - Confrontation numérique-expérimentale des déformations entre les états vieillis et non vieilli le long de la section S1* dans le joint de colle : a) Contrainte transverse , b) Contrainte de cisaillement | 180 |

6.23 - Confrontation numérique-expérimentale des déformations entre les états vieillis et non vieilli le long de l'axe neutre (section S2) du joint de colle : a) Contrainte transverse, b) Contrainte de cisaillement181

Liste de tableaux

| | |
|---|-----|
| 1.1 - Évolution historique des adhésifs structurels | 10 |
| 2.1 - Caractéristiques principales de l'adhésif considéré | 32 |
| 2.2 - Caractéristiques de la machine (DSC) | 35 |
| 2.3 - Paramètres du modèle Dual-Fick (<i>vieillessement à 35°C</i>) | 42 |
| 2.4 - Paramètres du modèle Langmuir (<i>vieillessement à 35°C</i>) | 43 |
| 3.1 - Paramètres du modèle Dual-Fick (<i>vieillessement à 22°C</i>) | 88 |
| 3.2 - Paramètres du modèle Langmuir (<i>vieillessement à 22°C</i>) | 88 |
| 4.1 - Catégories d'adhésion (Landrock et Ebnesajjad, 2008) | 101 |
| 4.2 - Modèles de plasticité dépendant de la pression hydrostatique, issus de travaux antérieurs (Bidaud, 2014; Dumont, 2020; Ilioni, 2017) | 113 |
| 5.1 - Dimensions nominales | 137 |
| 6.1 - Propriétés mécaniques de l'acier inoxydable des substrats | 150 |
| 6.2 - Déformations transversales ϵ_{xx} dans le joint de colle au cours du chargement – (i) échantillon non vieilli ; (ii) après 120 jours ; (iii) après 330 jours | 159 |
| 6.3 - Déformations de cisaillement ϵ_{xy} dans le joint de colle au cours du chargement – (i) échantillon non vieilli ; (ii) après 120 jours ; (iii) après 330 jours | 160 |
| 6.4 - Dimensions de l'assemblage pour la validation numérique | 167 |
| 6.5 - Caractéristiques matérielles utilisées pour les simulations en thermique | 170 |
| 6.6 - Comparaison des états de déformation issus du modèle 1D et des essais expérimentaux : (i) Adhésif non vieilli | 178 |
| 6.7 - Comparaison des états de déformation issus du modèle 1D et des essais expérimentaux : (ii) Adhésif immergé pendant 120 jours | 179 |

Introduction générale

Les travaux de cette thèse ont été réalisés à l'École Nationale Supérieure de Techniques Avancées (ENSTA Bretagne) située à Brest, au sein du Pôle Thématique de Recherche « Assemblages Multi-Matériaux » de l'Institut de Recherche Dupuy de Lôme (IRDL). Le sujet de la thèse présente un fort intérêt pour les deux institutions impliquées que sont, d'une part, Thalès DMS et, d'autre part, l'Agence de l'Innovation de Défense (DGA/Ministère des Armées), qui ont apporté leur soutien financier chacun à hauteur de 50 %.

L'assemblage d'éléments constitutifs de systèmes mécaniques représente une étape fondamentale dans le développement et la fabrication de nouvelles structures. Au fil du temps, de nombreuses techniques d'assemblage ont été développées puis fortement employées, telles que le boulonnage, le rivetage et le soudage. Cependant, aujourd'hui, concernant des applications de dernière génération, il est difficile, voire parfois impossible, d'utiliser ces différentes techniques à cause de la nature des matériaux mis en jeu ou de la complexité des configurations à assembler. Ainsi, comme alternative à ces méthodes traditionnelles aux multiples désavantages (ajout de masse, dégradation des matériaux, etc.), des procédés innovants tels que le collage ont été proposés.

Le collage est un procédé de plus en plus employé pour assembler de nombreux types de matériaux et structures. Dans des domaines comme l'aérospatial, l'automobile ou bien encore le naval (**Figures 1 et 2**), le besoin et donc l'intérêt d'utiliser une telle technique pour de nouvelles applications se font de plus en plus sentir.

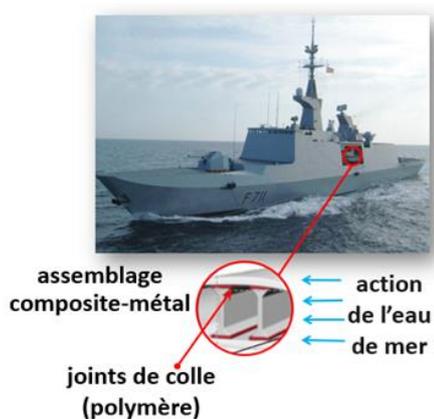


Figure 1 Frégate Surcouf de la Marine nationale de classe « La Fayette »
(Wikipédia n.d.)



Figure 2 Sonar CAPTAS 2 (French Navy Mine Warfare & Thales USV for MCM)
(www.thalesgroup.com)

En particulier, la nécessité croissante d'utiliser le collage dans l'industrie maritime et de défense est la raison principale pour laquelle Thalès DMS et l'AID contribuent à ce projet de recherche. Ces deux entités montrent une réelle confiance dans les perspectives très prometteuses de cette technique d'assemblage, leur permettant d'aboutir à des structures performantes et conformes aux cahiers des charges de plus en plus exigeants. À titre d'illustration, Weitzenböck (2012) a effectué une classification des applications innovantes du collage dans le domaine naval :

- Navire à faible consommation d'énergie ;
- Navire à carburant écologique ;
- Navire arctique (déplacement sur la glace, et non seulement sur l'eau) ;
- Navire virtuel (modélisation du collage à l'aide d'outils de conception) ;
- Production sous-marine ;
- Développement extracôtier de l'Arctique.

De manière plus générale, de nombreux chercheurs (Adams, 2005; Kinloch, 1987; da Silva, 2005) décrivent le collage comme une alternative très intéressante vis-à-vis d'autres méthodes d'assemblage, en mettant en avant ses deux avantages essentiels que sont (i) un coût moindre et (ii) un gain de masse. On peut citer encore davantage de raisons favorisant le choix du collage (Pocius, 2012) :

- Un coût inférieur ;
- Des structures finales plus légères ;
- La possibilité d'assembler une large gamme de matériaux différents (métaux, composites, céramiques, caoutchoucs, etc.) ;
- Une aptitude à assembler des configurations complexes.

Mais la technique du collage, encore relativement récente dans la plupart des domaines industriels, présente également un certain nombre d'inconvénients, comme par exemple (Dumont, 2020; Pocius, 2012) :

- La résistance mécanique d'un assemblage collé dépend fortement de la qualité du processus de collage et de l'adhérence qui en découle au niveau de la surface collée, autrement dit de la présence d'éventuels défauts de collage dus à une polymérisation non uniforme, à la présence de kissing bonds (surfaces en contact sans adhésion), ou surtout de porosités dans le matériau ;
- La durabilité dans des environnements défavorables (température, hygrométrie) est susceptible d'être affectée par les états de surface des pièces collées ;

- La prédiction du comportement mécanique d'un joint de colle est un problème ouvert, qui pose encore un certain nombre de difficultés, et nécessite de nombreux travaux de recherche.

C'est dans ce contexte et dans l'optique d'apporter des réponses à la question de la durabilité d'assemblages collés en milieu marin que s'inscrivent ces travaux de thèse. L'objectif principal de la thèse est donc de comprendre, caractériser et modéliser le comportement mécanique d'assemblages collés avec les effets du vieillissement hydrique, en s'appuyant sur un exemple donné d'adhésif et de configuration d'assemblage standard. Pour répondre à cette problématique de durabilité des structures collées en environnement humide, le présent manuscrit est divisé en deux grandes parties : la Partie I est consacrée à la description détaillée et à la compréhension des mécanismes de prise en eau et à la modélisation de la diffusion dans un adhésif structural ; la Partie II est dédiée à la caractérisation et à la modélisation du comportement mécanique d'un assemblage collé en prenant en compte les effets de l'absorption d'eau.

La Partie I comporte trois chapitres. Le premier chapitre est un état de l'art qui permet, dans un premier temps, de rappeler les différents phénomènes rencontrés lors du vieillissement hydrique des adhésifs et donc des assemblages collés. Dans la mesure où les adhésifs, principalement utilisés dans le cadre d'un environnement marin sévère (eau de mer), sont des matériaux polymères, une étude bibliographique sur les mécanismes de diffusion de l'eau dans les polymères et ses conséquences sur les modes de dégradation physico-chimique constitue l'essentiel de ce chapitre. L'absorption d'eau dans les adhésifs est un indicateur très important pour répondre aux questions de durabilité des assemblages collés. Il est donc important, et possible (comme le montrent de nombreuses études antérieures), de décrire la cinétique d'absorption d'eau dans un tel matériau et de prédire la teneur en eau après vieillissement par l'utilisation d'un modèle de diffusion approprié.

À l'instar du premier chapitre, le deuxième chapitre est centré sur la caractérisation et la modélisation de l'absorption d'eau dans un adhésif structural époxy, choisi selon les spécifications du partenaire industriel du projet. Pour ce faire, des tests de suivi gravimétrique sont tout d'abord réalisés. Les résultats de cette stratégie de caractérisation simple, décrivent une cinétique d'absorption de l'eau en deux régimes (l'un rapide et l'autre lent) et offrent la possibilité de choisir pour l'adhésif étudié entre deux modèles de diffusion non-fickiens proposés dans la littérature : (i) Dual-Fick et (ii) Langmuir. En revanche, la seule stratégie de suivi gravimétrique n'est pas suffisante pour distinguer ces deux modèles et faire le choix du plus approprié, étant donné le type de réponse similaire qu'ils fournissent à l'échelle globale.

Afin d'approfondir l'analyse des mécanismes de prise en eau au sein de l'adhésif et de permettre un choix adéquat de modèle de diffusion, une stratégie de caractérisation plus fine (et locale) est proposée dans le troisième chapitre, basée sur l'utilisation de la micro-tomographie aux rayons X. Cette technique d'analyse non destructive et non intrusive permet, dans un premier temps, de caractériser le matériau adhésif en termes de microstructure. Ainsi, trois constituants sont mis en évidence au sein de l'adhésif : (i) le matériau polymère ; (ii) des billes de verre et (iii) des porosités. Les effets de l'absorption d'eau sur ces différentes composantes peuvent être ensuite quantifiés localement. Au final, la comparaison des fronts d'eau dans l'adhésif, au travers du remplissage des porosités (relatif au second régime d'absorption), permet de discriminer les deux modèles précédents. Le choix d'un modèle de diffusion approprié est alors possible et peut être validé expérimentalement au moyen de cette analyse tomographique.

Ces caractérisation et modélisation fines de la prise en eau au sein de l'adhésif permettent par la suite d'introduire un indicateur de vieillissement (à savoir la teneur en eau locale) dans un modèle de comportement mécanique en vue du dimensionnement d'adhésifs et d'assemblages collés en milieu humide. Cette problématique est le sujet de la Partie II du manuscrit, qui s'articule également autour de trois chapitres. En premier lieu, une étude bibliographique générale est à nouveau proposée dans le quatrième chapitre, qui aborde les techniques de caractérisation mécanique et des modèles de comportement associés pour les adhésifs, ainsi que de la modélisation numérique des structures collées, et en particulier, des joints à simple recouvrement. Cette présentation fournit une vue d'ensemble nécessaire à l'établissement d'une stratégie de caractérisation et de modélisation pour les applications en milieu marin envisagées.

Le cinquième chapitre s'intéresse ensuite au comportement mécanique local de l'adhésif et à son évolution avec l'absorption d'eau. Une loi de comportement élastoplastique de type Mahnken-Schlimmer est retenue pour la modélisation, calibrée à partir d'essais expérimentaux et mise en œuvre numériquement. La calibration est effectuée pour différents niveaux de prise en eau, ce qui permet d'établir l'évolution des paramètres matériels en fonction de l'indicateur de vieillissement choisi.

Enfin, le dernier chapitre consiste en l'étude de la réponse mécanique d'un assemblage collé de type joint à simple recouvrement. Un modèle élément fini 1D enrichi, dédié à ce type d'assemblage, est développé de façon à rendre compte du comportement mécanique de l'adhésif identifié précédemment, et surtout, de la dépendance des paramètres matériels en fonction de la teneur en eau locale. Une telle modélisation simplifiée s'avère un bon compromis pour un dimensionnement efficace de ce type d'assemblage collé (d'autant plus dans le contexte du vieillissement hydrique qui nécessite des calculs répétés) et tout aussi précis que des modèles éléments finis 2D

conventionnels, du fait de la description cinématique enrichie au sein de la couche d'adhésif. Les résultats de ce modèle sont validés par comparaison avec des résultats numériques 2D de référence, puis par confrontation à des résultats d'essais expérimentaux menés sur des éprouvettes de joint à simple recouvrement spécialement fabriquées et vieilles sur des durées plus ou moins longues. On dispose finalement, avec ce modèle 1D, d'un outil de prédiction précis et rapide de la réponse d'assemblages collés qui tient compte de l'hétérogénéité du comportement de l'adhésif due à une prise en eau non uniforme le long du joint de colle.

CHAPITRE 1

État de l'art sur la diffusion d'eau dans les assemblages collés

L'objectif de ce chapitre est de fournir une vue d'ensemble des assemblages collés structuraux et de présenter les défis à relever lors de la caractérisation de la cinétique d'absorption de l'eau dans les adhésifs. Après une présentation générale des différents types d'adhésifs et de leur utilisation, ce chapitre présente les principaux mécanismes de diffusion de l'eau dans les adhésifs et les moyens existants pour les caractériser. Enfin, les influences des conditions environnementales et leurs effets sur les propriétés physico-chimiques des adhésifs sont présentés.

Sommaire du CHAPITRE 1.

| | |
|--|----|
| 1. Introduction | 8 |
| 2. Les structures collées | 8 |
| 3. La diffusion d'eau dans les polymères | 13 |
| 3.1 La théorie du volume libre | 13 |
| 3.2 L'affinité eau/polymère | 15 |
| 4. Cinétique de diffusion d'eau dans les polymères | 16 |
| 4.1 Essais gravimétriques | 16 |
| 4.2 Modèle de Fick | 18 |
| 4.3 Modèle Dual Fick | 19 |
| 4.4 Modèle de Langmuir | 20 |
| 5. Dégradation physico-chimique des adhésifs époxydiques | 22 |
| 5.1 Les effets réversibles du vieillissement | 23 |
| 5.1.1 Évolution de la température de transition vitreuse | 23 |
| 5.1.2 Le phénomène de plastification | 24 |
| 5.2 Les effets irréversibles du vieillissement | 25 |
| 5.2.1 La réaction d'hydrolyse | 25 |
| 5.2.2 Lessivage | 26 |

| | | |
|-----|-----------------------------------|----|
| 5.3 | Le gonflement hygroscopique | 26 |
| 6. | Conclusions | 29 |

1. Introduction

La diffusion est le processus caractérisé par le transfert de molécules d'un système parmi les molécules d'un autre système jusqu'à ce qu'elles soient uniformément réparties. En règle générale, la plupart des polymères sont perméables aux gaz, aux vapeurs et aux liquides, et donc les adhésifs à base de polymères organiques sont perméables à l'eau. Cela signifie que l'eau diffuse dans le joint d'adhésif lorsqu'il est exposé à un environnement humide. Par rapport aux métaux ou aux verres, qui sont des matériaux hydrophobes, les polymères sont des matériaux qui présentent un niveau élevé de mouvement moléculaire, ce qui est la raison fondamentale de leur perméabilité, et donc de leur caractère hydrophile. Le mouvement moléculaire signifie que les polymères sont beaucoup plus perméables à l'eau que les autres matériaux.

Dans ce chapitre, une étude bibliographique sur la diffusion de l'eau dans les adhésifs est donc présentée. Tout d'abord, la première section propose une vue d'ensemble sur l'évolution des adhésifs, au fil du temps, afin d'exposer les différents types d'adhésifs et leur utilisation. Ensuite, la deuxième section présente les principaux mécanismes de diffusion de l'eau dans l'adhésif. La troisième section aborde les différents types de cinétiques de diffusion, associées à un matériau polymère. Les modèles les plus utilisés pour la caractérisation de ces comportements sont décrits : (i) Fick ; (ii) Dual-Fick ; et (iii) Langmuir. Enfin, une quatrième section est consacrée particulièrement à l'analyse des conséquences de l'absorption d'eau dans un polymère, justifiant ainsi l'importance de l'investigation de ces aspects si importants pour la durabilité des adhésifs.

2. Les structures collées

Un *adhésif* (ou une *colle*) peut être défini comme un matériau ayant des propriétés d'adhérence durable, pouvant donc être utilisé pour assembler deux solides (substrats) de matériaux éventuellement différents (**Figure 1.1**). L'assemblage par collage n'est pas une technique récente. Un grand nombre d'études met en évidence l'utilisation d'adhésifs depuis des temps fort éloignés (Cârciumaru et al. 2012; Koller, Baumer, et Mania 2001; Mazza et al. 2006; Sauter et al. 2000; Wadley, Hodgskiss, et Grant 2009).

En remontant progressivement l'échelle du temps, la découverte de la momie d'Ötzi, appelée aussi l'Homme de Glace (*Iceman*), a permis de constater que ses armes étaient collées au moyen de poix d'écorce de bouleau (Sauter et al. 2000).

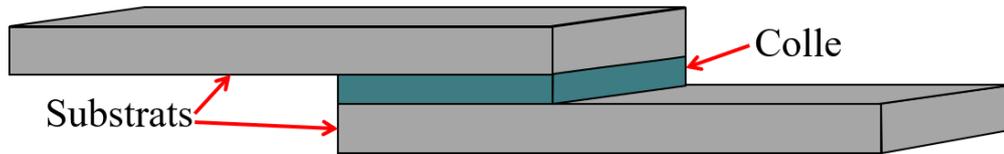


Figure 1.1 Schéma d'un assemblage collé

D'autres informations sur l'utilisation ancienne d'adhésifs ont été également découvertes, datant du temps des premiers égyptiens (Adams 2005). On peut citer aussi Lucas & Harris (Lucas et Harris 1962), ainsi que Newman & Serpico (Newman et Serpico 2000), qui ont analysé en détail l'utilisation d'adhésifs pour différentes applications comme l'utilisation de pâtes adhésives à base d'œufs avec divers additifs (Ebnesajjad 2012), ou l'introduction de colles à base de cire d'abeille dans leur industrie navale (Ebnesajjad 2012). De nouvelles techniques de collage déployées par les anciens grecs et romains sont décrits par Ebnesajjad (2012). Enfin, des données datant du Moyen-Âge indiquent l'utilisation d'adhésifs dans de nombreux domaines comme la construction navale ou bien les arts (Landels et Ballin 1978).

Les premières informations pertinentes sur la fabrication d'adhésifs sont apparues dans les années 1920 (Judge 1921). Ce travail a servi de référence et a été largement cité pour décrire l'utilisation des adhésifs au début du 20^{ème} siècle (Adams 2005; Dumont 2020; Ilioni 2017). Par exemple, sur cette base, Adams (2005) propose une classification des colles pour la construction aéronautique et automobile, dont voici les principales catégories :

- Colles animales (poisson, peau, os ou sabot) ;
- Colles liquides (colles animales à l'état liquide, prêtes à l'emploi) ;
- Colle marine (fabriquée à partir de caoutchouc indien, de naphte et de gomme-laque) ;
 - Colles à la caséine ;
 - Colles imperméables modifiées ("colle ordinaire") ;
 - Colles végétales ;
 - Colle flexible (colle animale modifiée) ;
 - Colles d'albumine.

Par la suite, la croissance des besoins dans le domaine de l'assemblage de structures conduit à un développement rapide des adhésifs. Dans la deuxième moitié du 20^{ème} siècle, de nombreux chercheurs publient sur la conception d'adhésifs synthétiques (Adams 2005). Le **Tableau 1.1**, extrait de (Adams 2005), est basé sur les travaux de Hartshorn (1986) qui résument les premières données sur ces nouvelles colles.

Tableau 1.1 Évolution historique des adhésifs structurels (Adams 2005)

| <i>Date approximative de disponibilité commerciale</i> | <i>Adhésif</i> |
|--|--|
| 1910 | Phénol-formaldéhyde |
| 1930 | Urée-formaldéhyde |
| 1940 | Nitrile-phénolique, vinyle-phénolique, acrylique, polyuréthane |
| 1950 | Époxyde, cyanoacrylate, anaérobique |
| 1960 | Polyimide, polybenzimidazole, polychinoxaline |
| 1970 | Acrylique de deuxième génération |

Depuis l'apparition des premiers adhésifs synthétiques, la majorité des colles structurales sont basées sur sept types principaux de composants chimiques (D. A. Dillard 2010) :

- *Colle Époxy (ou époxyde)* : utilisée pour assembler un large spectre de matériaux, en particulier les métaux, les céramiques et la plupart des polymères, y compris de nombreux thermoplastiques. Les colles époxy ont la capacité de former des liaisons extrêmement solides et durables avec la plupart des matériaux.
- *Colle Polyuréthane (PU ou PUR)* : utilisée principalement dans le collage des Plastiques Renforcés de fibres de Verre (PRV). Elle présente une bonne résistance à basse température (cryogénie).
- *Colle Acrylique réactive* : utilisée de préférence pour le collage de systèmes plastiques tels que l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS), le polycarbonate, le polyméthacrylate de méthyle (PMMA).
- *Colle Acrylique durcie* : système à durcissement relativement rapide, offrant une grande résistance, une bonne ténacité et plus flexible que beaucoup d'époxydes courants. Il tolère une préparation de surface minimale et adhère bien à une large gamme de matériaux, en particulier les plastiques.
- *Colle Acrylique anaérobique ou composé de blocage* : utilisé pour sécuriser, sceller ou fixer des pièces tournées, filetées ou similaires, ou pour coller des pièces coaxiales ou sceller les faces de bride. Dans ce cas, au moins un composant du joint doit être métallique.
- *Colle Cyanoacrylate* : associée en particulier aux assemblages des matériaux non-poreux (plastique et caoutchouc). Elle se solidifie généralement en quelques secondes.
- *Colle Silicone* : principalement utilisée pour le collage du verre (dans les vitrages structurels de bâtiments), pour la fabrication de réservoirs, pour des produits électroniques et médicaux. Ses avantages sont la flexibilité et la capacité de

fonctionnement sur une large gamme de températures (couvrant 22°C - 250°C), mais elle présente une faible résistance mécanique.

Dillard (2010) décrit les principales propriétés de ces adhésifs. Il mentionne également quelques types de colles supplémentaires qui peuvent être utilisés assez fréquemment :

- Esters de cyanate, polyamides et polybismaléimides ;
- Systèmes à base de phénol/résorcinol ;
- Amine ou urée.

Pour pouvoir utiliser un adhésif dans les meilleures conditions possibles et à bon escient, il est très important de connaître la forme dans laquelle on le trouve. Dillard (2010) propose la classification suivante, basée sur cinq types de forme d'adhésifs :

- Liquides/pâtes à deux composants (e.g. époxy, polyuréthane, acrylique durci, acrylique réactive, silicone) ;
- Liquides/pâtes mono-composant (e.g. époxy, polyuréthane, acrylique anaérobique, cyanoacrylate, silicone) ;
- Bandes simple/double face (e.g. acrylique PSA, silicone PSA) ;
- Films avec et sans support (e.g. époxy, polyamide, ester de cyanate) ;
- Solides (blocs, copeaux, tiges) (e.g. thermo-fusion).

Une colle polymérise généralement pendant un laps de temps qui peut varier de quelques minutes à quelques jours à température ambiante. Cette durée peut être réduite si l'on augmente la température (on peut citer, entre autres, (Ewen 2010) qui expliquent l'influence de la température sur la polymérisation d'un adhésif). À titre d'exemple, pour un adhésif époxy, la cuisson, qui normalement prend 7 jours à 20°C, ne va plus durer que 4 heures à 50°C (Huntsman 2012). Dillard (2010) définit alors deux terminologies associées à ce phénomène : *snap cure* qui fait référence à une cuisson instantanée, et *fast cure* qui désigne une cuisson accélérée. De manière générale, la plupart des travaux scientifiques portant sur cette question ont montré une nette préférence pour la cuisson rapide. En guise d'illustration, la **Figure 1.2** affiche une représentation quantitative du nombre de brevets associés aux cycles de polymérisation dits *rapides* (Dillard 2010).

Du point de vue chimique, les époxydes, également connus sous le nom de poly-époxydes, sont une classe de prépolymères et de polymères réactifs qui contiennent des groupes époxy. Même s'il n'existe que quelques résines époxydes commercialisées, du fait du mélange possible avec de nombreux types de durcisseurs, il est possible de réaliser

une multitude de colles de ce type. Quelques exemples de monomères utilisés pour la fabrication d'adhésifs époxydes sont représentés sur la **Figure 1.3**.

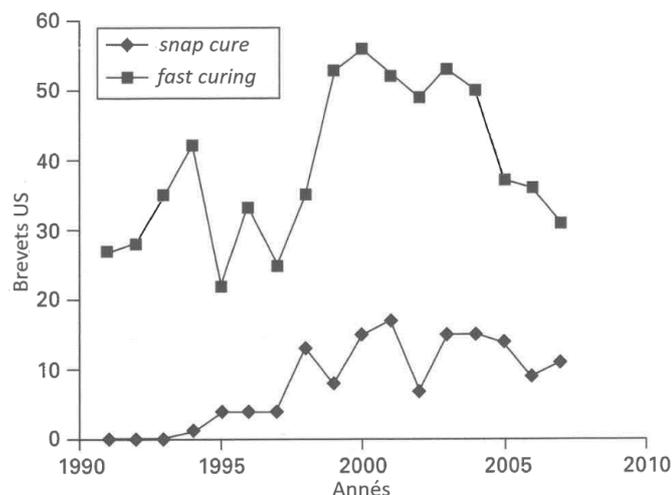


Figure 1.2 Activité récente des États-Unis en matière de brevets liés aux époxydes à durcissement rapide (Dillard 2010)

En pratique, la résine époxy la plus fréquemment utilisée est l'éther diglycidyle du bisphénol-A (DGEBA) dont la structure est présentée parmi celles de la **Figure 1.3**. La **Figure 1.4** illustre de manière plus précise la structure (chaîne moléculaire) du DGEBA, de deux façons différentes : la formule chimique (**Figure 1.4a**) et sa représentation en 3D (**Figure 1.4b**).

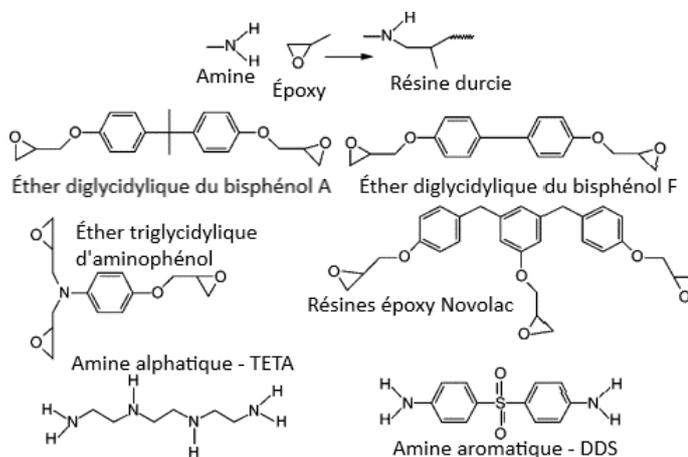
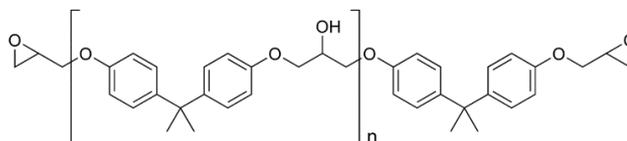


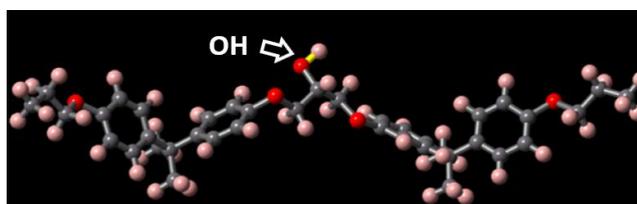
Figure 1.3 Monomères typiques utilisés dans la formulation d'une résine époxy (Pethrick 2012)

Le comportement chimique de ces matériaux joue un rôle important dans la compréhension de mécanismes complexes, comme la diffusion d'eau dans la colle, qui s'avère un sujet de réel intérêt dans le domaine naval. La compréhension de ces structures chimiques devient alors indispensable pour l'analyse ultérieure des mécanismes de

diffusion d'eau dans les matériaux adhésifs, qui constitue le facteur déterminant des modes de dégradation des joints collés soumis à un environnement humide. Les propriétés et réactions chimiques mises en jeu, peuvent également aider à la compréhension de la dépendance des propriétés mécaniques et chimiques des colles vis-à-vis des conditions de vieillissement.



a) Formule chimique



b) Représentation 3D

Figure 1.4 Structure de la résine époxy bisphénol-A diglycidyl éther : n désigne le nombre de sous-unités polymérisées et se situe généralement dans une plage de 0 à 25

3. La diffusion d'eau dans les polymères

Dans la section suivante, ces mécanismes d'absorption de l'eau dans le matériau sont brièvement présentés d'un point de vue chimique. Les polymères sont des matériaux à haut niveau de mouvement moléculaire, avec une certaine polarité chimique (présence de groupes fonctionnels tels que les amines, les alcools ou les cétones), ayant par définition un caractère hydrophile. Le transport de l'humidité est dû à deux contributions : la diffusion dans le volume libre, constitué de micro-volumes présents entre les chaînes macromoléculaires et l'affinité eau/polymère provenant notamment de la présence de sites hydrophiles.

3.1 La théorie du volume libre

Brièvement, la diffusion de l'eau dans les matériaux polymères pourrait être schématisée, en s'imaginant que l'on plonge une bille de billard dans un pot de spaghetti avec de la sauce. Le mouvement des spaghettis laisse l'espace nécessaire à la pénétration de la bille, après quoi ils se reforment derrière celle-ci. L'évolution des mouvements des

spaghettis est donc essentielle pour le passage de la bille, tandis que la sauce favorise également le mouvement en tant que plastifiant (da Silva et Sato 2013).

À l'instar de la bille de billard immergée dans le pot de spaghettis, une première explication plus scientifique de la diffusion de l'eau dans les polymères est décrite par la théorie du volume libre (Adamson 1980; McKague Jr., Reynolds, et Halkias 1978). Cette théorie est basée sur la correspondance du volume libre avec la différence entre le volume macroscopique et le volume effectif, occupé par les molécules qui le constituent. De plus, Chen et al. (2001) explique l'existence d'espaces à l'intérieur du volume, même dans le cas de polymères dépourvus de porosités, par le mouvement des chaînes moléculaires. Ces espaces se présentent sous la forme de micro-volumes et ne sont pas nécessairement connectés, pouvant évoluer dans le temps. La formation de ce volume libre dépend largement de certains paramètres tels que la structure chimique du matériau polymère, son taux de conversion, sa morphologie et la rigidité de ses chaînes.

La présence de volumes libres entre les chaînes moléculaires d'un polymère est représentée dans la **Figure 1.5** (Grangeat 2019). Le mouvement de ces chaînes peut se produire sous l'effet d'une agitation thermique par exemple, ce qui peut faire évoluer l'arrangement de ces micro-volumes. Toutefois, la proportion de ce volume libre ne change pas au cours du temps d'un point de vue macroscopique.

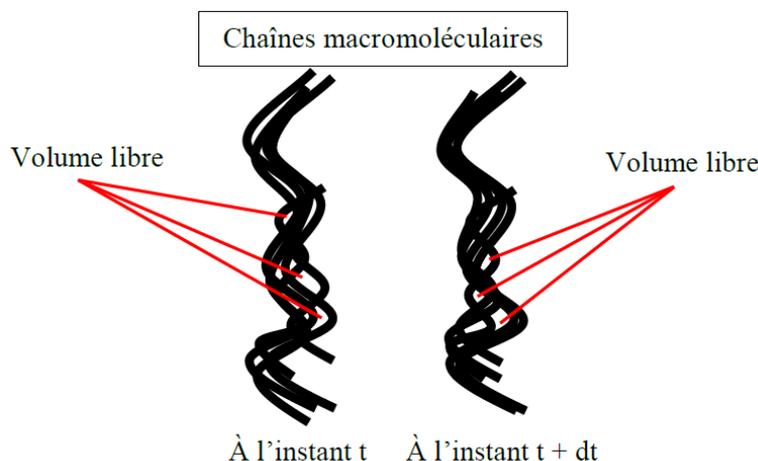


Figure 1.5 Évolution du volume libre dans les polymères à deux instants distincts (Grangeat 2019)

De nombreux phénomènes et propriétés des polymères soumis à l'humidité peuvent être expliqués à l'aide du concept de volume libre. Cependant, dans la littérature, il a été aussi montré que l'absorption d'eau augmente avec la polarité du polymère et est plus élevée pour les réseaux de polymères interpénétrés que pour les composants individuels du réseau (Merdas et al. 2002). Par conséquent, la diffusivité de l'eau pourrait

exister sous une forme autre que celle de « l'état libre », comme le prétend la théorie du volume libre. Ainsi, l'affinité eau/polymère doit être prise en compte pour compléter les explications de ces mécanismes de diffusion.

3.2 L'affinité eau/polymère

L'affinité entre l'eau et les polymères s'explique par la présence de groupes chimiques polaires. Les auteurs d'une étude publiée en 1980 (Adamson 1980) ont montré la capacité de ces groupes à former des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau. La plupart des résines ou adhésifs époxy contiennent des groupes hydroxyles ou amines qui peuvent être responsables d'interactions avec les molécules d'eau en raison de leur caractère fortement hydrophile (Bellenger, Verdu, et Morel 1989; Zhou et Lucas 1999a). Il a été mis en évidence la formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les chaînes macromoléculaires, en utilisant des techniques de mesure avancées telles que la résonance magnétique des neutrons ou la spectroscopie infrarouge (Bellenger, Verdu, et Morel 1989; Zhou et Lucas 1999a, 1999b). La présence de sites hydrophiles le long des chaînes moléculaires est illustrée schématiquement dans la **Figure 1.6**.

Ces mécanismes de pénétration de l'eau dans un polymère sont susceptibles de décrire une cinétique de diffusion. Les méthodes de caractérisation de cette cinétique de diffusion sont brièvement décrites dans la section suivante. À partir des mesures de diffusion, plusieurs modèles mathématiques peuvent être utilisés pour décrire ces cinétiques. Par la suite, ces modèles de diffusion seront aussi présentés.

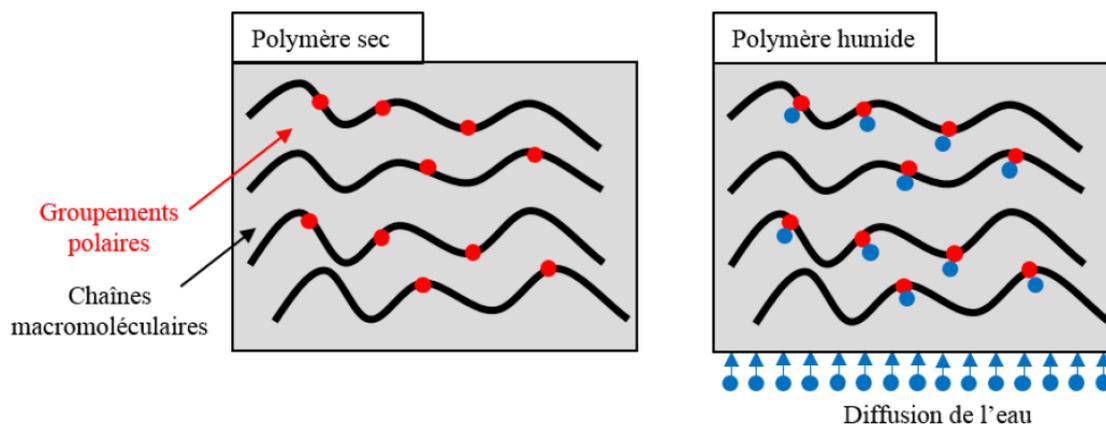


Figure 1.6 Groupements polaires présents dans les polymères (Grangeat 2019)

4. Cinétique de diffusion d'eau dans les polymères

La cinétique de l'absorption d'eau dans les matériaux polymères peut être déterminée de manière relativement simple, à partir d'essais expérimentaux gravimétriques. Plusieurs familles de cinétiques de diffusion peuvent être classifiées. Pour autant, les comportements de diffusion les plus courants dans les matériaux polymères sont reconnus comme appartenant à deux grandes catégories : (i) sans anomalie de diffusion ; et (ii) avec anomalie de diffusion. Enfin, ils peuvent être caractérisés à l'aide de modèles mathématiques bien connus : Le modèle de Fick pour la diffusion sans anomalie et respectivement les modèles non-fickiens comme Dual-Fick et Langmuir pour la diffusion avec anomalie.

4.1 Essais gravimétriques

Le suivi gravimétrique est la méthode la plus simple pour caractériser la cinétique de l'absorption d'eau dans les matériaux polymères. Le principe du suivi gravimétrique repose sur la mesure du changement de masse, lors de l'exposition du matériau à un environnement humide. La teneur en eau totale d'un échantillon vieilli à l'eau, au temps t , $C(t)$, peut être calculée comme suit :

$$C(t) = \frac{m(t) - m_0}{m_0} \times 100 \quad (1.1)$$

avec $m(t)$ la masse du matériau après exposition au milieu humide, d'une durée t et m_0 la masse initiale du matériau.

L'absorption en eau dans un matériau se réalise sous l'hypothèse d'une diffusion unidirectionnelle (**Figure 1.7**), ce qui revient à considérer la diffusion à travers l'épaisseur d'une plaque infinie de matériau initialement sec.

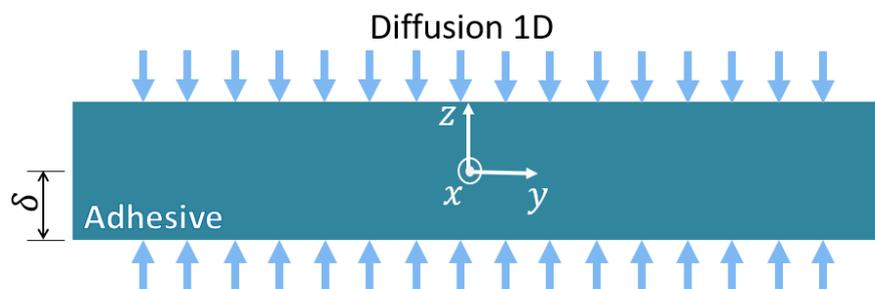


Figure 1.7 Représentation schématique de la diffusivité unidirectionnelle de l'eau pour un matériau polymère d'épaisseur 2δ

Au sein des matériaux polymères et des composites à matrice polymère, la cinétique de diffusion de l'eau a été classifiée par Weitsman (2011) en cinq grandes familles, qui décrivent les phénomènes rencontrés de diffusion réversible ou irréversible. La **Figure 1.8** présente les évolutions de la teneur en eau massique en fonction de la racine carrée du temps spécifique t^* , tel que défini dans la classification de Weitsman (2011).

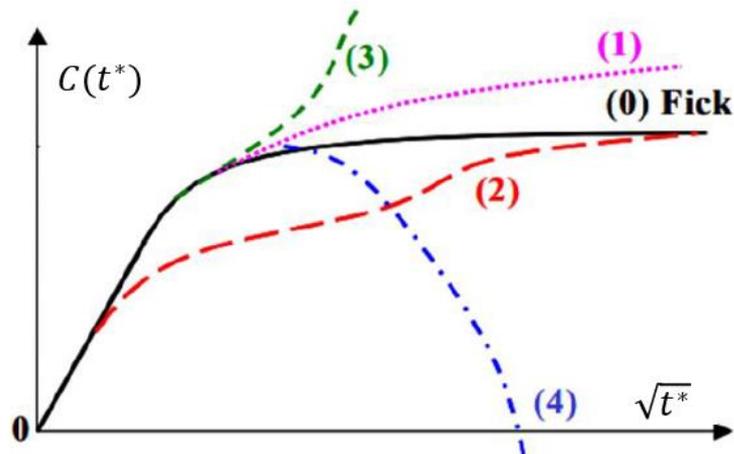


Figure 1.8 Courbes présentant différents types de cinétiques de diffusion de l'eau, observées expérimentalement sur les matériaux polymères (schéma extrait de la thèse de (Grangeat 2019) basé sur les travaux de (Weitsman 2011)).

La valeur de t^* est exprimée par le produit entre le coefficient de diffusion D du matériau et le temps d'exposition à l'humidité t , divisé par l'épaisseur 2δ . Toutefois, en pratique, la représentation graphique conventionnelle de la cinétique de diffusion en fonction de la racine carrée du temps t divisée par l'épaisseur 2δ est préférée. Grâce à cette représentation, il est possible à la fois de déterminer plus rapidement le coefficient de diffusion D (exprimé en $[m^2 \cdot s^{-1}]$) et éliminer les effets de l'épaisseur, étant donné que, naturellement, le temps de diffusion et l'épaisseur du matériau sont directement proportionnels.

Les phénomènes de diffusion réversible sont les plus courants dans les matériaux polymères. D'après le graphique de la **Figure 1.8**, Weitsman (2011) les a représentés par deux types de cinétiques d'absorption : sans anomalie de diffusion (courbe (0)) ; et avec anomalie de diffusion (courbes (1) et (2)). On observe que la cinétique décrite par la courbe (0) présente une augmentation linéaire de la quantité totale d'eau absorbée pendant un temps de diffusion relativement court, après lequel cette quantité se stabilise à une certaine valeur (c'est-à-dire qu'elle a atteint la saturation). Ce comportement peut être représenté à l'aide d'un modèle de type Fick (Crank 1975; Fick 1995), raison pour laquelle cette cinétique est bien connue sous le nom de comportement fickien. En revanche, les courbes (1) et (2) montrent l'absence d'asymptote horizontale (l'absence de la saturation

de la cinétique de sorption). Ces comportements sont par conséquent connus sous le nom de comportement non-fickien. La modélisation des cinétiques non-fickiennes est couramment représentée à l'aide d'un modèle Dual-Fick ou d'un modèle de Langmuir (Carter et Kibler 1978; Loh et al. 2005; Placette et al. 2012).

Une dernière catégorie concerne les phénomènes de diffusion irréversible, représentés dans la **Figure 1.8** par les courbes (3) et (4). Dans ce cas, les interactions entre l'eau et le matériau conduisent à la rupture des chaînes macromoléculaires, ce qui peut accélérer la diffusion de l'eau très fortement, phénomène mis en évidence par la courbe (3), ou provoquer une diminution de la masse du matériau, comme le montre la courbe (4). Ces deux types de diffusion qui décrivent la dégradation chimique et/ou physique des matériaux sont généralement plutôt attribués aux matériaux composites, et ils ne seront pas détaillés par la suite. De ce fait, seuls les trois modèles décrivant les phénomènes de diffusion réversible sont présentés : le modèle de Fick, le modèle Dual-Fick et le modèle de Langmuir. Ces trois modèles sont les plus utilisés car l'identification de leurs paramètres s'appuie sur des mesures gravimétriques, permettant ainsi de représenter la cinétique de diffusion d'eau dans le matériau polymère.

4.2 Modèle de Fick

La loi de Fick est la plus souvent utilisée pour modéliser la diffusion de l'eau dans les adhésifs polymériques. Le modèle de diffusion libre monophasique, développé par Fick, est basé sur une analogie avec le modèle de Fourier qui caractérise la conduction de la chaleur (Fick 1995). Basée sur la théorie du volume libre (Crank 1975), la loi de Fick décrit la diffusion des molécules d'eau à l'état libre. Pour caractériser le modèle, deux paramètres sont utilisés : D – le coefficient de diffusion qui représente la vitesse de diffusion et C_∞ – la teneur en masse d'eau à saturation, qui représente la quantité maximale d'eau que le matériau peut absorber. En considérant une diffusivité dans la direction z (**Figure 1.7**), la première loi de Fick relie le flux de matière $\vec{J}(z, t)$ à la teneur en eau locale $C(z, t)$ pour une période de temps t :

$$\vec{J}(z, t) = -D \overrightarrow{\text{grad}}[C(z, t)] \quad (1.2)$$

La deuxième loi de Fick est une équation de bilan qui décrit le processus de diffusion dans le temps :

$$\frac{\partial C(z, t)}{\partial t} = -\text{div} \vec{J}(z, t) \quad (1.3)$$

À partir des équations (1.2) et (1.3), le modèle de Fick, représentant l'évolution de la teneur en eau $C(z, t)$ dans la direction z et dans le temps, peut être ramené à la résolution de l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\partial C(z, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(z, t)}{\partial z^2} \quad (1.4)$$

La solution du modèle de Fick a été établie suite à l'étude de Crank (1975). Considérant une diffusivité unidirectionnelle dans la direction z d'une plaque infinie de matériau initialement sec, avec une épaisseur de 2δ et des conditions aux limites C_∞ , l'évolution de la teneur en eau locale $C_{local}(z, t)$ peut-être écrite :

$$C_{local}(z, t) = C_\infty \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(- (2n+1)^2 \pi^2 \frac{Dt}{(2\delta)^2}\right) \cos\left((2n+1)\pi \frac{z}{2\delta} \right) \right] \quad (1.5)$$

En intégrant l'équation (1.5) en volume, la teneur en eau globale $C_{global}(t)$ est donnée par l'expression suivante :

$$C_{global}(t) = C_\infty \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(- (2n+1)^2 \pi^2 \frac{Dt}{(2\delta)^2}\right) \right] \quad (1.6)$$

De nombreux matériaux, notamment polymères, tels que les adhésifs structuraux, suivent cette cinétique fickienne, comme montré dans des nombreux travaux scientifiques (Bordes et al. 2009; Ilioni et al. 2018; Obeid 2016; Startsev et al. 2018). Le modèle de Fick permet, conformément à Weitsman (2011), de représenter le comportement désigné sans anomalie de diffusion (courbe (0) dans la **Figure 1.8**). Les comportements présentant certaines anomalies, tels que ceux illustrés par les courbes (1) et (2) de la **Figure 1.8**, peuvent être représentés soit par un modèle de type Dual-Fick, soit par un modèle de type Langmuir.

4.3 Modèle Dual Fick

Le modèle Dual-Fick décrit deux processus de diffusion similaires (fickiens) se produisant simultanément, avec des taux et des capacités d'absorption maximales différents (Placette et al. 2012). En d'autres termes, il peut être considéré comme la juxtaposition de deux modèles de Fick en parallèle. Ce modèle est donc caractérisé par quatre paramètres, à savoir deux pour chaque processus de diffusion : D_1 et D_2 sont les coefficients de diffusion, et $C_{\infty 1}$ et $C_{\infty 2}$ les pourcentages massiques d'eau à saturation, c'est-à-dire les quantités maximales d'humidité absorbées par le matériau. Si l'on considère une diffusivité unidirectionnelle dans le sens z (**Figure 1.7**) d'un échantillon

sec d'épaisseur 2δ , les teneurs en eau, locales $C_1(z, t)$ et $C_2(z, t)$, en fonction du temps d'exposition t , vérifient l'équation aux dérivées partielles suivante :

$$\frac{\partial C_1(z, t)}{\partial t} + \frac{\partial C_2(z, t)}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1(z, t)}{\partial z^2} + D_2 \frac{\partial^2 C_2(z, t)}{\partial z^2} \quad (1.7)$$

Par conséquent, la résolution de l'équation (1.7) permet d'exprimer l'absorption locale d'humidité $C_{local}(z, t)$ comme suit :

$$C_{local}(z, t) = \sum_{i=1}^2 C_{\infty i} \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(- (2n+1)^2 \pi^2 \frac{D_i t}{(2\delta)^2}\right) \cos\left((2n+1)\pi \frac{z}{2\delta}\right) \right] \quad (1.8)$$

En introduisant les quatre paramètres D_1 , D_2 , $C_{\infty 1}$ et $C_{\infty 2}$ définis ci-dessus on peut définir l'absorption à long terme $C_{\infty} = C_{\infty 1} + C_{\infty 2}$.

L'intégration spatiale de l'équation (1.8) dans le volume de l'échantillon permet de déduire la teneur en eau totale $C_{global}(t)$:

$$C_{global}(t) = \sum_{i=1}^2 C_{\infty i} \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(- (2n+1)^2 \pi^2 \frac{D_i t}{(2\delta)^2}\right) \right] \quad (1.9)$$

Le modèle Dual-Fick est largement utilisé pour représenter la cinétique d'absorption dans les matériaux polymères qui présentent deux régimes d'absorption d'eau. Les mêmes mécanismes peuvent également être décrits par le modèle de Langmuir, au moins d'un point de vue global. Une brève présentation de cet autre modèle non-fickien est donnée dans la section suivante.

4.4 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est une alternative pour décrire la diffusion d'eau dans les matériaux polymères. À l'instar du modèle Dual-Fick, il permet de prendre en compte deux régimes d'absorption au cours desquelles les changements d'état des molécules d'eau suivent des distributions de probabilité différentes. L'utilisation du modèle de Langmuir pour la description de la cinétique d'absorption d'eau non-fickienne dans un matériau polymère a été proposée pour la première fois par Carter et Kibler (1978), par analogie avec le phénomène d'absorption de gaz sur une surface (Langmuir 1916). Ce phénomène, qui peut être relié à une forme simple de la théorie du transport neutronique, implique l'existence de deux familles de molécules d'eau lors de la diffusion : les molécules à l'état libre et les molécules liées. Il est donc caractérisé par quatre paramètres : γ – la probabilité d'une molécule libre de se lier ; β – la probabilité d'une molécule liée de devenir libre ;

D_γ – le coefficient de diffusion des molécules libres ; et C_∞ – le pourcentage de quantité d'eau que le matériau est capable d'absorber. Enfin, le modèle de Langmuir peut représenter l'état de diffusion 1D à travers l'épaisseur 2δ (dans la direction z) d'une plaque initialement exempte d'humidité, après un temps d'exposition t , à partir des équations aux dérivées partielles suivantes :

$$D_\gamma \frac{\partial^2 n_{libre}}{\partial z^2} = \frac{\partial n_{libre}}{\partial t} + \frac{\partial N_{liée}}{\partial t} \quad (1.10)$$

$$\frac{\partial N_{liée}}{\partial t} = \gamma n_{free} - \beta N_{liée} \quad (1.11)$$

où n_{libre} et $N_{liée}$ sont les teneurs en eau de molécules libres et liées par unité de volume, qui sont supposées atteindre les valeurs limites n_∞ et N_∞ à la saturation, de telle sorte que la relation $\gamma n_\infty = \beta N_\infty$ soit satisfaite.

La distribution spatiale locale totale est alors donnée par la somme des distributions spatiales de chacun des mécanismes ($N_{liée}(z, t)$ et $n_{libre}(z, t)$), qui peut être calculée à partir des expressions suivantes, impliquant respectivement les teneurs en eau à saturation N_∞ et n_∞ des molécules liées et libres :

$$N_{liée}(z, t) = N_\infty \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{l=1}^{\infty(odd)} \frac{(-1)^{\frac{l-1}{2}}}{l(r_l^+ - r_l^-)} [r_l^+ \exp(-r_l^- t) - r_l^- \exp(-r_l^+ t)] \cos\left(\frac{\pi lz}{2\delta}\right) \right\} \quad (1.12)$$

où l est un nombre entier impair positif et :

$$r_l^\pm = \frac{1}{2} \left[(\kappa l^2 + \gamma + \beta) \pm \sqrt{(\kappa l^2 + \gamma + \beta)^2 - 4\kappa\beta l^2} \right] \quad (\kappa = \frac{\pi^2 D_\gamma}{(2\delta)^2}) \quad (1.13)$$

$$\begin{aligned} n_{libre}(z, t) = n_\infty \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{l=1}^{\infty(odd)} \frac{(-1)^{\frac{l-1}{2}}}{l(r_l^+ - r_l^-)} [r_l^+ \exp(-r_l^- t) - r_l^- \exp(-r_l^+ t)] \cos\left(\frac{\pi lz}{2\delta}\right) \right\} \\ + n_\infty \frac{4}{\pi\beta} \sum_{l=1}^{\infty(odd)} \frac{(-1)^{\frac{l-1}{2}}}{l(r_l^+ - r_l^-)} (r_l^+ r_l^-) [\exp(-r_l^- t) - \exp(-r_l^+ t)] \cos\left(\frac{\pi lz}{2\delta}\right) \end{aligned} \quad (1.14)$$

À l'échelle macroscopique, la quantité totale d'eau $C_{global}(t)$ peut être estimée à un moment arbitraire t comme suit (en introduisant $C_\infty = n_\infty + N_\infty$) :

$$\begin{aligned} C_{global}(t) = C_\infty \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{l=1}^{\infty(odd)} \frac{[r_l^+ \exp(-r_l^- t) - r_l^- \exp(-r_l^+ t)]}{l^2 (r_l^+ - r_l^-)} \right. \\ \left. + \frac{8}{\pi^2} \frac{\kappa\beta}{\gamma + \beta} \sum_{l=1}^{\infty(odd)} \frac{[\exp(-r_l^- t) - \exp(-r_l^+ t)]}{(r_l^+ - r_l^-)} \right\} \end{aligned} \quad (1.15)$$

Comme indiqué précédemment, le modèle de Langmuir permet de calculer l'absorption d'eau globale et locale de la même manière que le modèle Dual-Fick. De plus, l'exploitation des deux modèles reste simple car ils peuvent être calibrés en utilisant uniquement des mesures gravimétriques. De plus, dans la **Figure 1.9**, la richesse de ce modèle est mise en évidence, par la possibilité de modéliser un grand nombre de cinétiques de sorption.

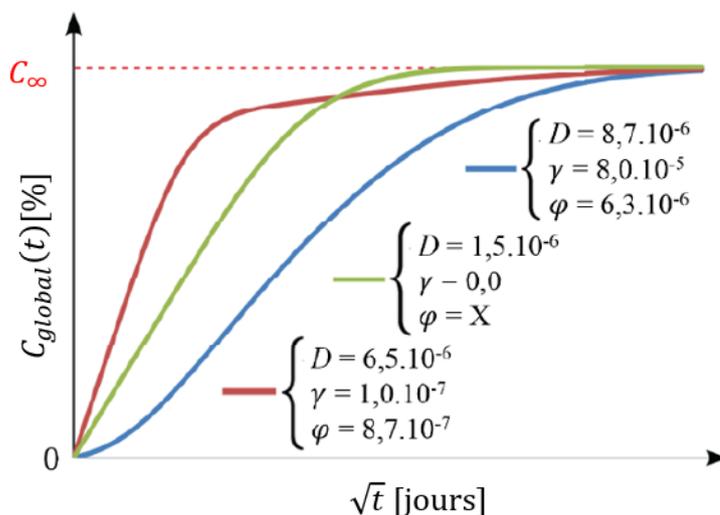


Figure 1.9 Évolution de la teneur en eau globale en fonction du temps pour trois jeux de paramètres du modèle de Langmuir (le symbole X signifie qu'il peut être choisi arbitrairement) (Peret 2015)

La modélisation des cinétiques d'absorption d'eau joue un rôle déterminant sur la prise en compte des effets de vieillissement en milieu humide des matériaux polymères et la durabilité de structures collées à long terme. En effet, les conséquences de l'absorption d'eau au cours du vieillissement peuvent être importantes sur les propriétés des matériaux polymères (Crocombe et al. 2006; Ilioni et al. 2018; Verdu et Fayolle 2005; Verdu 2000) et se présentent sous deux formes : (i) réversibles; et (ii) irréversibles. Une présentation plus détaillée de ces effets du vieillissement hydrique est présentée dans la section suivante.

5. Dégradation physico-chimique des adhésifs époxydiques

L'interaction entre les molécules d'eau et la structure du polymère induit des changements dans la microstructure. La nature de ces changements peut être d'origine physique ou chimique. Les changements liés au vieillissement physique des matériaux sont généralement réversibles (plastification ou gonflement), mais une réaction due au

vieillessement chimique entraînera des changements structurels irréversibles (hydrolyse, lessivage).

5.1 Les effets réversibles du vieillissement

5.1.1 Évolution de la température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse (T_g) est un indicateur important du vieillissement d'un matériau polymère. Spécifique au polymère, cette caractéristique représente la température de transition entre l'état vitreux et l'état caoutchouteux. L'absorption d'eau dans le matériau peut fortement modifier la température de transition vitreuse. Plus précisément, les molécules d'eau présentes dans le matériau polymère entraînent une diminution significative de ce paramètre dans le cas de l'étude d'une résine époxy (Park et al. 1997; Sharp et al. 2017). Par ailleurs, la T_g dépend également du temps d'immersion, comme le montrent les résultats obtenus sur différents types d'adhésifs époxy structuraux dans l'étude de Savvilotidou et al. (2017) (**Figure 1.10**).

Dans certains cas, l'évolution de la T_g peut être prédite à l'aide de la théorie du volume libre, qui suppose que les molécules d'eau diffusées dans le matériau provoquent une augmentation du volume du polymère. Il est alors possible de prédire l'évolution de la T_g du polymère à l'aide de l'équation de Kelley et Bueche (1961) simplifiée par la règle de Simha-Boyer (1962). Dans des travaux précédents, Ilioni applique cette théorie en réussissant à prédire la chute de la T_g avec l'absorption d'eau dans une colle époxy à deux composants (Ilioni et al. 2018) (**Figure 1.11**).

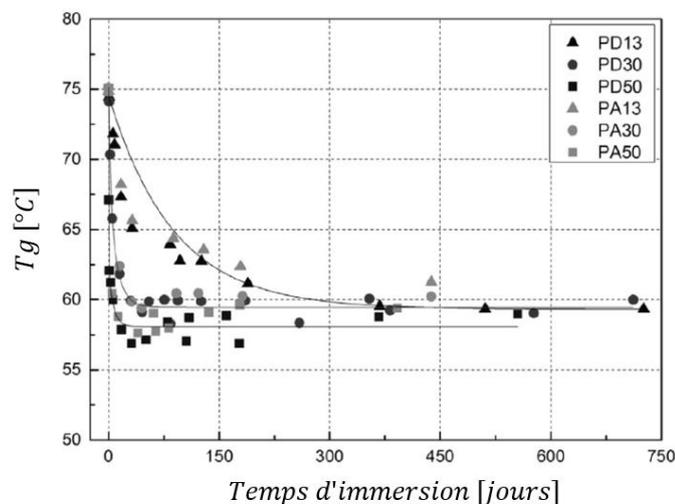


Figure 1.10 Évolution de la T_g en fonction du temps d'immersion pour différents types d'adhésifs époxydiques (Savvilotidou et al. 2017)

Au cours du vieillissement, cette baisse de T_g peut être très importante, passant en dessous des températures vues en service. Le risque de ce phénomène est le changement d'état du matériau, qui peut se manifester par un passage à l'état caoutchouteux, accompagné d'une diminution importante des propriétés mécaniques. Au final, la durée de vie d'une structure soumise à un environnement humide peut être significativement affectée si la T_g est dépassée par la température de service. Pour de nombreux polymères, cependant, ce processus est complètement réversible si la température de service ne dépasse pas la T_g (Shih et al. 1986). Cela signifie que si l'échantillon est séché, sa T_g reviendra à la valeur d'origine.

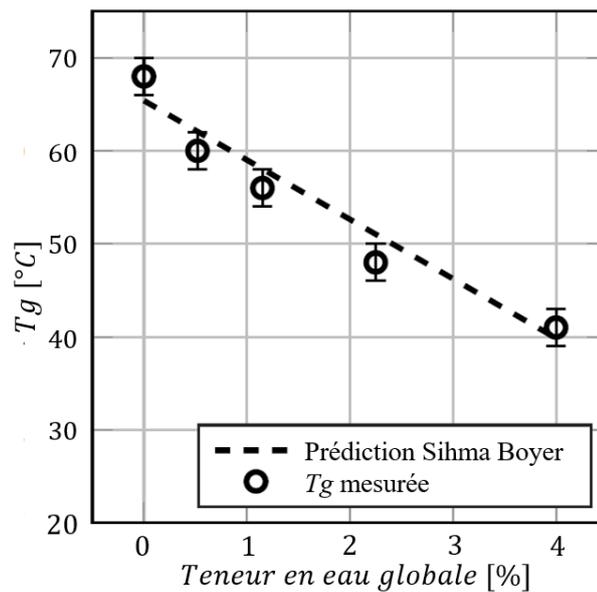


Figure 1.11 Diminution de la T_g en fonction de la teneur en eau dans un adhésif époxydique (Ilioni et al. 2018)

5.1.2 Le phénomène de plastification

Les molécules d'eau diffusant dans le polymère peuvent altérer les forces faibles chimiques secondaires H-H (force de Van der Waals) qui lient les chaînes macromoléculaires voisines. Ce phénomène peut rompre la cohésion mécanique du réseau et conduire à un ramollissement du polymère (Verdu 2000) conduisant donc à une diminution de la rigidité du réseau. En d'autres termes, ce processus est appelé plastification et induit une augmentation de la mobilité de la chaîne macromoléculaire. Ce phénomène est représenté schématiquement dans la **Figure 1.12** (Grangeat 2019).

La plastification est l'un des effets majeurs de la présence d'eau dans les polymères (Crocombe et al. 2006; Park et al. 1997). Toutefois, comme dans le cas de l'abaissement de la température de transition vitreuse, la plastification reste un phénomène réversible.

En effet, les molécules d'eau ne créent pas de liaisons fortes avec le matériau polymère et ne réagissent donc pas chimiquement. Par conséquent, la désorption des molécules d'eau permet également dans ce cas de retrouver les caractéristiques de base avant vieillissement.

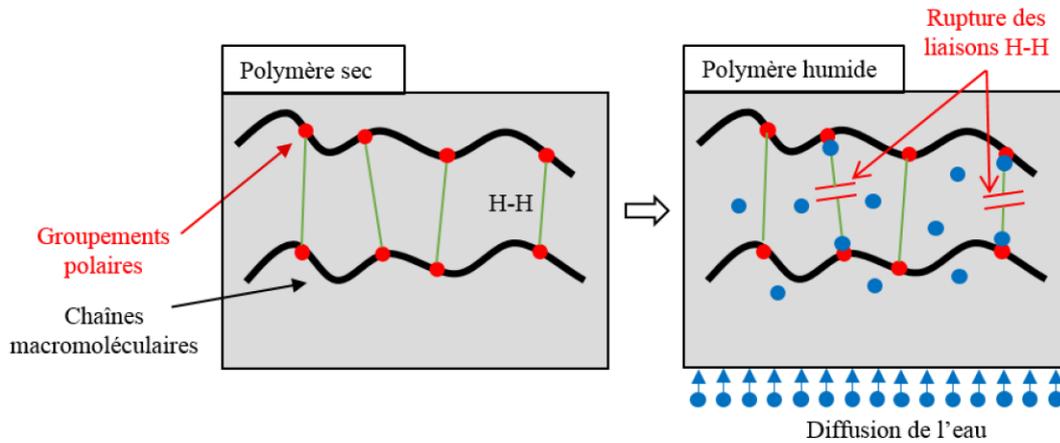
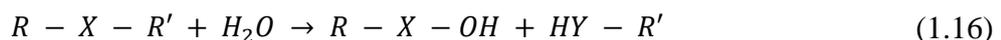


Figure 1.12 Schéma simplifié du phénomène de plastification (extrait de (Grangeat 2019))

5.2 Les effets irréversibles du vieillissement

5.2.1 La réaction d'hydrolyse

L'hydrolyse est une réaction chimique entre l'eau et le polymère. Lors de la diffusion des molécules d'eau dans un polymère, celles-ci vont réagir avec les groupes polaires des polymères en brisant les chaînes. Le phénomène décrit une réaction chimique (1.16) entre l'eau et des groupes spécifiques qui peuvent varier en fonction du polymère (Verdu et Fayolle 2005). Une telle réaction chimique d'hydrolyse est représentée dans la **Figure 1.13** (Grangeat 2019). Comme représenté, l'hydrolyse peut se produire au milieu de la chaîne moléculaire, ce qui peut conduire à des diminutions significatives des propriétés mécaniques telles que le module d'Young ou la résistance à la rupture (Kanouté 1999; Verdu 2000).



Ce phénomène est irréversible et peut entraîner une prise de masse après une désorption complète si l'échantillon est immergé pendant une courte période. En revanche, si la réaction d'hydrolyse se produit à l'extrémité d'une chaîne macromoléculaire, les conséquences sont faibles et la plupart du temps négligeables d'un point de vue mécanique.

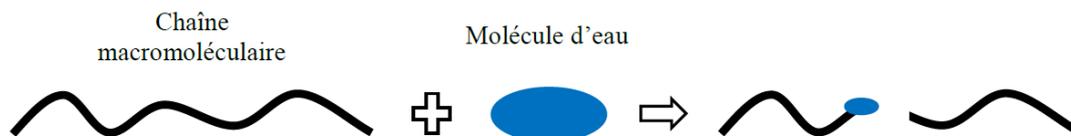


Figure 1.13 Réaction d'hydrolyse au milieu d'une chaîne macromoléculaire
(extrait de (Grangeat 2019))

5.2.2 Lessivage

À cause de la réaction d'hydrolyse, dans les cas extrêmes de températures élevées ou de longues durées d'immersion, les échantillons immergés peuvent présenter une masse à saturation qui diminuera avec le temps. Ce phénomène est induit par le processus de lessivage. Les petites chaînes de polymère, qui ont été brisées par l'hydrolyse (**Figure 1.13**), migrent dans la structure du polymère jusqu'à ce qu'elles atteignent les extrémités et passent dans l'environnement. Expérimentalement, cette cinétique de diffusion est représentée par une perte de masse.

Oliveira (2019) a étudié l'évolution de la masse saturée d'un élastomère de polyuréthane. Il a observé une diminution continue de la masse sur une longue période, qui pourrait être attribuée à la perte des additifs inorganiques contenus dans le matériau. Weitsman (2011) a inclus dans la classification des grandes familles de cinétiques cette type de diffusion décrite par une perte de masse, qui a été représentée par la courbe (4) dans la **Figure 1.8**.

5.3 Le gonflement hygroscopique

Au cours du processus de diffusion, les molécules d'eau qui pénètrent le matériau peuvent le faire gonfler. Ce phénomène décrit la séparation des macromolécules de polymère pendant l'absorption, en raison de l'intrusion forcée de l'eau dans les sites situés entre les chaînes moléculaires (Loh et al. 2005).

Dans la littérature, il a été montré que ce gonflement peut induire des contraintes au sein des adhésifs époxy (Adamson 1980; El-Sa'ad, Darby, et Yates 1989), ce qui peut entraîner une diminution des propriétés mécaniques du joint collé. Dans la mesure où le gonflement est dû à la présence d'eau dans l'échantillon, de nombreuses études ont cherché à mettre en évidence le lien entre la quantité d'eau absorbée par le matériau et ce gonflement. Dans certains cas, il a été constaté une faible sensibilité du gonflement à la

quantité d'eau absorbée (Toscano et al. 2016). Cependant, la plupart des études soutiennent la dépendance entre le gonflement et la pénétration de l'eau dans l'adhésif. Les informations fournies par l'analyse expérimentale du gonflement pourraient, par conséquent, permettre de passer à l'analyse de la cinétique de diffusion au niveau local, où un grand manque d'informations subsiste. À cet égard, des études ont montré une dépendance linéaire entre la prise de masse fractionnelle globale et le gonflement, par exemple, dans le cas des travaux de Loh (2005) pour un adhésif époxy enrichi au caoutchouc. Obeid (2016) a également mis en évidence une dépendance quasi-linéaire pour différents types de matériaux. Un exemple est représenté dans la **Figure 1.14**. La méthode expérimentale de détermination du gonflement dans ces cas comprend la mesure de l'évolution d'une des dimensions d'une éprouvette généralement de type poutre au cours du vieillissement en milieu humide.

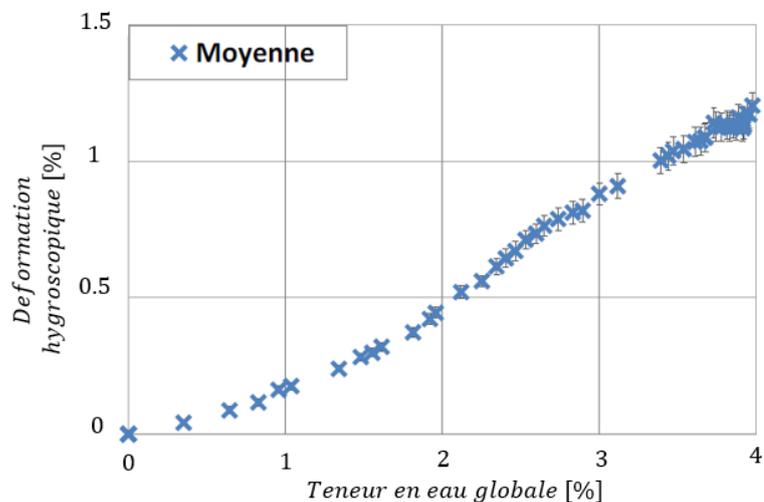


Figure 1.14 Gonflement hygroscopique du polyamide 6.6 (Obeid 2016))

Dans d'autres publications récentes (Grangeat et al. 2020; Oliveira et al. 2019; Ramezani-Dana 2012), les auteurs sont allés plus loin dans la caractérisation du gonflement, en parvenant à le mesurer localement (*in situ*) à l'aide d'un capteur à fibre optique de Bragg ou Fresnel. Même si elle est intrusive, cette méthode reste intéressante pour l'analyse *in situ* d'un matériau soumis à un vieillissement hydrique, considéré comme non-destructive. Par exemple, la **Figure 1.15** montre l'évolution du gonflement local en fonction de l'absorption globale d'eau (Grangeat 2019) sur un adhésif bi-composant époxy/amine. Dans ses travaux, Grangeat (2019) a également pu établir une correspondance entre la teneur en eau locale dans l'adhésif au bout du capteur à fibre optique, situé au milieu du joint de colle, et l'indice de réfraction de cette fibre. La représentation de cette teneur en eau locale en fonction du temps d'immersion est donnée dans la **Figure 1.16**.

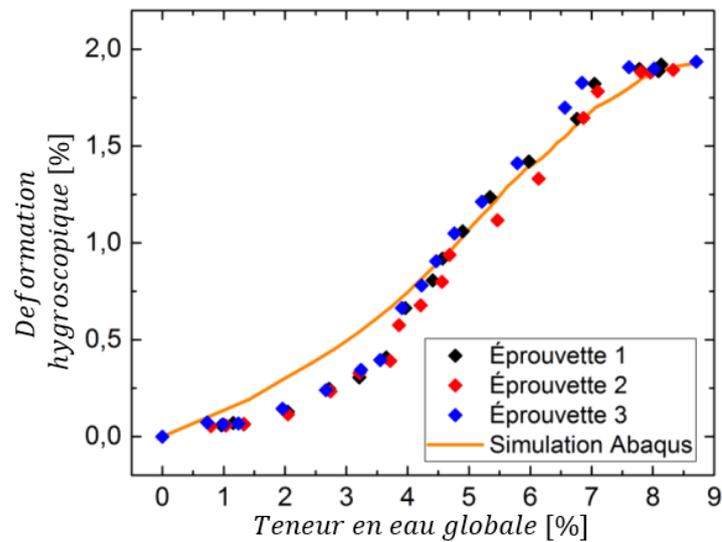


Figure 1.15 Modélisation du gonflement hygroscopique d'un adhésif bi-composant époxy/amine (Grangeat 2019)

L'ensemble des effets physiques et chimiques du vieillissement hydrique présentés précédemment à l'échelle microscopique peuvent entraîner une évolution des propriétés mécaniques des assemblages collés au cours du temps, quantifiable à l'échelle macroscopique (Crocombe et al. 2006; Ilioni et al. 2018) pouvant amener à une ruine prématurée. C'est pourquoi l'étude de l'absorption d'eau est très importante dans une première étape de l'analyse de durabilité d'un assemblage collé. La description des effets de l'eau sur les propriétés mécaniques sera abordée en détail dans la Partie II.

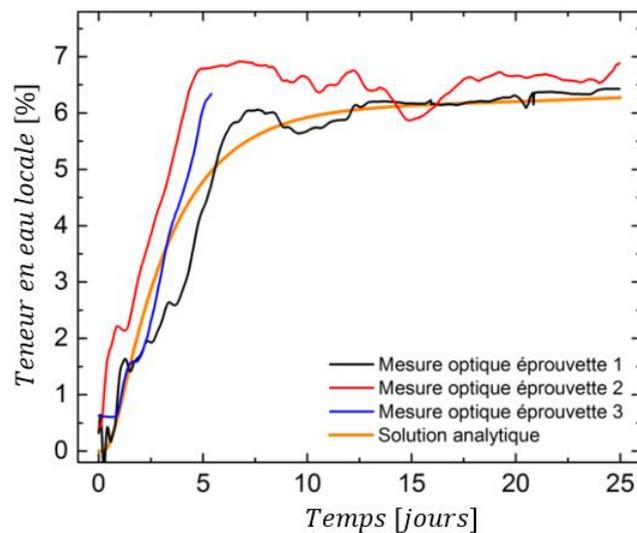


Figure 1.16 Comparaison de l'évolution de la teneur en eau locale (au milieu du joint de colle) dans un adhésif bi-composant époxy/amine avec la solution analytique du modèle Dual-Fick (Grangeat et al. 2020)

6. Conclusions

Dans ce premier chapitre, la diffusion de l'eau dans les adhésifs a d'abord été positionnée scientifiquement. L'étude bibliographique a commencé par un aperçu des adhésifs utilisés pour les structures collées. Ensuite, pour expliquer les mécanismes de diffusion dans les polymères d'un point de vue chimique, les principales théories existantes sur la pénétration des molécules d'eau dans le matériau ont été présentées. Il a ensuite été mis en évidence que cette absorption d'eau dans les polymères donnait lieu à différents types de cinétique de diffusion. Les modèles les plus utilisés pour la caractérisation de la cinétique de diffusion dans les matériaux polymères ont été présentés. Au final, après avoir exposé les principales méthodes de caractérisation des mécanismes d'absorption, les effets de l'eau sur les polymères, au moins d'un point de vue physico-chimique, ont été présentés, ce qui peut ensuite conduire à des mécanismes de dégradation des propriétés mécaniques.

Après le positionnement des travaux de recherche, le chapitre suivant porte sur la caractérisation de la diffusion de l'eau dans un adhésif époxy à deux composants. La stratégie vise l'approche la plus simple pour pouvoir choisir un modèle de diffusion, afin de prédire l'absorption d'eau dans l'adhésif : la caractérisation au moyen d'un suivi gravimétrique.

CHAPITRE 2

Diffusion d'eau à l'échelle macroscopique

Ce chapitre porte sur l'étude à l'échelle globale de la cinétique de diffusion d'eau dans un adhésif époxy à deux composants. Dans un premier temps, le protocole expérimental nécessaire à l'analyse du matériau choisi est présenté. Des tests gravimétriques permettront de quantifier l'évolution de la teneur en eau globale, au cours du vieillissement. La caractérisation de la cinétique sera complétée par la modélisation du comportement de diffusion à l'aide de deux modèles non-fickiens : Dual-Fick et Langmuir. Et pour terminer, une comparaison des réponses relatives de ces modèles à l'échelle globale est effectuée et discutée.

Sommaire du CHAPITRE 2.

| | |
|--|----|
| 1. Introduction | 31 |
| 2. Informations générales sur le matériau étudié..... | 31 |
| 2.1 Choix d'un adhésif structural..... | 31 |
| 2.2 Préparation des échantillons | 32 |
| 2.3 Analyses de Calorimétrie différentielle à balayage | 34 |
| 3. Cinétique macroscopique de diffusion d'eau | 37 |
| 3.1 Conditionnement des échantillons | 37 |
| 3.2 Teneur en eau globale | 39 |
| 4. Modélisation de la teneur en eau globale | 41 |
| 4.1 Modèle Dual Fick | 41 |
| 4.2 Modèle de Langmuir..... | 42 |
| 4.3 Comparaison des modèles | 44 |
| 5. Évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la teneur en eau.... | 46 |
| 6. Conclusions | 48 |

1. Introduction

Les applications d'assemblage par collage, dans le domaine maritime, sont soumises à un environnement agressif : humidité élevée, immersion, températures variables, etc. Dans ces conditions, les adhésifs époxy représentent la famille de polymères thermodurcissables la plus utilisée, en raison de leurs propriétés mécaniques supérieures (Dillard 2010; Pethrick 2012). Cependant, bien qu'il soit possible d'atteindre des niveaux de charge proches de ceux supportés par la structure primaire, l'adhésif reste l'élément déterminant de la dégradation de l'assemblage. La durabilité des joints collés devienne donc un sujet d'intérêt de plus en plus abordé dans la littérature (Heshmati, Haghani, and Al-Emrani 2015; Mandolino et al. 2018; Sousa, Correia, and Cabral-Fonseca 2018). Malgré leurs nombreux avantages, les matériaux à base d'époxy sont sensibles à l'humidité car les molécules d'eau peuvent pénétrer dans leurs réseaux macromoléculaires ou leurs défauts de porosité. L'effet de l'absorption d'eau peut être réversible, comme dans le cas de la plastification, ou irréversible, comme dans le cas de l'hydrolyse (Gillet et al. 2022). En outre, la pénétration d'eau dans l'adhésif peut entraîner une baisse des propriétés mécaniques et chimiques du joint (Crocombe et al. 2006; Ilioni et al. 2018). Par conséquent, une caractérisation précise de l'adhésif soumis à l'humidité est d'une importance capitale pour prédire correctement la réponse mécanique du joint à long terme.

L'objectif de ce chapitre est de déterminer la cinétique d'absorption d'eau dans un adhésif époxydique associée à une structure collée soumise à un environnement humide. Des tests gravimétriques sont effectués pour établir la cinétique macroscopique. Les données expérimentales ainsi obtenues permettent le calibrage des modèles de diffusion Dual-Fick et Langmuir.

2. Informations générales sur le matériau étudié

2.1 *Choix d'un adhésif structural*

Une première étape préliminaire de ces travaux de thèse a été consacré au choix d'un adhésif adapté aux applications industrielles visées par Thalès. Une de ces applications concerne l'assemblage structural d'un capteur acoustique constitué de deux matériaux : un composite verre-résine (CVR) et un polyuréthane (PU). Deux types d'adhésif époxyde bi-composant ont été initialement proposés pour l'assemblage de ces deux matériaux, dont les noms ne seront pas précisés pour des raisons de confidentialité. Le comportement mécanique de tels assemblages collés, réalisés avec ces deux adhésifs,

a été caractérisé à l'aide d'essais expérimentaux de type simple-recouvrement (*Single-Lap Joint*) et Arcan. L'ensemble des résultats obtenus lors des essais mécaniques pour les deux adhésifs ont pu être comparés en termes de certains critères de choix (contrainte maximale admissible σ_{max} , nature des faciès de rupture, répétabilité des essais, etc.). Cette étude préliminaire nous a permis de choisir l'un des deux adhésifs, qui s'est avéré optimal pour l'application considérée.

2.2 Préparation des échantillons

Des échantillons massiques, constitués de l'adhésif choisi à base d'époxy avec un prépolymère d'éther diglycidyle de bisphénol A et un durcisseur diamine mélangés dans des conditions stœchiométriques, ont été réalisés. Le **Tableau 2.1** résume les principales propriétés rhéologiques du matériau avant durcissement.

Tableau 2.1 Caractéristiques principales de l'adhésif considéré

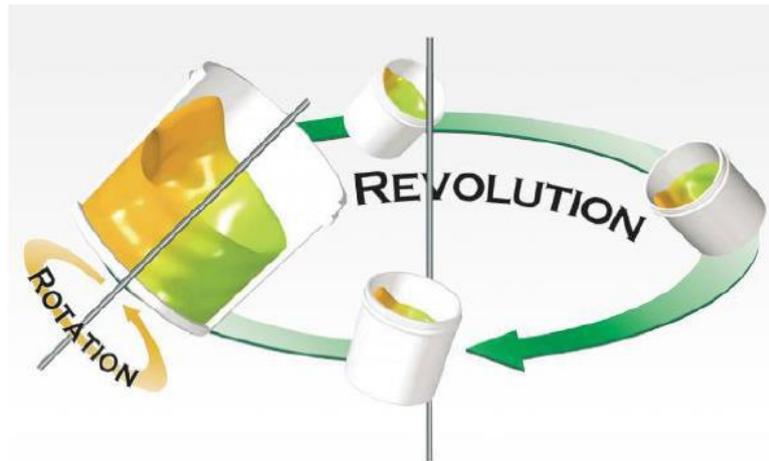
| Propriétés | Component A | Component B | Mélange |
|------------------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|
| Couleur (visuelle) | Jaune | Bleu | Vert foncé |
| Densité | 1,2 g/cm ³ | 1,0 g/cm ³ | ~ 1,07 g/cm ³ |
| Viscosité à 25°C | 100-300 Pa × s | 0,6-1,4 Pa × s | 35-45 Pa × s |
| Durée d'utilisation (100 g à 25°C) | - | - | 120-200 min |
| Charges connues | | | Billes de verre |

Les deux composants de l'adhésif ont été mélangés selon les spécifications du fabricant dans les proportions suivantes : 100 parties en poids de résine A et 40 parties en poids de durcisseur B, en utilisant un mélangeur planétaire Speedmixer (FlackTek Inc., Landrum, USA). Cet équipement ainsi que son principe de fonctionnement sont illustrés dans la **Figure 2.1a** et la **Figure 2.1b**. Il permet de mélanger les constituants pendant 5 minutes, sans interruption, pour des vitesses de rotation variant de 300 à 3500 tr/min. Les paramètres de mélange utilisés pour mélanger la colle étudiée sont les suivants : vitesse de rotation de 2500 tr/min pendant 4 minutes. Il a été démontré que ces paramètres assurent l'homogénéité souhaitée de l'adhésif sans surchauffer le mélange (Dumont 2020).

Le mélange a ensuite été coulé entre deux plaques d'aluminium de 300 × 300 × 30 mm³ chacune (**Figure 2.2**). Ces plaques ont été enveloppées dans un film de téflon, afin d'éviter l'adhésion colle-plaque. La distance entre les deux plaques est contrôlée à l'aide des cales calibrées, de manière à obtenir les épaisseurs d'adhésif souhaitées.



a) Mélangeur planétaire



b) Principe de fonctionnement

Figure 2.1 Speedmixer™

Le cycle de polymérisation utilisé pour l'adhésif dans cette étude a été imposé par le partenaire industriel selon les spécificités de l'application visée. Il a été fixé à 50°C pendant 12 heures. Le moyen expérimental qui permet de réaliser ce cycle de polymérisation est une enceinte climatique *Memmert UF 110* qui propose une plage de température comprise entre 20°C et 310°C (**Figure 2.3**). Après la polymérisation, la densité de l'adhésif a été déterminée expérimentalement, étant égale à 1087 kg/m³. Plusieurs échantillons ont ensuite été prélevés sur la plaque d'adhésif afin d'être analysés au cours du vieillissement.

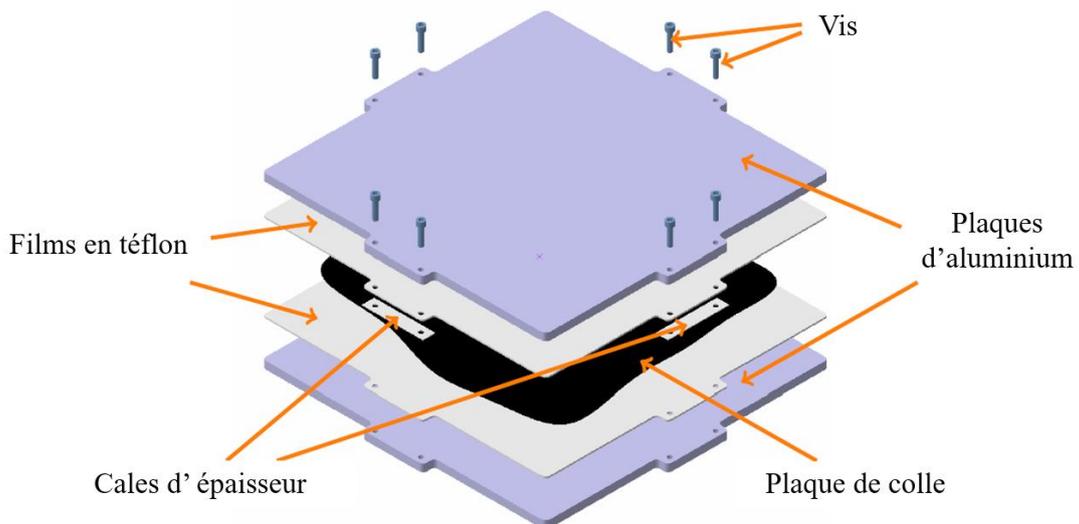


Figure 2.2 Montage de collage pour plaque massive de colle (adapté d'après (Leplat 2021))



Figure 2.3 Enceinte climatique Memmert UF 110

2.3 Analyses de Calorimétrie différentielle à balayage

La *Calorimétrie différentielle à balayage* (en anglais, *Differential Scanning Calorimetry* ou *DSC*) est une technique d'analyse thermique qui mesure les changements physiques et chimiques au sein d'un matériau en fonction de la température de son environnement. L'équipement fournit des informations qualitatives et quantitatives sur les processus endothermiques et exothermiques ou les changements de capacités thermiques. La compréhension de ces processus et changements dans les matériaux est importante pour évaluer les propriétés chimiques de l'adhésif étudié.

Dans cette étude, les essais DSC sont envisagés principalement pour déterminer la température de transition vitreuse (T_g). Ce paramètre nous servira pour établir le domaine de température dans lequel le polymère peut être étudié, à l'état vitreux. De plus, les mesures DSC effectuées sur des mélanges avant polymérisation nous fournissent des informations sur l'énergie impliquée dans la réaction de polymérisation. De ces mesures, nous pouvons déduire des informations sur les taux de réticulation après chaque cycle de polymérisation.

Le moyen expérimental utilisé pour réaliser les essais DSC est un calorimètre différentiel à balayage *Polyma 214* (**Figure 2.4**). Les principales caractéristiques de la machine sont présentées dans le **Tableau 2.2**. Son principe de fonctionnement est exposé sur la **Figure 2.4**. Le système nécessite un petit échantillon ($\sim 1,5 \text{ mm}^3$) du matériau à analyser à des variations de température tout en mesurant l'exothermie du matériau. L'échantillon est placé dans un creuset qui est ensuite inséré dans la cellule de la machine. C'est dans cette cellule que le test est effectué et que les données sont recueillies.

Finally, the machine exports the information concerning the temperature and the heat flux measured through the sample. To eliminate the effects of the internal components of the machine, the heat flux of an empty reference crucible is subtracted from the heat flux of the whole. These two results give us information on the quantity of energy that the adhesive sample has absorbed or released as a function of the temperature.

Tableau 2.2 Caractéristiques de la machine (DSC)

| <i>Calorimètre différentiel à balayage (DSC) Polyma 214</i> | |
|---|---|
| Gamme de température | -170°C - 600°C |
| Vitesse | 0,001 K/min - 500 K/min |
| Limite de détection | 2 μW (ou 0,2 μW RMS – en fonction du type de détecteur) |

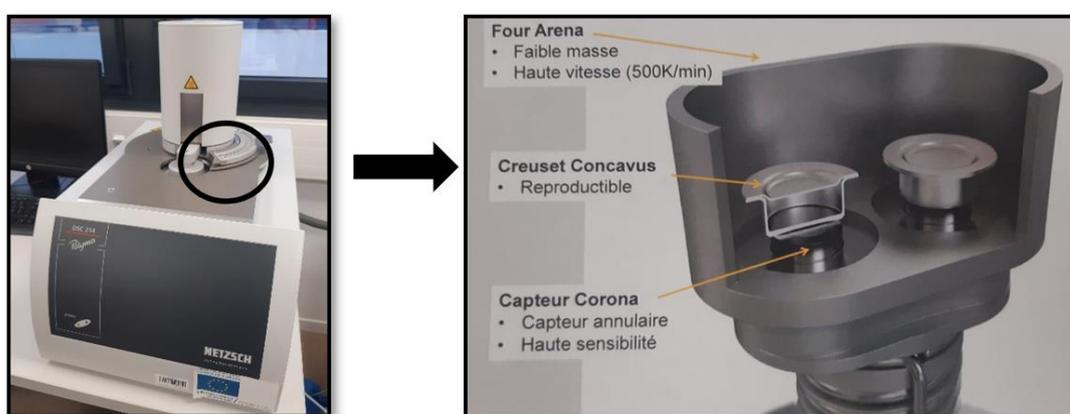


Figure 2.4 Calorimètre différentiel à balayage Polyma 214

The experimental DSC protocol is therefore carried out on two types of samples: on the one hand, non-polymerized samples and on the other hand, samples after the polymerization cycle.

The analysis of the non-polymerized glue indicates the quantity of heat released by the polymerization process of adhesives. **Figure 2.5** presents the DSC curve of a non-polymerized glue sample. The heating protocol has been established for a range between -30°C and 250°C, with a speed of 10 K/min. The hatched area under the peak of the curve is considered as the energy involved in the polymerization process. The DSC test on this type of sample also gives a first information on the nature of the material. For example, the curve of **Figure 2.5** presents a single peak, which seems to correspond to a single polymerization reaction and thus a material composed of a unique polymer.

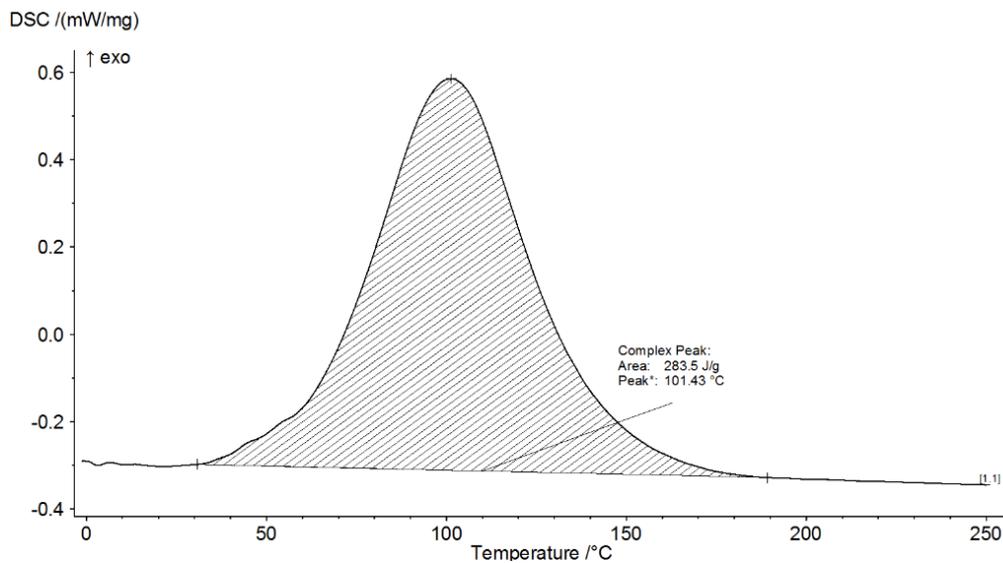


Figure 2.5 Analyse DSC pour l'adhésif non polymérisé

Afin d'identifier la température de transition vitreuse (T_g) de la colle, plusieurs mesures DSC sont réalisées pour l'adhésif polymérisé selon le cycle imposé. La **Figure 2.6** représente les courbes DSC correspondantes pour l'adhésif. Les échantillons sont chauffés entre -30°C et 250°C avec une vitesse de $10\text{ K}/\text{min}$. Selon ces courbes DSC, nous avons identifié la température de transition vitreuse, à environ 53°C . En plus, les analyses DSC ont montré que le procédé de polymérisation assure un taux de polymérisation de 95%.

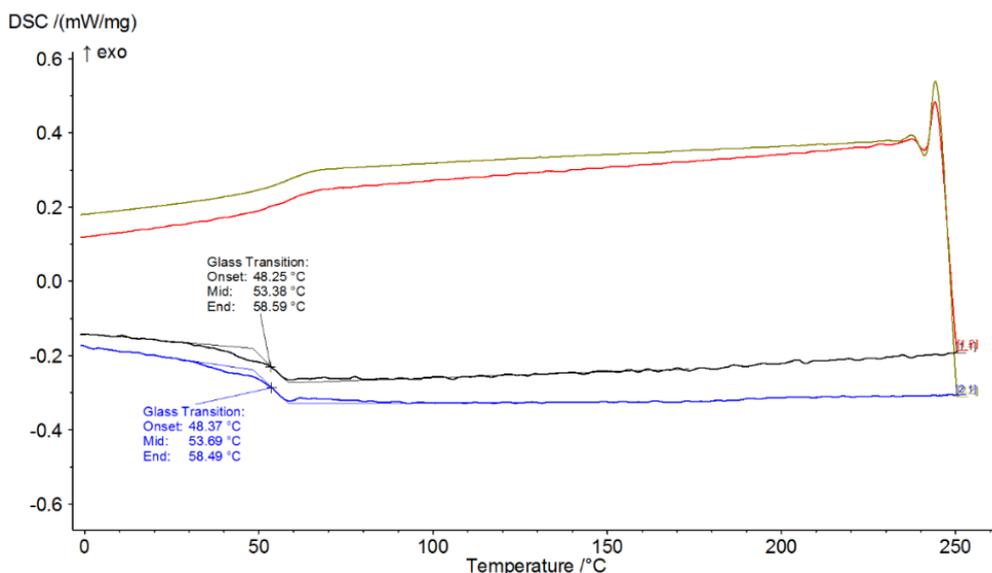


Figure 2.6 Analyse DSC pour l'adhésif polymérisé

Pour conclure, les résultats obtenus par les mesures DSC montrent, pour l'adhésif étudié, une $T_g \sim 53^\circ\text{C}$, permettent donc d'établir le conditionnement des échantillons pour l'étude du vieillissement. En effet, comme on souhaite travailler sur cet adhésif dans un état qui reste vitreux, cette température de transition ne devra donc pas être dépassée. Au regard de cette information, dans la section suivante, le protocole de vieillissement accéléré choisi est décrit en détail dans le but de caractériser la cinétique de diffusion d'eau.

3. Cinétique macroscopique de diffusion d'eau

3.1 Conditionnement des échantillons

Le conditionnement des échantillons (maintien dans des environnements à humidité contrôlée) joue un rôle essentiel dans l'étude de la diffusion d'eau dans un matériau polymère. Celui-ci est généralement établi afin de réduire le temps d'investigation. Cette section présente brièvement le protocole mis en œuvre pour les conditions de vieillissement accéléré choisies.

Cinq échantillons de taille $30 \times 30 \times 1 \text{ mm}^3$ ont été découpés comme montré dans la **Figure 2.7** pour la plaque fabriquée, selon le processus présenté à la section 2.2 de ce chapitre, à l'aide d'une machine de découpe au jet d'eau. La géométrie des échantillons utilisés pour caractériser la diffusion de l'eau a été adaptée de manière à ce que deux dimensions soient beaucoup plus élevées que la troisième, afin de se rapprocher de l'hypothèse d'une diffusion unidirectionnelle de l'eau (diffusion dans le sens de l'épaisseur). Ces échantillons ont été utilisés uniquement pour les analyses gravimétriques.

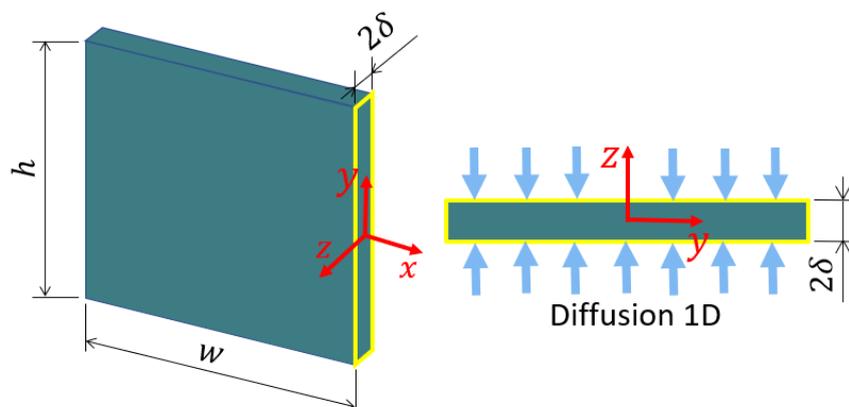


Figure 2.7 Schéma de diffusion unidirectionnelle dans les échantillons massiques (pas à l'échelle) : $h = 30 \text{ mm}$; $w = 30 \text{ mm}$; $2\delta = 1 \text{ mm}$;

Les échantillons carrés ont d'abord été séchés afin d'éliminer l'humidité résiduelle. La présence d'humidité dans les échantillons peut s'expliquer par l'absence de contrôle de l'humidité pendant le cycle de durcissement, mais aussi par le contact des échantillons avec l'eau, lors de l'opération de découpage. Cette phase de séchage a été réalisée en plaçant les échantillons dans un dessiccateur avec du gel de silice à 35°C (**Figure 2.8**). Des mesures périodiques de la diminution de la masse ont été effectuées afin de déterminer le temps nécessaire à la stabilisation de la masse, et par conséquent l'achèvement de cette étape de séchage. Le suivi a été contrôlé à l'aide d'une balance Kern AEJ 200-4CM avec une précision de 0,0001 g (**Figure 2.9**). Vingt et un jours ont été nécessaires pour atteindre un état quasi sec des échantillons.

Ces échantillons séchés ont ensuite été immergés dans de l'eau déminéralisée pour des raisons pratiques (fabrication et contrôle de l'eau). De plus, Deroiné et al. (2014) ont également montré que la cinétique de diffusion de l'eau est légèrement plus rapide avec de l'eau déminéralisée.

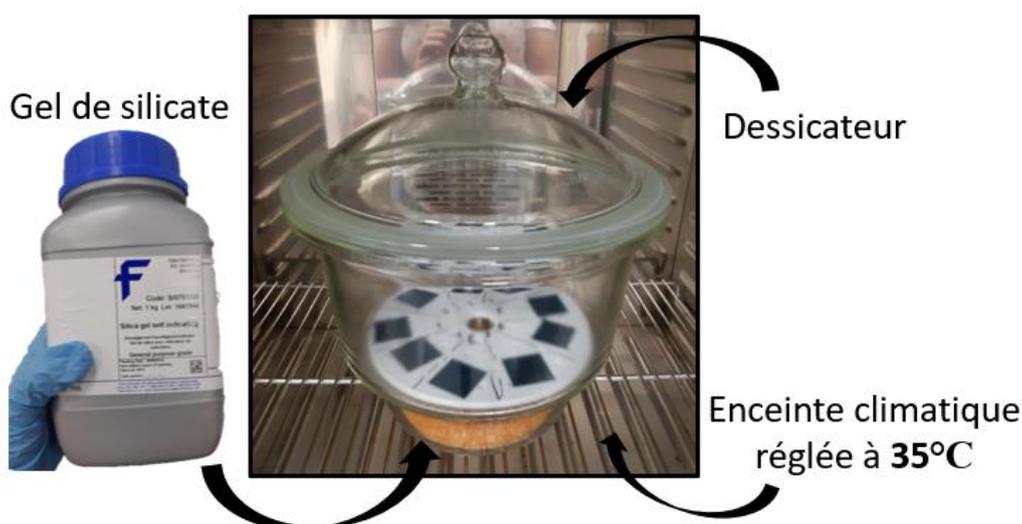


Figure 2.8 Principe de séchage des échantillons d'adhésif

Finalement, la température de 35°C a été choisie pour les conditions de vieillissement des échantillons. Le choix de la température de vieillissement est un compromis entre l'efficacité, la cohérence avec la disponibilité des moyens expérimentaux et la préservation des propriétés du matériau d'origine, en restant en dessous de la température de transition vitreuse constatée à la suite des analyses DSC. Les cuves de vieillissement utilisées sont représentées dans la **Figure 2.10**, étant équipées d'un système de circulation d'eau.



Figure 2.9 Balance Kern AEJ 200-4CM



Figure 2.10 Cuve de vieillissement

3.2 Teneur en eau globale

Une première analyse de l'évolution globale de l'absorption d'eau dans un matériau hydrophile est possible en effectuant des mesures gravimétriques sur les échantillons au cours du vieillissement.

La procédure d'analyse de la cinétique d'absorption gravimétrique est basée sur la mesure périodique de la variation de masse des échantillons immergés. Les échantillons carrés, conditionnés à 35°C, ont été mesurés pendant 580 jours. La durée choisie est un maximum, étant donné le temps alloué au projet.

Connaissant les cinétiques typiques des diffusions, les mesures ont été effectuées avec une fréquence plus importante au début de la prise d'eau (toutes les 12 heures pendant les trois premiers jours) et moins importante par la suite. Cinq échantillons par condition ont été utilisés avec trois mesures à chaque fois. Les échantillons ont été retirés des cuves de vieillissement et essuyés avant d'être pesés. L'augmentation de masse a été suivie par des pesées périodiques (balance Kern AEJ 200-4CM).

Le principe de l'essai gravimétrique est de déterminer la teneur macroscopique en eau absorbée par le matériau, qui peut être calculée à l'aide de l'expression suivante :

$$C_{global}(t) = \frac{m(t) - m_0}{m_0} \times 100 \quad (2.1)$$

avec $m(t)$ la masse de l'échantillon immergé pendant un certain temps t et m_0 la masse initiale de l'échantillon.

Dans le cas présent de diffusion unidirectionnelle, l'évolution de la teneur en eau massique $C_{global}(t)$ peut être classiquement représentée comme une fonction de la racine carrée du temps (**Figure 2.11**). Toutes les données ont été normalisées en fonction de l'épaisseur réelle des échantillons (~ 1 mm). Pour la condition de vieillissement considérée à 35°C , la cinétique de l'absorption d'eau est caractérisée par deux régimes d'absorption. L'eau est absorbée par l'adhésif à un pourcentage de près de 4% durant les 10 premiers jours. Après ces 10 jours, la deuxième phase se caractérise par une absorption très lente de l'eau. Au cours des 570 jours suivants, l'évolution de l'absorption d'eau est quasi-linéaire, augmentant la teneur en eau de l'échantillon d'adhésif avec 0.8% de plus, sans atteindre la stabilisation de cette prise en masse, malgré les temps longs. Ce comportement non saturant suggère une cinétique d'absorption d'eau non-fickienne pour l'adhésif en question. Les données gravimétriques enregistrées sont ensuite utilisées pour calibrer les deux modèles de diffusion présentés dans la section suivante.

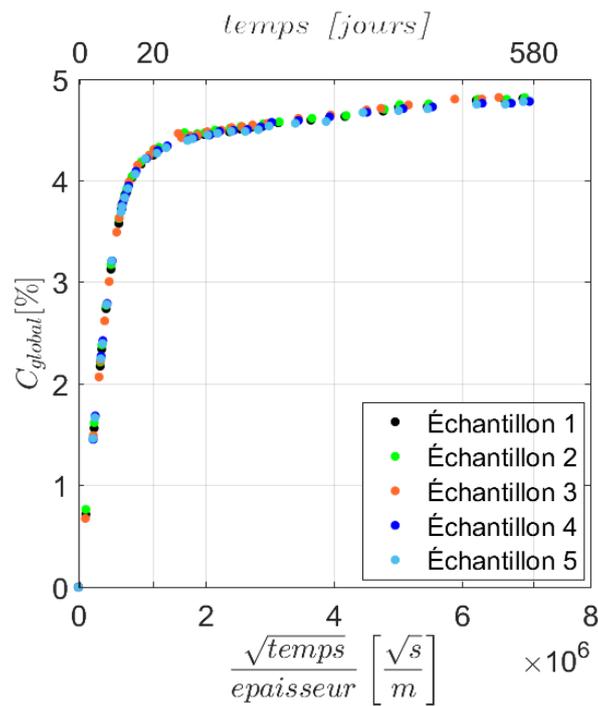


Figure 2.11 Cinétique de sorption de l'adhésif lors du vieillissement en eau déminéralisée à 35°C

Étant donné qu'une bonne répétabilité des résultats pour les cinq échantillons a été obtenue, comme le montre la **Figure 2.11**, les données gravimétriques d'un seul échantillon ont été utilisées pour le calibrage des modèles de diffusion. Par conséquent,

dans la suite de ce travail, l'absorption d'eau a été présentée pour un seul échantillon d'adhésif.

4. Modélisation de la teneur en eau globale

4.1 Modèle Dual Fick

On rappelle brièvement (voir la section 4.3 du chapitre 1) que le modèle Dual-Fick est une combinaison de deux processus de diffusion de type fickien (Placette et al. 2012). Pour une diffusion unidirectionnelle dans le sens perpendiculaire à l'épaisseur 2δ , les quatre paramètres correspondants aux deux processus de diffusion ($D_1, D_2, C_{\infty 1}, C_{\infty 2}$) peuvent être calibrés en utilisant les mesures présentées sur la **Figure 2.11**. L'équation de la teneur en eau globale, pour un temps d'exposition t est rappelée (expression 2.2) :

$$C_{glob}(t) = \sum_{i=1}^2 C_{\infty i} \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(- (2n+1)^2 \pi^2 \frac{D_i t}{(2\delta)^2}\right) \right] \quad (2.2)$$

avec D_1 et D_2 – les coefficients de diffusion ; et $C_{\infty 1}$ et $C_{\infty 2}$ – les pourcentages massiques d'eau à saturation (où l'absorption totale à long terme $C_{\infty} = C_{\infty 1} + C_{\infty 2}$).

La cinétique de sorption dans les échantillons carrés décrit un processus d'absorption avec deux régimes. L'analyse des données gravimétriques, même après 580 jours (illustrée dans la **Figure 2.11**), présente une teneur en eau toujours croissante pour le deuxième régime et, donc, la poursuite de la deuxième phase d'absorption. Le paramètre C_{∞} n'est donc pas complètement déterminé, malgré les 580 jours de vieillissement à 35°C, qui n'ont pas permis d'attendre la saturation complète de l'échantillon. Par conséquent, le paramètre C_{∞} a été identifié, en utilisant les données obtenues pour la période d'investigation. Pour des raisons pratiques évidentes (temps alloué au projet), il n'a pas été possible d'effectuer des essais gravimétriques sur une période plus longue et de procéder à une identification sur des données rigoureusement complètes. L'identification des paramètres du modèle analytique a été réalisée en minimisant l'écart quadratique entre les données expérimentales et les courbes analytiques. Le **Tableau 2.3** présente les paramètres identifiés à la suite de la procédure de calibrage associée au modèle.

La **Figure 2.12** montre les résultats du modèle obtenu. On constate une bonne correspondance entre l'expérimental et le modèle analytique.

Tableau 2.3 Paramètres du modèle Dual-Fick (vieillessement à 35°C)

| Paramètres | Valeur |
|----------------|---|
| D_1 | $4.2 \cdot 10^{-13} [m^2 \cdot s^{-1}]$ |
| D_2 | $1.2 \cdot 10^{-16} [m^2 \cdot s^{-1}]$ |
| $C_{\infty 1}$ | 4.2 [%] |
| $C_{\infty 2}$ | 3.8 [%] |

Le modèle Dual-Fick, largement utilisé pour représenter la cinétique d'absorption dans les matériaux polymères, montre l'absorption de l'eau en deux régimes. Ces mécanismes d'absorption en deux régimes peuvent également être décrits par le modèle de Langmuir. Une brève description de la calibration de ce modèle pour le matériau étudié est présentée dans la section suivante.

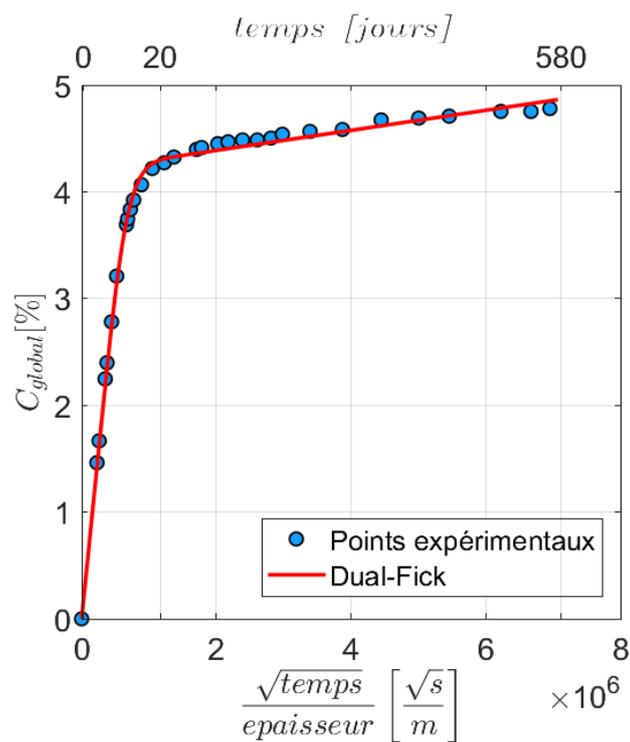


Figure 2.12 Modélisation globale Dual-Fick de l'absorption d'eau dans un échantillon immergé à 35°C

4.2 Modèle de Langmuir

Pour rappel, le transport de l'eau dans le matériau pour le modèle de Langmuir est associé à deux mécanismes d'absorption dans lesquelles le changement d'état des molécules d'eau suit des probabilités différentes (Carter and Kibler 1978). Une description détaillée de ce modèle a été présentée dans la section 4.4 du chapitre 1. La modélisation de la cinétique d'absorption non-fickienne dans un matériau polymère peut

être réalisée par le modèle Langmuir, similairement avec le modèle Dual-Fick. À partir des mesures gravimétriques, il est possible de déterminer les paramètres du modèle : γ , β , D_γ et C_∞ . En considérant l'hypothèse de diffusion 1D dans la direction perpendiculaire à l'épaisseur 2δ des échantillons, la teneur en eau totale $C_{global}(t)$ peut être calculée à l'instant t comme suit :

$$C_{global}(t) = C_\infty \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{l=1}^{\infty(odd)} \frac{[r_l^+ \exp(-r_l^- t) - r_l^- \exp(-r_l^+ t)]}{l^2(r_l^+ - r_l^-)} + \frac{8}{\pi^2} \frac{\kappa\beta}{\gamma + \beta} \sum_{l=1}^{\infty(odd)} \frac{[\exp(-r_l^- t) - \exp(-r_l^+ t)]}{(r_l^+ - r_l^-)} \right\} \quad (2.3)$$

où l est un nombre entier impair positif et :

$$r_l^\pm = \frac{1}{2} [(\kappa l^2 + \gamma + \beta) \pm \sqrt{(\kappa l^2 + \gamma + \beta)^2 - 4\kappa\beta l^2}] \text{ et } \kappa = \frac{\pi^2 D_\gamma}{(2\delta)^2} \quad (2.4)$$

avec γ – la probabilité pour une molécule libre de se lier ; β – la probabilité pour une molécule liée de devenir libre ; D_γ – le coefficient de diffusion des molécules libres ; et C_∞ – le pourcentage de quantité d'eau à saturation.

À partir de cette équation, comme indiqué précédemment, le modèle de Langmuir permet de calculer l'absorption macroscopique de l'eau dans la même mesure que le modèle Dual-Fick. La procédure d'identification est réalisée de la même manière que celle expliquée pour le modèle Dual-Fick. Les paramètres obtenus à la suite de cette calibration sont affichés dans le **Tableau 2.4**.

Tableau 2.4 Paramètres du modèle Langmuir (vieillessement à 35°C)

| Paramètres | Valeur |
|--------------|--|
| D_γ | $3.98 \cdot 10^{-13} [m^2 \cdot s^{-1}]$ |
| γ | $2.55 \cdot 10^{-9} [s^{-1}]$ |
| β | $3.06 \cdot 10^{-9} [s^{-1}]$ |
| C_∞ , | 8 [%] |

La **Figure 2.14** montre la réponse du modèle calibré par rapport aux données expérimentales. Une fois de plus, on constate un très bon accord entre les résultats expérimentaux obtenus et le modèle associé. Une comparaison approfondie des deux modèles non-fickiennes proposés est intéressante pour le choix approprié de l'un d'entre eux. La section suivante aborde cette idée en comparant les réponses d'absorption d'eau globale décrites par les modèles Dual-Fick et Langmuir.

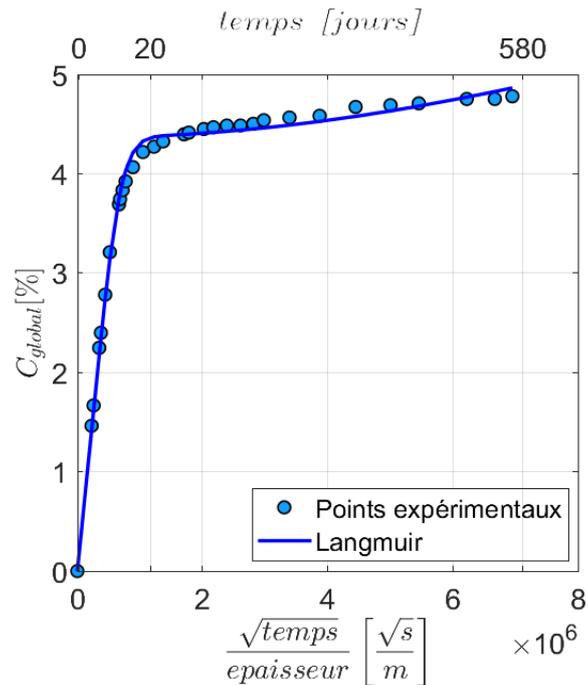


Figure 2.13 Modélisation globale Langmuir de l'absorption d'eau dans un échantillon immergé à 35°C

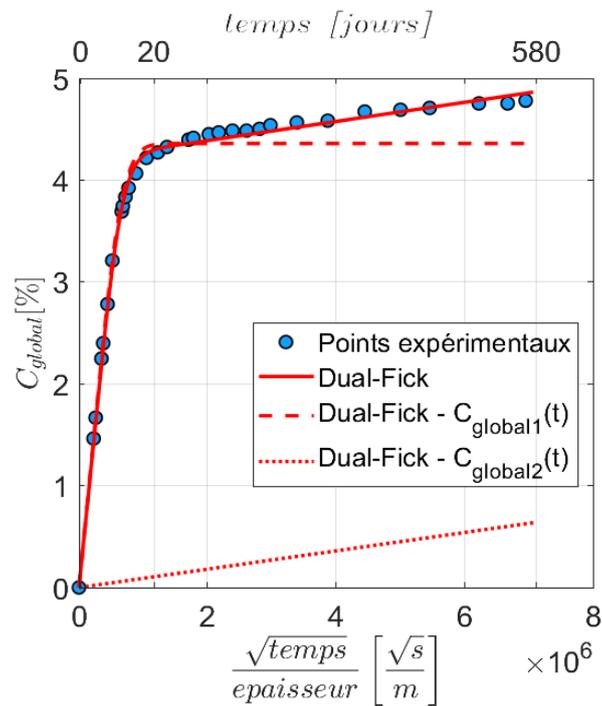
4.3 Comparaison des modèles

L'un des objectifs importants de cette étude est d'analyser la pertinence relative des modèles de diffusion Dual-Fick et Langmuir par rapport aux mesures expérimentales d'absorption d'eau, afin de retenir le plus approprié pour la modélisation à l'échelle locale.

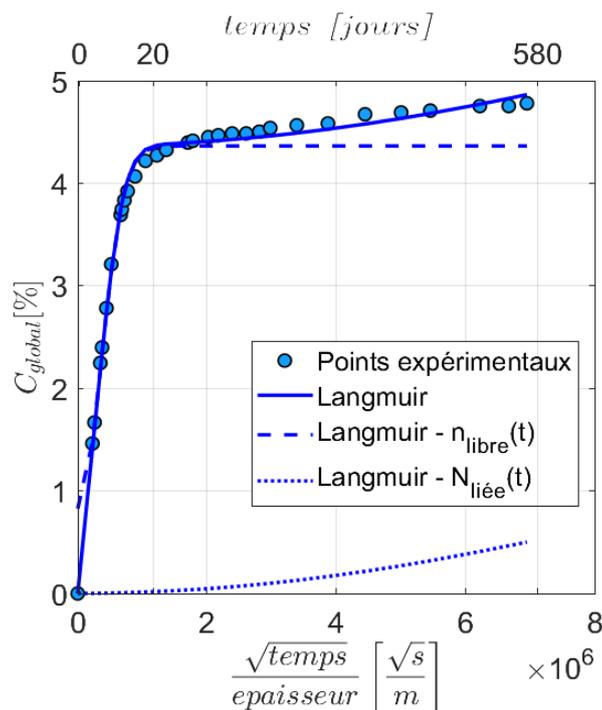
Dans la **Figure 2.12** et la **Figure 2.13**, les réponses analytiques $C_{global}(t)$ issues des deux modèles sont comparées aux résultats expérimentaux, montrant une bonne représentativité du comportement global. Comme attendu, si l'on veut choisir un modèle de diffusion, les mesures expérimentales globales ne sont pas suffisantes pour différencier les deux modèles non-fickiens, puisqu'ils peuvent tous les deux décrire une tendance macroscopique similaire de l'absorption d'eau. Cependant, lorsque l'on sépare les contributions relatives des deux régimes d'absorption à la teneur globale en eau, les résultats diffèrent entre les deux modèles (**Figure 2.14**).

Pour le modèle Dual-Fick, les deux régimes de diffusion démarrent en même temps mais avec des vitesses différentes (les deux courbes sont linéaires, mais avec une pente différente). Quant au modèle de Langmuir, le premier régime présente une réponse fickienne, alors que le second montre une accélération progressive. Enfin, bien que les données disponibles ne soient pas suffisantes pour confirmer la présence d'un plateau à la

fin du second régime, un phénomène de saturation est également attendu expérimentalement à la fin de ce second régime.



a) Modèle Dual-Fick



b) Modèle Langmuir

Figure 2.14 Modélisation globale de l'absorption d'eau dans un échantillon immergé à 35°C et évolution des processus de diffusion

L'absence de différences significatives dans les réponses globales fournies par les modèles Dual-Fick et Langmuir motive une analyse plus approfondie des réponses du second régime de ces deux modèles. L'analyse de l'absorption d'eau au niveau local, c'est-à-dire la répartition de la quantité d'eau absorbée dans le volume du polymère, reste une question ouverte et peu étudiée dans la littérature, en raison de la difficulté de la validation expérimentale. Le passage de l'échelle globale à l'échelle locale, autant expérimental que numérique, pourrait donc fournir les éléments nécessaires pour valider de manière robuste l'un des deux modèles. On rappelle que des différences entre les réponses relatives des deux modèles à l'échelle globale, dans le cas du deuxième régime d'absorption, ont été constatées. Ainsi, une attention particulière sera accordée à la détermination expérimentale de l'évolution des fronts de diffusion modélisés par les deux théories. Par conséquent, l'étude et la compréhension des mécanismes d'absorption d'eau dans l'adhésif, en adoptant une approche à l'échelle microscopique, seront abordés dans le chapitre suivant.

Parallèlement, afin de confirmer la validité du protocole de vieillissement établi, une analyse des propriétés chimiques du matériau (T_g) est effectuée tout au long de la période d'immersion des échantillons. Les résultats obtenus sont présentés dans la section suivante.

5. Évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la teneur en eau

Il est bien connu le fait que la présence d'eau dans la structure d'un polymère époxy abaisse sa température de transition vitreuse (Ilioni 2017). Pour s'assurer que la T_g de l'adhésif n'a pas été dépassée au cours du protocole de vieillissement accéléré, son évolution a été mesurée à l'aide d'une analyse DSC. Deux essais ont été réalisés pour chaque condition (teneur en eau) afin de mettre en évidence les éventuelles modifications du matériau (évolution de la T_g).

Les échantillons utilisés dans cette étude ont été soumis au protocole du vieillissement présenté dans la section 3.1 de ce chapitre. Dans un premier temps, ils ont été séchés afin d'éliminer l'humidité résiduelle. Une première mesure de la T_g a ainsi été réalisée pour les échantillons initiaux avec une teneur en eau $C_{global} = 0\%$. Le reste des mesures a été effectué immédiatement après la fin du premier régime d'absorption, à des moments correspondant aux teneurs en eau représentées dans la **Figure 2.15** (correspondant à des temps de vieillissement de 0, 10, 21, 36, 50 et 560 jours, respectivement).

La **Figure 2.15** montre les valeurs de la T_g en fonction de la teneur en eau dans le matériau. Une première information apportée par les résultats obtenus est que, tout au long de la période analysée, la T_g reste largement éloignée de la température établie pour le protocole de vieillissement ($T_g > 35^\circ\text{C}$), ce qui confirme l'hypothèse établie. Ensuite, dans le cas des échantillons initiaux ($C_{global} = 0\%$), on note une légère augmentation de la T_g (de 53°C à $\sim 57^\circ\text{C}$) par rapport aux résultats obtenus pour le matériau polymère directement après l'étape de durcissement (voir la section 2.3 de ce chapitre). Cette différence peut s'expliquer par le fait que le matériau non séché peut contenir de l'humidité résiduelle. En effet, avec l'absorption d'eau, une diminution de la T_g est observée dans un premier temps, comme cela est bien connu dans la littérature (Ilioni 2017). Cependant, cette tendance ne se maintient apparemment que pour les quantités d'eau correspondant au premier régime d'absorption. Après cette phase de diminution, l'évolution de la T_g semble être caractérisée par deux autres phases : (i) une augmentation correspondant à la période de transition entre les deux régimes d'absorption ; et (ii) une éventuelle stabilisation correspondant au second régime d'absorption. Ces derniers résultats sont très intéressants, car ils apportent des informations supplémentaires par rapport aux études précédentes concernant la caractérisation de l'évolution de la T_g pour un adhésif de type époxy (Ilioni 2017).

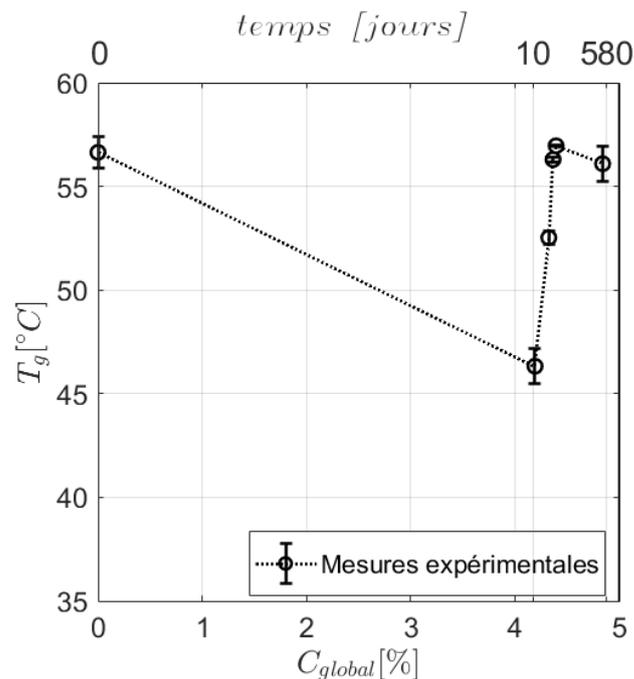


Figure 2.15 Évolution de la T_g en fonction de la teneur en eau dans l'adhésif époxy

6. Conclusions

Dans ce chapitre, la cinétique macroscopique de l'absorption d'eau dans un adhésif époxy à deux composants a été étudiée. Des analyses DSC ont permis d'établir les conditions de vieillissement accéléré des échantillons. Puis, le protocole expérimental pour l'analyse des cinétiques de diffusion du matériau polymère considéré a été établi. La procédure a été réalisée sur des échantillons massiques immergés dans de l'eau déminéralisée.

La teneur en eau globale absorbée par le matériau a été déterminée classiquement par des mesures gravimétriques. En effet, cette analyse a confirmé l'existence de mécanismes d'absorption en deux régimes pour l'adhésif étudié, décrivant une diffusion de type non-fickienne. La modélisation de la cinétique d'absorption a pu être réalisée en utilisant deux modèles de diffusion non-fickiens : Dual-Fick et Langmuir. Les paramètres de diffusion ont été identifiés sur la réponse macroscopique de l'absorption de l'eau dans l'adhésif. Les résultats des modèles obtenus après la calibration ont été satisfaisants, permettant de reproduire fidèlement la cinétique de diffusion de l'eau dans le matériau considéré. Pour terminer, une comparaison des réponses relatives des modèles en fonction des deux régimes d'absorption décrits a été effectuée. Une légère différence a été mise en évidence dans le cas de la cinétique globale décrite par les modèles pour le deuxième mécanisme d'absorption. Ces résultats motivent une étude des répartitions spatiales de l'eau absorbée et donc des gradients de diffusion. Une attention particulière sera apportée aux seconds régimes d'absorption, en vue du choix approprié d'un modèle de diffusion. Le chapitre suivant poursuivra donc cet objectif, en proposant une méthode pour comprendre et caractériser les mécanismes d'absorption, au regard des prises en eau locales dans l'adhésif. Nous verrons par la suite qu'il est intéressant de passer à l'échelle locale, afin de fournir les informations nécessaires pour atteindre l'objectif visé. L'analyse par μ -tomographie aux rayons X constitue la stratégie expérimentale choisie dans le cadre de ce projet pour répondre à cet objectif.

CHAPITRE 3

Diffusion d'eau à l'échelle microscopique

Ce chapitre aborde l'étude des mécanismes d'absorption d'eau à l'échelle locale dans un adhésif époxy. Les échantillons massiques utilisés pour cette étude ont été obtenus pour un cycle de polymérisation (12h @ 50°C) en faisant varier deux paramètres : (i) l'épaisseur et (ii) la fraction volumique de pores. Pour une bonne compréhension de la distribution spatiale d'eau dans les échantillons à l'échelle micrométrique, l'étude s'appuie principalement sur l'utilisation de la μ -tomographie aux rayons X. Les résultats doivent servir à la compréhension des mécanismes de prise en eau, caractérisés à l'échelle globale de l'échantillon par suivis gravimétriques. Ainsi, on cherche à caractériser, à l'échelle micrométrique, l'évolution de l'échantillon au cours vieillissement, en utilisant la tomographie aux rayons X pour pouvoir choisir un des modèles de diffusion non-fickiens proposés.

Sommaire du CHAPITRE 3.

| | |
|---|----|
| 1. Introduction | 51 |
| 2. Étude préliminaire de l'adhésif à l'échelle microscopique | 53 |
| 2.1 Préparation des échantillons | 53 |
| 2.2 Observations qualitatives des échantillons par microscopie optique..... | 53 |
| 3. Tomographie aux rayons X et analyse d'images | 55 |
| 3.1 Principe de la tomographie aux rayons X | 55 |
| 3.2 Procédure d'essai | 57 |
| 3.3 Choix de la configuration | 58 |
| 3.4 Traitement des données tomographiques..... | 60 |
| 4. Analyse de l'absorption d'eau par μ -tomographie aux rayons X | 62 |
| 4.1 État initial de l'adhésif..... | 62 |
| 4.2 Effet de l'eau sur l'adhésif..... | 72 |
| 4.2.1 Visualisation des fronts de diffusion..... | 72 |
| 4.2.2 Évolution des rapports volumiques des composants de l'adhésif..... | 74 |

| | | |
|-------|--|----|
| 4.2.3 | Comparaison entre les résultats des essais gravimétriques et l'analyse par la μ -tomographie aux rayons X..... | 77 |
| 4.3 | Effet de l'eau sur les porosités | 79 |
| 4.3.1 | Analyse de la sphéricité des pores..... | 79 |
| 4.3.2 | Les fronts de diffusion dans les pores | 85 |
| 5. | Choix d'un modèle de diffusion de l'eau dans l'adhésif..... | 88 |
| 5.1 | Modélisation de l'évolution de l'absorption d'eau | 88 |
| 5.2 | Confrontation de modèles avec les fronts de diffusion..... | 92 |
| 6. | Conclusions | 95 |

1. Introduction

Des nombreux auteurs s'accordent à dire que la sorption d'eau par les matériaux polymères, tels que les adhésifs époxy, entraîne un affaiblissement des propriétés mécaniques et un gonflement des échantillons (Selakjani et al. 2021). Ces changements de gonflement sont relativement faibles et difficiles à mesurer par des moyens conventionnels. Dans des travaux antérieurs (Grangeat et al. 2020; Oliveira et al. 2019) les auteurs ont proposé une stratégie expérimentale pour mesurer l'humidité dans un adhésif, en utilisant des fibres optiques (Bragg ou Fresnel). Cependant, cette méthode d'investigation reste intrusive, et, compte tenu du diamètre des fibres, cette approche n'est pas adaptée aux joints adhésifs minces (d'une épaisseur inférieure à 1 mm). Les mesures expérimentales directes du pourcentage d'eau dans un adhésif sont difficiles à réaliser et, dans les rares cas où cela est possible (en utilisant la radiographie aux neutrons, par exemple), on déploie des moyens et des méthodes d'investigation très sophistiqués. Une technique potentielle pour déterminer le gradient d'humidité dans un joint est représentée par la μ -tomographie aux rayons X. Cette technique a été utilisée avec succès dans plusieurs études (Van Belleghem et al. 2016; Dewanckele et al. 2014) principalement pour la détection de l'avancement du front d'humidité dans le béton ou d'autres structures du génie civil. De plus, Dumont *et al.* (Dumont et al. 2020) ont utilisé la μ -tomographie aux rayons X pour identifier les défauts présents dans un joint de colle et leur évolution en fonction du chargement mécanique.

La compréhension des mécanismes d'absorption de l'eau dans l'adhésif, l'identification de la distribution spatiale d'humidité dans le joint, ainsi que son évolution, représentent des éléments clés, afin de prédire correctement les effets de cette diffusion sur les propriétés mécaniques du joint de colle. Alors, le choix et l'utilisation du modèle de diffusion approprié est indispensable. Bien que le calibrage d'un tel modèle soit relativement simple, s'appuyant uniquement des mesures gravimétriques, il a été montré au chapitre 1 que cette stratégie n'est pas suffisante pour choisir un modèle de diffusion approprié parmi les deux modèles les plus utilisés : Dual-Fick et Langmuir. Alors que ces modèles puissent tous les deux décrire correctement le comportement de diffusion macroscopique de la colle, ils peuvent prédire différemment la teneur locale en eau (Grangeat 2019; Leplat 2021), sur des longues périodes (**Figure 3.1**). Par conséquent, le choix d'un modèle de diffusion inapproprié peut compromettre drastiquement la prédiction du comportement mécanique local de l'adhésif.

Plus précisément, l'objectif de ce chapitre porte sur l'étude des mécanismes d'absorption d'eau au sein d'un adhésif structural époxy bi-composant en utilisant la μ -tomographie aux rayons X et de choisir, par la suite, le modèle de diffusion le plus

approprié. À cette fin, on procède d'abord à une brève description du matériau adhésif et de la procédure expérimentale mise en place. Une étude préliminaire de l'adhésif au cours du vieillissement permet la mise en évidence qualitative de plusieurs effets de la pénétration d'eau dans ce dernier. Les résultats de cette analyse tomographique réalisée sur des échantillons massifs juste après la cuisson de l'adhésif, et, ensuite, à différents temps de vieillissement, sont présentées, de manière à mettre clairement en évidence les changements de la microstructure dus à l'absorption d'eau. Les investigations sont complétées par des mesures gravimétriques classiques afin de valider la stratégie d'analyse des mécanismes, qui régissent l'absorption d'eau dans un tel adhésif.

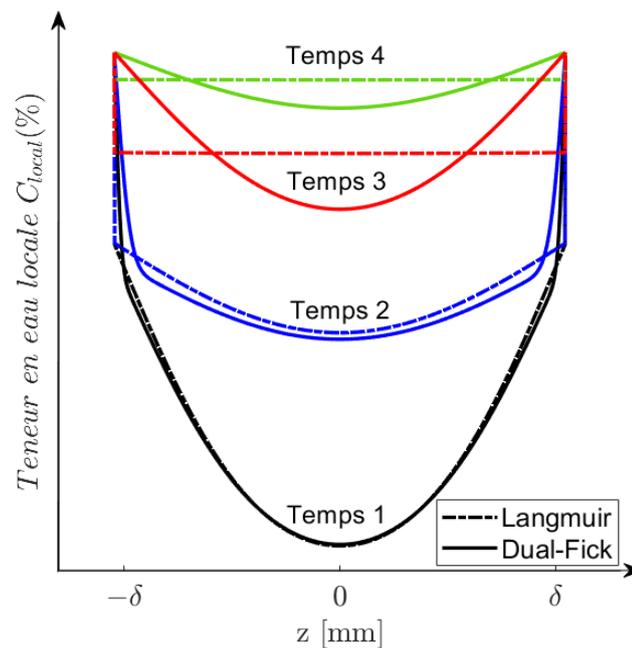


Figure 3.1 Absorption locale d'eau pour les modèles non-fickiens en fonction de la position x dans l'épaisseur d'un échantillon (Temps 1 < Temps 2 < Temps 3 < Temps 4)

En vue du choix approprié d'un modèle de diffusion, on se concentrera sur les deux modèles non-Fickiens présentés précédemment (Dual-Fick et Langmuir) et on cherchera à les discriminer grâce aux résultats expérimentaux issus des analyses tomographiques. Les prédictions locales de la quantité d'eau de ces deux modèles, sont comparées entre elles, mais également confrontées aux fronts de diffusion d'eau, mesurés expérimentalement.

2. Étude préliminaire de l'adhésif à l'échelle microscopique

2.1 Préparation des échantillons

Afin d'étudier la diffusion d'eau, des échantillons permettant de rester proche du cadre du diffusion 1D ont été réalisés avec le même cycle de cuisson qu'au chapitre précédent. Des échantillons rectangulaires de dimensions 25×6 mm², sont prélevés à l'aide d'une machine de découpe à jet d'eau sur des plaques d'épaisseurs différentes que nous appellerons A (d'épaisseur 1mm), B et C (d'épaisseur 0,4mm). Tandis que les deux premières plaques (A et B) ont été fabriquées dans les mêmes conditions initiales (mélange des deux composants de l'adhésif pendant 4 minutes à 2500 rpm), la troisième plaque (C) a été fabriquée en soumettant le mélange adhésif sous vide pendant 5 minutes avant de le verser dans la moule, afin d'essayer d'éliminer les porosités dans l'adhésif et donc améliorer sa microstructure. Plusieurs échantillons ont ensuite été prélevés sur les trois plaques d'adhésif, respectivement nommés E1, E2 et E3 (correspondant à chaque plaque A, B et C). Ensuite, les échantillons ont été placés sur un support, comme le montre la **Figure 3.2** pour être analysés par tomographie aux rayons X après différents temps de vieillissement en eau. L'intérêt de placer ensemble ces trois échantillons est de diminuer le temps d'acquisition tomographique. En d'autres termes, avec une telle configuration, un seul balayage tomographique permet d'obtenir les résultats pour les trois échantillons simultanément.

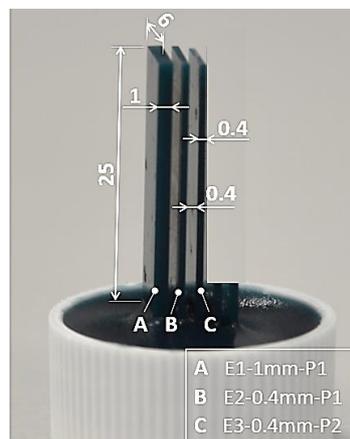


Figure 3.2 Géométrie des échantillons utilisés pour l'investigation par tomographie aux rayons X (dimensions en mm)

2.2 Observations qualitatives des échantillons par microscopie optique

Avant le démarrage de l'analyse par tomographie aux rayons X, des observations expérimentales préliminaires ont été réalisées à l'aide du microscope 3D KEYENCE

VHX-7000. Les échantillons utilisés pour cette étude optique ont été prélevés dans une des plaques de 0,4 mm (B et C). Cette épaisseur plus fine favorise l'éclairage de l'échantillon par la face inférieure (traversant), en utilisant une fonctionnalité spécifique, dont le microscope est équipé. L'objectif ici est d'observer les composants de l'adhésif (colle effective, billes de verre, pores – **Figure 3.3**) et potentiellement l'effet de l'absorption d'eau sur cette microstructure.

À titre d'exemple, les images représentées sur la **Figure 3.3** ont été obtenues après l'immersion des échantillons dans l'eau déminéralisé pendant 30 jours à la température de 22°C +/- 0,3°C. La présence de porosités pour l'échantillon E1 peut être observée qualitativement sur la **Figure 3.3a**, sous la forme de petites sphères sombres, ayant une distribution spatiale relativement uniforme. Des petites régions blancs relativement circulaires et réguliers sont également détectées. Elles représentent des billes de verre. La **Figure 3.3b** présente l'aspect microscopique d'un échantillon E3. Dans ce cas, le mélange d'adhésif a été mis sous vide pendant 5 minutes (avant le processus de cuisson). L'effet du vide apparaît clairement à travers l'absence de petites porosités et la présence de très grandes (ces grands pores pourraient avoir une influence significative sur la résistance mécanique à long terme de l'adhésif). Ce qui est surprenant, c'est que le maintien de l'adhésif dans un état visqueux sous vide, ne permet pas d'éliminer complètement la présence de porosités. De plus, à partir de 10 jours d'immersion des échantillons en eau déminéralisée, les premières gouttelettes d'eau sont apparues à l'intérieur des plus grands pores, les plus proches des deux faces de l'échantillon.

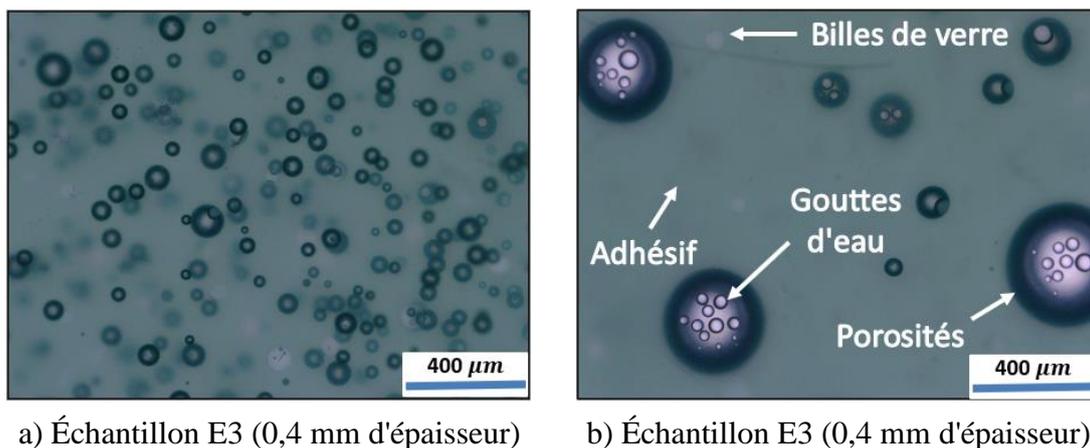


Figure 3.3 Différents types de porosités observés au microscope dans les échantillons obtenus à partir des deux mélanges

Bien que ces observations ne soient que qualitatives, elles donnent déjà un aperçu sur les mécanismes d'absorption de l'eau par l'adhésif, c'est-à-dire, la migration de l'eau à travers le matériau, vers les pores, afin d'occuper les volumes libres. De plus, il est

évident que la cinétique d'un tel mécanisme sera clairement influencée par la distribution et la taille des porosités.

Ces observations préliminaires restant uniquement qualitatives, des analyses par μ -tomographie aux rayons X semblent intéressantes, afin de comprendre plus précisément ces mécanismes, de manière quantitative et dans l'intégralité de l'épaisseur de l'adhésif. L'intérêt est de déterminer le profil de concentration d'eau dans l'adhésif au cours du vieillissement.

3. Tomographie aux rayons X et analyse d'images

3.1 Principe de la tomographie aux rayons X

Depuis ses premières applications dans le domaine médical (Pollak 1953), la tomographie aux rayons X a fait l'objet de nombreuses études, tant d'un point de vue théorique qu'appliqué. Une brève description est donc donnée par la suite pour présenter les principaux concepts. Une grande variété de montages expérimentaux peut être utilisée pour réaliser la tomographie aux rayons X, mais les principes de base de la technique restent toujours les mêmes (voir **Figure 3.4**). Généralement, les mesures tomographiques sont basées sur la variation du coefficient d'atténuation linéaire des rayons X, noté μ , à travers le volume d'un matériau. Pour un matériau considéré comme homogène, le coefficient μ s'avère être constant par rapport aux coordonnées spatiales (x, y, z). À l'inverse, dans les matériaux hétérogènes tels que les milieux poreux, μ est une fonction de ces coordonnées.

Il est possible d'obtenir la distribution spatiale de ce coefficient μ , en envoyant un faisceau de rayons X dans la masse de l'échantillon étudié, sous différents angles, et, en collectant le faisceau transmis. En pratique, l'échantillon est monté sur un plateau rotatif, intégré à l'intérieur de la chambre du tomographe, et, pour chaque pas angulaire, un faisceau de rayons X est émis, atténué par la structure interne de l'échantillon, et collecté par un détecteur. Le phénomène d'atténuation dans la direction \vec{x} est décrit par la loi de Beer-Lambert dépendant de $\mu(x, y, z)$:

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(\int_{x_0}^{x_{max}} \mu(x, y, z) dx\right) \quad (3.1)$$

où I_0 représente l'intensité initiale de la source (émise), I représente l'intensité détectée (transmise et collectée par le détecteur de rayons X) et x représente la distance le long du trajet de transmission entre x_0 et x_{max} .

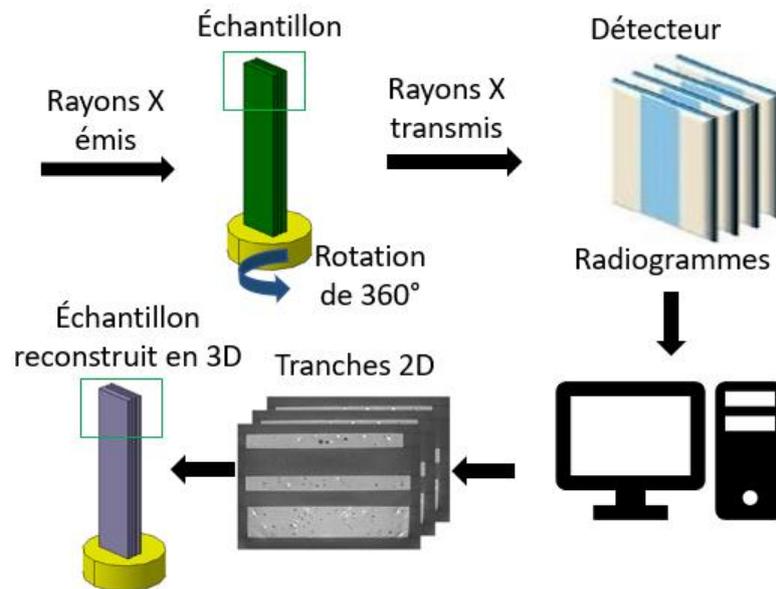


Figure 3.4 Principe des mesures par tomographie aux rayons X

Une série de N radiographies est obtenue par le processus d'acquisition complet. Un algorithme de reconstruction est ensuite utilisé pour générer la structure interne 3D de l'échantillon (c'est-à-dire la distribution spatiale de μ), à partir de la série de radiographies. Cet algorithme peut être basé sur deux approches différentes : (i) approche algébrique (résoudre un ensemble d'équations linéaires pour calculer $\mu(x, y, z)$) ; et (ii) approche analytique (utiliser une rétroprojection de l'intensité détectée par une transformation de Fourier). Bien que l'approche analytique soit plus rapide à calculer, elle nécessite un ensemble de données complet, sans images manquantes de la série de radiogrammes.

Les résultats présentés dans ce travail ont été obtenus en utilisant une approche de rétroprojection filtrée. Le tomographe, modèle Phoenix vTomeX / X-ray (**Figure 3.5**), utilisé au cours de cette étude expérimentale, est situé au laboratoire MATEIS (INSA Lyon, France). Il est équipé d'un détecteur à écran plat *Varian Paxscan*TM d'une résolution de 1920×1536 pixels². Ce détecteur produit des images en niveaux de gris codées sur 14 bits.

Au total, 1200 radiogrammes ont été réalisés tout au long de la rotation, pour un temps d'acquisition complet de 15 min. La source de rayons X a été utilisée avec les paramètres suivants : une tension de 60 kV et un courant de 80 μ A. Ces valeurs sont choisies de manière à assurer le meilleur compromis entre transmission et contraste. Concernant le courant, la valeur maximale (avant défocalisation) est utilisée afin d'obtenir le flux de photons maximal, sans augmenter la taille du spot de la source. Dans ces

conditions, pour le matériau considéré, on obtient une taille de voxel de $4,5 \times 4,5 \times 4,5 \mu\text{m}^3$.

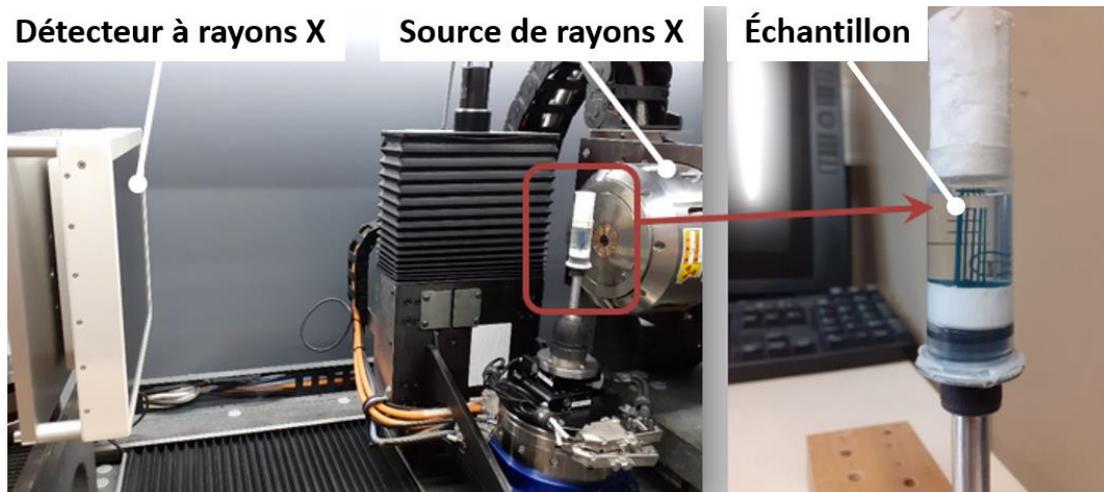


Figure 3.5 Équipement de tomographie aux rayons X, modèle Phoenix vTomeX (MATEIS / INSA Lyon)

3.2 Procédure d'essai

Trois échantillons de taille $25 \times 6 \text{ mm}^2$ prélevés sur chaque plaque A, B et C (dont les procédés d'obtention ont été décrits précédemment) ont dans un premier temps été séchés afin d'éliminer toute présence d'eau résiduelle. L'étape préliminaire de séchage est réalisée pendant 21 jours à 35°C dans un récipient en verre contenant du gel de silice (méthode de dessiccation présentée dans la section 3.1 du chapitre 2). Ensuite, les échantillons ont été immergés dans de l'eau déminéralisée à la température de $22^\circ\text{C} \pm 0,3^\circ\text{C}$ (qui correspond à la température ambiante des salles de mesure). Pour des questions de logistique, il n'a pas été possible de garantir la température de vieillissement accéléré de 35°C , qui était celle initialement présentée (voir chapitre 1). Ainsi, parallèlement aux mesures par μ -tomographie aux rayons X, pour cette température d'environnement, de nouvelles mesures gravimétriques ont été effectuées périodiquement, avec une fréquence similaire à celle des essais précédents.

Les échantillons présentés dans la **Figure 3.2** ont été placés dans un récipient cylindrique en matière plastique transparente. Ce récipient, rempli d'eau déminéralisée, assure l'immersion de l'échantillon et facilite considérablement la réalisation des essais. Les échantillons sont positionnés au centre et ensuite fixés à une tige métallique, comme le montre la **Figure 3.5**. Le but de cette tige est d'assurer un positionnement quasi identique entre le tube aux rayons X et l'échantillon, lors de l'acquisition des différents radiogrammes, facilitent ainsi l'acquisition.

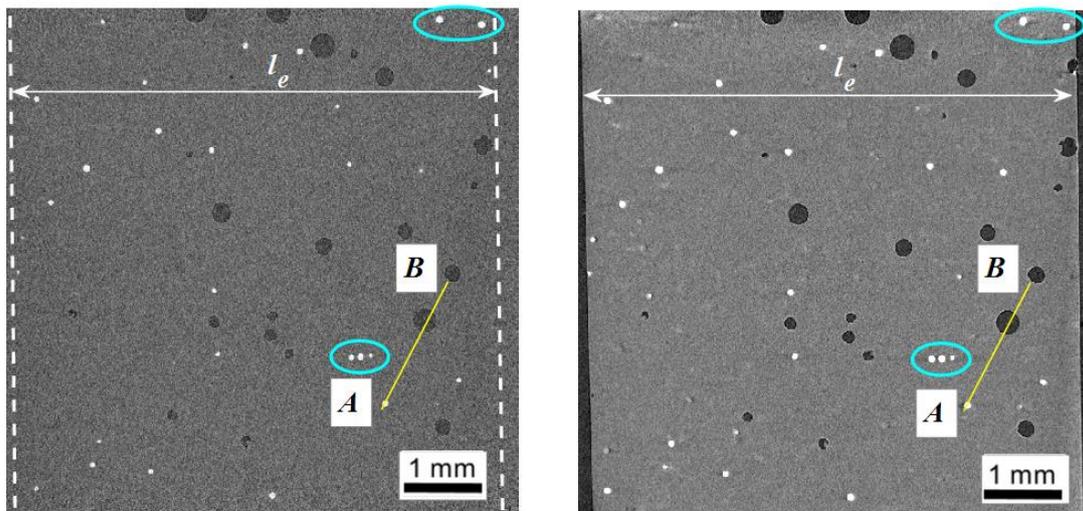
Les mesures par μ -tomographie aux rayons X ont été effectuées périodiquement pendant 4 mois avec une fréquence plus importante au début du vieillissement (toutes les 12 heures pendant les trois premiers jours) et moins fréquemment par la suite. Seule la partie supérieure de ces échantillons est analysée, à savoir un volume de $6 \times 6 \times 6 \text{ mm}^3$ comme représenté dans la **Figure 3.4**.

3.3 Choix de la configuration

La qualité des mesures tomographiques est un point clé pour obtenir des résultats fiables. Pour l'échelle considérée, trois phases sont supposées être déterminées dans la composition de l'adhésif : le milieu polymère (phase adhésive), les billes de verre et les pores, comme le montre la **Figure 3.3**. Les paramètres de mesure du tomographe ont été sélectionnés afin de détecter au mieux ces trois phases.

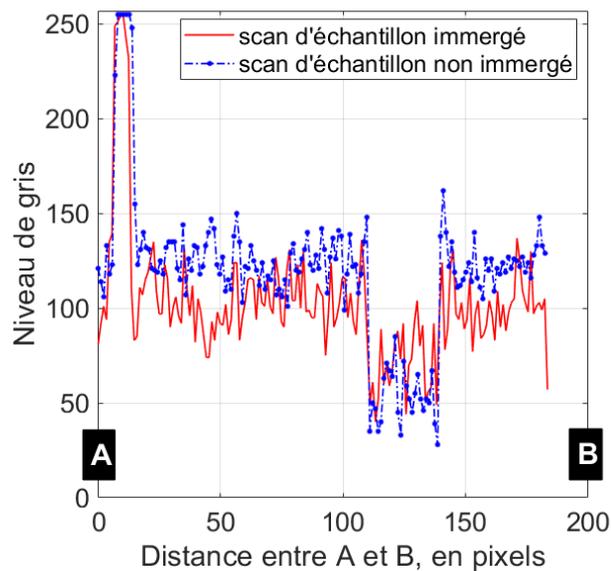
Deux configurations ont été considérées : (i) des échantillons immergés dans l'eau et (ii) des échantillons dans un environnement correspondant à l'humidité ambiante (RH~75%). La première configuration évite la désorption de l'eau pendant les 15 minutes d'acquisition des radiogrammes. Elle permet également d'éliminer certains artefacts de mesure se produisant à l'interface entre les billes de verre et la phase adhésive, comme le montre la **Figure 3.6b** (voir les ellipses bleues). Cependant, dans cette configuration, il n'est plus possible de distinguer les bords de l'échantillon, ce qui complique encore l'analyse de chaque volume. De même, l'eau qui pourrait pénétrer les pores ne peut pas être identifiée séparément. En outre, le bruit de mesure est plus important dans cette configuration (voir la **Figure 3.6c**). À l'inverse, la seconde configuration permet de distinguer l'échantillon de son environnement et ainsi de mesurer les éventuelles variations dimensionnelles extérieures de celui-ci.

Afin de comparer ces deux méthodes de mesure, la **Figure 3.6c** montre une superposition des niveaux de gris le long d'un chemin « AB » (représenté par une ligne jaune dans la **Figure 3.6a** et la **Figure 3.6b** pour les deux configurations). On peut alors observer que le bruit de mesure diminue légèrement pour la configuration d'un échantillon dans un environnement ambiant. En plus de cela, le contraste des pores augmente, ce qui facilite l'étape de segmentation des différents pores avec moins d'erreurs. À l'égard de ces premiers résultats, la configuration en environnement ambiant sera préférée à la configuration d'une mesure d'échantillons immergés.



a) Section au milieu de l'échantillon E3 scanné lorsqu'il est immergé dans l'eau (l_e représente la largeur de l'échantillon égale à 6 mm à l'état initial)

b) Section au milieu de l'échantillon E3 scanné sans être immergé dans l'eau (l_e représente la largeur de l'échantillon égale à 6 mm à l'état initial)



c) Comparaison des niveaux de gris entre les deux configurations, sur le même chemin AB

Figure 3.6 Deux configurations des analyses tomographiques

Néanmoins, il convient de noter que ces mesures seront effectuées en supposant que la désorption sera négligée pendant les mesures. Nous verrons que cette hypothèse pourrait expliquer certaines divergences dans la comparaison entre les modèles paramétrés depuis les mesures gravimétriques et les observations tomographiques

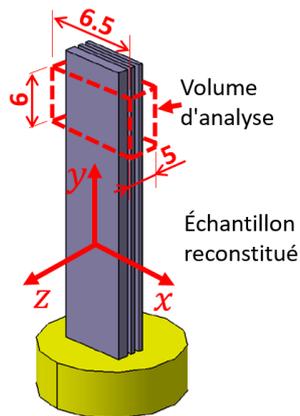
effectuées. Pour se rassurer sur la validité de l'hypothèse faite, des mesures de poids ont montré qu'un échantillon placé dans les conditions ambiante perd 0,15% en masse d'eau, en 15 min, qui correspond au temps d'exposition nécessaire aux mesures. Ce phénomène de désorption peut donc être considéré comme négligeable, comparé à l'absorption d'eau à long terme.

3.4 Traitement des données tomographiques

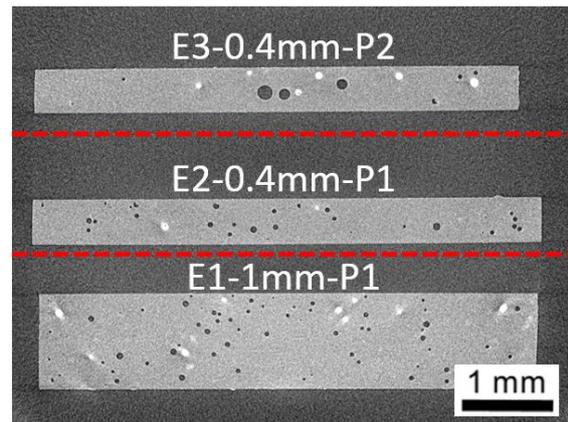
Afin d'exploiter au mieux les données issues des volumes d'adhésifs reconstruits, il est nécessaire d'effectuer une segmentation, afin d'isoler correctement les différentes phases. Il s'agit d'une problématique courante dans le domaine du traitement d'images, qui a fait l'objet de nombreuses études, proposant une grande variété de méthodologies (Sezgin et Sankur 2004).

La manière considérée comme la plus appropriée pour segmenter des données en niveaux de gris, comportant plusieurs phases, est basée sur la segmentation par seuillage. Même si cette méthode est plutôt basique, elle fournit généralement des résultats satisfaisants, en tenant compte du fait que l'histogramme des données est adéquat (c'est-à-dire que les phases sont facilement distinguables). Avant toute analyse, les volumes sont filtrés par un filtre médian 3D de taille $[3, 3, 3]$, afin de minimiser le bruit capteur, tout en préservant les contours. Le seuil peut être choisi manuellement ou calculé de manière algorithmique, cette dernière méthode étant souvent préférée. La détermination numérique du seuil peut être réalisée de différentes manières: elle peut être basée sur l'analyse de l'histogramme (Rosenfeld et Torre 1983) ou en regroupant les niveaux de gris (Otsu 1979), par exemple. De plus amples détails concernant les méthodes disponibles et celles choisies sont présentés dans des travaux précédents effectués pour un adhésif aux propriétés et caractéristiques microstructurales proches de notre étude (Dumont et al. 2021).

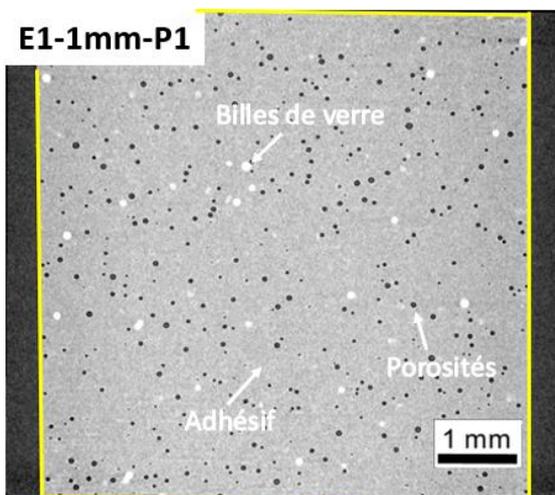
Afin d'obtenir des informations sur les 3 échantillons simultanément, le volume reconstruit, représenté par le parallélépipède rouge présenté en **Figure 3.7a**, prend les dimensions suivantes : $6,5 \times 6 \times 5 \text{ mm}^3$. Les trois volumes de chaque échantillon sont ensuite séparés comme le montre la **Figure 3.7b**, à l'aide du logiciel Fiji (Schindelin et al. 2012). Quelques artefacts sont visibles autour des billes de verre pour l'échantillon E1. Dans la **Figure 3.7c** et la **Figure 3.7d**, une section dans le plan xy à mi-épaisseur est présentée pour les échantillons E1 et E3, respectivement. Sur ces deux figures, les porosités, les billes de verre et la phase d'adhésive ainsi que leur distribution sont clairement visibles.



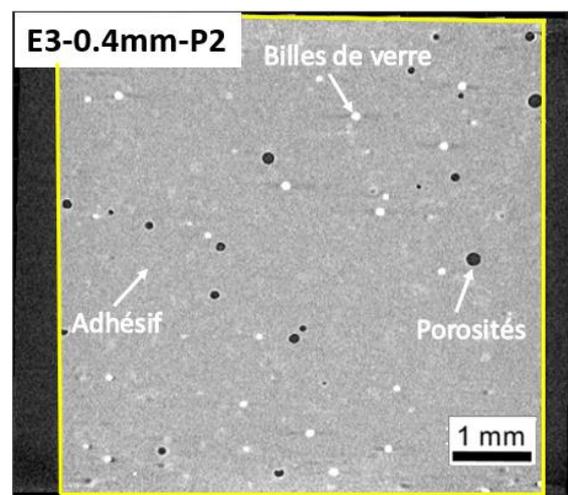
a) Échantillons et volume étudiés par μ -tomographie aux rayons X (dimensions en mm)



b) Section dans le plan xz du volume reconstruit des trois échantillons



c) CT-scan reconstitué dans le plan xy (échantillon E1)



d) CT-scan reconstitué dans le plan xy (échantillon E3)

Figure 3.7 Volumes reconstruits des échantillons, obtenus par μ -tomographie aux rayons X

L'air entourant chaque échantillon a été retiré en détectant le contour effectif de l'échantillon (marqué en jaune dans la **Figure 3.7c** et la **Figure 3.7d**). Ce contour a été identifié pour chaque image dans le plan xy . Finalement, le volume de l'échantillon E1 (épaisseur nominale de 1 mm) est composé de 227 images parallèles au plan xy , chaque image ayant une taille de 1300 x 1400 pixels². Quant aux échantillons E2 et E3 (épaisseur nominale de 0,4 mm), les volumes correspondants contiennent respectivement 103 et 86 images parallèles au plan xy , avec la même taille de 1300 x 1400 pixels².

L'identification du contour de l'échantillon dans chaque image a été obtenue en utilisant l'algorithme *Random Walks* proposé dans les travaux de Grady (2006), qui s'avère très efficace dans ce cas. Ainsi, le volume total occupé par l'échantillon peut être considéré comme la somme des pixels qui sont à l'intérieur du contour de toutes les images. Un masque peut alors être construit pour chaque image. À titre d'exemple, dans la **Figure 3.8b**, le masque associé à l'image de la **Figure 3.8a** est présenté. Les pixels blancs représentent le volume de l'échantillon et les pixels noirs représentent la zone entourant l'échantillon.

Cette méthode d'analyse d'images a permis d'obtenir tous les résultats présentés dans la suite de cette étude.

4. Analyse de l'absorption d'eau par μ -tomographie aux rayons X

4.1 État initial de l'adhésif

Pour bien comprendre l'effet de l'absorption d'eau dans les matériaux adhésifs, il est très intéressant de connaître la microstructure, la distribution et les proportions de chaque phase à l'état initial. L'état initial peut être considéré comme l'état de l'adhésif après la cuisson et le séchage des échantillons. Si l'analyse optique classique avec le microscope KEYENCE VHX-7000 a pu révéler la présence de chacune de ces phases, la μ -tomographie aux rayons X peut permettre de déterminer quantitativement les différentes phases qui composent l'adhésif.

La **Figure 3.9a** montre la distribution spatiale des pores dans l'échantillon E1 (d'une épaisseur de 1 mm). On observe une distribution globalement homogène avec quelques pores plus importants situés près de l'axe y . L'origine de ces pores pourrait être principalement liée au processus de mélange du composant A (résine) et du composant B (durcisseur). De manière directe, le processus réalisé dans des conditions atmosphériques pourrait incorporer quelques bulles d'air dans le mélange. Par ailleurs, la matrice contient des billes de verre, ajoutées par le fabricant pour assurer une épaisseur minimale lors du processus de collage dans le cas où l'épaisseur de l'adhésif n'est pas imposée par des éléments spécifiques. Ces billes de verre pourraient aussi être responsables des porosités de dimensions plus importantes, comme l'ont observé Dumont et al. (2021).

La **Figure 3.9c** montre la distribution des pores dans l'échantillon E2. Cette distribution est principalement homogène et similaire à celle de l'échantillon E1, malgré une épaisseur plus faible (environ 0,4 mm). La distribution des pores dans l'échantillon E3 est représentée dans la **Figure 3.9e**. L'effet de la mise sous vide, lors du

conditionnement de la plaque C (plaque dans laquelle E3 a été prélevé), sur la taille et la distribution des pores, est clairement visible. Peu de pores sont observés, caractérisés par de très grands diamètres.

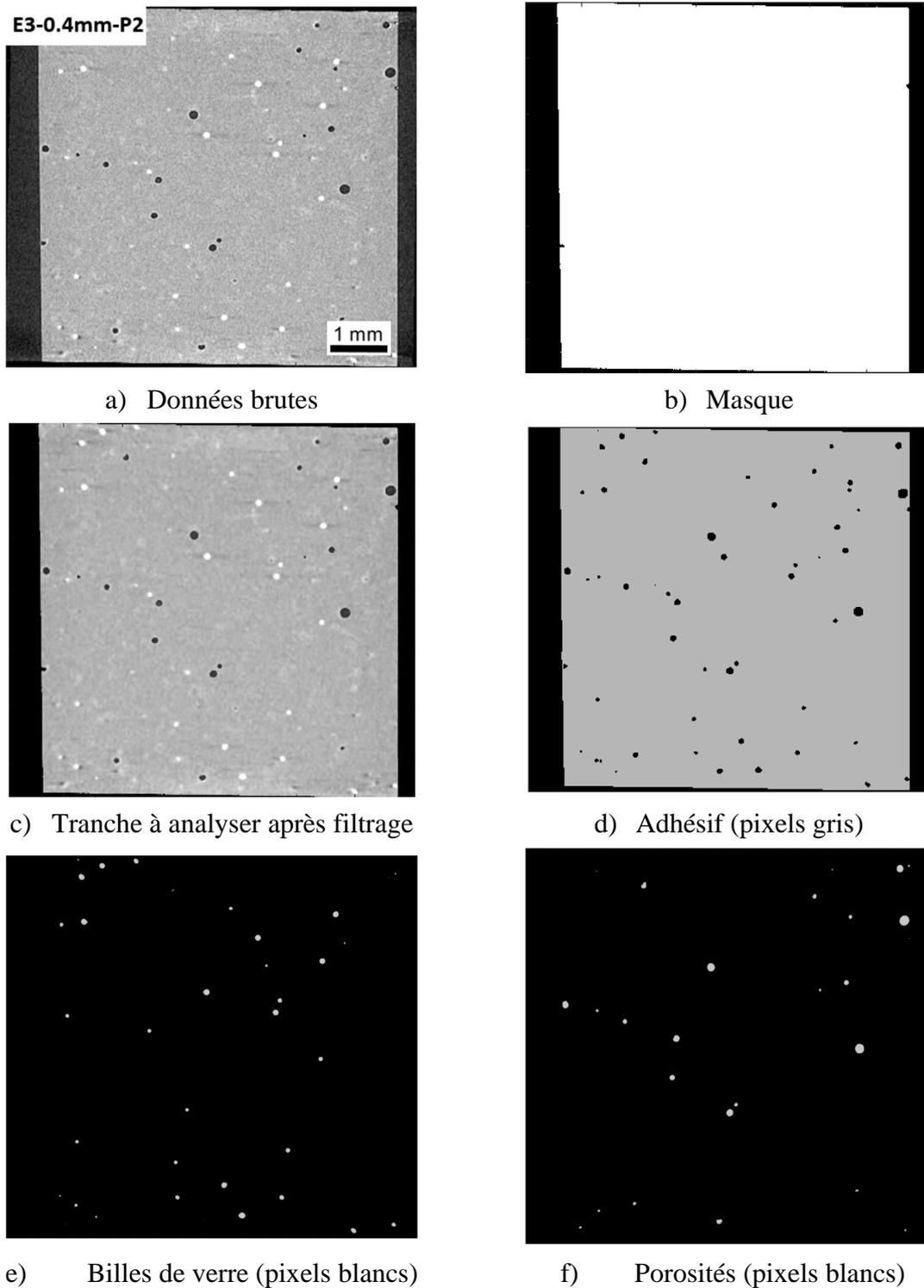


Figure 3.8 Résultats obtenus suite à la segmentation des phases de l'adhésif

La distribution des billes de verre dans les échantillons E1, E2 et E3 ne change que peu, étant représentée dans les **Figures 3.9b, 3.9d et 3.9f**, respectivement. Les billes de verre ont une forme géométrique plutôt sphérique. Elles sont principalement pleines, mais des billes creuses ont également été observées avec une épaisseur de paroi comprise entre 20 μm et 30 μm .

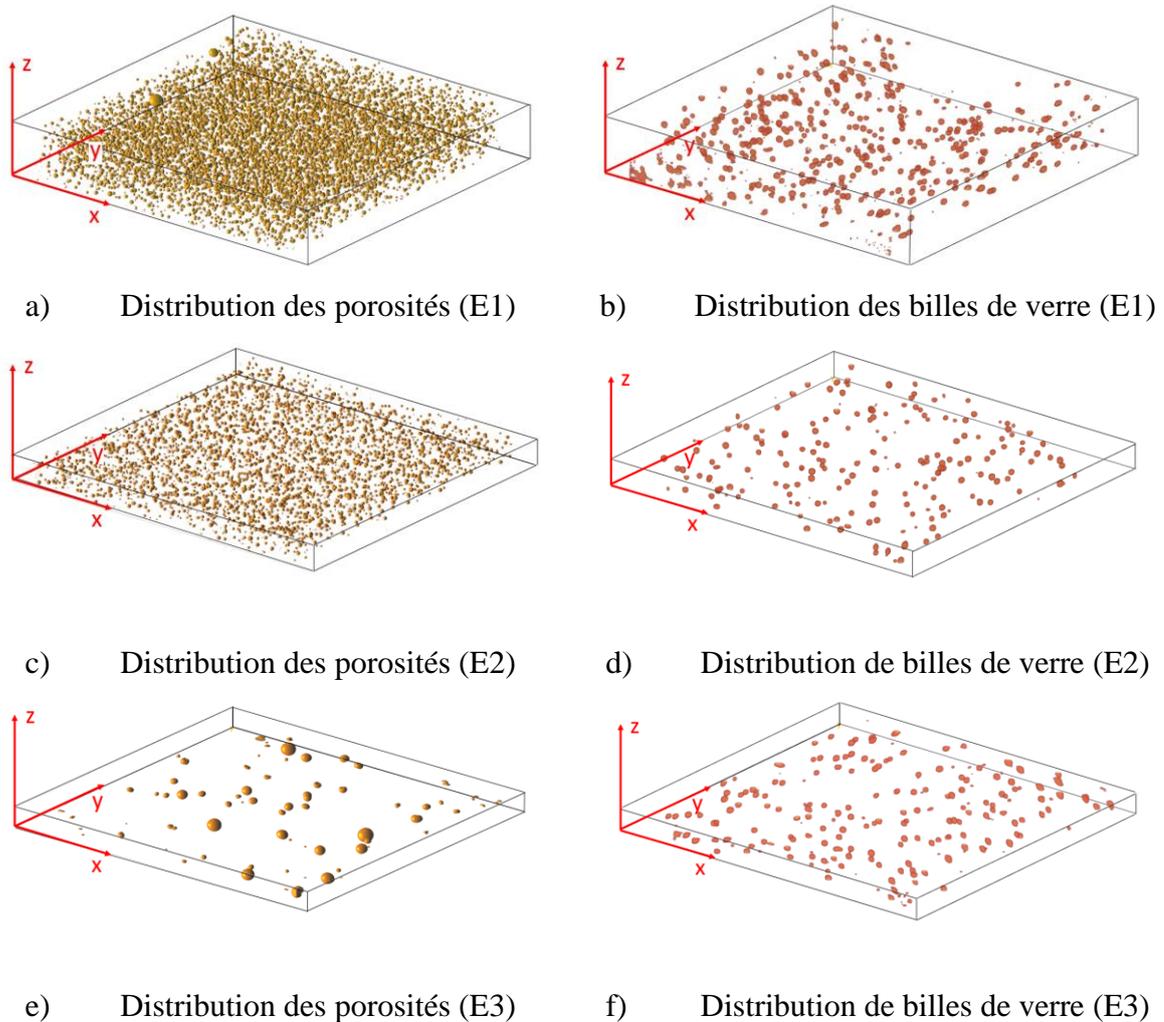


Figure 3.9 Distribution des phases dans les échantillons de colle

D'un point de vue quantitatif, la distribution des pores selon leurs diamètres équivalents est représentée dans la **Figure 3.10a** pour les trois échantillons. La distribution est plutôt gaussienne pour E1 et E2, avec des diamètres équivalents variant entre 10 μm et 90 μm . Plus de pores sont détectés pour l'échantillon E1 que pour l'échantillon E2, ce qui était attendu en raison de la plus grande épaisseur de l'échantillon E1, conduisant à un volume environ 2,2 fois plus grand. En revanche, pour l'échantillon E3, la distribution est surtout linéaire, avec un diamètre équivalent variant entre 20 μm et 274 μm .

La **Figure 3.10b** montre la distribution des billes de verre en fonction de leur diamètre équivalent. Le diamètre équivalent des billes de verre varie entre 18 μm et 120 μm , avec une tendance similaire pour les trois échantillons. L'échantillon E1, dont le volume est plus important, contient à nouveau plus de billes.

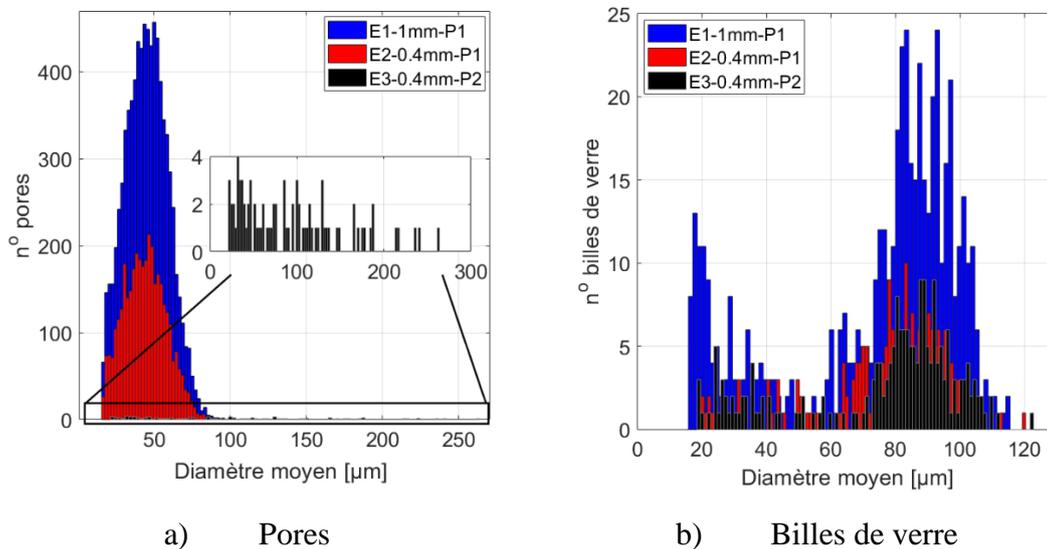


Figure 3.10 Nombre de pores et de billes de verre dans les échantillons

Afin de mieux comprendre les différences entre les trois échantillons, la fraction de volume de chaque phase a été représentée dans la **Figure 3.11** pour chacun d'entre eux. Le taux de porosité diffère pour les trois échantillons. Dans le cas présent, des fractions de porosité de 1,54% et 1,37% ont été trouvées, respectivement pour les échantillons E1 et E2. Par conséquent, la variation de l'épaisseur semble peu influencer la fraction volumétrique des porosités, dans le sens où la fraction volumique des pores n'augmente que peu avec l'épaisseur. Néanmoins, ce résultat pourrait être mis en corrélation avec certains résultats de la littérature (Carbas et al., 2021; Chai, 2004; da Silva et al., 2006; Gleich et al., 2001) qui tendent à montrer que les joints plus épais avaient une résistance à la rupture plus faible. Cette chute de propriétés mécaniques pourrait s'expliquer par la présence de pores plus denses dans les joints plus épais.

Sur la **Figure 3.11a**, on peut également constater que l'effet de la mise sous vide de l'adhésif, à l'état pâteux juste après le mélange, apporte une amélioration significative sur la fraction volumique des porosités, étant réduite de 1,37 % pour l'échantillon E2 (sans vide) à 0,65 % pour l'échantillon E3 (avec vide). Cependant, même si le taux global de porosité est beaucoup plus faible dans l'échantillon E3, la présence de pores de taille très importante peut être préjudiciable à la résistance mécanique.

La fraction volumique des billes de verre vaut environ 0,33% et est quasi-similaire pour les trois échantillons. Le nombre de pores et de billes de verre par unité de volume est indiqué dans la **Figure 3.11b**. Pour l'échantillon E1, on trouve 263 pores par mm³ contre 255 pores par mm³ pour l'échantillon E2. Ainsi, l'effet de l'épaisseur sur la formation des pores est difficilement observable. En revanche, on ne trouve que 6 pores par mm³ dans l'échantillon E3. Par ailleurs, la densité des billes de verre est d'environ 16 billes par mm³, quel que soit l'échantillon considéré.

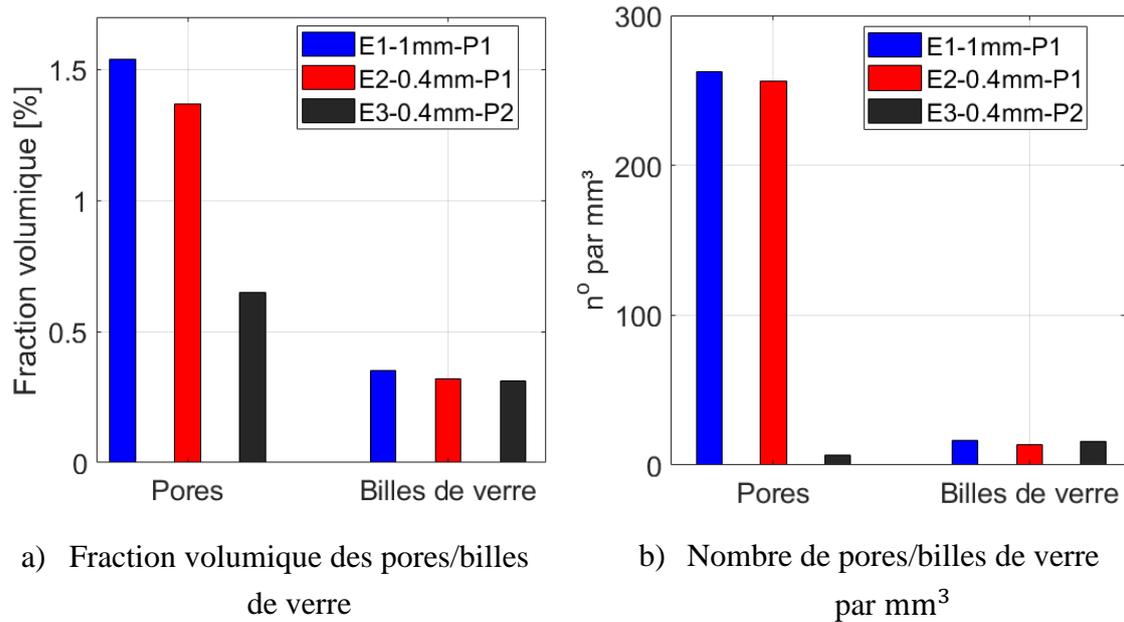


Figure 3.11 Fractions de volume et nombre de pores et de billes de verre dans les différents échantillons

Dans la **Figure 3.12**, l'architecture de la phase « adhésive » a été représentée en éliminant les pores et les billes de verre. Le changement de la section effective est un indicateur semilocal qui pourrait fournir des informations pertinentes sur la compacité de l'adhésif. La **Figure 3.13** montre les trois sections effectives relatives, selon les trois directions du cadre de référence représenté dans la **Figure 3.12**. Ces sections effectives relatives sont obtenues à l'aide des expressions suivantes :

$$S_x = \frac{S_{ex}}{S_{tx}} \quad (3.2)$$

$$S_y = \frac{S_{ey}}{S_{ty}} \quad (3.3)$$

$$S_z = \frac{S_{ez}}{S_{tz}} \quad (3.4)$$

où S_{ex} , S_{ey} et S_{ez} représentent les sections effectives dans les directions \vec{x} , \vec{y} et \vec{z} respectivement. Pour déterminer S_{ex} par exemple, on réalise une coupe dans l'adhésif à une valeur donnée de x , avec un plan perpendiculaire à l'axe x (une telle section est similaire à celle proposée dans la **Figure 3.8d**). S_{ex} est définie par l'intersection du plan avec le matériau polymère seul (phase adhésive). S_{tx} , S_{ty} et S_{tz} représentent les dimensions totales de la section considérée dans les directions \vec{x} , \vec{y} et \vec{z} respectivement. Pour déterminer S_{tx} , une section est réalisée dans l'adhésif comme précédemment, mais toutes les phases sont considérées ici dans la détermination de l'intersection du plan avec l'échantillon.

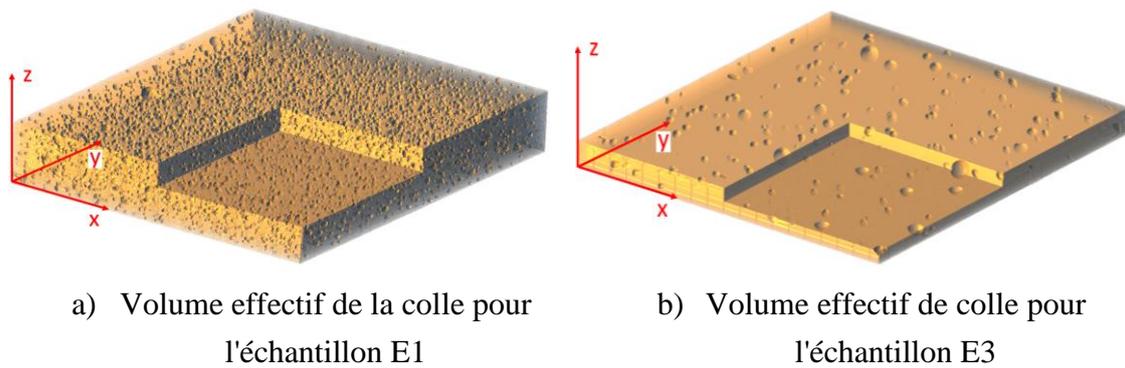
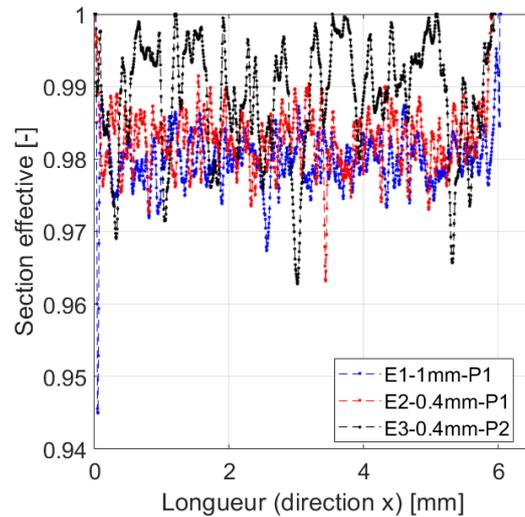


Figure 3.12 Représentation 3D du volume effectif de colle pour les échantillons E1 et E3

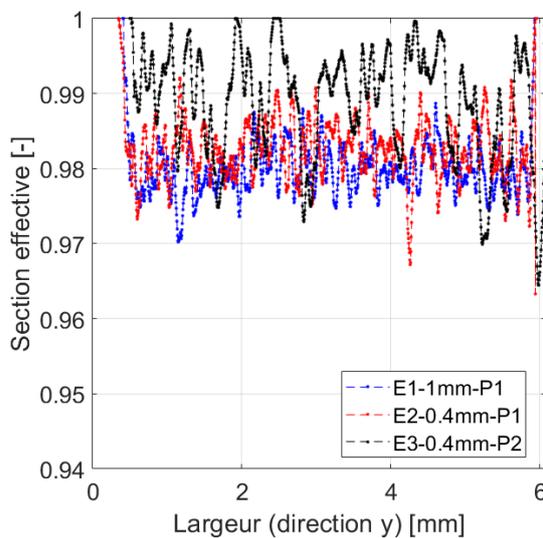
Dans la **Figure 3.13a**, l'évolution de la section effective relative S_x est représentée pour les trois échantillons. Une distribution plutôt homogène dans la direction \vec{x} est observée pour les trois échantillons. La valeur moyenne de chaque courbe reste cohérente avec le taux de porosité associé, déterminé précédemment. Dans les échantillons E1 et E2, les sections normales sans porosité (avec $S_x=1$) ne sont pas observées. La plage de variation de S_x est plus grande pour l'échantillon E3. Ceci est dû au fait que, localement, il peut y avoir des porosités relativement importantes qui pourraient réduire la section S_x de près de 4% et, à l'inverse, qu'il existe également plusieurs sections sans aucune porosité.

L'évolution de la section effective relative S_y est illustrée dans la **Figure 3.13b**, qui s'avère très similaire à la précédente dans la direction \vec{x} . Cela signifie que les défauts de type porosités sont uniformément répartis dans les sections perpendiculaires au plan xy . Au contraire, dans la **Figure 3.13c**, des évolutions significativement différentes sont observées pour la section effective relative S_z . Si l'on considère d'abord les échantillons E1 et E2, on observe une évolution de S_z plus facilement caractérisable (tendance isolée du bruit) sur les zones proches des surfaces supérieures/inférieures, ce qui indique une

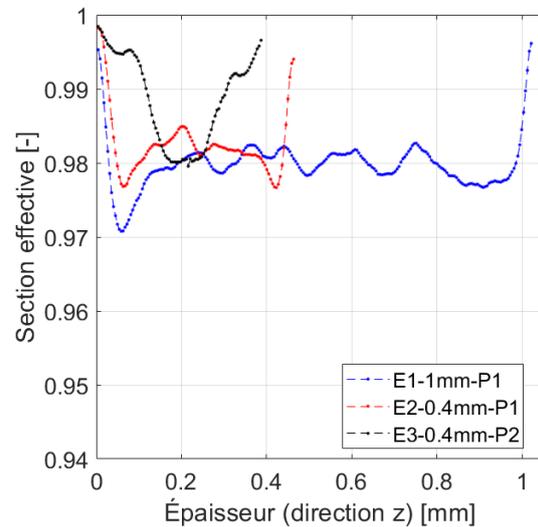
localisation significative des pores loin de ces surfaces dans cette direction. L'explication pourrait être que, près des deux plaques d'aluminium utilisées pour la fabrication des échantillons, il y a suffisamment d'énergie de surface pour « attirer » le matériau polymère, et les pores seraient « poussés » vers le centre du joint. Une évolution similaire est observée pour l'échantillon E3 où les pores les plus importants sont positionnés au milieu du joint, conduisant à une évolution de 2% de la section effective pour une variation de la position à travers l'épaisseur d'environ 200 μm , située ici à mi-épaisseur.



a) Section effective S_x dans la direction \vec{x}



b) Section effective S_y dans la direction \vec{y}

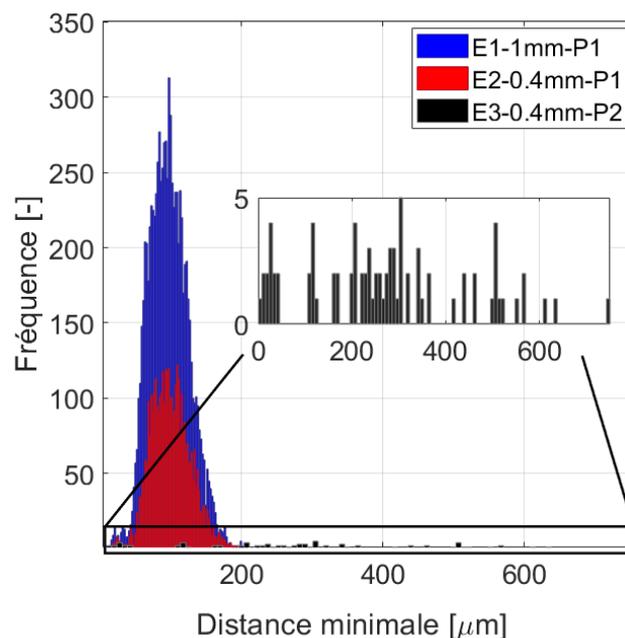


c) Section effective S_z dans la direction \vec{z}

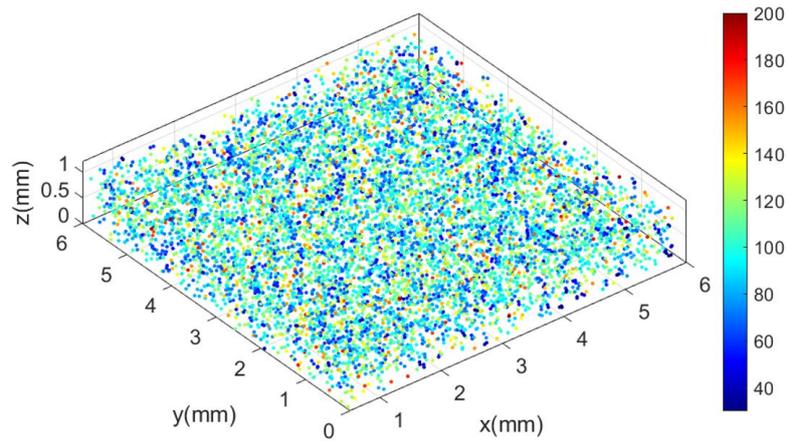
Figure 3.13 Évolution des sections effectives pour les trois échantillons

Un autre paramètre étudié à l'état initial du matériau adhésif est la distance minimale entre les pores. En d'autres termes, un paramètre est attribué à chaque pore i qui représente la distance minimale entre ce pore i et le pore le plus proche. Ce paramètre est destiné à détecter si des groupes de pores se sont formés. D'un point de vue mécanique, de telles zones peuvent être considérées comme affaiblies, car elles seront caractérisées localement par des volumes de matière faible. En particulier, ces zones affaiblies peuvent fortement influencer l'amorçage et la propagation des fissures.

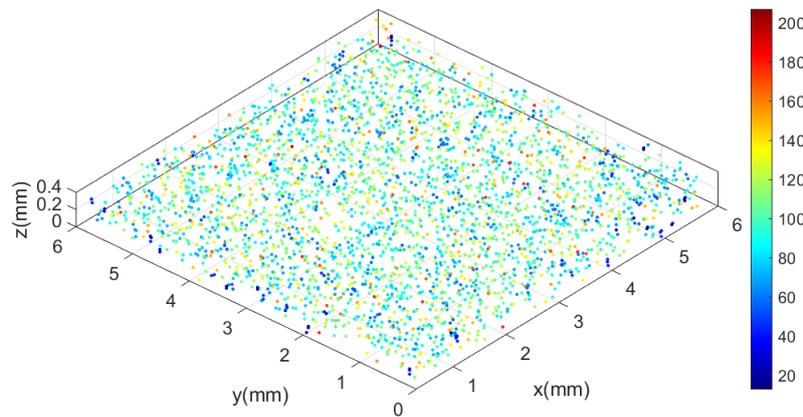
La **Figure 3.14a** représente la distribution de ces distances minimales pour chaque pore. La distance minimale présente une distribution normale et varie entre 19 μm et 185 μm pour les échantillons E1 et E2. La valeur moyenne correspondante est de 95 μm . La distribution de la distance minimale des pores pour l'échantillon E3 est plutôt uniforme, allant de 5 μm à 679 μm . La valeur moyenne correspondante est de 315 μm . Dans la **Figure 3.14b**, la distribution spatiale de la distance minimale a été tracée pour l'échantillon E1, en positionnant spatialement le barycentre de chaque pore. Une distribution relativement homogène peut être observée, sans avoir détecté de zones avec des distances minimales particulièrement faibles ou élevées. De même, ce paramètre est représenté pour les échantillons E2 et E3 dans les **Figures 3.14c** et **3.14d**, respectivement. Il n'y a pas de différences significatives entre les échantillons E1 et E2. Au contraire, l'échantillon E3 présente des distances minimales beaucoup plus importantes entre les pores. Dans ce cas, la distribution spatiale est moins homogène, avec des zones composées de très peu de pores et des zones avec des densités de pores beaucoup plus élevées.



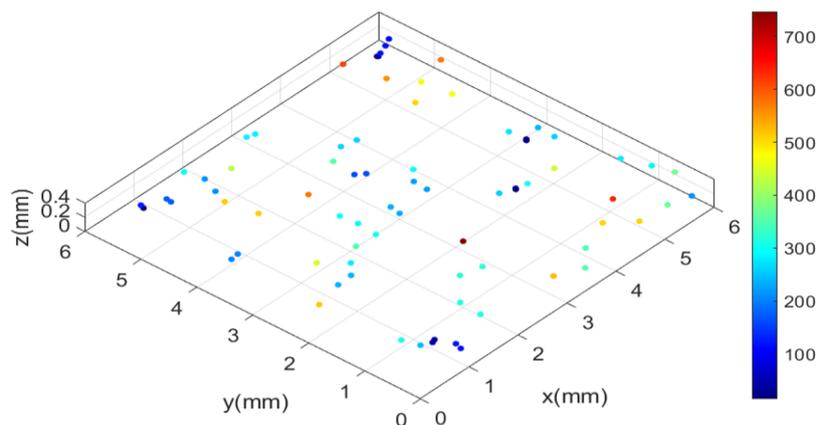
a) Distribution des distances minimales associées à chaque pore



- b) Distribution spatiale, en code couleur, pour chaque pore de l'échantillon E1 (la barre de couleur représente la distance minimale en μm)



- c) Distribution spatiale, en code couleur, pour chaque pore de l'échantillon E2 (la barre de couleur représente la distance minimale en μm)



- d) Distribution spatiale, en code couleur, pour chaque pore de l'échantillon E3 (la barre de couleur représente la distance minimale en μm)

Figure 3.14 Distances minimales entre les pores

En plus de l'analyse précédente, la forme des défauts de type pores a été minutieusement caractérisée en calculant leur sphéricité, qui représente le niveau de similitude entre la forme d'un objet et celle d'une sphère. La formule utilisée ici pour calculer la sphéricité a été initialement proposée par Wadell (1935) et s'écrit :

$$\psi = \frac{\pi^{\frac{1}{3}}(6V_p)^{\frac{2}{3}}}{A_p} \quad (3.5)$$

où V_p et A_p représentent respectivement le volume et la surface des pores. Le taux de sphéricité est nécessairement compris entre 0 et 1. À titre d'exemple, ψ est égal à 1 pour une sphère, 0,806 pour un cube, 0,874 pour un cylindre et 0,671 pour un tétraèdre.

Dans la **Figure 3.15**, la distribution de la sphéricité des pores par rapport à leur diamètre équivalent est représentée pour les trois échantillons différents. On constate que la plupart des pores ont une géométrie proche d'une sphère. Seuls quelques rares pores ont une valeur de sphéricité inférieure à 0,6. Ces pores peuvent résulter de la fusion de plusieurs pores et sont caractérisés par un petit diamètre équivalent, souvent inférieur à 20 μm , ce qui donne lieu à des formes géométriques complexes après voxélisation.

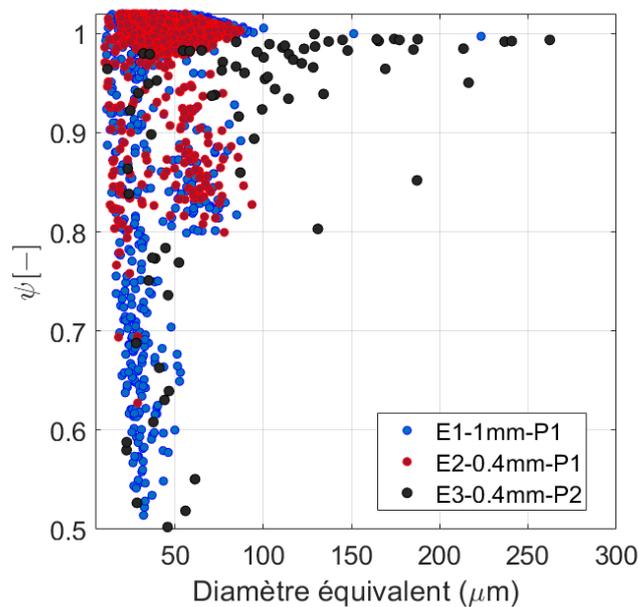


Figure 3.15 Sphéricité des pores

4.2 Effet de l'eau sur l'adhésif

4.2.1 Visualisation des fronts de diffusion

Dans le cadre de la diffusion de l'eau, plusieurs auteurs se sont intéressés à la détection du front d'eau, notamment dans des milieux hétérogènes tels que le béton, par exemple (Van Belleghem et al., 2016). Au cours de la diffusion, l'eau pénètre le matériau et peut modifier localement sa densité, ce qui permet de détecter la présence d'eau par la tomographie.

La **Figure 3.16** représente une tranche transversale de l'échantillon E3. Cette section est obtenue en coupant l'échantillon avec un plan parallèle au plan xz à mi-distance entre les bords (voir **Figure 3.7a**). Afin de visualiser l'évolution du profil d'eau, cette section est représentée pour huit temps de vieillissement successifs entre l'état initial (0 jours) et un état final considéré 4 mois plus tard (120 jours). Malheureusement, un front d'eau à l'intérieur de la phase « adhésive », qui aurait pu être caractérisé par une variation de niveaux de gris dans la direction z , n'est pas directement observable. Plusieurs raisons sont susceptibles d'expliquer cela. Tout d'abord, il est à noter que la densité de l'eau déminéralisée dans les conditions utilisées est de 1020 kg/m^3 , étant très proche de celle de l'adhésif égale à 1087 kg/m^3 . Ainsi, comme nous avons pu le voir précédemment il est difficile de différencier l'eau de la phase « adhésive » par des mesures tomographiques. D'autre part, l'eau est censée remplir, selon les théories associées aux modèles de diffusion, les volumes libres de l'échantillon par capillarité. Ces volumes libres sont définis comme localisés entre les chaînes de molécules (Chen et al., 2001) et leurs tailles caractéristique sont inférieures au micromètre. Ils ne représentent donc pas les porosités évaluées par micro-tomographie. En effet ces volumes sont trop faibles pour être caractérisés par ce moyen, pour la résolution choisie. Par conséquent, ce scénario présenté par les théories de diffusion, ne pourra malheureusement pas être évalué.

Cela étant dit, on peut remarquer sur la **Figure 3.16** un premier phénomène dû à l'absorption d'eau : le changement du volume de l'échantillon. Plus précisément, on observe que la largeur de l'échantillon E3, notée l_0 à l'état initial, change légèrement à partir du début d'immersion, devenant alors l_i . Ce changement est observé en particulier dans les premiers jours de vieillissement (jusqu'à 10-15 jours), après quoi le phénomène diminue considérablement en intensité. Cette variation de taille est certainement due à un gonflement hygroscopique.

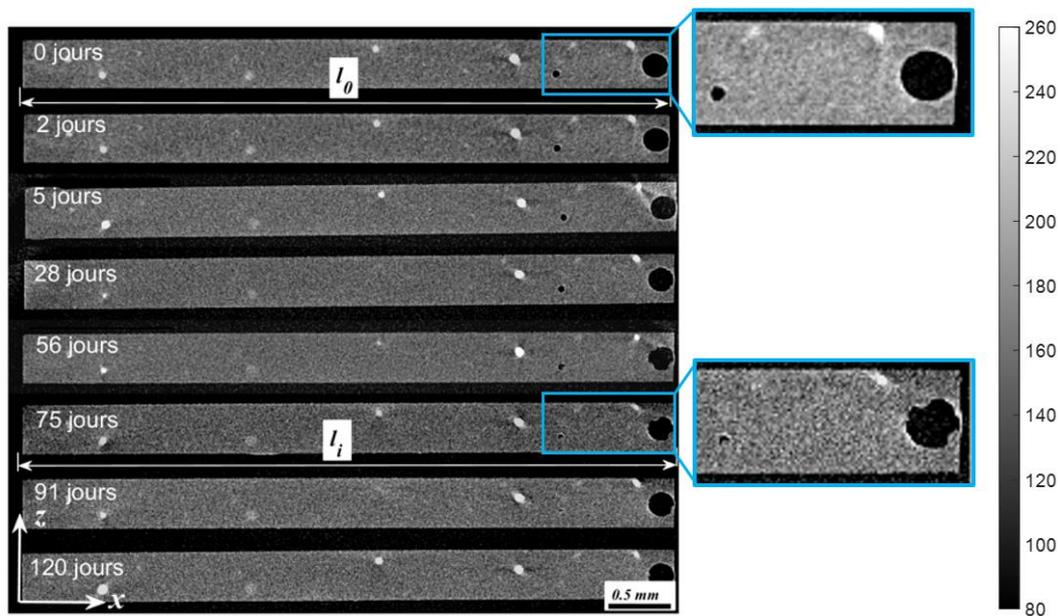


Figure 3.16 Niveaux de gris de l'échantillon E3 en fonction du temps de vieillissement

Le deuxième phénomène observé dans la **Figure 3.16**, lors de la diffusion d'eau, est la présence de gouttes d'eau dans les pores. Si les pores finissent par se remplir d'eau (alors que les billes de verre restent quasi-inchangées), l'eau occupant les pores présentant un niveau de gris presque identique à celui de la phase adhésive, du fait de la proximité des valeurs de densités respectives de l'eau déminéralisée et de l'adhésif. Donc, même si aucune variation du niveau de gris n'a été détectée dans la phase adhésif, l'idée est de se servir du remplissage de ces pores comme témoin d'une teneur en eau locale dans l'échantillon. Ce deuxième phénomène de remplissage des porosités observé dans la **Figure 3.16** est plutôt très lent. Comme constaté dans la **Figure 3.17**, pour des observations effectuées sur une section de l'échantillon E2, les premières gouttes d'eau visibles dans les pores ne sont visibles par tomographie qu'après environ 10 jours d'immersion correspondant à une teneur en eau estimée par suivi gravimétrique d'environ 4%.

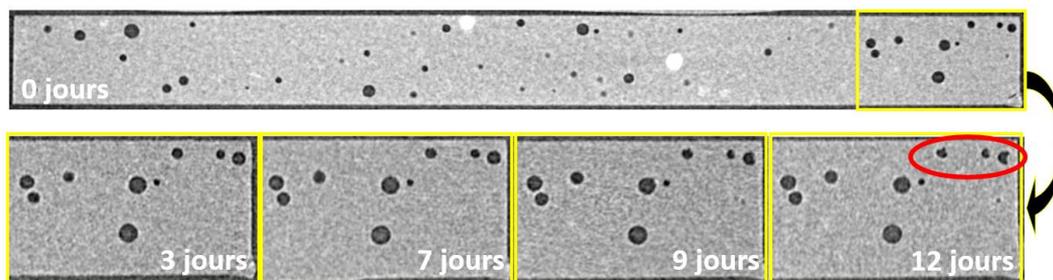


Figure 3.17 Remplissage des pores de l'échantillon E2 en fonction du temps de vieillissement

Afin d'analyser encore plus en détail le remplissage des pores, une section dans le plan xy a été réalisée à une distance de $54\ \mu\text{m}$ de la surface de l'échantillon E2. La **Figure 3.18** montre l'évolution du remplissage à cette section entre l'état initial (**Figure 3.18a**) et après 28 jours (**Figure 3.18b**) d'immersion. Les pores semblent se rétrécir considérablement et changer la forme géométrique, en raison de l'eau qui occupe leurs volumes.

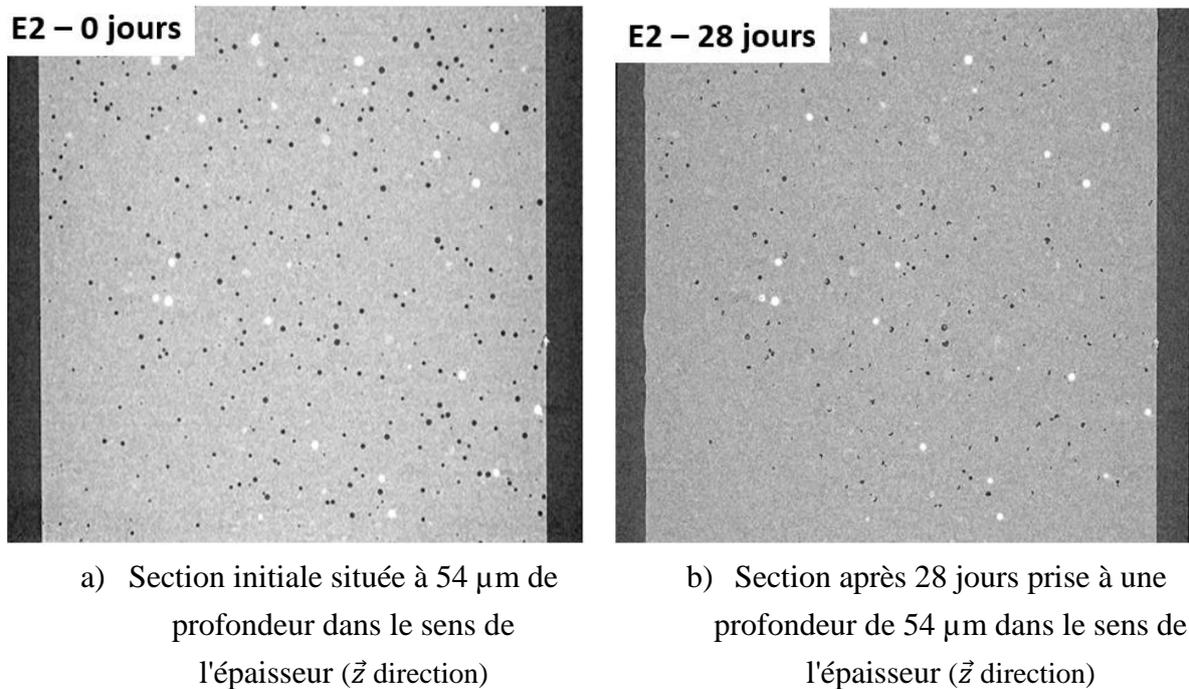


Figure 3.18 Tranches de l'échantillon E2 illustrant le remplissage des pores

En conséquence, grâce à la tomographie, deux phénomènes apparaissent après vieillissement en eau qui pourraient être dus à l'absorption d'eau ont pu être observés : (i) l'évolution du volume du matériau adhésif ; et (ii) la pénétration de l'eau dans les pores. Les tendances de ces phénomènes dans le temps ont également été notées, en constatant que l'augmentation du volume s'opère plus rapidement dans la première partie du cycle de vieillissement, et qu'au contraire, la présence de l'eau dans les pores est lente. À partir de ces considérations, l'évolution quantitative des phases constitutives du matériau et leur forme seront analysées dans les sections suivantes, afin d'expliquer, par des évolutions dans la microstructure, les mécanismes qui définissent la cinétique d'absorption de l'eau.

4.2.2 Évolution des rapports volumiques des composants de l'adhésif

Bien que l'on ne puisse pas détecter l'évolution du front d'eau directement sur l'adhésif, il est cependant possible de déterminer l'évolution de chaque phase constituant

le matériau adhésif en termes de rapport de volume. Tout d'abord, on étudie l'évolution avec le temps de vieillissement du volume dont la densité (niveaux de gris) est proche de celle du matériau polymère ou de l'eau. Cette variation de volume est calculée comme suit :

$$\Delta V_a(\%) = \frac{V_{adh(t)} - V_{adh_0}}{V_{adh_0}} \times 100 \quad (3.6)$$

où $V_{adh(t)}$ représente le volume de la phase « adhésive » (défini comme volume de matière auquel est soustrait les volumes des pores et des billes) et d'eau absorbé pour un temps de vieillissement t . V_{adh_0} représente ce volume de phase « adhésive » et d'eau à l'état initial. À chaque instant t , ce volume $V_{adh(t)}$ est alors calculé comme la différence entre le volume total de l'échantillon $V_{total(t)}$ et le volume des billes de verre $V_{billes(t)}$, ainsi que le volume des pores $V_{pores(t)}$:

$$V_{adh(t)} = V_{total(t)} - V_{billes(t)} - V_{pores(t)} \quad (3.7)$$

Les fractions volumétriques des pores et des billes de verre bien identifiables par tomographie sont déterminées à l'aide des expressions suivantes :

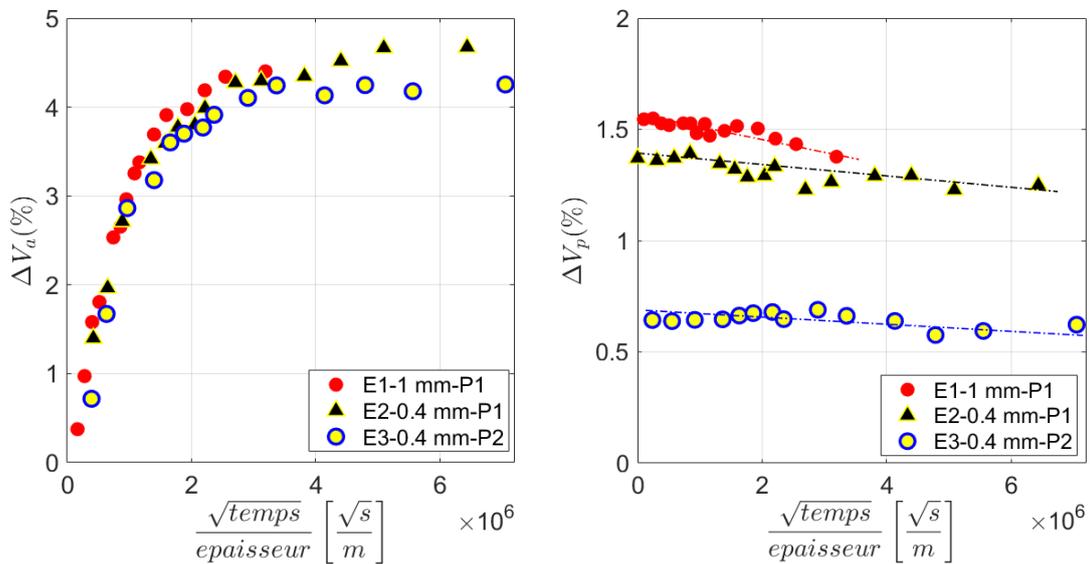
$$\Delta V_p(\%) = \frac{V_{pores(t)} - V_{pores_0}}{V_{adh_0}} \times 100 \quad (3.8)$$

$$\Delta V_b(\%) = \frac{V_{billes(t)} - V_{billes_0}}{V_{adh_0}} \times 100 \quad (3.9)$$

où $V_{pores(t)}$ et $V_{billes(t)}$ représentent respectivement les volumes des pores et des billes à un temps de vieillissement t , et V_{pores_0} et V_{billes_0} représentent les mêmes volumes à l'état initial.

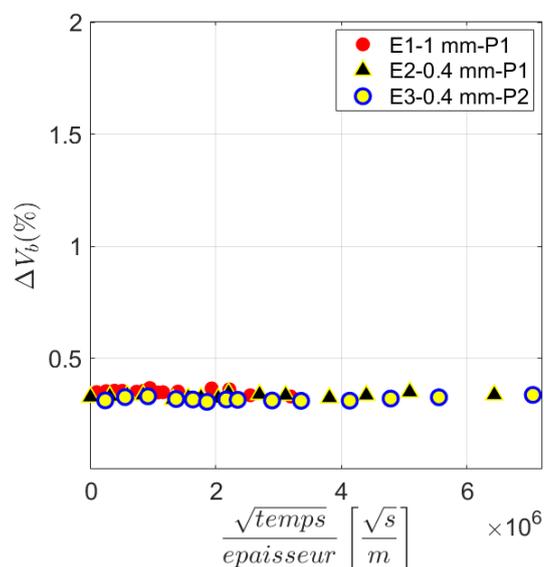
La **Figure 3.19a** montre l'évolution relative du volume de la phase « adhésive » et d'eau ΔV_a pour chaque échantillon en fonction de la racine carrée du temps normalisé par l'épaisseur de l'échantillon. Les résultats semblent caractériser une cinétique non fickienne d'absorption assez classique pour les trois échantillons. Un premier régime est d'abord observé au cours duquel le volume d'adhésif augmente jusqu'à un pourcentage de près de 4%, dans les premières jours ($t \sim 10$ jours). La deuxième phase est ensuite caractérisée par une augmentation du volume ΔV_a , très lente. Plus précisément, au cours des 110 jours suivants, l'évolution de volume est assez linéaire, mais l'augmentation

correspondante ne dépasse pas 0,8 %. Cette tendance est valable pour les trois échantillons étudiés.



a) Évolution du volume d'adhésif et d'eau en fonction du temps de vieillissement

b) Évolution de la fraction volumétrique des pores en fonction du temps de vieillissement



c) Évolution de la fraction volumétrique des billes de verre en fonction du temps de vieillissement

Figure 3.19 Évolution des différentes phases du matériau adhésif

Dans la **Figure 3.19b**, l'évolution de la fraction de porosité ΔV_p est représentée, toujours en fonction de la racine carrée du temps divisée par l'épaisseur de l'échantillon. Pour l'échantillon E1, on observe une lente diminution de ΔV_p . Un comportement similaire est observé sur l'échantillon E2. En revanche l'échantillon E3 montre une première étape pendant laquelle ΔV_p est stable et diminue qu'après $3 \cdot 10^6 \frac{\sqrt{s}}{m}$. Cette première étape pendant laquelle ΔV_p est stable semble être influencé par la distribution spatiale des pores. Si ce premier régime semble exister pour E3, c'est probablement en raison de la distance moyenne assez importante entre les surfaces d'échange considérées pour la diffusion 1D. En raison de la taille relativement importante des pores dans cet échantillon, on constate qu'ils sont davantage situés à mi-épaisseur qu'à proximité des surfaces libres.

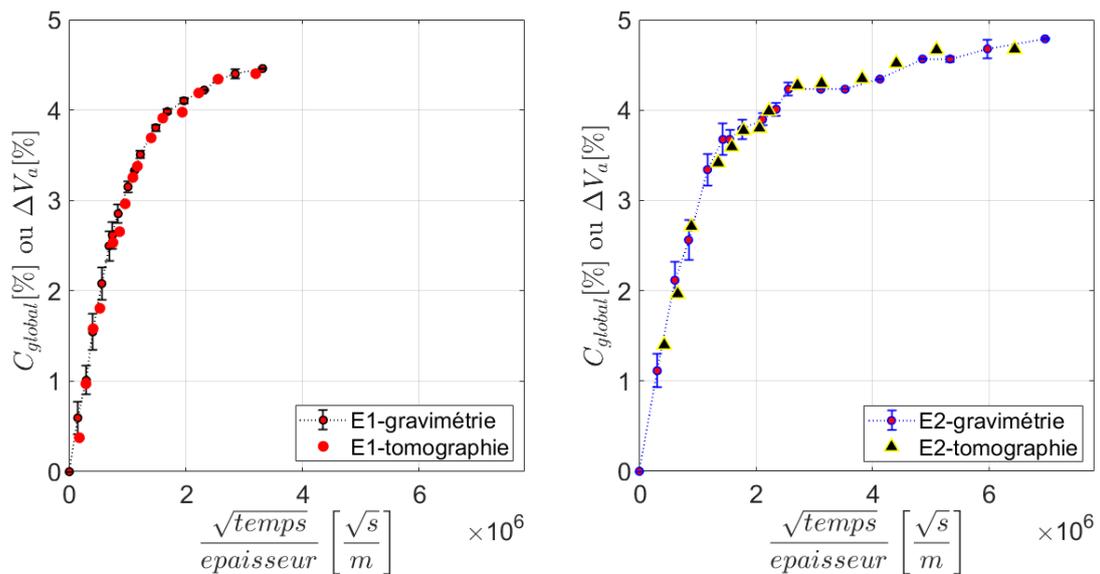
La **Figure 3.19c** présente l'évolution de la fraction volumique des billes de verre ΔV_b . Les trois échantillons présentent une fraction volumique de billes de verre quasi-constante pendant toute la durée de la mesure, ce qui suggère que l'eau ne pénètre pas dans les billes, comme cela est naturellement attendu, en raison de l'hydrophobie du matériau de verre. Par ailleurs, ces résultats renforcent la robustesse de la méthode de traitement d'images et permettent de s'assurer que les volumes étudiés sont représentatifs des phases analysées. Une comparaison entre ces résultats obtenus par la μ -tomographie aux rayons X et les données gravimétriques est envisagée dans la section suivante pour renforcer la validation d'analyse des mécanismes d'absorption d'eau avec la stratégie proposée.

4.2.3 Comparaison entre les résultats des essais gravimétriques et l'analyse par la μ -tomographie aux rayons X

Dans la **Figure 3.20** sont représentées les comparaisons entre l'évolution du volume associé à la phase « adhésive » et eau ΔV_a obtenue par analyse tomographique, comparé à des suivis gravimétriques effectués dans les mêmes conditions. En effet, une très bonne corrélation est notée entre ces deux grandeurs pour les trois échantillons (**Figures 3.20a, 3.20b et 3.20c**).

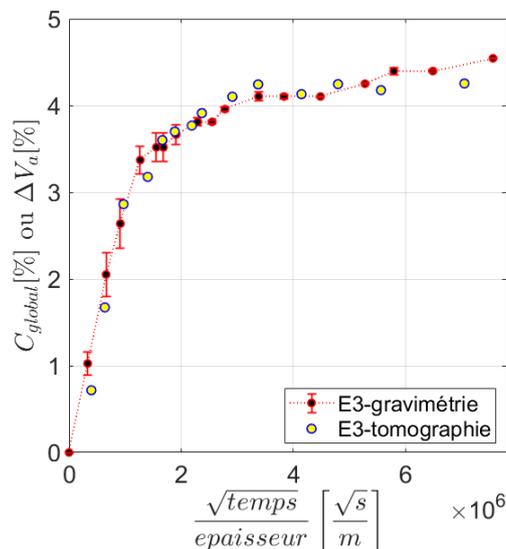
Une meilleure compréhension de la corrélation entre le changement de volume de l'adhésif et de l'eau ΔV_a et la variation de masse C_{global} a été obtenue en traçant leur dépendance relative dans la **Figure 3.21**. On peut observer, au stade initial de l'absorption d'eau, que la masse des échantillons augmente sans qu'une variation de volume ne soit détectée. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que l'eau pénètre dans l'échantillon en remplissant d'abord certains volumes libres par capillarité. Une fois ces volumes libres

remplis, entre la masse des échantillons et le volume de la phase « adhésive » et eau est observée une dépendance linéaire pour une pente de 1. Ainsi, hormis ce léger effet « retard » le phénomène semble pouvoir s'expliquer directement par le changement de volume de cette phase caractérisée par tomographie, soit du fait d'un gonflement hydrique, soit l'occupation du volume initial des pores. Ces observations sont cohérentes avec des travaux précédemment réalisés comme par Adamson (1980).



a) Échantillon E1

b) Échantillon E2



c) Échantillon E3

Figure 3.20 Comparaison entre les résultats des essais gravimétriques et l'évolution du volume d'adhésif et d'eau en fonction du temps de vieillissement

Cela dit, même si la corrélation directe entre les deux grandeurs est observée (l'eau, pénétrant l'adhésif entraîne directement l'évolution du volume de l'adhésif et de l'eau), les résultats présentés restent à l'échelle globale de l'échantillon. Le gradient de diffusion d'eau ne peut pas être détecté directement dans le matériau polymère à partir des niveaux de gris en raison des densités proches de l'adhésif et de l'eau. Toutefois, davantage d'informations peuvent être extraites dans le cas du phénomène de diffusion dans les porosités observées. En raison de leur distribution, plutôt homogène à travers l'épaisseur des échantillons E1 et E2, l'évolution de leur forme et de leur volume pourrait fournir des informations pertinentes sur la distribution locale de l'eau dans l'adhésif. Par conséquent, dans la section suivante, une attention particulière sera accordée à l'analyse de l'évolution de ces porosités au cours du vieillissement hydrique.

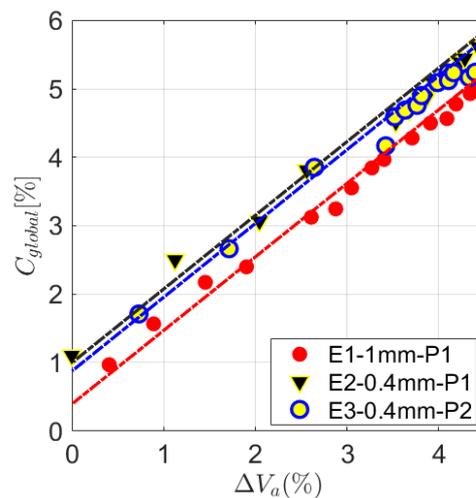


Figure 3.21 Variation de la masse des échantillons en fonction de l'évolution du volume effectif de l'adhésif

4.3 Effet de l'eau sur les porosités

4.3.1 Analyse de la sphéricité des pores

Distribution globale

L'eau qui pénètre les pores se condensera sous forme de gouttelettes et modifiera considérablement la géométrie du volume d'air restant. Un paramètre pertinent pour caractériser la forme géométrique des pores au cours du vieillissement hydrique peut donc être la sphéricité. Nous nous intéresserons ici à l'échantillon E2 qui a été prélevé dans la plaque B d'environ 0,4 mm ayant suivi un conditionnement nominal c'est-à-dire sans la

mise sous vide. Dans la **Figure 3.22**, la distribution de la sphéricité des pores de l'échantillon E2 est représentée pour quatre temps de vieillissement en fonction de leur diamètre équivalent. Comme on l'a déjà observé dans la **Figure 3.15**, la plupart des pores ont initialement une forme assez sphérique, mais avec une grande variété de diamètres. Seuls quelques pores (dont le diamètre est d'environ 20 μm) ont un indice de sphéricité inférieur à 0,8. Ces pores se trouvent principalement près des surfaces libres de l'échantillon et ont peut être été influencés par des effets de bord ou lors de la découpe, ou bien, il s'agit de pores de petite dimension qui ont certainement fusionné pendant le cycle de cuisson. Néanmoins à l'état initial du matériau, leur nombre est réduit.

La sphéricité des pores après 5 jours d'immersion est illustrée dans la **Figure 3.22b**. Pour la plupart d'entre eux, il n'y a pas de changement significatif dans la forme géométrique, à l'exception de certains, caractérisés par un diamètre équivalent entre 20 μm et 30 μm . À ces temps de vieillissement courts, les changements de sphéricité semblent affecter plutôt les pores de petits diamètres équivalents. Comme indiqué précédemment, ces pores de petits diamètres sont en proportions plus importantes situés près des surfaces d'échange considérés. Comme l'eau commence naturellement sa diffusion dans ces zones proches des surfaces, il semble logique, qu'elle entraîne d'abord la sphéricité de ces pores. D'autre part, pour les pores les plus grands, la quantité d'eau mise en jeu dans ces premiers temps étant faible par rapport aux volumes de ceux-ci, l'apparition de premières gouttelettes n'entraîne pas de changements significatifs de leur forme.

Après 28 jours de vieillissement à l'eau, on observe que la forme géométrique couvre une proportion plus importante de diamètres de pores. Le niveau de sphéricité le plus bas est obtenu pour les pores les plus petits, descendant jusqu'à 0,55. À ce moment du vieillissement, une diminution moyenne de la sphéricité de 1 à 0,92 est observée pour les pores entre 30 μm et 70 μm , avec un changement maximal pour les pores entre 45 μm et 50 μm . Cette diminution de la sphéricité peut être visualisée plus en détail dans la **Figure 3.22c**, où il est montré que les pores les plus grands sont également affectés par la pénétration d'eau.

Après 120 jours de vieillissement, dans la **Figure 3.22d**, il est même possible de remarquer une séparation entre deux régions, une première où les pores ne sont pas encore affectés par l'eau (avec une sphéricité proche de 1), et une seconde où la sphéricité a chuté jusqu'à 0,9 au minimum, en raison de l'augmentation de la quantité d'eau au sein des pores. Les sphéricités très basses pouvant être observés sur les premiers temps en raison de l'apparition des premières gouttelettes n'apparaissent plus probablement pour des raisons d'homogénéisation de cette présence d'eau.

Afin de faire un bilan sur cette évolution de sphéricité après 120 jours de vieillissement, la comparaison entre l'état initial et l'état final est également représentée dans la **Figure 3.23** en traçant la fréquence d'occurrence en fonction des sphéricités.

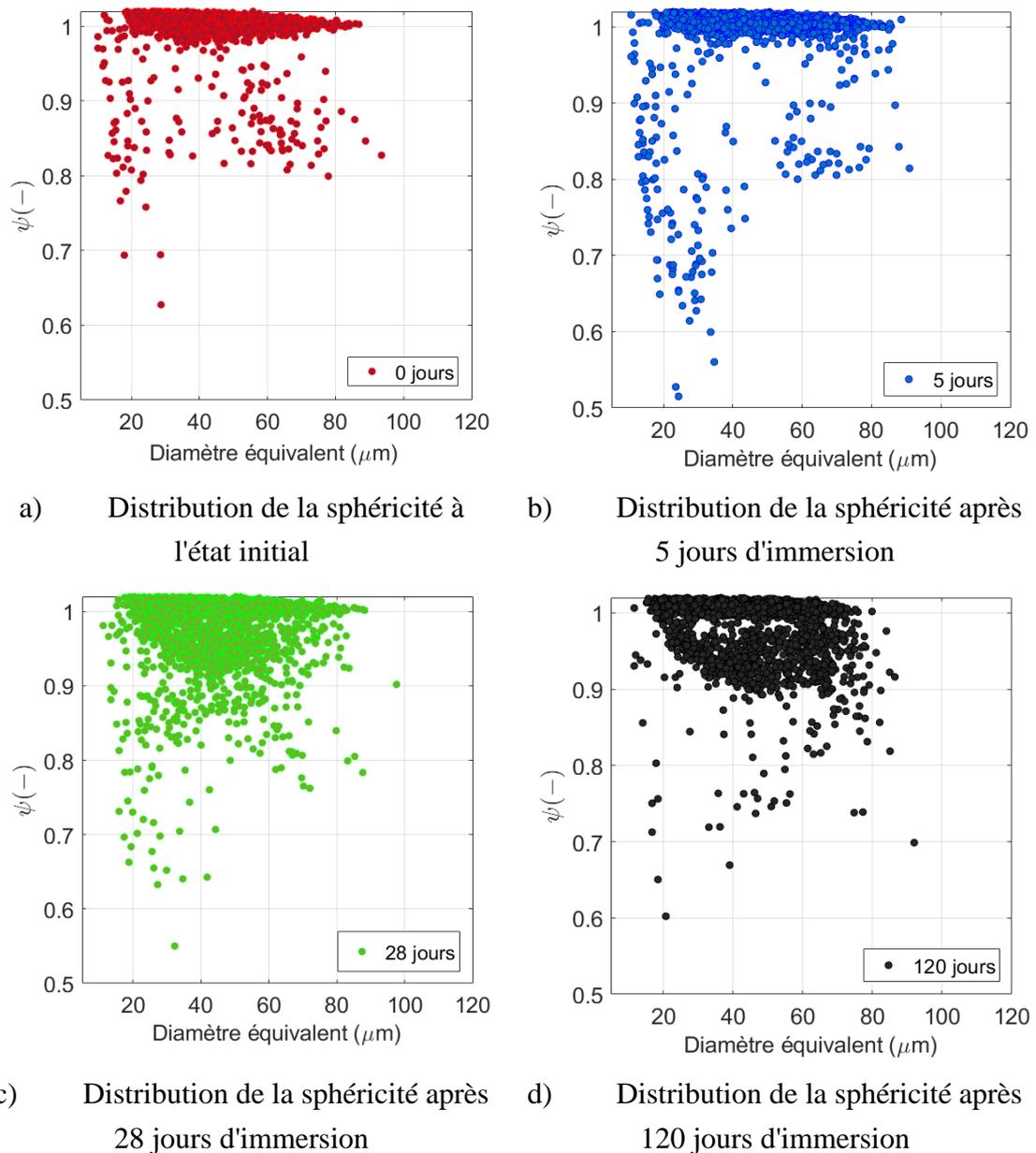


Figure 3.22 Évolution de la distribution de la sphéricité des pores en fonction du temps de vieillissement pour l'échantillon E2

Par cette démarche, il est dans l'idée de justifier plus finement le phénomène par lequel les variations de volume des pores est amené, pour pouvoir ensuite travailler à une échelle plus locale. En effet, deux phénomènes ont été notés précédemment, lors du vieillissement hydrique : (i) le gonflement hydrique ; et (ii) la présence d'eau dans les pores. Étant donné que la sphéricité des pores change au cours du vieillissement, les changements de volume observés ne peuvent pas être attribués à une compression ou à

une dilatation isotrope. Or, comme la sphéricité évolue, la variation de volume des pores peut donc être associée à la présence d'eau dans ceux-ci. La distribution de la sphéricité des pores en fonction de leur diamètre équivalent renforce la crédibilité de la méthode de quantification de la teneur en eau, par sa présence dans les pores. Néanmoins ce travail s'effectue à l'échelle globale de l'échantillon. Dans la section suivante, nous étudierons l'évolution du volume des pores à l'échelle locale, afin de chercher d'identifier un gradient de diffusion dans le matériau.

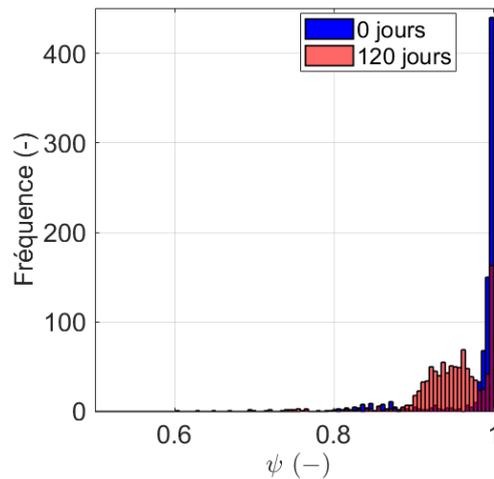


Figure 3.23 Histogramme de distribution de la sphéricité des pores

Distribution locale

Dans le cadre de cette analyse locale des porosités, nous nous intéresserons dans un premier temps à une zone d'intérêt particulière d'épaisseur $w_z = 0.13 \text{ mm}$ représentée dans la **Figure 3.24** (alors que l'épaisseur totale effective de l'échantillon est de $2\delta = 0.459 \text{ mm}$). Cette zone est particulièrement intéressante dès les temps courts car située plus proche des surfaces d'échange. Nous regarderons de nouveau la sphéricité des pores pour toutes les porosités dont leur centroïde est situé dans la zone considérée de largeur w_z . Dans ce cas, une seule des interfaces avec le milieu est considérée en supposant une symétrie du comportement à la diffusion.

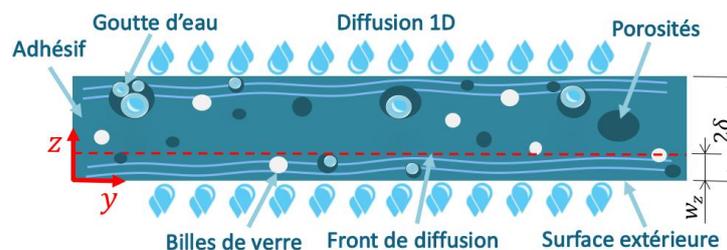


Figure 3.24 Schéma représentatif de la zone d'intérêt d'épaisseur w_z dans l'échantillon E2 (pas à l'échelle)

Dans la **Figure 3.25**, la sphéricité des pores est cette fois-ci tracé en fonction de la direction z pour le même échantillon E2 ($z = 0$ correspond à la surface d'échange entre l'échantillon et le milieu humide).

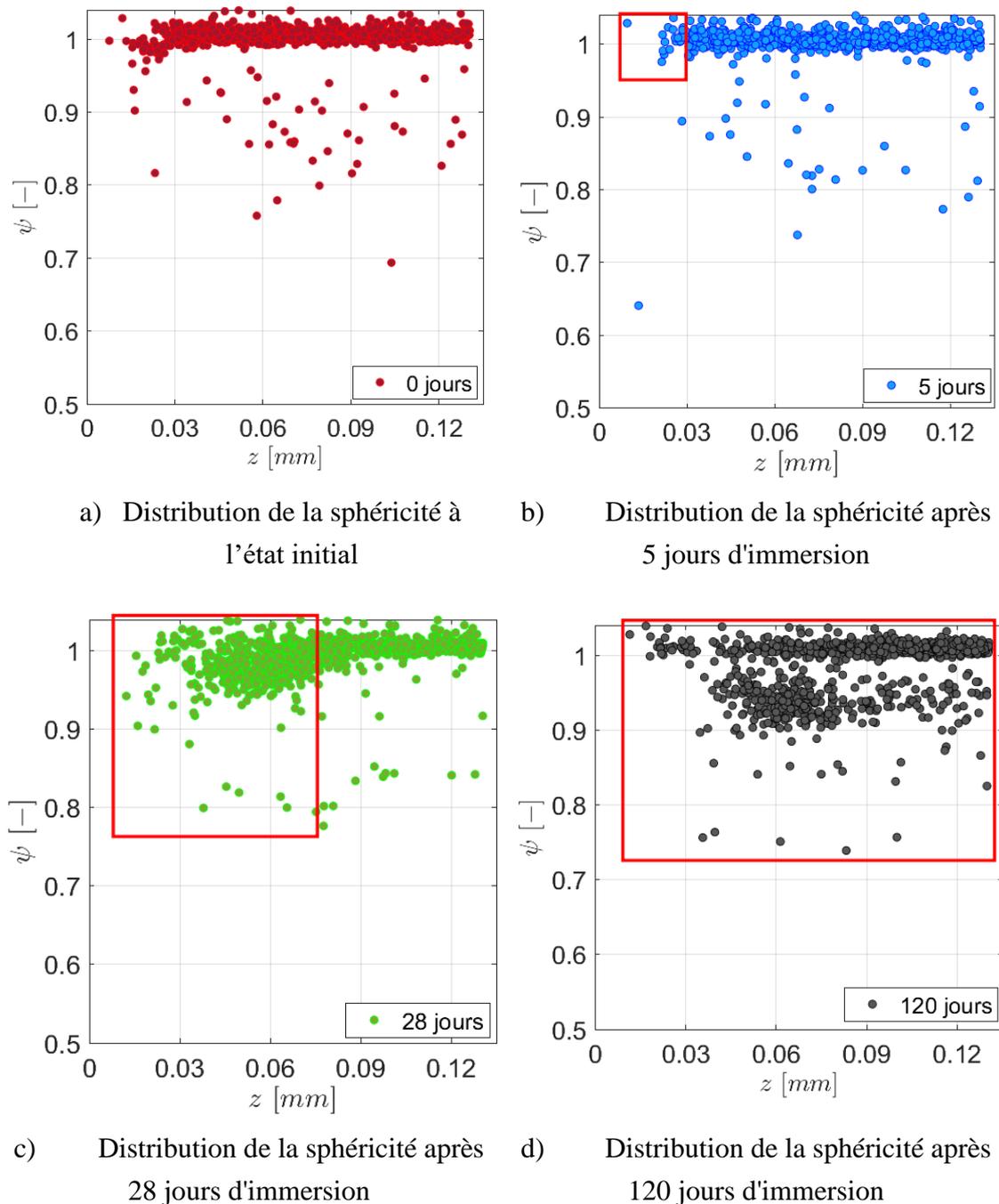


Figure 3.25 Évolution locale de la distribution de la sphéricité des pores en fonction du temps de vieillissement pour la zone d'intérêt de l'échantillon E2

Tout d'abord, la distribution de la sphéricité à l'état initial est illustrée à la **Figure 3.25a**. Après 5 jours de vieillissement, seules des petites différences sont perceptibles par rapport à l'état initial, qui restent confinées dans une zone restreinte (mises en évidence

par un rectangle rouge dans la **Figure 3.25b**) près de la surface extérieure (correspondant à $z < 0.03 \text{ mm}$). Après 28 jours d'immersion, l'évolution de la distribution de la sphéricité est plus visible (voir **Figure 3.25c**). La géométrie des pores est affectée par la présence d'eau (remplissage partiel), ce qui entraîne une diminution significative de la sphéricité des pores jusqu'à une distance d'environ $0,075 \text{ mm}$. Après une période de vieillissement plus longue (120 jours d'immersion), la diminution de la sphéricité des pores s'étend à l'ensemble de la zone considérée. La géométrie des pores change progressivement avec la distance depuis la surface d'échange. Les porosités situées près de cette surface sont très affectées, alors que celles situées plus près du cœur de l'échantillon ne sont pas, ou sont peu affectées. D'un point de vue qualitatif, nous commençons à identifier ce qui peut être un front de diffusion par le biais d'un gradient de propriétés morphologiques des pores.

Il convient de rappeler que cette analyse de l'évolution de la distribution de la sphéricité des pores ne concerne que les porosités observables par tomographie dans le matériau, donc qui ne sont pas totalement remplies par l'eau à un instant donné. Il peut aussi être intéressant de regarder le nombre de porosité identifiées. La **Figure 3.26** montre l'évolution du nombre de porosités entre l'état initial et une durée d'immersion de 120 jours. On remarque qu'un nombre considérable de pores disparaît, principalement à proximité de la surface d'échange avec le milieu de l'échantillon. Ces pores disparus, qui ont été totalement remplis par l'eau, peuvent également être un témoin pour la détermination du front d'eau.

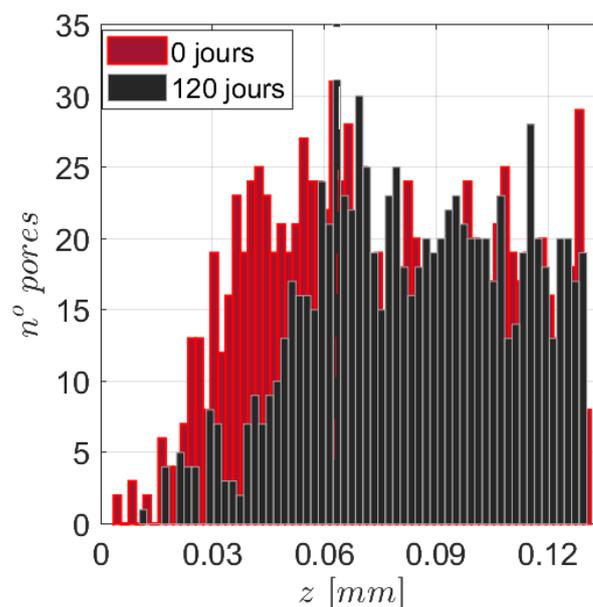


Figure 3.26 Évolution locale de la distribution de la porosité dans le sens de l'épaisseur pour la zone d'intérêt de l'échantillon E2

Finalement, l'ensemble de ces résultats dans les zones proches de la surface d'échange corrobore le fait que l'évolution des porosités au cours du vieillissement à l'eau est principalement régie par la présence de l'eau dans leur volume.

4.3.2 Les fronts de diffusion dans les pores

Afin de caractériser le gradient de diffusion au sein de l'adhésif, nous allons maintenant regarder l'évolution du volume de ses pores. Une manière simple pour mieux comprendre l'évolution du remplissage des pores dans une direction préférentielle (le long de l'épaisseur des échantillons, par exemple), lorsque l'échantillon est immergé dans l'eau, consiste à étudier l'évolution des sections des pores, séparées des autres composants de l'adhésif, comme montré, à titre d'exemple, à la **Figure 3.8f**. Il est ainsi possible de calculer cette surface S_{pores} (en pixels²) occupée par les pores, en considérant une tranche dans un plan xy de l'échantillon (orthogonale à la direction de l'épaisseur). À titre d'exemple, on analyse l'échantillon E2. Un total de 103 coupes parallèle au plan xy peuvent être utilisés, à partir de l'analyse tomographique. En traçant la valeur S_{pores} obtenue pour chaque plan de coupe, en fonction de la distance de celui-ci depuis le centre de l'échantillon nous obtenons la **Figure 3.27**. L'évolution de S_{pores} dans la direction z , à l'état initial et après 120 jours d'immersion, est tracée (z est pris égal à zéro au milieu de l'épaisseur de l'échantillon). Une première analyse, fait à l'état initial, montre que les sections de pores ne sont pas uniformément réparties dans l'épaisseur. Pour un tel échantillon d'épaisseur totale $2\delta = 0,459 \text{ mm}$, un effet de peau peut être observé, pour des épaisseurs approximatives $w_m = 0,0135 \text{ mm}$. Dans cette peau, S_{pores} prend des valeurs faibles montrant un faible nombre ou volume de porosités.

Si nous comparons maintenant les profils obtenus à l'état initial et après 120 jours, la variation de la section après vieillissement est plus importante au voisinage des surfaces d'échange par rapport au reste de l'échantillon (suffisamment éloigné des surfaces externes). En effet, au centre de l'échantillon, donc pour des valeurs proches de $z = 0$, S_{pores} semble peu évoluer avec le vieillissement.

Par la suite nous allons définir la quantité $C_{local\ p/p}$, en utilisant l'expression suivante :

$$C_{local\ p/p} = \frac{S_{pores(0)} - S_{pores(t)}}{S_{pores(0)}} \times 100 \quad (3.10)$$

Il faut noter que cet indicateur du remplissage des pores $C_{local\ p/p}$ est calculé pour chaque tranche d'adhésif d'une épaisseur de $0,0045\text{ mm}$ (taille de voxel) et ne fournit pas une valeur de remplissage pour chaque pore individuellement.

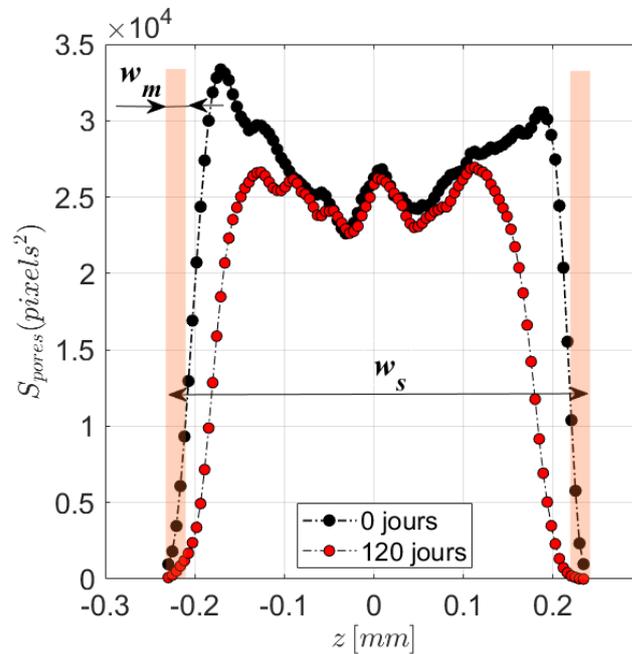


Figure 3.27 Évolution locale de la section des pores dans le sens de l'épaisseur de l'échantillon E2, à l'état initial et après 120 jours de vieillissement

Dans la **Figure 3.28a**, $C_{local\ p/p}$ est représenté après trois durées d'immersion différentes. Après 5 jours, une faible quantité d'eau absorbée est déjà observée pour les premiers pores situés très proche des bords (jusqu'à $\sim 0,014\text{ mm}$). Après 28 jours d'immersion, les premiers pores les plus proches (jusqu'à $\sim 0,018\text{ mm}$) des surfaces d'échange sont remplis d'eau à 80 % en moyenne. Pour cette durée de vieillissement, on remarque également que les premiers pores dans lesquels l'eau est détectée se trouvent alors à environ $0,075\text{ mm}$ des surfaces extérieures. Pour la dernière période considérée, c'est-à-dire après 120 jours d'immersion, le pourcentage de remplissage est proche de 100 % pour les pores les plus proches des surfaces d'échange (jusqu'à $\sim 0,022\text{ mm}$), et la présence d'eau dans les pores semble être détectée pour des épaisseurs d'environ $0,13\text{ mm}$.

Un autre indicateur sur le remplissage des pores par l'eau peut être obtenue en calculant le pourcentage moyen d'eau dans les pores $C_{local\ p/a}$, par rapport à la surface initiale totale de la phase adhésive $S_{tz(0)}$. Cette valeur a été déterminée à l'aide de l'expression suivante, pour chaque section successive dans la direction \vec{z} :

$$C_{local\ p/a}(\%) = \frac{S_{pores(0)} - S_{pores(t)}}{S_{tz(0)}} \times 100 \quad (3.11)$$

La **Figure 3.28b** montre cet indicateur. On observe que les deux zones où les sections de pores sont presque remplies, après 120 jours atteignent une valeur égale à 1,4% au maximum du côté gauche et à 1,76% du côté droit, respectivement. Cette légère dissymétrie peut être mise en relation avec la concentration des pores qui est légèrement plus élevée du côté droit.

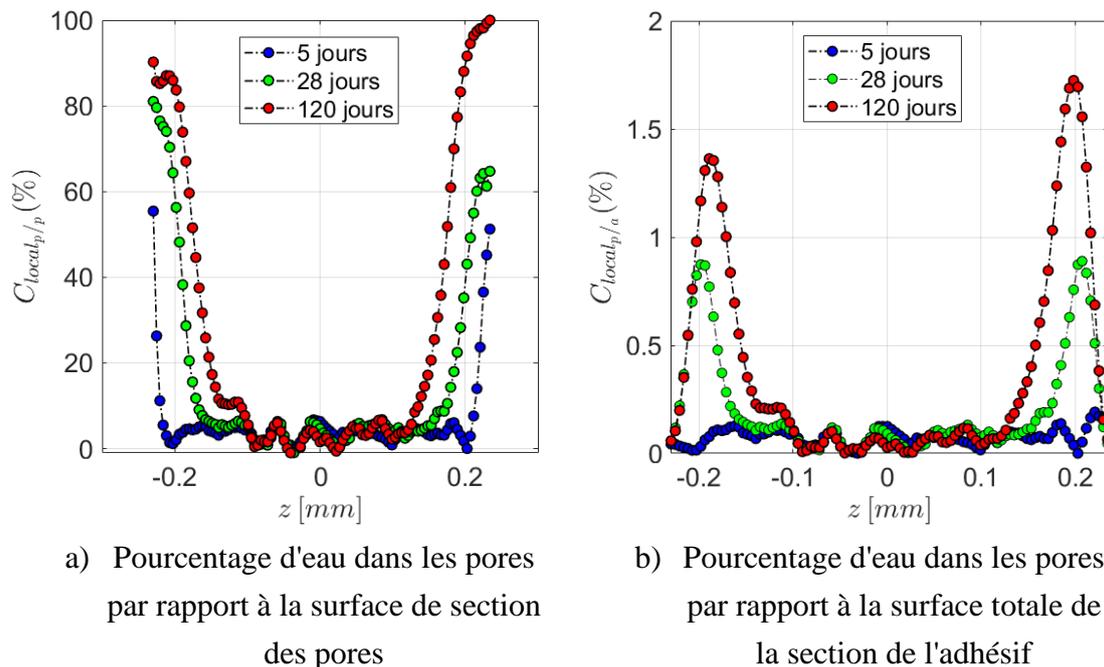


Figure 3.28 Évolution de la proportion d'eau dans les pores le long de l'épaisseur de l'échantillon E2

Tous ces résultats montrent que l'analyse tomographique permet de décrire une partie de la diffusion d'eau à l'intérieur d'un matériau adhésif, par ses pores. Ces informations peuvent se révéler pertinentes pour déterminer le gradient de diffusion, dans le cas d'une absorption non saturée et donc, par exemple, dans le cas des matériaux avec un comportement de diffusion non-fickien, pour lesquels le deuxième mécanisme n'aurait pas atteint sa saturation. Ainsi, ces évolutions de gradient observées au cours du vieillissement pourraient fournir des informations sur la cinétique de l'absorption d'eau, permettant de tendre judicieusement vers un choix de modèle de diffusion non-fickien approprié. Cette étude est donc approfondie dans la section suivante.

5. Choix d'un modèle de diffusion de l'eau dans l'adhésif

5.1 Modélisation de l'évolution de l'absorption d'eau

Il a été montré précédemment que l'absorption d'eau dans l'adhésif peut être séparée en deux régimes. Le premier correspond à une absorption rapide de l'eau pendant une période courte (10-15 jours), après quoi, la cinétique d'absorption d'eau diminue de manière significative et suit alors un deuxième régime.

On rappelle que l'un des objectifs est d'analyser la pertinence relative de deux modèles de diffusion : Dual-Fick et Langmuir. Nous disposons maintenant d'un outil phénoménologique pour ce choix en s'appuyant sur les mesures par tomographie.

La teneur en eau globale $C_{global}(t)$ analytique, pour les deux modèles, est représentée par les équations (1.9) et (1.15), et comparées aux résultats gravimétriques expérimentaux obtenus pour l'immersion des échantillons à la température de $22^{\circ}\text{C} \pm 0,3^{\circ}\text{C}$. Les paramètres des modèles, identifiés pour la colle étudiée, sont établis de manière à minimiser l'écart quadratique entre les résultats analytiques et expérimentaux. L'ensemble des paramètres liés aux modèles de Dual-Fick et de Langmuir sont reportés dans les **Tableaux 3.1** et **3.2**, respectivement.

Tableau 3.1 Paramètres du modèle Dual-Fick (vieillessement à 22°C)

| Paramètres | Valeur |
|----------------|--|
| D_1 | $1.27 \cdot 10^{-13} [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$ |
| D_2 | $2.22 \cdot 10^{-16} [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$ |
| $C_{\infty 1}$ | 3.75 [%] |
| $C_{\infty 2}$ | 4.25 [%] |

Tableau 3.2 Paramètres du modèle Langmuir (vieillessement à 22°C)

| Paramètres | Valeur |
|--------------|--|
| D_{γ} | $1.13 \cdot 10^{-13} [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$ |
| γ | $1.43 \cdot 10^{-8} [\text{s}^{-1}]$ |
| β | $1.46 \cdot 10^{-8} [\text{s}^{-1}]$ |
| C_{∞} | 8 [%] |

Les réponses analytiques $C_{global}(t)$ des deux modèles sont comparées aux résultats expérimentaux dans la **Figure 3.29**. Comme cela a également été conclu dans la section 4.3 du Chapitre 2, les mesures gravimétriques ne sont pas suffisantes pour

différencier les deux modèles non-fickiens, les deux pouvant décrire une tendance macroscopique similaire de l'absorption d'eau.

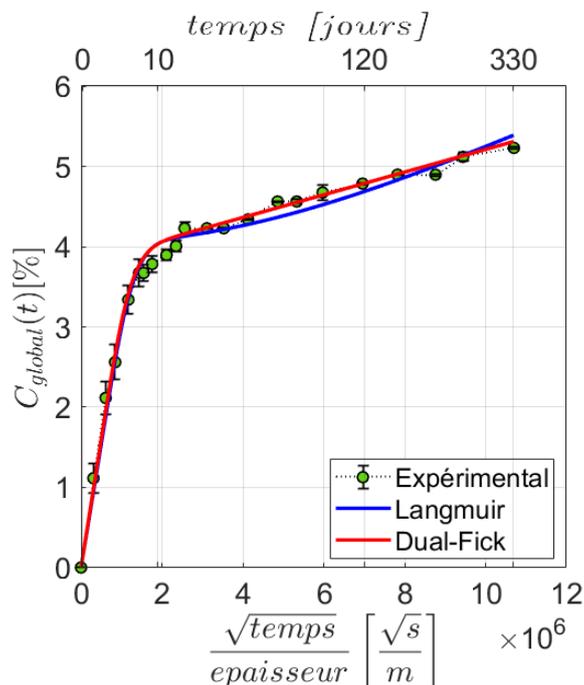


Figure 3.29 Les résultats de calibration de deux modèles, par rapport aux données expérimentales

Toutefois, en séparant les contributions relatives des deux modèles d'absorption, les résultats diffèrent légèrement entre les deux modèles (**Figure 3.30**), surtout dans le cas du deuxième régime. Cette absence de différences significatives dans les réponses globales fournies par les deux modèles motive l'analyse plus approfondie des réponses locales produites spécifiquement par le deuxième régime de ces deux modèles.

Pour rappel, on suppose que la diffusion se fait dans un cadre 1D (les largeur w et hauteur h sont de dimensions beaucoup plus importantes que l'épaisseur de l'échantillon 2δ). La **Figure 3.31** représente la géométrie de l'échantillon. Par conséquent, les processus de diffusion sont supposés être selon l'axe z , et les deux modèles peuvent être utilisés pour déterminer la teneur en eau locale $C_{local}(z, t)$ dans l'épaisseur, à chaque durée de vieillissement. $C_{local}(z, t)$ est déterminé à partir de l'équation (1.8) conformément au modèle Dual-Fick, et des équations (1.12) et (1.14) conformément au modèle de Langmuir.

La **Figure 3.32** montre la comparaison des $C_{local}(z, t)$ calculées sur toute l'épaisseur réel d'un échantillon de colle (avec $2\delta = 0,459 \text{ mm}$) à quatre moments différents. Les résultats indiquent que, pour des temps courts (jusqu'à moins de 10 jours),

les deux modèles présentent une distribution presque identique de C_{local} dans la direction z . Cependant, pour des périodes plus longues, les réponses des deux modèles tendent à être différentes. Plus précisément, si on considère la distribution de C_{local} dans l'épaisseur de l'adhésif à 120 jours, le modèle Dual-Fick montre une évolution graduelle de l'absorption d'eau, diminuant les surfaces d'échange de l'échantillon vers le centre, tandis que le modèle de Langmuir décrit un niveau plutôt constant de la teneur en eau dans toute l'épaisseur de l'échantillon, à l'exception des premiers micromètres aux extrémités. Les mêmes profils de diffusion ont été observés sur des périodes plus longues, jusqu'à 330 jours.

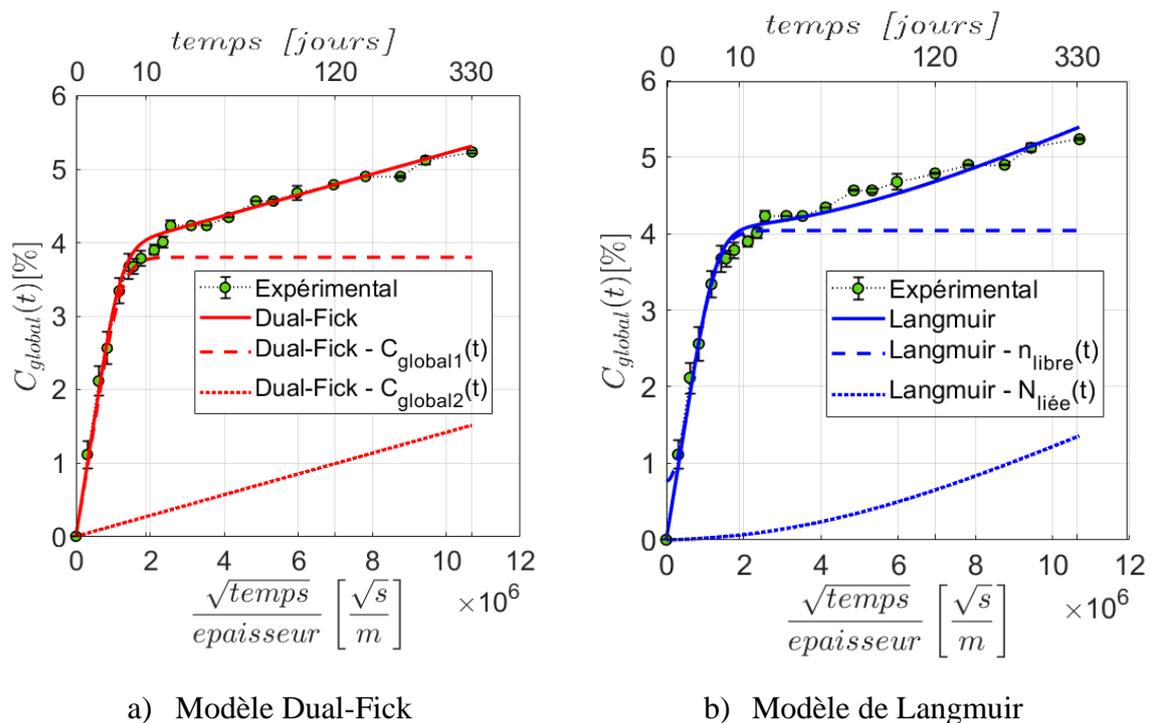


Figure 3.30 Contribution de chaque processus de diffusion pour les deux modèles non-fickiens

Ces tendances ont déjà été mises en évidence dans des études similaires antérieures sur les phénomènes de diffusion non-fickiens dans les polymères, où le calibrage du modèle était également basé sur des mesures gravimétriques (Grangeat, 2019; Leplat, 2021). Comme indiqué précédemment, ces profils pourraient dépendre légèrement des paramètres du matériau retenus pour les modèles de diffusion. Néanmoins, des tendances similaires sont toujours observées, quels que soient les paramètres du matériau donnant lieu à une bonne description de l'évolution globale de la teneur en eau.

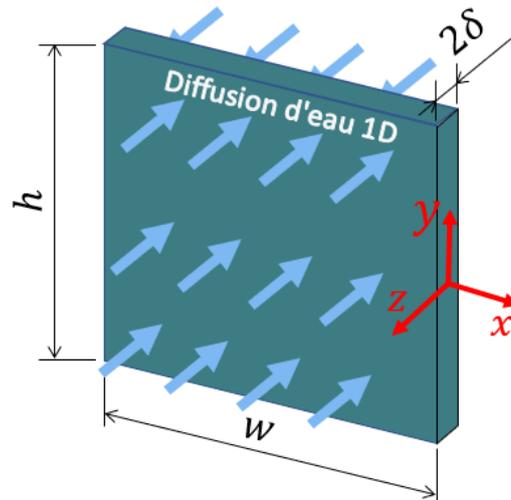


Figure 3.31 Représentation de la diffusion unidirectionnelle dans les échantillons
 ($w = h = 30 \text{ mm}$; $2\delta = 0,459 \text{ mm}$)

Conformément à l'analyse macroscopique (voir **Figure 3.30**), la teneur en eau locale $C_{local}(z, t)$ peut également être séparée en deux parties correspondant aux deux régimes d'absorption, représentés par chaque modèle : $C_{local}(z, t) = C_{local1}(z, t) + C_{local2}(z, t)$, pour le modèle Dual-Fick et $C_{local}(z, t) = n_{libre}(z, t) + N_{liée}(z, t)$, pour le modèle de Langmuir. Les contributions de ces deux mécanismes à la teneur en eau locale pour les deux modèles sont représentées dans la **Figure 3.33**, à un temps de vieillissement de 120 jours. À ce moment, d'une part, les contributions $C_{local1}(z, t)$ et $n_{libre}(z, t)$ du premier régime d'absorption sont constantes sur toute l'épaisseur de l'échantillon, puisque ce premier mécanisme de diffusion est saturé à environ 4% de la teneur en eau de l'adhésif (pour les deux modèles). D'autre part, la comparaison de $C_{local2}(z, t)$ avec $N_{liée}(z, t)$, correspondant tous deux au second régime de diffusion, révèle des différences significatives qui expliquent les écarts généraux observés dans la **Figure 3.32** entre les modèles Dual-Fick et Langmuir. Cela prouve clairement que les écarts de profils de diffusion entre ces deux modèles non-fickiens, sur de longues périodes de temps, sont principalement dus au deuxième régime de diffusion.

Le modèle décrivant le profil de diffusion associé au deuxième mécanisme d'absorption permet donc de différencier les deux modèles de diffusion. Comme nous disposons, grâce à la tomographie d'un indicateur de présence d'eau dans les pores, il serait intéressant de s'en servir. Ces indicateurs définiront donc une référence phénoménologique pour discriminer l'un des deux modèles non-fickiens considérés. Les résultats de ces comparaisons sont présentés dans la section suivante.

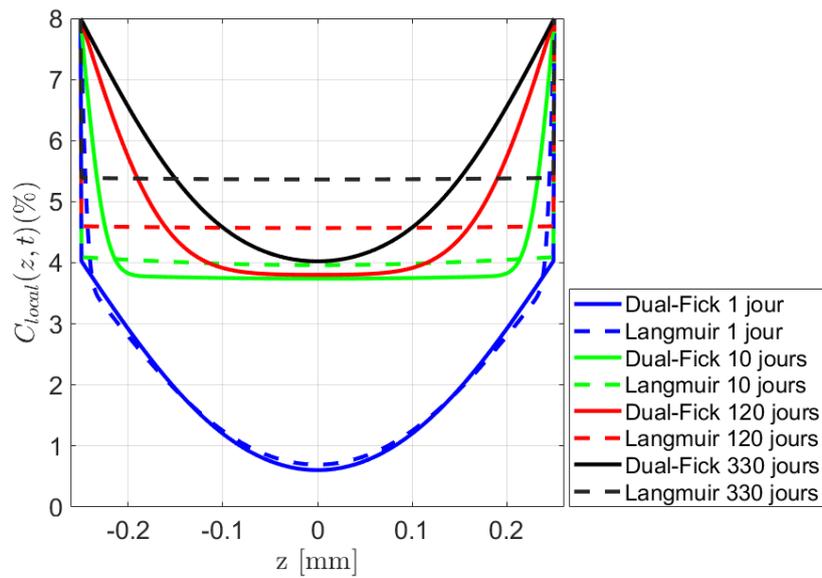


Figure 3.32 Modélisation analytique de l'absorption locale d'eau dans un échantillon

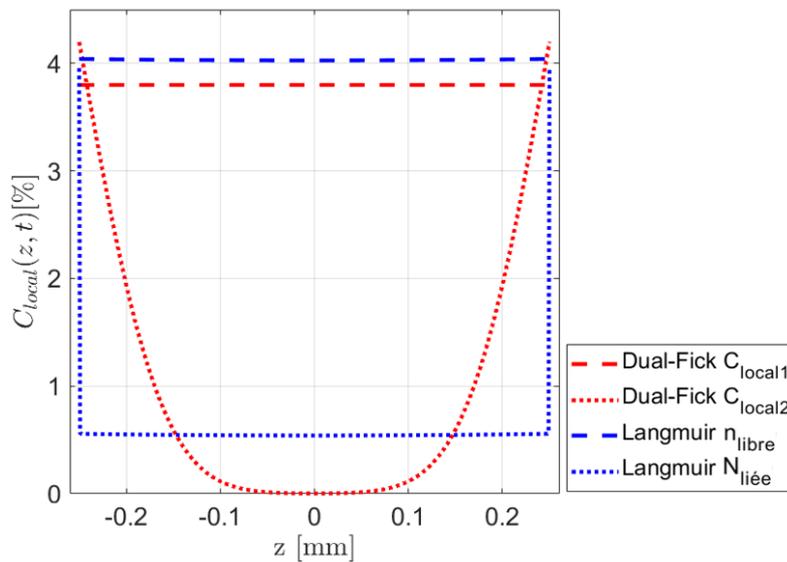


Figure 3.33 Contribution de chaque régime de diffusion à l'absorption locale d'eau pour les deux modèles non-Fickiens (à 120 jours)

5.2 Confrontation de modèles avec les fronts de diffusion

Afin de confronter les résultats expérimentaux avec les modèles non-fickiens, $C_{local2}(z, t)$ et $N_{liée}(z, t)$ doivent être calculés pour l'échantillon E2 d'épaisseur $2\delta = 0,459 \text{ mm}$ en utilisant les paramètres du matériau calibrés avec les échantillons suivi par gravimétrie (Tableaux 3.1 et 3.2). Les résultats de ces calculs sont présentés dans la Figure 3.34.

Plus précisément, on compare les profils de $C_{local2}(z, t)$ et $N_{liée}(z, t)$ à l'indicateur $C_{local\ p/p}(z, t)$ caractérisés précédemment dans les sections 5.1 et respectivement 4.3.2 de ce chapitre, afin d'évaluer la pertinence des deux mécanismes correspondants, décrits par les deux modèles de diffusion investigués. L'évolution de $C_{local\ p/p}(z, t)$ est déterminé à partir des images tomographiques, et par conséquent, cette évolution pourrait être légèrement influencé par la résolution de discrétisation spatiale de l'adhésif, mais également, dans une plus petite mesure par la stratégie de post-traitement. Pour effectuer cette comparaison, nous utilisons des valeurs normalisées pour les comparaisons :

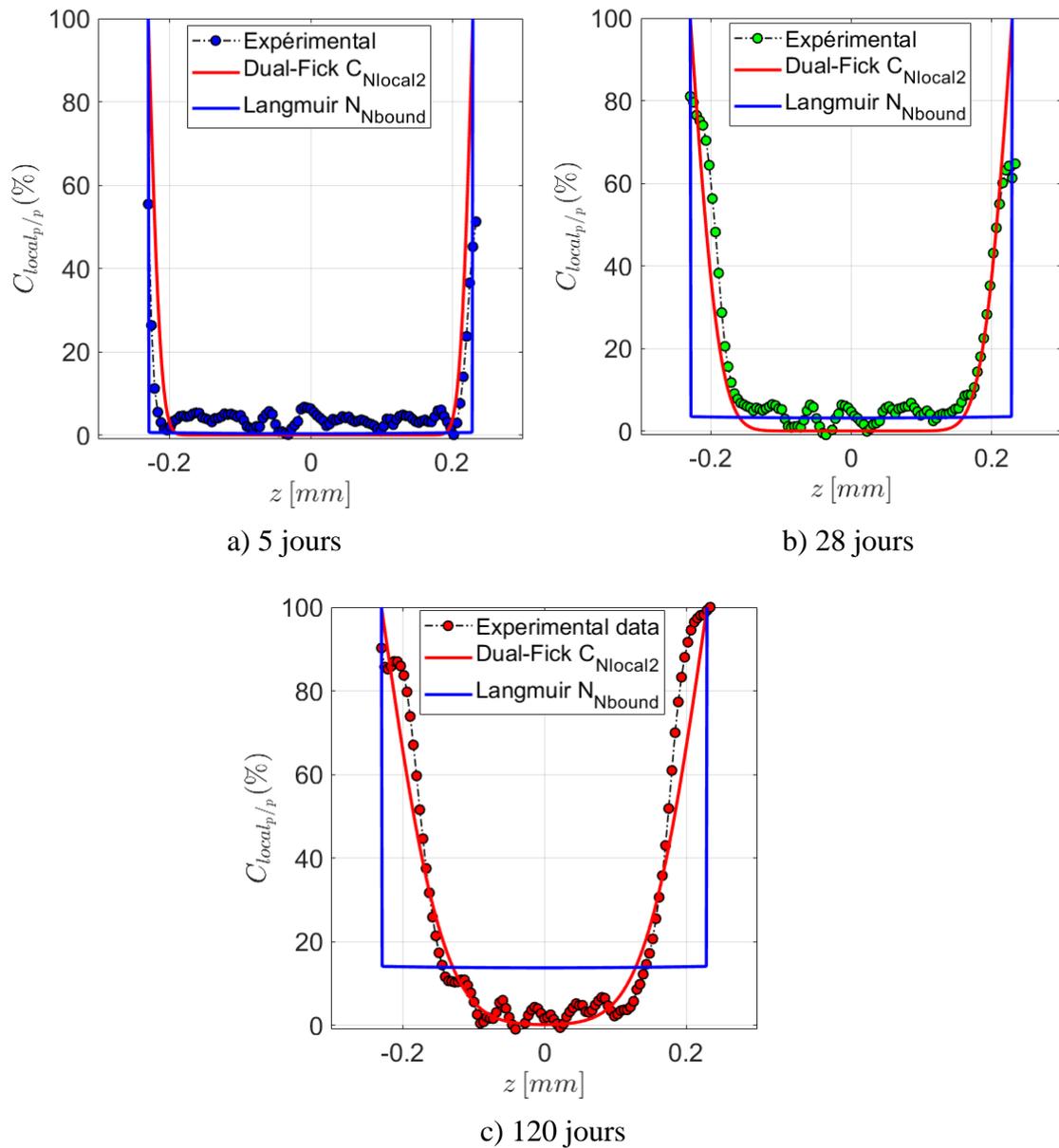
$$C_{Nlocal2}(z, t) = \frac{C_{local2}(z, t)}{\max(C_{local2}(z, t))} \times 100 \quad (3.12)$$

$$N_{Nliée}(z, t) = \frac{N_{liée}(z, t)}{\max(N_{liée}(z, t))} \times 100 \quad (3.13)$$

La **Figure 3.34** montre les comparaisons entre $C_{Nlocal2}(z, t)$, $N_{Nliée}(z, t)$ et les données expérimentales $C_{local\ p/p}$ pour les trois durées d'immersion : 5 jours (**Figure 3.34a**), 28 jours (**Figure 3.34b**) et 120 jours (**Figure 3.34c**). Dans la **Figure 3.34a**, un bon accord est obtenu entre les résultats normalisés de la modélisation et des résultats expérimentaux. Néanmoins, pour une période relativement courte de 5 jours, pendant laquelle le premier régime d'absorption est prédominant, les modèles Dual-Fick et Langmuir affichent des résultats trop proches l'un de l'autre pour pouvoir les distinguer. Par ailleurs, une légère divergence entre les modèles et les données expérimentales est fortement localisée près des surfaces libres de l'échantillon et peut s'expliquer par la présence des tranches d'adhésif d'épaisseur w_m , où peu de pores ont été détectés. Effectivement, l'eau ne pénètre donc pas directement dans le milieu poreux comme le suggèrent les modèles, mais traverse d'abord ces tranches d'épaisseur w_m , et retarde ainsi l'effet de l'absorption de l'eau dans le milieu poreux. Avec le temps, cet « effet de bord » est de moins en moins visible. Comme nous l'avons montré précédemment, après 28 jours d'immersion, la teneur en eau dans les pores situées à proximité des surfaces libres atteint près de 80% de la saturation, et à plus long terme, par exemple après 120 jours d'immersion, le milieu poreux est saturé à presque 100% dans cette zone.

Les **Figures 3.34b** et **3.34c** correspondent à des temps d'immersion pour lesquels le second mécanisme de diffusion devient prépondérant sur la cinétique. Ces figures permettent donc d'analyser la pertinence des deux modèles de diffusion étudiés. À ces durées de vieillissement, la divergence entre les réponses des deux modèles est évidente. Une évolution graduelle et régulière de $C_{local\ p/p}$ est observée, similaire à la distribution locale de la teneur en eau résultant du modèle Dual-Fick. Au contraire, une distribution

constante est obtenue dans le cas du modèle de Langmuir (sauf sur les bords). Enfin, la très bonne corrélation entre les réponses du modèle de Dual-Fick et les profils expérimentaux à 28 et 120 jours d'immersion aide de manière significative au choix de ce modèle comme étant le plus approprié à prédire les phénomènes de diffusion de l'eau dans l'adhésif époxy étudié.



Figures 3.34 Confrontation des résultats normalisés expérimentaux et analytiques, à l'échelle locale, pour le second régime d'absorption

6. Conclusions

Ce chapitre a été consacré à l'étude des mécanismes d'absorption d'eau dans l'adhésif structural époxy bi-composant considéré, en utilisant la μ -tomographie aux rayons X.

Tout d'abord, les effets de l'absorption d'eau sur les composants de l'adhésif ont été mis en évidence de manière qualitative par une étude préliminaire au moyen d'une analyse microscopique. Ensuite, une analyse approfondie de ces mécanismes a été possible d'un point de vue quantitatif, grâce à la tomographie.

À l'état initial, il a été démontré que le joint d'adhésif est hétérogène et présente également une population de défauts de type pores. Ces pores sont générés principalement lors du processus de mélange entre les deux composants de l'adhésif : la résine et le durcisseur. Des billes de verre sont également présentes dans la résine, afin de garantir une distance minimale entre les substrats lors du processus de collage ultérieur. Elles sont probablement à l'origine de la plupart des porosités générées lors de la phase de mélange. Le vide a été utilisé pour minimiser cette population de pores. Une légère amélioration a été observée, mais il s'est avéré impossible d'éliminer complètement ces pores. Cela dit, les observations faites après l'application du vide sur le matériau adhésif montrent que des pores plus grands sont apparus, mais avec une fréquence d'apparition plus faible, ce qui réduit globalement le taux de porosité sur le volume total de l'échantillon. Le cycle de polymérisation peut contribuer davantage à la création de pores, mais il reste relativement sans conséquences majeures, en raison de la faible température de polymérisation utilisée. L'épaisseur de l'échantillon d'adhésif a une grande influence sur la formation des pores. Le nombre de porosités augmente fortement avec l'épaisseur de l'échantillon d'adhésif, ce qui affaiblit sa section effective. En ce qui concerne l'état initial, il a finalement été démontré qu'aucun pore n'apparaît près des surfaces libres (jusqu'à environ 0,013 mm).

Pour ce qui est de l'absorption d'eau, des tentatives ont été réalisées pour mesurer le front d'eau et donc la vitesse de remplissage dans l'ensemble du matériau adhésif. Malheureusement, l'eau n'a pas pu être identifiée séparément du matériau adhésif, en raison de la proximité entre les densités du polymère et de l'eau. Il a donc été démontré que le front d'eau dans le matériau adhésif ne pouvait pas être détecté par observation directe. Les mesures de poids et de volume ont toutefois permis de statuer sur le déroulement des événements. L'évolution des composants de l'adhésif avec l'absorption d'eau était visible : le volume de la phase « adhésive » (adhésif effectif sans pores et billes de verre) s'est avéré augmenter, le volume des billes de verre est resté constant et le volume des pores a diminué. Dans la pratique, un premier régime de diffusion est associé

à l'absorption d'eau dans la matrice adhésive, et un second associé, en partie, à l'absorption d'eau dans les pores. Les billes de verre n'absorbent pas d'eau, en raison de leur nature hydrophobe. Enfin, le front d'eau et, plus généralement, les profils d'eau ont été mesurés à partir des données tomographiques, en considérant uniquement la contribution du second mécanisme d'absorption lié au remplissage des porosités. Cette analyse détaillée de l'évolution du front de remplissage des pores a été principalement réalisée afin de choisir judicieusement un modèle de diffusion de l'eau.

En ce qui concerne la modélisation de la cinétique d'absorption, les deux mécanismes d'absorption ont été identifiés à la fois sur la base de mesures gravimétriques et sur celle d'observations tomographiques. Par conséquent, en raison du comportement non-fickien du matériau, deux modèles de diffusion appropriés ont été proposés, à savoir le modèle Dual-Fick et le modèle de Langmuir. Même si, à l'échelle globale, ces deux modèles fournissent des résultats similaires, il a été démontré qu'à l'échelle locale, ils peuvent donner lieu à des différences notables liées au second mécanisme de diffusion (lent), en particulier après de longues périodes de vieillissement.

Finalement, les résultats expérimentaux correspondant aux fronts d'eau dans les porosités se sont révélés en bonne adéquation avec les solutions analytiques obtenues avec le modèle Dual-Fick. Ces résultats ont démontré que l'évolution de l'absorption d'eau est plutôt graduelle le long de l'épaisseur du milieu polymère poreux, contrairement au modèle de Langmuir qui affiche une distribution presque constante de la teneur en eau sur toute l'épaisseur de l'échantillon. Ce dernier résultat valide le choix final du modèle Dual-Fick pour cet adhésif époxy bi-composant.

Le choix judicieux d'un modèle de diffusion est un point clé pour l'analyse mécanique ultérieure des assemblages collés sous vieillissement hydrique, puisque les propriétés mécaniques du matériau adhésif sont supposées être étroitement liées à la teneur en eau locale. Dans la Partie II de ce manuscrit, le modèle de diffusion retenu sera donc utilisé pour prédire les propriétés locales du matériau (pas nécessairement homogènes en raison d'une distribution hétérogène de la teneur en eau) d'un joint adhésif dans un assemblage, à des fins de dimensionnement et de conception.

CHAPITRE 4

État de l'art sur le comportement mécanique des assemblages collés

Dans ce chapitre, après avoir rappelé succinctement les différents mécanismes d'adhésion mis en jeu dans les assemblages collés, un état de l'art général est effectué sur les essais de caractérisation et les modèles de comportement utilisés dans la littérature pour ce type de matériaux. Le chapitre s'achève par une courte revue bibliographique sur les modélisations des joints à simple recouvrement, qui constituent l'application finale des travaux de cette thèse.

Sommaire du CHAPITRE 4.

| | |
|---|-----|
| 1. Introduction | 99 |
| 2. Mécanismes d'adhésion | 100 |
| 3. Caractérisation mécanique d'un adhésif massique..... | 101 |
| 3.1 Essais de traction | 102 |
| 3.2 Essais de compression | 103 |
| 3.3 Essais de cisaillement | 103 |
| 3.4 Essais avancés..... | 105 |
| 4. Caractérisation mécanique d'un joint collé..... | 106 |
| 4.1 Essais sur joints à recouvrement..... | 106 |
| 4.2 Essais TAST (Thick Adherend Shear Test)..... | 107 |
| 4.3 Essais sur joint collé bout à bout | 107 |
| 4.4 Essais Arcan modifiés..... | 108 |
| 4.5 Essais Scarf | 109 |
| 5. Modélisation du comportement mécanique des adhésifs structuraux..... | 110 |
| 5.1 Modèles élémentaires | 110 |
| 5.2 Lois de comportement pour les adhésifs structuraux..... | 111 |
| 5.2.1 Modèles de plasticité 3D | 112 |
| 5.2.2 Modèles viscoélastiques/viscoplastiques 3D | 114 |
| 6. Modélisation des joints à simple recouvrement | 115 |
| 6.1 Modèles analytiques | 116 |

| | | |
|-----|--------------------------|-----|
| 6.2 | Modèles numériques | 117 |
| 7. | Conclusions | 118 |

1. Introduction

Ce chapitre présente un état de l'art général sur la caractérisation et la modélisation du comportement mécanique des assemblages collés. La compréhension du comportement mécanique d'un adhésif au sein d'une structure collée nécessite tout d'abord de porter une attention particulière aux phénomènes d'adhésion mis en jeu. Ces mécanismes d'adhésion, qui peuvent s'expliquer par différentes théories à diverses échelles d'observation, déterminent pleinement la résistance mécanique de l'assemblage collé.

Le comportement mécanique d'un adhésif peut être caractérisé par le biais de divers essais expérimentaux. Certains essais peuvent être utilisés pour caractériser le matériau adhésif en tant que tel alors que d'autres permettent de caractériser un joint de colle au sein d'un assemblage (da Silva et al., 2018). Pour une caractérisation simple et précise du comportement mécanique d'un joint collé jusqu'à rupture, Cognard et al. (2005) ont proposé le dispositif Arcan modifié. Ce montage permet d'appliquer toute une gamme de chargements simples ou combinés, et s'appuie sur des substrats avec des géométries spécifiques qui visent à réduire les concentrations de contraintes auprès des bords libres du joint de colle. Cependant, dans le contexte d'applications marines, du fait de l'environnement humide, la caractérisation mécanique d'un tel assemblage collé devient extrêmement coûteuse en raison de : (i) le temps nécessaire pour atteindre une teneur en eau, homogène au sein du joint, (ii) la nécessité de répéter la procédure au fil du temps, pour tenir compte de la prise en eau, et (iii) l'analyse du vieillissement hydrique des échantillons peut prendre des temps rédhibitoires.

L'utilisation d'assemblages de type joints à simple ou double recouvrement constitue une alternative moins coûteuse (Papanicolaou et al., 2016), mais la géométrie des substrats dans ce type de configuration donne lieu à des singularités de contraintes près des bords du joint de colle (Cognard et al., 2008). Si cette solution s'avère tout de même plus simple, la méthode de caractérisation mécanique la plus rapide pour des matériaux soumis à un environnement humide reste basée sur l'utilisation d'éprouvettes massives de colle. Dans ces conditions, l'influence des substrats disparaît, et les méthodes de vieillissement accéléré en laboratoire permettent une analyse de la diffusion d'eau au sein de l'adhésif dans des délais raisonnables.

La prédiction du comportement mécanique des adhésifs utilisés dans les joints collés, est une étape très importante pour pouvoir décrire la dégradation de ce type de structure, en particulier en milieu marin ou dans tout autre environnement agressif. Ainsi, de nombreux modèles ont été proposés dans la littérature pour prédire le comportement

mécanique des adhésifs époxy. Bien que ces adhésifs soient essentiellement des matériaux polymères avec un comportement visqueux, le transfert de charge entre les composants d'un assemblage collé est fondamentalement lié à leurs propriétés élastiques instantanées (da Silva, 2005). De manière plus générale, il a été montré qu'un modèle élastoplastique (Jousset et Rachik, 2014; Mahnken et Schlimmer, 2005) pouvait être parfaitement adapté pour prédire le comportement de ce type d'adhésif. Cependant, afin de prendre en compte l'influence de la vitesse de déformation sur le comportement mécanique, d'autres auteurs ont proposé des modèles dépendant du temps, soit viscoélastiques (Badulescu et al., 2015; Chiu et Jones, 1995; Crocombe, 1995; Majda et Skrodzewicz, 2009) soit viscoplastiques (Pandey et Narasimhan, 2001; Zgoul et Crocombe, 2004). On peut citer enfin, entre autres choses, le développement récent au laboratoire d'un modèle complexe de type élasto-visco-plastique, qui intègre l'ensemble des comportements évoqués précédemment (Ilioni, 2017; Ilioni et al., 2018).

2. Mécanismes d'adhésion

Un adhésif est principalement caractérisé par sa capacité d'adhésion. Les mécanismes d'adhésion expliquent la formation et la défaillance des interfaces en fonction des propriétés des matériaux utilisés (colles et substrats, voir **Figure 1.1**). L'analyse complète de ces mécanismes d'adhésion inclut l'ensemble des aspects suivants (Marshall et al., 2010) :

- Formation de l'adhésion ou de la cohésion ;
- Caractérisation de l'interface adhésive ou cohésive ;
- Destruction des interfaces (essai de résistance à l'adhérence) ;
- Analyse des défaillances des interfaces.

En effet, le procédé de collage met en jeu en réalité deux phénomènes bien distincts : l'adhésion et la cohésion. La différence entre ces deux notions apparaît à l'échelle moléculaire. Plus précisément, l'adhésion implique des interactions moléculaires à l'interface entre les matériaux de l'adhésif et des substrats, tandis que la cohésion implique des attractions intermoléculaires entre des molécules/atomes similaires (en l'occurrence, ceux de la colle).

Pour mieux comprendre le phénomène d'adhésion, Coulaud (2007) le décrit comme étant caractérisé par la force ou l'énergie nécessaire pour séparer deux matériaux réunis par une surface commune, à savoir l'interface. Celle-ci est le résultat de l'ensemble des phénomènes physico-chimiques qui se produisent lors de la mise en contact des deux matériaux.

Il existe différents mécanismes d'adhésion : l'adhésion mécanique, l'adhésion physico-chimique (adsorption, électrostatique, diffusion) ou encore l'adhésion chimique (Kinloch, 1987). Ces types de mécanismes peuvent être classés en fonction de leur échelle d'action, comme indiqué dans le **Tableau 4.1**.

Tableau 4.1 Catégories d'adhésion (Landrock et Ebnesajjad, 2008)

| <i>Phénomène impliqué</i> | <i>Échelle d'action</i> |
|---------------------------|-------------------------|
| Verrouillage mécanique | Microscopique |
| Mouillabilité | Moléculaire |
| Électrostatique | Macroscopique |
| Diffusion | Moléculaire |
| Liaison chimique | Atomique |
| Couche limite faible | Moléculaire |

Concernant la cohésion au sein d'un joint de colle, elle peut être définie comme la résultante de l'ensemble des forces développées entre les particules à l'intérieur du matériau adhésif qui permettent d'assurer son intégrité. Davantage de détails sur ces mécanismes d'adhésion en fonction de leur échelle d'action peuvent être trouvés dans la littérature (Ebnesajjad, 2012; da Silva et al., 2018).

Lorsque deux pièces mécaniques sont collées, les mécanismes d'adhésion déterminent la résistance mécanique de l'assemblage. De ce fait, dans le cadre du collage structural, une bonne résistance mécanique de l'assemblage est recherchée, nécessitant de vérifier la bonne tenue de l'adhésif et plus généralement du joint collé, afin de s'assurer du bon dimensionnement de la structure assemblée. À ce titre, il existe plusieurs types d'essais pour caractériser le comportement mécanique d'une colle ou d'un assemblage collé, qui vont dépendre des spécificités géométriques et matérielles du joint collé considéré. Dans cette étude, on ne s'intéressera qu'aux essais quasi-statiques, visant à caractériser la réponse d'un assemblage collé (ou plus spécifiquement d'un adhésif) en termes de comportement mécanique et de résistance ultime. Les principales solutions dédiées à ce type de caractérisation expérimentale sont décrites par la suite.

3. Caractérisation mécanique d'un adhésif massique

En premier lieu, la caractérisation mécanique d'un adhésif s'effectue classiquement sur des éprouvettes massiques. De tels essais sont faciles à mettre en œuvre et fournissent des résultats génériques concernant le matériau de jonction, sans aucune influence des autres constituants de l'assemblage considéré (substrats) et sans effet d'interface. Ces résultats sont donc plus simples à interpréter mais ne fournissent pas

forcément une bonne représentation du comportement au sein de l'assemblage, ce qui justifie l'utilisation d'essais supplémentaires sur les assemblages en tant que tels (da Silva et al., 2012). On présente, dans ce qui suit, l'essentiel des essais couramment effectués sur éprouvettes massives.

3.1 Essais de traction

Les essais de traction sur éprouvettes massives permettent une caractérisation mécanique intrinsèque du matériau. Le principe de l'essai consiste en l'application d'une sollicitation uniaxiale sur un échantillon de section constante. Ce type d'essai est fondamental dans la mesure où il permet simplement d'obtenir la loi de comportement uniaxiale (courbe contrainte-déformation en traction uniaxiale) du matériau. Les propriétés mécaniques essentielles (module d'Young, limite d'élasticité, contrainte à la rupture) sont facilement identifiables à partir d'une telle courbe.

Les adhésifs de type polymère sollicités en traction uniaxiale présentent un comportement similaire à celui de l'ensemble des matériaux plastiques. Par conséquent, des normes similaires sont généralement adoptées pour ces essais sur échantillons massives. Au niveau international, la norme EN ISO 527-2 est recommandée, mais il existe aussi la norme ASTM D 638 ou bien ASTM D 3039, qui sont à privilégier lorsque les adhésifs concernés se présentent sous forme de film mince. La **Figure 4.1** représente un exemple d'éprouvette de traction définie selon la norme EN ISO 527-2, qui peut être utilisée pour les adhésifs rigides comme les époxydes (da Silva et al., 2012). Davantage d'informations sur la conception de ces échantillons sont données dans (Ilioni, 2017; da Silva et al., 2012).

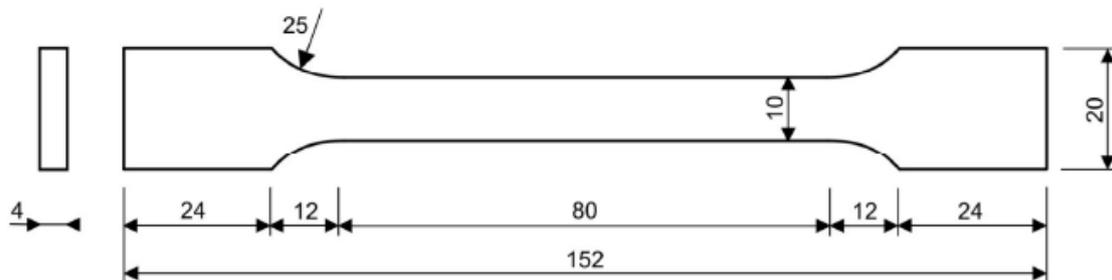


Figure 4.1 Éprouvette de traction selon la norme EN ISO 527-2

3.2 Essais de compression

Les applications pour lesquelles il y a des sollicitations directes à des niveaux élevés de charges de compression sont rares. Néanmoins, pour ces cas particuliers, il est nécessaire d'envisager la caractérisation du comportement en compression, en raison de la dépendance forte des matériaux adhésifs à la pression hydrostatique. Dans ce cas, des normes peuvent être également appliquées. Par exemple, la norme ISO 7743 ou encore la norme ASTM D 575 décrivent les méthodologies d'essai en compression pour des matériaux en caoutchouc. Les normes ISO 604 et ASTM D 695 définissent quant à elles le protocole d'essai pour la compression de matériaux rigides.

En tant que matériaux rigides, les adhésifs époxydes peuvent donc être caractérisés en compression en utilisant la norme ASTM D 695. La **Figure 4.2** représente la géométrie d'échantillon recommandée par cette norme.

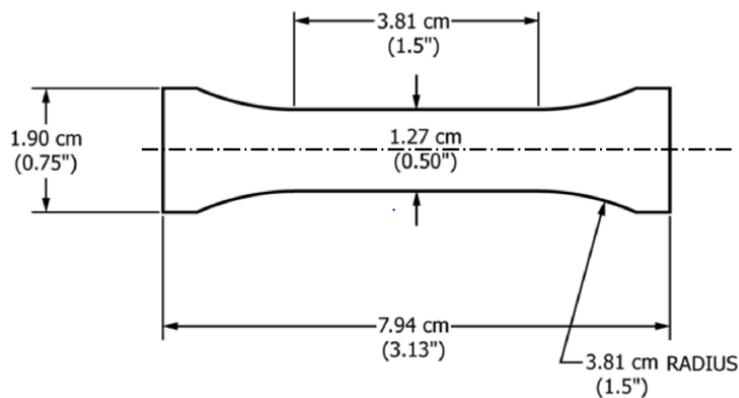


Figure 4.2 Éprouvette de compression selon la norme ASTM D 695

3.3 Essais de cisaillement

En complément des essais de traction et de compression, des essais en cisaillement peuvent être nécessaires, d'autant plus que les adhésifs sont le plus souvent majoritairement sollicités par ce type de chargement au sein d'un assemblage. Afin d'identifier le comportement en cisaillement d'un adhésif, plusieurs configurations peuvent être utilisées, plus ou moins adaptées à l'application visée. Plusieurs études font état d'une méthode permettant d'obtenir le comportement en cisaillement en appliquant un moment de torsion sur des éprouvettes tubulaires (Chen et al., 2011; Gali et al., 1981). Bien que la géométrie ne soit pas normalisée, à titre d'exemple, la **Figure 4.3** présente l'échantillon proposé par Chen et al. (2011) pour cet essai. À partir d'un tel essai et en

utilisant les relations suivantes (4.1) et (4.2), il est possible de calculer la contrainte de cisaillement (τ) et la déformation (glissement) associée (γ) :

$$\tau = \frac{T \times r}{I_0} \quad (4.1)$$

$$\gamma = \frac{r \times \phi}{l} \quad (4.2)$$

où T est le moment de torsion appliqué sur les extrémités de l'échantillon, r le rayon, I_0 le moment polaire d'inertie, ϕ l'angle de rotation et l la longueur utile.

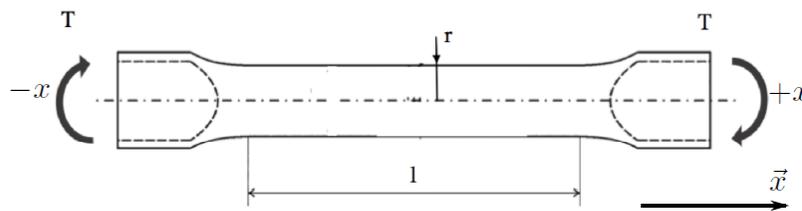


Figure 4.3 Éprouvette de torsion (Chen et al., 2011)

Un autre type d'essai de cisaillement sur échantillons massifs est décrit dans les travaux d'Ilioni et al. (2018). Le principe est représenté à la Figure 4.4. À partir de ce type d'essai, nous pouvons calculer la contrainte de cisaillement (τ) avec l'équation (4.3) et la déformation en cisaillement ou demi-glissement ($\frac{\gamma}{2}$) avec l'équation (4.4) :

$$\tau = \frac{F}{S} \text{ avec } S = w \times e \quad (4.3)$$

$$\gamma = \frac{\Delta l}{d} \quad (4.4)$$

où F est la force appliquée, S la section transversale du matériau, w et e la largeur et l'épaisseur de l'échantillon, Δl le déplacement de la partie supérieure et d la distance entre les mors de serrage.

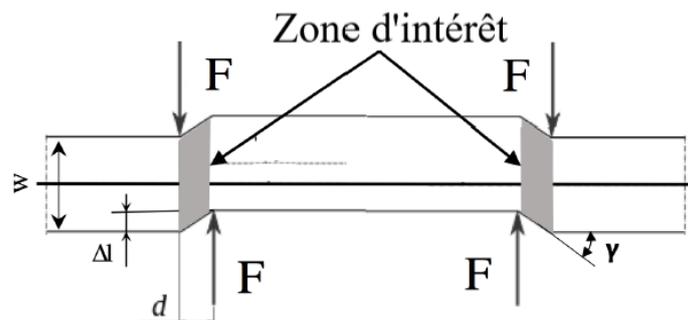


Figure 4.4 Éprouvette de cisaillement (Ilioni et al., 2018)

Dans le cas des adhésifs considérés dans cette étude, ce deuxième type de test est plus approprié en raison de la facilité de fabrication des échantillons massifs sous forme de plaques.

3.4 Essais avancés

La nécessité d'une analyse plus poussée, qui donne davantage d'informations, en particulier sur le comportement en cisaillement des adhésifs, a conduit au développement de méthodes d'essais spécifiques. Parmi celles-ci, deux types d'essais originaux sont décrits dans ce qui suit.

Premièrement, la **Figure 4.5** représente l'échantillon proposé par Iosipescu dans ses travaux (ASTM D 5379, 2005). L'essai correspondant est normalisé (ASTM D 5359) et son utilité apparaît pour la détermination de la résistance de matériaux métalliques et de soudures dans des conditions de chargement en cisaillement quasi-pur. Grâce à son adaptabilité, les composites, ou bien d'autres matériaux rigides comme les époxydes, peuvent être testés par cette méthode.

Deuxièmement, la **Figure 4.6** illustre le montage Arcan (et l'échantillon associé) de manière schématique. L'avantage principal de ce montage est la possibilité de réaliser des essais combinant des sollicitations de traction et de cisaillement, avec des proportions variables, en modifiant l'angle d'installation du dispositif sur la machine d'essais (Arcan et al., 1978). Ce type de montage est employé pour différents matériaux (polymères, composites, et en particulier adhésifs) du fait de sa versatilité. L'intérêt de la configuration géométrique de l'échantillon et du mode de chargement est qu'ils donnent lieu à une distribution des contraintes (en particulier, de cisaillement) plus uniforme que dans d'autres essais standardisés.

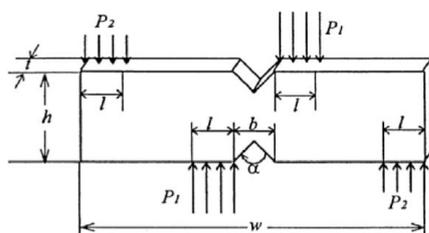


Figure 4.5 Échantillon d'essai défini par Iosipescu (Ilioni 2017)

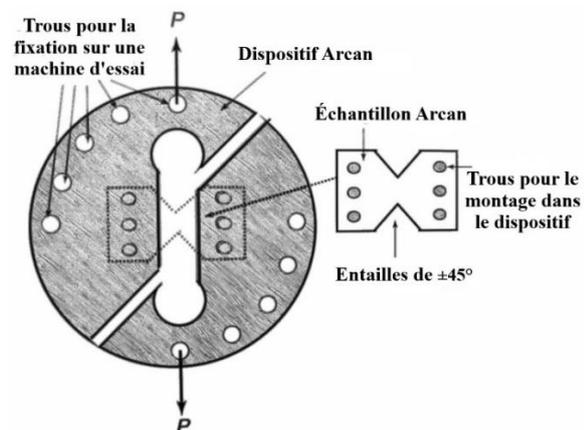


Figure 4.6 Montage et échantillon Arcan (da Silva et al., 2012)

4. Caractérisation mécanique d'un joint collé

La caractérisation mécanique de l'adhésif à partir d'essais sur échantillons massiques ne suffit généralement pas pour assurer un dimensionnement correct de l'assemblage collé en tant que tel. Outre le comportement des substrats mis en jeu, et la configuration géométrique et de sollicitation (l'état de contrainte) qui diffère entre l'adhésif seul et l'assemblage, le comportement même de l'adhésif est susceptible de varier du fait, entre autres, des effets d'interface (qui sont prépondérants compte tenu des faibles épaisseurs de joints rencontrées en pratique). Des essais sur joint collé (*in situ*) doivent donc impérativement venir compléter la caractérisation mécanique précédente. Plusieurs types d'essais sont décrits par la suite, qui dépendent des sollicitations envisagées et avant tout de la configuration géométrique de l'assemblage considérée.

4.1 Essais sur joints à recouvrement

Les essais sur joints à simple recouvrement (JSR) sont très répandus dans l'industrie car ils sont tout simplement représentatifs du mode de collage utilisé dans de nombreuses applications. Les normes ASTM D 1002 et ISO 4596 décrivent la méthode à adopter pour la réalisation de ce type d'essai. L'échantillon (représenté à la **Figure 4.7**) est simplement soumis à un effort de traction aux extrémités libres des substrats, ce qui sollicite l'adhésif essentiellement en cisaillement et permet de fournir, entre autres, la *résistance apparente au cisaillement* (da Silva et al., 2012). Cependant, malgré la simplicité apparente du montage, la réponse mécanique ne se limite pas à du cisaillement pur. Du fait de l'excentricité des points d'application des forces, d'autres contraintes apparaissent, et l'ensemble de ces contraintes sont loin d'être distribuées de manière uniforme, avec en particulier l'existence de singularités sur les bords.

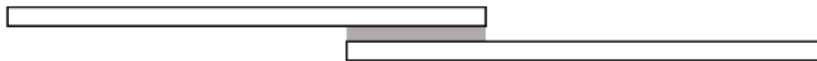


Figure 4.7 Joint à simple recouvrement (Ilioni et al., 2018)

Un essai sur joint à double recouvrement (comme illustré à la **Figure 4.8**) permet également de déterminer le comportement en cisaillement de l'adhésif au sein de la structure collée. Sa configuration symétrique lui donne l'avantage de fournir des distributions de contraintes plus uniformes que dans le cas du simple recouvrement, mais il a l'inconvénient d'être un essai hyperstatique. Ce type d'essai est décrit dans la norme ASTM D 3165.

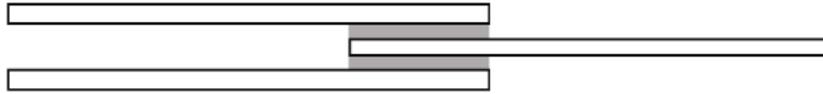


Fig. 4.8 Joint à double recouvrement (Ilioni et al., 2018)

4.2 Essais TAST (Thick Adherend Shear Test)

En partant du principe des essais en simple recouvrement, et afin de minimiser la contrainte de pelage dans l'adhésif qui apparaît en plus du cisaillement, Krieger (1988) a développé un nouveau type d'échantillon avec des substrats plus épais. Une représentation schématique d'un tel échantillon est donnée à la **Figure 4.9**. Le nouvel essai associé (TAST) a l'avantage d'être standardisé (ASTM D 3983 - 98), et l'analyse du comportement des adhésifs en utilisant cet essai a déjà suscité un fort intérêt dans de nombreux travaux de recherche (Cognard et al., 2008; Gleich et al., 2001).

Bien que l'augmentation de l'épaisseur des substrats diminue les contraintes de pelage en comparaison avec le joint à simple recouvrement, certains travaux ont montré que des concentrations de contraintes de pelage subsistaient encore au niveau des bords libres (Créac'hcadec, 2008). Par conséquent, une nouvelle géométrie enrichie de l'échantillon a été proposée pour un essai TAST modifié, afin de diminuer autant que possible ces contraintes proches des bords libres (Cognard et al. 2010; da Silva, et al. 2012a; da Silva, et al. 2012b).



Fig. 4.9 Échantillon d'essai TAST (Ilioni et al., 2018)

4.3 Essais sur joint collé bout à bout

Lorsque l'objectif est de caractériser un joint de colle uniquement en traction uniaxiale, il est possible d'utiliser un essai sur joint collé bout à bout (**Figure 4.10**). L'utilisation de cet essai est décrite dans des normes comme ISO 6922 - 1987, ASTM D 897 - 08 ou ASTM D 2095 - 96.

Dans cette configuration, des contraintes résiduelles peuvent apparaître par l'entremise des substrats (Davies et al., 2009). En conséquence, des géométries enrichies,

avec des becs entourant le périmètre des substrats, ont été proposées, permettant d'accéder plus aisément aux grandeurs souhaitées (Arnaud et al., 2014).

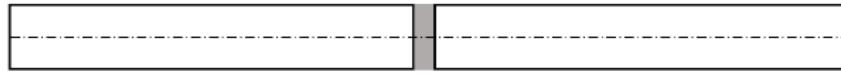


Fig. 4.10 Échantillon d'essai sur joint collé bout à bout (Ilioni et al., 2018)

4.4 Essais Arcan modifiés

Le montage Arcan (**Figure 4.6**) a déjà montré son utilité pour la caractérisation des adhésifs. Ce dispositif peut être adapté pour répondre au besoin de déterminer le comportement de la structure collée dans son ensemble (Alfonso et al., 2018; Badulescu et al., 2012; Cognard et al., 2013; Stamoulis et al., 2016; Thévenet et al., 2013).

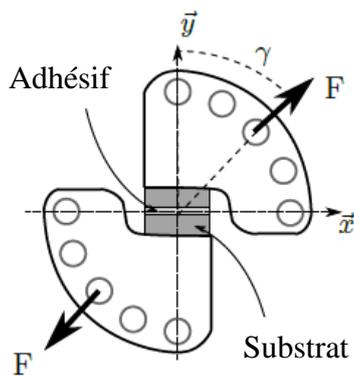


Figure 4.11 Dispositif classique Arcan
(Dumont, 2020)

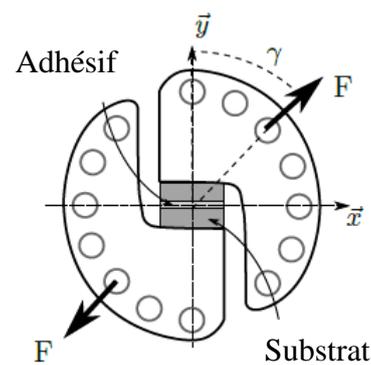


Figure 4.12 Dispositif Arcan modifié
(Dumont, 2020)

Une première version du montage Arcan adapté pour des essais sur joint collé est reproduite à la **Figure 4.11**. Avec ce montage, il est possible de solliciter un assemblage collé de manière multiaxiale, avec un chargement combiné en traction-cisaillement. Plus précisément, la nature du chargement appliqué (traction, cisaillement, traction-cisaillement) est directement liée à la valeur de l'angle γ donnée par le positionnement du montage Arcan dans la machine (γ représente l'angle entre l'axe d'application de l'effort (F) et le vecteur normal au joint de colle (\vec{y})). Le développement ultérieur d'un dispositif Arcan modifié (**Figure 4.12**) a amené, en plus des précédentes, la possibilité de combiner des chargements multiaxiaux de compression et de cisaillement (Cognard et al., 2005). La **Figure 4.13** illustre un exemple d'essai utilisant ce dispositif.

Enfin, une géométrie innovante des échantillons, basée sur l'introduction de becs, est utilisée à présent pour diminuer les concentrations de contraintes sur les bords (Cognard, 2008).

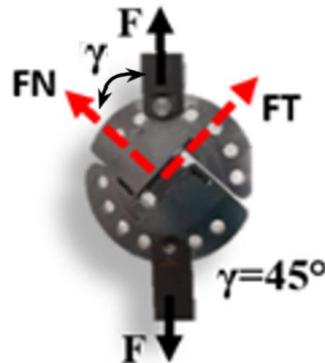
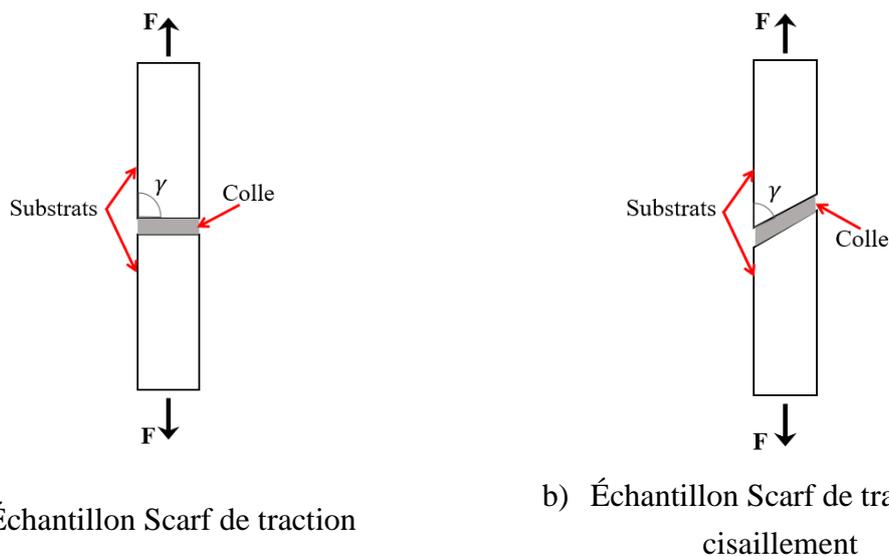


Figure 4.13 Dispositif Arcan modifié en traction-cisaillement ($\gamma = 45^\circ$)

4.5 Essais Scarf

Pour caractériser le comportement mécanique de joints collés sous des sollicitations multiaxiales, il existe une alternative au dispositif Arcan, à savoir l'essai Scarf. En effet, cet essai est simple et pourrait constituer une solution industrielle intéressante car il ne nécessite pas de dispositifs spéciaux pour le réaliser. La direction de sollicitation et donc le type de contrainte mis en jeu sont définis par le processus de fabrication des substrats (par variation de l'angle γ), comme le montre la **Figure 4.14**. Les échantillons collés sont montés directement sur la machine de traction.



a) Échantillon Scarf de traction

b) Échantillon Scarf de traction-cisaillement

Figure 4.14 Différents échantillons Scarf fabriqués pour différents types de chargement

5. Modélisation du comportement mécanique des adhésifs structuraux

Les essais expérimentaux présentés dans les sections précédentes peuvent être utilisés pour caractériser le comportement mécanique des adhésifs époxydiques, autrement dit pour calibrer les paramètres matériels intervenant dans les lois de comportement choisies pour prédire le comportement mécanique de ces matériaux. Différents modèles sont proposés dans la littérature pour ce type de matériaux, qui permettent de relier localement le tenseur des contraintes $\bar{\sigma}$ au tenseur des déformations $\bar{\varepsilon}$ au moyen d'une fonction f dépendant du type de comportement envisagé :

$$\bar{\sigma} = f(\bar{\varepsilon}) \quad (4.5)$$

Cette section présente une vue d'ensemble des différentes approches qui peuvent être adoptées pour modéliser le comportement mécanique d'un adhésif, allant des modèles rhéologiques élémentaires aux lois de comportement tridimensionnelles permettant de décrire la réponse complexe du matériau sous différentes sollicitations multiaxiales.

5.1 Modèles élémentaires

La réponse d'un matériau à un chargement mécanique peut être modélisée mathématiquement. L'application d'une contrainte sur un échantillon dans une direction spécifique entraîne une déformation qui dépend de la nature du matériau. Le comportement de ce matériau peut être défini par : (i) de l'élasticité – s'il se déforme proportionnellement à la contrainte appliquée ; (ii) de la viscosité – si la réponse dépend du temps (de la vitesse de chargement) ; (iii) de la plasticité – si des déformations permanentes subsistent après décharge ; ou (iv) toute combinaison de ces comportements élémentaires (élastoplasticité, viscoélasticité, viscoplasticité).

Ces comportements élémentaires peuvent être représentés par des modèles rhéologiques simples, qui traduisent de manière schématique chacune des composantes de la réponse mécanique décrites précédemment, et constituent des briques élémentaires pour la construction de modèles plus avancés. Les modèles élémentaires les plus courants et les lois de comportement associées sont représentés à la **Figure 4.15**. La sollicitation mécanique est décrite par la contrainte σ et la réponse est caractérisée par la déformation ε ou éventuellement le taux de déformation $\dot{\varepsilon}$, selon les cas. Les autres grandeurs représentent des paramètres matériels, comme le module d'élasticité E , des paramètres de viscosité η , λ , N ou encore la contrainte seuil σ_s .

Tant qu'on s'intéresse uniquement à la réponse « uniaxiale » du matériau adhésif, de tels modèles rhéologiques sont suffisants. Un modèle plus général peut être construit à partir des briques élémentaires de la **Figure 4.15** en combinant ces éléments de base (en série ou en parallèle) afin de rendre compte d'un comportement plus complexe, comme par exemple de l'écrouissage en élastoplasticité.

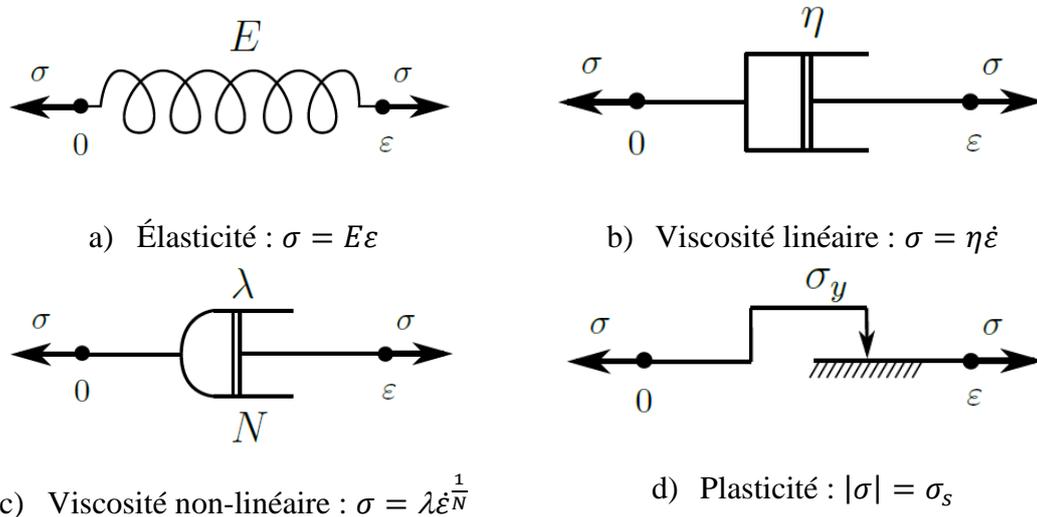


Figure 4.15 Modèles rhéologiques simples utilisés pour modéliser le comportement mécanique des matériaux

5.2 Lois de comportement pour les adhésifs structuraux

Lorsque les sollicitations sont plus complexes et mènent à des états de contrainte et de déformation hétérogènes et surtout multiaxiaux, les modèles de comportement décrits précédemment doivent être déployés sous la forme de lois de comportement tridimensionnelles, impliquant la définition de critères et de grandeurs équivalentes.

Un grand nombre de modèles (le plus souvent phénoménologiques) ont été développés à ce jour pour les adhésifs, visant à rendre compte du plus grand nombre possible de phénomènes observés expérimentalement avec ces matériaux (Arnaud et al., 2014; Badulescu et al., 2012; Carrère et al., 2015; Cognard et al., 2006; Ilioni et al., 2018; Maire, 1992; Schieffer et al., 2002). Les auteurs de la plupart de ces travaux ont reconnu l'importance de l'influence de la pression hydrostatique et l'ont donc intégrée invariablement dans leurs lois de comportement. Ces modèles ont permis l'analyse du comportement d'assemblages collés dans différentes configurations géométriques et de chargement, et sous diverses conditions environnementales. À titre d'exemple, deux familles de modèles, considérées comme représentatives pour la présente étude, seront brièvement présentées par la suite.

5.2.1 *Modèles de plasticité 3D*

Il est possible de décrire le comportement de matériaux polymères tels que les adhésifs à l'aide de modèles élastoplastiques, tant que les vitesses de sollicitation restent faibles et que l'on peut s'affranchir de la dépendance au temps. Un tel modèle de plasticité est généralement basé sur la définition de trois fonctions : (i) une surface seuil (délimitant le domaine d'élasticité) ; (ii) un potentiel d'écoulement et (iii) une loi d'écrouissage. Parmi l'éventail de modèles de plasticité disponibles dans la littérature, il a été montré par de nombreux auteurs que ceux présentant une dépendance à la composante hydrostatique des contraintes étaient plus pertinents que de simples modèles basés sur le critère de von Mises, par exemple (Arnaud, 2014; Cognard et al., 2010; Jousset et Rachik, 2010; Mahnken et Schlimmer, 2005; Maurice et al., 2013).

Dans le **Tableau 4.2**, un certain nombre de modèles de la littérature sont répertoriés, avec leur fonction seuil et potentiel d'écoulement. Tous font intervenir la pression hydrostatique dans l'expression des fonctions utiles. La fonction seuil et le potentiel d'écoulement sont tantôt égaux ou différents, selon que les modèles sont définis dans le cadre de la plasticité associée ou non, respectivement. σ_{VM} et σ_H représentent la contrainte de Von Mises et la pression hydrostatique.

Cette liste non exhaustive de modèles de plasticité permet de s'adapter aux différents mécanismes et types de comportement relevés selon les adhésifs considérés. Parmi toutes ces propositions, on retiendra la formulation de Mahnken-Schlimmer conformément aux choix effectués lors de travaux antérieurs menés au laboratoire. Ce type de modèle permet, entre autres, de rendre compte de l'influence respective de la contrainte de von Mises et de la pression hydrostatique sur le seuil de plasticité de manière quadratique, conformément aux observations expérimentales. Le modèle proposé initialement par Mahnken et Schlimmer (2005) est un modèle élastoplastique non associé, développé spécifiquement pour des matériaux adhésifs. Il fait intervenir, dans sa version la plus générale, un grand nombre de paramètres matériels. Mais des simplifications sont possibles, soit en éliminant la contribution linéaire de la pression hydrostatique sur les fonctions critère et potentiel, soit en considérant ces deux fonctions identiques (ayant la même expression générale, il suffit d'imposer des paramètres identiques à ces deux fonctions pour rendre le modèle associé). Enfin, ce modèle est doté d'une loi d'écrouissage isotrope générale dont l'expression est la suivante :

$$Y = Y_0 + He_v + Q(1 - \exp(-be_v)) \quad (4.6)$$

où e_v représente une certaine déformation équivalente, et H , Q et b sont trois paramètres matériels supplémentaires à identifier, permettant de quantifier les parties linéaire et exponentielle de l'érouissage.

Tableau 4.2 Modèles de plasticité dépendant de la pression hydrostatique, issus de travaux antérieurs (Bidaud, 2014; Dumont, 2020; Ilioni, 2017)

| Modèles | Fonction seuil | Potentiel d'écoulement | Paramètres |
|--|---|---|--|
| von Mises modifié (Bowden et Jukes, 1972; Duncan et Dean, 2003; Wang et Chalkley, 2000) | $f = \sigma_{VM} - \sigma_0 - \mu\sigma_H$ | - | σ_0 Limite d'élasticité initiale μ Sensibilité hydrostatique |
| Tresca modifié (Bowden et Jukes, 1972; Wang et Chalkley, 2000) | $f = \max_{\{i \neq j\}} [\sigma_i - \sigma_j] - \sigma_0 - \mu\sigma_H$ | - | σ_0 Limite d'élasticité initiale μ Sensibilité hydrostatique |
| Drucker-Prager linéaire (Abrate, 2008; Drucker, 1949) | $f = t - d - \sigma_H \tan \beta$ $t = \frac{\sigma_{VM}}{2} \left[1 + \frac{1}{K} - \left(1 - \frac{1}{K} \right) \left(\frac{r}{\sigma_{VM}} \right)^3 \right]$ | $g = t - \sigma_H \tan \Psi$ | d Paramètre d'érouissage β Angle méridien K Troisième invariant de sensibilité Ψ Angle de déviation |
| Drucker-Prager exponentiel (Banea et da Silva, 2009; Cognard et al., 2013) | $f = a\sigma_{VM}^b + \sigma_H - \sigma_{H_0}$ | $g = \sqrt{(e\tilde{\sigma} _0 \tan \Psi)^2 + \sigma_{VM}^2}$ | a Paramètre du matériau b Paramètre du matériau σ_{H_0} Limite d'élasticité hydrique e Paramètre du matériau $\tilde{\sigma} _0$ Limite d'élasticité équivalente initiale Ψ Angle de dilatation |
| Rolfes (Rolfes et al., 2008; Vogler et al., 2010) | $f = \sigma_{VM} - a_1\sigma_H - a_0$ | $g = \sqrt{\sigma_{VM}^2 + \alpha\sigma_H^2}$ | a_0 Paramètre de la surface seuil a_1 Paramètre de la surface seuil α Paramètre de la fonction d'écoulement |
| Mahnken-Schlimmer (Mahnken et Schlimmer, 2005) | $f = \sigma_{VM}^2 - \frac{1}{3} [Y_0^2 - a_1 Y_0 \sigma_H - a_2 \sigma_H^2]$ | $g = \sigma_{VM}^2 - \frac{1}{3} [Y_0^2 - a_1^* Y_0 \sigma_H - a_2^* \sigma_H^2]$ | a_1 Paramètre de la surface seuil a_2 Paramètre de la surface seuil Y_0 Limite d'élasticité en cisaillement a_1^* Paramètre de la fonction d'écoulement a_2^* Paramètre de la fonction d'écoulement |
| Mahnken-Schlimmer modifié (Devaux, 2015) | $f = \sigma_{VM}^2 - \frac{1}{3} [Y_0^2 - a_1 Y_0 \sigma_H - a_2 \sigma_H^2]$ | $g_{\sigma_H > 0} = \sigma_{VM}^2 - \frac{1}{3} [Y_0^2 - a_1^* Y_0 \sigma_H - a_2^* \sigma_H^2]$ $g_{p < 0} = \sigma_{VM}^2 - \frac{1}{3} [Y_0^2 - a_1^* Y_0 p - a_3^* p^2]$ | a_1 Paramètre de la surface seuil a_2 Paramètre de la surface seuil Y_0 Limite d'élasticité en cisaillement a_1^* Paramètre de la fonction d'écoulement a_2^* Paramètre de la fonction d'écoulement a_3^* Paramètre de la fonction d'écoulement |

Une telle formulation a déjà été utilisée à de nombreuses reprises pour modéliser le comportement d'adhésifs structurels (Cognard et al., 2013; Devaux, 2015; Ilioni et al., 2018; Jousset, 2008; Mahnken et Schlimmer, 2005; Maurice et al., 2013). Elle est relativement simple d'utilisation et répond aux attentes de la présente étude.

5.2.2 Modèles viscoélastiques/viscoplastiques 3D

Afin de compléter l'état de l'art sur la modélisation du comportement des adhésifs, et malgré le choix d'un modèle élastoplastique pour l'étude à venir, on présente dans ce qui suit quelques cas d'utilisation de modèles plus avancés dans ce même contexte de matériaux adhésifs. La recherche d'une meilleure précision pour la prédiction du comportement à long terme, ou plus concrètement l'analyse des effets de vitesse de chargement ou des phénomènes de fluage/relaxation ont poussé certains auteurs à développer des modèles plus complets pour la prédiction du comportement des adhésifs, de type visco-élastique et/ou viscoplastique.

Par exemple, on peut citer au laboratoire les travaux d'Ilioni (Ilioni, 2017; Ilioni et al., 2018) qui s'appuient sur un modèle élasto-viscoélastique-viscoplastique pour la description du comportement mécanique d'adhésifs structuraux. La loi de comportement développée dans ces travaux est basée sur deux modèles distincts permettant tous deux de rendre compte de l'influence de la pression hydrostatique : un modèle spectral viscoélastique introduit dans les travaux de Maire (1992) et un modèle viscoplastique dérivé du modèle élastoplastique de Mahnken et Schlimmer (2005). Ces deux modèles sont associés conformément à la décomposition additive suivante de la déformation en trois composantes (élastique, viscoélastique et viscoplastique) :

$$\bar{\varepsilon}_{tot} = \bar{\varepsilon}_{el} + \bar{\varepsilon}_{ve} + \bar{\varepsilon}_{vp} \quad (4.7)$$

Ce type de modèle a été utilisé en particulier par Ilioni (Ilioni, 2017; Ilioni et al., 2018) et dans les travaux de Dumont (2020), pour modéliser le comportement à long terme d'assemblages collés. On ne détaillera pas plus ici la nature d'un tel modèle, assez éloigné des préoccupations de ce travail. Pour plus de détails, le lecteur intéressé peut se référer aux travaux mentionnés ci-dessus.

L'idée principale avec une telle formulation générale est de disposer d'un modèle capable de décrire de manière quasi-exhaustive l'ensemble des mécanismes pouvant être rencontrés dans l'utilisation de tels matériaux, en considérant une grande variété de chargements mécaniques et en s'intéressant au comportement jusqu'à rupture. Cependant, la complexité du modèle peut être réduite en fonction des propriétés intrinsèques de l'adhésif considéré et des conditions d'utilisation. Certains adhésifs peuvent être modélisés plus simplement en se limitant uniquement aux mécanismes de déformation viscoélastiques (Alfonso, 2016). Comme il a été mentionné précédemment, les phénomènes visqueux peuvent être même entièrement négligés, ce qui revient à utiliser une formulation élastoplastique (Badulescu et al., 2012; Maurice et al., 2013).

Dans ce travail, malgré l'intérêt général indéniable des modèles viscoélastiques/viscoplastiques pour la description du comportement mécanique des adhésifs, on se limite à un modèle purement élastoplastique (de type Mahnken-Schlimmer). L'objectif de cette étude est d'analyser l'évolution du comportement mécanique d'un adhésif avec la prise en eau, et on s'oriente donc vers une simplification maximale du modèle afin de limiter les difficultés (et coûts associés) d'une calibration expérimentale répétée, du fait du vieillissement hydrique. Ce choix permet amplement de rendre compte des effets escomptés et de mettre en valeur le bien-fondé de la stratégie de modélisation robuste et efficace mise en œuvre.

6. Modélisation des joints à simple recouvrement

L'objectif de la thèse est d'analyser le comportement mécanique d'assemblages collés en prenant en compte les effets du vieillissement hydrique sur la loi de comportement de l'adhésif. Après l'analyse des mécanismes de vieillissement, le choix d'un modèle de diffusion et la calibration expérimentale de la loi de comportement mécanique de l'adhésif dans les différents états de vieillissement, la finalité de la thèse consiste à exploiter ce travail pour prédire le comportement d'un assemblage collé. Le cas du joint à simple recouvrement a été retenu de par sa simplicité de mise en œuvre expérimentale et le fait qu'il représente le mode de collage le plus fréquent dans les applications industrielles. De plus, une telle configuration d'assemblage donne lieu à des états de contraintes fortement hétérogènes, avec des concentrations au niveau des extrémités, là où la prise en eau sera maximale. Cet exemple d'application générique est donc propice à mettre en valeur l'intérêt de la démarche mise en œuvre au cours de cette thèse.

Un modèle éléments finis enrichi 1D a récemment été développé au laboratoire, dédié spécifiquement aux assemblages collés (multi-couches), et exploitable en particulier dans le cas du joint à simple recouvrement (Nguyen et Le Grogneq, 2021). Un tel modèle représente un bon compromis entre des modèles standard (2D ou 3D) coûteux en temps de calcul et des modèles simplifiés de précision moindre. Il sera donc employé par la suite, moyennant quelques développements supplémentaires concernant la loi de comportement et l'introduction de la dépendance des paramètres matériels à la teneur locale en eau. On présente tout de même, dans ce qui suit, une courte revue bibliographique sur les différents modèles utilisés dans la littérature pour la représentation d'un joint à simple recouvrement.

Le joint à simple recouvrement est certainement la configuration d'assemblage collé la plus fondamentale. Il peut être utilisé en tant que tel pour la caractérisation du

comportement mécanique de l'adhésif, et représente également à lui seul la majorité des configurations d'assemblage rencontrées dans les applications industrielles. Lorsqu'on s'intéresse à la modélisation de ce type de joint collé, que ce soit à des fins de caractérisation d'adhésif, ou de dimensionnement d'assemblage, la description de l'état de déformation et de contrainte, principalement au sein de la couche d'adhésif, doit faire l'objet d'une attention toute particulière.

Par conséquent, on recense depuis près d'un siècle de nombreux travaux dans la littérature concernant les joints à simple recouvrement, et de nombreux modèles analytiques et numériques ont été développés pour cette configuration d'assemblage, avec des niveaux d'approximation divers. Ces modèles sont le plus souvent voués à identifier des critères de rupture de l'assemblage et sont en ce sens basés sur des estimations aussi fines que possible des contraintes au sein du joint de colle.

6.1 Modèles analytiques

Les modèles analytiques sont généralement limités aux configurations les plus simples (matériaux des substrats et de l'adhésif homogènes, isotropes et élastiques linéaires, assemblage symétrique, ...) et s'appuient sur de fortes hypothèses. La plupart d'entre eux sont basés sur les travaux précurseurs de Volkersen (1938). Dans le modèle issu de ces travaux, qui fait référence, le joint de colle est simplement représenté par une interface, sollicitée en cisaillement, entre deux barres en traction. Par la suite, Goland et Reissner (1944) ont considéré la possible rotation des substrats et, de manière générale, les effets de la flexion due à l'excentricité des chargements de traction uniaxiale. Leur modèle a ensuite été étendu au cas général de deux poutres séparées par deux distributions continues de ressorts de cisaillement et de traction/compression (pour traduire le pelage). Mortensen et Thomsen (2002) ont analysé le comportement d'assemblages non symétriques avec ce type de modèle analytique, en considérant un comportement inélastique de l'adhésif. Stein et al. (2017) se sont intéressés, quant à eux, aux cas d'adhésifs à gradients de propriétés. Dans tous ces modèles, la couche adhésive reste cependant une interface (1D) et cela ne permet pas de rendre compte de l'évolution des contraintes selon l'épaisseur du joint de colle, qui s'avère parfois non négligeable (da Silva et al., 2009). Pour répondre à ce besoin, des modèles 2D ont été développés. Très tôt déjà, Allman (1977) a traité le cas d'une contrainte de pelage non uniforme dans l'épaisseur de la couche d'adhésif. Plus récemment, Zhao et al. (2011) ont obtenu des expressions explicites des contraintes dans les substrats et la colle à partir d'une description 2D du comportement élastique de chacune des couches, en supposant cependant une variation linéaire de la contrainte de pelage et une valeur constante de la

contrainte de cisaillement suivant l'épaisseur du joint. Ce qui ressort de l'essentiel de ces travaux, c'est l'absence systématique de prise en compte des contraintes longitudinales (le long du joint de colle). Pour aller plus loin, Jiang et al. (2015) ont développé un modèle de joint à simple recouvrement beaucoup plus général, dont les trois couches sont séparées par des interfaces. Les substrats sont représentés classiquement par des poutres d'Euler-Bernoulli ou de Timoshenko, alors qu'une formulation 2D générale est retenue pour la couche d'adhésif, sans négliger aucune des trois contraintes utiles (longitudinale, pelage, cisaillement) ni leur variation dans l'épaisseur. Les mêmes auteurs (Jiang et al., 2017a; Jiang et al., 2017b) ont plus récemment étendu leurs travaux aux cas d'assemblages non symétriques, tout en incluant l'effet des grandes transformations.

6.2 Modèles numériques

De manière alternative, du fait des nombreuses contraintes imposées par les modèles analytiques, des modèles numériques ont été progressivement proposés dans la littérature. De tels modèles sont susceptibles de rendre compte avec davantage de précision de l'état de contrainte au sein du joint de colle et d'aboutir ainsi à l'identification de critères de rupture plus fiables. La majorité des études numériques concernant les joints à simple recouvrement sont basées sur des calculs par éléments finis standard (2D ou 3D), qui décrivent la configuration géométrique et matérielle de l'assemblage de manière explicite. Par exemple, on peut citer les travaux de Cognard et al. (2011), qui ont analysé numériquement l'influence de la géométrie précise du joint et des substrats (et des effets de bord associés) sur les concentrations de contraintes, à des fins d'optimisation. Par ailleurs, Gonçalves et al. (2002) ont développé un modèle 3D de joint à simple recouvrement, avec des éléments d'interface spécifiques entre substrats et adhésif. De tels modèles sont censés reproduire au mieux l'ensemble des contraintes et leurs distributions au sein de l'adhésif, mais à un coût souvent rédhibitoire, surtout dans le cadre d'une procédure d'identification inverse où les calculs doivent être répétés, d'autant plus en présence de vieillissement hydrique. De ce fait, des modèles numériques simplifiés ont progressivement vu le jour, toujours basés sur la méthode des éléments finis, mais de dimension moindre (1D). On peut citer Lin et Lin (1993) qui ont mis en œuvre l'un des premiers modèles de ce genre. Leur modèle est basé sur une formulation de type poutre simplifiée pour laquelle les déplacements longitudinaux et transverses sont supposés varier linéairement à travers l'épaisseur. Plus tard, Tong et Sun (2003) ont analysé le comportement d'un patch collé sur une structure mince par l'intermédiaire d'un modèle numérique simplifié. La structure et le patch sont modélisés comme des coques épaisses, mais seules les contraintes hors-plan (de cisaillement et de pelage) sont considérées dans la couche adhésive, et elles sont supposées constantes dans l'épaisseur.

Plus récemment a émergé l'idée de représenter le joint collé par un macro-élément, concept déjà employé dans d'autres contextes. L'idée générale est de définir un unique élément fini pour l'ensemble de la zone de recouvrement du joint collé. Cet élément complexe est formulé à partir des solutions analytiques du problème considéré et met en jeu la notion de matrice raideur exacte. En ce sens, Paroissien et al. (2013) ont développé des modèles simplifiés de macro-élément 1D de barre puis de poutre (élastiques puis élastoplastiques), dans lesquels la réponse mécanique de l'adhésif est traduite par l'intermédiaire de distributions de ressorts dans les directions transverse et de cisaillement. Stapleton et al. (2011) ont aussi proposé un macro-élément assez similaire pour l'analyse de la rupture de joints collés. Ces auteurs ont ensuite étendu l'analyse au cas de matériaux adhésifs à gradients de propriétés (Stapleton et al., 2012). Plus récemment, ils ont également introduit des fonctions de forme adaptatives de façon à se conformer à la présence de non-linéarités géométriques et/ou matérielles, et un maillage interne adaptatif de façon à tenir compte de la fissuration partielle du macro-élément (Stapleton et al., 2014). Dans de tels modèles, les contraintes longitudinales ne sont généralement pas considérées, et les autres contraintes restent constantes selon l'épaisseur. En effet, la formulation d'un macro-élément est assujettie à l'obtention d'une solution analytique du problème, ce qui explique les hypothèses fortes généralement admises. Pour les mêmes raisons, l'extrapolation d'un macro-élément à une nouvelle configuration n'est pas simple.

Toutes ces observations ont mené au développement récent d'un modèle élément fini 1D original au laboratoire (Nguyen et Le Grogneq, 2021). L'intérêt principal de cet élément est d'intégrer dans les trois couches de l'assemblage (les deux substrats et l'adhésif) l'ensemble des grandeurs utiles, tout en décrivant de manière fine l'évolution de toutes les contraintes dans l'épaisseur du joint de colle, permettant ainsi de discrétiser à terme la zone de recouvrement uniquement dans la direction longitudinale.

Ce modèle éléments finis enrichi retenu pour cette étude allie donc précision, efficacité et robustesse. Sa formulation et en particulier les développements qui ont été nécessaires pour son utilisation dans le cadre de cette thèse seront présentés dans le dernier chapitre.

7. Conclusions

Dans ce chapitre, les principales approches pour la caractérisation et la modélisation du comportement mécanique des adhésifs et des assemblages collés ont été présentées. Tout d'abord, les méthodes classiques de caractérisation expérimentale des adhésifs ont été répertoriées, à l'échelle du matériau (éprouvettes massiques) ou de

l'assemblage (joints collés). Ce catalogue de solutions fournit une vue d'ensemble pour le choix ultérieur d'une méthode de caractérisation mais aussi de validation expérimentale dans le cadre de l'application envisagée.

Ensuite, les principales lois de comportement proposées dans la littérature pour la modélisation des adhésifs ont été listées et brièvement discutées. Le choix du modèle spécifique de comportement élastoplastique qui sera retenu pour la suite de l'étude a été mis en évidence. Il s'agit d'un modèle de type Mahnken-Schlimmer, qui s'avère être en bonne adéquation avec les résultats expérimentaux, tout en permettant une procédure de calibration efficace, ce qui est primordial dans ce contexte de vieillissement hydrique.

Les deux chapitres suivants traitent respectivement du matériau adhésif et du joint à simple recouvrement. Dans le chapitre 5, une démarche de calibration expérimentale est mise en place, basée sur des essais sur éprouvettes massiques. La loi de comportement retenue est décrite, ainsi que quelques éléments sur son implantation numérique au sein d'un code de calcul commercial (Abaqus). Les paramètres matériels sont finalement identifiés pour différents niveaux de vieillissement, ce qui permet au final d'établir des lois d'évolution de ces paramètres en fonction de la teneur en eau locale. Enfin, au chapitre 6, l'idée est de valider toute la démarche de modélisation (incluant la diffusion et le comportement mécanique couplés) en considérant le problème classique du joint à simple recouvrement. Des essais sont effectués après divers temps de vieillissement. Le modèle 1D employé pour les calculs est présenté succinctement, en mettant l'accent sur la prise en compte de la dépendance à la teneur en eau des paramètres de la loi de comportement. Les calculs effectués avec ce programme maison sont tout d'abord comparés à des calculs 2D standard effectués sur Abaqus. Enfin, les résultats numériques sont confrontés aux résultats expérimentaux.

CHAPITRE 5

Caractérisation et modélisation du comportement mécanique de l'adhésif

Dans ce chapitre, l'objectif est de caractériser le comportement mécanique de l'adhésif époxydique étudié, en vue de la modélisation future d'assemblages collés. En particulier, sont pris en compte les effets du vieillissement hydrique sur ce comportement. Au regard de l'application considérée, un modèle de comportement élastoplastique de type Mahnken-Schlimmer est choisi pour décrire le comportement non-linéaire de l'adhésif. Une base expérimentale sera constituée d'essais effectués suivant différentes conditions de vieillissement en milieu humide. Le modèle choisi introduisant un certain nombre de paramètres matériau, ceux-ci sont identifiés pour différents niveaux d'absorption d'eau. Ceci permet d'établir au final l'évolution des paramètres matériels de la loi de comportement mécanique en fonction de la teneur en eau du matériau.

Sommaire du CHAPITRE 5.

| | |
|---|-----|
| 1. Introduction | 122 |
| 2. Caractérisation expérimentale | 122 |
| 2.1 Matériau | 122 |
| 2.2 Vieillissement hydrique | 123 |
| 2.3 Essais mécaniques sur échantillons massiques | 125 |
| 2.3.1 Essais de traction | 126 |
| 2.3.2 Essais de cisaillement | 131 |
| 3. Modélisation du comportement mécanique de l'adhésif en présence de vieillissement hydrique | 134 |
| 3.1 Modèle de comportement élastoplastique | 134 |
| 3.2 Modèles éléments finis 3D des éprouvettes de traction et de cisaillement | 136 |
| 3.3 Méthode d'identification inverse | 138 |
| 3.3.1 Identification des paramètres élastiques | 140 |
| 3.3.2 Identification des paramètres plastiques | 141 |
| 3.3.3 Résultats de l'identification des paramètres | 142 |

CHAPITRE 5. Caractérisation et modélisation du comportement mécanique de l'adhésif

| | | |
|-----|---|-----|
| 3.4 | Évolution des paramètres mécaniques en fonction de la teneur en eau | 143 |
| 4. | Conclusions | 146 |

1. Introduction

Les propriétés mécaniques des adhésifs époxydiques utilisés dans des assemblages collés en environnement sévère (en milieu humide par exemple) évoluent dans le temps par vieillissement hydrique. Il est alors essentiel d'effectuer une caractérisation fiable et efficace du comportement de ces adhésifs sur toute la durée de vie des assemblages.

Dans cette étude, un modèle élastoplastique de type Mahnken-Schlimmer est retenu pour la description du comportement mécanique de l'adhésif considéré, ce type de modèle ayant déjà été utilisé et validé dans le cadre des chargements étudiés : chargements multiaxiaux monotones et quasi statiques (Cognard et al., 2013; Maurice et al., 2013). Il s'agit d'un modèle de plasticité non associée, prenant en compte l'influence de la pression hydrostatique, et globalement apte à décrire le comportement fortement non-linéaire de ce type de matériau (Mahnken et Schlimmer, 2005). Par ailleurs, le besoin de calibration répétée de cette loi de comportement a mené à la définition d'une stratégie de calibration simplifiée en termes de démarche expérimentale, adapté d'après les travaux de Ilioni (2017), réalisant un bon compromis entre précision des résultats et temps de réalisation. Cette stratégie s'appuie sur des essais d'identification pour différents cas de chargements (en traction et cisaillement) réalisés sur des échantillons massiques d'adhésif époxydique vieillis. Les paramètres du modèle de comportement ont ensuite été identifiés en s'appuyant sur des modélisations numériques des essais, par une démarche inverse.

2. Caractérisation expérimentale

Par la nature élastique/plastique du modèle de comportement envisagé pour la modélisation mécanique de l'adhésif, seuls des essais quasi-statiques (à faible vitesse) ont été réalisés pour l'identification des paramètres. Du fait du grand nombre d'essais nécessaires (avec la répétition pour chaque niveau d'absorption), de simples essais de traction et de cisaillement sur échantillons massiques ont été effectués. Le protocole expérimental utilisé est présenté par la suite.

2.1 Matériau

Pour rappel, l'adhésif étudié est une colle structurale commerciale à base d'époxy, composée d'un prépolymère (bisphénol A) et d'un durcisseur (diamine) mélangés dans des proportions stœchiométriques. Le mélange des deux composants est effectué selon les recommandations du fabricant, avec un mélangeur planétaire Speedmixer (FlackTek

Inc., Landrum, USA) pendant 4 min à 2500 tr/min, afin d'assurer au mieux l'homogénéité du matériau. Ce mélange est ensuite utilisé pour fabriquer les échantillons massiques. Le processus de cuisson est réalisé à l'aide d'une chambre thermique MEMMERT UF110+ et est réglé sur 12 heures à 50°C. De plus amples informations sur le processus de fabrication des échantillons massiques ont été fournies à la section 2.2 du chapitre 2.

2.2 Vieillessement hydrique

L'adhésif considéré dans cette étude montre une forte tendance à absorber de l'eau, conformément au caractère hydrophile attendu de ce type de matériau époxydique. Précédemment, une procédure de vieillissement a été mise en œuvre avec l'objectif de caractériser la cinétique de diffusion de l'eau dans le polymère de manière globale et calibrer des modèles de diffusion (voir chapitre 2). Des échantillons carrés de dimensions $30 \times 30 \times 1 \text{ mm}^3$ (**Figure 2.8**) ont été utilisés, afin de pouvoir supposer une diffusion unidirectionnelle dans le sens de l'épaisseur. On rappelle ici l'essentiel de la démarche utilisée, qui sera appliquée à nouveau sur les éprouvettes massiques devant servir aux essais de caractérisation mécanique et présentées par la suite.

Pour commencer, une étape préliminaire de séchage du matériau polymère est nécessaire pour éliminer toute humidité résultant du processus de fabrication des échantillons. Par conséquent, un conditionnement de 21 jours est effectué avant le vieillissement, dans un récipient en verre avec du gel de silice à 35°C (**Figure 2.9**). Après ce processus de séchage, les échantillons sont considérés comme étant dans leur état initial.

Ensuite, le processus de vieillissement accéléré est lancé, à une température de $35^\circ\text{C} \pm 0.3^\circ\text{C}$. Différentes conditions environnementales sont considérées. Un lot d'échantillons est immergé dans de l'eau déminéralisée à l'intérieur de cuves de vieillissement (**Figure 2.11**). En complément, un autre lot d'échantillons est placé à l'intérieur d'une chambre hygrométrique (**Figure 2.4**) à 75% d'humidité. Ce choix permet d'effectuer le vieillissement dans ces nouvelles conditions, en plus du cas de l'immersion, et d'obtenir un état de vieillissement quasi-homogène, (proche de la saturation) correspondant à une proportion d'eau globale inférieure à ce qu'on obtient après saturation lors de l'immersion. L'idée est de pouvoir réaliser l'identification sur des échantillons au comportement homogène et donc avec une prise en eau également répartie de manière uniforme. Les différentes conditions d'environnement ne doivent faire varier que la teneur en eau globale C_{global} , permettant de lier ainsi cette quantité aux paramètres matériels.

D'après les résultats obtenus en section 3.2 du chapitre 2, l'absorption d'eau de l'adhésif étudié à l'échelle macroscopique ont montré une évolution non-fickienne). Pour rappel, les résultats de la **Figure 5.1** présentent l'évolution de la concentration en eau en fonction du temps. Pour modéliser ce comportement non fickien deux régimes ont été présentés. Un premier régime (~10 jours de vieillissement) est caractérisé par la pénétration très rapide dans l'adhésif avec un pourcentage qui atteint près de 4% pour les échantillons immergés et 2% pour les échantillons vieillis à 75% RH. Cette teneur en eau augmente par la suite beaucoup plus lentement, au cours du second régime d'absorption. L'augmentation de la teneur en eau globale est seulement de 0.82% après les 580 jours suivants en immersion, et de 0.28% après les 40 jours suivants dans la chambre hygrométrique. Ce phénomène d'absorption d'eau en deux temps, révélateur du comportement non-fickien de l'adhésif considéré, a été analysé en détails au chapitre 3. À l'échelle microscopique, la première phase d'absorption a été lié à la prise en eau au sein du matériau (matrice d'adhésif), tandis que la seconde cinétique, plus lente, correspond principalement à la diffusion de l'eau dans les pores. L'étude réalisée précédemment sur les modes d'absorption et la cinétique de diffusion permet de justifier l'hypothèse comme quoi la distribution d'eau au sein du matériau (matrice d'adhésif) est relativement uniforme dès la fin du premier régime.

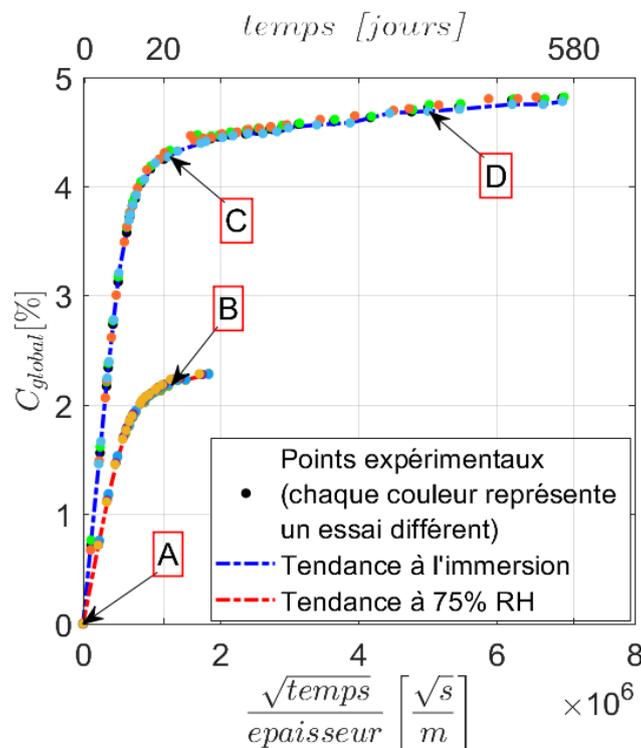


Figure 5.1 Cinétiques de diffusion au cours du vieillissement sous différentes conditions environnementales à 35°C

Du fait d'une prise en eau globale bien plus faible durant le second régime, et malgré le remplissage progressif des porosités, une hypothèse sera faite pour la suite de l'étude. Dans un premier temps, il sera supposé que le comportement mécanique du matériau vieilli soit lié uniquement à la prise en eau dans la matrice du matériau. Ainsi seront caractérisés des échantillons pour des durées de vieillissement arrêtées dès la fin du premier régime d'absorption (caractéristique de la prise en eau de ce régime).

Cette hypothèse peut être considérée pour des éprouvettes à propriétés homogènes, étant donné que la saturation du second régime n'a jamais été atteinte malgré des durées de vieillissement longues.

À partir de cette hypothèse, les durées associées pour un vieillissement accéléré à 35°C permet d'obtenir en un temps raisonnable un ensemble d'échantillons présentant des teneurs en eau globales variées. Ces échantillons pourront fournir ensuite, par l'intermédiaire d'essais mécaniques appropriés, une caractérisation complète de l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la teneur en eau jusqu'à des concentrations de 4.3%. Ainsi, dans un premier temps, pour la caractérisation mécanique de l'adhésif, trois niveaux de teneur en eau globale ont été retenus pour les essais sur échantillons massiques ($C_{global} = 0\%, 2,2\%, 4,3\%$), respectivement représentés à la **Figure 5.1** par les points A, B, C.

Dans un deuxième temps, afin de comprendre l'influence du deuxième régime sur les propriétés mécaniques, une quatrième concentration en eau, plus élevée, sera considérée. Cette concentration de 4,7% est représentée par le point D pour des échantillons en immersion sur des durées plus longues. En revanche, étant donné que la saturation du second régime n'est pas atteinte après ces durées, même très longues, nous situerons dans un cadre où l'hypothèse de concentration homogène dans l'échantillon associée à ce deuxième régime sera moins vraie.

Les procédures employées pour les essais de caractérisation mécanique sont décrites en détails dans la section suivante. Échantillon

2.3 Essais mécaniques sur échantillons massiques

En parallèle des échantillons carrés évoqués précédemment et dédiés à la caractérisation de la diffusion, des éprouvettes massiques spécifiques ont été réalisées en vue des essais mécaniques. Seuls des essais quasi-statiques monotones ont été effectués, de traction et de cisaillement, après différents temps de vieillissement. Ce choix est motivé par la facilité de mise en œuvre de tels essais et d'interprétation des résultats, comparativement à des essais sur assemblages qui dépendent aussi fortement de la nature

des substrats et des interfaces. Les conditions de fabrication des échantillons massiques d'adhésif époxy et de conditionnement pour le vieillissement hydrique ont déjà été présentées antérieurement. L'ensemble des échantillons (carrés ou dédiés aux différents types d'essais) ont été obtenus par un processus de découpe au jet d'eau à partir de plaques d'adhésif de 1 mm d'épaisseur, réalisées conformément à la description de la section 2.1. Les géométries spécifiques à chaque essai (traction et cisaillement) et les montages expérimentaux associés sont décrits par la suite.

2.3.1 Essais de traction

La **Figure 5.2** représente la forme des échantillons retenue dans cette étude pour les essais de traction, conforme à la norme ISO 37 (ISO 37, 2005). Cette forme a déjà été utilisée pour des adhésifs rigides tels que des époxydes (Ilioni et al., 2018). Davantage d'informations sur la conception de ces échantillons peuvent être trouvées dans la littérature (Ilioni, 2017; da Silva et al., 2012).

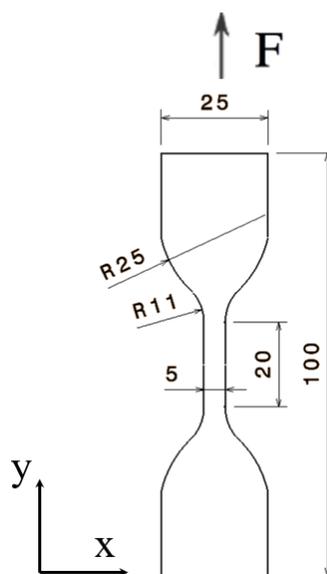


Figure 5.2 Géométrie des échantillons de traction d'épaisseur 1 mm (dimensions en mm)

Le montage expérimental utilisé pour ces essais de traction est représenté à la **Figure 5.3**. Le dispositif de fixation de l'éprouvette est monté sur une machine d'essai de traction *MTS Criterion C43* équipée d'une cellule de force de ± 500 N. Il s'agit d'essais monotones, avec un pilotage en force et une vitesse de chargement $v_t = 2$ N/s.

L'analyse des résultats d'essais s'effectue par corrélation d'images numériques (CIN), ce qui permet de suivre avec précision les déplacements et déformations relatives

de l'échantillon testé pendant l'essai. Le système de corrélation d'images numériques, représenté à la **Figure 5.3**, est composé principalement d'une caméra qui enregistre des images de l'échantillon durant tout l'essai avec une fréquence prédéfinie (ici, à titre d'exemple, la fréquence retenue est d'une image par seconde). La méthode d'analyse des images numériques utilisée permet ensuite de déterminer les champs de déplacements sur la surface visible de l'échantillon. Le principe de cette méthode est basé sur le suivi d'un motif identifié dans l'image de *référence* (initiale) dans l'ensemble des images dites *déformées*. Le codage aléatoire de la surface filmée est obtenu en utilisant deux bombes de peinture (l'une blanche et l'autre noire). En pratique, on réalise tout d'abord un fond blanc, sur lequel on dépose des taches noires (mouchetis) dont les dimensions peuvent aller de 100 μm à 1 mm. Les échantillons destinés aux essais ont donc été codés sur une zone d'investigation appelée la région d'intérêt (ROI) située au centre de l'échantillon, comme le montre le détail de la **Figure 5.3** (la ROI est représentée par un rectangle blanc). La corrélation d'images s'effectue à l'aide du logiciel ARAMIS v6.3.1. Le chargement est considéré comme uniaxiale et la contrainte dans la direction y peut être déduite de la force appliquée dans la zone utile de l'éprouvette de section constante S ($\sigma_{yy} = \frac{F}{S}$). Les champs de déformations (dans la zone centrale de l'éprouvette) dans les directions longitudinale et transverse sont calculées à partir des champs de déplacements mesurés, par dérivation. Par la suite, ε_{xx} et ε_{yy} représentent la moyenne des champs de déformations, sur la zone ROI. Ces valeurs permettent alors de tracer le comportement macroscopique de l'adhésif, tout s'affranchissant de déplacements parasites et jeux, accompagnant la chaîne de sollicitation et mesure. Pour plus de détails sur la méthode générale, on pourra se référer aux travaux de la littérature (Kavdir et Aydin, 2019).

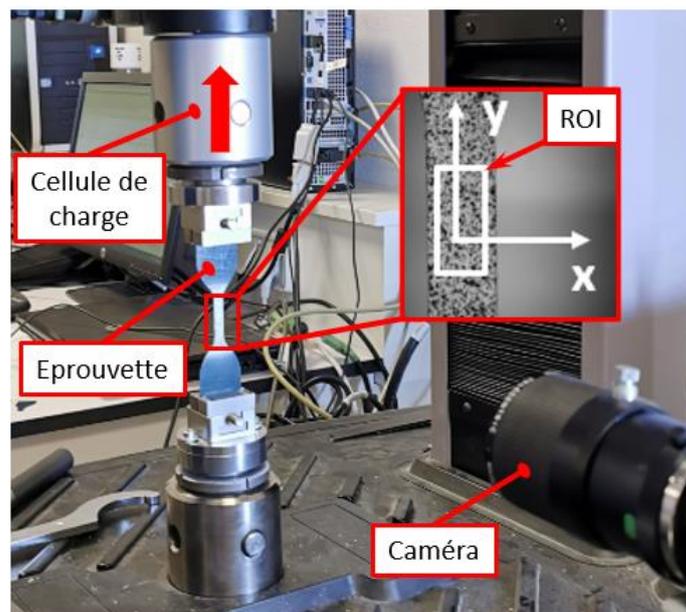


Figure 5.3 Montage expérimental pour les essais de traction

Un lot de trois éprouvettes est testé pour chaque condition de vieillissement, c'est-à-dire pour chaque teneur en eau C_{global} estimée. La **Figure 5.4** décrit les résultats de ces essais de traction, où, à titre d'exemple, la contrainte nominale de traction σ_{yy} est représentée en fonction de la déformation nominale longitudinale ε_{yy} . Une bonne répétabilité des essais est observée dans tous les cas, permettant ainsi de valider la procédure expérimentale dans son ensemble.

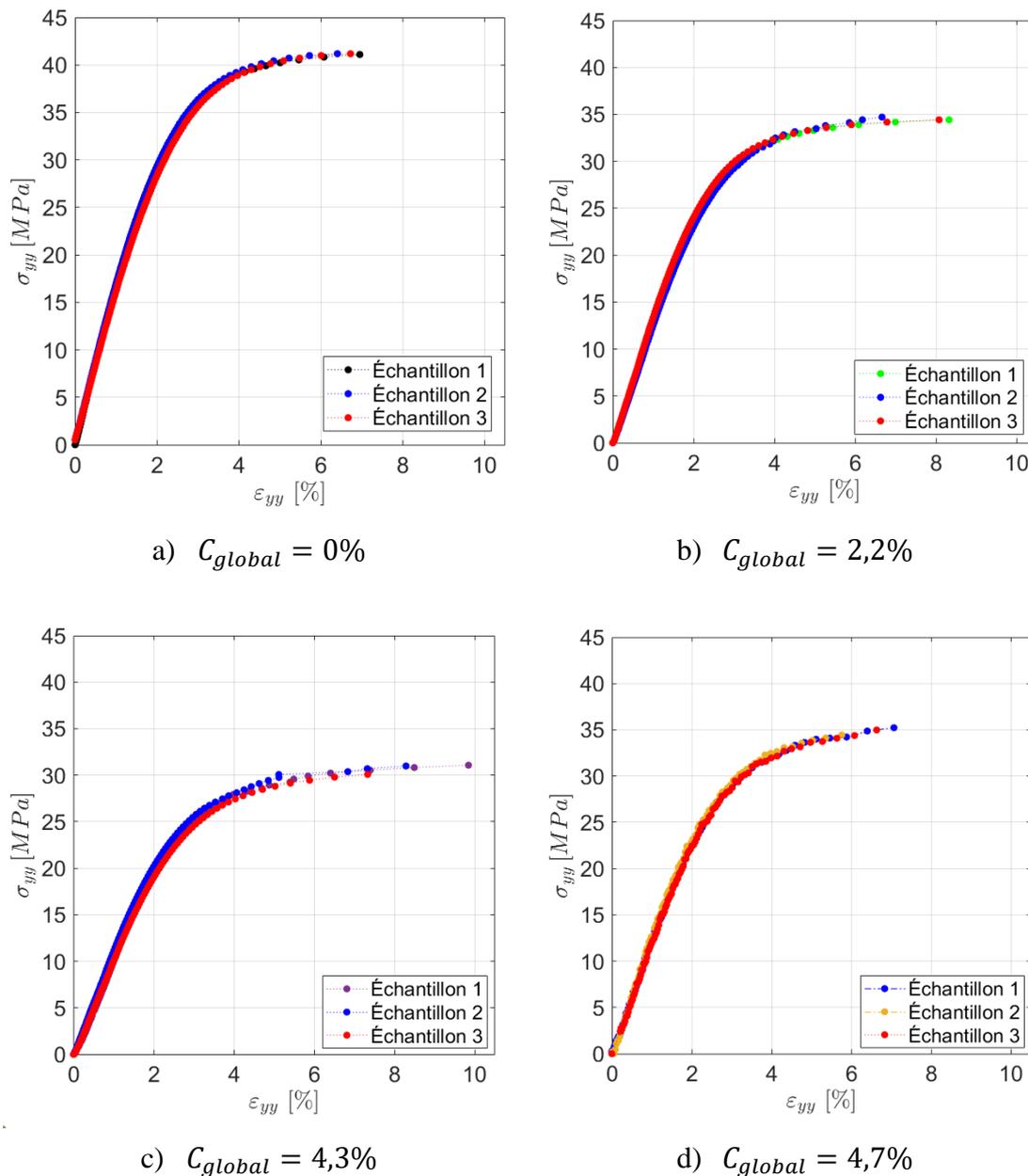
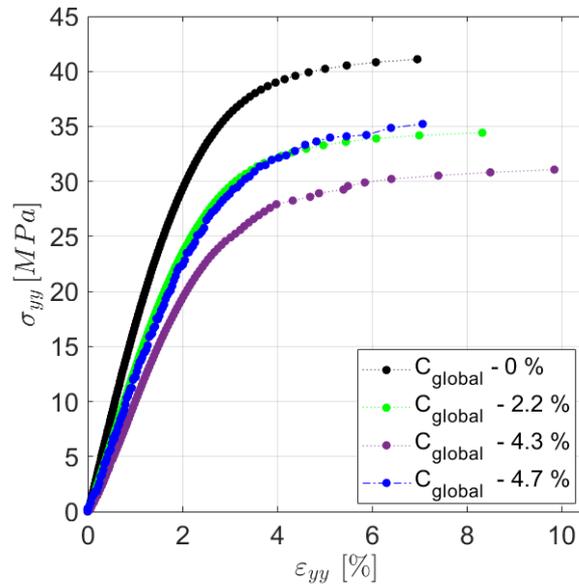
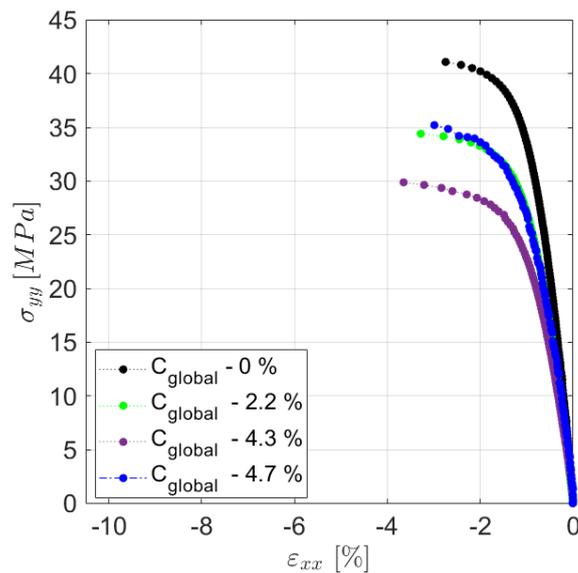


Figure 5.4 Comportement macroscopique des échantillons massifs en traction uniaxiale dans le plan : ε_{yy} (déformation nominale longitudinale) - : σ_{yy} (contrainte nominale longitudinale)

Dans la suite, pour des raisons de clarté, la réponse d'un seul essai sera donc représentée à la **Figure 5.5** pour chaque état de vieillissement. La contrainte nominale de traction σ_{yy} , est tracée en fonction des déformations nominales (respectivement longitudinale et transversale), pour chaque niveau de vieillissement.



a) Comportement macroscopique en traction uniaxiale dans le plan : ϵ_{yy} (déformation nominale longitudinale) - : σ_{yy} (contrainte nominale longitudinale)



b) Comportement macroscopique en traction uniaxiale dans le plan : ϵ_{xx} (déformation nominale transversale) - : σ_{yy} (contrainte nominale longitudinale)

Figure 5.5 Comparaison du comportement des échantillons massiques vieillis en traction

Pour des teneurs en eau dans le matériau allant jusqu'à 4,3%, une influence importante de la teneur en eau sur la réponse mécanique de l'adhésif est bien constatée. Plus exactement, les premières analyses de ces courbes montrent une décroissance des propriétés mécaniques du matériau (module, limite élastique apparente et contrainte à la rupture) avec l'augmentation de la teneur en eau. Ce phénomène est déjà bien décrit dans la littérature (Crocombe et al., 2006; Ilioni et al., 2018).

Afin d'analyser l'évolution des propriétés mécaniques pour des durées de vieillissement plus importantes, c'est-à-dire pour des teneurs en eau supérieures au 4,3% correspondant à la saturation du premier mécanisme de diffusion, le dernier lot des échantillons représentés aux **Figures 5.4d** et **5.5** (pour $C_{global} = 4,7\%$) ont été testés pour un temps de vieillissement de 12 mois. À cette durée, la teneur en eau correspond au point D de la **Figure 5.1**. Ainsi, les évolutions de comportement mécanique entre les éprouvettes à des teneur moyenne de 4,3% et de 4,7% pour ces 12 mois de vieillissement peuvent être reliée au second mécanisme de diffusion uniquement, selon les hypothèses précédemment faites sur la modélisation. Dans ce cas, la tendance observée semble s'inverser entre la teneur de 4,3% et le vieillissement maximum considéré avec une amélioration des propriétés mécanique remarquée. De plus, l'apport de ces résultats est également confirmé par une corrélation avec l'évolution du T_g présentée dans la section 5 du chapitre 2. Ce phénomène n'a pas encore été signalé dans la littérature (à notre connaissance), probablement en raison de la durée très longue des essais, nécessaire pour atteindre une teneur en eau suffisante (l'hypothèse étant souvent faite d'une diffusion fickienne et les temps de vieillissement longs peu considérés). Néanmoins cette augmentation tardive des propriétés mécaniques pourrait s'expliquer par (i) un vieillissement physique (Verdu et Fayolle 2005) ; et (ii) le remplissage progressif des porosités comme il a pu être mis en évidence par les mesures par micro tomographies au chapitre 3. Le vieillissement physique du polymère, se traduit par une compactification de l'adhésif effectif, diminuant ainsi la mobilité de chaînes (la contrainte au seuil augmente, la complaisance en fluage diminue, etc.). Ce vieillissement physique, serait plutôt un avantage dans de nombreuses applications, malheureusement elle est compensée par une diminution importante de la ductilité ou la ténacité.

En complément de ces essais de traction, des essais de cisaillement sont également mis en œuvre dans les mêmes conditions de vieillissement, afin d'enrichir la base de données expérimentales nécessaires à l'identification du modèle de comportement envisagé.

2.3.2 Essais de cisaillement

Les échantillons utilisés pour les essais de cisaillement ont une forme rectangulaire et ont été définis conformément à la norme ISO 6721 (ISO 6721, 1996), comme illustré à la **Figure 5.6**. Le dispositif expérimental est représenté à la **Figure 5.7**. Le montage d'essai se compose d'une tête inférieure fixe reliée à un capteur de force et d'une tête supérieure mobile qui permet l'application d'un déplacement ou d'une charge contrôlée. L'échantillon est fixé avec une mâchoire de serrage sur la tête supérieure et une mâchoire de serrage en forme de U avec deux poignées sur la tête inférieure. Les deux parties de l'échantillon situées entre les mâchoires de serrage, qu'on qualifiera de région d'intérêt (ROI), sont soumises à une contrainte de cisaillement simple.

Le dispositif précédemment décrit est monté sur une machine d'essai de traction *MTS Criterion C43* équipée d'une cellule de force de ± 10 kN. Trois échantillons ont été testés pour chaque condition de vieillissement avec une vitesse de chargement $v_t = 12$ N/s. À l'instar des essais de traction, l'exploitation des résultats est réalisée grâce à l'utilisation de la corrélation d'images numériques et du logiciel ARAMIS v6.3.1.

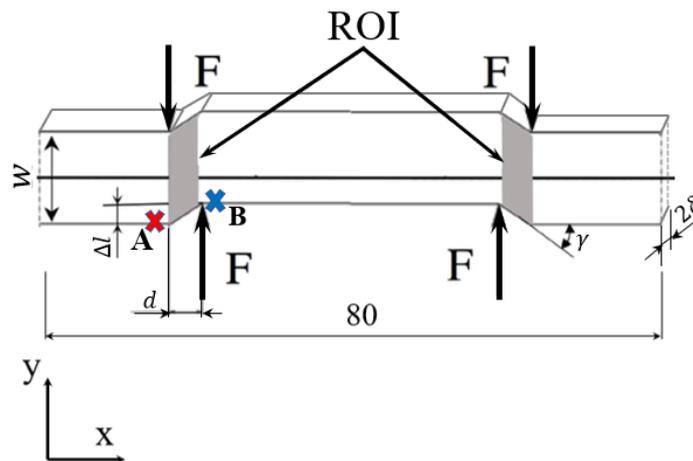


Figure 5.6 Géométrie des échantillons de cisaillement d'épaisseur 1 mm (dimensions en mm)

Dans ce cas précis, le post-traitement des résultats s'effectue comme suit. La force appliquée F est relevée tout au long de l'essai, et permet d'évaluer la contrainte de cisaillement τ uniforme dans les zones d'intérêt à partir de la relation suivante :

$$\tau = \frac{F}{S} \quad \text{avec} \quad S = w \times 2\delta \quad (5.1)$$

où S est la section transversale de l'éprouvette (parallèle à la direction de la force appliquée), w est la largeur de l'échantillon (16 mm) et 2δ l'épaisseur de l'échantillon (1 mm).

Par ailleurs, le déplacement relatif Δl entre les points A et B (autrement dit, le déplacement de la tête supérieure) est mesuré par corrélation d'images numériques (voir **Figure 5.6**), et permet d'en déduire γ qui peut être calculée, dans le cadre de l'hypothèse des petites perturbations, à l'aide de l'expression suivante :

$$\gamma = 2\varepsilon_{xy} = \frac{\Delta l}{d} \quad (5.2)$$

où d représente la distance entre les mâchoires de serrage (2.5 mm).

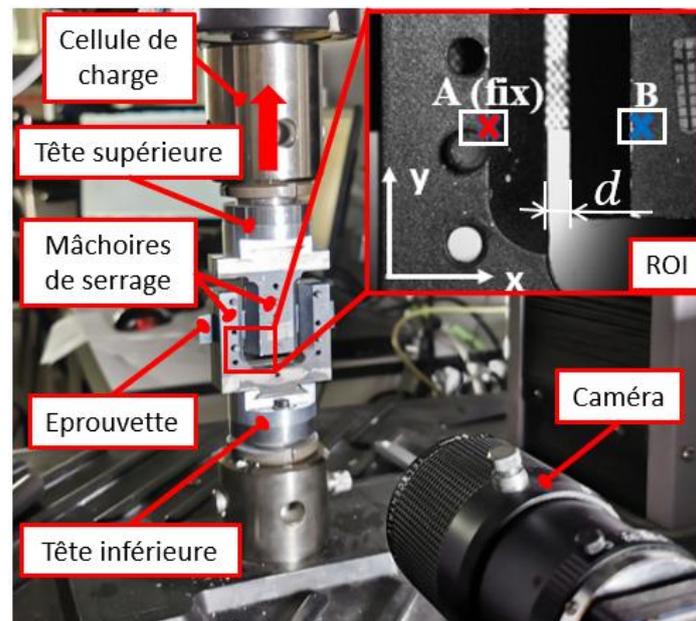


Figure 5.7 Montage expérimental pour les essais de cisaillement

Les résultats des essais de cisaillement sont présentés à la **Figure 5.8**. De même que pour les essais de traction, une bonne répétabilité est obtenue entre les différents échantillons testés, si bien que la réponse d'un seul essai est représentée pour comparer le comportement macroscopique pour chaque niveau de vieillissement à la **Figure 5.9**. Une analyse succincte de ces résultats mène aux mêmes conclusions que dans le cas de la traction. En cisaillement, on observe également, dans un premier temps, une diminution des propriétés mécaniques (module, contrainte seuil) avec l'augmentation de la teneur en eau globale. Ensuite, ces propriétés tendent à réaugmenter de manière non négligeable pour de plus fortes teneurs en eau moyennes, atteintes durant le second régime d'absorption.

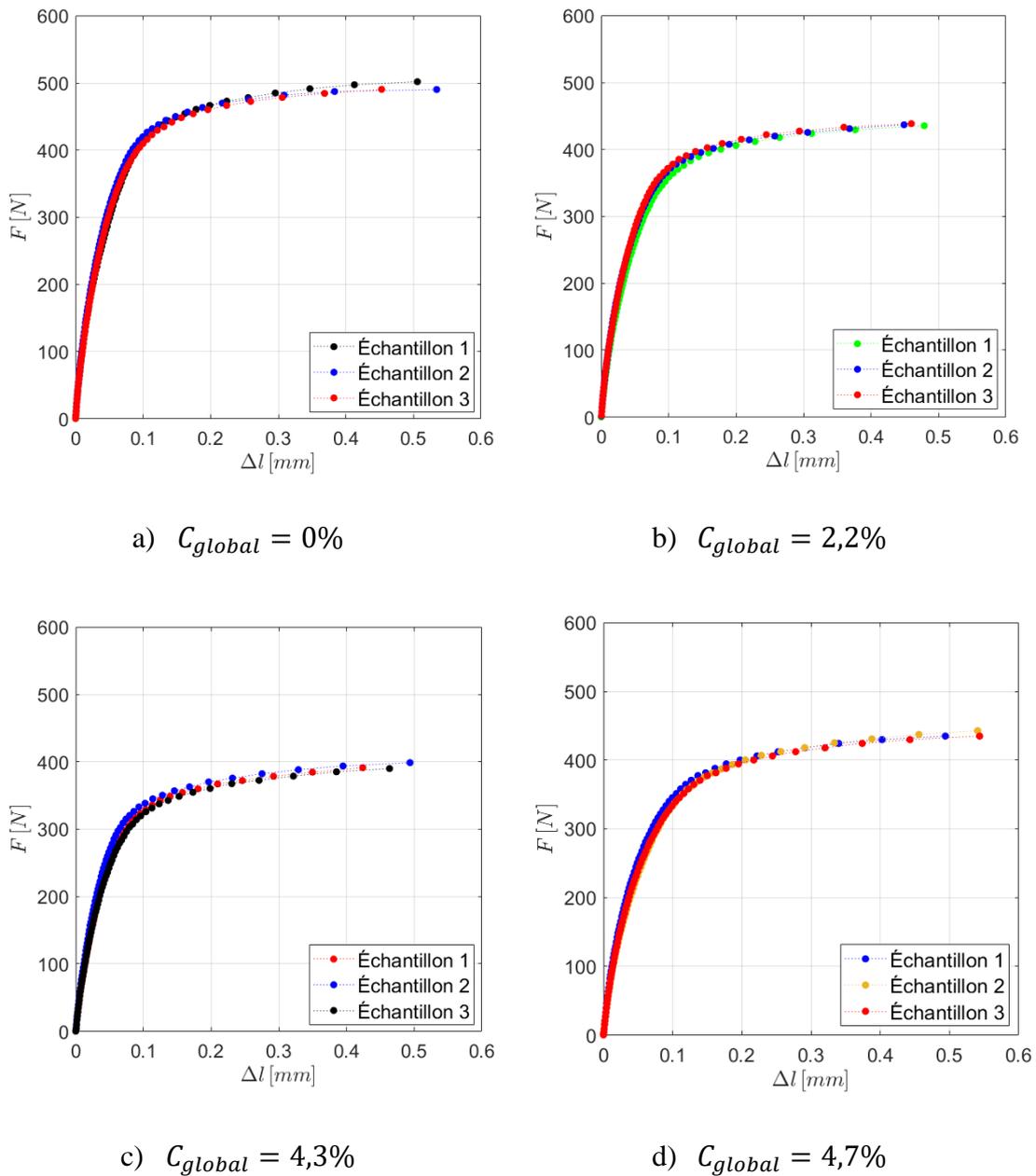


Figure 5.8 Comportement des échantillons massiques en cisaillement simple dans le plan : Δl (déplacement relatif) – F (force de cisaillement)

Ces résultats d'essais de caractérisation seront davantage exploités par la suite afin de calibrer le modèle de comportement choisi pour le matériau adhésif, et ce pour chaque niveau de vieillissement considéré. Ce modèle est présenté dans la section suivante, implanté dans un code de calcul commercial (Abaqus), puis calibré par le biais d'une approche d'identification inverse basée sur une modélisation par éléments finis des essais de caractérisation. À partir de là, l'évolution des paramètres matériau avec la teneur en eau globale du matériau pourra être mise en valeur et caractérisée.

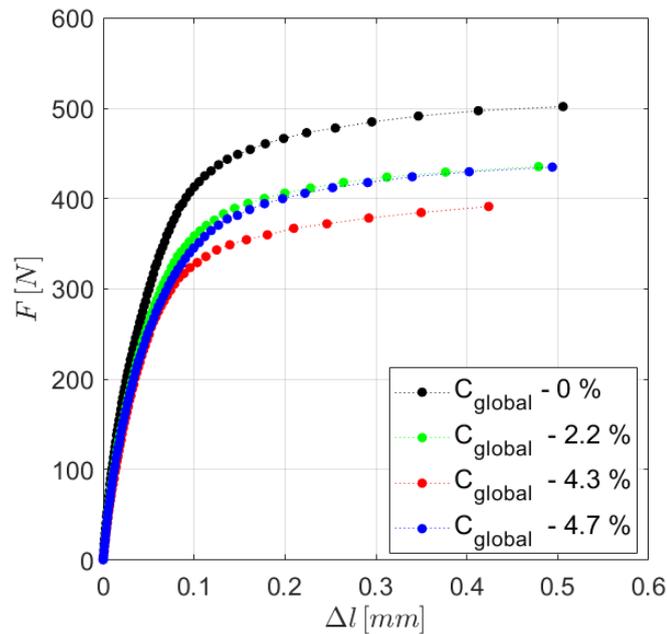


Figure 5.9 Comparaison du comportement des échantillons massifs vieillissants en cisaillement simple dans le plan : Δl (déplacement relatif) – F (force de cisaillement)

3. Modélisation du comportement mécanique de l'adhésif en présence de vieillissement hydrique

L'analyse de l'influence à long terme de l'absorption d'eau sur le comportement mécanique d'un joint de colle nécessite tout d'abord de définir un modèle approprié pour représenter le comportement de l'adhésif, quels que soient leurs temps de vieillissement. Dans cette section, on présente le modèle retenu, puis quelques éléments sur son implémentation au sein d'un code de calcul par éléments finis. Ensuite, on modélise les essais précédemment décrits afin de pouvoir calibrer le modèle par identification inverse. L'obtention de divers jeux de paramètres matériau selon le niveau de vieillissement permet enfin de quantifier l'évolution du comportement de l'adhésif avec la prise en eau.

3.1 Modèle de comportement élastoplastique

Comme évoqué dans l'introduction de ce chapitre, un modèle élastoplastique de type Mahnken-Schlimmer a été choisi pour décrire le comportement élastique/plastique de l'adhésif considéré, conformément à de nombreuses études antérieures concernant ce type de matériau (Cognard et al., 2013; Maurice et al., 2013). Le modèle utilisé dans cette étude s'inspire fortement du modèle original de Mahnken-Schlimmer (Mahnken et

Schlimmer, 2005) et fait intervenir le premier invariant du tenseur des contraintes (pression hydrostatique) dans l'écriture des fonctions critère et potentiel d'écoulement plastique différentes (plasticité non associée). Les équations constitutives de ce modèle sont rappelées dans ce qui suit.

On se place dans le cadre de petites transformations quasi-statiques, dans lequel on peut décomposer le tenseur des déformations de Green-Lagrange comme la somme d'une partie élastique et d'une partie plastique :

$$\bar{\bar{\bar{\epsilon}}} = \bar{\bar{\bar{\epsilon}}}_e + \bar{\bar{\bar{\epsilon}}}_p \quad (5.3)$$

À partir de là, des lois d'état et d'évolution peuvent être écrites dans le cadre des matériaux standard généralisés. La première loi d'état traduit le comportement élastique (supposé isotrope et linéaire) du matériau et s'écrit :

$$\bar{\bar{\bar{\sigma}}} = \bar{\bar{\bar{D}}} : (\bar{\bar{\bar{\epsilon}}} - \bar{\bar{\bar{\epsilon}}}_p) \quad (5.4)$$

où $\bar{\bar{\bar{D}}}$ représente le tenseur d'élasticité classique du quatrième ordre, qui peut s'exprimer en fonction des deux paramètres élastiques que sont le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν . En régime plastique, on fait l'hypothèse d'un écrouissage purement isotrope, avec une loi d'écrouissage qui découle de la seconde loi d'état :

$$Y = Y_0 + q (1 - e^{-b e_p}) + H e_p \quad (5.5)$$

Dans l'équation (5.5), la variable d'écrouissage e_p désigne la déformation plastique cumulée (qui peut être définie par la relation $\dot{e}_p = \sqrt{\frac{2}{3} \dot{\bar{\bar{\bar{\epsilon}}}}_p : \dot{\bar{\bar{\bar{\epsilon}}}}_p}$) et Y sa variable duale. Y_0 représente une valeur seuil d'élasticité et les grandeurs H , q et b les paramètres d'écrouissage.

Le critère de plasticité est choisi de la forme suivante :

$$F = \sqrt{\sigma_{VM}^2 + a_2 P^2} - Y \quad (5.6)$$

Il s'exprime comme la combinaison de la contrainte de Von Mises $\sigma_{VM} = \sqrt{\frac{3}{2} \bar{\bar{\bar{S}}} : \bar{\bar{\bar{S}}}}$ et de la pression hydrostatique $P = \frac{1}{3} \text{trace } \bar{\bar{\bar{\sigma}}}$, toutes deux issues de la décomposition déviatorique/sphérique du tenseur des contraintes $\bar{\bar{\bar{\sigma}}} = \bar{\bar{\bar{S}}} + P \bar{\bar{\bar{I}}}$.

Dans le contexte de la plasticité non associée, le potentiel d'écoulement plastique est choisi différent de la fonction critère, mais prend cependant une forme similaire :

$$G = \sqrt{\sigma_{VM}^2 + a_2^* P^2} - Y \quad (5.7)$$

Il permet d'écrire les lois d'évolution, à savoir les taux de déformation plastique, comme suit :

$$\dot{\bar{\epsilon}}_p = \dot{\lambda} \frac{\partial G}{\partial \bar{\sigma}} \quad \dot{\epsilon}_p = -\dot{\lambda} \frac{\partial G}{\partial Y} \quad (5.8)$$

où $\dot{\lambda}$ est le multiplicateur plastique.

Au final, le modèle de comportement élastique/plastique utilisé s'appuie sur huit paramètres matériau : le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν pour l'élasticité, Y_0 la contrainte de Von Mises au seuil de plasticité initial en cisaillement pur, H le module d'écrouissage linéaire, q et b les paramètres d'écrouissage non-linéaires, et enfin a_2 et a_2^* deux paramètres qui décrivent la forme de la surface seuil et du potentiel d'écoulement, respectivement, en définissant la contribution respective de la contrainte de Von Mises et de la pression hydrostatique dans les fonctions F et G .

Ces paramètres seront identifiés par la suite à partir des essais préalablement décrits (en traction et en cisaillement), moyennant la modélisation numérique de ces essais. Le modèle défini ci-dessus doit donc dans un premier temps être implémenté dans le code de calcul commercial utilisé à ces fins (Abaqus) sous la forme d'une routine utilisateur UMAT. Pour plus des informations sur la procédure d'intégration locale des équations de comportement mise en œuvre pour la programmation du modèle le lecteur intéressé peut se référer à l'**Annexe 1**. Une fois le programme (Fortran) implanté dans le code (Abaqus), il est possible de modéliser les essais mécaniques de caractérisation et de procéder à l'identification des paramètres matériels.

3.2 Modèles éléments finis 3D des éprouvettes de traction et de cisaillement

Un modèle éléments finis 3D a été mis en œuvre pour reproduire numériquement chacun des essais (traction et cisaillement) à des fins d'identification du modèle de comportement élastique plastique présenté précédemment. Dans chaque cas, on s'est limité à la zone utile des éprouvettes, sur laquelle on a appliqué le chargement de manière simplifiée.

La **Figure 5.10** présente les modèles correspondant à chaque type d'essai. Les dimensions nominales ont été notées sur les représentations géométriques des échantillons dans la **Figure 5.2** et la **Figure 5.6**, respectivement. Le **Tableau 5.1** indique les dimensions retenues pour construire les modèles éléments finis parallélépipédiques. En pratique, cependant, par souci de précision, chaque modèle (pour chaque niveau de vieillissement) a été défini sur la base des dimensions réelles de l'échantillon testé qui peuvent s'écarter des dimensions nominales de $\pm 15\%$.

Tableau 5.1 Dimensions nominales

| Échantillon | Longueur (mm) | Largeur (mm) | Épaisseur (mm) |
|--------------|---------------|--------------|----------------|
| Traction | 20 | 5 | 1 |
| Cisaillement | 16 | 2.5 | 1 |

Concernant les conditions aux limites, dans chacun des cas (traction et cisaillement), une surface de l'échantillon est encastrée et la surface opposée est rigidifiée et chargée dans la direction adéquate par une force ponctuelle, moyennant l'utilisation de points de référence (**Figure 5.10**).

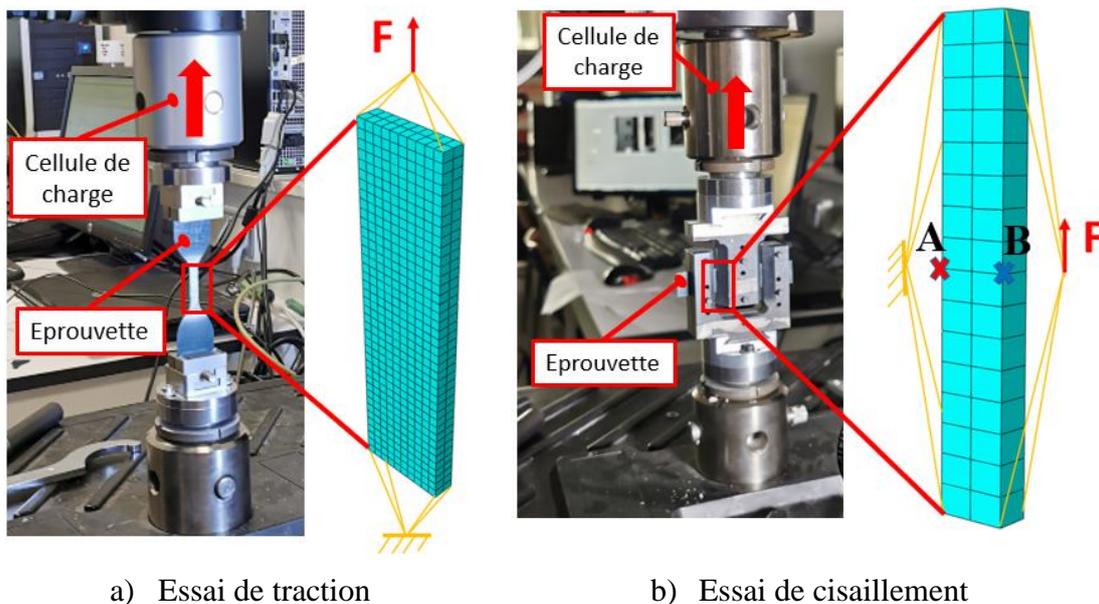


Figure 5.10 Modèles éléments finis 3D et conditions aux limites

En termes de maillage, on fait le choix d'éléments finis 3D hexaédriques linéaires à intégration réduite (C3D8R dans Abaqus). Les maillages utilisés sont illustrés à la **Figure 5.10**. Une taille d'éléments d'environ 0.5 mm pour les échantillons de traction et d'environ 1 mm pour les échantillons de cisaillement a été retenue. Ces choix réalisent le meilleur compromis entre la convergence des résultats nécessaires à l'identification et le temps de calcul.

À l'instar de la caractérisation expérimentale, les grandeurs suivantes sont extraites des calculs numériques : (i) les déformations moyennes dans les directions longitudinale et transverse pour les échantillons en traction (ε_{yy} et ε_{xx} , respectivement) ; et (ii) les déplacements relatifs Δl entre les points A et B (**Figure 5.6**) pour les échantillons soumis au cisaillement.

L'identification du modèle élastique/plastique décrit précédemment est alors possible, en utilisant les résultats des essais de traction et de cisaillement. L'ensemble des paramètres matériels seront identifiés pour chacun des niveaux de vieillissement considérés, en utilisant la méthode d'identification inverse présentée par la suite.

3.3 Méthode d'identification inverse

Quelques méthodes d'identification inverse ont déjà été développées dans la littérature pour ce type de modèle de comportement (Cognard et al., 2013; Maurice et al., 2013). Les méthodes utilisées sont le plus souvent basées sur des essais expérimentaux de type Arcan (voir la section 4.4 du chapitre 4), et permettent une caractérisation complète d'un adhésif au sein d'un assemblage soumis à différents états de contrainte : traction, cisaillement, ou encore traction/cisaillement combiné. Certaines méthodes permettent également la caractérisation du comportement viscoélastique-viscoplastique du matériau (Dumont, 2020; Ilioni, 2017; Ilioni et al., 2018; Bidaud 2015). Dans cette étude, compte tenu des difficultés liées au vieillissement d'assemblages (et surtout des temps associés), on fait le choix d'utiliser des échantillons massiques pour l'identification, et on retient uniquement les deux types d'essais quasi-statiques présentés dans la section précédente, à savoir des essais de traction et de cisaillement. Les résultats correspondants permettent bien, à terme, d'identifier l'ensemble des paramètres mis en jeu dans le modèle élastique plastique retenu.

Le principe général d'une méthode d'identification inverse est de comparer les résultats obtenus lors d'un essai expérimental avec la prédiction d'un modèle équivalent (éléments finis, par exemple) et, par une procédure d'optimisation, d'obtenir le jeu de paramètres le plus approprié, qui minimise l'erreur commise entre les deux résultats numériques et expérimentaux. En pratique, les calculs sont effectués sur Matlab et les valeurs finales des paramètres recherchés sont obtenues de manière itérative, après convergence, grâce à l'algorithme implémenté dans la fonction "*fminsearch*" qui vise à minimiser la fonction objectif (ou l'erreur) souhaitée (Lagarias et al., 1998). Une représentation schématique de la méthode utilisée est illustrée à la **Figure 5.11**.

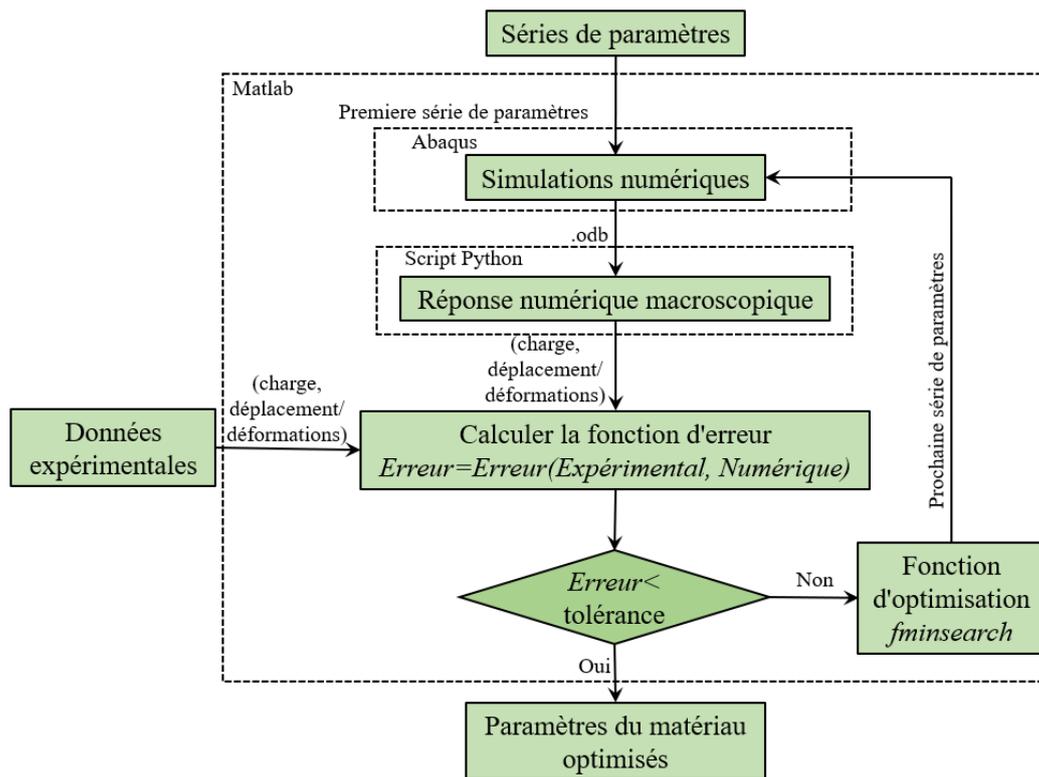


Figure 5.11 Méthode d'identification inverse (adapté d'après (Alfonso, 2016))

Une boucle itérative développée sur le logiciel Matlab permet de lancer une succession de simulations numériques par éléments finis à partir d'un jeu de paramètres initial. À chaque itération, la réponse du modèle éléments finis est récupérée à l'aide d'un script Python et comparée aux résultats expérimentaux. À des fins d'optimisation du jeu de paramètres, une fonction objectif est définie pour caractériser l'erreur entre les résultats expérimentaux et numériques. De manière plus précise, cette fonction prend la forme suivante :

$$Error(k) = \sum_{i=1}^n (D_{num}(i) - D_{exp}(i))^2 \quad (5.18)$$

avec k l'itération courante, n le nombre de valeurs considérées (de points sur la courbe) pour la comparaison expérimentale/numérique, et D_{num} et D_{exp} les grandeurs (déplacements/déformations) respectivement numériques et expérimentales à contrainte donnée pour chaque point i , servant à calibrer le modèle.

La boucle de calcul itérative converge lorsque l'erreur relative devient inférieure à une certaine tolérance de convergence, qui a été fixée dans cette étude à 1%, et les valeurs des paramètres convergés sont alors enregistrées.

Dans chaque configuration de vieillissement (pour $C_{global} = 0\%$, 2.2%, 4.3% et 4.7%), l'identification inverse s'effectue de manière séquentielle : plusieurs étapes d'optimisation sont donc définies, permettant chacune de déduire un ou plusieurs des paramètres matériels recherchés à partir de l'un et/ou l'autre des essais expérimentaux. Ces étapes sont les suivantes :

- Identification des paramètres élastiques (E, ν) à partir des résultats expérimentaux des essais de traction ;
- Identification des paramètres de la fonction seuil initiale (Y_0 et a_2) à partir des résultats des essais de traction et de cisaillement ;
- Identification des paramètres d'écrouissage (q, b et H) à partir des résultats expérimentaux en cisaillement ;
- Identification du paramètre restant de la fonction potentiel d'écoulement (a_2^*) à partir des résultats expérimentaux en traction.

Des précisions sur chacune de ces étapes sont données par la suite.

3.3.1 Identification des paramètres élastiques

Les paramètres élastiques du modèle (module d'Young E et coefficient de Poisson ν) sont naturellement les premiers paramètres à identifier. Il est important de noter que, dans cette première étape, la plasticité n'exerce aucune influence sur la réponse mécanique du modèle. Les courbes expérimentales (contrainte vs. déformation), obtenues lors des essais monotones de traction (**Figure 5.4**), sont utilisées pour déterminer la rigidité élastique du matériau, en se limitant à la première partie (linéaire) des courbes. La contrainte de traction uniaxiale σ est simplement déduite de la force appliquée, et les déformations longitudinales ε_{yy} et transverses ε_{xx} sont relevées par corrélation d'images numériques au centre des échantillons. En première approche, les deux modules suivants peuvent être évalués :

$$K_N = \frac{\sigma}{\varepsilon_{yy}} \quad (5.19)$$

$$K_T = \frac{\sigma}{\varepsilon_{xx}} \quad (5.20)$$

qui permettent de déduire successivement le module d'Young et le coefficient de Poisson.

Parallèlement, on utilise le modèle éléments finis (**Figure 5.10a**) et la méthode d'identification inverse afin d'évaluer ces deux paramètres de manière plus systématique.

Les deux paramètres élastiques sont initialisés aux valeurs suivantes : $E = 1800$ MPa et $\nu = 0.35$, qui sont des valeurs que l'on retrouve classiquement dans la littérature pour ce type d'adhésif. La fonction objectif (équation (5.18)) est ici reliée aux déformations longitudinales et transverses relevées dans la partie élastique (linéaire) des courbes de traction expérimentales et numériques. Une fois les valeurs des paramètres élastiques identifiées, une simulation numérique est effectuée pour valider définitivement ces paramètres par comparaison des courbes numériques et expérimentales. Les résultats obtenus sont discutés en détails dans les sections 3.3.3 et 3.4 de ce chapitre.

3.3.2 Identification des paramètres plastiques

Identification des paramètres de la fonction seuil initiale (Y_0 et a_2)

La fonction critère F (équation (5.6)), exprimée à l'état initial, peut être représentée dans le plan des contraintes de Von Mises σ_{VM} et de la pression hydrostatique P par une ellipse dont la forme dépend des deux paramètres Y_0 et a_2 . Une telle ellipse peut être identifiée à partir de deux points, comme représentée, à titre d'exemple, à la **Figure 5.12** pour le cas des essais sur les échantillons secs initiaux. C'est pourquoi on utilise les deux cas de chargement que sont la traction et le cisaillement. Les modèles éléments finis (**Figures 5.10a** et **5.10b**) peuvent être utilisés dans le cadre de l'élasticité linéaire (avec les paramètres élastiques identifiés précédemment), afin d'évaluer les contraintes de Von Mises et les pressions hydrostatiques correspondant aux efforts seuils pour chacun des essais.

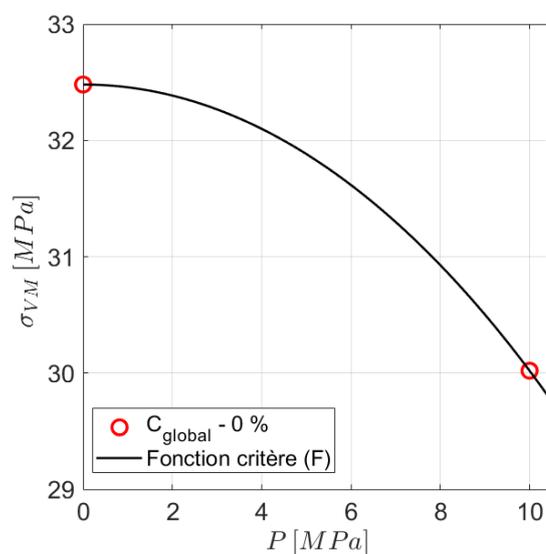


Figure 5.12 Représentation du diagramme pression hydrostatique-contrainte de von Mises pour les essais des échantillons massiques initiaux ($C_{global} = 0\%$)

Identification des paramètres d'écroûissage (q , b et H)

Les paramètres d'écroûissage sont à nouveau identifiés par la méthode d'identification inverse, cette fois à partir des courbes d'essais de cisaillement et du modèle éléments finis associé. Les paramètres précédemment identifiés sont naturellement imposés. Par ailleurs, comme la pression hydrostatique est nulle dans le cas d'une sollicitation en cisaillement, et compte tenu de la définition du potentiel d'écoulement, l'identification de la fonction d'écroûissage peut être effectuée en cisaillement sans connaître préalablement la valeur de α_2^* (qui est donc fixée à 0 dans les calculs). Les trois paramètres q , b et H sont donc identifiés par comparaison entre les courbes expérimentales et numériques associées aux essais de cisaillement.

Identification du paramètre restant de la fonction potentiel d'écoulement (α_2^)*

Enfin, une fois les paramètres d'écroûissage identifiés, la fonction potentiel d'écoulement G (équation (5.7)) est déterminée en utilisant toujours la méthode d'identification inverse, mais désormais sur les courbes expérimentales et numériques associées aux essais de traction. Les résultats obtenus à partir de l'identification du comportement mécanique du matériau adhésif sont présentés en détails par la suite.

3.3.3 Résultats de l'identification des paramètres

Afin de représenter les résultats de cette identification des paramètres, à titre d'exemple, la comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux prédits numériquement avec les jeux de paramètres obtenus pour chaque état de vieillissement considéré est représentée à la **Figure 5.13** (il s'agit des courbes contrainte-déformation longitudinale en traction). Dans chaque cas, les résultats numériques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, ce qui confirme la qualité de la calibration effectuée et des paramètres identifiés.

Par souci de validation finale, la loi de comportement de l'adhésif est intégrée dans un modèle numérique pour un assemblage collé de type simple recouvrement. Les réponses du modèle numérique sont comparées au comportement expérimental de l'assemblage à différents états de vieillissement. L'analyse détaillée du comportement de cet assemblage est présentée dans le chapitre suivant (chapitre 6).

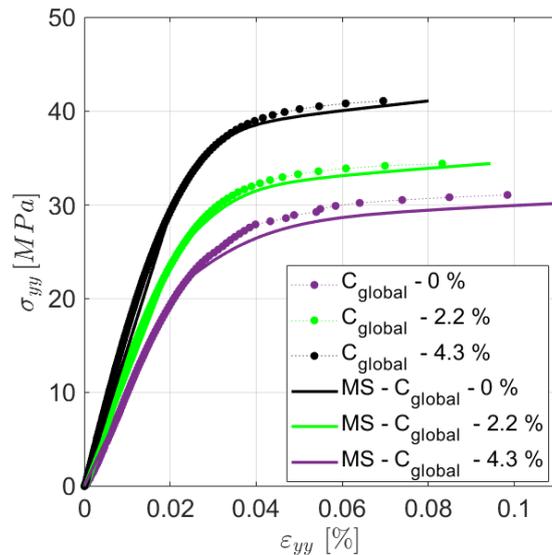


Figure 5.13 Influence du vieillissement sur le comportement mécanique de la colle – Courbes contrainte-déformation longitudinale en traction

3.4 Évolution des paramètres mécaniques en fonction de la teneur en eau

Une fois les différents jeux de paramètres connus pour les différents états de vieillissement correspondant aux points A, B, C et D de la **Figure 5.1** ($C_{global} = 0\%$, 2,2%, 4,3% et 4,7%, respectivement), des lois d'évolution de ces paramètres en fonction de la teneur en eau peuvent être tracées. L'ensemble des paramètres élastiques et plastiques identifiés sur les échantillons massiques soumis au vieillissement hydrique selon la méthode décrite précédemment sont rassemblés dans les **Figures 5.14** et **5.15**, respectivement.

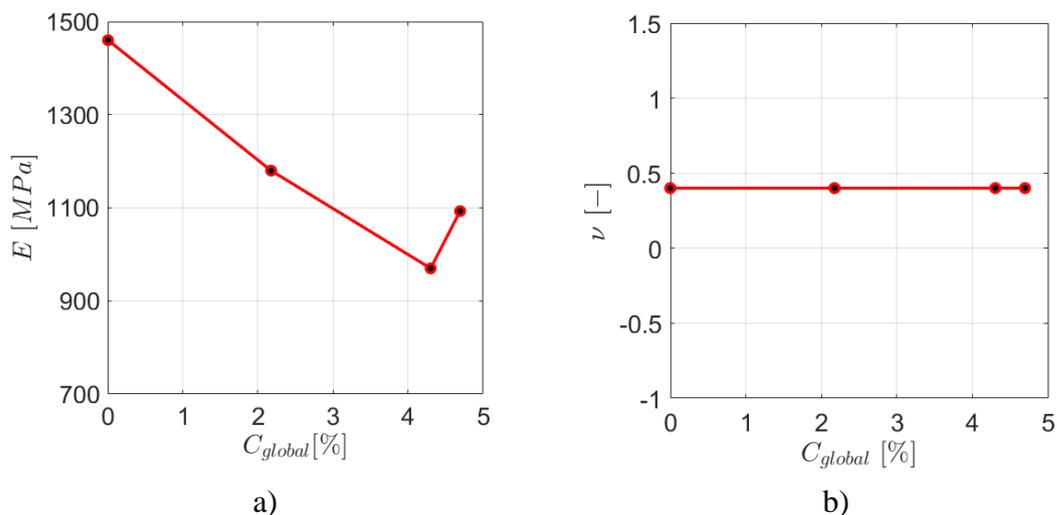


Figure 5.14 Évolution des paramètres élastiques du matériau en fonction de la teneur en eau

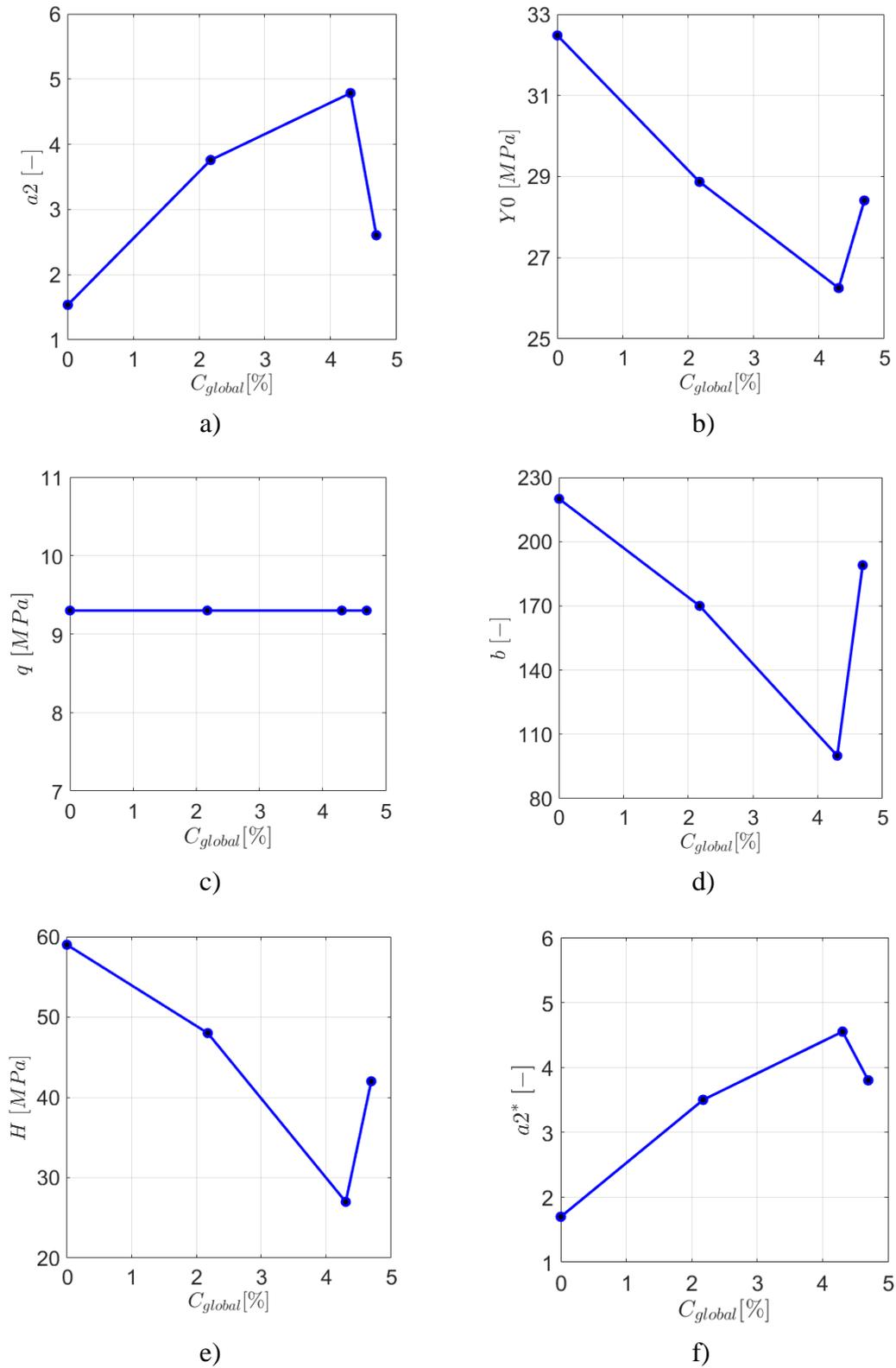


Figure 5.15 Évolution des paramètres plastiques du matériau en fonction de la teneur en eau

Ces courbes donnent lieu à quelques commentaires. Tout d'abord, on remarque que certains paramètres, en suivant la méthode d'identification précédente, semblent

insensibles à la prise en eau du matériau. Il s'agit en particulier du coefficient de Poisson ν et du paramètre d'écroutissage q (**Figures 5.14b** et **5.15c**). Les autres paramètres évoluent notablement avec la teneur en eau globale. La plupart des paramètres ont tendance à diminuer dans un premier temps, jusqu'à environ 4,3% de prise en eau (correspondant à la fin du premier régime d'absorption), décrivant ainsi une dégradation du matériau avec le temps. Cependant, les paramètres associés à la prise en compte de la pression hydrostatique a_2 et a_2^* montrent une évolution croissante sur cette première phase. Le premier phénomène de dégradation est assez bien connu dans la littérature, tout au moins en ce qui concerne le module d'Young et la contrainte seuil (Crocombe et al., 2006; Iioni et al., 2018).

En revanche, dans un deuxième temps, comme il a déjà été observé d'un point de vue qualitatif sur les courbes d'essais, la tendance s'inverse lorsque le second mécanisme devient le seul impliqué dans l'absorption d'eau. L'augmentation inattendue qui s'ensuit n'a, en revanche, pas encore été rapportée dans la littérature (à notre connaissance), probablement en raison de la très longue durée des essais nécessaires pour atteindre les derniers points des courbes (par exemple, la valeur de $C_{global} = 4,7\%$ correspond à une durée de vieillissement d'environ 12 mois). Il est à noter néanmoins que malgré un an de vieillissement, la saturation du second mécanisme n'est pas obtenue. Alors, la prise en eau associée à ce deuxième mécanisme n'est pas homogène au sein des éprouvettes testées, comme le montre la **Figure 5.16**. Par soucis de simplicité, cette hétérogénéité de prise en eau et donc potentiellement des propriétés mécaniques dans l'éprouvette n'a pas été prise en compte dans la procédure d'identification.

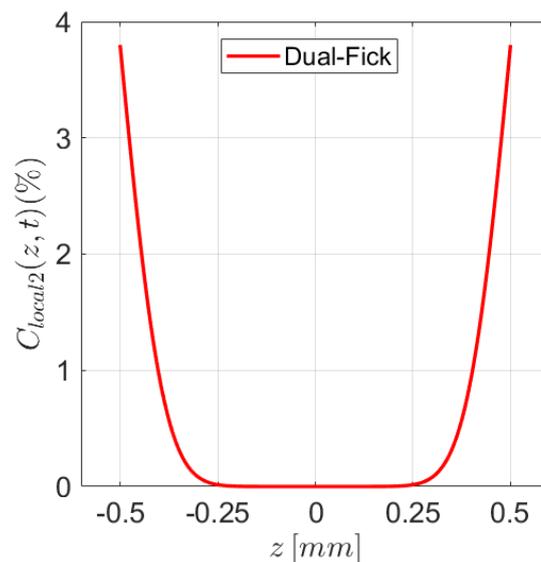


Figure 5.16 Contribution du processus de diffusion à l'absorption locale d'eau pour correspondant au deuxième régime (à 12 mois)

D'autre part, il peut être regretté que le nombre de points de données est faible pour avoir une définition fine de l'évolution des paramètres, néanmoins, il permet d'évaluer une tendance. À partir des points obtenus, pour les paramètres concernés par une évolution dans le temps, une interpolation linéaire par morceaux a été retenue (conformément aux courbes représentées dans les **Figures 5.14** et **5.15**) afin d'estimer la valeur de l'ensemble des paramètres pour n'importe quelle teneur en eau et ainsi pouvoir modéliser le comportement de l'adhésif localement dans n'importe quel état de vieillissement.

4. Conclusions

Ce chapitre présente l'analyse du comportement mécanique de l'adhésif étudié en vue de sa modélisation pour de futures applications au sein d'assemblages collés. Dans un contexte quasi-statique à faible vitesse de chargement, un modèle élastoplastique a été retenu. Le modèle choisi (de type Mahnken-Schlimmer) est particulièrement adapté à ce type de matériau époxy. Une procédure de caractérisation a été mise en place, basée sur une approche d'identification inverse séquentielle. À ces fins, des essais de traction et de cisaillement ont été réalisés sur des échantillons massiques. Ces échantillons ont été vieillis jusqu'à différents niveaux, et l'identification des paramètres matériau du modèle de comportement a été effectuée pour tous ces états de vieillissement. L'identification inverse s'est appuyée sur la modélisation 3D des essais de traction et de cisaillement. Des modèles éléments finis simples ont été construits à l'aide du logiciel Abaqus, dans lequel une routine utilisateur UMAT a été implantée pour la description du comportement mécanique.

Le résultat principal de ce chapitre prend la forme de lois d'évolution pour l'ensemble des paramètres matériau du modèle en fonction de la teneur en eau globale. Ces lois, ajoutées à la modélisation de la diffusion au cours du temps dans une structure de type assemblage, permettront par la suite de modéliser la réponse mécanique d'un joint collé (à simple recouvrement), après vieillissement et avec potentiellement une teneur en eau locale et donc un comportement mécanique local hétérogène.

CHAPITRE 6

Caractérisation et modélisation du comportement mécanique d'un assemblage collé de type joint à simple recouvrement

La modélisation du comportement mécanique à long terme d'un assemblage collé soumis au vieillissement hydrique représente la dernière étape de ce projet de thèse avec pour objectif général d'aboutir à un dimensionnement précis et efficace de ce type de structure dans un tel environnement. On s'intéresse au cas particulier d'un joint à simple recouvrement pour sa simplicité de mise en œuvre expérimentale, mais aussi son degré de généralité et de représentativité. On s'appuie sur l'utilisation d'un outil de calcul maison simplifié (1D), qui réalise le meilleur compromis entre précision, robustesse et efficacité. La contribution de cette thèse à ce niveau consiste à introduire le modèle de comportement de l'adhésif, décrit dans le chapitre précédent, au sein du code de calcul par éléments finis, et à ajouter spécifiquement la dépendance des propriétés matérielles à la teneur en eau locale. Dans ce chapitre, une campagne expérimentale d'essais mécaniques sur assemblages collés vieillis est tout d'abord décrite. Le modèle numérique développé est ensuite brièvement présenté. Enfin, l'outil de calcul est validé, à la fois numériquement en confrontant les résultats obtenus à ceux d'une modélisation 2D standard réalisée par le biais d'un code commercial (Abaqus), et expérimentalement. Tous ces derniers résultats mettent en valeur l'importance de la prise en compte des effets du vieillissement hydrique sur la réponse mécanique de l'assemblage et donc sur son dimensionnement futur.

Sommaire du CHAPITRE 6.

| | |
|--|-----|
| 1. Introduction | 149 |
| 2. Caractérisation expérimentale des joints à simple recouvrement | 150 |
| 2.1 Matériaux | 150 |
| 2.2 Préparation et vieillissement des échantillons | 151 |
| 2.3 Essais quasi-statiques sur un assemblage Joint à Simple Recouvrement | 154 |
| 2.3.1 Moyens expérimentaux | 154 |

CHAPITRE 6. Caractérisation et modélisation du comportement mécanique d'un assemblage collé de type joint à simple recouvrement

| | |
|--|-----|
| 2.3.2 Résultats des essais sur joint à simple recouvrement en présence de vieillissement hydrique | 155 |
| 3. Modélisation simplifiée du comportement mécanique d'un assemblage de type joint à simple recouvrement en présence de vieillissement hydrique..... | 163 |
| 3.1 Modèle élément fini 1D enrichi | 163 |
| 3.2 Résultats numériques et validations..... | 167 |
| 3.2.1 Comparaison des résultats numériques 1D et 2D..... | 167 |
| 3.2.2 Confrontation des calculs avec les résultats expérimentaux | 177 |
| 4. Conclusions | 181 |

1. Introduction

La prédiction du comportement mécanique d'un joint collé en présence de vieillissement hydrique présente un grand intérêt, en particulier dans les domaines impliquant des environnements sévères tels que l'eau de mer. Alors que la modélisation numérique du comportement mécanique de ces assemblages collés est généralement réalisée par le biais de modèles éléments finis 2D ou 3D (avec des maillages nécessairement raffinés et donc extrêmement coûteux en temps de calcul), des travaux récents (Nguyen et Le Grogneq, 2021) ont mis en évidence le potentiel d'un modèle simplifié (basé sur des cinématiques enrichies), capable de décrire les champs de déformations et de contraintes au sein de l'assemblage (joint et substrats) dans une dimension moindre (1D), moyennant donc des temps de calcul plus faibles sans perdre pour autant en précision. La généralisation de ce modèle simplifié au contexte du vieillissement hydrique s'avère donc une alternative très intéressante pour une prédiction efficace du comportement mécanique des joints collés au cours du temps.

Les chapitres précédents ont permis de caractériser la cinétique d'absorption de l'eau (chapitre 2) et l'évolution des propriétés mécaniques avec la prise en eau de l'adhésif époxy considéré dans cette étude (chapitre 5). En intégrant ces informations dans l'outil de calcul utilisé, on aboutit à une stratégie de modélisation simplifiée, capable de prédire efficacement le comportement d'un assemblage collé avec ce type d'adhésif.

Pour ce faire, le modèle de comportement de type Mahnken-Schlimmer implanté dans Abaqus au cours du chapitre 5 doit être également intégré au modèle élément fini 1D. Les paramètres de cette loi de comportement, déjà identifiés, sont à nouveau utilisés dans ce modèle, avec toujours la même évolution en fonction de la teneur en eau locale. Des calculs numériques de joints à simple recouvrement sont ensuite effectués, après différents temps de vieillissement. Le programme élément fini 1D développé est tout d'abord employé, puis le code de calcul commercial Abaqus (avec des éléments finis standard 2D) à des fins de validation, moyennant l'utilisation de la même routine utilisateur UMAT pour la loi de comportement que dans la partie dédiée à la caractérisation mécanique de l'adhésif. Enfin, les résultats de ces calculs sont validés expérimentalement dans des configurations où la teneur en eau (et donc le comportement mécanique) est naturellement hétérogène. L'influence du vieillissement hydrique sur la réponse mécanique de l'assemblage (en particulier de l'adhésif au sein de l'assemblage) peut être alors discutée.

2. Caractérisation expérimentale des joints à simple recouvrement

Le besoin d'une validation expérimentale des tenues mécaniques d'assemblages collés soumis à des chargements pouvant être considérés comme complexes justifie l'utilité de l'essai de type Joint Simple-Recouvrement (JSR). Le choix de la configuration d'un joint à simple recouvrement dans cette étude est justifié par le besoin d'une caractérisation rapide et peu coûteuse. De plus, ce type de géométrie d'assemblage est davantage représentative des configurations d'assemblage réelles (et donc des sollicitations mécaniques associées), ce qui va dans le sens des exigences des industriels. L'essai JSR présente des sollicitations du joint de colle avec des contraintes principalement en cisaillement au centre de la surface collée et des contraintes de pelage proches des bords libres qui peuvent complexifier l'analyse des résultats (Kavdir et Aydin 2019). Par conséquent, un montage original a été développé dans cette thèse afin de procéder à l'assemblage de substrats, avec la colle proposée, dans la configuration de simple recouvrement. Ces éprouvettes assemblées ont ensuite été immergées dans de l'eau déminéralisée et testées mécaniquement après différentes durées d'immersion, afin de rendre compte de l'effet du vieillissement hydrique sur leur réponse mécanique.

2.1 Matériaux

Les assemblages considérés sont composés de deux substrats en acier inoxydable collés l'un à l'autre, sur une certaine longueur de recouvrement, par une couche d'adhésif époxy.

L'adhésif époxy étudié a été décrit en détails à la section 2.2 du chapitre 2. Pour rappel, il s'agit d'un adhésif structural composé d'un prépolymère (bisphénol A) et d'un durcisseur (diamine) mélangés dans des conditions stœchiométriques. Les substrats de l'assemblage ont été choisis en acier inoxydable pour deux raisons : (i) ce matériau est hydrophobe et (ii) son module d'élasticité est significativement plus élevé que celui de l'adhésif (de l'ordre de 100 fois) – condition établie dans le but de confiner les déformations plastiques à l'intérieur de l'adhésif sans affecter drastiquement les substrats et minimiser les déformations plastiques des substrats. Seules les propriétés élastiques des substrats seront donc utilisées par la suite. Elles sont listées dans le **Tableau 6.1**.

Tableau 6.1 Propriétés mécaniques de l'acier inoxydable des substrats

| Propriétés | Valeur |
|------------------------|------------|
| Module d'Young | 200000 MPa |
| Coefficient de Poisson | 0.3 [-] |

2.2 Préparation et vieillissement des échantillons

La réalisation des essais sur ces échantillons ne demande pas de pièces d'interface spécifiques. Quelques détails sur ce type d'essai ont été exposés dans la section 4.1 du chapitre 4.

Les dimensions des échantillons utilisés, conformes à la norme ISO 4587, sont représentées à la **Figure 6.1**.

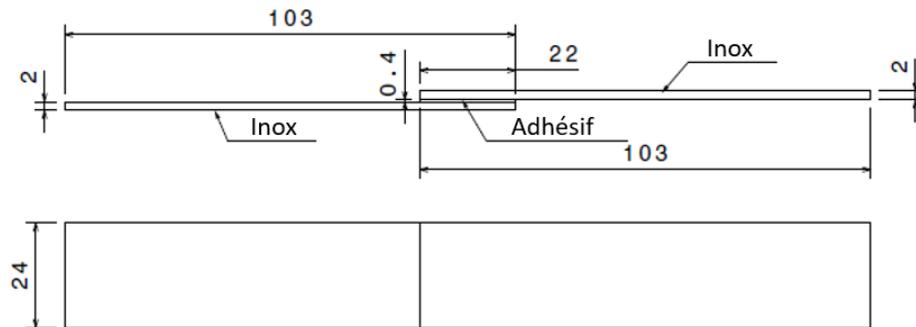


Figure 6.1 Géométrie des échantillons (dimensions en mm)

Afin de maîtriser au mieux l'épaisseur du joint de colle et la géométrie d'éprouvette, un dispositif de collage a été conçu spécialement. La **Figure 6.2** décrit le schéma de ce dispositif. Il est composé de deux plaques en acier fixées symétriquement, de pions d'orientation qui permettent d'assembler quatre échantillons en même temps, et de deux plaques de fixation qui assurent le maintien de la position des échantillons pendant la polymérisation de l'adhésif. L'**Annexe 2** donne davantage d'informations sur la conception du dispositif. Des améliorations sur les plaques de fixation ont été réalisées, afin de faciliter la manipulation des échantillons (**Figure 6.3**).

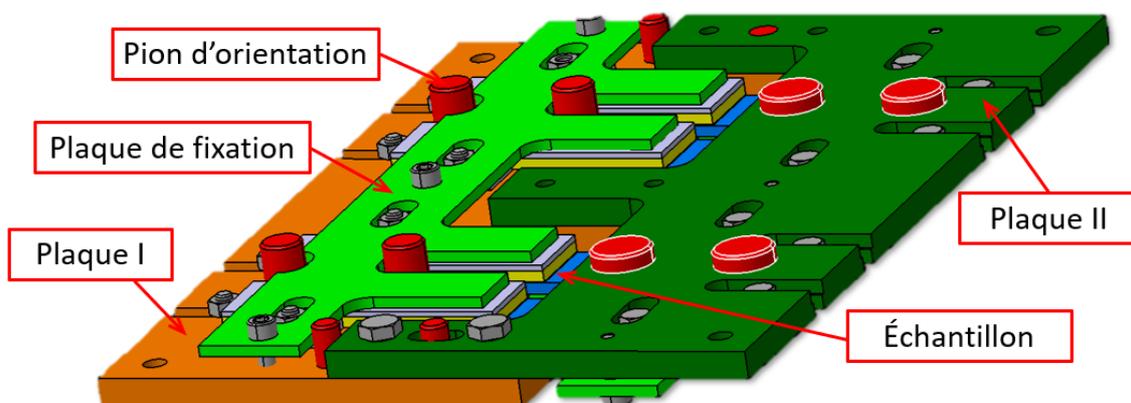


Figure 6.2 Dispositif de collage pour l'assemblage des éprouvettes joints à simple recouvrement

CHAPITRE 6. Caractérisation et modélisation du comportement mécanique d'un assemblage collé de type joint à simple recouvrement

La procédure de montage pour mettre en position les deux substrats à coller est illustrée sur la **Figure 6.3**. La procédure de collage commence par la préparation des surfaces : un ponçage fin est appliqué sur les surfaces à coller du substrat, en utilisant du papier abrasif (grade #180), pour éliminer les couches superficielles et toute contamination qui pourrait se trouver sur ces surfaces. Les microparticules et/ou de la graisse restées sur les surfaces sont nettoyés ensuite grâce à une machine de nettoyage à ultrasons, avec une solution d'éthanol.

L'épaisseur du joint de colle est assurée par des cales d'épaisseur de 0,4 mm. Celles-ci sont positionnées entre la première plaque (I) et les quatre substrats inférieurs, orientés à l'aide des pions. La prochaine étape revient à fixer ces substrats par le serrage de vis prévues dans les plaques. Une fois les substrats correctement fixés, le dispositif est retourné à 180° pour pouvoir accéder à la zone d'intérêt et appliquer une première couche d'adhésif sur la longueur du joint (22 mm dans ce cas). Une deuxième couche de colle est appliquée sur les substrats supérieurs (sur la même longueur) qui seront orientés et fixés sur la deuxième plaque du dispositif, de la même manière que les substrats inférieurs. Une fois les substrats positionnés et assemblés, un nettoyage est nécessaire pour enlever l'excès d'adhésif. Finalement, l'ensemble est placé dans l'enceinte climatique *Memmert UF 110* (**Figure 2.4**) afin de subir le cycle de polymérisation imposé pour la colle, à savoir 12 heures à 50°C. Plusieurs lots d'échantillons sont ainsi réalisés.

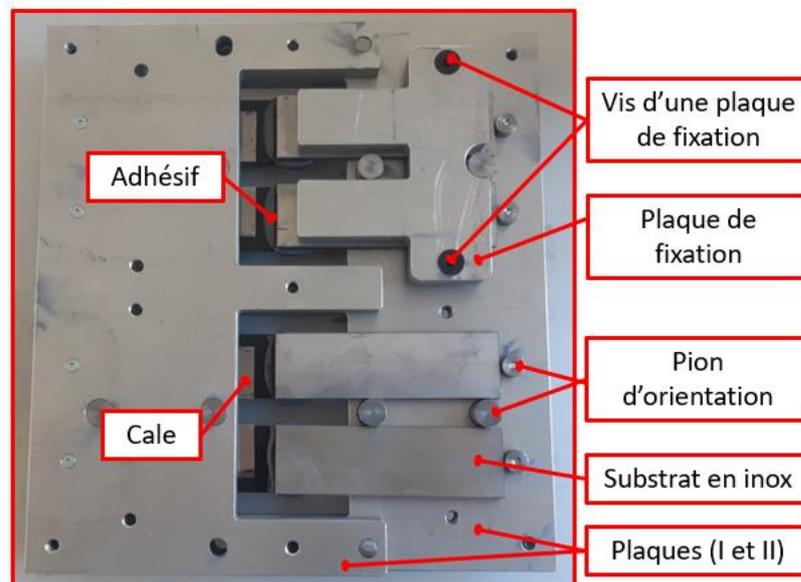


Figure 6.3 Assemblage des échantillons de joints à simple recouvrement

La dernière étape de préparation des échantillons est le conditionnement pour le vieillissement en immersion dans de l'eau déminéralisée. Afin de respecter la condition de diffusion de l'eau dans une seule direction, conformément à la description des modèles

CHAPITRE 6. Caractérisation et modélisation du comportement mécanique d'un assemblage collé de type joint à simple recouvrement

de diffusion (chapitre 2), des plaques de verre ont été collées sur les deux côtés des échantillons. Par ailleurs, la nature hydrophobe du matériau des substrats bloque la diffusion de l'eau dans le sens de l'épaisseur du joint. Les substrats en eux-mêmes bloquant la diffusion de l'eau dans le sens de l'épaisseur du joint, la diffusion n'est donc plus permise que dans le sens de la longueur de recouvrement du joint collé. Le principe de diffusion unidirectionnelle dans le joint collé de l'assemblage JSR est présenté schématiquement à la **Figure 6.4**.

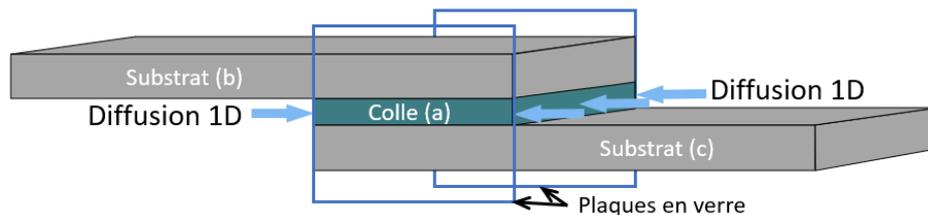


Figure 6.4 Représentation schématique de la diffusion unidirectionnelle dans les joints à simple recouvrement

Le protocole de vieillissement accéléré en laboratoire consiste à immerger les échantillons ainsi préparés dans des bassins de vieillissement (**Figure 2.11**) avec de l'eau déminéralisée à une température de 35°C. Les paramètres de vieillissement ont été déterminés en étroite cohérence avec les propriétés chimiques du matériau (température de transition vitreuse, par exemple). Trois lots de 3 échantillons ont été fabriqués. Le premier lot a servi à la caractérisation initiale (juste après la polymérisation et deux lots de 3 échantillons chacun, ont été utilisés pour deux temps de vieillissement : 120 jours et 330 jours)

À l'issue de l'étape de vieillissement (ou immédiatement avant l'essai pour les échantillons à l'état initial), un codage aléatoire de type mouchetis est réalisé permettant ainsi l'utilisation de la corrélation des images numériques (CIN), pour déterminer les champs de déformation. Des talons de même épaisseur que les substrats sont collés aux extrémités pour conserver un chargement dans le plan du joint de colle, et ainsi éviter une précontrainte dans le joint lors de la phase de serrage de l'échantillon dans le mors de la machine de traction. À titre d'exemple, un échantillon préparé pour l'essai de simple recouvrement est représenté à la **Figure 6.5**.

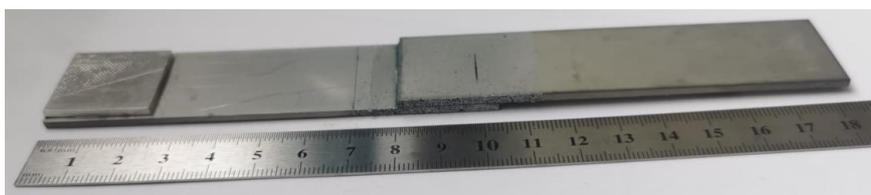


Figure 6.5 Échantillon prêt pour l'essai de simple recouvrement

2.3 Essais quasi-statiques sur un assemblage Joint à Simple Recouvrement

2.3.1 Moyens expérimentaux

Le montage expérimental utilisé pour les essais sur joints à simple recouvrement (**Figure 6.6**) comprend les équipements suivants :

- Une machine d'essai de traction-compression *UTS 250* équipée d'une cellule de force de ± 100 kN ;
- Un système de corrélation d'images composé de deux caméras.

De manière générale, en utilisant un essai JSR, le comportement macroscopique de l'assemblage peut être interprété en s'appuyant sur le déplacement machine et la force donnée par la cellule d'effort de la machine (ISO 4587). Cependant, une analyse des résultats de mesure des déformations par corrélation d'images numériques (CIN) peut aussi être utilisée dans cette étude permettant de s'affranchir de jeux qui pourraient exister entre les pièces d'interface et le capteur de déplacement. Cette manière de mesurer le déplacement relatif des substrats, permettra une meilleure compréhension des modes de défaillance apparaissant durant l'essai.

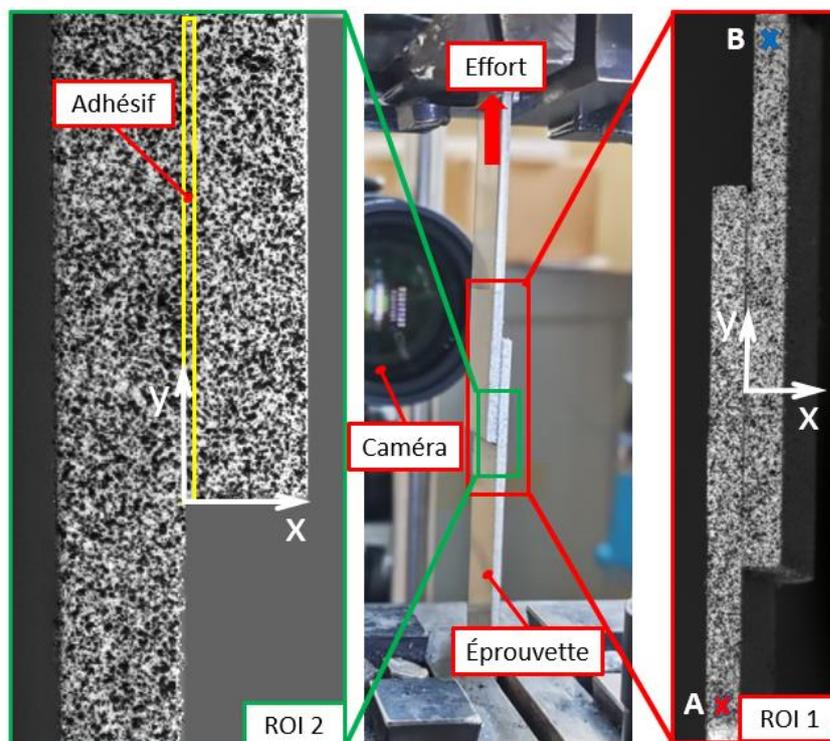


Figure 6.6 Montage expérimental pour un essai sur joint à simple recouvrement

L'analyse par corrélation d'images numériques emploie les mêmes méthodes que celles décrites pour les essais en traction sur les échantillons massiques (voir la section 2.3.1 du chapitre 5). Les mouchetis peints sur les deux régions d'intérêt (ROI) des deux côtés de l'échantillon permettent d'analyser les essais par corrélation d'images numériques. Deux caméras enregistrent les données pendant le test de la manière suivante : (i) la caméra 1 – Retiga 1300 (taille de capteur 1280 pixels x 1024 pixels, codage sur 8 bits) est placée devant l'échantillon étant focalisée sur la ROI 1, et (ii) la caméra 2 – Retiga 6000 (taille de capteur 2448 pixels x 2050 pixels, codage sur 12 bits) est placée derrière l'échantillon étant focalisée sur la ROI 2 (**Figure 6.6**). Les données enregistrées sont ensuite analysées à l'aide du logiciel ARAMIS v6.3.1.

Le comportement de l'assemblage est suivi avec la caméra 1 à une échelle permettant de visionner l'ensemble de l'assemblage. Cela permet de mesurer le déplacement relatif des deux substrats plus proches du joint de colle entre les repères marqués A et B dans le détail de la **Figure 6.6**. La caméra 2, quant à elle, suit le comportement à une échelle plus locale, au niveau des bords du joint de colle (voir le rectangle jaune dans le détail de la **Figure 6.6**). Dans ce cas, il est possible de déterminer les déformations ε_{xx} , ε_{yy} , ε_{xy} mesurées expérimentalement sur l'épaisseur du joint pour une zone restreinte de sa longueur, notamment au bord du joint où les contraintes sont majoritairement concentrées. Les résultats de ces analyses sont présentés dans la section suivante.

2.3.2 Résultats des essais sur joint à simple recouvrement en présence de vieillissement hydrique

Les essais mécaniques ont été réalisés à différents instants, donc pour différentes quantités d'eau absorbée, et permettent ainsi d'analyser l'effet du vieillissement sur le comportement mécanique de l'assemblage. Pour chaque état de vieillissement considéré, trois essais ont été effectués (afin de vérifier leur répétabilité), en déplacements imposés, avec une vitesse de chargement $v_t = 0.5 \text{ mm/min}$. Tout d'abord, une série d'essais a été réalisée sur les échantillons à l'état initial non vieilli. Puis, les échantillons immergés dans de l'eau déminéralisée à 35°C ont été testés à deux temps de vieillissement différents. Les plaques de verre initialement collées sur les côtés pour bloquer la diffusion de l'eau dans la direction transversale ont été enlevées par polissage mécanique avant les essais. Au final, dans cette étude, les échantillons sont analysés dans trois configurations distinctes : (i) non vieilli ; (ii) immergé pendant 120 jours ; et (iii) immergé pendant 330 jours.

CHAPITRE 6. Caractérisation et modélisation du comportement mécanique d'un assemblage collé de type joint à simple recouvrement

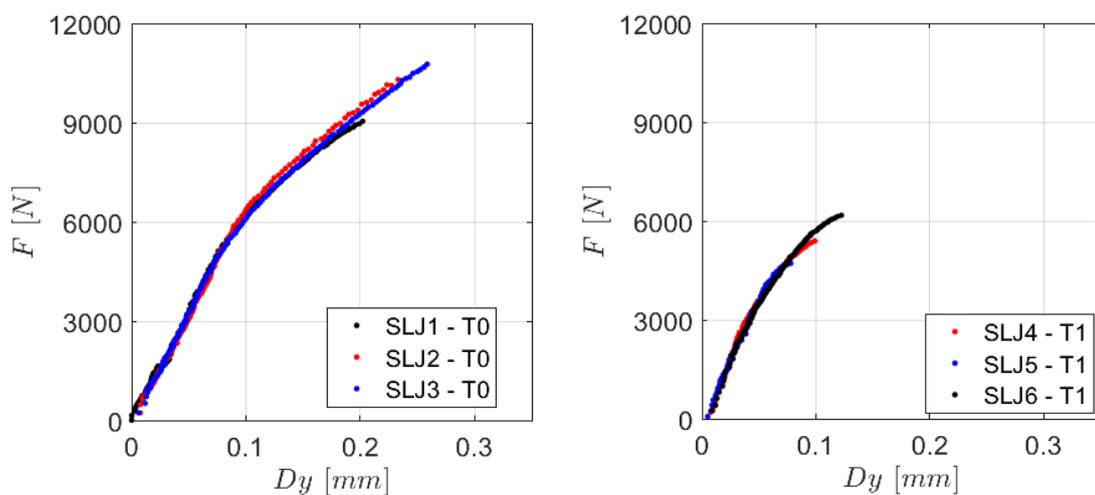
Pour une première évaluation rapide, le comportement mécanique des échantillons est tout d'abord analysé de manière macroscopique. Dans un premier temps, les déplacements entre les points A et B issus des mesures obtenues avec la caméra 1 et les forces correspondantes sont relevés durant les essais. L'analyse de l'évolution du comportement macroscopique pendant le vieillissement peut s'effectuer à partir des courbes de la force appliquée – F , en fonction du déplacement tangentiel relatif dans la direction de l'axe y – D_y ($D_y = U_y(A) - U_y(B)$). Les courbes de la **Figure 6.7** font état de ce comportement « macroscopique » des assemblages. On observe une répétabilité satisfaisante, sachant que ce type d'essai est accompagné souvent par des dispersions de la réponse mécanique relativement importantes.

Sur la réponse macroscopique de ces premiers essais on observe la dégradation du comportement attendue en fonction de la quantité d'eau absorbée. La résistance à la rupture montre une chute d'environ 45 % après une immersion de 120 jours, et une chute d'environ 36 % après 330 jours. De même, le comportement non-linéaire des assemblages semble diminuer fortement avec le vieillissement. Un autre aspect intéressant est que la tendance du comportement à une durée d'immersion suffisamment longue, vis-à-vis de la première durée d'immersion plus courte, semble permettre une reprise des propriétés de l'assemblage plutôt qu'une diminution comme on pouvait s'y attendre. Cette tendance a également été notée dans le cas de l'évolution du comportement de l'adhésif testé en éprouvettes massives (voir chapitre 5).

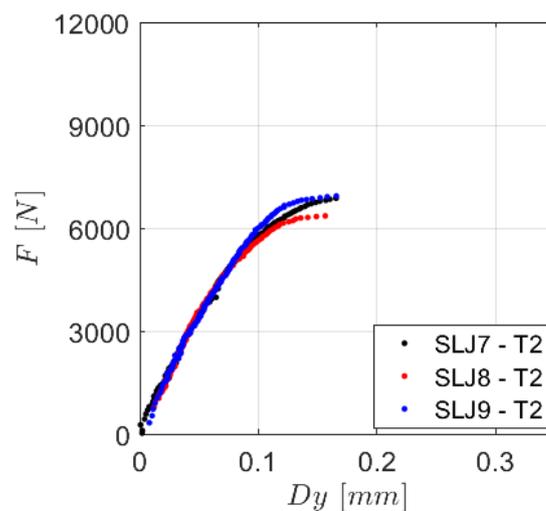
Une dernière remarque concerne le comportement non-linéaire visible sur les courbes macroscopiques de la **Figure 6.7**. Avant rupture, les courbes force-déplacement dénotent toutes une perte de linéarité qui traduit l'influence de non-linéarités matérielles et/ou géométriques. Ici, c'est la plasticité qui est principalement en cause, mais avant tout celle des substrats, qui influence aussi naturellement la réponse macroscopique de l'assemblage. Si l'on veut s'affranchir de la plasticité dans les substrats, le niveau d'effort doit être limité, et dans ces conditions, les courbes force-déplacement macroscopiques ne donnent pas énormément d'informations sur l'influence du vieillissement sur la réponse des assemblages. De même, la préparation de la surface de collage, par ponçage mécanique n'est pas garant de ruptures entièrement cohésives. Par conséquent, on procède à une description plus locale du comportement de l'adhésif, concentrée sur la région ROI 2, afin de comprendre plus finement les effets du vieillissement hydrique sur le joint de colle en regardant l'évolution des champs de déformation, dans la tranche de l'échantillon.

Du fait de la répétabilité des essais, seuls trois essais sont retenus (un pour chaque condition de vieillissement : SLJ2 - T0 pour l'état initial, SLJ6 - T1 pour les échantillons immergés pendant 120 jours et SLJ7 - T2 pour les échantillons immergés pendant 330

jours) pour une analyse par corrélation d'images numériques (**Tableaux 6.2, et 6.3**). Cette analyse présente les champs de déformation dans le plan de la surface investiguée à différents niveaux de sollicitation, identifiés par les repères A à D dans la **Figure 6.8** afin d'établir la relation entre le comportement mécanique à l'échelle locale et la prise en eau. Les repères ont été choisis de manière que, pour les trois temps de vieillissement, une analyse soit effectuée au même niveau de charge. Par conséquent, le dernier repère (D) correspond à une force immédiatement inférieure à la force de rupture de l'échantillon qui cède en premier (SLJ6 - T1). Pour les deux autres échantillons, l'essai a été poursuivi ultérieurement jusqu'à la rupture, mais les résultats d'analyse par corrélation d'images numériques associés ne sont pas présentés, par souci de cohérence.



a) Échantillons à l'état initial non vieilli b) Échantillons immergés 120 jours



c) Échantillons immergés 330 jours

Figure 6.7 Résultats macroscopiques des essais

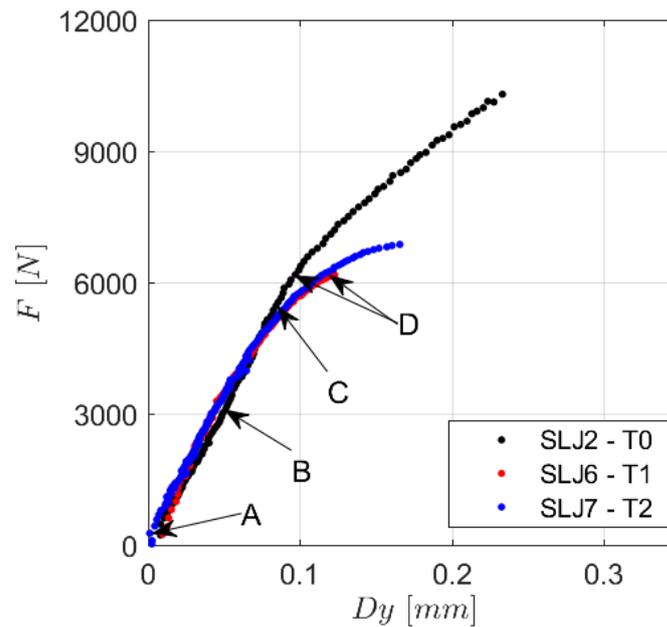


Figure 6.8 Comportement macroscopique des joints à simple recouvrement pour les trois cas de vieillissement et repères d'efforts utilisés pour la corrélation d'images numériques : A ~ 0 N ; B ~ 3060 N ; C ~ 5510 N ; D ~ 6170 N

À chaque instant, la corrélation d'images fournit les champs de déformations dans le plan xOy , à savoir ε_{xx} , et ε_{xy} . ε_{yy} ne sera pas représenté, n'étant pas une grandeur représentative (proche de zéro) pour ce type de test. L'axe Oy , est défini par l'interface entre le joint de colle et les substrats, permettant ainsi de s'affranchir de la rotation du joint de colle, lors de sa sollicitation. Ces cartes de déformations sont représentées dans les **Tableaux 6.2** et **6.3** pour l'ensemble de la région ROI 2 aux niveaux des contraintes définis par les repères A à D.

À partir de ces cartographies de déformation, la comparaison des états de déformation au niveau local entre des échantillons ayant subi trois durées de vieillissement distinctes est désormais possible. Une première analyse montre une intensification globale des déformations transverses ε_{xx} (**Tableau 6.2**) et des déformations de cisaillement ε_{xy} (**Tableau 6.3**) dans le joint collé, avec l'augmentation du temps de vieillissement et donc de la quantité d'eau absorbée par l'adhésif. Comme attendu, les déformations sont plutôt concentrées au niveau du bord du joint, mais avec le vieillissement, pour un même niveau d'effort, ces déformations ont tendance à se répartir sur une zone plus importante. À titre d'exemple, la **Figure 6.9** présente quelques détails de plus sur l'évolution de ces déformations locales le long du joint pour l'effort maximal analysé : $F \sim 6170$ N.

Tableau 6.2 Déformations transversales ε_{xx} dans le joint de colle au cours du chargement – (i) échantillon non vieilli ; (ii) après 120 jours ; (iii) après 330 jours

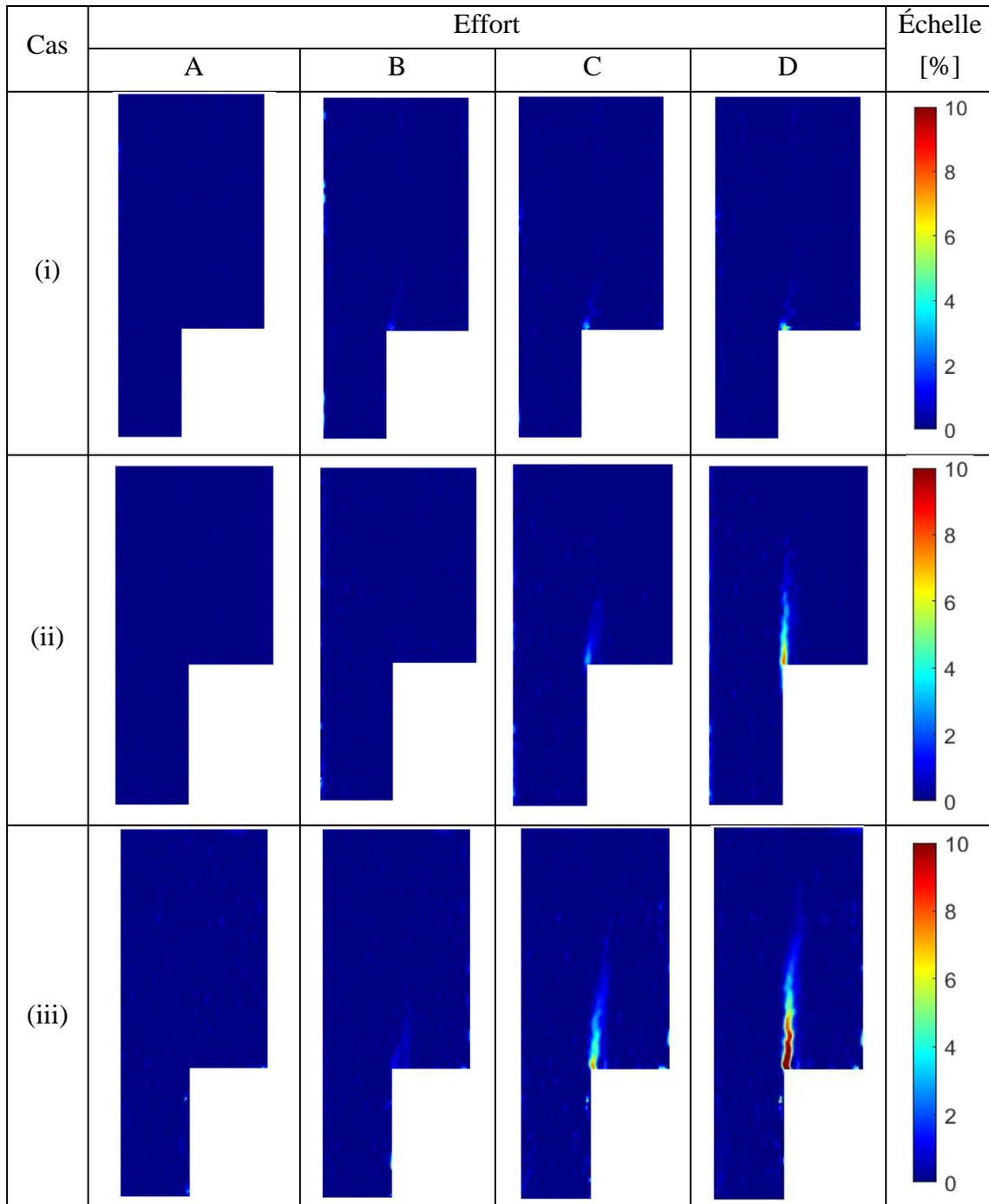
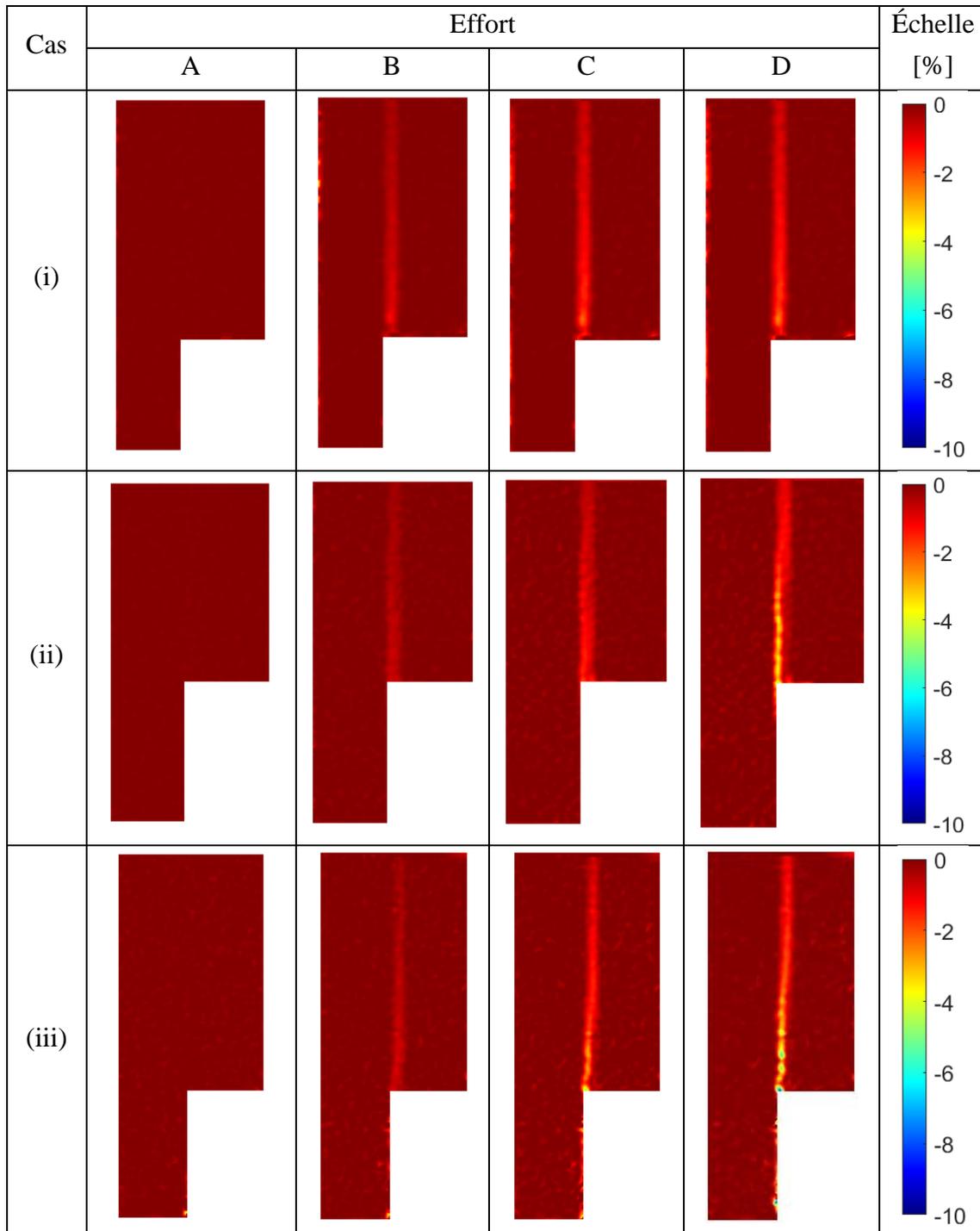
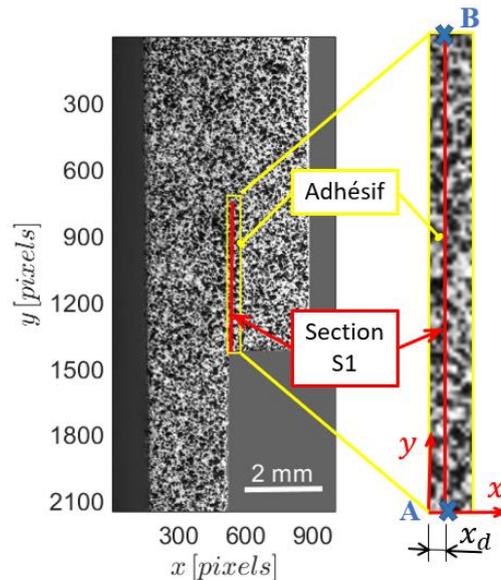


Tableau 6.3 Déformations de cisaillement ε_{xy} dans le joint de colle au cours du chargement – (i) échantillon non vieilli ; (ii) après 120 jours ; (iii) après 330 jours

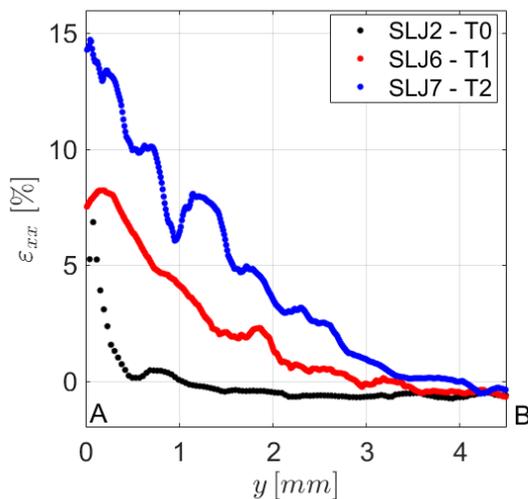


CHAPITRE 6. Caractérisation et modélisation du comportement mécanique d'un assemblage collé de type joint à simple recouvrement

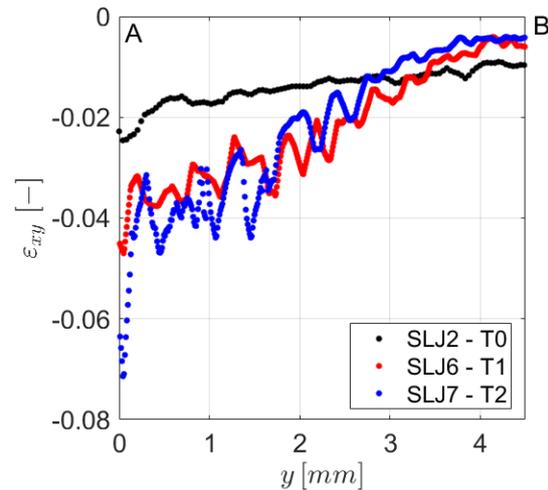
La comparaison des deux composantes du tenseur des déformations mesurée, pourrait se faire de manière plus précise, en regardant différentes coupes, positionnées différemment par rapport à l'épaisseur du joint de colle. Plus précisément, la section S1 représentée sur la **Figure 6.9a**, se trouve à une distance $x_d = 0,03 \text{ mm}$ de l'axe Oy , c'est-à-dire qu'elle représente une section proche de l'interface, où l'on trouve les déformations les plus importantes. Ensuite, les deux types de déformations représentatives sont comparés le long de cette section S1 (pour une longueur de 4,5 mm, dans la direction de l'axe Oy) pour les trois échantillons.



a) Positionnement de la section S1 ($x_d = 0.03 \text{ mm}$)



b) Déformations transverses



c) Déformations de cisaillement

Figure 6.9 Déformations le long de la section S1 pour les trois états de vieillissement ($F = 6170 \text{ N}$)

Dans la **Figure 6.9b** on peut voir clairement une augmentation de la valeur de la déformation transverse ε_{xx} maximale près du bord de l'échantillon de 6,8% à l'état initial à 8,2% pour 120 jours d'immersion et 14,7% pour 330 jours d'immersion. Il est également possible de déterminer une distance au bord du joint jusqu'à laquelle la déformation transverse (pelage) montre un profil croissant hyperbolique. Cette distance au bord évolue avec les temps de vieillissement de manière croissante, sans doute influencée par le profil de diffusion dans cette zone du joint. En effet ce bord du joint est une zone de concentration du contrainte mais aussi le lieu des échanges avec le milieu et donc la zone où le joint absorbe les premières quantités d'eau. Cette distance sur laquelle les déformations montrent les premières valeurs quantifiables en pelage atteint environ 0,5 mm pour l'échantillon à l'état initial et s'étend à près de 3 mm dans le cas de l'échantillon vieilli pendant 120 jours et à près de 4 mm dans le cas de l'échantillon vieilli pendant 330 jours. Enfin, les déformations de cisaillement ε_{xy} sont représentées à la **Figure 6.9c** pour la section S1. Comme dans le cas des déformations transverses, leurs valeurs absolues semblent augmenter avec le temps de vieillissement, bien que la différence entre les déformations des deux échantillons immergés ne soit pas aussi prononcée, à l'exception de quelques variations isolées plus élevées près du bord du joint. Une augmentation importante de la valeur absolue de la déformation maximale $|\varepsilon_{xy}|$ peut être observée : 2,4% pour le cas non vieilli à 4,7% après 120 jours et jusqu'à 7% après 330 jours. On constate ici que toute la longueur analysée (environ 4,5 mm) est déformée en cisaillement, même si les valeurs tendent progressivement vers 0 lorsqu'on s'éloigne du bord du joint.

Ces résultats expérimentaux vont être confrontés, par la suite, à des résultats de simulation numérique. On se placera à des niveaux d'efforts moins importants pour deux raisons. Premièrement, les résultats précédents ont montré l'apparition de déformations suffisamment importantes pour que l'hypothèse des petites transformations considérée dans la modélisation à venir ne soit plus valide. Le choix d'efforts inférieurs va permettre de se replacer dans le cadre de cette hypothèse. Dans le même ordre d'idées, on se limite à des efforts pour lesquels les substrats se déforment élastiquement. Seul le matériau adhésif est susceptible d'entrer en plasticité, tout au moins localement au voisinage des extrémités du joint de colle. Deuxièmement, les courbes précédentes ont été tracées pour des états proches de la rupture. Entre une rupture cohésive (au sein du joint de colle) et adhésive (à l'interface avec les substrats), c'est cette dernière qui est la plus fréquemment rencontrée avec ce type d'essai sur joint à simple recouvrement. Dans cette étude, c'est effectivement le type de défaillance obtenue le plus souvent (**Figure 6.10**). Dès lors, les effets d'interface (les propriétés d'adhésion entre colle et substrat) jouent certainement un rôle important dans le comportement mécanique de l'assemblage, et ce d'autant plus qu'on se rapproche de la charge maximale et de la rupture. Cet aspect nous incite

également à choisir un niveau d'effort plus faible pour la comparaison future des résultats numériques et expérimentaux, en s'affranchissant ainsi des effets de l'interface.

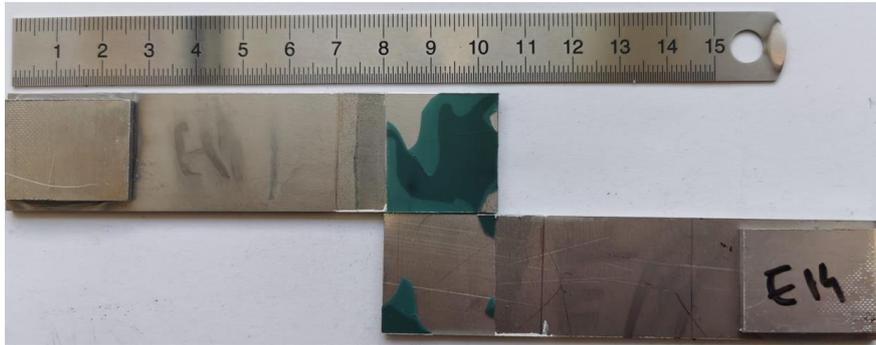


Figure 6.10 Modes de défaillance (faciès de rupture)

3. Modélisation simplifiée du comportement mécanique d'un assemblage de type joint à simple recouvrement en présence de vieillissement hydrique

La seconde partie de ce chapitre est dédiée à la modélisation du comportement mécanique d'un joint à simple recouvrement. Tout d'abord, le modèle utilisé est décrit succinctement. Il inclut le modèle de comportement de l'adhésif utilisé précédemment, qui a fait l'objet de développements spécifiques. Enfin, il permet particulièrement de rendre compte de la dépendance du comportement de l'adhésif à la teneur en eau locale. Les résultats numériques obtenus avec ce modèle sont tout d'abord validés par le biais de calculs éléments finis 2D de référence réalisés sur Abaqus. Puis, le chapitre se termine par une confrontation essais-calculs.

3.1 Modèle élément fini 1D enrichi

Un modèle élément fini 1D enrichi a été développé récemment au laboratoire pour l'analyse d'assemblages collés (multi-couches). Il permet de représenter par une modélisation équivalente de type poutre (1D) l'assemblage de trois couches (substrat-colle-substrat) de manière intégrée dans l'épaisseur. Ce modèle est dit enrichi puisque chacune des couches est décrite initialement de manière individuelle par le modèle le plus approprié. En particulier, la couche d'adhésif est décrite comme un milieu continu 2D avec une cinématique adéquate, qui permet de rendre compte de l'ensemble des contraintes et de leurs variations dans l'épaisseur du joint de colle. Un tel modèle bénéficie donc des avantages d'une modélisation 1D (efficacité, robustesse) et d'une modélisation 2D (précision). Ce modèle traduit donc le comportement de la zone de

recouvrement d'un assemblage collé, et peut être ensuite associé à des éléments finis de poutre standard pour modéliser les substrats seuls connectés éventuellement à cette zone. Des programmes éléments finis sur Matlab ont déjà été développés dans différentes configurations d'assemblage, et en particulier dans celle d'un joint à simple recouvrement. Ce programme est repris dans cette étude, avec l'ajout d'un nouveau modèle de comportement (Mahnken-Schlimmer) et la prise en compte du couplage avec la diffusion. La **Figure 6.11** représente le joint à simple recouvrement étudié et le modèle 1D global de l'assemblage.

Les principaux ingrédients du modèle élément fini 1D enrichi sont rappelés dans cette section. Davantage de détails sur la mise en œuvre numérique sont disponibles dans (Nguyen et Le Grogne, 2021).

Le point de départ de la définition du modèle enrichi est le choix des cinématiques pour chacune des couches. Les substrats b et c (qu'ils soient seuls ou au sein de l'assemblage dans la zone de recouvrement) sont modélisés par des poutres de Timoshenko, qui incluent les effets du cisaillement transverse. Il a été montré que, même pour des substrats relativement minces, la prise en compte des effets du cisaillement transverse dans les substrats améliorerait de manière significative la qualité des résultats en termes de contraintes (de cisaillement, en particulier) au sein du joint de colle. La cinématique de Timoshenko est définie à partir de deux champs de déplacement $u_i(y)$ et $v_i(y)$, respectivement le déplacement transverse (flèche) et le déplacement longitudinal de l'axe neutre de la poutre $i = b, c$ (selon le substrat considéré), et de la rotation de la section $\theta_i(y)$ par rapport à l'axe normal au plan (xy) . Le déplacement d'un point courant d'un substrat s'écrit donc dans la base (xy) :

$$\vec{u}_i(x, y) = \begin{cases} u_i(y) \\ v_i(y) - x\theta_i(y) \end{cases} \quad (6.1)$$

où x représente la position du point dans l'épaisseur du substrat vis-à-vis de l'axe neutre.

La couche d'adhésif a est, quant à elle, décrite comme un milieu continu 2D. De façon à pouvoir construire au final un élément fini 1D, les champs de déplacement (dans le plan) doivent être préalablement définis en fonction de la variable de position dans l'épaisseur. Le choix d'une cinématique polynomiale a été retenu et les degrés associés ont été identifiés de manière optimale à partir de l'analyse des résultats de calculs éléments finis 2D (en élasticité). Les déplacements transverse et longitudinal sont donc définis comme des polynômes de degré 3 et 2, respectivement, de la variable de position dans l'épaisseur :

$$\vec{u}_a(x, y) = \begin{cases} u_0(y) + u_1(y)x + u_2(y)x^2 + u_3(y)x^3 \\ v_0(y) + v_1(y)x + v_2(y)x^2 \end{cases} \quad (6.2)$$

ce qui permet d'aboutir à une description correcte des distributions de déformations et de contraintes relevées au sein du joint de colle.

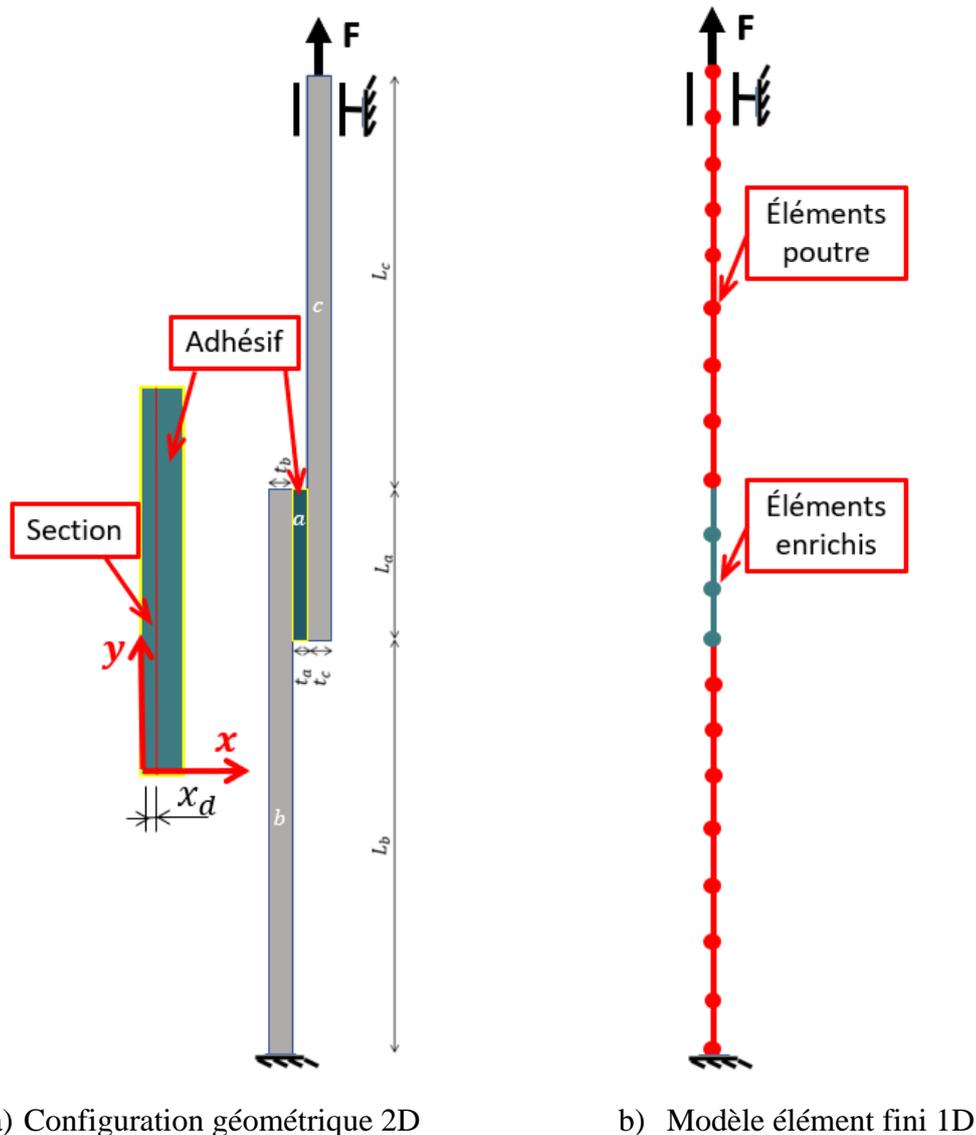


Figure 6.11 Configuration et modèle 1D du joint à simple recouvrement

À partir des deux cinématiques précédentes, les champs de déformations peuvent être établis pour les deux types de couches. On se place dans le cas général d'un comportement élastique linéaire isotrope pour les substrats, qui fait intervenir le module d'Young E_s et le module de cisaillement G_s (communs aux deux substrats identiques), du fait de la cinématique choisie. Quant au comportement de la colle, il est choisi comme étant élastoplastique et est défini par une partie élastique linéaire isotrope et un modèle

CHAPITRE 6. Caractérisation et modélisation du comportement mécanique d'un assemblage collé de type joint à simple recouvrement

de comportement de type Mahnken-Schlimmer pour la plasticité. Le joint de colle est toujours supposé vérifier la condition de déformations planes. Une procédure d'intégration locale a donc été ajoutée au programme, conformément à ce qui a été fait dans la routine utilisateur UMAT d'Abaqus (voir l'**Annexe 1**). À partir des champs de contraintes et des opérateurs tangents, le problème d'équilibre peut être écrit sous sa forme variationnelle (Principe des Travaux Virtuels). La nature non-linéaire (matérielle) du problème nécessite de résoudre les équations d'équilibre de manière itérative (avec la méthode de Newton-Raphson) à l'aide de la matrice raideur tangente consistante.

Le choix des cinématiques dans l'épaisseur et l'assemblage des trois couches par intégration numérique (par points de Gauss) permet de construire un élément fini 1D. Le problème est discrétisé dans la longueur du joint par des éléments quadratiques à 3 nœuds (que ce soient les éléments enrichis ou les éléments poutres des substrats seuls). Les grandeurs discrétisées sont les 3 inconnues de déplacement pour les poutres classiques, auxquelles on ajoute les 7 coefficients des polynômes de la cinématique de l'adhésif dans la zone de recouvrement pour les éléments enrichis. Dans cette zone de recouvrement, les substrats sont supposés parfaitement liés au joint de colle, ce qui implique des relations de continuité pour les déplacements (dans les deux directions aux deux interfaces). Ces relations permettent de réduire le nombre de degrés de liberté par nœud des éléments enrichis à 9. Par ailleurs, l'intégration selon l'épaisseur est effectuée analytiquement dans les substrats et numériquement dans la couche d'adhésif (particulièrement du fait de la plasticité). L'évaluation de la matrice raideur et du vecteur force demande aussi une intégration dans la direction longitudinale, qui s'effectue également par points de Gauss. En pratique dans la suite, 5 points de Gauss sont utilisés pour l'intégration numérique, à la fois dans les directions longitudinale et transverse (pour la colle).

Enfin, la prise en compte de la teneur en eau locale dans le joint de colle (qui dépend uniquement de la position longitudinale y), pour l'évaluation des paramètres matériels nécessaires à l'intégration locale de la loi de Mahnken-Schlimmer, s'effectue de manière analytique. Les équations (6.1) et (6.2) sont directement implantées dans le code de calcul afin d'estimer la teneur en eau en chaque point de Gauss à l'instant choisi, et d'en déduire les paramètres mécaniques par l'intermédiaire des lois d'évolution établies au chapitre précédent.

3.2 Résultats numériques et validations

3.2.1 Comparaison des résultats numériques 1D et 2D

L'objectif de cette première partie est de valider le modèle 1D par comparaison avec un modèle 2D standard de référence. Conformément à la partie expérimentale, l'assemblage considéré ici est symétrique et constitué de deux substrats en acier collés par une couche d'adhésif époxy. Une modélisation plane du problème (dans le plan (xy) , voir **Figure 6.12**) est retenue pour le calcul de référence du fait de l'invariance du problème suivant la profondeur p selon la direction normale z . Des conditions de contraintes planes et de déformations planes sont supposées, respectivement pour les substrats et la couche d'adhésif. La longueur de recouvrement (le long de l'axe y) est L_a , tandis que les longueurs restantes de chaque substrat après le serrage de l'échantillon dans les mors de la machine d'essai sont désignées par $L_b = L_c$. Les épaisseurs du joint de colle et des deux substrats (dans la direction x) sont respectivement t_a et $t_b = t_c$ (**Figure 6.12a**). Les paramètres géométriques considérés dans les calculs correspondent aux valeurs d'essais (**Figure 6.1**) et sont rappelés dans le **Tableau 6.4**. À l'instar de ce qui a été fait pour la modélisation 1D, le comportement des substrats est supposé homogène, isotrope et élastique linéaire (les paramètres sont listés dans le **Tableau 6.1**) tandis que le comportement de l'adhésif est supposé régi par le modèle de plasticité de Mahnken-Schlimmer. Afin de valider pleinement le modèle 1D, on considère pour les calculs les trois cas de vieillissement analysés expérimentalement : (i) non vieilli ; (ii) vieilli pendant 120 jours et (iii) vieilli pendant 330 jours. Les deux derniers cas correspondent à des configurations pour lesquelles la diffusion donne lieu à des distributions de teneur en eau hétérogènes au sein du joint de colle, et donc à un comportement mécanique hétérogène de l'adhésif du fait de la dépendance des paramètres matériels avec la prise en eau. Enfin, on applique les conditions aux limites conformément aux essais, en vue de la validation expérimentale à venir. Les deux extrémités libres des substrats sont encastrées (flèche et rotation fixées), puis l'extrémité inférieure est fixée dans la direction longitudinale alors que l'extrémité supérieure est soumise à un effort axial F .

Tableau 6.4 Dimensions de l'assemblage pour la validation numérique

| p (mm) | t_a (mm) | $t_b = t_c$ (mm) | L_a (mm) | $L_b = L_c$ (mm) |
|----------|------------|------------------|------------|------------------|
| 24 | 0.4 | 2 | 22 | 60 |

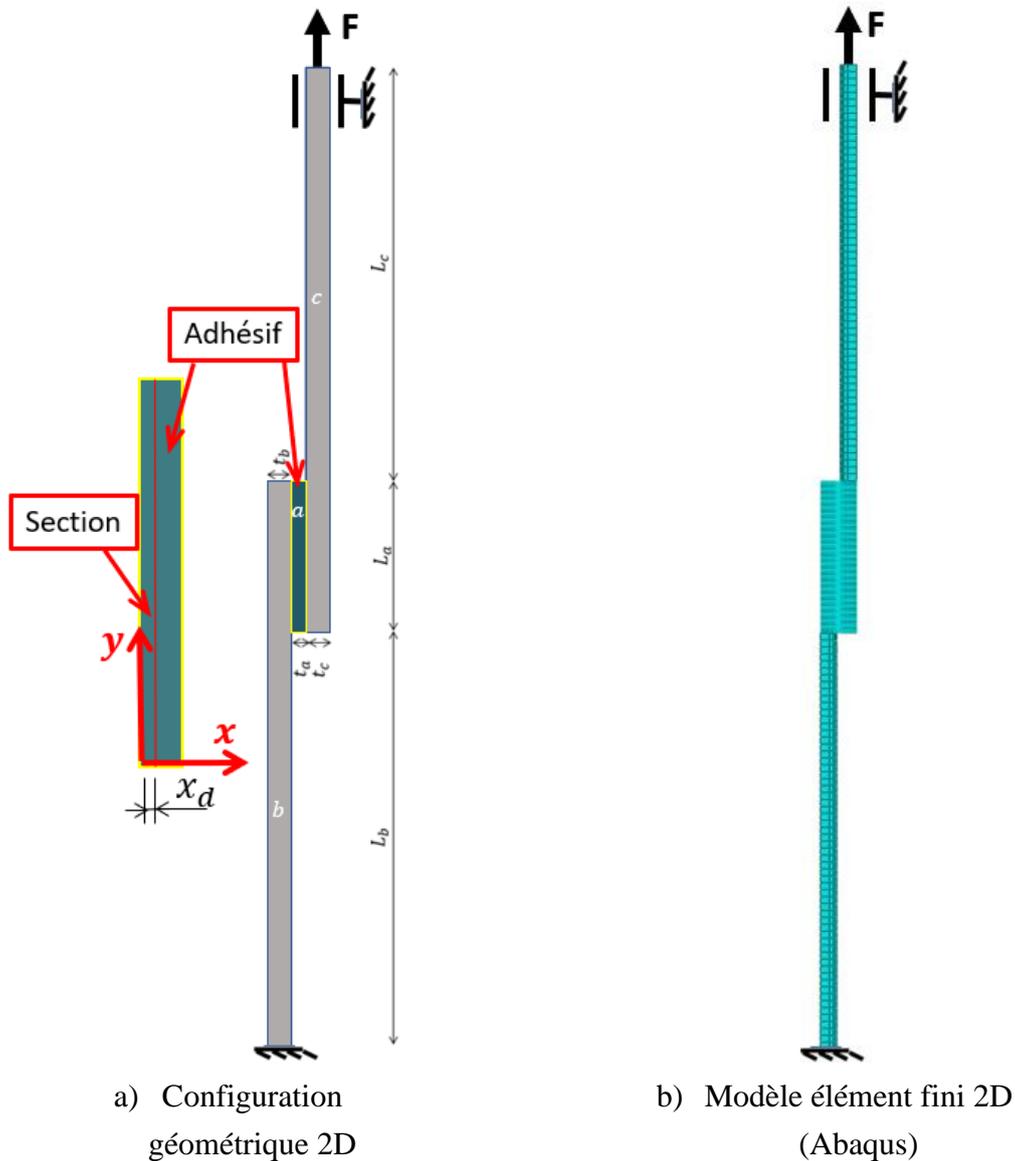


Figure 6.12 Configuration et modèle 2D du joint à simple recouvrement

Après une analyse de convergence, un maillage final de 100 éléments pour la zone de recouvrement et de 60 éléments pour chaque substrat non lié est retenu dans tous les calculs ultérieurs concernant le modèle élément fini 1D. En 2D, le modèle est constitué d'éléments continus quadrangles linéaires (à 4 nœuds), avec l'hypothèse de contraintes ou déformations planes, selon la couche considérée. Le joint de colle est particulièrement constitué d'éléments couplés thermique/mécanique, où la partie thermique (analogue à la diffusion, d'un point de vue théorique) sert à prendre en compte directement la dépendance des paramètres matériels avec la teneur en eau. En termes de taille, la couche d'adhésif est maillée par des éléments carrés ayant une dimension d'environ 0,03 mm (14 éléments suivant l'épaisseur et 733 éléments dans la longueur), tandis que pour les substrats, on choisit un maillage de 6 éléments dans l'épaisseur (avec des éléments de

CHAPITRE 6. Caractérisation et modélisation du comportement mécanique d'un assemblage collé de type joint à simple recouvrement

plus en plus fins lorsqu'on s'approche des interfaces), de 60 éléments dans la longueur des substrats seuls et de 733 éléments dans la longueur de la zone de recouvrement, par cohérence avec le maillage de la couche d'adhésif (**Figure 6.12b**).

Contrairement à ce qui a été fait dans le modèle 1D, la prise en compte des effets de la diffusion d'eau en 2D a été effectuée de manière numérique, par souci de simplicité. Un calcul préalable de « diffusion » a été réalisé, qui s'appuie sur le solveur thermique du logiciel Abaqus. En effet, une analogie entre la loi de Fick pour la diffusion d'eau et la diffusivité de la chaleur peut être établie à l'aide de l'équation suivante :

$$D = \frac{\lambda}{\rho c} \quad (6.3)$$

qui relie le coefficient de diffusion D pour la prise en eau à la conductivité thermique λ , la chaleur spécifique c et la densité ρ du matériau. Cette approche a déjà été adoptée par de nombreux auteurs, notamment pour décrire la diffusion d'eau dans les matériaux polymères (Canal et Michaud, 2014; Ilioni, 2017; Ilioni et al., 2018; Tual, 2015). Dans le cas présent, l'utilisation d'un modèle de type Dual-Fick pour notre adhésif époxy nécessite la mise en commun de deux calculs simples, correspondant à un comportement fickien, chacun représentant un régime d'absorption avec ses propres paramètres matériels.

Ce type d'approche a d'abord été validée en modélisant la diffusion de l'eau dans un échantillon carré ayant la même géométrie que celle utilisée pour identifier la cinétique de diffusion expérimentale présentée au chapitre 2 ($30 \times 30 \times 1 \text{ mm}^3$). Les paramètres du modèle Dual-Fick identifiés précédemment (**Tableau 2.3**) ont été utilisés, et les résultats expérimentaux obtenus pour un échantillon immergé dans de l'eau déminéralisée à 35°C ont servi de référence. Parmi ces paramètres, on rappelle ici les coefficients de diffusion qui ont été identifiés à partir de solutions analytiques : $D_1 = 4.2 \cdot 10^{-13} [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$ et $D_2 = 1.2 \cdot 10^{-16} [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$. S'agissant maintenant des calculs thermiques, la valeur de la chaleur spécifique c a été relevée dans la littérature (une valeur standard pour les adhésifs époxy) et la densité ρ à l'état polymérisé a été déterminée expérimentalement. Ensuite, la conductivité thermique λ_i (pour chaque régime d'absorption i) est calculée à l'aide de l'équation (6.3) afin de se conformer aux coefficients de diffusion ci-dessus.

Tous les paramètres matériaux ainsi obtenus et utilisés dans les calculs sont listés dans le **Tableau 6.5**. Les résultats de cette première étape de validation ne sont pas fournis, par souci de clarté.

Tableau 6.5 Caractéristiques matérielles utilisées pour les simulations en thermique

| <i>Paramètres</i> | <i>Valeur</i> |
|-------------------|--|
| λ_1 | $7,711 \cdot 10^{-7} [mW \cdot mm^{-1} \cdot K^{-1}]$ |
| λ_2 | $2,203 \cdot 10^{-10} [mW \cdot mm^{-1} \cdot K^{-1}]$ |
| c | $1,8 \cdot 10^9 [mJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}]$ |
| ρ | $1,087 \cdot 10^{-9} [kg \cdot mm^{-3}]$ |

Le calcul de prise en eau d'un joint de colle au sein d'un assemblage a pu être ensuite réalisé. Deux étapes sont nécessaires pour obtenir la distribution de la teneur en eau locale à un temps d'immersion donné, du fait des deux régimes d'absorption. Deux hypothèses importantes ont été formulées lors de la simulation de la diffusion d'eau dans l'échantillon. Tout d'abord, aucune infiltration d'eau n'a été prise en compte entre la couche adhésive et les substrats en acier inoxydable. De ce fait, une concentration d'eau a été appliquée sur les bords libres de la couche adhésive pour les deux modèles thermiques correspondant au pourcentage massique d'eau à saturation des deux régimes d'absorption ($C_{\infty 1} = 4.2 [\%]$ et $C_{\infty 2} = 3.8 [\%]$). Autrement dit, pour chaque modèle thermique, une température uniforme de 4.2 et 3.8, respectivement, est appliquée comme condition aux limites sur les bords du joint.

La prise en compte des résultats de cette modélisation thermique dans le calcul mécanique ultérieur de l'assemblage est rendue possible par l'utilisation d'un champ prédéfini. En pratique, le premier calcul thermique est effectué, après quoi le deuxième calcul thermique est effectué en utilisant les résultats du premier calcul, et enfin, le calcul du comportement mécanique prend en compte les résultats du deuxième calcul thermique, c'est-à-dire la quantité d'eau distribuée dans le joint au temps de vieillissement choisi. La connaissance de cette teneur en eau locale permet d'alimenter les expressions des modules de comportement intervenant dans le modèle de Mahnken-Schlimmer implanté sur Abaqus. L'utilisation du même maillage pour les calculs thermiques et mécanique facilite le transfert des résultats de « diffusion » comme données d'entrée pour l'analyse du comportement mécanique. Ceci justifie la modélisation numérique retenue pour l'évaluation de la prise en eau dans ce cadre 2D.

Tous les calculs mécaniques suivants ont été effectués avec une force de 4445 N, ce qui permet d'obtenir un état de déformation plastique suffisant au sein du joint de colle, sans pour autant atteindre de très grandes déformations ou déformer plastiquement les substrats en acier inoxydable.

Dans ce qui suit, on présente plusieurs résultats de validation en comparant des profils de contraintes issus de calculs réalisés avec les modèles 1D et 2D. Deux sections d'intérêt dans l'épaisseur du joint de colle sont considérées pour cette analyse (**Figure 6.12a**) : (i) une section *S1* positionnée près d'une interface ($x_d = 0.028 \text{ mm}$) et (ii) une section *S2* située au milieu du joint, qui représente l'axe neutre de l'adhésif ($x_d = 0.2 \text{ mm}$). La position de la section *S1* correspond à celle qu'il a été possible de mesurer expérimentalement le proche de l'interface.

On s'intéresse tout d'abord à l'état initial non vieilli. Dans les **Figures 6.13** et **6.14**, les profils des différentes composantes (planes) du tenseur des contraintes sont tracés le long de ces deux sections (*S1* et *S2*, respectivement) sur toute la longueur de recouvrement. Les **Figures 6.13a** et **6.14a** affichent les contraintes de pelage (σ_{xx}) et les **Figures 6.13b** et **6.14b** les contraintes de cisaillement (σ_{xy}).

On constate globalement un très bon accord entre les courbes 1D et les résultats de référence obtenus par le modèle 2D (Abaqus), tout au moins dans la majeure partie centrale des courbes. Les quelques écarts entre les deux formulations, fortement localisés au niveau des extrémités du joint de colle, sont dus à des questions de discrétisation mais aussi à l'intégration de la réponse dans l'épaisseur effectuée pour le modèle 1D.

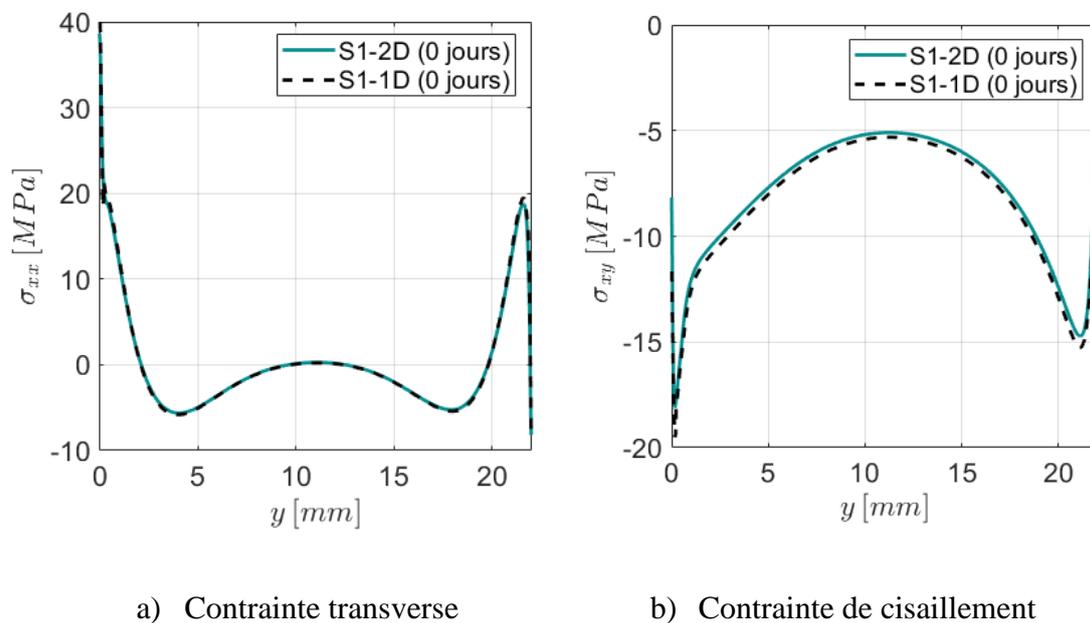


Figure 6.13 Évolution des contraintes le long de la section *S1* dans le joint de colle :
(i) Adhésif non vieilli

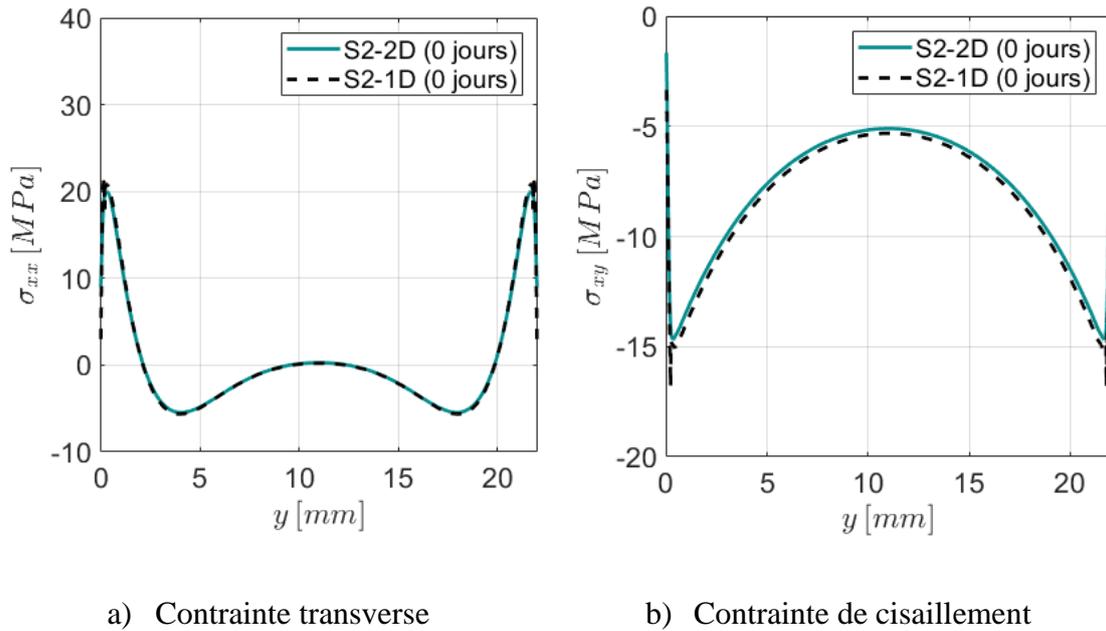


Figure 6.14 Évolution des contraintes le long de l'axe neutre (section S2) du joint de colle : (i) Adhésif non vieilli

La même analyse est effectuée pour des modèles correspondants au cas d'un échantillon immergé pendant les deux durées considérées pour les essais (120 jours et 330 jours). Tout d'abord, les profils de diffusion d'eau, indépendants de la section du fait de la diffusion unidirectionnelle présupposée, sont tracés pour les deux états de vieillissement à la **Figure 6.15**.

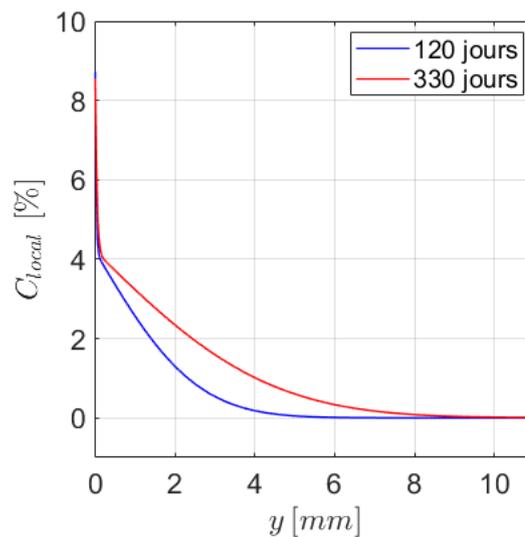


Figure 6.15 Distribution de la teneur en eau locale sur la moitié du joint de colle

Les contraintes au sein du joint de colle pour les assemblages vieillis pendant 120 jours sont présentées dans les **Figures 6.16** et **6.17** et, de la même manière, les résultats pour les assemblages immergés pendant 330 jours sont présentés dans les **Figures 6.18** et **6.19**. Même après vieillissement, en présence d'hétérogénéité du comportement due à la distribution non uniforme de la teneur en eau, les résultats du modèle 1D sont toujours en excellent accord avec les résultats de référence 2D. Ces exemples d'illustration permettent ainsi de valider de manière générale toute la procédure de modélisation, incluant le modèle élément fini 1D enrichi, mais aussi la prise en compte du couplage avec la diffusion.

Par la suite, étant donné ses coûts en temps de calcul modérés, le modèle 1D simplifié est retenu pour l'analyse du comportement des assemblages vieillis. Ces effets du vieillissement sont mis en évidence dans les **Figures 6.20** et **6.21** par la comparaison du tracé des trois différentes composantes du tenseur des contraintes entre les différents instants (σ_{xx} dans les **Figures 6.19a** et **6.20a** ; et σ_{xy} dans les **Figures 6.19b** et **6.20b**), le long des deux sections d'intérêt S1 et S2. Ces résultats montrent bien une influence non négligeable de la prise en eau sur la réponse mécanique du système, qui se trouve être localisée au niveau des extrémités du joint de colle. Cela justifie l'intérêt porté à ces zones dans le cadre de l'utilisation de ces résultats dans la modélisation de la rupture des joints collés.

Cependant, si la prise en eau est effective sur une zone s'étalant sur près de 8 mm (tout au moins pour la durée maximale de vieillissement), les effets sur les contraintes ne se font réellement sentir que sur une plus petite zone ne dépassant pas 2 mm de longueur à chaque extrémité du joint. Une analyse plus approfondie est délicate, compte tenu de la complexité du problème, et en particulier de la variation non monotone des modules élastiques et plastiques du comportement mécanique avec la teneur en eau. On peut juste mentionner le fait que ces variations, quoique très localisées, sont suffisamment prononcées pour jouer un rôle dans le dimensionnement d'une telle structure collée. La rupture d'un assemblage comme celui-ci est fortement susceptible d'apparaître au niveau des extrémités du joint (là où apparaissent des singularités ou tout au moins des concentrations de contraintes). C'est donc là que devra s'exprimer un éventuel critère de rupture, en fonction des contraintes locales. En pratique, la prise en eau partielle du joint est effective (et maximale) en bord de joint et la répartition des contraintes à ce niveau se trouve être modifiée par le vieillissement. Il est donc essentiel de prédire correctement la quantité d'eau absorbée et le comportement mécanique qui en découle, afin d'estimer précisément les contraintes à ce niveau et d'appliquer le critère de rupture considéré dans les meilleures conditions.

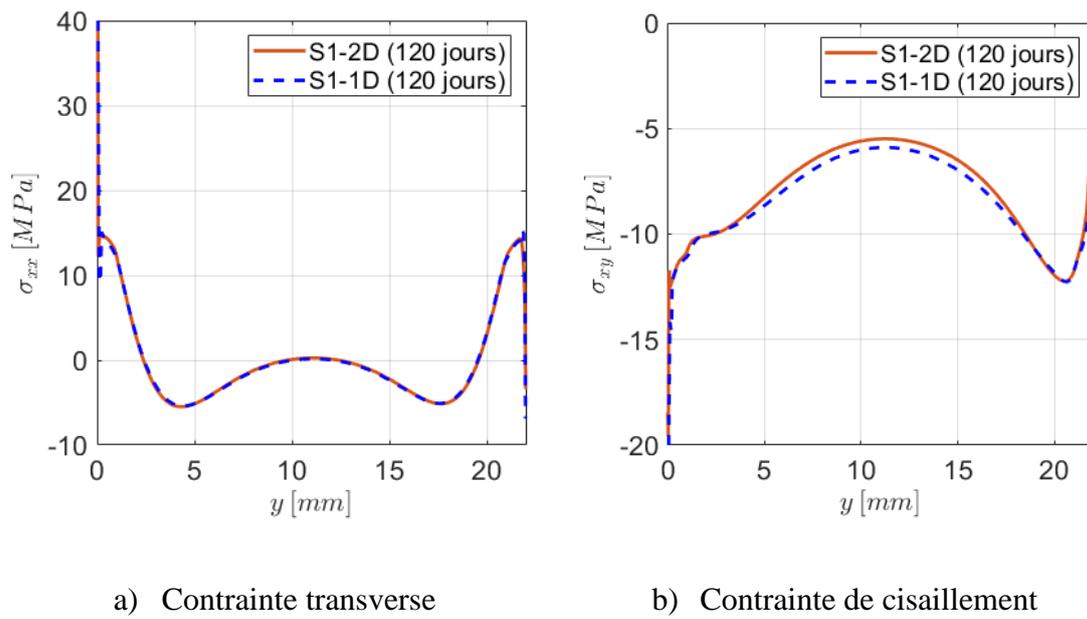


Figure 6.16 Évolution des contraintes le long de la section S1 dans le joint de colle :
(ii) Adhésif vieilli 120 jours à 35°C

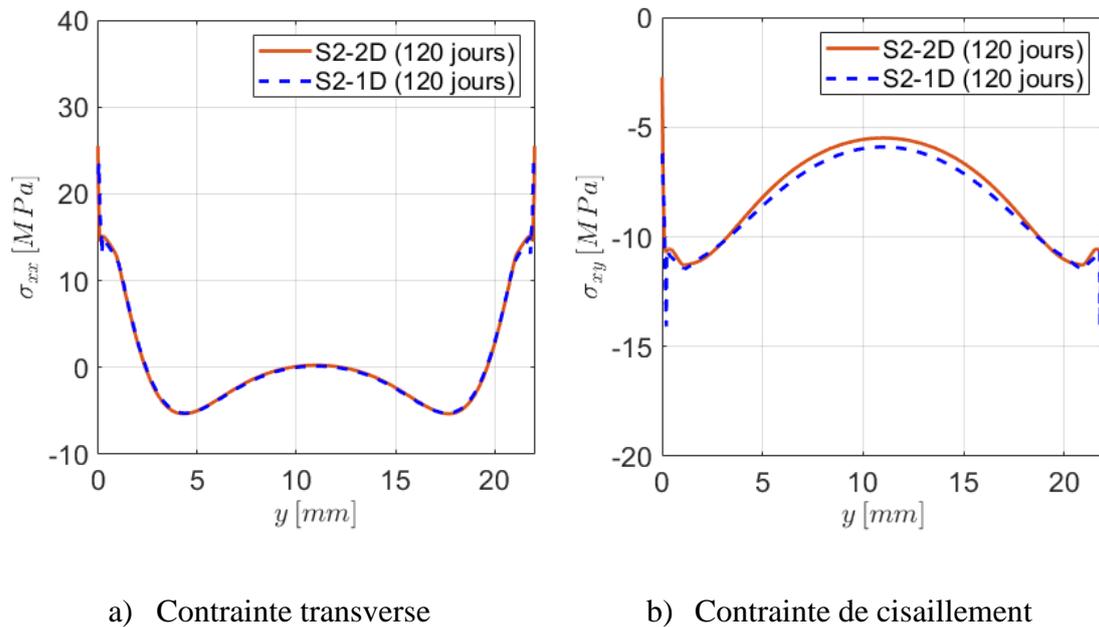
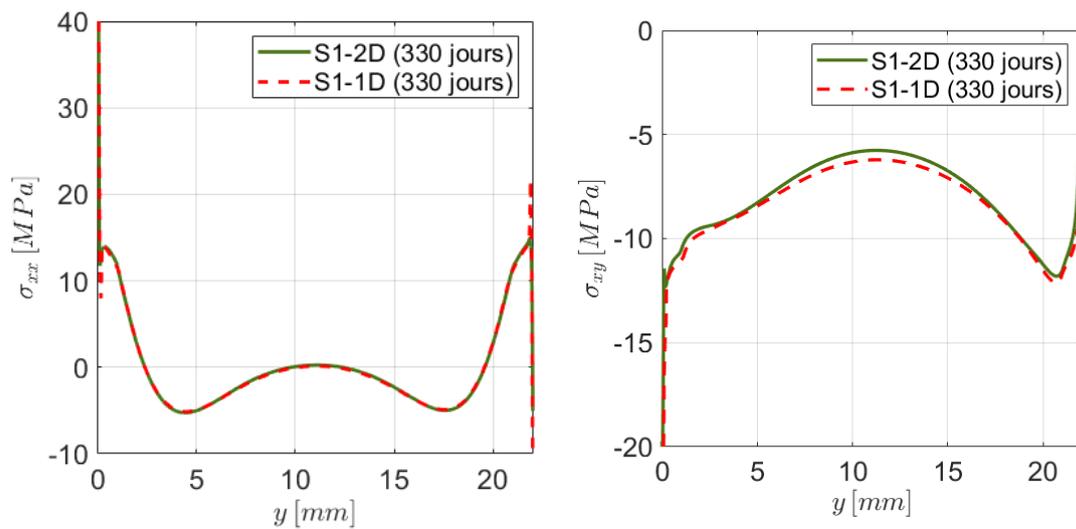


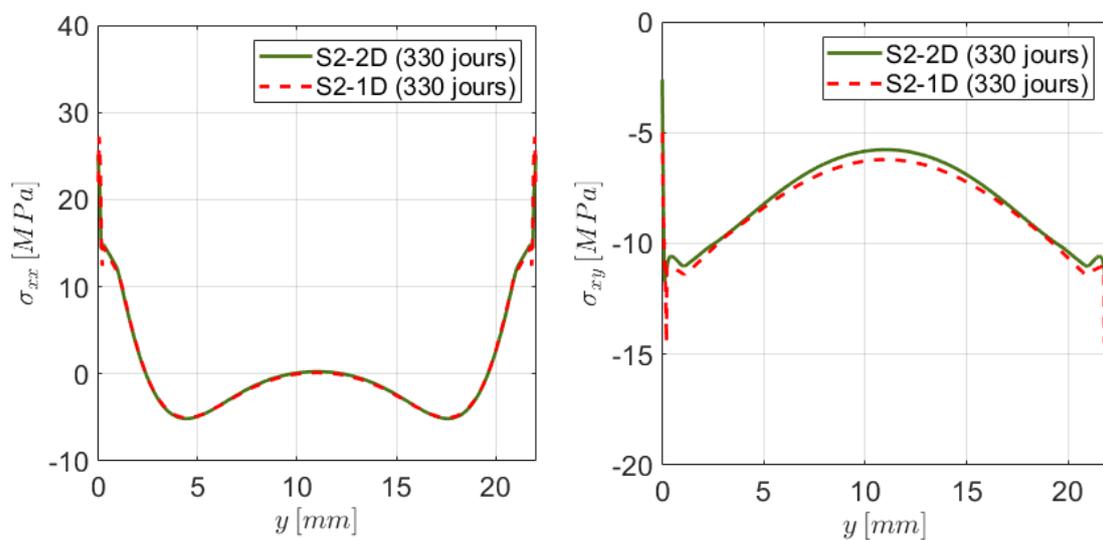
Figure 6.17 Évolution des contraintes le long de l'axe neutre (section S2) du joint de colle : (ii) Adhésif vieilli 120 jours à 35°C



a) Contrainte transverse

b) Contrainte de cisaillement

Figure 6.18 Évolution des contraintes le long de la section S1 dans le joint de colle :
(iii) Adhésif vieilli 330 jours à 35°C



a) Contrainte transverse

b) Contrainte de cisaillement

Figure 6.19 Évolution des contraintes le long de l'axe neutre (section S2) du joint de colle : (iii) Adhésif vieilli 330 jours à 35°C

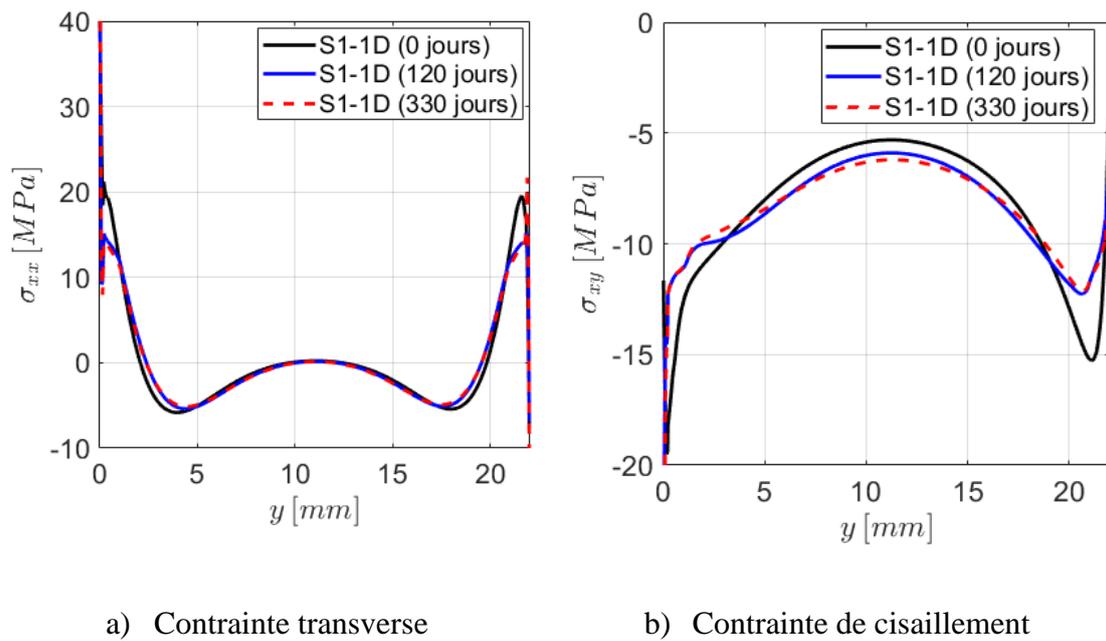


Figure 6.20 Comparaison des contraintes entre les états vieillis et non vieilli le long de la section S1 dans le joint de colle (modèle 1D)

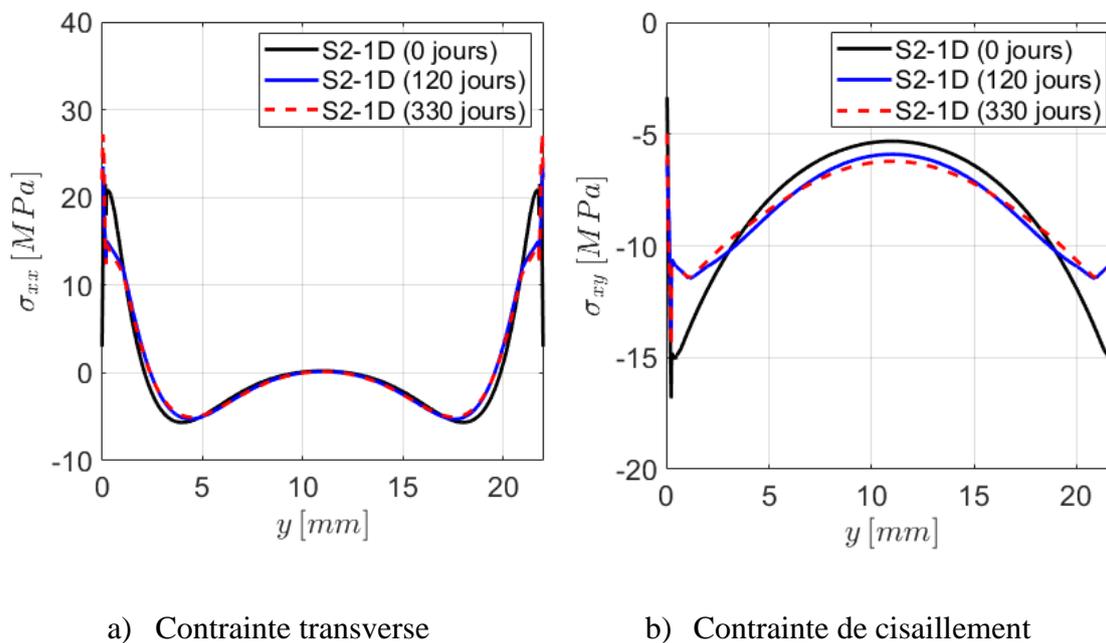


Figure 6.21 Comparaison des contraintes entre les états vieillis et non vieilli le long de l'axe neutre (section S2) du joint de colle (modèle 1D)

3.2.2 Confrontation des calculs avec les résultats expérimentaux

La dernière étape de ce travail consiste en la validation expérimentale du modèle proposé. Comme évoqué précédemment, les essais mécaniques sur JSR ont été effectués dans les mêmes configurations (géométrie et conditions aux limites) que celles utilisées lors des simulations numériques précédentes, et ce pour les mêmes états de vieillissement. Les mêmes calculs que ceux utilisés ci-dessus pour la validation numérique peuvent être donc réexploités.

Durant les essais, les échantillons sont sollicités jusqu'à la rupture. Cependant, afin de se placer dans un cadre similaire à celui précédemment décrit avec les modèles, seuls les états de déformations atteints jusqu'à un niveau de force égal à 4445 N (correspondant au repère E dans la **Figure 6.22**) seront représentés dans les courbes et graphiques suivants. Ces niveaux de chargement sont suffisamment importants pour considérer de la plasticité dans le joint de colle mais pas dans les substrats.

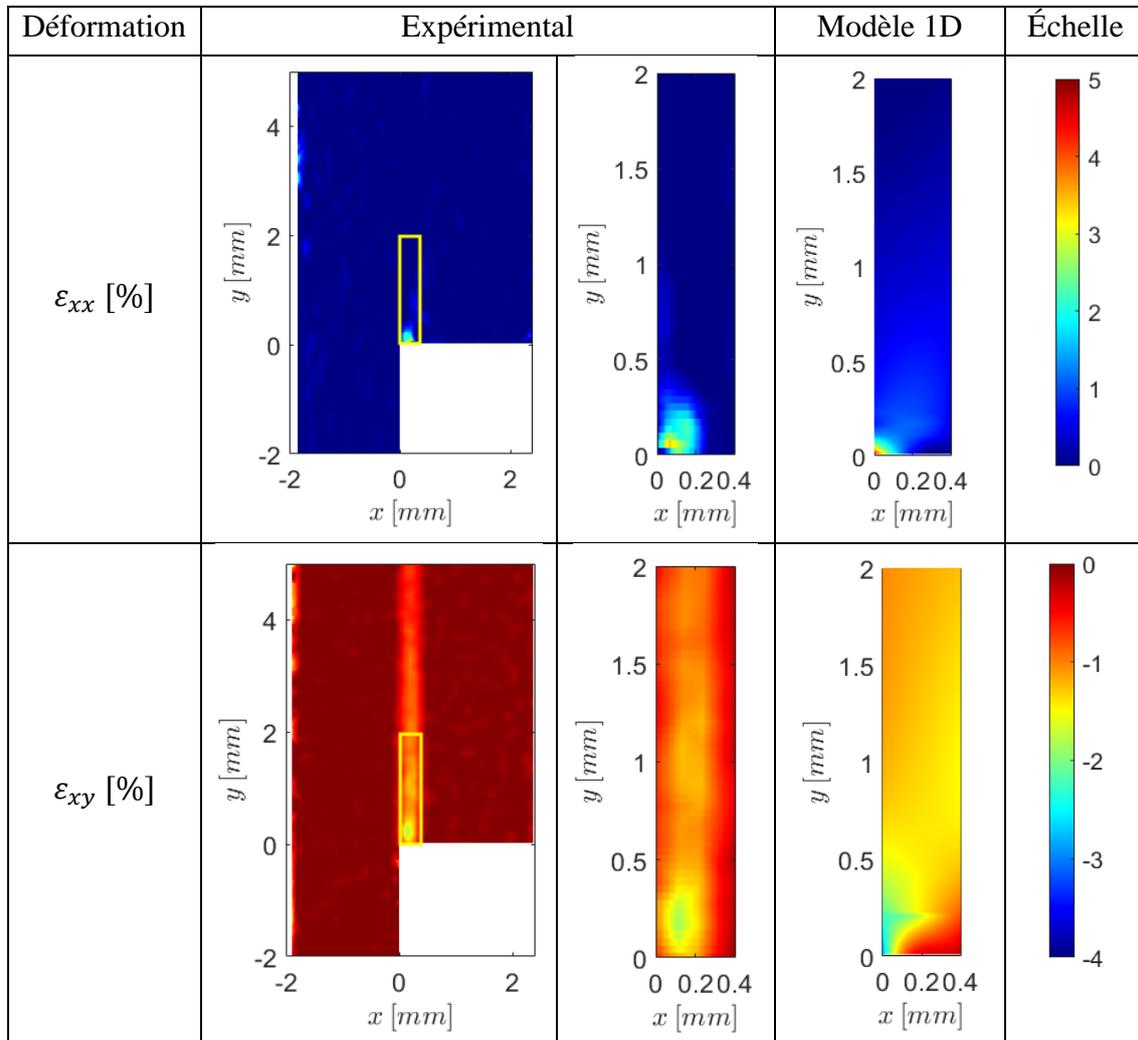
Les déformations sont détectées par corrélation d'images numériques via le logiciel Aramis à partir d'une série d'images prises pendant l'essai. Plus précisément, l'état de déformation est déterminé ici spécialement dans l'adhésif, et plus particulièrement dans la région d'intérêt d'une longueur de 2 mm située près du bord du joint de colle sur toute son épaisseur (0.4 mm). C'est dans cette zone que les concentrations de contraintes les plus importantes au niveau du joint collé ont été observées expérimentalement. À la fois les résultats expérimentaux et numériques peuvent par la suite être représentés dans un plan xy . En effet, le modèle 1D permet également, après post-traitement, de remonter aux champs de déformations dans toute la surface du joint de colle. Les **Tableaux 6.6** et **6.7** représentent les cartographies de ces déformations, à la fois expérimentales et numériques, respectivement dans le cas de l'assemblage non vieilli et dans le cas de l'assemblage vieilli durant 120 jours.

Comme mentionné antérieurement, les déformations longitudinales ε_{yy} s'avèrent négligeables vis-à-vis des autres et pour cette raison, elles ne seront pas représentées dans la suite de cette étude. S'agissant de ε_{xx} et ε_{xy} , on remarque à la fois dans les résultats d'essais et de calculs une localisation forte des déformations au bord du joint, comme on pouvait s'y attendre, compte tenu des répartitions de contraintes observées précédemment. L'utilisation de la même échelle de couleurs pour les déformations expérimentales et numériques permet de comparer visuellement les cartographies. Même si celles-ci ne sont pas en parfait accord, on relève tout de même les mêmes tendances générales entre les essais et la modélisation pour ces deux déformations. Les zones de concentration des déformations situées au bord du joint de colle près de l'interface avec

CHAPITRE 6. Caractérisation et modélisation du comportement mécanique d'un assemblage collé de type joint à simple recouvrement

le substrat (en bas à gauche des cartographies) sont relativement bien représentées par le modèle 1D. Pour ce qui est de l'influence du vieillissement, tout au moins d'un point de vue qualitatif, les tendances expérimentales semblent être reproduites par les calculs.

Tableau 6.6 Comparaison des états de déformation issus du modèle 1D et des essais expérimentaux : (i) Adhésif non vieilli

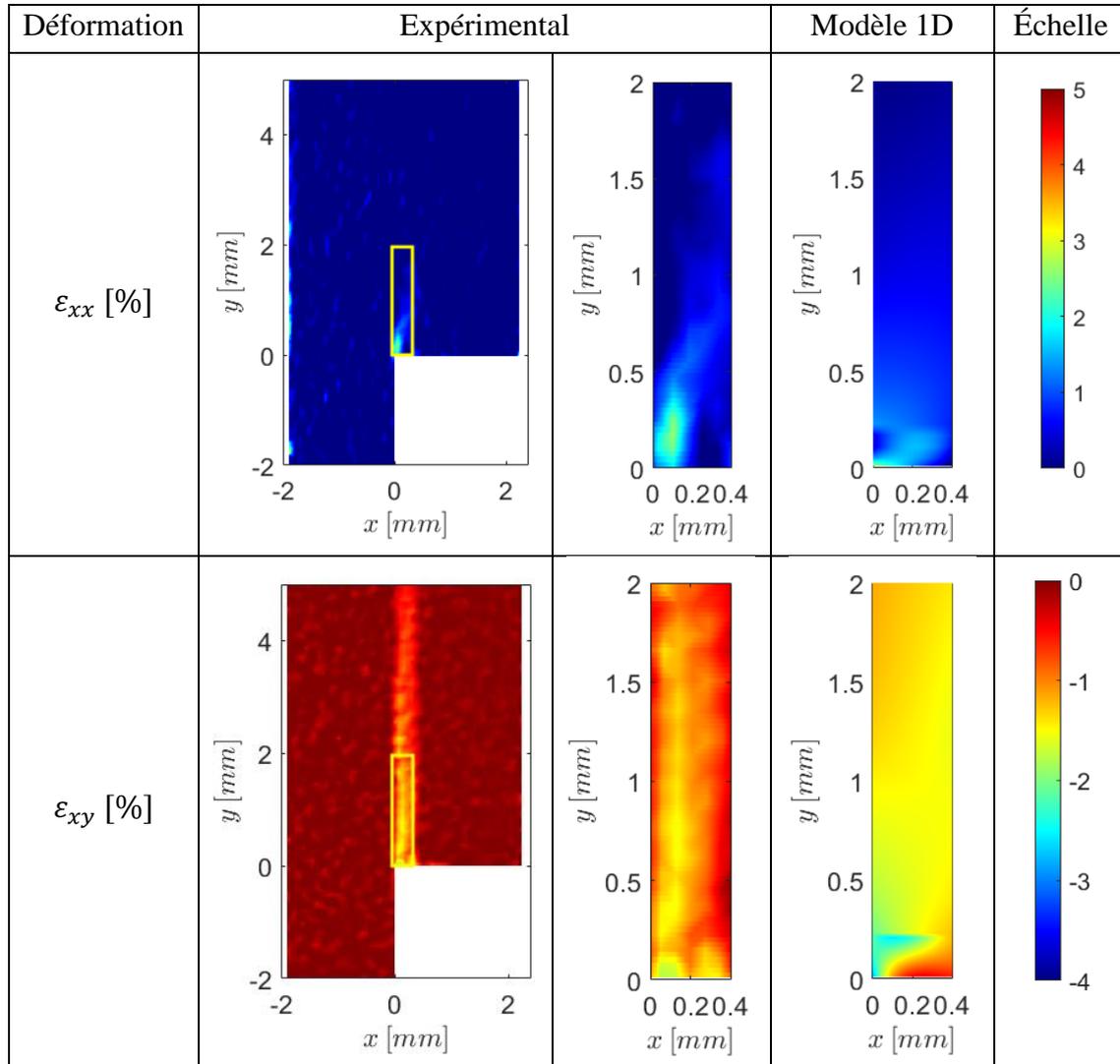


Afin d'approfondir la comparaison de ces résultats, les différentes déformations sont tracées dans l'adhésif le long de la section $S1^*$ située près de l'interface avec le substrat à une distance d'environ $x_d = 0,057$ mm, et le long de la section $S2$ (axe neutre du joint) à une distance de l'interface $x_d = 0,2$ mm, dans les deux cas sur une même longueur de 4,5 mm. La **Figure 6.22** représente les trois déformations dans le plan issues des essais et des calculs (les déformations transverses ε_{xx} à la **Figure 6.22a** et les déformations de cisaillement ε_{xy} à la **Figure 6.22b**) le long de la section $S1^*$, pour les trois états de vieillissement considérés. De la même manière, la **Figure 6.23** représente la

CHAPITRE 6. Caractérisation et modélisation du comportement mécanique d'un assemblage collé de type joint à simple recouvrement

comparaison des déformations expérimentales et numériques au niveau de l'axe neutre S2.

Tableau 6.7 Comparaison des états de déformation issus du modèle 1D et des essais expérimentaux : (ii) Adhésif immergé pendant 120 jours



Dans tous les cas, la tendance générale de l'évolution des déformations le long du joint de colle est conforme aux résultats d'essais. La présence de certains pics de déformation, localisés au bord du joint, se retrouve même parfois de manière similaire pour les deux approches. Malheureusement, les fortes oscillations relevées dans les mesures expérimentales rendent difficile l'analyse de l'influence du vieillissement sur la réponse mécanique et la comparaison de ces effets entre les points de vue expérimental et numérique.

Du point de vue expérimental, l'influence du vieillissement hydrique se fait bien sentir sur l'état de déformation dans la zone à l'extrémité du joint de colle, sur une

distance d'environ 1 mm, en particulier au bout de 330 jours. Le modèle semble réagir également à la prise en eau, mais de façon plus modérée.

Du point de vue numérique, la proximité des déformations entre les deux états vieillis concorde avec celle des résultats de diffusion (**Figure 6.15**). Si la teneur en eau locale n'évolue pas considérablement entre 120 et 330 jours, il est naturel que le modèle ne fournisse pas d'évolution marquante des déformations entre ces deux instants. Les plus fortes variations des déformations mesurées expérimentalement sont donc potentiellement imputables à d'autres phénomènes non intégrés dans le modèle. À ce niveau de l'étude, on peut trouver deux explications possibles : d'une part, l'influence probablement majoritaire de l'interface sur la diffusion dans son voisinage et, d'autre part, l'existence éventuelle d'un vieillissement physique du matériau, indépendant de l'absorption d'eau.

Toutefois, bien que ces aspects ouvrent de nouvelles discussions et perspectives de recherche sur le vieillissement hydrique à long terme des adhésifs, les résultats obtenus permettent de démontrer la faisabilité d'une telle procédure de modélisation et d'encourager la poursuite de cette stratégie afin d'affiner la validation entreprise avec ces premières configurations.

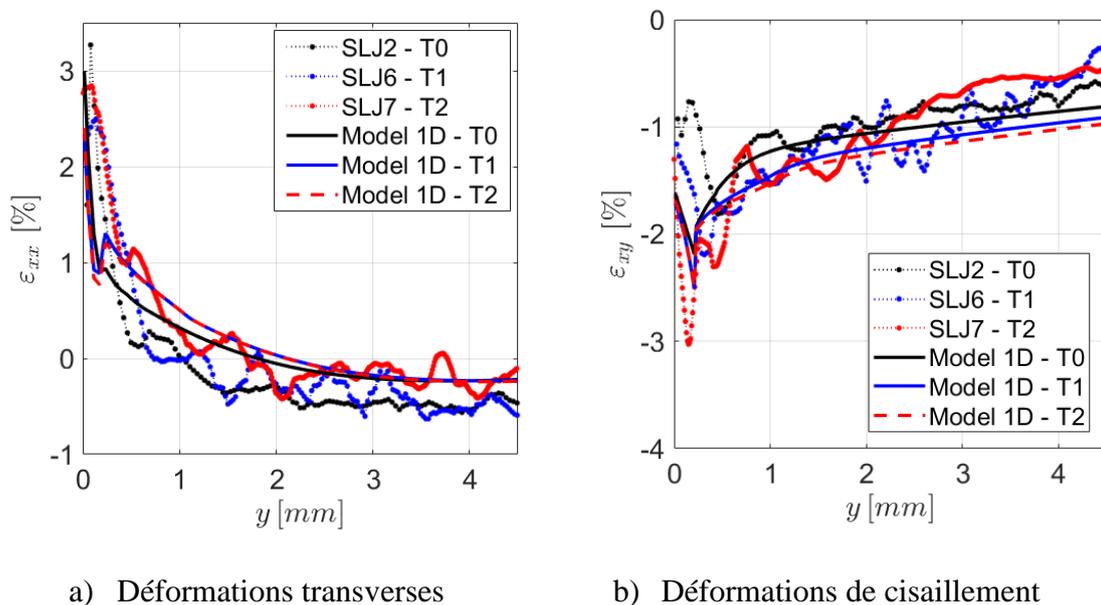
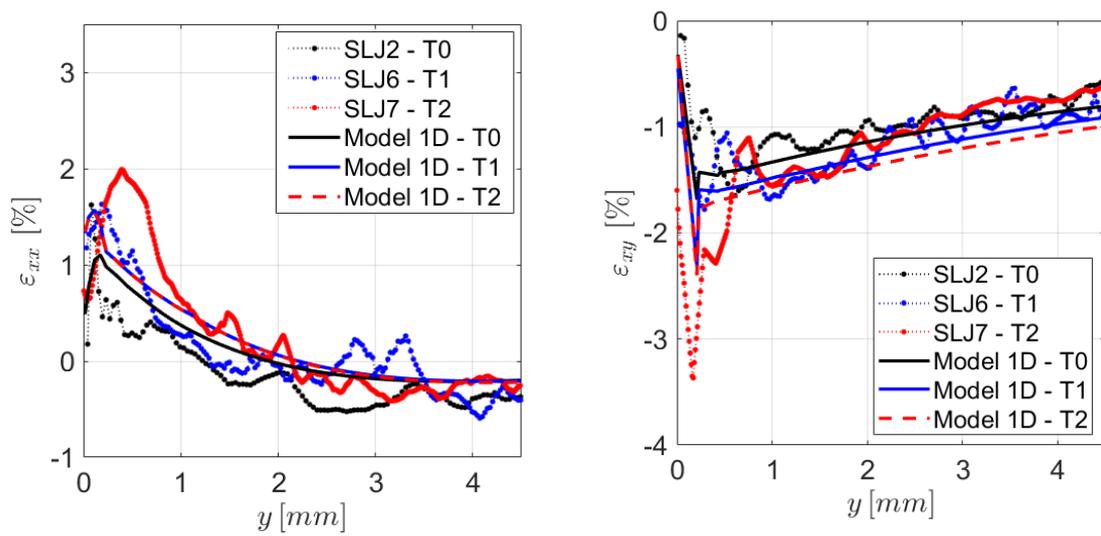


Figure 6.22 Confrontation numérique-expérimentale des déformations entre les états vieillis et non vieilli le long de la section $S1^*$ dans le joint de colle



a) Déformations transverses

b) Déformations de cisaillement

Figure 6.23 Confrontation numérique-expérimentale des déformations entre les états vieillis et non vieilli le long de l'axe neutre (section S2) du joint de colle

4. Conclusions

Cette étude montre les résultats d'une démarche générale simplifiée visant à modéliser le comportement mécanique d'un assemblage collé sous l'effet du vieillissement hydrique. Le comportement de l'adhésif choisi et calibré dans le chapitre antérieur a été intégré avec la même loi élastoplastique de type Mahnken-Schlimmer pour prédire le comportement mécanique d'un assemblage collé aux différents niveaux de vieillissement. Un modèle original et efficace de joint à simple recouvrement a été développé pour décrire la réponse mécanique de l'assemblage, tout en prenant en compte localement l'influence de la teneur en eau sur les paramètres matériels intervenant dans la description du comportement. Les résultats obtenus à partir de la modélisation simplifiée ont été comparés aux résultats de référence obtenus avec des éléments finis 2D à l'aide du logiciel Abaqus, et ensuite avec les résultats expérimentaux d'essais sur des joints à simple recouvrement, dans le cas d'un vieillissement hétérogène dans le joint collé. La qualité de résultats de cette double validation est encourageante et prouve la capacité d'un tel modèle à prédire le comportement mécanique d'un joint collé vieilli, par le biais d'une description préalable de la diffusion de l'eau au sein de l'adhésif.

Conclusion générale et perspectives

Ce manuscrit s'achève avec un bilan général sur l'ensemble des travaux effectués au cours de cette thèse, dont l'objectif est de mettre en évidence la contribution scientifique de chacune des parties, et un certain nombre de perspectives sont présentées, sources de futures études potentielles autour du sujet de ma thèse.

Le présent travail a été structuré en deux parties pour répondre à la problématique de la durabilité d'assemblages collés en environnement humide. La première partie s'est concentrée sur l'analyse détaillée des mécanismes d'absorption d'eau dans les adhésifs structuraux et la deuxième partie a été consacrée à l'étude du comportement mécanique des adhésifs et des assemblages collés, et des effets de l'absorption d'eau sur ce comportement mécanique. Chaque partie inclut un premier chapitre bibliographique présentant l'état de l'art général dans le domaine.

Les résultats concernant l'étude des mécanismes d'absorption d'eau sont présentés au travers de deux chapitres. Le premier s'intéresse à la prise en eau et à la cinétique de diffusion d'un point de vue macroscopique. L'adhésif structural considéré est un adhésif époxy à deux composants. Des échantillons massiques sont vieillissés avec des conditions de vieillissement accéléré. Le protocole expérimental développé consiste à immerger ces échantillons dans de l'eau déminéralisée en déterminant au cours du temps leur teneur en eau globale par suivi gravimétrique. Les résultats confirment l'existence de deux régimes d'absorption, caractéristiques d'une diffusion de type non-fickien. Deux modèles de diffusion appropriés, Dual-Fick et Langmuir, sont donc envisagés pour la modélisation de la cinétique d'absorption. Si la réponse macroscopique de ces deux modèles est globalement similaire, on relève tout de même une légère différence dans la réponse associée au deuxième mécanisme d'absorption. De plus, la comparaison des distributions locales de teneur en eau issues de ces deux modèles montre des écarts notables et nous ont incité à poursuivre l'analyse des mécanismes d'absorption à l'échelle locale, ce qui a fait l'objet du chapitre suivant.

L'analyse locale de la diffusion d'eau dans l'adhésif durant le vieillissement s'appuie principalement sur des résultats de μ -tomographie à rayons X. L'état initial du matériau adhésif s'est avéré hétérogène, avec la présence de billes de verre et surtout des défauts de type porosités, qui apparaissent principalement durant le processus de mélange entre les composants de l'adhésif. Différentes populations de pores ont été générées, avec l'utilisation du vide qui diminue le nombre de porosités mais augmente leur taille

moyenne. Le choix de plusieurs dimensions d'échantillon a permis d'observer l'influence de l'épaisseur sur la distribution des pores. L'analyse tomographique a été réalisée tout au long du protocole de vieillissement expérimental. Malgré l'impossibilité d'observer directement le front d'eau dans le matériau adhésif, une évolution des proportions des différents composants de l'adhésif (matrice d'adhésif, billes de verre et pores) en fonction du temps peut être mesurée. Les deux mécanismes d'absorption identifiés précédemment ont ainsi pu être reliés à l'absorption d'eau dans la matrice de l'adhésif et au remplissage des pores, respectivement, et c'est ce second régime qui permet d'évaluer expérimentalement l'évolution locale de la teneur en eau du matériau. A partir de ces résultats, le choix du modèle Dual-Fick s'impose du fait de la meilleure concordance des fronts d'eau expérimentaux et théoriques dans les pores, vis-à-vis du modèle de Langmuir. Ce choix de modèle de diffusion est crucial pour l'analyse mécanique ultérieure des assemblages collés soumis au vieillissement hydrique, car les propriétés mécaniques de l'adhésif sont censées être liées à la teneur en eau locale.

Outre l'état de l'art initial, la deuxième partie de ce manuscrit est séparée en deux chapitres. Le premier traite du comportement mécanique de l'adhésif étudié. Une loi de comportement élastoplastique de type Mahnken-Schlimmer a été retenue pour la modélisation numérique et implantée dans les codes éléments finis utilisés par la suite. Une procédure de caractérisation expérimentale a été établie, impliquant des essais de traction et de cisaillement sur des échantillons massifs, à différents niveaux de vieillissement, et des calculs éléments finis 3D réalisés à l'aide du logiciel Abaqus. Les paramètres du modèle de comportement ont ainsi été calibrés pour chaque état de vieillissement par une méthode d'identification inverse séquentielle. Le principal résultat de ce chapitre est l'établissement de lois d'évolution pour tous les paramètres matériels du modèle en fonction de la teneur en eau. Ces lois et la connaissance de l'état de diffusion dans l'adhésif permettent alors de modéliser le comportement d'un assemblage dont le joint de colle est vieilli de manière éventuellement non uniforme, autrement dit avec un comportement mécanique potentiellement hétérogène.

Le dernier chapitre exploite ainsi l'ensemble des résultats précédents et vise à proposer une stratégie de modélisation générale d'un assemblage collé vieilli de type joint à simple recouvrement. La modélisation numérique repose sur le choix d'un modèle élément fini 1D enrichi, qui constitue vis-à-vis d'un modèle 2D ou 3D standard une solution plus efficace et plus robuste, mais tout aussi précise compte tenu des choix de cinématique enrichie effectués dans la couche d'adhésif, en particulier. Les résultats de simulation numérique obtenus à partir de cette approche simplifiée ont été validés tout d'abord par comparaison avec des résultats de calculs 2D standard, puis par confrontation à des résultats expérimentaux provenant d'essais sur joints à simple recouvrement vieillis

sur différentes durées. La validation numérique est très satisfaisante, montrant ainsi la capacité du modèle 1D enrichi à reproduire plus simplement et rapidement les résultats numériques de référence. Concernant la validation expérimentale, les comparaisons montrent des tendances générales assez similaires, et les résultats sont donc prometteurs.

À la suite de tous ces travaux, beaucoup d'aspects abordés dans cette thèse méritent d'être approfondis, et de nombreuses questions peuvent être soulevées. Ces travaux de recherche ont vocation à être poursuivis et on peut citer, en particulier (de manière non exhaustive), les points d'amélioration suivants.

Pour commencer, malgré la méthode accélérée adoptée pour le vieillissement hydrique, la saturation en eau de l'adhésif n'a pas été encore atteinte au moment des essais mécaniques (la durée de la thèse limitant le temps de vieillissement). De ce fait, la calibration des modèles de diffusion peut conduire à des interprétations erronées et à des erreurs non négligeables sur les paramètres identifiés. En effet, la calibration effectuée sur la base de données macroscopiques peut donner lieu à de multiples solutions en termes de paramètres matériels (la solution du problème d'optimisation n'est pas unique). Pour autant, ces différentes solutions donnent probablement lieu à des résultats distincts à l'échelle locale, qui impliquent donc des erreurs en termes de teneur en eau locale puis de comportement mécanique local. Ce problème d'identification des paramètres de diffusion pourrait être résolu en allouant un temps suffisant aux essais, de façon à atteindre la saturation en eau de l'adhésif, ou en diminuant l'épaisseur des échantillons, par exemple.

Une autre perspective intéressante concernant l'analyse des mécanismes de diffusion dans l'adhésif est la détermination de la teneur en eau locale dans la matrice d'adhésif. Ce type d'information fait référence au premier régime d'absorption (le plus rapide et donc le plus présent dans les premiers instants de vieillissement) et s'avère donc primordial pour une meilleure description de la cinétique de diffusion et le choix d'un modèle approprié. Dans cette étude, en raison de la densité très proche du polymère et de l'eau, les fronts d'eau au sein du joint de colle n'ont pas pu être directement détectés dans la matrice au moyen de la micro-tomographie à rayons X. A défaut, c'est le remplissage des pores (et le second régime d'absorption) qui a permis l'évaluation locale de la teneur en eau. Cependant, sous l'hypothèse que la dépendance entre la variation de volume et la teneur en eau reste linéaire, une stratégie alternative pourrait être envisagée pour la détection des fronts d'eau dans le matériau adhésif. Celle-ci est basée sur la mesure locale du gonflement hydrique du matériau. La mesure des variations locales de volume s'appuie sur la présence des billes de verre (comme marqueurs), en raison de leur caractère hydrophobe (elles ne changent pas de volume avec l'absorption d'eau). En effet, à partir des champs de déformation des billes il pourra être possible de remonter aux champs de

déplacement dans le volume de l'adhésif. Dans la mesure où ces champs de déplacement dans le volume de l'adhésif est directement lié au gonflement local du matériau, la finalité serait d'établir un lien entre ces champs de déplacement et la détermination des fronts d'eau.

Dans un autre ordre d'idées, une forte dépendance des propriétés mécaniques de l'adhésif considéré à la teneur en eau a été mise en évidence. Compte tenu des résultats obtenus, il peut être admis que pour des durées intermédiaires (de l'ordre de 120 jours), cette teneur en eau constitue un bon indicateur de vieillissement. Cependant, les résultats correspondant à des temps plus longs (330 jours, par exemple) montrent des effets de vieillissement plus prononcés expérimentalement que numériquement. Le phénomène de vieillissement physique du matériau, indépendant de toute absorption d'eau, pourrait constituer l'une des raisons expliquant ces effets amplifiés sur le comportement du joint collé. Afin de vérifier cette hypothèse, l'évolution du comportement mécanique de l'adhésif (ou de l'assemblage collé) pourrait être quantifiée expérimentalement sur de très longues périodes, en l'absence de vieillissement hydrique (grâce à un conditionnement spécifique des échantillons dans un dessiccateur, comme utilisé dans cette étude pour le séchage initial). En cas d'influence significative, les effets cumulés du vieillissement hydrique et physique pourraient être introduits dans les lois d'évolution des paramètres mécaniques du matériau de la même façon que précédemment et donc pris en compte dans les modèles de calcul de manière aussi simple.

Une réflexion peut être également menée sur l'amélioration du modèle de comportement de l'adhésif. L'ajout d'essais expérimentaux supplémentaires (de traction-cisaillement ou compression-cisaillement combinés) pour la caractérisation mécanique permettrait d'améliorer la qualité des résultats lors de la calibration des paramètres matériels, ou même d'élargir le modèle en terme de dépendance de la fonction critère et/ou du potentiel d'écoulement aux différents invariants des contraintes, moyennant l'ajout de nouveaux paramètres matériels. Ce type d'adhésif présente également un comportement visqueux (Ilioni et al., 2018) qui pourrait également être introduit dans un futur modèle. En parallèle, il serait également intéressant de prendre en compte les non-linéarités (matérielles et/ou géométriques) associées à la réponse des substrats, et en particulier la plasticité qui est apparue rapidement au cours des essais sur substrats métalliques.

Aux comportements de l'adhésif et des substrats s'ajoute le comportement spécifique des interfaces, qui n'a pas été directement pris en compte dans cette étude. Ces interfaces ont un comportement propre, prépondérant dans la réponse de l'assemblage, et sont susceptibles d'être fortement impactées par le vieillissement hydrique comme l'ont montré de nombreuses études antérieures (Bordes et al., 2009; Grangeat, 2019; Leplat,

2021). La prise en compte d'interfaces en tant que telles dans le modèle de l'assemblage collé, outre l'amélioration de la prédiction du comportement mécanique, pourrait mener naturellement à l'établissement de critères de rupture adhésive (Leplat, 2021). A partir de là, une optimisation de l'interface pourrait être envisagée, avec l'utilisation de traitements chimiques en plus de la préparation de surface de collage par des méthodes mécaniques (polissage et nettoyage). En parallèle, un modèle d'endommagement devrait être ajouté au comportement de l'adhésif pour traiter les cas de rupture cohésive.

Enfin, cette étude a mis en évidence la présence de défauts de type porosités dans la composition de l'adhésif, dont le nombre et la taille peuvent varier en fonction du procédé de fabrication du joint collé (mélange du matériau, cycle de polymérisation, température, pression, etc.). Ces porosités ont servi ici à analyser les mécanismes de diffusion de l'eau dans l'adhésif. Des travaux récents ont également permis d'observer que ce type de défauts pouvait jouer un rôle important dans la rupture du matériau (Dumont, 2020). À plus long terme, on peut imaginer l'étude de l'influence de ces porosités sur le comportement mécanique de l'assemblage, et même l'analyse du couplage diffusion/porosités/comportement mécanique, avec la prise en compte de l'influence du remplissage de ces porosités sur le comportement de l'adhésif.

Références bibliographiques

- Abrate, S. 2008. "Criteria for Yielding or Failure of Cellular Materials." *Journal of Sandwich Structures & Materials* 10(1): 5–51.
- Adams, R. D. 2005. *Adhesive Bonding Science, Technology and Applications*. Woodhead Publishing Ltd., *Livre scientifique*.
- Adamson, M. J. 1980. "Thermal Expansion and Swelling of Cured Epoxy Resin Used in Graphite/Epoxy Composite Materials." *Journal of Materials Science* 15(7): 1736–45.
- Alfonso, L. 2016. "Characterization and Modeling of Multi-Material Assemblies under Mixed Quasi-Static Loadings for the Design of Automotive Structures.", *Thèse de Doctorat*.
- Alfonso, L., Badulescu, C. et Carrere, N. 2018. "Use of the Modified Arcan Fixture to Study the Strength of Bonded Assemblies for Automotive Applications." *International Journal of Adhesion and Adhesives* 80: 104–14.
- Allman, D. J. 1977. "A theory for elastic stresses in adhesive bonded lap joints." *Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics* 30: 415–436.
- Arcan, M., Hashin, Z. et Voloshin, A. 1978. "A Method to Produce Uniform Plane-Stress States with Applications to Fiber-Reinforced Materials." *Experimental Mechanics* 18(4): 141–46.
- Arnaud, N. 2014. "Analyse de l'Effet du Vieillissement en Milieu Humide sur le Comportement Mécanique d'Adhésifs en Assemblages sous Sollicitations Multiaxiales.", *Thèse de Doctorat*.
- Arnaud, N., Créac'Hcadeç, R. et Cognard, J. Y. 2014. "A Tension/Compression-Torsion Test Suited to Analyze the Mechanical Behaviour of Adhesives under Non-Proportional Loadings." *International Journal of Adhesion and Adhesives* 53: 3–14.
- ASTM D5379. 2005. "Standard Test Method for Shear Properties of Composite Materials by the V-Notched Beam Method."
- Badulescu, C., Cognard, J. Y., Créac'Hcadeç, R. et Vedrine, P. 2012. "Analysis of the Low Temperature-Dependent Behaviour of a Ductile Adhesive under Monotonic Tensile/Compression-Shear Loads." *International Journal of Adhesion and Adhesives* 36: 56–64.
- Badulescu, C., Germain, C., Cognard, J. Y. et Carrere, N. 2015. "Characterization and Modelling of the Viscous Behaviour of Adhesives Using the Modified Arcan Device." *Journal of Adhesion Science and Technology* 29(5): 443–61.
- Banea, M. D. et da Silva, L F M. 2009. "Adhesively Bonded Joints in Composite

- Materials: An Overview.” *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications* 223(1): 1–18.
- Van Belleghem, B., Montoya, R., Dewanckele, J., Van den Steen, N., De Graeve, I., Deconinck, J., Cnudde, V., Van Tittelboom, K. et De Belie, N. 2016. “Capillary Water Absorption in Cracked and Uncracked Mortar – A Comparison between Experimental Study and Finite Element Analysis.” *Construction and Building Materials* 110: 154–62.
- Bellenger, V, Verdu, J. et Morel, E. 1989. “Structure-Properties Relationships for Densely Cross-Linked Epoxide-Amine Systems Based on Epoxide or Amine Mixtures.” *Journal of Materials Science* 24(1): 63–68.
- Bidaud, P. 2014. “Analysis of the Cyclic Behavior of an Adhesive in an Assembly for Offshore Windmills Applications.” , *Thèse de Doctorat*.
- Bordes, M., Davies, P., Cognard, J. Y., Sohier, L., Sauvant-moynot, V. et Galy, J. 2009. “Prediction of Long Term Strength of Adhesively Bonded Steel / Epoxy Joints in Sea Water.” *Journal Of Adhesion* 29(6): 595–608.
- Bowden, P. B. et Jukes, J. A. 1972. “The Plastic Flow of Isotropic Polymers.” *Journal of Materials Science* 7(1): 52–63.
- Canal, L. P. et Michaud, V. 2014. “Micro-Scale Modeling of Water Diffusion in Adhesive Composite Joints.” *Composite Structures* 111(1): 340–48.
- Carbas, R. J. C., Dantas, M. A., Marques, E. A. S. et da Silva, L. F. M. 2021. “Effect of the Adhesive Thickness on Butt Adhesive Joints under Torsional Loads.” *Journal of Advanced Joining Processes* 3: 100061.
- Cârciumaru, M., Ion, R. M., Nițu, E. C. et Ștefănescu, R. 2012. “New Evidence of Adhesive as Hafting Material on Middle and Upper Palaeolithic Artefacts from Gura Cheii-Râșnov Cave (Romania).” *Journal of Archaeological Science* 39(7): 1942–50.
- Carrere, N., Badulescu, C., Cognard, J. Y. et Leguillon, D. 2015. “3D Models of Specimens with a Scarf Joint to Test the Adhesive and Cohesive Multi-Axial Behavior of Adhesives.” *International Journal of Adhesion and Adhesives* 62: 154–64.
- Carter, H. G. et Kiblerm, K. G. 1978. “Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion In Composite Resins.” *Journal of Composite Materials* 12: 118–31.
- Chai, H. 2004. “The Effects of Bond Thickness, Rate and Temperature on the Deformation and Fracture of Structural Adhesives under Shear Loading.” *International Journal of Fracture* 130(1): 497–515.
- Chen, C., Han, B., Li, J., Shang, T., Zou, J. et Jiang, W. 2001. “A New Model on the Diffusion of Small Molecule Penetrants in Dense Polymer Membranes.” *Journal of Membrane Science* 187(1): 109–18.
- Chen, Z., Adams, R. D. et Da Silva, L. F. M. 2011. “Fracture Toughness of Bulk Adhesives in Mode I and Mode III and Curing Effect.” *International Journal of*

- Fracture* 167(2): 221–34.
- Chiu, W. K. et Jones, R. 1995. “Unified Constitutive Model for Thermoset Adhesive, FM73.” *International Journal of Adhesion and Adhesives* 15(3): 131–36.
- Cognard, J. Y., Badulescu, C., Maurice, J., Créac'Hcadec, R., Carrère, N. et Vedrine, P. 2013. “On Modelling the Behaviour of a Ductile Adhesive under Low Temperatures.” *International Journal of Adhesion and Adhesives* 47: 46–56.
- Cognard, J. Y., Créac'hcadec, R., Sohier, L. et Davies, P. 2008. “Analysis of the Nonlinear Behavior of Adhesives in Bonded Assemblies-Comparison of TAST and Arcan Tests.” *International Journal of Adhesion and Adhesives* 28(8): 393–404.
- Cognard, J. Y., Créac'Hcadec, R., Sohier, L. et Leguillon, D. 2010. “Influence of Adhesive Thickness on the Behaviour of Bonded Assemblies under Shear Loadings Using a Modified TAST Fixture.” *International Journal of Adhesion and Adhesives* 30(5): 257–66.
- Cognard, J. Y., Créac'hcadec, R. et Maurice, J. 2011. “Numerical analysis of the stress distribution in single-lap shear tests under elastic assumption - Application to the optimisation of the mechanical behaviour.” *International Journal of Adhesion and Adhesives* 31(7): 715–724.
- Cognard, J. Y., Davies, P., Sohier, L. et R. Créac'hcadec. 2006. “A Study of the Non-Linear Behaviour of Adhesively-Bonded Composite Assemblies.” *Composite Structures* 76(1–2): 34–46.
- Cognard, J. Y., Créac'hcadec, R., Maurice, J., Davies, P., Peleau, M. et da Silva, L. F. M. 2010. “Analysis of the Influence of Hydrostatic Stress on the Behaviour of an Adhesive in a Bonded Assembly.” *Journal of Adhesion Science and Technology* 24(11–12): 1977–94.
- Cognard, J. Y., Davies, P., Gineste, B. et Sohier, L. 2005. “Development of an Improved Adhesive Test Method for Composite Assembly Design.” *Composites Science and Technology* 65(March): 359–68.
- Cognard, J. Y. 2008. “Numerical Analysis of Edge Effects in Adhesively-Bonded Assemblies Application to the Determination of the Adhesive Behaviour.” *Computers and Structures* 86(17–18): 1704–17.
- Crank, J. 1975. “The Mathematics of Diffusion.” *Journal of the American Chemical Society* 79(5): 1267–68.
- Créac'Hcadec, R. 2008. “Analyse et Modélisation Du Comportement Non-Linéaire d'assemblages Collés Pour Application Marine.”, *Thèse de Doctorat*.
- Crocombe, A. D. 1995. “Modelling and Predicting the Effects of Test Speed on the Strength of Joints Made with FM73 Adhesive.” *International Journal of Adhesion and Adhesives* 15(1): 21–27.
- Crocombe, A. D., Hua, Y. X., Loh, W. K., Wahab, M. A. et Ashcroft, I. A. 2006. “Predicting the Residual Strength for Environmentally Degraded Adhesive Lap

- Joints.” *International Journal of Adhesion and Adhesives* 26(5): 325–36.
- Davies, P., Sohler, L., Cognard, J. Y., Bourmaud, A., Choqueuse, D., Rinnert, E. et Créac'hacdec, R. 2009. “Influence of Adhesive Bond Line Thickness on Joint Strength.” *International Journal of Adhesion and Adhesives* 29(7): 724–36.
- Deroiné, M., Le Duigou, A. et Corre, Y. M. 2014. “Accelerated Ageing of Polylactide in Aqueous Environments: Comparative Study between Distilled Water and Seawater.” *Polymer Degradation and Stability* 108: 319–29.
- Devaux, O. 2015. “Analysis and Optimization of Mixed-Mode Conical Adhesively Bonded Joints under Thermo-Mechanical Loadings.”, *Thèse de Doctorat*.
- Dewanckele, J., De Kock, T., Fronteau, G., Derluyn, H., Vontobel, P. et Dierick, M. 2014. “Neutron Radiography and X-Ray Computed Tomography for Quantifying Weathering and Water Uptake Processes inside Porous Limestone Used as Building Material.” *Materials Characterization* 88: 86–99.
- Dillard, D. A. 2010. *Advances in Structural Adhesive Bonding*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, *Livre scientifique*.
- Drucker, C. D. 1949. *Relation of Experiments to Mathematical Theories of Plasticity*. Division of Applied Mathematics, Brown University, *Livre scientifique*.
- Dumont, V. 2020. “On the Durability of Structural Adhesive Bonds in Thermal Environments: Application to Space-Oriented Optical Systems.”, *Thèse de Doctorat*.
- Dumont, V., Badulescu, C., Stamoulis, G., Adrien, J., Maire, E., Lefèvre, A. et Thévenet, D. 2020. “On the Influence of Mechanical Loadings on the Porosities of Structural Epoxy Adhesives Joints by Means of In-Situ X-Ray Microtomography.” *International Journal of Adhesion and Adhesives* 99(February): 102568-1-102568–14.
- Dumont, V., Badulescu, C., Stamoulis, G., Adrien, J., Maire, E., Lefèvre, A. et Thévenet, D. 2021. “On the Effect of the Curing Cycle on the Creation of Pores in Structural Adhesive Joints by Means of X-Ray Microtomography.” *The Journal of Adhesion* 97(12): 1073–1106.
- Duncan, B. et Dean, G. 2003. “Measurements and Models for Design with Modern Adhesives.” *International Journal of Adhesion and Adhesives* 23(2): 141–49.
- Ebnesajjad, S. 2012. *Handbook of Adhesives and Surface Preparation*. Elsevier Inc. *Livre scientifique*.
- El-Sa’ad, L., Darby, M. I. et Yates, B. 1989. “Moisture Absorption Characteristics of Rubber Particulate Filled Epoxy Adhesives.” *Journal of Materials Science* 24: 1653–59.
- Ewen, J. C. K. 2010. “Key Issues in Selecting the Right Adhesive.” In *Advances in Structural Adhesive Bonding*, ed. David A. Dillard. Woodhead Publishing Limited, 3–19. *Livre scientifique*.

- Fick, A. 1995. "On Liquid Diffusion (Reprint of the Original 1855 Article)." *Journal of Membrane Science* 100(1): 33–38.
- Gali, S., Dolev, G. et Ishai, O. 1981. "An Effective Stress/Strain Concept in the Mechanical Characterization of Structural Adhesive Bonding." *International Journal of Adhesion and Adhesives* 1(3): 135–40.
- Gillet, C., Tamssaouet, F, Hassoune-Rhabbour, B., Tchalla, T. et Nassiet, V. 2022. "Parameters Influencing Moisture Diffusion in Epoxy-Based Materials during Hygrothermal Ageing—A Review by Statistical Analysis." *Polymers* 14(14).
- Gleich, D. M., Van Tooren, M. J. L. et Beukers, A. 2001. "Analysis and Evaluation of Bondline Thickness Effects on Failure Load in Adhesively Bonded Structures." *Journal of Adhesion Science and Technology* 15(9): 1091–1101.
- Goland, M. et Reissner, E. 1944. "Stresses in cemented joints." *Journal of Applied Mechanics* 11:A17–A27.
- Gonçalves, J. P. M., de Moura, M. F. S. F. et de Castro, P. M. S. T. 2002. "A three-dimensional finite element model for stress analysis of adhesive joints." *International Journal of Adhesion and Adhesives* 22(5): 357–365.
- Grady, L. 2006. "Random Walks for Image Segmentation." *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence* 28(11): 1768–83.
- Grangeat, R. 2019. "Durabilité Des Assemblages Collés En Environnement Humide - Instrumentation Par Capteurs à Fibre Optique.", *Thèse de Doctorat*.
- Grangeat, R., Girard, M., Lupi, C., Leduc, D. et Jacquemin, F. 2020. "Measurement of the Local Water Content of an Epoxy Adhesive by Fiber Optic Sensor Based on Fresnel Reflection." *Mechanical Systems and Signal Processing* 141: 106439.
- Han, X., Jin, Y., Zhang, W., Hou, W. et Yu, Y. 2018. "Characterisation of Moisture Diffusion and Strength Degradation in an Epoxy-Based Structural Adhesive Considering a Post-Curing Process." *Journal of Adhesion Science and Technology* 32(15): 1643–57.
- Hartshorn, S. R. 1986. *Structural Adhesives - Chemistry and Technology*. New York: Plenum. *Livre scientifique*.
- Heshmati, M., Haghani, R. et Al-Emrani, M. 2015. "Environmental Durability of Adhesively Bonded FRP/Steel Joints in Civil Engineering Applications: State of the Art." *Composites Part B: Engineering* 81: 259–75.
- Ilioni, A. 2017. "Influence of Water Ageing on the Behaviour of Adhesives. A Rapid Characterization of the Evolution of Mechanical Properties of Bonded Joints.", *Thèse de Doctorat*.
- Ilioni, A., Badulescu, C., Carrere, N., Davies, P. et Thévenet, D. 2018. "A Viscoelastic-Viscoplastic Model to Describe Creep and Strain Rate Effects on the Mechanical Behaviour of Adhesively-Bonded Assemblies." *International Journal of Adhesion and Adhesives* 82(December 2017): 184–95.

- Iliani, A., Le Gac, P. Y., Badulescu, C., Thevenet, D. et Davies, P. 2018. "Prediction of Mechanical Behaviour of a Bulk Epoxy Adhesive in a Marine Environment." *The Journal of Adhesion* 95: 1–21.
- ISO 37. *Rubber, Vulcanized or Thermoplastic — Determination of Tensile Stress-Strain Properties*. 2005.
- ISO 6721. *Plastics – Determination of Dynamic Mechanical Properties – Part 6: Shear Vibration – Non-Resonance Method*. 1996.
- Jiang, Z., Wan, S., Zhong, Z., Li, P., Li, S. et He, Y. 2015. "Two-dimensional analysis for an adhesively bonded composite single-lap joint based on flexible interface theory." *Journal of Adhesion Science and Technology* 29(22): 2408–2432.
- Jiang, Z., Wan, S., Keller, T. et Vassilopoulos, A. P. 2017a. "Two-dimensional analytical stress distribution model for unbalanced FRP composite single-lap joints." *European Journal of Mechanics - A/Solids* 66: 341–355.
- Jiang, Z., Wan, S. et Song, A. 2017b. "An alternative solution for the edge moment factors of the unbalanced adhesive single-lap joint in tension." *International Journal of Adhesion and Adhesives* 75: 1–16.
- Jousset, P. 2008. "Constitutive Modelling of Structural Adhesives, Experimental and Numerical Aspects.", *Thèse de Doctorat*.
- Jousset, P. et Rachik, M. 2010. "Pressure-Dependent Plasticity for Structural Adhesive Constitutive Modeling." *Journal of Adhesion Science and Technology* 24(11–12): 1995–2010.
- Jousset, P. et Rachik, M. 2014. "Implementation, Identification and Validation of an Elasto-Plastic-Damage Model for the Finite Element Simulation of Structural Bonded Joints." *International Journal of Adhesion and Adhesives* 50: 107–18.
- Judge, A. W. 1921. *Aircraft and Automobile Materials of Construction, Vol II: Non-Ferrous & Organic Materials*. London: Pitman. *Livre scientifique*.
- Kanouté, P. 1999. "Etude Du Comportement Hygromécanique de Matériaux Composites à Matrice Polymérique: Application à l'analyse de La Stabilité Dimensionnelle de Structures de Détecteurs de Particules.", *Thèse de Doctorat*.
- Kavdir, E. Ç. et Aydın M. D. 2019. "The Investigation of Mechanical Properties of a Structural Adhesive via Digital Image Correlation (DIC) Technic." *Composites Part B: Engineering* 173(May): 106995.
- Kelley, F. N. et Bueche F. 1961. "Viscosity and Glass Temperature Relations for Polymer-diluent Systems." *Journal of Polymer Science* 50: 549–56.
- Kinloch, A.J. 1987. *Adhesion and Adhesives: Science and Technology*. Cambridge University Press. *Livre scientifique*.
- Koller, J., Baumer, U. et Mania, D. 2001. "High-Tech in the Middle Palaeolithic: Neandertal-Manufactured Pitch Identified." *European Journal of Archaeology* 4(9): 1310–18.

- Krieger, R. B. 1988. “*Stress Analysis Concepts for Adhesive Bonding of Aircraft Primary Structure.*” ed. WS Johnson. West Conshohocken: PA: ASTM International. *Livre scientifique.*
- Lagarias, J. C, Reeds, J. A., Wright, M. H. et Wright, P. E. 1998. “Convergence Properties of the Nelder--Mead Simplex Method in Low Dimensions.” *SIAM Journal on Optimization* 9(1): 112–47.
- Landels, J. G. et Ballin, T. N. 1978. *Engineering in the Ancient World.* University of California Press. *Livre scientifique.*
- Landrock, A. H. et Ebnesajjad, S. 2008. *Adhesives Technology Handbook.* William Andrew Publishing. *Livre scientifique.*
- Langmuir, I. 1916. “THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS.” *Journal of the American Chemical Society* 38(11): 2221–95.
- Leplat, J. 2021. “Comportement Mécanique et Rupture de l’interface Adhésif/Substrat d’assemblages Collés Vieillis En Eau : Caractérisation Expérimentale et Simulation Numérique.”, *Thèse de Doctorat.*
- Lin, Y. C. et Chen, X. 2005. “Moisture Sorption-Desorption-Resorption Characteristics and Its Effect on the Mechanical Behavior of the Epoxy System.” *Polymer* 46(25): 11994–3.
- Lin, C. C. et Lin, Y. S. 1993. “A finite element model of single-lap adhesive joints.” *International Journal of Solids and Structures* 30(12): 1679–1692.
- Loh, W. K., Crocombe, A. D., Wahab, M. M. A. et Ashcroft, I. A. 2005. “Modelling Anomalous Moisture Uptake, Swelling and Thermal Characteristics of a Rubber Toughened Epoxy Adhesive.” *International Journal of Adhesion and Adhesives* 25(1): 1–12.
- Lucas, A. et Harris, J. 1962. *Ancient Egyptian Materials and Industries.* London: Edward Arnold. *Livre scientifique.*
- Mahnken, R. et Schlimmer, M. 2005. “Simulation of Strength Difference in Elastoplasticity for Adhesive Materials.” *International Journal for Numerical Methods in Engineering* 63: 1461–77.
- Maire, J. F. 1992. “Etudes Théorique et Expérimentale Du Comportement de Matériaux Composites En Contraintes Planes.”, *Thèse de Doctorat.*
- Majda, P. et Skrodzewicz, J. 2009. “A Modified Creep Model of Epoxy Adhesive at Ambient Temperature.” *International Journal of Adhesion and Adhesives* 29(4): 396–404.
- Mandolino, C. E. L., Gambaro, C., et Pizzorni, M. 2018. “Durability of Polyamide Bonded Joints: Influence of Surface Pre-Treatment.” *International Journal of Adhesion and Adhesives* 86(August): 123–30.
- Marshall, S. J., Bayne, S. C., Baier, R., Tomsia, A. P. et Marshall, G. W. 2010. “A Review

- of Adhesion Science.” *Dental Materials* 26(2): 11–16.
- Maurice, J., Cognard, J. Y., Creac'Hcadec, R., Davies, P., Sohier, L. et Mahdi, S. 2013. “Characterization and Modelling of the 3D Elastic-Plastic Behaviour of an Adhesively Bonded Joint under Monotonic Tension/Compression-Shear Loads: Influence of Three Cure Cycles.” *Journal of Adhesion Science and Technology* 27(2): 165–81.
- Mazza, P. P. A., Martini, F., Sala, B., Magi, M., Colombini, M. P., Giachi, G., Landucci, F., Lemorini, C., Modugno, F. et Ribechini, E. 2006. “A New Palaeolithic Discovery: Tar-Hafted Stone Tools in a European Mid-Pleistocene Bone-Bearing Bed.” *Journal of Archaeological Science* 33(9): 1310–18.
- McKague Jr., E. L., Reynolds, J. D. et Halkias, J. E. 1978. “Swelling and Glass Transition Relations for Epoxy Matrix Material in Humid Environments.” *Journal of Applied Polymer Science* 22(6): 1643–54.
- Merdas, I., Tcharkhtchi, A., ThomINETTE, F., Verdu, J., Dean, K. et Cook, W. 2002. “Water Absorption by Uncrosslinked Polymers, Networks and IPNs Having Medium to High Polarity.” *Polymer* 43(17): 4619–25.
- Mortensen, F. et Thomsen, O. T. 2002. “Analysis of adhesive bonded joints: a unified approach.” *Composites Science and Technology* 62(7-8): 1011–1031.
- Newman, R. et Serpico, M. 2000. *Ancient Egyptian Materials and Technology Adhesives and Binders*. ed. edited by P. T. Nicholson and I. Shaw. Cambridge: Cambridge University Press. *Livre scientifique*.
- Nguyen, T. H. et Le GrogneC, P. 2021. “Analytical and Numerical Simplified Modeling of a Single-Lap Joint.” *International Journal of Adhesion and Adhesives* 108: 102827.
- Obeid, H. 2016. “Durabilité de Composites à Matrice Thermoplastique Sous Chargement Hygro-Mécanique : Étude Multi-Physique et Multi-Échelle Des Relations Microstructure - Propriétés - États Mécaniques.”, *Thèse de Doctorat.*,
- Oliveira, R., Bilro, L., Marques, T. H. R., Cordeiro, C. M. B. et Nogueira, R. 2019. “Simultaneous Detection of Humidity and Temperature through an Adhesive Based Fabry-Pérot Cavity Combined with Polymer Fiber Bragg Grating.” *Optics and Lasers in Engineering* 114: 37–43.
- Otsu, N. 1979. “A Threshold Selection Method from Gray-Level Histograms.” *IEEE Transactions on Systems Man and Cybernetics* 9(1): 62–66.
- Pandey, P. C. et Narasimhan, S. 2001. “Three-Dimensional Nonlinear Analysis of Adhesively Bonded Lap Joints Considering Viscoplasticity in Adhesives.” *Computers and Structures* 79(7): 769–83.
- Papanicolaou, G. C., Charitidis, P., Mouzakis, D. E., Karachalios, E., Jiga, G. et Portan, D. V. 2016. “Experimental and Numerical Investigation of Balanced Boron/Epoxy Single Lap Joints Subjected to Salt Spray Aging.” *International Journal of Adhesion*

- and Adhesives* 68: 9–18.
- Park, Y., Ko, J., Ahn, T. K. et Choe, S. 1997. “Moisture Effects on the Glass Transition and the Low Temperature Relaxations in Semiaromatic Polyamides.” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 35(5): 807–15.
- Paroissien, E., Gaubert, F., da Veiga, A. et Lachaud, F. 2013. “Elasto-plastic analysis of bonded joints with macro-elements.” *Journal of Adhesion Science and Technology* 27(13): 1464–1498.
- Peret, T. 2015. “Caractérisation et Modélisation Multi-Physique Du Comportement Hygro-Mécanique de Microstructures Hétérogènes : Application à l’impact de l’environnement Marin Sur La Durabilité Des Matériaux Composites à Matrice Polymère.”, *Thèse de Doctorat*.
- Pethrick, R.A. 2012. “9 - Composite to Metal Bonding in Aerospace and Other Applications.” In *Welding and Joining of Aerospace Materials*, ed. M.C. Chaturvedi. Woodhead Publishing, 288–319. *Livre scientifique*.
- Placette, M., Fan, X., Zhao, J. H. et Edwards, D. 2012. “Dual Stage Modeling of Moisture Absorption and Desorption in Epoxy Mold Compounds.” *Microelectronics Reliability* 52: 1401–1408.
- Pocius, A. V. 2012. *Adhesion and Adhesives Technology*. Hanser Publications. *Livre scientifique*.
- Pollak, B. 1953. “Experiences with Planography from the Fort William Sanatorium, Fort William, Ontario, Canada.” *Diseases of the Chest* 24(6): 663–69.
- Ramezani-Dana, H. 2012. “Etude Expérimentale et Numérique Du Vieillissement Hygroscopique de Composites à Matrice Organique Instrumentés Par Capteurs à Réseaux de Bragg.”, *Thèse de Doctorat*.
- Rolfes, R., Ernst, G., Vogler, M. et Hühne, C. 2008. “Material et Failure Models for Textile Composites BT - Mechanical Response of Composites.” In eds. Pedro P Camanho, Carlos G Dávila, Silvestre T Pinho, and Joris J C Remmers. Dordrecht: Springer Netherlands, 27–56.
- Rosenfeld, A. et De La Torre, P. 1983. “Histogram Concavity Analysis as an Aid in Threshold Selection.” *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics* SMC-13(2): 231–35.
- Sauter, F., Jordis, U., Graf, A., Werther, W. et Varmusa, K. 2000. “Studies in Organic Archaeometry I: Identification of the Prehistoric Adhesive Used by the ‘Tyrolean Iceman’ to Fix His Weapons.” *Arkivoc* 2000(5 SPEC.ISS.): 735–47.
- Savvilitidou, M., Vassilopoulos, A. P., Frigione, M. et Keller, T. 2017. “Development of Physical and Mechanical Properties of a Cold-Curing Structural Adhesive in a Wet Bridge Environment.” *Construction and Building Materials* 144: 115–24.
- Schieffer, A., Maire, J. F. et Lévêque, D. 2002. “A Coupled Analysis of Mechanical Behaviour and Ageing for Polymer-Matrix Composites.” *Composites Science and*

Technology 62(4): 543–49.

- Schindelin, J., Arganda-Carreras, I., Frise, E., Kaynig, V., Longair, M., Pietzsch, T., Preibisch, S., Rueden, C., Saalfeld, S., Schmid, B., Tinevez, J. Y., White, D. J., Hartenstein, V., Eliceiri, K., Tomancak, P. et Cardona, A. 2012. “Fiji: An Open-Source Platform for Biological-Image Analysis.” *Nature Methods* 9(7): 676–82.
- Selakjani, P. P., Dorieh, A., Pizzi, A., Shahavi, M. H., Hasankhah, A., Shekarsaraee, S., Ashouri, M., Movahed, S. G. et Abatari, M. N. 2021. “Reducing Free Formaldehyde Emission, Improvement of Thickness Swelling and Increasing Storage Stability of Novel Medium Density Fiberboard by Urea-Formaldehyde Adhesive Modified by Phenol Derivatives.” *International Journal of Adhesion and Adhesives* 111: 102962.
- Sezgin, M. et Sankur, B. 2004. “Survey over Image Thresholding Techniques and Quantitative Performance Evaluation.” *Journal of Electronic Imaging* 13(1): 146–65.
- Sharp, N., Li, C., Strachan, A., Adams, D. et Pipes, R. B. 2017. “Effects of Water on Epoxy Cure Kinetics and Glass Transition Temperature Utilizing Molecular Dynamics Simulations.” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 55(15): 1150–59.
- Shih, H. H., Hornberger, L. E., Siemens, R. L. et Zachariades, A. E. 1986. “The Reversible Plasticization of the Aromatic Copolyester of Poly (Ethylene Terephthalate) and 60 Mol % p-Acetoxybenzoic Acid with 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-Propanol.” *Journal of Applied Polymer Science* 32(5): 4897–4908.
- da Silva, L. F. M., das Neves, P. J. C., Adams, R. D. et Speltz, J. K. 2009. “Analytical models of adhesively bonded joints - Part I: Literature survey.” *International Journal of Adhesion and Adhesives* 29(3): 319–330.
- da Silva, L. F. M., Ochsner, A. et Adams, R. D., eds. 2018. *2 Handbook of Adhesion Technology*. 2nd ed. Springer Heidelberg. *Livre scientifique*.
- da Silva, L. F. M. et Sato, C. 2013. *25 Springer-Verlag Berlin Heidelberg Design of Adhesive Joints Under Humid Conditions*. *Livre scientifique*.
- da Silva, L. F. M., Rodrigues, T. N. S. S., Figueiredo, M. A. V., de Moura, M. F. S. F. et Chousal, J. A. G. 2006. “Effect of Adhesive Type and Thickness on the Lap Shear Strength.” *The Journal of Adhesion* 82(11): 1091–1115.
- da Silva, S. L. M. 2005. *Modeling of Adhesively Bonded Joints*. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. *Livre scientifique*.
- da Silva, S. L. M., Giannis, S., Adams, R. D., Nicoli, E., Cognard, J. Y., Créac'Hcade, R., Blackman, B. R. K., Singh, H. K., Fraizer, C. E., Sohler, L. et Gineste, B. 2012a. “Manufacture of Quality Specimens.” In *Testing Adhesive Joints*, eds. da Silva, S. L. M., Dillard, D. A., Blackman, B. R. K. et Adams, R. D. Weinheim: Wiley-VCH, 1–77.
- da Silva, S. L. M., Roumagnac, P., Heuillet, P., Duncan, B., Anderson, G. L., Adams, R.

- D., Cognard, J. Y., Créac'Hcadec, R., Sohier, L., Gineste, B., Abenojar, J., Ballesteros, Y., del Real, J. C. et Martinez, M. A. 2012b. "Quasi-Static Constitutive and Strength Tests." In *Testing Adhesive Joints*, eds. da Silva, S. L. M., Dillard, D. A., Blackman, B. R. K. et Adams, R. D. Weinheim: Wiley-VCH, 79–162. *Livre scientifique*.
- Simha, R., et Boyer, R. F. 1962. "On a General Relation Involving the Glass Temperature and Coefficients of Expansion of Polymers." *The Journal of Chemical Physics* 37(5): 1003–7.
- Sousa, J. M., Correia J. R., et Cabral-Fonseca, S. 2018. "Durability of an Epoxy Adhesive Used in Civil Structural Applications." *Construction and Building Materials* 161: 618–33.
- Stamoulis, G., Carrere, N., Cognard, J. Y., Davies, P., et Badulescu, C. 2016. "Investigating the Fracture Behavior of Adhesively Bonded Metallic Joints Using the Arcan Fixture." *International Journal of Adhesion and Adhesives* 66: 147–59.
- Startsev, V. O., Lebedev, M. P., Khrulev, K. A., Molokov, M. V., Frolov, A. S. et Nizina, T. A. 2018. "Effect of Outdoor Exposure on the Moisture Diffusion and Mechanical Properties of Epoxy Polymers." *Polymer Testing* 65(November 2017): 281–96.
- Stapleton, S. E., A. M. Waas, et B. A. Bednarczyk. 2011. "Modeling progressive failure of bonded joints using a single joint finite element." *AIAA Journal* 49(8): 1740–1749.
- Stapleton, S. E., Waas, A. M. et Arnold, S. M. 2012. "Functionally graded adhesives for composite joints." *International Journal of Adhesion and Adhesives* 35: 36–49.
- Stapleton, S. E., E. J. Pineda, T. Gries, et A. M. Waas. 2014. "Adaptive shape functions and internal mesh adaptation for modeling progressive failure in adhesively bonded joints." *International Journal of Solids and Structures* 51(18): 3252–3264.
- Stein, N., Felger, J. et Becker, W. 2017. "Analytical models for functionally graded adhesive single lap joints: A comparative study." *International Journal of Adhesion and Adhesives* 76: 70–82.
- Tong, L., et Sun, X. 2003. "Adhesive elements for stress analysis of bonded patch to curved thin-walled structures." *Computational Mechanics* 30: 143–154.
- Thévenet, D., Créac'hcadec, R., Sohier, L., et Cognard, J. Y. 2013. "Experimental Analysis of the Behavior of Adhesively Bonded Joints under Tensile/Compression-Shear Cyclic Loadings." *International Journal of Adhesion and Adhesives* 44: 15–25.
- Toscano, A., Pitarresi, G., Scafidi, M., Di Filippo, M., Spadaro, G. et Alessi, S. 2016. "Water Diffusion and Swelling Stresses in Highly Crosslinked Epoxy Matrices." *Polymer Degradation and Stability* 133: 255–63.
- Tual, N. 2015. "Durability of Carbon/Epoxy Composites for Tidal Turbine Blade Applications.", *Thèse de Doctorat*.

- Verdu, J. 2000. “Action de l’eau Sur Les Plastiques.” *Plastiques et composites*.
- Verdu, J, et Fayolle, B. 2005. “Viellissement Physique Des Matériaux Polymères.” In *Techniques de l’Ingénieur*, AM 3150 01. *Livre scientifique*.
- Vogler, M., Ernst, G. et Rolfes, R. 2010. “Invariant Based Transversely-Isotropic Material and Failure Model for Fiber-Reinforced Polymers.” *Computers, Materials and Continua* 16(1): 25–49.
- Volkersen, O. 1938. “Die Niekraftverteilung in Zugbeanspruchten mit konstanten Laschenquerschnitten.” *Luftfahrtforschung* 15: 41–47.
- Wadell, H. 1935. “Volume, Shape, and Roundness of Quartz Particles.” *Journal of Geology* 43: 250–80.
- Wadley, L., Hodgskiss, T. et Grant, M. 2009. “Implications for Complex Cognition from the Hafting of Tools with Compound Adhesives in the Middle Stone Age, South Africa.” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 106(24): 9590–94.
- Wang, C.H. et Chalkley, P. 2000. “Plastic Yielding of a Film Adhesive under Multiaxial Stresses.” *International Journal of Adhesion and Adhesives* 20(2): 155–64.
- Weitsman, Y. J. 2011. *Fluid Effects in Polymers and Polymeric Composites*. Springer Science & Business Media. *Livre scientifique*.
- Weitzenböck, J.R. 2012. *Adhesives in Marine Engineering*. Woodhead Publishing Limited. *Livre scientifique*.
- “Wikipédia.” https://fr.wikipedia.org/wiki/Classe_La_Fayette (January 14, 2021).
- Zgoul, M. et Crocombe, A. D. 2004. “Numerical Modelling of Lap Joints Bonded with a Rate-Dependent Adhesive.” *International Journal of Adhesion and Adhesives* 24(4): 355–66.
- Zhao, B., Lu, Z. H. et Lu, Y. N. 2011. “Closed-form solutions for elastic stress–strain analysis in unbalanced adhesive single-lap joints considering adherend deformations and bond thickness.” *International Journal of Adhesion and Adhesives* 31(6): 434–445.
- Zhou, J. M., et Lucas, J. P. 1999a. “Hygrothermal Effects of Epoxy Resin. Part I: The Nature of Water in Epoxy.” *Polymer* 40(20): 5505–12.
- Zhou, J. M., et Lucas, J. P. 1999b. “Hygrothermal Effects of Epoxy Resin. Part II: Variations of Glass Transition Temperature.” *Polymer* 40(20): 5513–22.

Annexe 1 – Intégration locale de la loi de comportement élastoplastique

L'intégration locale de la loi de comportement élastoplastique précédente est effectuée de manière classique, par le biais d'un algorithme de retour radial, dans un cadre tridimensionnel. Le problème à résoudre est le suivant. Étant donné un incrément de déformation $\Delta \bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon} - \bar{\varepsilon}^{n-1}$ défini à l'instant courant t_n vis-à-vis de l'incrément de calcul précédent t_{n-1} (pour lequel on connaît l'état de contrainte $\bar{\sigma}^{n-1}$ et les déformations plastiques $\bar{\varepsilon}_p^{n-1}$ et e_p^{n-1}), on cherche à calculer les nouvelles valeurs (ou les incréments) de contrainte et de déformations plastiques, ainsi que le tenseur tangent élastoplastique intervenant dans la matrice raideur tangente du modèle élément fini et permettant de résoudre le problème non-linéaire d'équilibre de manière itérative.

La première étape consiste à différencier les lois d'état (5.4) et (5.5). Après quelques manipulations faisant intervenir les lois d'évolution (5.8), on aboutit dans le cas présent au système de 8 équations suivant :

$$\begin{aligned} \dot{\bar{\sigma}} &= \bar{\bar{D}} : \dot{\bar{\varepsilon}} - \dot{\lambda} \bar{\bar{D}} : \frac{\partial G}{\partial \bar{\sigma}} \\ \dot{Y} &= \dot{\lambda} Y' \\ F &= 0 \end{aligned} \quad (1)$$

dont les 8 inconnues sont les contraintes $\bar{\sigma}$, Y et le multiplicateur plastique $\dot{\lambda}$ (la notation \cdot' désigne la dérivée par rapport à la déformation plastique équivalente e_p). Les équations (1) sont ensuite discrétisées en temps au moyen d'un schéma d'intégration d'Euler implicite :

$$\begin{aligned} \bar{\sigma} &= \bar{\sigma}^{n-1} + \bar{\bar{D}} : \Delta \bar{\varepsilon} - \Delta \lambda \bar{\bar{D}} : \frac{\partial G}{\partial \bar{\sigma}} \\ Y &= Y^{n-1} + \Delta \lambda Y' \\ F &= 0 \end{aligned} \quad (2)$$

où $\Delta \lambda$ peut être défini comme l'incrément de multiplicateur plastique.

Le système d'équations (2) étant non-linéaire, il est résolu de manière itérative en utilisant la méthode de Newton-Raphson. En pratique, à chaque incrément de calcul, on

effectue une prédiction élastique suivie d'une correction plastique itérative par retour radial. Les corrections itératives des incréments $\Delta\bar{\sigma}$, ΔY et $\Delta\lambda$ sont données par :

$$\begin{aligned}\delta\bar{\sigma} &= \bar{\bar{D}}_{alg} : \left[-\bar{\bar{D}}^{-1} : (\bar{\sigma} - \bar{\sigma}^{n-1}) - \Delta\lambda \frac{\partial G}{\partial \bar{\sigma}} + \Delta\bar{\varepsilon} - \delta\lambda \frac{\partial G}{\partial \bar{\sigma}} \right] \\ \delta Y &= -G_{alg} \left(\frac{Y - Y^{n-1}}{Y'} - \Delta\lambda - \delta\lambda \right)\end{aligned}\quad (3)$$

$$\delta\lambda = \frac{F + \frac{\partial F}{\partial \bar{\sigma}} : \bar{\bar{D}}_{alg} : \left[-\bar{\bar{D}}^{-1} : (\bar{\sigma} - \bar{\sigma}^{n-1}) - \Delta\lambda \frac{\partial G}{\partial \bar{\sigma}} + \Delta\bar{\varepsilon} \right] + G_{alg} \left(\frac{Y - Y^{n-1}}{Y'} - \Delta\lambda \right)}{\frac{\partial F}{\partial \bar{\sigma}} : \bar{\bar{D}}_{alg} : \frac{\partial G}{\partial \bar{\sigma}} + G_{alg}}$$

où le tenseur :

$$\bar{\bar{D}}_{alg} = \left[\bar{\bar{D}}^{-1} + \Delta\lambda \frac{\partial^2 G}{\partial \bar{\sigma}^2} \right]^{-1}\quad (4)$$

est l'équivalent algorithmique (ou discret) du tenseur théorique d'élasticité $\bar{\bar{D}}$ et :

$$G_{alg} = \frac{Y'}{1 - \frac{\Delta\lambda}{Y'} Y''}\quad (5)$$

Les corrections des déformations plastiques se déduisent ensuite aisément des corrections précédentes.

La dernière étape de l'intégration locale consiste à évaluer le tenseur tangent élastoplastique consistant avec la discrétisation en temps (autrement dit, l'incrément de multiplicateur plastique), de façon à assurer une convergence quadratique dans les calculs itératifs par éléments finis à l'échelle globale. Pour cela, les relations discrétisées en temps (2) sont différenciées par rapport au temps :

$$\begin{aligned}\dot{\bar{\sigma}} &= \bar{\bar{D}} : \dot{\bar{\varepsilon}} - \dot{\Delta\lambda} \bar{\bar{D}} : \frac{\partial G}{\partial \bar{\sigma}} - \Delta\lambda \dot{\bar{\bar{D}}} : \frac{\partial^2 G}{\partial \bar{\sigma}^2} : \bar{\sigma} \\ \dot{Y} &= \dot{\Delta\lambda} Y' + \Delta\lambda \frac{Y''}{Y'} \dot{Y}\end{aligned}\quad (6)$$

$$\dot{F} = \frac{\partial F}{\partial \bar{\sigma}} : \dot{\bar{\sigma}} - \dot{Y} = 0$$

Après quelques nouvelles manipulations faisant intervenir les incréments des quantités obtenus à l'issue de l'intégration locale, on aboutit finalement à la relation :

$$\dot{\bar{\sigma}} = \left(\frac{\partial \bar{\sigma}}{\partial \bar{\varepsilon}} \right)_{alg} : \dot{\bar{\varepsilon}} \quad (7)$$

et au tenseur tangent consistant :

$$\left(\frac{\partial \bar{\sigma}}{\partial \bar{\varepsilon}} \right)_{alg} = \bar{\bar{D}}_{alg} - \frac{\bar{\bar{D}}_{alg} : \frac{\partial G}{\partial \bar{\sigma}} \otimes \frac{\partial F}{\partial \bar{\sigma}} : \bar{\bar{D}}_{alg}}{\frac{\partial F}{\partial \bar{\sigma}} : \bar{\bar{D}}_{alg} : \frac{\partial G}{\partial \bar{\sigma}} + G_{alg}} \quad (8)$$

Toutes les grandeurs définies ci-dessus sont aisément calculables, moyennant les expressions littérales suivantes des dérivées première et seconde de la fonction F (ou G de manière similaire) par rapport au tenseur des contraintes :

$$\frac{\partial F}{\partial \bar{\sigma}} = \frac{1}{2\sqrt{\sigma_{VM}^2 + a_2 P^2}} \left(3\bar{\bar{S}} + \frac{2a_2}{3} P \bar{\bar{I}} \right) \quad (9)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \bar{\sigma}^2} = \frac{1}{2\sqrt{\sigma_{VM}^2 + a_2 P^2}} \left(3\bar{\bar{I}} + \left(\frac{2a_2}{9} - 1 \right) \bar{\bar{J}} \right) - \frac{1}{4} (\sigma_{VM}^2 + a_2 P^2)^{-\frac{3}{2}} \left(3\bar{\bar{S}} + \frac{2a_2}{3} P \bar{\bar{I}} \right) \otimes \left(3\bar{\bar{S}} + \frac{2a_2}{3} P \bar{\bar{I}} \right)$$

L'algorithme précédent a fait l'objet d'un développement de routine utilisateur UMAT au sein du code de calcul par éléments finis Abaqus. Une fois le programme (Fortran) implanté dans le code, il est possible de modéliser les essais mécaniques de caractérisation et de procéder à la calibration des paramètres matériels.

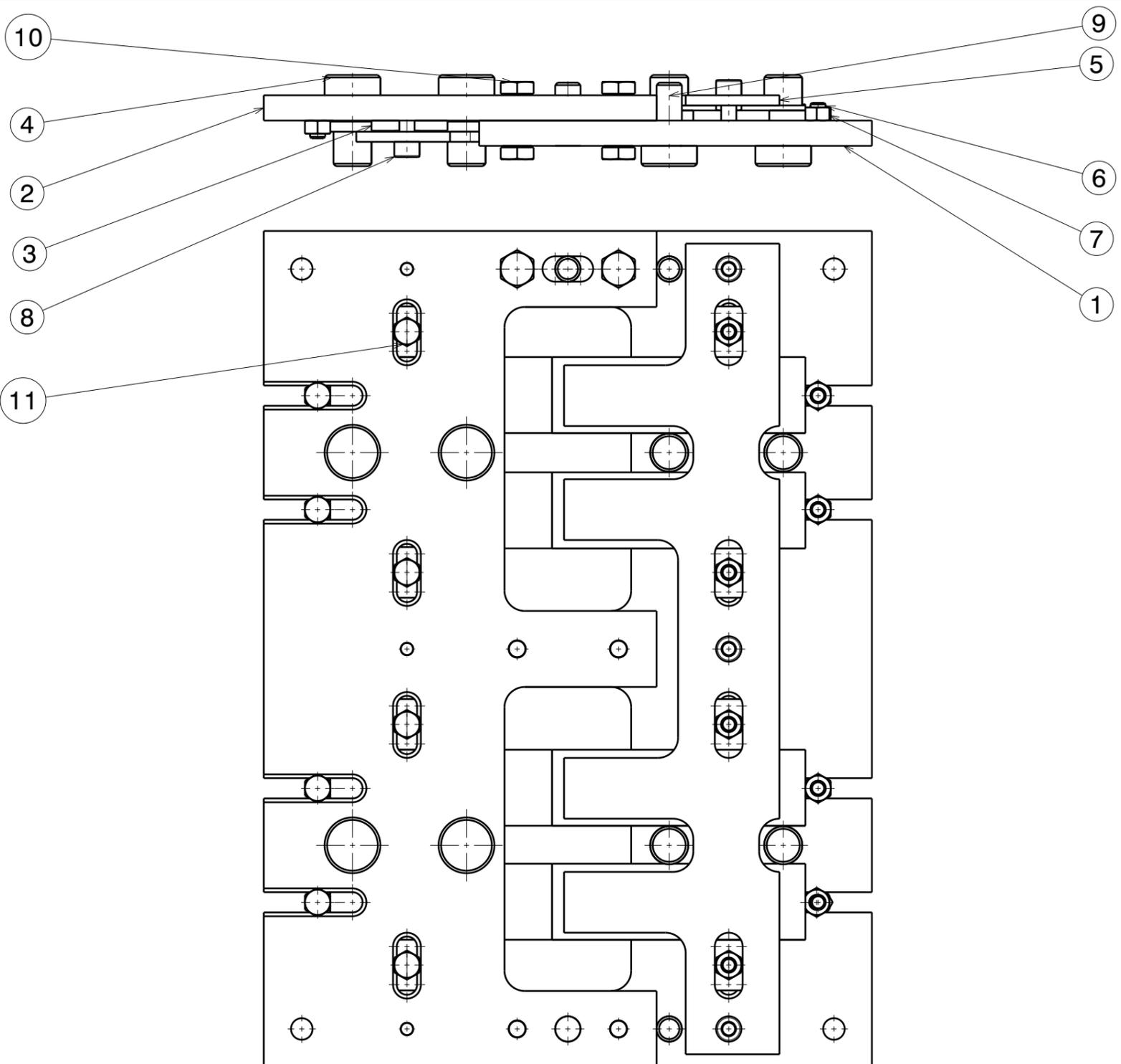
Annexe 2 – Dispositif d’orientation et de fixation pour l’assemblage des joints à simple recouvrement

D

C

B

A

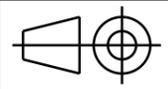


| 11 | 8 | Vis à tête hex M6x16 | | ISO 4017 |
|----|----|----------------------|---------|-------------|
| 10 | 6 | Vis à tête hex M8x16 | | ISO 4017 |
| 9 | 4 | Pion_pos. D10x25 | | WDS 662 |
| 8 | 6 | Vis à tête cyl M6x18 | | ISO 4762 |
| 7 | 16 | Ecrou M6 | | ISO 4032 |
| 6 | 8 | Vis à tête hex M6x12 | | ISO 4017 |
| 5 | 2 | Plaque_fixation | Al 7075 | |
| 4 | 8 | Pion_Plaque | Al 7075 | |
| 3 | 8 | Fixation_laterale | Al 7075 | |
| 2 | 1 | Plaque2 | Al 7075 | |
| 1 | 1 | Plaque1 | Al 7075 | |
| Rp | Nb | Désignation | Matière | Observation |

DESIGNED BY:
tintatan
DATE:
07/09/2020
CHECKED BY:
XXX
DATE:
XXX

SIZE
A3

SCALE
1:2



WEIGHT (kg)
3,53

Montage

ENSTA BRETAGNE

DRAWING NUMBER
Dispo modif

| | |
|---|------------|
| I | - |
| H | - |
| G | - |
| F | - |
| E | - |
| D | - |
| C | - |
| B | - |
| A | 07/09/2020 |

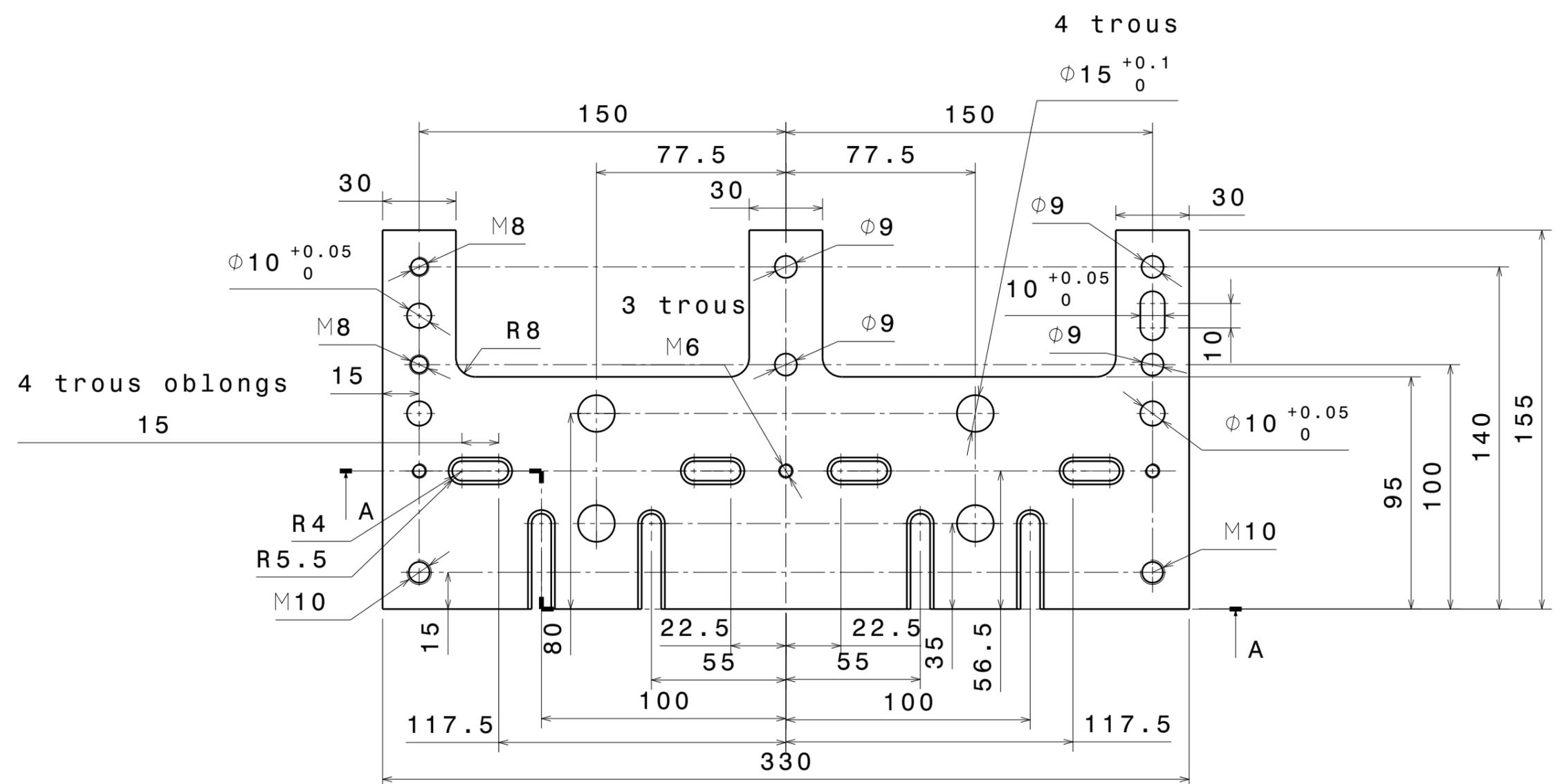
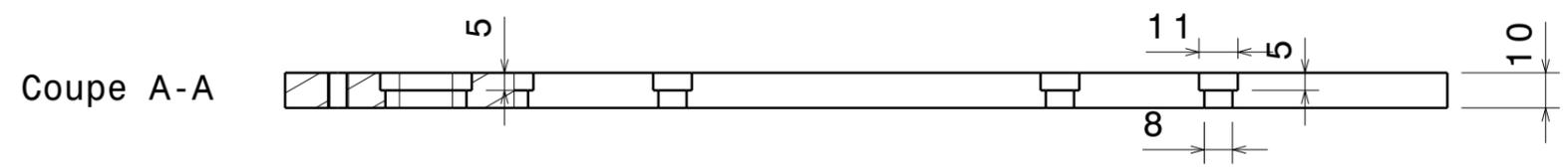
Nombre de pièce : 1 (Montage)

This drawing is our property; it can't be reproduced or communicated without our written agreement.

D

A

H G F E D C B A



Nombre de pièce : 1
 Matière : Aluminium 7075
 Tolérance générale : + - 0,1

| | |
|--------------------------|---------------------|
| DESIGNED BY: tintatan | |
| DATE: 21/07/2020 | |
| CHECKED BY: XXX | |
| DATE: XXX | |
| SIZE A3 | |
| SCALE 1:2 | WEIGHT (kg) 2,82 |

| | | | |
|-------------------|--|-------------------------|--|
| <h1>Plaque 1</h1> | | | |
| | | <h2>ENSTA BRETAGNE</h2> | |
| DRAWING NUMBER | | SHEET | |
| | | 1/1 | |

| | |
|---|---|
| I | - |
| H | - |
| G | - |
| F | - |
| E | - |
| D | - |
| C | - |
| B | - |
| A | - |

This drawing is our property; it can't be reproduced or communicated without our written agreement.

H G B A

D

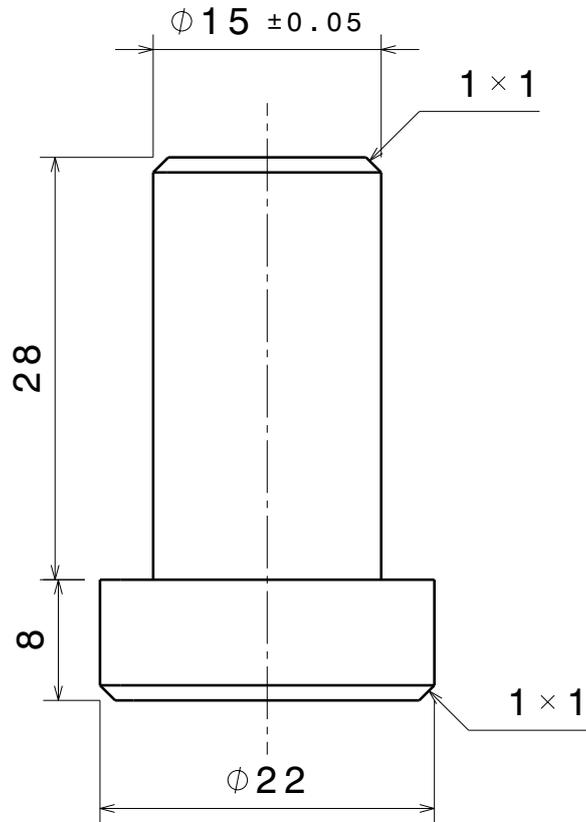
C

B

A

4

4



3

3

2

2

Nombre de pièce : 8
 Matière : Aluminium 7075
 Tolérance générale : + - 0,1

DESIGNED BY:

tintatan

DATE:

17/07/2020

CHECKED BY:

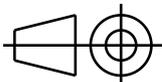
XXX

DATE:

XXX

SIZE

A4



ENSTA BRETAGNE / MECA

SCALE

2:1

WEIGHT (kg)

XXX

DRAWING NUMBER

XXX

SHEET

1 / 1

I

-

H

-

G

-

F

-

E

-

D

-

C

-

B

-

A

-

1

1

This drawing is our property; it can't be reproduced or communicated without our written agreement.

D

A

D

C

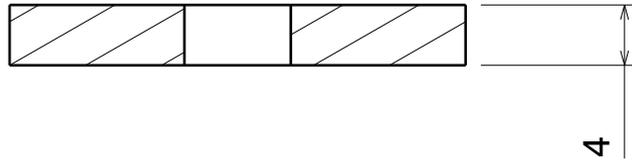
B

A

4

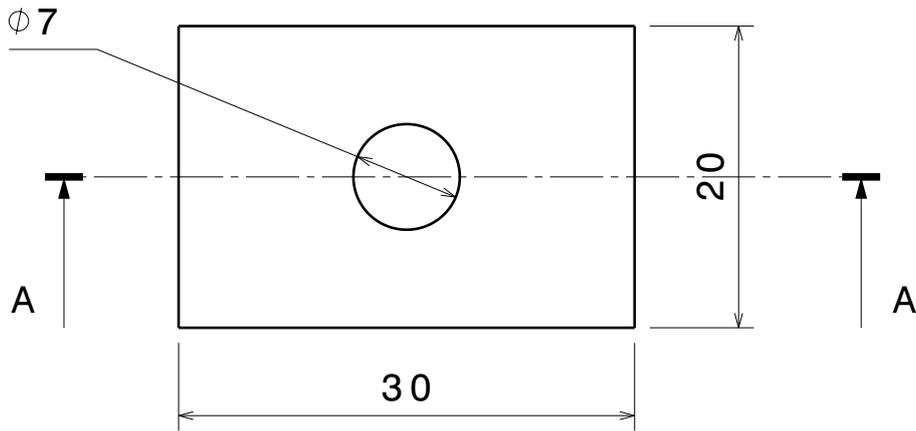
4

Coupe A-A



3

3



2

2

Nombre de pièce : 8
 Matière : Aluminium 7075
 Tolérance générale : + - 0,1

1

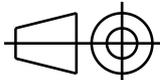
1

DESIGNED BY:
 tintatan
 DATE:
 20/07/2020
 CHECKED BY:
 XXX
 DATE:
 XXX

FIXATION LATÉRALE

| | |
|---|---|
| I | - |
| H | - |
| G | - |
| F | - |
| E | - |
| D | - |
| C | - |
| B | - |
| A | - |

SIZE
A4



ENSTA BRETAGNE

SCALE
2:1

WEIGHT (kg)
0,00

DRAWING NUMBER

SHEET
1 / 1

This drawing is our property; it can't be reproduced or communicated without our written agreement.

D

A

Titre : Étude des mécanismes de vieillissement hydrique à l'échelle locale et de leur influence sur le comportement mécanique d'assemblages collés

Mots clés : collage structural, vieillissement hydrique local, μ -tomographie aux rayons X, caractérisation mécanique, modélisation numérique.

Résumé : Le collage structural est une technique d'assemblage de plus en plus utilisée dans le milieu industriel. Dans le domaine naval, ou plus généralement maritime, en présence d'eau de mer, la prédiction de l'effet de l'humidité sur le comportement mécanique des assemblages collés est d'une importance capitale. L'objectif de cette thèse est d'étudier la diffusion de l'eau dans un matériau adhésif époxy bicomposant et de proposer une stratégie de modélisation simplifiée du comportement mécanique d'un tel adhésif au sein d'un assemblage collé de type joint à simple recouvrement, en prenant en compte les effets du vieillissement hydrique.

Tout d'abord, une analyse expérimentale de l'absorption d'eau dans l'adhésif est réalisée par gravimétrie et tomographie aux rayons X.

La présence de pores dans le joint polymère permet une compréhension locale de l'évolution de la cinétique de diffusion, ce qui conduit au choix final et à la validation d'un modèle de diffusion.

Ensuite, sur la base d'essais expérimentaux, le comportement à long terme de l'adhésif étudié est caractérisé pour différents niveaux d'absorption d'eau. Un modèle élément fini 1D enrichi est ensuite développé, permettant la modélisation multi-physique d'un joint à simple recouvrement, de manière robuste et efficace. Des simulations par éléments finis 2D et des essais sur assemblages sont enfin réalisés à des fins de validation.

Title : Investigation of local water aging mechanisms and their influence on the mechanical behavior of bonded assemblies

Keywords : structural bonding, local water aging, X-ray μ -tomography, mechanical characterization, numerical modeling.

Abstract : Structural bonding is an increasingly used industrial assembly technique. In the naval, or more generally maritime, field, in the presence of seawater, the prediction of the effect of humidity on the mechanical behavior of bonded assemblies is of paramount importance. The aim of this thesis is to study water diffusion in a two-component epoxy adhesive material, and to propose a simplified modeling strategy for the mechanical behavior of such an adhesive in a single-lap joint bonded assembly, considering the effects of water aging.

First, experimental analysis of water absorption in the adhesive is performed using gravimetry and X-ray tomography.

The presence of pores in the polymer joint allows us to understand the local evolution of diffusion kinetics, leading to the final choice and validation of a diffusion model.

Then, based on experimental tests, the long-term behavior of the investigated adhesive is characterized for different amounts of absorbed water. An enriched 1D finite element model is then developed, enabling the multi-physics modeling of a single lap joint robustly and efficiently. Finally, 2D finite element simulations and tests on assemblies are carried out for validation purposes.