

N° d'ordre 2009-ISAL-0026

Année 2009

Thèse

Etude du vieillissement des liaisons adhésives en milieu marin pour application offshore

Présentée devant :

L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Pour obtenir :

le grade de Docteur

Ecole Doctorale : Science des Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux Polymères et Composites

Par :

Mélanie BORDES

Soutenue le 02 avril 2009 devant la commission d'examen composée de :

M. ARAGON Emmanuel	Maître de conférences - ISITV	<i>Examinateur</i>
M. COGNARD Jean-Yves	Professeur - ENSIETA	<i>Examinateur</i>
M. DAVIES Peter	Docteur Ingénieur (HDR) - Ifremer	<i>Responsable de thèse Ifremer</i>
Mme GALY Jocelyne	Directrice de Recherche CNRS – IMP/LMM	<i>Directrice de Thèse</i>
M. JACQUEMIN Frédéric	Professeur – Université de Nantes	<i>Rapporteur</i>
M. PAPON Eric	Professeur - ENSCPB	<i>Rapporteur</i>
Mme SAUVANT-MOYNOT Valérie	Docteur Ingénieur - IFP	<i>Responsable de thèse IFP</i>

Thèse préparée au sein de l'IFP et de l'Ifremer,
En collaboration avec le Laboratoire IMP/LMM (Insa Lyon)

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre trois instituts l'IFP, l'Ifremer et l'INSA de Lyon. Mes trois années de thèse ont été réparties sur 2 années à Lyon dans le service 'Chimie et Physico-chimie appliquées-Matériaux' de l'IFP et au LMM de l'INSA et 1 année à Brest dans le département 'Matériaux et Structures' de l'Ifremer. Je souhaite remercier les différents directeurs de département et de laboratoire des trois instituts pour m'avoir accueilli au sein de leurs entités : M. Jacques Jarrin (IFP), M. Yvon Le Guen (Ifremer) et M. Jean-François Gérard (LMM/IMP).

Je tiens à remercier tout d'abord mes directeurs de thèse Jocelyne Galy et Jérôme Dupuy pour leur soutien scientifique et la grande confiance qu'ils m'ont accordée pendant mon travail de thèse.

Je souhaite témoigner toute ma reconnaissance aux membres du jury pour la grande attention qu'ils ont portée à mon travail et pour les échanges scientifiques très intéressants qui en ont découlé. Un grand merci aux rapporteurs M. Jacquemin et M. Papon, ainsi qu'aux examinateurs M. Cognard et M. Aragon.

Je souhaite grandement remercier mon promoteur de thèse IFP Mme Valérie Sauvant-Moynot pour son encadrement constant et appréciable jusqu'à la fin, malgré son changement de domaine scientifique, pour sa profusion de conseils scientifiques et ses relectures minutieuses qui m'ont beaucoup appris dans le domaine de la rédaction. Merci également à M. Joseph Martin pour son soutien et sa bonne humeur pendant ces trois années.

Je tiens également à remercier vivement mes encadrants Ifremer M. Peter Davies et M. Dominique Choqueuse, pour nos discussions scientifiques (ou non) et pour leur disponibilité constante et pour leur soutien tout au long de mon travail, en particulier pendant la phase de rédaction. Je souhaite témoigner ma gratitude à M. Davies pour sa grande contribution dans la rédaction de notre article, et pour m'avoir aidée à chercher un post-doc à l'étranger.

Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent aussi à mes collègues de Lyon et Brest, qui m'ont intégrée tout de suite dans leurs services.

A Lyon, je souhaite témoigner ma reconnaissance à Jacky Grenier et Sylvie Schweitzer, pour leur grande contribution dans la réalisation de mon grand nombre d'essais de vieillissement et pour la gentillesse et la bonne humeur avec lesquelles ils l'ont fait. Un grand merci à mes autres collègues de l'IFP pour m'avoir toujours proposé leur aide quand j'en avais besoin, leur bonne humeur et grand humour et pour nos discussions non scientifiques, pendant nos pauses repas ou café, qui suivaient toujours la remarque '*Quoi de neuf dans le monde aujourd'hui ?*'.

A Brest, j'exprime toute ma gratitude à André Kerboul pour son aide dans la mise en œuvre des éprouvettes, à Nicolas Lacotte pour son appui pour les essais de vieillissement et fait partager sa passion de la voile et du foot et Luc Riou pour les essais US qu'il a réalisé et sa gentillesse. Je tiens à remercier aussi mes voisins de Bureau dans le 'donjon', Denise Leflour pour sa gentillesse, Pierre-Yves Le Gac pour nos discussions scientifiques ou non et Benoit Bigourdan et sa femme Nadine Bigourdan pour leur humour et m'avoir invitée à partager de bonnes petites soirées. Merci à mes collègues des services MS et IC, pour leur sympathie et leur aide tout au long de mon année à l'Ifremer.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance aux membres du LBMP pour la mise en œuvre des essais Arcan en particulier à Jean-Yves Cognard de l'ENSIETA pour sa grande aide dans la modélisation par éléments finis des assemblages, à Laurent Sohier de l'IUP GMP pour m'avoir appris à réaliser les essais Arcan et sa grande contribution dans leur réalisation et aussi à Romain Créac'hadec pour m'avoir accueillie si sympathiquement à l'IUP.

Je voudrais adresser un merci particulier à mes compagnes de galère, mes 'co-bureau' de Lyon et Brest qui ont grandement contribué au fait que j'apprécie ces trois années et qui sont désormais mes amies. A Lyon, je tiens à remercier Véronique Smanio et Nadège Bouchonneau pour tous nos moments passés (bons ou mauvais) dans le bureau des thésardes, pour leur soutien et leur bonne humeur et nos discussions de 'pipelettes' dans le fameux bureau. A Brest, un grand merci à Amélie Boisseau pour m'avoir accueillie si chaleureusement, pour nos délires et son grand humour, pour tous ces mercredis Kinder et ses bons petits plats qu'elle nous a préparé.

Je voudrais remercier aussi mes collègues de Lyon et Brest à qui je voue dorénavant une grande amitié : Alexandre Bonneau, notre supporter de foot préféré, Julien Bernard, dont les chouilles et barbecues sont inoubliables, et qui m'a toujours accueillie gentiment dans sa maison de Pépé quand j'en avais besoin, Elisabeth Fleury, notre gentille organisatrice de soirées à tableaux Excel qui a toujours la pêche, Rémi Campaud, notre boute-en-train compétiteur qui a su instauré le 'basket-poubelle' à l'IFP, Christophe Desbois, le 'gestionnaire-artificier-joueur de claquettes-scénographe-et plus si affinités...' et Eva Perez-Blanco, ma plongeuse espagnole préférée.

Mais aussi un grand merci au Micka de Véro, pour sa gentillesse et son humour et pour nous avoir organisés ces soirées et week-ends inoubliables et aussi à Laure pour tous ces bons moments et rigolades qu'on a partagé.

Enfin, un énorme merci à mon Mica, mon '*Melanie's problems solver*' sans qui tout aurait été plus dur, pour m'avoir toujours soutenue et surtout pour avoir supporté mes plaintes de 'thésarde en rédaction' en mode Caliméro...

Merci aussi à ma famille pour avoir cru en moi et m'avoir soutenue jusqu'au jour de ma soutenance.

RESUME

Le travail de thèse, s'inscrit dans le contexte offshore, et vise à mieux appréhender le comportement à long terme des assemblages collés en milieu marin, en vue d'un remplacement des soudures sur les plateformes offshore. Une méthodologie expérimentale a été mise en place pour alimenter un modèle original de comportement mécanique en vue de prédire la durée de vie des structures collées en milieu marin. Les objectifs de ce travail sont multiples, le premier est de déterminer les mécanismes et cinétiques de dégradation des assemblages collés. Dans un premier temps, nous avons donc étudié l'absorption d'eau des adhésifs sous forme massive dans différentes conditions de vieillissement et évalué son influence sur leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques. En parallèle, la caractérisation mécanique de deux types d'assemblage collé en vieillissement a été réalisée. Le second objectif était de développer un modèle numérique des assemblages en prenant en compte l'évolution des propriétés des adhésifs massifs en vieillissement. Pour cela, nous avons développé un modèle par éléments finis du comportement hygromécanique des assemblages expérimentaux sous *Comsol Multiphysics*®. La validité de ce modèle a été évaluée par les résultats expérimentaux obtenus sur les assemblages en vieillissement. En parallèle, une méthode de contrôle non destructif des assemblages en vieillissement basée sur la spectroscopie d'impédance a été développée et appliquée pour le suivi de prise en eau des adhésifs massifs et en assemblage.

Mots clés : Vieillissement, Adhésif, Propriétés physico-chimiques et mécaniques, Modélisation hygromécanique

ABSTRACT

'Adhesive assembly aging in marine environment for offshore application'

This thesis work was performed with a view to offshore applications, and the aim is to improve understanding of the the long term behaviour of adhesive bonding in a marine environment, in order to replace welding by adhesive bonding on offshore platforms. An experimental method has been developed to collect the data required for a numerical model, to predict the life expectancy of adhesively bonded structures. There are several objectives, the first is to understand the mechanisms of failure of adhesively bonded joints and to evaluate the kinetics of their degradation. So, in a first step, the water absorption of bulk adhesives has been studied under different aging conditions, and its influence on the mechanical and physico-chemical properties of the adhesives was evaluated. In parallel, the mechanical characterization of two kinds of adhesively bonded assemblies during aging was performed. The second objective is to develop a finite element model of the hydro-mechanical behaviour of assemblies, taking into account the evolution of the properties of the bulk adhesives during aging. The validation of this model has been evaluated by comparison with the experimental results obtained from the study of the aging of adhesively bonded assemblies. In parallel, a method of non destructive control of adhesively bonded assemblies has been developed, based on Impedance Spectroscopy which has been applied to the measurement of the water uptake of bulk adhesive and assembled joints.

Key-words : Aging, Adhesive, Physico-chemical and mechanical properties, Hydro-mechanical modelling

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GENERALE.....	5
A. CONTEXTE DE L'ETUDE	8
1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	8
1.1 <i>Théories de l'Adhésion.....</i>	8
1.1.1 Interactions physiques.....	8
1.1.2 Interactions chimiques.....	9
1.2 <i>Assemblage métal/polymère.....</i>	10
1.2.1 La surface métallique.....	10
1.2.2 Interaction adhésif-oxydes métalliques.....	11
1.2.3 Préparation de surface.....	12
1.2.4 Promoteurs d'adhérence : les organosilanes.....	13
1.2.5 Caractérisation mécanique des assemblages.....	14
1.3 <i>Durabilité des assemblages métal/adhésif en milieu humide.....</i>	18
1.3.1 Mécanismes de diffusion de l'eau dans les polymères.....	18
1.3.2 Conséquences de la diffusion d'eau sur les polymères.....	20
1.3.3 Mécanismes de dégradation de l'interface métal/ adhésif par l'eau.....	21
1.3.4 Paramètres influençant le vieillissement hydrothermique.....	23
1.4 <i>Modélisation numérique du vieillissement des assemblages.....</i>	26
1.4.1 Modélisation d'assemblage présentant une rupture cohésive.....	26
1.4.2 Modélisation d'assemblage présentant une rupture adhésive.....	27
2 POSITIONNEMENT DE LA PROBLEMATIQUE DE THESE.....	28
B. MATERIAUX ET METHODES.....	30
1 MATERIAUX.....	30
1.1 <i>Substrat d'acier.....</i>	30
1.1.1 Propriétés.....	30
1.1.2 Préparation de surface : le décapage par projection d'abrasif.....	30
1.2 <i>Adhésifs.....</i>	31
1.2.1 Adhésif époxy : Araldite 2015.....	31
1.2.2 Adhésif méthacrylate : Plexus MA832.....	34
1.2.3 Adhésif modèle.....	37
2 METHODOLOGIE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	38
2.1 <i>Méthodologie.....</i>	38
2.2 <i>Adhésifs massifs.....</i>	39
2.2.1 Caractérisation mécanique.....	39
2.2.2 Vieillissement hygrothermique.....	39
2.3 <i>Assemblages.....</i>	41
2.3.1 Assemblage Double Lap Shear.....	41
2.3.2 Assemblage Arcan modifié.....	41
2.4 <i>Impédancemétrie.....</i>	42
2.5 <i>Outils numériques.....</i>	46
2.5.1 Matlab®.....	46
2.5.2 Comsol Multiphysics®.....	46
2.6 <i>Conclusion.....</i>	47

C. CARACTERISATION INITIALE DES ADHESIFS SOUS FORME MASSIVE ET EN ASSEMBLAGE	48
1 CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ADHESIF EN ASSEMBLAGE.....	48
1.1 <i>Suivi de polymérisation par impédancemétrie</i>	48
1.1.1 Adhésif époxy.....	48
1.1.2 Adhésif méthacrylate.....	52
1.1.3 Conclusion.....	57
1.2 <i>Etude des interactions Adhésif/Substrat.....</i>	57
1.2.1 Adhésif époxy.....	57
1.2.2 Adhésif méthacrylate.....	60
1.2.3 Conclusion.....	61
2 CARACTERISATION MECANIQUE DES ADHESIFS MASSIFS	61
2.1 <i>Analyse thermo-mécanique</i>	61
2.1.1 Adhésif époxy.....	61
2.1.2 Adhésif méthacrylate.....	62
2.2 <i>Caractérisation mécanique en traction.....</i>	63
2.2.1 Adhésif époxy.....	63
2.2.2 Adhésif méthacrylate.....	65
2.2.3 Conclusion.....	65
2.3 <i>Caractérisation mécanique en fluage.....</i>	66
2.3.1 Introduction	66
2.3.2 Etude de l'adhésif époxy	67
2.3.3 Adhésif méthacrylate 110°C.....	70
2.3.4 Conclusion.....	73
3 CARACTERISATION MECANIQUE DES ASSEMBLAGES.....	74
3.1 <i>Assemblage Double Lap Shear.....</i>	74
3.1.1 Adhésif époxy.....	74
3.1.2 Adhésif méthacrylate.....	74
3.2 <i>Assemblage Arcan.....</i>	75
3.2.1 Adhésif époxy.....	75
3.2.2 Adhésif méthacrylate.....	77
3.3 <i>Conclusion</i>	78
4 CONCLUSIONS	79
D. VIEILLISSEMENT DES ADHÉSIFS MASSIFS ET EN ASSEMBLAGE – CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE	80
1 VIEILLISSEMENT DES ADHESIFS MASSIFS.....	80
1.1 <i>Adhésif époxy</i>	80
1.1.1 Mécanismes de la prise en eau – Vieillissement en immersion.....	80
1.1.2 Mécanismes de prise en eau – Vieillissement en humidité relative.....	87
1.1.3 Mécanismes de prise en eau – Prise en eau de l'adhésif modèle.....	88
1.1.4 Mécanismes de prise en eau - Conclusion.....	89
1.1.5 Cinétiques de prise en eau	89
1.2 <i>Adhésif méthacrylate</i>	93
1.2.1 Mécanismes de la prise en eau – Vieillissement en immersion.....	93
1.2.2 Mécanismes de prise en eau – Vieillissement en milieu humide.....	102
1.2.3 Mécanismes de prise en eau – Conclusion	103
1.2.4 Cinétiques de prise en eau	103
1.3 <i>Bilan.....</i>	105

2	SUIVI DU VIEILLISSEMENT PAR IMPEDANCEMETRIE.....	106
2.1	<i>Adhésif époxy sous forme massive.....</i>	106
2.1.1	Etude de la permittivité	106
2.1.2	Modélisation par un circuit équivalent	108
2.1.3	Bilan	109
2.2	<i>Adhésif époxy en assemblage</i>	110
2.2.1	Représentation électrique de la diffusion d'eau et simulation	110
2.2.2	Evolution expérimentale de l'impédance	113
2.2.3	Bilan	115
E. VIEILLISSEMENT DES ADHESIFS MASSIFS ET EN ASSEMBLAGE : CARACTERISATION MECANIQUE		117
1	INFLUENCE DE LA PRISE EN EAU SUR LES CARACTERISTIQUES MECANQUES DES ADHESIFS.....	117
1.1	<i>Influence sur les propriétés mécaniques quasi-statiques</i>	117
1.1.1	Adhésif époxy.....	117
1.1.2	Adhésif méthacrylate.....	121
1.2	<i>Influence du vieillissement sur les propriétés viscoélastiques (Fluage).....</i>	125
1.2.1	Adhésif époxy.....	126
1.2.2	Adhésif méthacrylate.....	129
1.2.3	Conclusion.....	131
1.3	<i>Conclusion</i>	132
2	CARACTERISATION MECANIQUE DES ASSEMBLAGES.....	133
2.1	<i>Assemblages Double Lap Shear</i>	133
2.1.1	Adhésif époxy.....	133
2.1.2	Adhésif méthacrylate.....	138
2.1.3	Conclusion.....	144
2.2	<i>Vieillissement de l'assemblage Arcan.....</i>	144
2.2.1	Comportement mécanique.....	144
2.2.2	Faciès de rupture	146
2.2.3	Simulation de diffusion	147
2.2.4	Bilan	148
F. MODELISATION DES ASSEMBLAGES.....		150
1	MODELISATION MECANIQUE D'UN ASSEMBLAGE DOUBLE LAP SHEAR (DLS)	150
1.1	<i>Etat initial</i>	150
1.1.1	Modèle analytique	150
1.1.2	Modélisation du Double Lap Shear sous Comsol®.....	151
1.1.3	Comparaison essai et modèles analytiques et par EF	156
1.1.4	Conclusion.....	158
1.2	<i>Modélisation mécanique du vieillissement d'un assemblage Double Lap Shear (DLS) – Couplage mécanique-diffusion</i>	158
1.2.1	Paramètres du modèle par éléments finis	159
1.2.2	Relations paramètres mécaniques – concentration d'eau	159
1.2.3	Cartographie des contraintes	160
1.3	<i>Conclusion</i>	162
2	MODELISATION MECANIQUE D'UN ASSEMBLAGE ARCAN	162
2.1	<i>Etat initial</i>	162
2.2	<i>Modélisation mécanique du vieillissement des éprouvettes type Arcan – Couplage mécanique- diffusion</i> 164	
2.3	<i>Conclusion</i>	166

3 BILAN ET PERSPECTIVES.....	166
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	169
ANNEXES.....	172
ANNEXE 1 – TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MISE EN ŒUVRE	173
1. <i>Microscope électronique à balayage</i>	<i>173</i>
2. <i>Analyses thermiques.....</i>	<i>174</i>
2.1. <i>Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG).....</i>	<i>174</i>
2.2. <i>Analyse Thermique Différentielle (ATD ou DSC).....</i>	<i>174</i>
3. <i>Analyse thermomécanique - DMTA</i>	<i>174</i>
4. <i>Nanoindentation.....</i>	<i>175</i>
5. <i>Mise en œuvre</i>	<i>176</i>
5.1. <i>Eprouvettes massives.....</i>	<i>176</i>
5.2. <i>Mise en œuvre des assemblages Double Lap Shear</i>	<i>176</i>
5.3. <i>Mise en œuvre des assemblages Arcan</i>	<i>177</i>
ANNEXE 2 – CONCEPTION DE L’EPROUVETTE ARCAN MODIFIEE	178
ANNEXE 3 – INFLUENCE DE L’EPAISSEUR D’EPROUVETTE SUR LA PRISE EN EAU DES ADHESIFS MASSIFS	180
1. <i>Adhésif époxy</i>	<i>180</i>
2. <i>Adhésif Méthacrylate.....</i>	<i>181</i>
2.1. <i>Adhésif méthacrylate sous-polymérisé.....</i>	<i>181</i>
2.2. <i>Adhésif méthacrylate sous-polymérisé.....</i>	<i>181</i>
ANNEXE 4 – COURBES DE FLUAGE DES ADHESIFS APRES VIEILLISSEMENT	183
1. <i>Adhésif époxy</i>	<i>183</i>
2. <i>Adhésif méthacrylate post-cuit à 110°C.....</i>	<i>184</i>
ANNEXE 5 – VIEILLISSEMENT DES ASSEMBLAGES DLS EN MARNAGE.....	185
ANNEXE 6 – DEVELOPPEMENT ANALYTIQUE DU MODELE DE LANGMUIR.....	187
BIBLIOGRAPHIE	189

INTRODUCTION GENERALE

Les liaisons entre les éléments structuraux d'une plateforme offshore sont essentiellement des soudures. Cependant, l'environnement hygro-thermique agressif des plateformes offshore entraîne une corrosion de ces dernières et un remplacement fréquent des soudures est nécessaire. De plus, la mise en œuvre des soudures peut se révéler complexe et nécessiter un équipement lourd selon l'application. C'est pourquoi, dans ce contexte offshore remplacer la soudure par des adhésifs structuraux dans certaines applications d'assemblages peut paraître intéressant. En général, les adhésifs structuraux sont obtenus à partir de formulations réactives thermodurcissables. De ce fait, l'application de la colle structurale est simple et ne nécessite pas d'équipement lourd ni de permis au feu contrairement à la soudure. Cette simplicité de mise en œuvre en réduit les coûts. De plus, l'application d'adhésif structural entraînerait un allègement des structures et pourrait réduire les contraintes résiduelles dans la liaison, diminuant ainsi les risques de fissuration prématurée.

Les applications potentielles sont le collage des berceaux de pipes, d'une platine de support de câbles ou des piliers d'escaliers (Figure 1)



Figure 1 *Berceaux de pipes & pilier d'escalier (Source Saipem)*

Cependant, il existe beaucoup de préjugés sur le collage, et notamment sur sa durabilité en milieu humide. Un rapport sur l'utilisation des adhésifs offshore a souligné que l'incertitude concernant la durabilité des assemblages était un des facteurs limitant une application plus étendue offshore [1]. En effet, les structures collées seront soumises en service à des sollicitations mécaniques constantes couplées à l'environnement sévère du milieu marin, humide et salin, avec des variations périodiques de températures entre 0 et 60°C.

Le comportement mécanique des adhésifs polymériques dans les assemblages est modifié par ces sollicitations de fonctionnement combinées, qui agissent de surcroît sur les forces d'adhésion, voire sur le comportement des substrats. La diminution de la résistance mécanique de l'adhésif par effet de reprise d'eau est liée à des phénomènes de diffusion/solubilisation, et de dégradations éventuelles des polymères au sein des assemblages exposés à l'eau liquide ou à un milieu humide. La perte de la fonction adhérence, associée à des interactions interfaciales amoindries, est également une fonction complexe des sollicitations de fonctionnement statiques ou périodiques. C'est pourquoi l'ensemble des facteurs qui déterminent les propriétés des assemblages collés en conditions d'usage doivent être pris en compte pour prédire le comportement à long terme d'un joint.

Jusqu'à présent, la plupart des études a concerné le vieillissement d'assemblages adhésifs appliqués au milieu automobile, et des facteurs empiriques de dégradation ont été établis. Seulement quelques études ont pris en compte l'influence de l'environnement marin sur le comportement des liaisons adhésives constituées de substrats d'acier carbone faiblement allié. Il a été démontré que la durabilité des liaisons adhésives dépend fortement des matériaux mis en jeu et des sollicitations environnementales et mécaniques. Aujourd'hui on ne dispose pas de modèle permettant la prédiction de la durée de vie d'un assemblage collé en environnement marin.

Le travail de thèse, mené en étroite collaboration entre l'IFP, l'Ifremer et le Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires (INSA), s'inscrit dans le contexte offshore et vise à mieux appréhender le comportement à long terme des assemblages collés dans les conditions d'usages réelles. Une

méthodologie expérimentale est mise en place pour alimenter un modèle original de comportement mécanique en vue de prédire la durée de vie des joints adhésifs.

Les objectifs de ce travail sont multiples, le premier est de déterminer les mécanismes et cinétiques de dégradation des liaisons adhésives sur des substrats d'acier carbone faiblement allié en milieu humide marin. Le second objectif est de développer un modèle numérique des assemblages en prenant en compte l'évolution des propriétés en vieillissement pour tenter de prédire leur comportement mécanique. La validité de ce modèle sera évaluée par les résultats expérimentaux obtenus sur des assemblages de type Double Lap Shear et Arcan. En parallèle, la mise en place d'une méthode de contrôle non destructif des assemblages en vieillissement basée sur la spectroscopie d'impédance sera développée. La Figure 2 résume la démarche de notre étude.

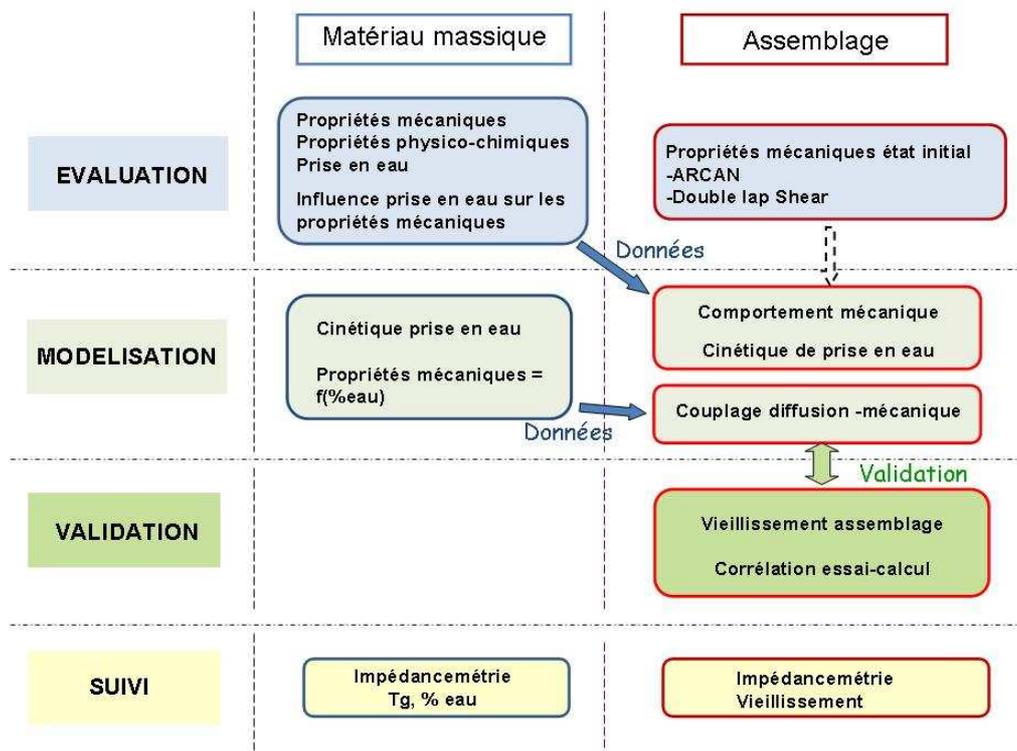


Figure 2 Schéma résumant la démarche de l'étude

Le mémoire comporte 6 chapitres. Dans le premier, une synthèse bibliographique est réalisée qui rappelle succinctement les théories de l'adhésion et expose les facteurs de dégradation des assemblages à substrats métalliques en milieu humide. Les modèles numériques déjà développés pour la simulation d'assemblages en vieillissement seront également présentés. Ce bilan des connaissances, ainsi que la prise en compte du contexte industriel de notre étude aboutit au positionnement de la thèse.

Le second chapitre présente dans une première partie les matériaux mis en jeu, notamment les deux adhésifs commerciaux sélectionnés en fonction du cahier des charges et leurs caractéristiques. Dans la deuxième partie, la méthodologie expérimentale mise en place pour l'étude du vieillissement de l'adhésif sous forme massive et en assemblage (métal/adhésif/métal) est exposée ainsi que les techniques de caractérisation associées.

Le troisième chapitre rapporte les résultats de caractérisation physico-chimique et mécanique de l'adhésif massif et en assemblage à l'état initial.

Les résultats de l'étude du vieillissement des adhésifs massifs et en assemblages sont présentés dans le quatrième chapitre. Les niveaux de prise en eau dans différentes conditions environnementales des deux adhésifs, et les cinétiques d'absorption sont déterminés à l'aide de modèles de diffusion. Les mécanismes de dégradation sont discutés ainsi que les conséquences sur les propriétés physico-

chimiques. En outre, la technique d'impédancemétrie est appliquée au suivi de prise en eau des adhésifs massifs et des assemblages où un modèle RC permet de discuter les effets de diffusion interfaciale.

Le cinquième chapitre est divisé en deux parties. La première partie introduit l'évolution des caractéristiques mécaniques élasto-plastiques et viscoélastiques des adhésifs massifs en fonction de leur prise en eau. Ces données serviront notamment de paramètres d'entrée pour la modélisation du comportement mécanique des assemblages en vieillissement. La seconde partie présente la caractérisation mécanique des liaisons adhésives au cours du vieillissement en immersion, à l'aide de deux types d'assemblages. L'évolution des paramètres mécaniques ainsi que les modes de dégradation sont discutés.

Enfin, le comportement mécanique des assemblages à l'état initial et vieillis est simulé dans le dernier chapitre à l'aide d'un modèle par éléments finis couplant les lois de comportement mécanique et de diffusion. Dans un premier temps, la modélisation du comportement élasto-plastique à l'état non vieilli est proposée et appliquée aux deux types d'assemblages, permettant ainsi de discuter leurs modes de rupture. Ensuite, la modélisation des assemblages expérimentaux en vieillissement est décrite et la cartographie des contraintes est analysée pour mettre en lumière l'effet de la plastification de l'adhésif par l'eau. L'étude de l'endommagement plastique permet de discuter des performances long terme des adhésifs en assemblage en se référant aux résultats obtenus au cours des essais de vieillissement, contribuant à la validation du modèle.

Pour terminer, une conclusion générale récapitule les points clés de ce travail et en expose les perspectives.

A. CONTEXTE DE L'ETUDE

Dans ce chapitre nous allons présenter l'étude bibliographique réalisée sur les mécanismes d'adhésion et de vieillissement des assemblages adhésifs à base de substrats métalliques, puis définir le positionnement de la thèse dans ce contexte.

L'étude bibliographique se divise en plusieurs parties. Tout d'abord, nous allons expliquer ce qu'est un assemblage métal-polymère, à travers une présentation succincte des théories de l'adhésion, des interactions possibles entre le polymère et le métal, notamment de la présence d'interphase, de ses mécanismes de formation et de ses propriétés. Ensuite, nous nous attarderons sur l'effet de l'eau sur l'adhésif en lui-même et sur les assemblages métal-polymère. Pour terminer, nous ferons un état des lieux des différentes modélisations numériques du comportement mécanique d'adhésifs. Cet état de l'art permet de positionner les grands objectifs de la thèse en termes de sélection de matériaux, méthodes expérimentales et de modélisation.

1 Etude bibliographique

1.1 Théories de l'Adhésion

D'après Kinloch [2], un adhésif peut être défini comme un matériau permettant, quand il est appliqué à la surface d'autres matériaux, de les joindre et de résister à leur séparation. Le collage permet ainsi d'assembler deux substrats qui peuvent être de natures différentes (dans notre cas, deux substrats d'acier). Plusieurs théories ont été développées pour proposer des mécanismes d'interaction entre un matériau et un adhésif et l'adhésion qui en résulte est en général une addition de ces différents phénomènes. Nous présenterons ces théories de façon succincte car elles sont détaillées dans de nombreux ouvrages [3-6]. Les théories de l'adhésion sont basées sur deux types d'interaction : physique ou chimique.

1.1.1 Interactions physiques

a) Théorie mécanique

Cette théorie est la plus ancienne. Elle s'explique par la pénétration du polymère dans les microcavités et les pores du substrat qui permettrait ainsi un ancrage mécanique du substrat sur l'adhésif. Ainsi, le critère de rugosité superficielle du substrat est un critère important pour la tenue mécanique des liaisons adhésives. Il est à noter qu'une rugosité trop importante peut entraîner un mauvais mouillage de par la présence d'air entre le substrat et l'adhésif et générer ainsi des zones d'amorçages de rupture. Elle peut également créer des contraintes interfaciales au niveau des bosses et des creux. Par contre, cette théorie ne peut expliquer la bonne adhésion de polymères avec des surfaces parfaitement lisses (exemple de certains verres).

b) Théorie thermodynamique

L'adhésion se produit lorsqu'un polymère liquide possède un contact intime avec le substrat ce qui permet de créer des liaisons interatomiques et intermoléculaires entre les deux surfaces. Les forces mises en jeu sont de types physiques (hydrogène, London, van der Waals). Ainsi, l'énergie libre ou tension superficielle d'une phase pure doit prendre en compte les composantes polaires, dispersives et non dispersives [2] ce qui se traduit pour l'interaction thermodynamique liquide-solide par l'équation (1).

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\gamma_s^D \gamma_l^D)^{1/2} - 2(\gamma_s^P \gamma_l^P)^{1/2} \quad (1)$$

Avec γ_{sl} : Energie libre de l'interface liquide-solide
 γ_i^D : Energie libre des forces dispersives
 γ_i^P : Energie libre des forces polaires
i = s pour solide & *i* = l pour liquide

La tension superficielle de la surface du solide peut être déterminé par un essai de mouillabilité, quantitativement définie par une goutte de liquide posée sur une surface solide [2] (Figure 3).

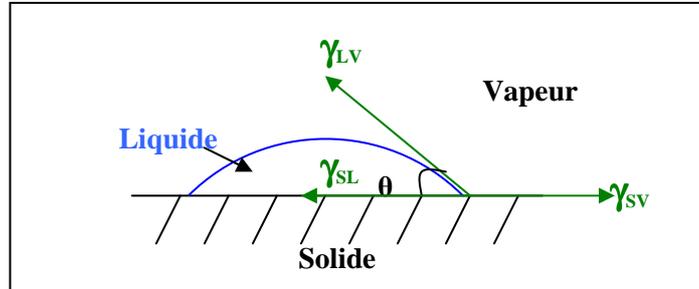


Figure 3 Goutte de liquide posée à l'équilibre d'une surface solide

Les tensions de surface γ au point de contact des 3 phases (liquide (L)-solide(S)-vapeur(V)) sont reliées par l'équation de Young à l'angle de contact θ :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (2)$$

Lorsque $\theta = 0^\circ$, le liquide mouille parfaitement la surface solide. Ainsi, plus l'angle est faible plus la mouillabilité est importante, cela se traduit par :

$$\gamma_{SV} \geq \lambda_{SL} + \gamma_{LV} \quad (3)$$

Le travail thermodynamique d'adhésion entre le liquide et le solide, qui est le travail nécessaire pour séparer une unité de surface des deux phases en contact, est relié aux énergies libres de surface par l'équation de Dupré :

$$W_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} + \gamma_{SL} \quad (4)$$

Avec γ_{SV} : énergie libre de l'interface solide-vapeur
 γ_{LV} : énergie libre de l'interface liquide-vapeur
 γ_{SL} : énergie libre de l'interface solide-liquide

A partir des équations (1) et (4), en négligeant la pression d'étalement π_e (diminution d'énergie libre de surface du solide consécutive à l'adsorption de vapeur) et en assimilant γ_{LV} à γ_L (tension superficielle du liquide), on obtient l'équation de Young-Dupré :

$$W_{SL} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad (5)$$

1.1.2 Interactions chimiques

Les interactions chimiques, pouvant être mises en jeu dans l'adhésion, sont basées sur la formation de liaisons covalentes ou acido-basiques à l'interface adhésif-substrat.

a) Liaisons covalentes

Dans le cas d'interfaces métal/polymère, les liaisons covalentes les plus couramment établies sont celles formées avec un agent couplant de type silane (voir § 1.2.3) qui peut être présent dans la formulation de l'adhésif ou appliqué sur le substrat.

b) Liaisons ioniques

Des liaisons ioniques peuvent intervenir entre le substrat et l'adhésif. Par exemple, il a été montré que les ions carboxylates [7], formés à partir d'acide carboxylique, interagissaient ioniquement avec les oxydes d'un substrat d'aluminium. Ainsi, l'acide carboxylique présent dans les adhésifs acryliques

améliorerait leur adhésion sur la surface des métaux. Par contre, le mécanisme ionique peut entraîner une accélération de la dégradation du joint en présence d'eau, mais qui serait recouvrable au séchage.

c) Acide-base de Lewis

Les oxydes métalliques présents à la surface du substrat métallique peuvent revêtir un caractère acide ou basique et interagir, par exemple, avec les composés de type amine des adhésifs de type époxy, souvent présents dans les formulations adhésives

1.2 Assemblage métal/polymère

1.2.1 La surface métallique

La couche superficielle des métaux est perturbée par rapport au cœur, de par sa fabrication, sa mise en forme et par le milieu qui l'entoure. Ainsi, d'après les métallurgistes la zone "modifiée" est d'environ 25 μm [3]. En partant de la surface vers le cœur du métal, nous avons plusieurs zones [8] (Figure 4). Dans un premier temps, il y a une zone contaminée par les polluants extérieurs issus de l'environnement qui sont liés physiquement ou chimiquement à la surface comme des composés carbonés, des molécules organiques mais le plus souvent des gaz et vapeurs absorbés à partir de l'atmosphère ambiante. Ensuite, vient une zone transformée chimiquement, en particulier par conversion superficielle du métal en oxyde ou encore en sel par début de corrosion. Pour finir, il y a une zone altérée physiquement par déformation de type laminage/écrouissage et chimiquement par des espèces qui ont pu migrer du cœur vers la surface. Ces trois zones ne sont pas clairement délimitées entre elles.

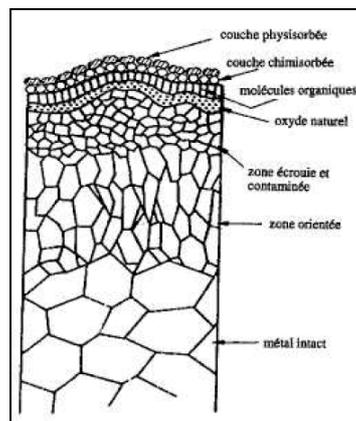
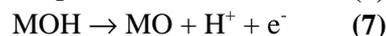


Figure 4 Microstructure de la surface d'un métal[3]

L'oxydation de la surface des métaux se fait donc au contact de l'atmosphère en présence d'eau et d'oxygène. Elle résulterait d'une réaction électrochimique [3] :



La surface des métaux est recouverte d'une couche d'oxydes hydratés de 4 à 100 nm d'épaisseur (Figure 5).

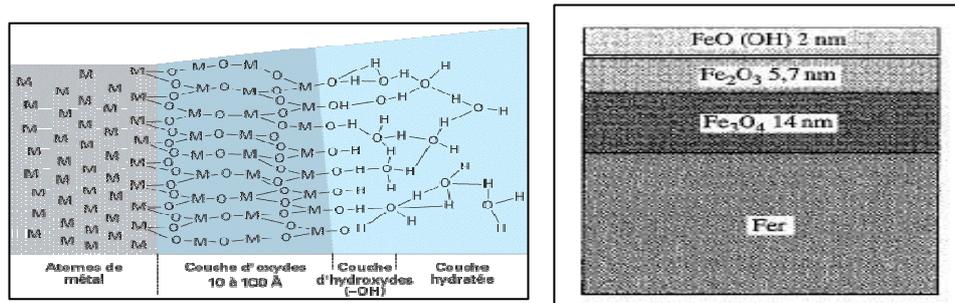


Figure 5 Couches superficielles (a) du métal en général [8] et (b) du fer [3]

1.2.2 Interaction adhésif-oxydes métalliques

a) L'interphase

Beaucoup de peintures et d'adhésifs sont à base de mélange époxy-amine. La présence d'une interphase entre la formulation époxy/amine et les substrats métalliques, de composition différente de celle au cœur de la peinture, a été mis en évidence par plusieurs auteurs. Elle se forme grâce à la réaction entre les monomères époxydes et amines et les oxydes/hydroxydes de la surface du métal. L'interphase diffère selon le type d'adhésif et de substrat en nature et en épaisseur. Le métal peut catalyser la polymérisation à l'interphase, comme l'acier sur le revêtement époxy/BF₃-monoéthylamine. L'interphase peut également posséder une température de transition vitreuse T_g plus faible [7, 9] ou plus élevée [5, 10, 11] par rapport au cœur du polymère (Figure 6).

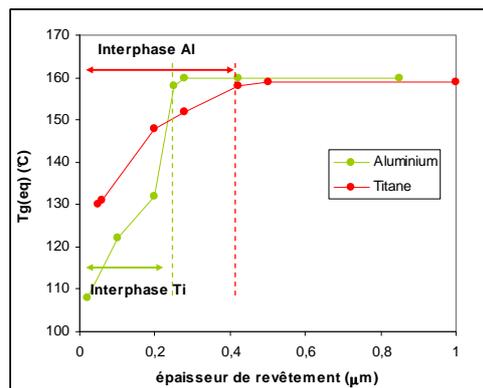


Figure 6 Propriétés de l'interphase DGEBA/IPDA - Titane et aluminium (T_g_{eq})[12]

b) Mécanismes de formation de l'interphase

Les mécanismes de formation de l'interphase entre un système époxy/diamine et la surface d'un métal ont été expliqués notamment par A.A. Roche et al. [12-14]. Ils ont mis en évidence le rôle prépondérant de la diamine dans cette modification de la zone interfaciale. D'après les auteurs, il y aurait, dans un premier temps, chimisorption des groupements amines sur la surface métallique (Figure 7) qui réagiraient avec les ions métalliques dissous pour former des complexes organométalliques. Ainsi, les amines modifiées perdent leur fonctionnalité et entraînent une diminution du taux de réticulation et de la T_g à l'interphase.

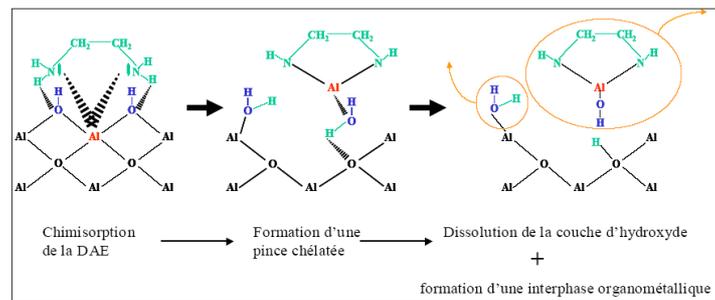


Figure 7 Schéma d'une interphase organométallique entre éthylène diamine et aluminium [14]

Plusieurs études [13-16] ont montré une possible cristallisation des amines modifiées (complexes organométalliques) au contact d'une surface d'aluminium et de titane, ce qui est le cas pour l'isophorone diamine (IPDA). En effet, lorsque la concentration de complexes métalliques de l'IPDA dépasse sa limite de solubilité, les complexes cristallisent. Il est à noter que des essais d'application d'autres diamines aliphatiques (DETA, éthylène diamine (DAE), Propanediamine, butanediamine, pentanediamine) sur des surfaces de métaux non alliés ont été réalisés par Aufray [14] et aucune n'a cristallisé.

Plusieurs facteurs paraissent influencer la formation et les caractéristiques de cette interphase :

- Le temps de contact entre la surface métallique et l'amine : Roche et Aufray [12, 14], ont testé l'effet du temps de contact entre l'amine liquide et les substrats d'aluminium et de titane. L'amine ainsi modifiée est incorporée dans une DGEBA, et les caractéristiques du polymère obtenu ont été mesurées. Ils ont constaté, une diminution de la Tg et une augmentation de l'épaisseur de l'interphase avec une augmentation du temps de contact liquide/solide.

- Le type d'oxydes à la surface du métal : Roche et al. [12] obtiennent des épaisseurs d'interphase différentes en appliquant un mélange DGEBA/IPDA sur des substrats de titane (400 μm) et d'aluminium (200 μm) (Figure 6). Les auteurs imputent cette observation à la différence de vitesse de dissolution des oxydes TiO_2 et Al_2O_3 .

- La viscosité du mélange adhésif : Montois [15] a étudié un mélange de DGEBA/IPDA à différentes viscosités sur un substrat de titane et a constaté la présence d'une interphase pour les polymères de haute viscosité mais de Tg moins importante que l'interphase obtenue avec des polymères de plus faible viscosité. D'autre part, Aufray [14] a mis en évidence par spectroscopie infrarouge une diminution de l'épaisseur de l'interphase avec l'augmentation de la viscosité des prépolymères époxy/diamine.

1.2.3 Préparation de surface

Comme nous l'avons évoqué au §1.2.1 la surface métallique possède une couche superficielle contaminée défavorable au collage. Ainsi, il est nécessaire de faire subir à la surface un ou des traitements permettant de la décontaminer. La préparation de surface [8] vise à :

- éliminer les saletés, pollutions, huiles et lubrifiants de laminage ;
- éliminer les couches adsorbées (eau...) ;
- éliminer les couches plus ou moins adhérentes (oxydes naturels, oxydes hydratés) jusqu'à retrouver le métal nu, parfaitement propre ;
- faire en sorte que l'adhésif mouille bien la surface ;
- augmenter la rugosité de surface, pour augmenter l'accrochage mécanique ;
- recréer une nouvelle couche réactive d'oxyde ou une autre couche solide sur laquelle l'adhésif choisi adhérera fortement.

L'application de l'adhésif en milieu offshore pousse à l'utilisation d'un acier non zingué et oxydable et à une simplification maximale des traitements de surfaces. Le décapage chimique apparaît comme une technique de traitement apportant de bonnes caractéristiques d'adhésion, mais n'étant pas utilisable sur une plateforme pétrolière pour des raisons d'hygiène, sécurité et de mise en oeuvre, nous ne la

développerons pas dans ce travail. Nous retiendrons ici les préparations de surfaces les plus utilisées pour l'acier, qui sont très efficaces : le sablage et le dégraissage.

a) *Traitement mécanique : le sablage ou grenailage*

Le sablage et le grenailage sont des techniques qui projettent respectivement des particules minérales (corindon,...) et métalliques de grande dureté sur la surface métallique. Ces traitements mécaniques permettent d'éliminer à la fois les couches contaminantes comme les huiles, poussières, mais également les couches d'oxydes superficielles fragiles. Ils permettent d'obtenir une rugosité de surface bien contrôlée (microstructure régulière).

b) *Le dégraissage*

Le dégraissage permet d'éliminer tout agent contaminant déposé à la surface comme les huiles, les graisses,... Le dégraissage le plus efficace est celui par solvant, souvent l'acétone. Il peut se décrire par la succession d'étapes qui conduisent à la dissolution d'une couche d'acide gras [3]. Le produit se désorbe et diffuse dans le solvant.

1.2.4 Promoteurs d'adhérence : les organosilanes

Comme nous l'avons expliqué au §1.1, l'adhésion entre deux solides se fait essentiellement grâce à des interactions physiques de faible énergie de liaison. Toutefois, la présence d'interactions chimiques de type covalentes, de forte énergie de liaisons, permettrait une meilleure adhésion. Pour créer ce type de liaisons, des composants bifonctionnels X-R-Y sont utilisés. Une fonction se lie au substrat et l'autre à l'adhésif. On les appelle agents de couplage ou promoteurs d'adhérence. Les organosilanes sont les promoteurs d'adhérence les plus fréquemment utilisés. Ils ne nécessitent pas une technique avancée, tout en apportant une amélioration dans l'adhésion initiale et en milieu humide [17]. Les silanes sont de la forme Y-Si(OR)₃, où Y est la fonction permettant de se lier à la partie organique de l'adhésif et R la fonction qui lui permet de se lier au substrat métallique.

Selon le polymère utilisé comme adhésif, il existe plusieurs organosilanes qui diffèrent par leur fonction Y (Tableau 1). Notamment, pour un assemblage époxy-amine/métal, les silanes classiquement utilisés sont le GPMS et l'APES qui présentent des fonctions oxirane et amine susceptibles de réagir avec l'adhésif.

Tableau 1 *Organosilanes GPMS et APES [17]*

γ -glycidoxypropyltriméthoxysilane	$\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O}(\text{CH}_2)_3 \text{Si}(\text{O}(\text{CH}_2)_3)_3$	GPMS
γ -aminopropyltriéthoxysilane	$\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	APES

La réaction possible des organosilanes avec le métal se fait en plusieurs étapes (Figure 8) :

- Hydrolyse des fonctions OR ;
- Réaction de condensation des groupements hydroxyles du silane avec ceux de la surface du métal produisant un dégagement d'eau.

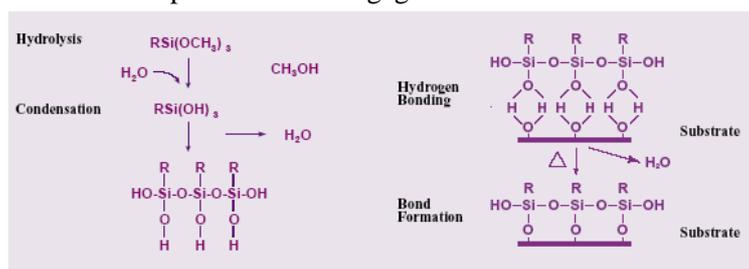


Figure 8 *Mécanismes de réaction silane-métal [18]*

Les organosilanes peuvent être utilisés sous deux formes [17] : additives ou de traitement de surface.

a) *Additif*

Le composé est inséré dans la formulation de l'adhésif. Le problème engendré par cette forme est la réaction possible entre les éléments de l'adhésif (solvants, monomère, durcisseur) et le silane. Par exemple, le silane APES peut réagir avec les groupes époxydes de la résine et le GPMS avec les groupes amines du durcisseur. Ces réactions peuvent créer une polymérisation prématurée et/ou réduire la concentration des silanes à la surface du substrat [17].

b) *Primaire de surface*

La couche de silane est directement appliquée sur la surface du substrat. Elle peut être appliquée à partir d'une solution solvant, ou bien par dépôt en phase vapeur ou plasma, mais la déposition par solvant est la plus simple et la plus usuelle. La solution est un solvant, en général de l'eau, contenant entre 1 et 2% en masse de silane. La présence d'eau comme solvant permet l'hydrolyse nécessaire à la bonne interaction silane-métal. Les conditions d'application du silane sur la surface du substrat sont essentielles. Le pH de la solution solvant permet d'accélérer ou de retarder l'hydrolyse [19] et peut compromettre l'action du silane [20-23], ce qui est également le cas d'une concentration de silane trop élevées et en conséquence une épaisseur trop importante [17, 24]. Il est à noter que Walker [17] a mis en évidence que le silane sous forme de primaire améliore plus efficacement l'adhérence des assemblages adhésifs que sous forme additive.

Ces différents paramètres de mises en œuvre complexifient l'application du silane sur les substrats métalliques et peuvent empêcher son application sur les plateformes offshore.

1.2.5 Caractérisation mécanique des assemblages

Selon le dictionnaire, l'adhérence est l'état d'une chose qui colle, qui tient à une autre et selon les scientifiques, l'adhérence manifeste la difficulté de séparer deux corps et correspond à la force nécessaire à la rupture de l'assemblage. Ainsi, pour évaluer l'efficacité d'un assemblage, il est nécessaire de mesurer mécaniquement l'adhérence entre le substrat et l'adhésif. Pour séparer un joint collé, il faut appliquer une force par l'intermédiaire des substrats qui se déplacent, ce qui conduit à une rupture donc à une énergie de rupture. Toute déformation peut se décomposer mathématiquement en une combinaison des déformations selon les trois axes cartésiens (modes I à III) (Figure 9).

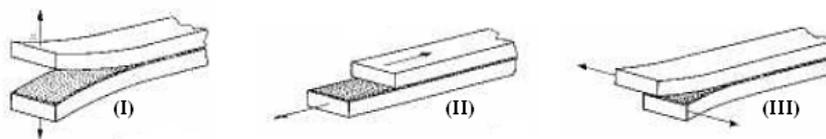


Figure 9 Modes de déformation fondamentaux : (I) clivage, (II) Cisaillement longitudinale, (III) Cisaillement transversale [2]

Ainsi, l'application d'une force sur les substrats conduit à la rupture de l'assemblage, mais cette rupture peut se situer à plusieurs endroits (Figure 10):

- au sein du substrat ;
- au sein de l'adhésif, la rupture est alors dite cohésive ;
- à l'interface, la rupture est dite alors adhésive.

Les ruptures peuvent aussi se produire dans diverses zones de l'adhésif, on dit alors que la rupture est mixte (cohésive et adhésive) (Figure 10)

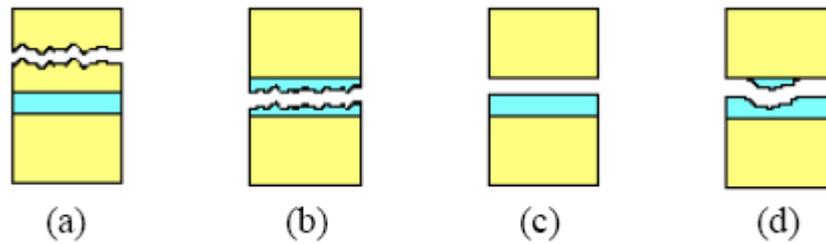


Figure 10 Ruptures possibles dans un joint collé : (a) rupture dans le substrat, (b) rupture cohésive, (c) rupture adhésive, (d) rupture mixte [15]

Il existe classiquement deux approches pour caractériser la tenue mécanique d'un assemblage adhésif :

- la mesure d'énergie de rupture où la rupture intervient à partir d'un défaut artificiel.
- la mesure de contrainte de rupture où la rupture intervient sans ajout de défaut à la structure.

Pour la détermination de l'énergie de rupture, la sollicitation en mode I est fréquemment utilisée. Les méthodes de sollicitation en mode I les plus usitées sont celles par clivage (mode I, détermination de G_{IC}) :

- le clivage en coin (ISO 10354) : le joint collé est clivé en introduisant un coin de hauteur h , entre les deux substrats. Lorsqu'il pénètre dans le joint, l'adhésif se casse (très rapidement au début), puis la fracture s'arrête lorsque l'énergie élastique stockée dans la lame devient égale à l'énergie de fracture.
- le Double Cantiliver Beam (ISO 15107), en particulier Tapered Double Cantilever Beam (ASTM D 3433). Deux blocs sont collés entre eux. Une fissure initiale est formée, soit par une zone non collée, soit par précraquage. En écartant les blocs sous l'action d'une force F , la fissure croît d'une longueur a_0 qui est reliée, dans le cas d'un système élastique, à l'énergie de rupture (interfaciale ou cohésive) du système.

Les essais de clivage mesurent la résistance d'un joint collé à vitesse de sollicitation nulle. La sollicitation en mode I permet de visualiser l'avancée de fissure durant le vieillissement et de relier ainsi l'énergie de rupture, en général interfaciale, au vieillissement des assemblages [15, 25, 26]. Dans le cadre de notre étude, ce type d'assemblage n'étant pas utilisé, ils ne seront donc pas décrits plus en détail.

La seconde approche pour évaluer l'adhérence est détaillée ci-après. Il existe différents assemblages pour ce mode de sollicitation.

a) 'Cisaillement'

La caractérisation de la tenue mécanique des assemblages par 'cisaillement' [2, 3, 5, 27] (Figure 11) se définit par des paramètres de fracture qui sont la contrainte et la déformation à la rupture, ainsi que le module de cisaillement. Des modèles analytiques permettent, en dehors des paramètres de rupture, de caractériser l'état de contrainte global dans l'adhésif.

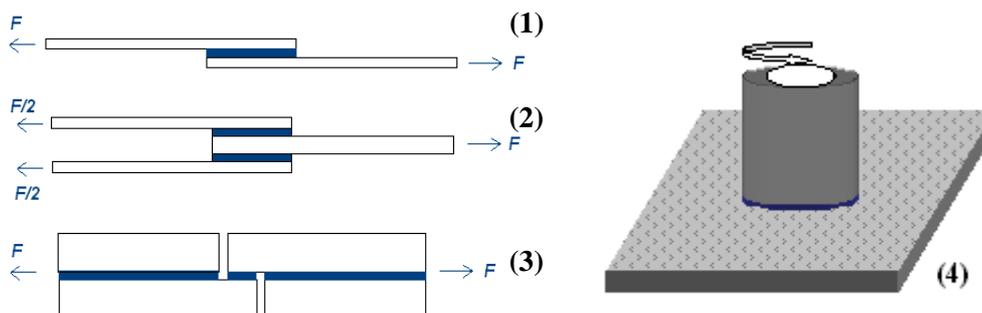


Figure 11 Essais de 'cisaillement' (1) cisaillement simple recouvrement (2) cisaillement double recouvrement (3) Thick adherend shear test (4) torsion (Napkin ring test).

Les essais de simple et double recouvrement, sont souvent utilisés pour avoir une première estimation de la capacité adhésive des joints substrat-adhésif.

Cisaillement simple recouvrement (Single lap shear joint) (ISO 4587)

De par sa simplicité de mise en œuvre, l'essai de simple recouvrement est souvent utilisé pour avoir une première information sur la tenue mécanique des assemblages. Cependant, la sollicitation n'est pas un cisaillement pur car le fléchissement du substrat introduit un moment de flexion à l'extrémité du joint de colle. De nombreuses études analytiques de l'état de contrainte dans l'adhésif ont été réalisées. Elles ont été initiées par Volkersen [28] qui considérait les substrats et adhésifs comme des matériaux élastiques et ne prenait pas en compte le fléchissement des substrats. Ensuite, les formulations analytiques ont été améliorées par Goland & Reissner [29] qui considéraient le fléchissement des substrats. Adams et al. [30] ont développé ensuite des méthodes numériques par éléments finis en considérant la plasticité des substrats métalliques. Ils ont pu mettre en valeur l'effet néfaste du fléchissement du substrat sur la rupture de l'assemblage et montrer l'effet de concentration de contrainte à l'extrémité du joint d'adhésif.

Double lap shear joint (ASTM D3528)

Pour le système Double Lap shear, l'assemblage de 3 substrats augmente la rigidité du montage et réduit ainsi la déformation par flexion présente sur le single lap shear joint. D'après Adams et Papiatt [31], la contrainte de clivage est diminuée d'un facteur 2 par rapport à un simple recouvrement.

Hart-Smith [32] a développé un modèle pour analyser l'état de contrainte dans ce type de montage. A la différence de Volkersen, il considère l'adhésif comme un matériau élasto-plastique parfait. Il découple la contrainte de cisaillement de la contrainte normale et détermine le maximum de contrainte de clivage aux extrémités du recouvrement selon la relation suivante :

$$\frac{\sigma_{yy}}{\tau_{xy}}(\max) = \left(\frac{3(1-\nu_s^2)E_a}{E_s}\right)^{1/4} \left(\frac{d}{h_a}\right)^{1/4} \quad (20)$$

- avec σ_{yy} : Contrainte normale
- τ_{xy} : Contrainte de cisaillement
- ν_s : Coefficient de poisson du substrat
- E_a : Module élastique de l'adhésif
- E_s : Module élastique du substrat
- d : Epaisseur du substrat
- h_a : Epaisseur de l'adhésif

Le double recouvrement permet, de par sa symétrie, de réduire les contraintes normales au sein de l'adhésif. Cependant, il existe toujours des moments de flexions internes créant des contraintes normales qui sont distribuées dans l'adhésif selon l'évolution présentée par la Figure 12.

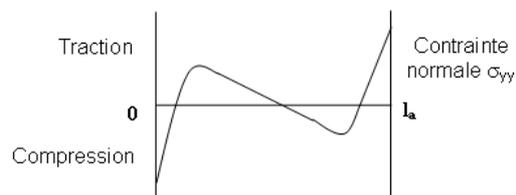


Figure 12 Distribution de la contrainte normale dans la couche d'adhésif [2]

Thick Adherend Shear Test (TAST) (ISO13445)

Vue l'épaisseur et donc la rigidité des substrats, cet essai est souvent considéré comme procurant une déformation en cisaillement pur et engendrant au sein de l'adhésif une contrainte uniforme. D'après Kinloch [2], malgré sa facilité de mise en œuvre, il y aurait une concentration de contrainte aux extrémités du recouvrement et une contrainte de clivage au sein de l'adhésif. Cependant, il a comparé des propriétés mécaniques d'échantillons époxy/métal évaluées par un essai de torsion (cisaillement pur) et par cet essai du TAST, les résultats se sont révélés pratiquement identiques. Post et al. [33] ont étudié l'état de contrainte d'un adhésif sous TAST en mesurant les déplacements dans l'adhésif par interférométrie de Moiré. Ils ont pu mettre en évidence de faibles déplacements transverses dans l'épaisseur de l'adhésif par rapport aux déplacements en cisaillement (diminution d'un facteur 2). De plus, d'autres études [34] ont montré que le cisaillement était relativement uniforme et la contrainte de clivage minimale pour des épaisseurs d'adhésifs élevées (Figure 13).

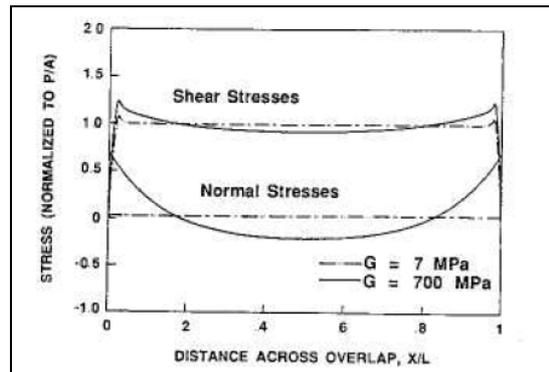


Figure 13 *Distribution de contrainte de cisaillement et normale dans des adhésifs de module de cisaillement de 7 et 700 MPa en TAST [33]*

b) Essai Arcan

Le montage Arcan (Figure 14) permet d'appliquer des combinaisons de contrainte cisaillement-traction sur les assemblages. Il permet, notamment, d'obtenir un état de pur cisaillement dans un assemblage collé pratiquement libre de toute contrainte normale. En comparant l'état de contrainte dans un adhésif entre un TAST et le montage Arcan, Weissberg et Arcan [35] ont montré que la taille relative de la région de traction et de compression est de 1,2% de la longueur collée dans le montage Arcan et de 20% dans le TAST. Ainsi, ce test peut solliciter un assemblage collé sous un cisaillement pur. Cependant, l'avantage particulier de ce montage est de pouvoir déterminer l'enveloppe plastique et de fracture d'un assemblage ($\tau=f(\sigma)$).

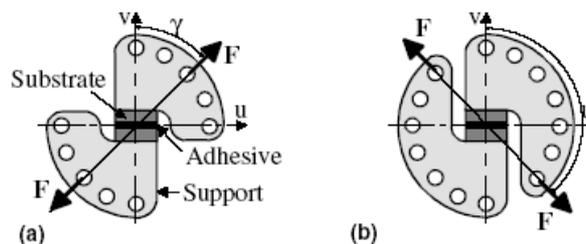


Figure 14 (a) *montage arcan*, (b) *montage arcan modifié pour ajout de compression [36]*

De plus, il a été démontré qu'il existe un effet de bord dans les éprouvettes des essais classiques de cisaillement [37-39]. En effet, la différence de rigidité entre le substrat et l'adhésif et la géométrie aux bords des joints de colle (angle droit) entraîne des concentrations de contraintes aux bords du joint de colle. De plus, le fléchissement des substrats ne fait qu'accentuer cette concentration de contrainte. Ainsi, le moindre défaut dans l'adhésif ou à la surface du substrat peut entraîner une rupture

prématurée de l'assemblage. C'est pourquoi, Cognard et Davies [36], ont amélioré les éprouvettes du montage Arcan, pour diminuer les concentrations de contraintes induites par les effets de bords (angle droit). Pour cela, ils ont usiné un bec au bord des supports. En analysant, par éléments finis, l'influence de l'angle du bec sur la distribution de contrainte dans l'adhésif, ils ont pu constater qu'un angle de bec situé entre 30 et 45° éliminait les concentrations de contrainte au bord de l'adhésif. Ce montage sera notamment utilisé dans le cadre de notre étude.

1.3 Durabilité des assemblages métal/adhésif en milieu humide

En service, les assemblages collés sont soumis à trois types de sollicitations couplées, périodiques ou statiques :

- les contraintes mécaniques,
- les variations de température,
- les sollicitations environnementales, principalement l'humidité.

Ces sollicitations de fonctionnement sont des facteurs de diminution de la tenue mécanique des assemblages et de perte de la fonction d'adhérence. Nous nous attacherons plus particulièrement aux mécanismes de dégradation par l'eau dans ces assemblages métal/adhésif en milieu humide. L'eau peut accéder au système en diffusant dans l'adhésif et à l'interface adhésif/substrat. Cela peut entraîner plusieurs conséquences, réversibles ou non, au niveau de l'adhésif lui-même et au niveau de l'interface.

1.3.1 Mécanismes de diffusion de l'eau dans les polymères

L'action de l'eau dans un polymère se réalise via un mécanisme de diffusion/sorption des molécules d'eau dans la matrice. Il existe plusieurs modèles pour décrire le comportement de l'eau dans une matrice polymère [40, 41]. Le modèle le plus simple est celui de Fick [41] qui définit la diffusion/sorption de l'eau dans la matrice de polymère sans interactions particulières entre l'eau et le polymère.

a) Modèle de Fick

Deux lois ont été établies par Fick. Lorsque le matériau est isotrope, le gradient de concentration de l'espèce diffusante C, induit un flux qui lui est proportionnel, ce qui correspond à la première loi (équation (8)). La seconde loi correspond au bilan de conservation de matière au cours de la diffusion. Elle se définit par l'équation (équation (9)).

$$\vec{F} = -D \cdot \text{grad} \vec{C} \quad \text{et} \quad \frac{dC}{dt} = \text{div} \vec{F} \quad (8),(9)$$

avec F : flux de matière ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);
D : coefficient de diffusion ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);
C : concentration en soluté (m^{-3}).

Si l'on considère une direction unidirectionnelle et D indépendant de la concentration, les deux lois deviennent :

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{et} \quad \frac{dC}{dt} = D \frac{d^2 C}{dx^2} \quad (10)$$

Dans le cas particulier d'une plaque mince infinie d'épaisseur $2l$, au sein de laquelle est dissoute une espèce diffusante, initialement à la concentration uniforme C_0 et dont les surfaces sont gardées à la concentration uniforme C_1 , alors, l'évolution spatiale et temporelle de la concentration de soluté est donnée par :

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp\left(-D \frac{(2n+1)^2}{4e^2} \pi^2 t\right) \cos \frac{(2n+1)\pi \cdot x}{2e} \quad (11)$$

avec D : coefficient de diffusion
x : distance à partir du plan central de la plaque

t : temps d'immersion dans le fluide

e : demi-épaisseur de plaque

En considérant que M_t représente la masse de diffusant absorbée au temps t, et M_∞ la masse à saturation après un temps infini, alors :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp\left(-\frac{(2n+1)^2}{4e^2} D \pi^2 t\right) \right] \quad (12)$$

Expérimentalement, cela se traduit par un gain massique évoluant linéairement avec la racine carrée du temps puis se stabilisant à une valeur masse de saturation M_∞ .

Si l'on considère une diffusion dans les trois directions de l'espace, la relation (12) devient :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \left[\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2 (2m+1)^2 (2p+1)^2} \cdot \exp\left(-\left(\frac{(2n+1)^2}{4e^2} + \frac{(2m+1)^2}{4L^2} + \frac{(2p+1)^2}{4h^2}\right) D \pi^2 t\right) \right] \quad (13)$$

Avec L : demi-longueur de plaque

h : demi-largeur de plaque

Les phénomènes de diffusion étant des phénomènes thermo-activés, le coefficient de diffusion dépend de la température suivant une loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (14)$$

avec E_a : Energie d'activation de la diffusion (J)

D_0 : constante de diffusion ($m^2 \cdot s^{-1}$)

T : température d'essai (K)

R : constante des gaz parfaits ($8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

b) Modèle de Langmuir

Le modèle de Fick n'est pas toujours adapté pour simuler le comportement de prise en eau dans les polymères. Par exemple, l'absence de stabilisation de la prise en eau aux temps longs limite l'utilisation de ce type de modèle.

Un modèle représentatif des courbes de prise en eau à deux paliers est celui de Langmuir [41, 42] qui considère un système de n molécules d'eau libres, et N molécules d'eau liées. À un instant donné, il y a γn molécules piégées parmi les n molécules libres et βN molécules libres parmi les N piégées, on peut donc écrire :

$$\begin{cases} \frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{\partial N}{\partial t} \\ \frac{\partial N}{\partial t} = \gamma n - \beta N \end{cases} \quad (15),(16)$$

A saturation, on a $\gamma n = \beta N$. En utilisant les équations de base de Fick et le concept de piégeage, on obtient :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\pi^{3/2}} \left(\frac{\beta}{\beta + \gamma} M_\infty \right) \sqrt{kt} \quad \text{pour } (kt \leq (0,7)^{0,5}) \quad (17)$$

$$M_t = M_\infty \left(1 - \frac{\gamma}{\beta + \gamma} e^{-\beta t} \right) \quad \text{pour } (kt \geq 1) \quad (18)$$

$$\text{avec } k = \frac{\pi^2 D}{L} \quad (19)$$

Contrairement à Fick, la loi de Langmuir dépend de l'épaisseur de l'échantillon. La Figure 15 compare les gains massiques selon Langmuir en fonction de trois épaisseurs d'échantillon.

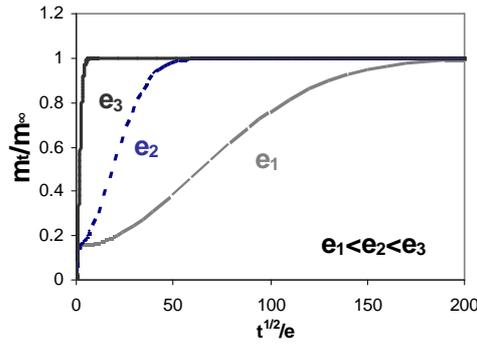


Figure 15 *Modèle de Langmuir pour différentes épaisseurs d'échantillon*

A partir d'une certaine épaisseur (ici e_3) d'échantillon le gain massique selon Langmuir s'apparente à une loi de Fick.

1.3.2 Conséquences de la diffusion d'eau sur les polymères

a) *Effet réversible : la plastification*

De nombreuses études sur les résines époxy [43-49] ont montré que la température de transition vitreuse (T_g) diminue au fur et à mesure de l'augmentation de la masse d'eau absorbée par la matrice époxy jusqu'à atteindre une valeur constante. La diminution de la transition vitreuse peut être expliquée par la théorie du volume libre. Cette théorie considère que la plastification résulte d'une augmentation du volume du polymère liée à l'introduction de molécules d'eau dans le réseau. La température de transition vitreuse du réseau époxy plastifié peut être exprimée par l'équation de Bueche [50] :

$$T_g = \frac{\alpha_p V_p T_g(p) + \alpha_e (1 - V_p) T_g(e)}{\alpha_p V_p + \alpha_e (1 - V_p)} \quad (20)$$

Ou par l'équation simplifiée de Fox [51] :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{M_p}{T_{g(p)}} + \frac{M_e}{T_{g(e)}} \quad (21)$$

avec $T_g(p)$ et $T_g(e)$ étant respectivement les températures de transitions vitreuses du polymère et de l'eau, V_p la fraction volumique du polymère, et $M_{e/p}$ et $\alpha_{e/p}$ étant respectivement la fraction massique et le coefficient d'expansion des composants eau et polymère. La T_g de l'eau n'a pas clairement été déterminée, selon les auteurs elle diffère.

b) *Effet irréversible : l'hydrolyse*

Cause principale de la dégradation irréversible au sein de l'adhésif, l'hydrolyse est induite par une réaction de rupture de chaîne avec une molécule d'eau selon le mécanisme réactionnel suivant :



L'hydrolyse entraîne une scission des chaînes de polymère, et les molécules hydrolysées diffusent potentiellement hors de la matrice. Ce phénomène est appelé la lixiviation. Le processus d'hydrolyse accompagné de lixiviation est généralement visible par la mesure de la masse de l'échantillon au cours du temps d'immersion dans l'eau. En effet, après les premiers temps d'immersion suivant une absorption fickienne classique de l'eau jusqu'au palier de pseudo-saturation, l'hydrolyse se réalise, et des molécules sont rejetées dans l'eau entraînant une perte de masse. Par exemple, Xiao et al. [46, 52-54] ont mis en évidence un phénomène d'hydrolyse du système DGEBA/Dicyandiamine (DDA) à partir d'une température de vieillissement de 50°C.

c) *Effet irréversible : la dégradation osmotique*

L'eau peut également créer des microcavités irréversibles au sein de la matrice époxy due à la pression osmotique qui est une force de transport des molécules d'eau dans un polymère [40, 55]. En effet, les systèmes époxy peuvent être hydrolysés au niveau des chaînes pendantes et les molécules sont rejetées dans l'eau contenue dans la matrice. Ainsi, il se crée un gradient osmotique entre l'eau du milieu de vieillissement, en particulier l'eau déionisée ne comportant pas ou peu de solutés, et l'eau absorbée dans l'adhésif, comportant les espèces hydrolysées. Des microcavités puis des cloques remplies d'eau se forment au sein du polymère sous l'effet de la pression osmotique. La pression osmotique Π pouvant être engendrée sur une membrane séparant deux solvants d'activités différentes (a et a_i) est représentée par la relation suivante :

$$\Pi = \frac{RT}{V_m} \cdot \ln \frac{a}{a_i} \quad (23)$$

Avec V_m : volume molaire de l'eau

L'eau déionisée, ne contenant aucun solutés, possède une activité de 1. La pression osmotique pouvant engendrer des microcavités interviendrait plus rapidement en eau déionisée qu'en eau salée.

Ce phénomène de dégradation osmotique a notamment été observé sur des adhésifs de type époxy. Ce gradient entraîne une reprise de masse d'eau absorbée par la matrice après avoir atteint une pseudo-saturation [45, 56].

Il est à noter que la diminution de la T_g associée à la plastification, ne paraît pas être influencée par les dégradations irréversibles [43, 45, 46, 57]. Par exemple, Ivanova et al. [58, 59] ont montré que le remplissage des microcavités n'entraînait pas d'évolution sur la transition vitreuse (Figure 16).

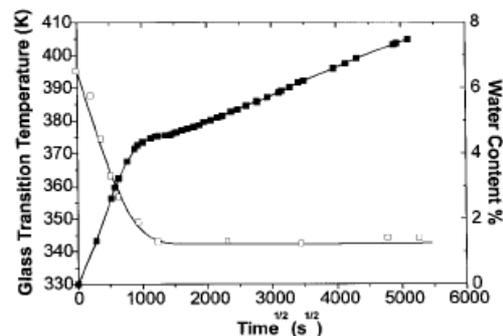


Figure 16 Évolutions gravimétrique et de la transition vitreuse d'un système DGEBA/Dicyandiamine immergé dans l'eau déionisée à 65 °C [59]

1.3.3 Mécanismes de dégradation de l'interface métal/ adhésif par l'eau

Les effets physiques et chimiques relatifs à l'incursion de l'eau au sein de l'adhésif ne peuvent expliquer à eux seuls les ruptures rapides observées par délaminage en milieu humide. La diffusion de l'eau au sein de l'interface polymère/substrat peut être beaucoup plus rapide que celle dans l'adhésif en lui-même, ce qui souligne l'importance des liaisons à l'interface. Zanni-Deffarges [60] explique cette diffusion plus rapide par un processus de diffusion capillaire s'ajoutant à celui de la progression de gradient de concentration. Le front de pénétration de l'eau peut être comparé à une goutte d'eau qui s'étale sur une surface solide. Il présenterait ainsi, au niveau de la ligne triple substrat oxydé/adhésif humide/adhésif sec, un déséquilibre ayant pour conséquence une accélération de la pénétration de l'eau dans le joint dans l'interphase. Cette diffusion à l'interface a été mise en évidence par Wahab et al. [61]. Ils ont observé expérimentalement que le flux dans un disque associé à une feuille d'aluminium percée (ajout d'interface) était 50% supérieur à celui d'un disque d'adhésif massif avec une feuille d'aluminium non percée. Knox [62] a également constaté qu'un assemblage acier/epoxy avec un congé d'adhésif présentait la plus grande durabilité et ne présentait pas de rupture interfaciale contrairement aux systèmes classiques.

Cognard [3] propose également un mécanisme d'endommagement osmotique similaire à celui présenté pour le délaminage des revêtements [55]. Le mécanisme se divise en quatre phases (Figure 17). Après la diffusion de l'eau dans la matrice de polymère et la création des liaisons aux sites polaires du polymère, l'eau se condense dans les éventuels pores et à l'interface. Si des impuretés et des traces de sels à la surface sont solubles dans l'eau, il se développe une pression osmotique élevée au niveau de l'interphase au voisinage du substrat et l'eau s'associe en agrégats à l'interface. Ces agrégats se rejoignent jusqu'à la rupture totale de l'interface adhésif/substrat.

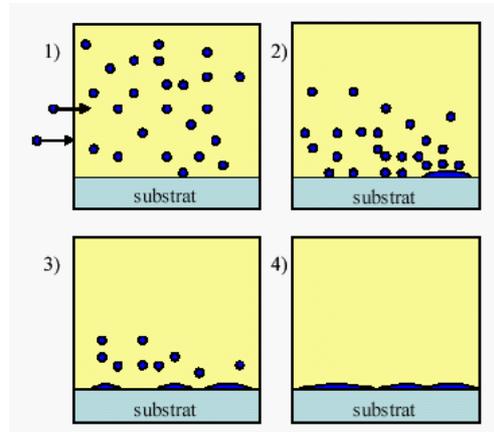


Figure 17 Mécanismes d'endommagement par l'eau des joints adhésifs selon Cognard [3]

Kinloch [2] propose une approche thermodynamique pour la dégradation de l'interface. Elle se base sur la théorie selon laquelle l'adhésion s'effectue seulement par l'intermédiaire de liaisons physiques. S'il y a présence de liquide à l'interface substrat-adhésif, notamment d'eau, le travail d'adhésion W_A peut être modifié et devenir W_{AL} :

$$W_A = \gamma_a + \gamma_s - \gamma_{as} \text{ et } W_{AL} = \gamma_{al} + \gamma_{sl} - \gamma_{as} \quad (24)$$

- Avec
- γ_a : Energie libre de la surface d'adhésif
 - γ_s : Energie libre de la surface du substrat
 - γ_{sl} : Energie libre de l'interface liquide-substrat
 - γ_{al} : Energie libre de l'interface adhésif-liquide
 - γ_{as} : Energie libre de l'interface adhésif-substrat

Ainsi, avec la présence d'eau, le travail d'adhésion passe d'une valeur positive (W_A) traduisant un état stable à une valeur négative (W_{AL}) traduisant un état instable (Tableau 2). Cela crée une force qui permet à l'eau de déplacer l'adhésif par rapport à la surface du substrat. En d'autres termes, les molécules d'eau provoqueraient la rupture des liaisons secondaires liant le substrat à l'adhésif.

Tableau 2 : Travail d'adhésion d'interfaces dans l'air et l'eau [4]

Interface	Travail d'adhésion (mJ/m ²)		Délaminage interfacial
	Air	Eau	
Epoxy/Acier	291	-255	oui
Epoxy/Aluminium	232	-137	oui

Kinloch avance que la dégradation de l'interface s'effectue à partir d'un taux critique d'eau présent à cette interface [2]. Notamment, Brewis [63] a étudié la durabilité d'un joint aluminium époxy et a mis en évidence un taux critique d'absorption d'eau par le joint (1,45%) à partir duquel la dégradation a lieu. Popineau [25] a également observé une évolution du faciès de rupture durant le vieillissement d'assemblages aluminium-composites. Le faciès cohésif (rupture dans l'adhésif) à l'état initial devient mixte avec une partie adhésive (rupture à l'interface adhésif-aluminium) suivant la forme de front de diffusion de l'eau. Il démontre que la dégradation des liaisons aluminium-adhésif époxy a lieu à partir

d'une concentration en eau de 1,1%. Par contre, Adams [64] a étudié un assemblage simple recouvrement époxy/aluminium et a comparé les propriétés mécaniques de ce joint avec la concentration de l'eau absorbée par l'adhésif massif (diffusion Fickienne). Il en conclut qu'il n'existe pas de taux critique d'eau absorbée entraînant un délaminage rapide. En effet, les pertes de propriétés mécaniques se révèlent plus lentes que l'augmentation de la concentration d'eau au sein de l'adhésif.

La corrosion peut également être un accélérateur du délaminage du joint adhésif. Gledhill et Kinloch [65] ont avancé que la corrosion du substrat ne participait pas au délaminage directe de l'assemblage mais serait un phénomène post-délaminage adhésif-substrat métallique. Cette hypothèse a également été avancée par Funke et Leidheiser [66, 67] dans le cadre du délaminage de revêtements sur l'acier. Notamment, Fay et Davis [68] ont soumis un joint simple recouvrement acier/adhésifs époxy à un climat tropical (20-25°C avec des sprays d'eau) pendant 2 à 3 ans, selon l'adhésif, et ont analysé le faciès de rupture. Ils ont observé dans un premier temps le passage d'une rupture cohésive à adhésive, ce qui traduit un affaiblissement de l'interface, puis l'apparition de corrosion au bout d'un certain temps de vieillissement.

Un délaminage cathodique peut également intervenir pour les substrats métalliques soumis à une protection cathodique. Nous ne développerons pas ce phénomène car notre application ne met pas en jeu de protection cathodique.

Pour résumer l'effet de l'eau sur un assemblage métallique collé, un schéma a été proposé par Bruneaux [56] (Figure 18).

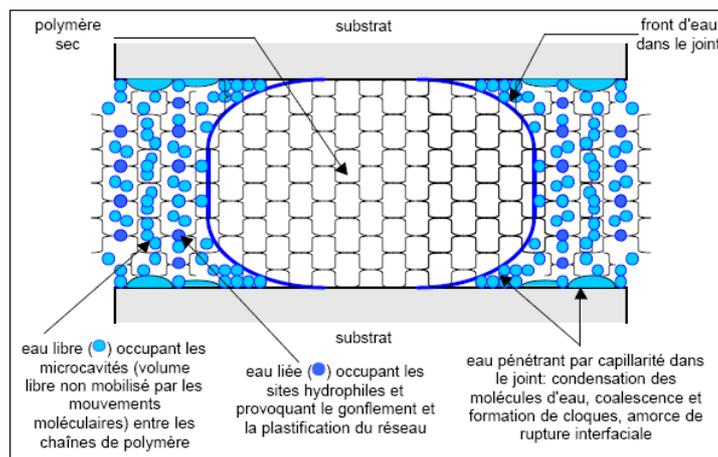


Figure 18 *Résumé de l'avancée de l'eau dans un joint et ses effets* [56]

1.3.4 Paramètres influençant le vieillissement hydrothermique

a) Influence du chargement

Un chargement extérieur sur un assemblage collé soumis à un vieillissement peut, selon la force appliquée, influencer la dégradation en milieu humide.

Au niveau de l'interface, Knox [62] a étudié un assemblage TAST acier/époxy et a constaté que la progression du front d'avancée d'eau à l'interface était plus élevée dans un assemblage contraint pendant le vieillissement. Il pense que la contrainte appliquée pourrait fragiliser les liaisons interfaciales du joint. Ainsi les réactions chimiques, intervenant dans la destruction des liaisons, pourraient être accélérées si ces dernières sont précontraintes, ce qui faciliterait la diffusion de l'eau à l'interface.

Du point de vue de l'adhésif, l'application d'une contrainte entraîne le fluage de celui-ci. Comme nous l'avons expliqué précédemment (1.3.1a), l'absorption d'eau par un polymère/adhésif entraîne un phénomène de plastification de cet adhésif se traduisant par une chute du module élastique et une

diminution des contraintes et une élévation de la déformation à rupture. Ainsi, la prise en eau des adhésifs entraîne un changement de leur comportement viscoélastique.

Plusieurs études [69-71] ont étudié l'influence du taux de chargement appliqué. En effet, l'accélération de la dégradation apparaîtrait seulement à partir d'une valeur critique de chargement. Bowditch [70] a notamment mis en valeur pour un assemblage acier/epoxy l'effet du taux de chargement sur la dégradation des assemblages en milieu humide (Figure 19). Il observe que pour un chargement en dessous d'une valeur de 20% de la force statique de rupture, aucune rupture n'avait lieu durant les 3 ans de vieillissement. Ce taux critique de chargement serait lié au fluage de l'adhésif. Un chargement statique élevé entraînerait le fluage et la rupture de l'adhésif alors qu'un faible chargement n'entraînerait qu'un fluage très faible, n'induisant pas de rupture dans le même temps.

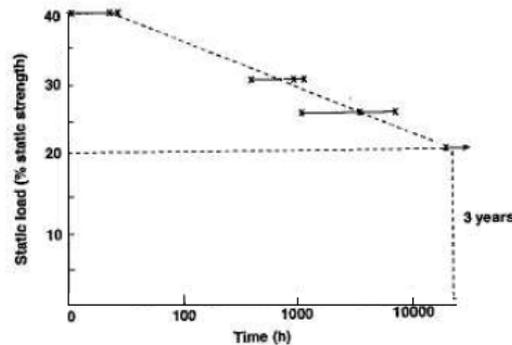


Figure 19 *Contrainte à la rupture pour un joint acier-acier assemblé avec un adhésif époxy et vieilli dans de l'eau salée à température ambiante*[70]

Il a également été constaté [70, 72, 73] qu'aux faibles chargements, il n'y avait pas de rupture et que les contraintes à la rupture des assemblages vieillis pouvaient être plus élevées qu'à l'état initial. Knox [62] a même observé sous chargement une contrainte plus élevée après vieillissement qu'à l'état non contraint vieilli. Ce comportement a été attribué par Bowditch [70] à la diminution des contraintes résiduelles de polymérisation de l'adhésif sous l'effet de la plastification de l'adhésif par l'eau.

Ainsi, l'évolution de la tenue mécanique durant le vieillissement d'assemblages sous chargement résulte des effets opposés entre la plastification de l'adhésif par l'eau qui influe sur les contraintes résiduelles, le fluage et l'accélération de la dégradation interfaciale par l'eau [70].

b) *Influence du traitement de surface*

Le décapage par projection d'abrasifs

La préparation de surface est un facteur prépondérant dans la durabilité des joints adhésifs, car comme nous l'avons expliqué précédemment, la fragilisation en milieu humide de l'assemblage se situe en particulier à l'interface. Beaucoup d'études [60, 68, 70, 74-76] ont montré la nécessité d'une préparation de surface pour améliorer l'adhérence substrat métallique/adhésif et sa durabilité. D'après Brockmann[74], le sablage est une technique qui permet de faire apparaître à la surface de l'acier des oxydes frais et plus réactifs chimiquement. Au niveau mécanique, le sablage paraît améliorer la tenue mécanique des assemblages à substrats d'acier. En effet, Brockmann [74] a comparé l'effet du sablage et du dégraissage du substrat acier sur la durabilité d'un assemblage simple recouvrement acier (inoxydable ou non)/adhésifs (époxy-nitrile, époxy bi-composant, et acrylique). L'efficacité du sablage a été clairement établie par rapport au simple dégraissage, au niveau de l'amélioration de l'adhérence initiale ou après vieillissement. Notamment, pour un adhésif époxy bi-composant polymérisable à froid, le sablage de la surface acier apporte une adhérence 1,5 fois plus importante que celle apportée par le dégraissage par l'acétone. De plus, ce dernier traitement donne une adhésion équivalente à celle d'une surface contaminée (huilée). Après 200 h dans un brouillard salin, la diminution de la résistance au cisaillement est de 32% pour le sablage et de 38% pour le dégraissage (Figure 20).

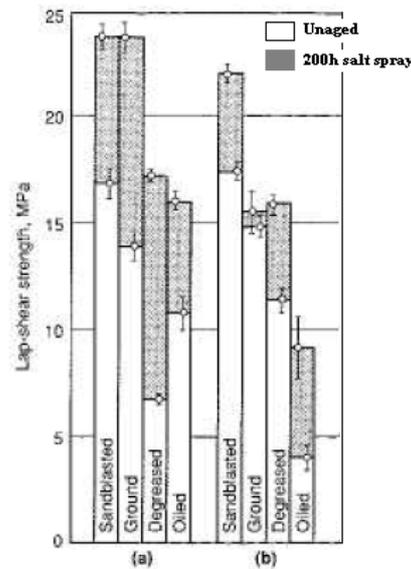


Figure 20 Effet de la surface sur l'adhésion d'un assemblage acier-acier avec un adhésif (a) époxy bicomposant et (b) un acrylique bi-composant vieilli ou non [74]

De plus, plusieurs études [77-79] ont observé que le décapage par projection d'abrasifs entraînait une augmentation de l'énergie de surface de substrats métalliques. Notamment, Harris [77] a noté que le sablage d'acier et d'aluminium augmentait la composante polaire de l'énergie de surface.

Promoteurs d'adhérence type silane

Les promoteurs d'adhérence silanes créent des ponts chimiques entre l'adhésif et le substrat métallique qui sont stables par rapport à l'eau. Les silanes utilisés pour ce type d'assemblage sont ceux comportant des fonctionnalités pouvant réagir avec le mélange époxy, c'est à dire l'APES ou AAMS qui comportent une fonctionnalité amine et le γ -GPMS qui possède une fonctionnalité oxirane (Tableau 1).

Plusieurs études [17, 19, 20, 80] ont montré l'efficacité des silanes pour améliorer la durabilité des joints collés époxy/acier. Par exemple, un joint collé acier inoxydable/époxy-polyamide placé dans un milieu humide (100% HR) à 21°C voit son temps de vie au minimum doubler lorsqu'un promoteur silane est appliqué sur la surface métallique (Figure 21 (a)). De plus, la rupture passe d'adhésive à cohésive, ce qui démontre l'efficacité du silane à améliorer la durabilité de l'adhésion adhésif/métal. Gettings et Kinloch [80] ont également montré que l'application du GPMS sur une surface acier permettait de limiter de façon certaine la réduction des propriétés mécaniques avec le temps de vieillissement par rapport à un sablage classique. Cependant, à cause de la méthode d'application [20-23], l'APES n'améliore pas les propriétés mécaniques pendant le vieillissement.

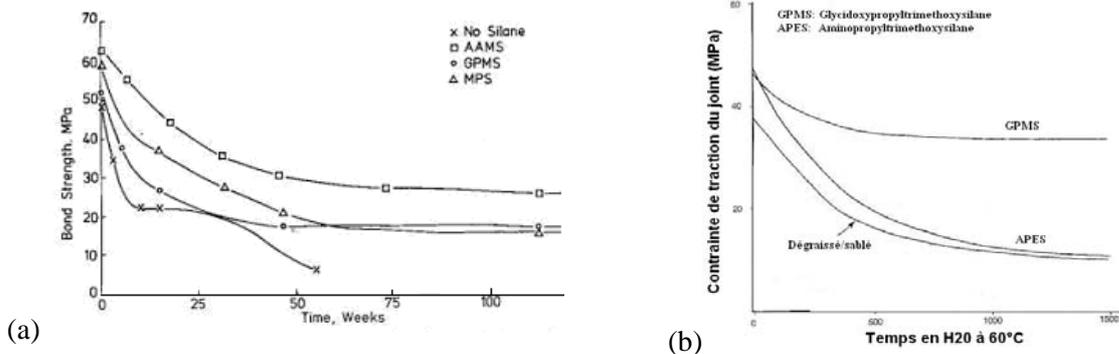


Figure 21 (a) Effet de 100% de HR à 21°C sur la contrainte au cisaillement en rupture d'un joint acier inoxydable/epoxy-polyamide [17] & (b) effet du silane sur la durabilité d'un joint acier/epoxy [80]

En résumé, le silane améliore la durabilité en augmentant le nombre de liaisons covalentes entre l'adhésif et le substrat et protège la surface de métal contre l'hydratation grâce à la formation d'un film siloxane fortement réticulé à la surface. Ce film peut aussi remplir les crevasses et trous de la surface sablée, et empêcherait le passage de l'eau le long de ces chemins éventuels [81]. Ce meilleur comportement mécanique en vieillissement des assemblages traités au silane confirme l'effet essentiel de l'attaque de l'interface dans la durabilité des assemblages en milieu humide.

1.4 Modélisation numérique du vieillissement des assemblages

Il existe de nombreux modèles numériques par éléments finis qui décrivent le comportement mécanique d'assemblages à l'état non vieilli. Cependant peu de modèles ont été développés pour simuler le comportement mécanique d'assemblage en vieillissement. C'est essentiellement l'équipe de Crocombe [82-89] qui a développé les modèles couplant la diffusion en eau dans les assemblages à leurs propriétés mécaniques. Les différents modèles développés ont pris en compte les deux modes de rupture de l'assemblage : rupture à l'interface ou dans l'adhésif.

Quel que soit le modèle envisagé, Crocombe et al. considèrent que la diffusion d'eau se fait dans le joint d'adhésif. Les lois de diffusion diffèrent selon la prise en eau des adhésifs mais la loi de Fick (1.3.1 a)) est généralement utilisée [82, 86, 89].

1.4.1 Modélisation d'assemblage présentant une rupture cohésive

Dans le cas d'une rupture cohésive observée dans l'assemblage en vieillissement, le comportement de cet assemblage dépend des pertes de propriétés mécaniques du joint adhésif. Ainsi, l'évolution du comportement mécanique de l'adhésif massif avec sa prise en eau est prise en compte par Crocombe et al. Pour cela, les courbes contraintes-déformations des essais de tractions de l'adhésif vieilli sont représentées, soit par une loi 'élasto-plastique', soit par un modèle représentant précisément l'évolution de la courbe, pour chaque niveau de prise en eau.

Dans un premier temps, l'évolution de la déformation plastique dans le joint de colle avec la diffusion d'eau a été représentée par Crocombe [82] et Abdel Wahab [61] pour évaluer l'endommagement du joint avec le vieillissement. Dans ces modèles, le gonflement de l'adhésif avec la prise en eau est pris en compte.

Hua a ensuite développé deux types de modèles pour l'endommagement-rupture d'assemblages vieillis. Dans le premier modèle [88], à chaque point d'intégration des éléments, le matériau d'adhésif suit un comportement non linéaire jusqu'à atteindre une déformation critique et lorsque tous les nœuds ont atteint cette déformation l'élément rompt. L'évolution élasto-plastique est obtenue à partir des courbes expérimentales de traction force-déformation de l'adhésif massif à plusieurs niveaux de prise en eau. La déformation critique est déduite d'essais sur assemblages vieillis de flexion en mode mixte (MMF) (Figure 23 (b)).

A cause de la dépendance au maillage du premier modèle, Hua [89] a utilisé un critère d'endommagement D modélisant la rupture basé sur le déplacement et non sur la déformation. Le comportement non linéaire de l'adhésif et l'évolution de l'endommagement sont calibrés sur les courbes de traction force-déplacement. Le critère en déplacement est déduit de la déformation critique précédente (assemblage MMF). Ces deux paramètres sont reliés pour chaque point d'intégration par une longueur définie dépendant de la taille de l'élément.

Grâce à ces modèles, Hua a pu simuler l'évolution de la force à la rupture de l'assemblage MMF pendant le vieillissement en milieu humide de manière satisfaisante par comparaison aux résultats expérimentaux (Figure 22).

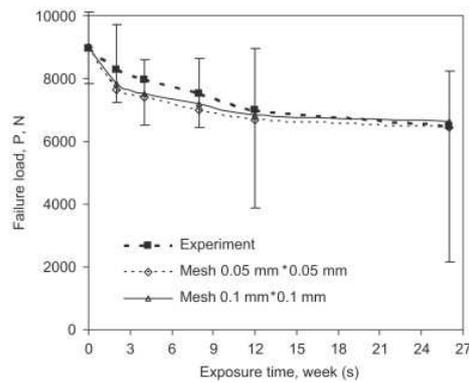


Figure 22 Comparaison de l'évolution de la force expérimentale et simulée en fonction du temps de vieillissement d'un assemblage aluminium/époxy/aluminium – Modèle 2[89]

1.4.2 Modélisation d'assemblage présentant une rupture adhésive

Pour modéliser la rupture interfaciale, la théorie de la mécanique de la rupture est utilisée. Pour cela, Crocombe utilise le modèle de 'zone cohésive' [83, 90]. En considérant la zone de rupture fine, elle peut être représentée par des éléments d'épaisseur nulle où l'énergie de dissipation dans cette zone est définie par une loi de traction-séparation. Ainsi, la rupture à l'interface peut être considérée comme la séparation de deux blocs de différents matériaux et des éléments interfaciaux peuvent être utilisés pour modéliser la zone de rupture.

La loi de traction-séparation de Crocombe appliquée aux éléments interfaciaux est représentée par le travail E nécessaire à l'étirement d'un élément de séparation de la fissure et F la force de l'élément nécessaire pour entamer la séparation de la fissure. Des éléments de type ressort à 2 nœuds ont été utilisés pour modéliser la rupture et la loi de traction-séparation suit ainsi les relations (25) à (27).

$$E = G \cdot \Delta a \cdot w \quad (25)$$

$$F = T \cdot \Delta a \cdot w \quad (26)$$

$$U = 2 \cdot E / F \quad (27)$$

avec G : énergie de rupture de l'interface
 Δa : l'allongement de la fissure
 T : effort de traction appliqué à chaque élément
 U : déplacement maximal entre les 2 nœuds
 w : largeur de l'interface

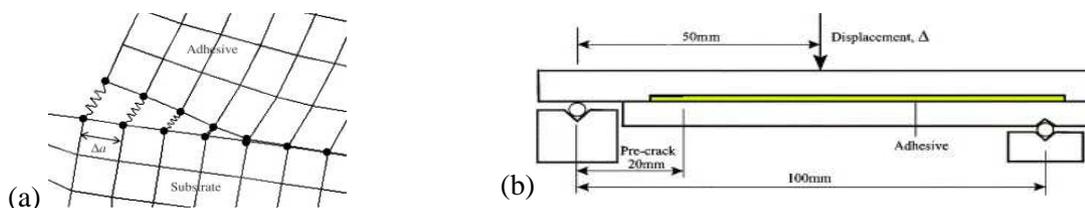


Figure 23 (a) Eléments interfaciaux de la zone de rupture interfaciale et (b) assemblage MMF [86]

T et G sont les deux paramètres critiques de rupture. Ils sont déterminés expérimentalement en fonction de la prise en eau grâce à un assemblage de flexion à mode mixte (MMF). Il permet d'obtenir la force d'initiation de la rupture interfaciale et, par une modélisation par éléments finis [83], l'énergie de rupture.

A l'aide de cette méthode, la prédiction de l'évolution de la force de rupture des assemblages en vieillissement a pu être réalisée. Notamment, la Figure 24 montre que l'évolution de la force à rupture d'un assemblage TAST simulée avec le vieillissement est en accord avec les données expérimentales.

Il est intéressant également de noter que le modèle suggère que la dégradation du TAST se stabilise bien avant la saturation en eau du joint de colle.

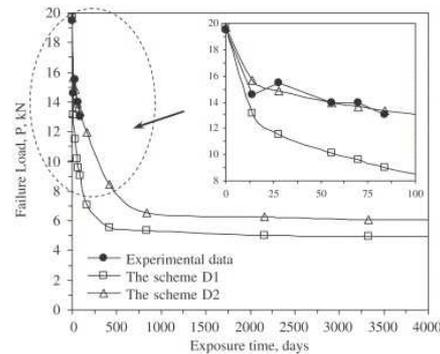


Figure 24 Comparaison des courbes expérimentales et de simulation de force de rupture de TAST en fonction du temps de vieillissement [86]

2 Positionnement de la problématique de thèse

Cette synthèse bibliographique a permis de mettre en valeur la complexité des phénomènes d'adhésion et du vieillissement d'un assemblage en milieu humide. En effet, les dégradations d'un assemblage ont lieu à deux niveaux : au niveau du joint d'adhésif et à l'interface substrat-adhésif. De plus, plusieurs paramètres de mise en œuvre et environnementaux peuvent accélérer ou retarder le vieillissement comme le chargement statique, la préparation de surface, la température ou le milieu de vieillissement. Cela entraîne une multiplicité des comportements en vieillissement des assemblages qui dépendent donc de l'adhésif et du substrat étudiés.

Etant donné le contexte industriel de ce travail de thèse présenté en introduction, le périmètre de l'étude est limité au cas d'adhésifs utilisables sur plateformes offshore. L'utilisation de liaisons adhésives sur une plateforme offshore impose que le substrat utilisé soit un acier carbone faiblement allié (S235 norme EN 10027) avec une préparation de surface qui soit autorisée sur une plateforme. Cela signifie une absence de produits chimiques tels que les acides, ainsi qu'une mise en œuvre aisée. Ainsi, l'application du silane, dont la mise en œuvre est délicate et déterminante pour son efficacité comme promoteur d'adhérence, ne paraît pas exploitable sur une plateforme. La préparation la plus adéquate paraît donc être la technique du sablage/grenailage qui est simple à mettre en œuvre et dont l'efficacité pour améliorer l'adhérence de substrats métalliques a été démontrée. Il est à noter que les solvants ne sont certainement pas utilisables pour le dégraissage des substrats avant le sablage de par leur inflammabilité.

Le facteur de dégradation essentiel à prendre en compte est l'environnement de l'assemblage adhésif sur une plateforme offshore. En effet, les assemblages seront dans milieu humide mais possiblement aussi confrontés fortement à l'eau saline dans la 'splash zone'. Il faut tenir compte des variations fréquentes de la température dues aux saisons et aux alternances jour/nuit. La température des assemblages sur une plateforme peut atteindre jusqu'à 60°C en plein soleil. Enfin, les assemblages structuraux seront soumis à une sollicitation statique constante pouvant entraîner le fluage de l'adhésif et accélérer sa dégradation.

Ainsi, il est nécessaire de prendre en compte ce contexte pour le choix de l'adhésif et l'étude du vieillissement des assemblages. Le choix des adhésifs portera sur des adhésifs commerciaux, fréquemment utilisés dans les milieux marins (plaisance) et polymérisables sur une plateforme offshore ($T < 80^{\circ}\text{C}$). Afin d'appréhender l'influence de la composition chimique sur le vieillissement des assemblages, deux adhésifs commerciaux de familles chimiques et de polymérisation différentes seront sélectionnés : un adhésif époxy thermodurcissable et un adhésif méthacrylate thermoplastique. Dans le cadre de l'étude du vieillissement, il sera également intéressant de développer une méthodologie d'étude non destructive permettant de suivre le vieillissement in situ des assemblages et,

si possible, de déceler précisément leur endommagement. Cette question sera considérée à l'échelle du laboratoire pour le travail de thèse. En outre, le développement d'un modèle du comportement mécanique des assemblages en vieillissement en milieu humide est une étape essentielle afin de prédire les propriétés à long terme d'assemblages de géométries diverses dans des environnements variés. Il faut savoir que le dimensionnement d'un joint collé sollicité en continu impose une tenue mécanique à une sollicitation égale à 20% de la charge à rupture de la structure collée (coefficient de sécurité de 5). Cependant, avec la dispersion des résultats de rupture, le facteur de sécurité utilisé est de 10 ce qui correspond en général à la valeur du seuil de plasticité [91]. Ainsi, il importera de conforter ce facteur de sécurité après le vieillissement des assemblages et l'évolution de ce seuil de plasticité est un facteur déterminant dans la prédiction de durée de vie d'un assemblage.

En résumé, la problématique de ce travail se divise en trois points. D'une part, il est nécessaire de déterminer les mécanismes et cinétiques de dégradation des adhésifs massifs et des assemblages en milieu humide puis d'évaluer l'influence de l'absorption d'eau sur leurs propriétés mécaniques et physico-chimiques. D'autre part, grâce aux données expérimentales obtenues, il s'agit de développer un modèle de comportement des assemblages en vieillissement par un couplage propriétés mécaniques-diffusion d'eau. En parallèle de l'étude du vieillissement des systèmes, le dernier objectif est de mettre en place une méthode de contrôle in situ des assemblages en vieillissement basée sur l'impédancemétrie.

B. MATERIAUX ET METHODES

L'objectif de ce chapitre est, dans un premier temps, de présenter les matériaux sélectionnés pour l'étude répondant au cahier des charges d'une application sur une plateforme offshore. Ensuite, le second objectif est de développer une méthode d'étude expérimentale pour analyser le comportement des adhésifs en vieillissement ainsi qu'une méthode de modélisation numérique des assemblages adhésifs en vieillissement.

Dans ce cadre, nous allons présenter, en premier lieu, les matériaux sélectionnés (métal et adhésifs) pour l'étude ainsi que leurs caractéristiques morphologiques et physico-chimiques. La méthodologie de suivi expérimental de vieillissement que nous avons développé et les techniques associées sont ensuite décrites. Pour finir, les outils numériques utilisés pour la modélisation du comportement en vieillissement des assemblages sont exposés.

1 Matériaux

Il est nécessaire de choisir des adhésifs supportant les contraintes environnementales et mécaniques qu'ils subiront sur une plateforme offshore. Il est également important de prendre en compte une mise en œuvre aisée, ne nécessitant pas des hautes températures de polymérisation. Le substrat et les adhésifs, sur lesquels notre étude est basée, sont présentés dans les paragraphes suivants.

1.1 Substrat d'acier

1.1.1 Propriétés

L'acier utilisé sur les plateformes off-shore est un des aciers standards S235 (norme NF 10025) non traité pendant sa fabrication dont la composition est présentée dans le Tableau 3. Les caractéristiques mécaniques [92] selon la norme NF10025 de cet acier sont présentées dans le Tableau 4.

Tableau 3 *Composition de l'acier S235 selon la norme NF10025*

Nuance	Teneur massique maximale				
	C (1) (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	N (%)
S235	0,23 à 0,19	1,50	0,045 à 0,035	0,045 à 0,035	0 à 0,014

Tableau 4 *Propriétés de l'acier S235 à T=20 °C*

Module d'élasticité (GPa)	E	212-215
Module de cisaillement (GPa)	G	82-84
Limite d'élasticité (MPa)	σ_y	235
Coefficient de Poisson	ν	0,28
Masse volumique (kg/m³)	ρ	7825-7873

1.1.2 Préparation de surface : le décapage par projection d'abrasif

Pour la préparation de surface de l'acier, nous avons choisi le décapage par projection de corindon. Une étude de la société d'ingénierie pétrolière SAIPEM en collaboration avec l'IFP et l'Ifremer a conduit au choix de cette préparation [93]. Cette préparation est facile à mettre en œuvre, élimine les impuretés et met à jour une nouvelle couche d'oxyde permettant une meilleure adhésion avec les adhésifs organiques (voir A- Etude bibliographique). Les traitements chimiques de type silane n'ont pas été retenues pour notre étude de par une mise en œuvre trop complexe pour qu'ils soient appliqués aisément sur une plateforme offshore.

Pour notre étude, les substrats d'acier subissent un sablage ($P = 5$ bars) au corindon (silicate d'alumine) Rugos 20/30 renouvelé et possédant des tailles de particules sphériques de 0,3 à 1,8 mm de diamètre. La rugosité des substrats a été mesurée à l'aide du rugosimètre Mitutoyo avec une longueur de base de 0,8 mm préconisée par la norme ISO 8503. Un exemple de profil est présenté sur la Figure 25. La rugosité est définie par les paramètres R_a , moyenne des ordonnées du profil de rugosité, et R_z , la moyenne des amplitudes maximales déterminées sur chaque longueur de base (norme ISO 8503). Les valeurs moyennes de ces deux paramètres sont $R_a = 12,8 \pm 2,7 \mu\text{m}$ et $R_z = 67,3 \pm 13 \mu\text{m}$.

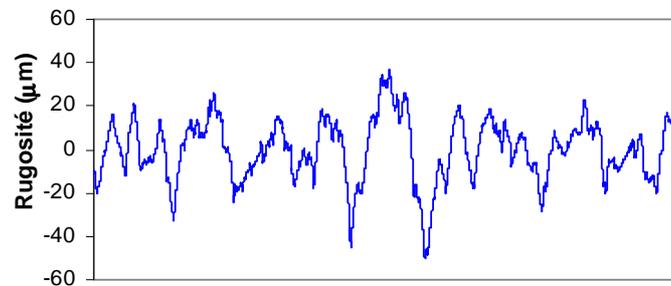


Figure 25 Exemple de profil de rugosité de l'acier S235 sablé au Corindon 20/30

1.2 Adhésifs

Deux adhésifs commerciaux de constitutions chimiques différentes ont été choisis pour cette étude :

- ➔ Un adhésif époxy : *Araldite 2015* de la société Huntsman
- ➔ Un adhésif méthacrylate : *Plexus MA 832* de la société ITW Plexus

Ces adhésifs ont été sélectionnés car ils sont recommandés en milieux marins en particulier pour les bateaux de plaisance. En effet, leur polymérisation se fait à température ambiante et/ou à des températures moyennes pouvant être atteintes à l'aide de couvertures chauffantes ($T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$) et leurs caractéristiques mécaniques conviennent aux limites préconisées par le cahier des charges.

En parallèle, un adhésif modèle époxyde a été formulé sans charges sur la base de l'Araldite afin de relier le comportement de l'adhésif à sa constitution chimique.

1.2.1 Adhésif époxy : Araldite 2015

a) Composition

L'Araldite 2015 est un adhésif époxy bi-composant fourni par la société Huntsman. La résine est constituée en majorité de Diglycidyléther de Bisphénol A (DGEBA) et le durcisseur est de la Diéthylène triamine (DETA). Le Tableau 5 présente les principaux constituants de l'Araldite donnés par le fournisseur.

Tableau 5 : Constituants de l'Araldite 2015 – Données fournisseur

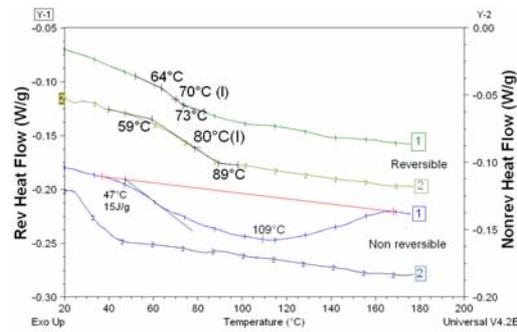


Figure 27 Courbe d'enthalpies réversibles et irréversibles de DSC modulée de l'Araldite polymérisé 24h Ta + 1h à 80 °C pour deux rampes en température

Lors de la première rampe en température, la courbe d'enthalpie réversible expose une Tg de 70°C du même ordre de grandeur que celle mesurée par une DSC standard. Le signal irréversible présente un pic endothermique mais pas de pic exothermique traduisant une poursuite de polymérisation. Ce pic endothermique peut traduire une évaporation d'un élément de l'adhésif comme de l'eau résiduelle.

Lors du second passage, l'enthalpie réversible montre une Tg de 80°C plus élevée que celle mesurée à la première rampe, mais aucun phénomène irréversible n'est, par contre, visible. Une poursuite de polymérisation a donc eu lieu mais le pic exothermique de polymérisation est certainement masqué par le pic endothermique, lors de la première rampe en température. Cela montre que l'Araldite polymérisé dans les conditions conseillées par le fournisseur ne conduit pas à une polymérisation complète de l'adhésif.

c) Morphologie

Une observation au MEB (voir Annexe 1) de l'adhésif époxy présentée sur la Figure 28 a été réalisée dans l'épaisseur d'une plaquette rompue dans l'azote liquide. La matrice époxy paraît homogène et aucune séparation de phases, pouvant être due aux différents types de résine époxy, n'est observée. Nous observons une dispersion régulière des charges noyées dans la matrice époxy de l'adhésif, montrant ainsi une excellente adhérence charge-matrice de l'adhésif à l'état initial. A l'aide d'une analyse au MEB couplé à la spectroscopie RX (voir Annexe 1), nous avons pu confirmer la présence de Sulfate de Baryum (BaSO_4) et de Mica (muscovite : $\text{K}^+\text{Al}^{3+}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2)^{7-}$) dans l'adhésif. La taille des charges se situe entre 2 et 4 μm . La présence de charges de carbonate de calcium (CaCO_3), non citées dans les données du fournisseur, a également été observée, la taille des charges étant située entre 30 et 50 μm .

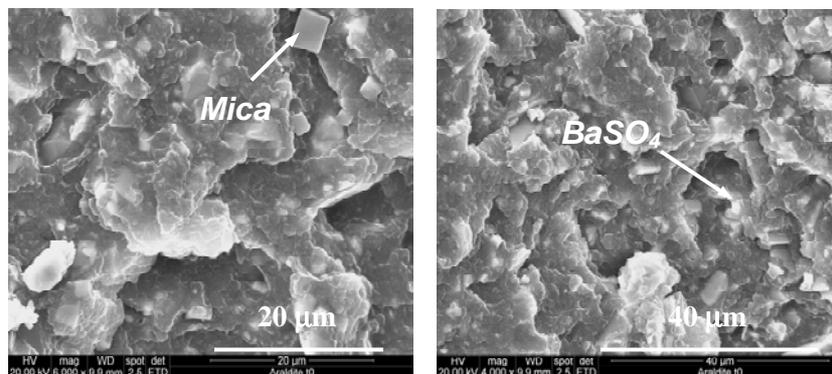


Figure 28 Morphologies de l'adhésif époxy à l'état initial

d) Analyse thermo-gravimétrique

Les courbes représentées sur la Figure 29 ont été réalisées par ATG (voir Annexe 1) sous atmosphère d'azote sur deux échantillons polymérisés d'adhésif époxy ainsi que sur les composants 'résine' et 'durcisseur' avant polymérisation.

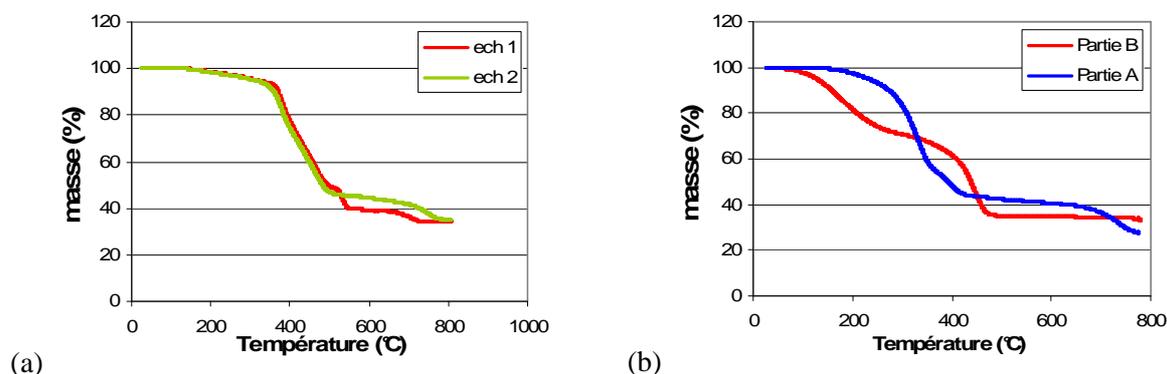


Figure 29 Thermogramme de l'adhésif époxy (a) 24h Ta + 1h 80°C et (b) des composants 'résine' et 'durcisseur'

En observant la perte de masse des échantillons polymérisés, on note une première perte de masse à partir de 150°C puis la dégradation principale de la matrice organique commence à partir de 350°C environ. A la fin du cycle de température, la masse résiduelle de $34 \pm 1\%$. En ATG en atmosphère inerte, le résidu pour un réseau époxy est de 6-7% [95]. Ainsi, le taux massique de charges inorganiques dans l'adhésif serait de $28 \pm 1\%$. Les composants 'résine' et 'durcisseur' dégradés présentent des masses résiduelles de 27 et 33 % qui correspondraient, respectivement, au mica et au BaSO_4 (données fournisseur). La proportion massique des composants dans le mélange étant de 1:1, on peut calculer les taux de mica et de BaSO_4 respectivement de 13 et 15 % dans l'adhésif réticulé. On remarquera que la masse de mica dans la partie 'durcisseur' donnée par le fournisseur (1-10%) est beaucoup plus faible que celle déterminée expérimentalement. Il est important de noter que le fournisseur d'adhésif ne décrit pas la présence de CaCO_3 dans l'adhésif époxy, qui pourrait être présente dans la partie durcisseur, et le taux de cette charge n'est donc pas identifié.

Avec une mise en œuvre standard, l'adhésif époxy contient de l'eau résiduelle. Afin d'obtenir la masse d'eau contenue par les éprouvettes un cycle isotherme à 120°C pendant 1h20 a été appliqué par ATG dans une atmosphère d'azote sur 6 échantillons d'adhésif époxy non vieillis. L'adhésif époxy après une post cuisson de 1h à 80°C posséderait une masse d'eau de $2,6 \pm 0,3\%$.

1.2.2 Adhésif méthacrylate : Plexus MA832

a) Composition

L'adhésif MA832 est un adhésif méthacrylate bi-composant fabriqué par la société Plexus dont la formule est protégée par le Brevet US 6869497 B2 déposé en 2005. Les constituants sont présentés dans le Tableau 6 suivant les données du fournisseur.

Tableau 6 Constituants de l'adhésif Plexus MA 832

Partie	Constituants	Fonction	% en masse
Monomère	Méthyle méthacrylate	Monomères	50-70
	Acide méthacrylique		1-10
	Phosphate d'acide méthacryloxyéthylrique	Promoteur d'adhésion	<5
Durcisseur	Peroxyde de benzoyle	Amorceur	10-30
	Butylbenzylphthalate	Plastifiant	10-30
	DGEBA	Compatibilisant	10-30

Un additif du type core-shell est présent dans cette formulation pour améliorer sa résistance à l'impact. Le brevet donne trois éléments possibles pouvant constituer la phase core-shell, notamment le copolymère greffé méthacrylate-butyle-styrène (MBS).

b) Mise en œuvre et polymérisation

Le mélange en proportion volumique 10 : 1 des parties monomères et durcisseur se fait dans une buse à l'aide d'un pistolet manuel ou à air comprimé.

La polymérisation de l'adhésif méthacrylate est radicalaire, la polymérisation s'amorce par décomposition de peroxydes en radicaux libres qui vont réagir avec les monomères qui sont le méthyle méthacrylate et l'acide méthacrylique.

Le cycle de cuisson préconisé par le fournisseur est de 24h à température ambiante mais nous avons pu constater que cette cuisson ne permet pas d'atteindre une polymérisation complète. En outre, la polymérisation se poursuit à température ambiante. Ainsi, nous avons décidé de définir deux niveaux de polymérisation dits 'cuit et sous-cuit'.

Une étude préliminaire par DSC, DMTA (Dynamical Mechanical Thermal Analyser) et diélectrométrie que nous ne développerons pas ici a permis de retenir deux cycles de cuisson :

→ **48h à température ambiante (Ta)** (noté non post-cuit) donnant lieu à une polymérisation partielle de la l'adhésif MA832, mais stable, c'est dire ne donnant pas lieu à une poursuite de polymérisation à température ambiante.

→ **24h à température ambiante + 2h 110 °C** (noté post-cuit) donnant à lieu à une polymérisation complète de l'adhésif MA832. Sur une plateforme offshore, cet état de polymérisation sera atteint par l'adhésif MA832 exposée en plein soleil après 24h (~80 °C).

MA 832 48h Ta

La Tg moyenne mesurée par DSC au point d'inflexion sur 8 échantillons est de $59 \pm 1^\circ\text{C}$. L'enthalpie de polymérisation résiduelle moyenne, donnée par l'aire sous l'exotherme, est de $25 \pm 7 \text{ J/g}$ avec un maximum de température $114 \pm 4^\circ\text{C}$ et $136 \pm 2^\circ\text{C}$ (Figure 30).

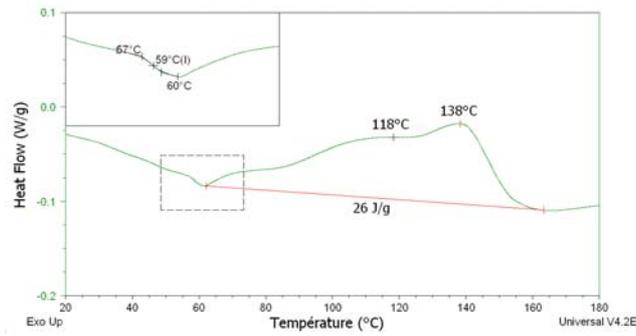


Figure 30 DSC d'un échantillon de MA832 polymérisé 48h à Ta

MA 832 24h Ta + 2h 110 °C

La Tg moyenne de l'adhésif MA832 polymérisé complètement mesurée par DSC à l'inflexion (Figure 31) est de 117 ± 2 °C (7 échantillons) avec aucun exotherme résiduel de cuisson.

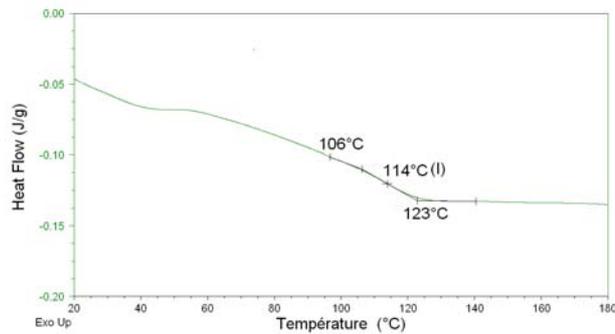


Figure 31 DSC d'un échantillon de MA832 polymérisé 24h à Ta + 2h 110 °C

c) Morphologie

La morphologie est semblable pour les deux niveaux de polymérisation, aussi nous présentons seulement celle de l'adhésif méthacrylate post-cuit sur la Figure 32. On observe des nodules dispersés au sein de la matrice polymère correspondant aux charges core-shell décrites par le fournisseur. Il apparaît qu'il y a une hétérogénéité de mélange dans les éprouvettes avec des zones plus ou moins denses en nodules.

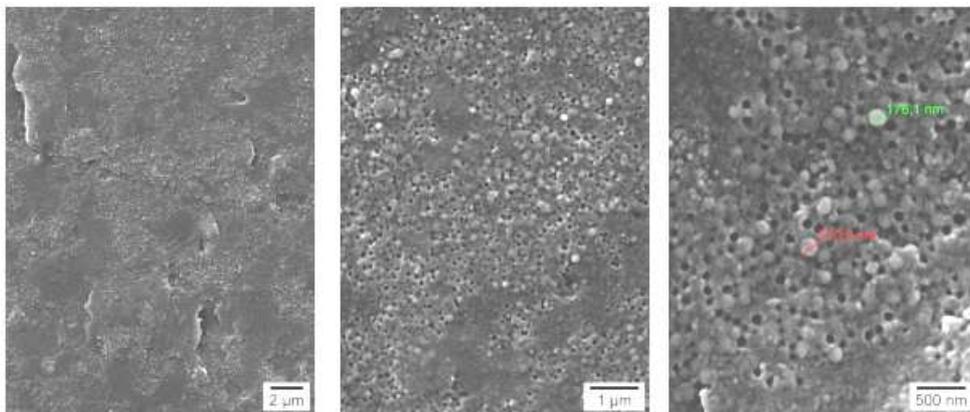


Figure 32 Morphologie de l'adhésif méthacrylate 110°C à l'état initial

d) Analyse thermo-gravimétrique

Des analyses par ATG de l'adhésif méthacrylate post-cuit à 110°C ont été réalisées en atmosphère d'azote (Figure 33).

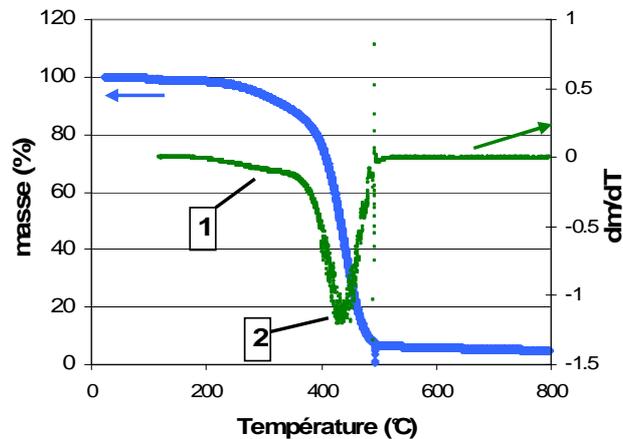


Figure 33: Thermogramme de l'adhésif méthacrylate post-cuit à 110°C, de sa dérivée, et en fonction de la température

Nous pouvons constater que l'adhésif méthacrylate se dégrade presque totalement (masse résiduelle de 5%), ce qui confirme qu'il n'y a pas de charges minérales dans cette matrice polymère. Deux transitions marquent les étapes de dégradation de l'adhésif méthacrylate, une première à 260°C et une seconde à 420°C. Ces deux étapes correspondraient aux scissions de chaînes du PMMA. La première (~270°C) serait due à la rupture tête- tête (H-H) du PMMA et la seconde étape (~420°C) serait la scission des chaînes du polymère en elles mêmes [96, 97]. Ainsi, la présence d'élastomère n'a pas de signature spécifique.

La masse d'eau résiduelle contenue dans l'adhésif méthacrylate a été mesurée par ATG (1h20 à 120°C) : l'adhésif méthacrylate non post-cuit contient $2,1 \pm 0,2$ % d'eau et l'adhésif post-cuit $0,8 \pm 0,3$ %.

1.2.3 Adhésif modèle

a) Composition

La formulation d'un adhésif modèle sans charges, additifs ou plastifiants a été définie par rapport à l'adhésif commercial Araldite 2015. L'adhésif modèle est inspiré de la composition de l'Araldite : le mélange a été formulé en stoechiométrie afin que la Tg de cet adhésif polymérisé au maximum soit proche de celle de l'Araldite. La formulation ainsi optimisée est présentée dans le Tableau 7. Afin d'évaluer l'influence des charges sur la prise en eau des adhésifs, les charges de l'adhésif Araldite sont incorporées dans la matrice organique de l'adhésif modèle avant polymérisation à hauteur de 30% en masse. L'extraction des charges de l'adhésif commercial est effectuée par carbonisation à 800°C de la matrice organique.

Tableau 7 Composition de l'adhésif modèle

	Composant	Poids moléculaire (g/mol)	Fournisseur	proportion (phr)
Résine	DGEBA	362	Dow	60
	DGEBD	202	Sigma-Aldrich	40
Durcisseur	DETA	103,2	Sigma-Aldrich	14,9

b) *Mise en œuvre et polymérisation*

Le mélange des deux parties résine et durcisseur se fait manuellement à température ambiante. Un débullage est réalisé dans une étuve à vide à température ambiante pendant 10 minutes. Le cycle de cuisson déterminé pour obtenir une polymérisation complète est de **24h à température ambiante + 2h à 80 °C**.

La Tg de l'adhésif modèle chargé ou non, mesurée par DSC, est de $79 \pm 1^\circ\text{C}$ (Figure 34). On notera que la valeur de Tg obtenue est de l'ordre de grandeur de la Tg de l'adhésif époxy commercial.

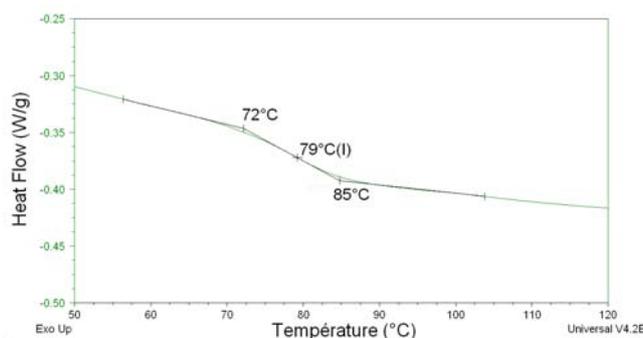


Figure 34 DSC d'un échantillon d'adhésif modèle polymérisé 24h Ta + 2h 80 °C

2 Méthodologie et techniques expérimentales

2.1 Méthodologie

Les deux principaux objectifs de cette étude sont :

- La détermination des mécanismes et cinétiques de dégradation dans un environnement marin des assemblages constitués des matériaux présentés précédemment.
- La modélisation des assemblages en vieillissement, en tenant compte des propriétés sont dues à celles de l'adhésif.

Ainsi, nous étudierons expérimentalement le vieillissement des adhésifs sous forme massives afin de récolter les données nécessaires à la compréhension des mécanismes de dégradation et à la modélisation. Les propriétés utiles pour la modélisation du comportement hygro-mécanique des adhésifs en assemblages sont listées dans le Tableau 8 avec la méthode expérimentale mise en œuvre pour les identifier.

Tableau 8 *Propriétés utiles à la modélisation et méthodes expérimentales pour leur détermination*

Paramètres à déterminer	Symbole	Caractérisation	Méthodes utilisées	Normes
Module d'Young	E	Mécanique	Essai de traction	ISO 527-2
Coefficient de Poisson	ν			
Paramètres élasto-plastiques				
Limite élastique	σ_e			
Module plastique	E_p			
Limite pseudo-plastique	σ_0			
Complaisance de Fluage	D	Mécanique	Essai de fluage	ISO 899-1
Coefficients de diffusion/ solubilité de l'eau	D, m_∞ , β et γ (Langmuir)	Vieillissement	Suivi gravimétrique	ASTM D 570-98
Taux de gonflement	Vt	Vieillissement	Suivi gravimétrique (pesée d'Archimède)	-

Pour une meilleure compréhension des mécanismes, des mesures de Tg par DSC et des mesures de perte de masse par ATG ont été réalisées en complément sur les coupons en vieillissement.

Pour la caractérisation expérimentale mécanique des assemblages lors de leur vieillissement hygrothermique, deux types d'assemblages ont été choisis :

- Les assemblages Double Lap Shear ou double recouvrement notés DLS, qui permettront d'obtenir une large base de données de rupture des assemblages en vieillissement.
- Les assemblages Arcan qui permettront d'obtenir des données mécaniques plus précises sur les adhésifs en assemblage, afin de consolider les mesures DLS et de réaliser des mesures de rupture avec différents modes de sollicitation.

En parallèle, nous étudierons les potentialités d'une méthode de contrôle non destructif des assemblages basée sur l'impédancemétrie, appliquée au suivi de polymérisation et du vieillissement.

2.2 Adhésifs massifs

2.2.1 Caractérisation mécanique

Les éprouvettes haltères de la norme ISO 527-2 93 ont été utilisées pour les essais de traction sur les adhésifs commerciaux massifs. Les haltères 1BA ont été utilisés pour l'adhésif époxy et les haltères 5B pour l'adhésif méthacrylate.

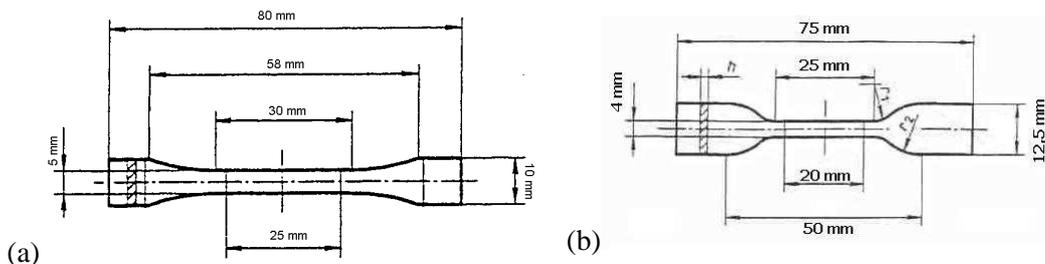


Figure 35 Haltères de la norme ISO 527-2:1993– épaisseur 2 mm (a) 1BA et (b) 5B

Les essais de traction et de fluage ont été réalisés avec une machine de traction Zwick Z100. Les déformations sont mesurées avec des extensomètres à couteaux avec un $l_0 = 25\text{mm}$ pour l'adhésif époxy (éprouvette 1BA) et $l_0 = 20\text{ mm}$ pour l'adhésif méthacrylate (éprouvette 5B). Le capteur de force utilisé est de 1kN.

Les essais de traction (norme ISO 527-2 :1993) ont été réalisés en déplacement imposé à une vitesse de $1\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Les courbes contrainte-déformation des adhésifs commerciaux ont pu être déterminées au cours de leur vieillissement.

Les conditions de vieillissement des éprouvettes haltères sont résumées dans le Tableau 9.

Tableau 9 Conditions de vieillissement des éprouvettes haltères des adhésif époxy et méthacrylate

Milieu	Températures	Temps de prélèvement	Nb d'ép prélevées
Eau déionisée	20, 40 et 60°C	0, 7j, 15j, 1 mois, 3 mois, 6 mois, 12 mois	5
Eau + 3,5% NaCl	20 et 60°C	0, 7j, 15j, 1 mois, 3 mois, 6 mois, 12 mois	5

Les essais de fluage ont été réalisés sur les éprouvettes d'adhésif commercial à l'état initial et saturées en eau. Une contrainte fixée a été imposée pendant une durée de 6 à 12h et la déformation des éprouvettes mesurée par extensométrie.

2.2.2 Vieillissement hygrothermique

La mesure de prise en eau des adhésifs sous forme massive se fait par gravimétrie. Les coupons en vieillissement sont minutieusement essuyés, pesés par la balance Mettler AE163 (pesée 0,01 mg et incertitude 0,5 mg) puis remis dans le milieu de vieillissement.

$$m(\%) = \frac{m(t) - m_o}{m_o} \cdot 100 \quad (28)$$

avec $m(t)$: masse de l'échantillon à l'instant t
 m_o : masse de l'échantillon à l'état non vieilli

La mesure de gonflement se fait par la technique de la pesée d'Archimède en pesant l'échantillon dans l'air et en immersion dans l'éthanol avec la balance Sartorius (pesée au mg et incertitude 4 mg) (Figure 36).

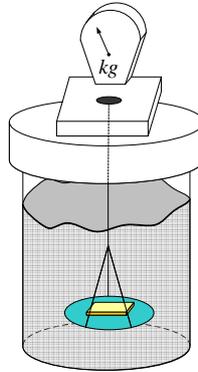


Figure 36 Système de pesée d'échantillon en immersion

Le volume de l'échantillon se détermine par la relation (29).

$$V = \frac{M_{air} - M_i}{\rho_{liq}} \quad (29)$$

Et le taux de gonflement est déterminé par la relation (30).

$$\frac{V - V_{initial}}{V_{initial}} \quad (30)$$

Avec M_{air} : Masse de l'échantillon pesée à l'air libre
 M_i : Masse de l'échantillon pesée dans l'éthanol
 ρ_{liq} : Masse volumique de l'éthanol 790g/L
 V : Volume de l'éprouvette

Les vieillissements ont été réalisés principalement en immersion, en eau déionisée, en eau salée ou eau de mer naturelle, mais également en milieu humide (100% HR). Quatre températures de vieillissement ont été considérées : 4, 20, 40 et 60°C. Le Tableau 10 récapitule les conditions de vieillissement appliquées et les dimensions des éprouvettes utilisées pour le suivi gravimétrique et la mesure de gonflement.

Tableau 10 Conditions de vieillissement et dimensions des éprouvettes pour le suivi gravimétrique et la mesure de gonflement

	Milieu	Températures
Gravimétrie Eprouvette 1,5x15x80 mm3	Eau déionisée	4, 20, 40 et 60°C
	Eau + 3,5% NaCl	4, 20 et 60°C
	Eau de mer	20°C
	100% HR	20°C et 60°C
Gonflement Eprouvette 5x15x80 mm3	Eau déionisée	20 et 60°C
	Eau + 3,5% NaCl	20 et 60°C

Pour le suivi gravimétrique 2 éprouvettes ont été étudiés pour les températures de 4, 20 et 60°C et 8 éprouvettes pour la température de 40°C. Pour la mesure de gonflement, 2 éprouvettes ont été utilisées. La durée des essais se situe entre 8 et 16 mois. Les conditionnements en température se sont faits en étuve (40 et 60°C) ou en chambre froide (4°C), et dans ces cas les écarts de température sont

très faibles ($\pm 0,5^{\circ}\text{C}$). Par contre, le conditionnement à 20°C a été réalisé en salle climatisée avec des écarts de température pouvant atteindre $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

2.3 Assemblages

2.3.1 Assemblage Double Lap Shear

L'assemblage Double lap Shear a été choisi pour la caractérisation mécanique des liaisons adhésives car ce type d'assemblage est fréquemment utilisé. De plus, cette conception de substrats triples limite le fléchissement des substrats par rapport à un assemblage simple recouvrement.

L'assemblage Double Lap Shear est constitué de trois substrats d'acier sablés fraîchement de dimensions similaires dans notre cas : longueur 100 mm, largeur 24 mm et épaisseur 5 mm. Ils sont assemblés par un joint adhésif d'épaisseur 1 mm et sur une longueur de recouvrement de 12,5 mm (Figure 37). La mise en œuvre de cet assemblage est présentée dans l'Annexe 1.



Figure 37 Assemblage Double Lap Shear (DLS)

La caractérisation mécanique de cet assemblage a été réalisée selon la norme ASTM D3528-96. La sollicitation s'effectue en traction à l'aide de la machine ZWICK équipée d'un montage spécifique comportant des rotules au niveau des points d'attache. Ce montage permet un bon alignement de l'éprouvette lors de la sollicitation. La sollicitation se fait en déplacement imposée à une vitesse de $1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. La force à la rupture est mesurée, et la contrainte apparente de rupture est déterminée comme le rapport entre la force de rupture et la surface de recouvrement de l'adhésif ($24 \times 12,5 = 300 \text{ mm}^2$). Après rupture de l'assemblage, le faciès de rupture est analysé.

Pour le vieillissement de ces assemblages, deux milieux ont été choisis, l'eau déionisée désaérée pour limiter les effets de corrosion dus à la présence d'oxygène et l'eau de mer naturelle. La désaération de l'eau a été effectuée en faisant buller de l'azote dans de l'eau déionisée pendant 12h dans un récipient permettant l'échappement de l'oxygène. Cette eau a été ensuite transférée dans des récipients fermés hermétiquement contenant les assemblages.

Les conditions de vieillissement des assemblages DLS sont présentées dans le Tableau 11.

Tableau 11 Conditions de vieillissement des assemblages DLS

Milieu	Températures	Nombre d'éprouvettes	Temps de prélèvement
Eau déionisée désaérée	20 et 60°C	5 à l'état initial	1 mois, 3 mois, 6 mois, 12 mois
Eau de mer	20°C	2 pour le vieillissement	15j, 1 mois, 3 mois, 6 mois

2.3.2 Assemblage Arcan modifié

L'assemblage Arcan a été choisi car il permet de solliciter un type d'assemblage sous différents modes, permettant ainsi de déterminer les enveloppes de plasticité et de rupture des adhésifs en assemblage.

Les éprouvettes Arcan utilisées en général possèdent un bec à l'extrémité des substrats pour limiter les effets de bords. Le décapage par projection de corindon dégradant le bec usiné, l'éprouvette a été modifiée et les becs ont été remplacés par des chanfreins (voir Annexe 2) (Figure 38 (b) et (c))

Dans le cadre de notre étude expérimentale, la sollicitation sera réalisée dans trois directions : traction pure (0°), cisaillement pur (90°) et en traction-cisaillement (45°). La Figure 38 (a) expose le montage expérimental de sollicitation de l'assemblage Arcan. Les déplacements relatifs des substrats

métalliques sont mesurés et la déformation du joint adhésif est déterminée comme étant le rapport du déplacement normal (traction) ou tangentiel (cisaillement) et de l'épaisseur du joint adhésif.

Pour la sollicitation en traction, les déplacements sont mesurés à l'aide d'un extensomètre à couteaux appliqués sur les substrats métalliques. Pour les sollicitations en cisaillement et traction-cisaillement, les déplacements sont mesurés par corrélation d'image. Les champs de déplacements relatifs des substrats sont mesurés par corrélation d'image en analysant deux zones (1cm²) des substrats symétriques par rapport au joint d'adhésif. Ensuite, après avoir mesuré le champ de déplacement des deux zones, une technique d'optimisation est utilisée pour obtenir le déplacement relatif des substrats [98].

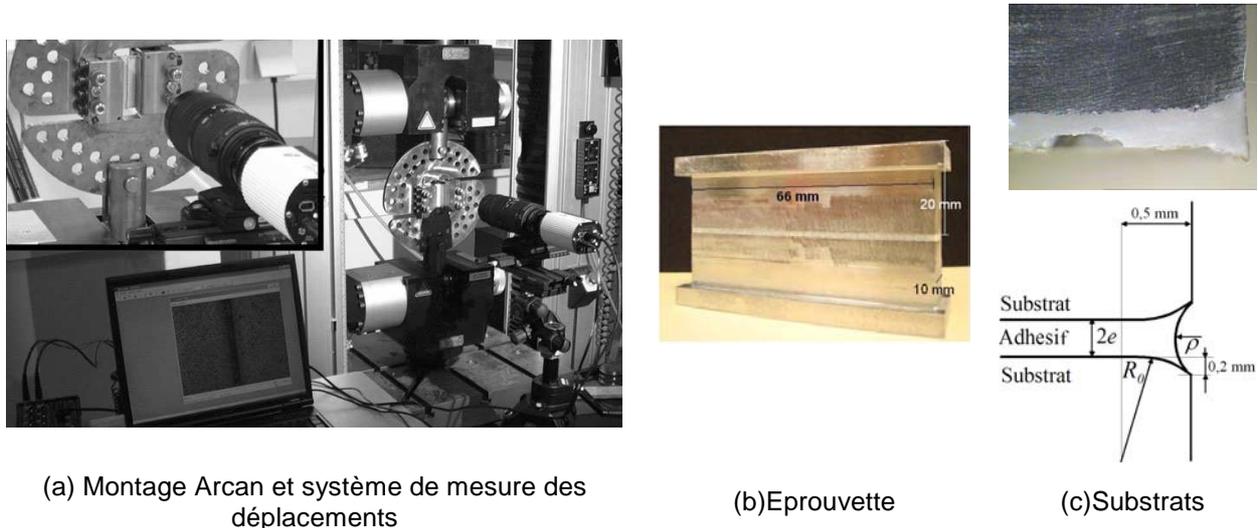


Figure 38 Montage expérimental Arcan et éprouvette Arcan modifiée

Les courbes force-déplacement des éprouvettes pour les différentes directions de sollicitations sont ainsi obtenues. Les contraintes sont calculées comme étant le rapport entre la force et la surface de recouvrement du joint adhésif. Le vieillissement des assemblages Arcan est étudié seulement pour l'adhésif époxy et les conditions de vieillissement sont présentées dans le Tableau 12.

Tableau 12 Conditions de vieillissement des assemblages Arcan d'adhésif époxy

Milieu	Température	Nombre d'éprouvettes	Temps de prélèvement
Eau de mer	60°C	5 à l'état initial 4 pour le vieillissement	0, 1 mois, 3 mois

2.4 Impédancemétrie

La technique d'impédancemétrie a été utilisée d'une part pour le suivi in situ de polymérisation de l'adhésif en assemblage et d'autre part pour les suivis de vieillissement de l'adhésif massif et de l'adhésif en assemblage.

a) Principe

L'analyse diélectrique ou impédancemétrie consiste en l'application d'un champ électrique sinusoïdale de pulsation ω et de phase φ_u sur un matériau. En réponse à la perturbation, le matériau engendre un courant alternatif de même fréquence mais décalé dans le temps d'une phase $\varphi = \varphi_u - \varphi_i$ [99]. L'impédance d'un échantillon est une grandeur complexe Z^* définie comme le rapport entre le potentiel appliqué et le courant résultant.

$$Z(j\omega) = \frac{U}{I} = \frac{U_m e^{j(\omega t + \varphi_u)}}{I_m e^{j(\omega t + \varphi_i)}} = |Z| e^{j\varphi} \quad (31)$$

$$Z^* = Z' + jZ'' \quad \text{avec} \quad |Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (32)$$

Avec Z' et Z'' les parties réelles et imaginaires de l'impédance Z^* et $|Z|$ son module. Les diagrammes d'impédance les plus utilisés sont les diagrammes de Nyquist avec Z'' représenté en fonction de Z' et les diagrammes de Bode avec le module $|Z|$ et le déphasage ϕ représenté en fonction de la fréquence (échelle logarithmique).

Un matériau diélectrique peut être caractérisé par sa permittivité relative complexe ϵ^* et par l'angle de perte δ .

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad \text{et} \quad \tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (33), (34)$$

Le lien entre la permittivité et l'impédance se fait en considérant le matériau comme une capacité complexe diélectrique. La capacité complexe est reliée ainsi à l'impédance complexe par l'égalité suivante :

$$C^* = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon^* \cdot S}{e} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{Z^*} = j\omega C^* \quad (35), (36)$$

Avec S : surface du matériau diélectrique en contact avec les électrodes

e : épaisseur interélectrodes

ϵ_0 : permittivité du vide

La spectroscopie d'impédance est utilisée de deux manières différentes : une approche par l'analyse de la permittivité, utilisée en grande partie pour l'analyse du comportement des polymères [100, 101] et une approche par la modélisation des diagrammes d'impédance par des circuits électriques équivalents utilisées en particulier pour l'étude de procédés électrochimiques ou l'analyse du comportement de revêtements anti-corrosion [102-106]. Chaque élément du circuit équivalent doit avoir une signification physique.

Réponse diélectrique des polymères

Un polymère soumis à un champ électrique se polarise à plusieurs niveaux : électronique, atomique, et moléculaire [100, 101], ces relaxations intervenant à différentes fréquences. Dans la plage de fréquence étudiée ($0,1-10^5$ Hz), la polarisation de relaxation des dipôles est observable. Les polymères possèdent également une certaine conductivité liée à la présence résiduelle d'espèces ioniques et à la conductivité des dipôles qui sont responsables de la réponse du matériau sous un champ électrique (Figure 39).

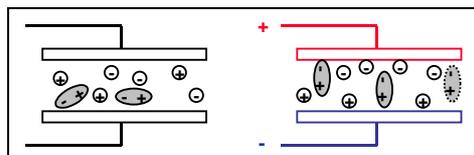


Figure 39 Représentation schématique de la polarisation des dipôles et de la migration des ions (dispositif plan-plan)

Quand un champ électrique est appliqué, les molécules dipolaires ne peuvent basculer instantanément, elles sont soumises à des forces de Debye assimilé à des forces de viscosités, ainsi la constante diélectrique dépend fortement de la fréquence.

Du point de vue de la permittivité diélectrique, Debye a proposé l'expression (37) [100, 101] :

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega \tau} \quad (37)$$

Avec ϵ_s : permittivité statique

ϵ : permittivité électrique à fréquence infinie

τ : temps de relaxation

ω : pulsation

La conductivité des polymères due aux espèces ioniques (σ_i) et aux dipôles (σ_d) doit également être prise en compte. Cette conductivité σ est caractérisée par la relation (38).

$$\sigma = \varepsilon_0 \varepsilon'' \omega = \sigma_i + \sigma_d \quad (38)$$

Ainsi, la permittivité d'un polymère peut être représentée par la relation (39).

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + j\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} - j \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} \quad (39)$$

avec σ : la conductivité du polymère

La première partie constitue donc la polarisation d'orientation et la seconde la contribution de la conductivité du polymère.

Une autre approche est de modéliser le polymère par un circuit électrique équivalent avec une résistance R en parallèle avec une capacité C, représentant ainsi le comportement viscoélastique du polymère [99, 107].

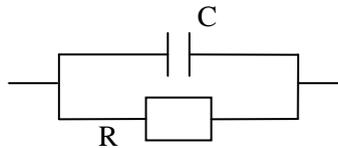


Figure 40 Circuit équivalent modélisant un polymère selon la représentation de Debye

L'impédance Z^* du polymère peut être ainsi représentée par la relation (40), et les parties imaginaires et réelles de l'impédance peuvent être ainsi déduites en fonction de R et C

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{R} + jC\omega \quad (40)$$

Réponse diélectrique des interfaces polymère-métal

Lorsqu'une électrode est en présence d'un électrolyte ou d'une résine polymère, une polarisation de l'électrode peut avoir lieu. Cette polarisation est due à l'accumulation de charges ioniques à l'interface électrolyte ou résine polymère générant une couche chargée. Cette couche chargée crée une capacité et peut notamment entraîner une augmentation de permittivité des résines polymères visible à faibles fréquences [107].

Dans l'étude des procédés électrochimiques et de suivi de corrosion, cette couche chargée formée sur une surface métallique (électrode) dans un électrolyte est représentée par une capacité Cdl ('Double Layer capacity').

Un électrolyte en contact avec une surface métallique peut également dissoudre des éléments ioniques du métal et ces charges se transférant dans l'électrolyte peuvent générer un courant ionique. Ce courant peut être caractérisé par une résistance de transfert de charge Rct.

Pour l'étude des revêtements anti-corrosion en vieillissement par spectroscopie d'impédance, l'impédance de l'interface revêtement-métal est représentée par Rct et Cdl en parallèle [102, 104, 108, 109].

La réponse diélectrique du polymère ou revêtement interviendrait aux hautes fréquences de sollicitation tandis que la réponse de l'interface plutôt aux faibles fréquences.

Dispositif de mesure

Les mesures diélectriques sont réalisées avec un équipement Solartron. Ce dernier est constitué de l'Analyseur de Réponse en Fréquence (FRA) 1260 dont le signal est amplifié un million de fois par l'interface diélectrique 1296. Il est ainsi possible de mesurer de très hautes impédances ($10^{14} \Omega$ maximum). En combinant le système 1296/1260 avec le logiciel 'Solartron Impédance Measurement Software', des capacités allant jusqu'au picofarad minimum sont mesurées.

La gamme des fréquences accessible va de 10 μ Hz à 10 MHz, mais dans le cadre de cette étude, le choix s'est porté sur la gamme 0,1 Hz-10⁵ Hz. Pour les différentes mesures sur des joints adhésif ou des adhésifs massifs d'épaisseur 1 à 2 mm, l'amplitude de tension appliquée est de 1 volt.

Nous avons utilisé deux types de montages pour l'analyse diélectrique des adhésifs : plan-plan et le capteur « peigne » ou interdigités (Figure 41).

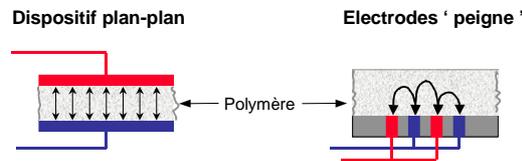


Figure 41 Représentation schématique d'un capteur plan-plan et d'un capteur interdigité.

b) Suivi de polymérisation

Le suivi de polymérisation de l'adhésif en assemblage est réalisé afin d'observer l'influence du substrat métallique sur la polymérisation de l'adhésif. Lors de la polymérisation, le matériau passe d'un état liquide où les monomères et les oligomères ont une grande mobilité dipolaire à un état de solide caoutchoutique voir vitreux de mobilité dipolaire faible. Ainsi, le suivi de la polymérisation par diélectrométrie s'effectue en observant l'évolution des différents paramètres diélectriques au cours du temps [110-112].

Pour cela, la polymérisation en assemblage, où les substrats jouent le rôle d'électrodes de mesure, est comparée à celle de l'adhésif dans un moule en Téflon où l'impédance est mesurée par un capteur interdigité.

Les systèmes avec l'adhésif non polymérisé sont placés en étuve et les conditions en température de polymérisation des deux types d'adhésifs sont appliquées. La polymérisation terminée, une rampe en température à 10°C/h à l'aide d'une étuve programmable est appliquée aux systèmes afin de mesurer la Tg des systèmes.

Montage moule en PTFE et capteur

L'adhésif non polymérisé est inséré dans un moule en PTFE, de 10 mm de largeur, 50 mm de longueur et 5 mm de hauteur, où est placé dans le fond un capteur interdigité (Figure 42). Les capteurs interdigités sont constitués de 2 peignes métalliques constituant les deux champs électriques sont créés entre les branches du peigne. Selon la distance entre les électrodes, la portée des lignes de champ est plus ou moins grande. Pour notre étude, nous avons utilisé un capteur IDEX de chez Solartron. Il est constitué de deux électrodes interdigitées en nickel déposées sur un substrat en polyimide assurant une valeur constante de 115 microns pour l'espaceur inter-électrodes. Le facteur surface/épaisseur (S/e) est de 80 cm.

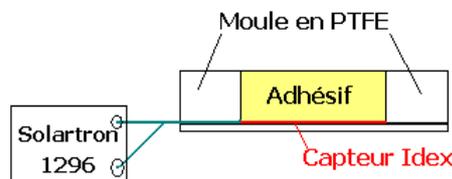


Figure 42 Schéma en coupe du système moule en PTFE + capteur interdigité (Idex)

Montage plan-plan

Le suivi de polymérisation des adhésifs est réalisé sur des assemblages simple recouvrement (Figure 43) avec des substrats d'acier S235 de 2 mm d'épaisseur sablés au corindon (Rugos 20/30). La surface de recouvrement est de 8-10 cm² et l'épaisseur du joint de colle vaut 0,7-0,8 mm. Dans ce cas, les substrats métalliques en acier jouent le rôle d'électrodes de mesures (Figure 43) (100 <S/e < 150 cm).

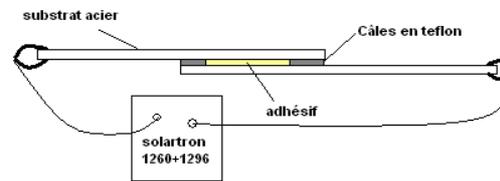


Figure 43 Montage pour suivi de polymérisation de l'adhésif dans l'assemblage

c) Suivi de vieillissement

L'objectif est de suivre le vieillissement des assemblages par impédancemétrie. Deux types de signatures peuvent être observés par impédance : l'absorption d'eau par le polymère qui élève sa permittivité ou capacité et la dégradation de l'interface adhésif-substrat par la formation de cavités qui induisent une augmentation de capacité. Ainsi, afin de tenter de découpler les deux phénomènes, le suivi de prise en eau de l'adhésif massif par impédancemétrie est réalisé dans un premier temps. Pour cela, une mesure plan-plan est effectuée sur les coupons de gravimétrie vieillis en eau déionisée à 20°C en les enserrant, grâce à une pince, entre deux plaques de verre recouvertes d'aluminium (électrodes de mesure).

Dans un second temps, le vieillissement d'assemblages simple recouvrement vieillis à 60°C en eau déionisée désaérée est suivi pendant 3 mois par impédancemétrie.

2.5 Outils numériques

2.5.1 Matlab®

Le logiciel Matlab® a été utilisé afin de réaliser des routines d'optimisation basées sur la méthode de résolution des moindres carrés et visant à déterminer les caractéristiques de diffusion d'eau des différents matériaux testés. À partir des formules analytiques des modèles de Fick et de Langmuir, ainsi que des valeurs expérimentales d'absorption d'eau au cours des vieillissements en milieu aqueux, les paramètres "optimums" de diffusion ont pu être déterminés.

2.5.2 Comsol Multiphysics®

Un des objectifs de la thèse est d'établir un modèle hygro-mécanique pour les assemblages adhésifs avec couplage entre les différents phénomènes physiques.

Notre choix s'est porté sur le logiciel Comsol Multiphysics® pour l'un de ses points forts : le couplage multiphysique. En effet, cet outil de simulation numérique, basé sur la méthode des « éléments finis » permet de traiter de nombreux problèmes couplés grâce à sa banque intégrée d'équations physiques très variées. Il possède, de plus, un environnement graphique (interface CAO) permettant de réaliser rapidement des figures relativement complexes (en 1D, 1D-axisymétrique, 2D, 2D-axisymétrique ou 3D). Enfin, Comsol Multiphysics® possède un environnement de programmation dans lequel il est possible de développer le maillage (qui peut être adaptatif ou encore mobile) de type triangle ou quadrangle et de modifier les équations du problème. Ce logiciel possède de nombreux systèmes de résolution dits "solvers", pouvant être linéaires ou non, paramétriques ou encore dépendants du temps.

En complément, des modules optionnels permettent de traiter des problèmes plus spécifiques à un domaine précis en proposant des équations supplémentaires. Dans notre étude, le module de "calcul de structure" a été utilisé afin de réaliser les couplages hydromécaniques.

2.6 Conclusion

L'acier utilisé est le S235 suivant la dénomination de la norme NF10025. La préparation de surface sélectionnée est un décapage de la surface par projection de corindon.

Nous avons choisi 3 adhésifs (2 commerciaux et 1 modèle) pour l'étude du vieillissement des liaisons adhésives en milieu marin. Ils ont été choisis pour leurs propriétés mécaniques intéressantes et leur mise en œuvre (polymérisation) réalisable sur une plateforme offshore. De plus, ces adhésifs ont été retenus pour leurs constitutions chimiques et leurs températures de transition vitreuse variées (Tableau 13) :

- *Araldite 2015 et adhésif modèle* : adhésif époxy (polycondensation)
- *Plexus MA832* : adhésif méthacrylate (polymérisation radicalaire)

Tableau 13 Conditions de cuisson et Tg des adhésifs

Formule	Cuisson	Tg inflexion (DSC) (°C)	densité
Adhésif époxy	24h Ta + 1h 80 °C	75 ± 4	1,4
Adhésif méthacrylate	48h Ta	59 ± 1	1,1
	24h Ta + 2h 110 °C	117 ± 2	1,1
Adhésif modèle	24h Ta + 2h 80 °C	79 ± 1	1,4

Les deux principaux objectifs de notre travail sont de comprendre les mécanismes et cinétiques de dégradation des assemblages adhésifs en milieu humide et de modéliser le comportement de ces assemblages en vieillissement.

Pour cela, nous avons développé une méthode d'étude expérimentale du vieillissement des liaisons adhésives, basée sur l'étude du vieillissement des adhésifs sous forme massive puis en assemblage.

La prise en eau (niveau et cinétique) des adhésifs massifs sera donc étudiée et son effet sur les caractéristiques des adhésifs au niveau physico-chimique (gonflement, température de transition vitreuse) et mécanique (paramètres élasto-plastiques et viscoélastiques) sera évalué.

L'étude des adhésifs en assemblage sera effectuée par l'intermédiaire de deux types d'assemblages : Double Lap Shear (DLS) et Arcan. L'assemblage DLS permettra de mesurer l'évolution de la rupture des adhésifs en assemblage en fonction du vieillissement. L'assemblage Arcan, permettra de préciser l'évolution du comportement mécanique des adhésifs en assemblage avec leur prise en eau pour différentes directions de sollicitation.

A l'aide des données récoltées, une modélisation par éléments finis sera réalisée à l'aide du logiciel *Comsol Multiphysics®* permettant le couplage de lois de comportement.

C. CARACTERISATION INITIALE DES ADHESIFS SOUS FORME MASSIVE ET EN ASSEMBLAGE

L'objectif de ce chapitre est de connaître les caractéristiques initiales des adhésifs mis en jeu sous forme massive et en assemblage. En effet, les propriétés de l'adhésif à l'état initial serviront de référence pour le suivi du vieillissement des assemblages et pour la modélisation du comportement de l'adhésif en assemblage. Le vieillissement de l'assemblage étant dépendant de celui de l'adhésif massif, il est nécessaire, dans un premier temps, de savoir si l'état de l'adhésif en assemblage est équivalent à celui sous forme massive, notamment en termes de degré de réticulation aux abords des interfaces. Un suivi de polymérisation par spectroscopie d'impédance de l'adhésif, massif et en assemblage, a donc été réalisé et une étude sur la présence éventuelle d'interphase a été effectuée et sont exposés en première partie de ce chapitre. Dans la seconde partie du chapitre, les caractérisations mécaniques de l'adhésif sous forme massive et en assemblage sont détaillées.

1 Caractéristiques physico-chimiques de l'adhésif en assemblage

1.1 Suivi de polymérisation par impédancemétrie

Lors de la polymérisation l'adhésif en assemblage peut présenter des caractéristiques différentes par rapport à l'adhésif massif [14]. Notamment l'adhésif peut être modifié à l'interface avec le substrat métallique et former une interphase. Pour évaluer l'influence du substrat d'acier sur la polymérisation de l'adhésif, un suivi de polymérisation et la mesure de la température de transition vitreuse de l'adhésif dans un assemblage ont été effectués par impédancemétrie. Dans ce cas, les électrodes de mesures sont les substrats métalliques. En parallèle, des essais à l'aide de capteur Idex (voir B.2.4) ont été réalisés sur l'adhésif polymérisé dans un moule en téflon pour l'adhésif époxy et en assemblage pour l'adhésif méthacrylate. Ces deux méthodes de mesure seront comparées en termes de température de transition vitreuse.

De plus, cette méthode de suivi de polymérisation par spectroscopie d'impédance pourrait être également utilisée pour l'application sur une plateforme offshore, afin de vérifier l'état de polymérisation des adhésifs de l'assemblage.

1.1.1 Adhésif époxy

Le cycle de cuisson appliqué à l'assemblage est de 24h à température ambiante, ici $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$, suivi d'une heure à 80°C en étuve. Le thermocouple mesurant la température est placé sur l'assemblage. L'assemblage considéré dans ce chapitre présente une surface de recouvrement de l'adhésif de 760 mm^2 et une épaisseur de $770 \mu\text{m}$.

a) Polymérisation isotherme

La Figure 44 représente deux types de diagrammes, représentatifs de l'évolution de l'impédance de systèmes, pour le suivi de polymérisation de l'adhésif époxy en assemblage :

- Le diagramme de Nyquist représente l'opposée de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle de l'impédance
- Les diagrammes de Bode représentent le module et la phase de l'impédance en fonction de la fréquence en échelle logarithmique.

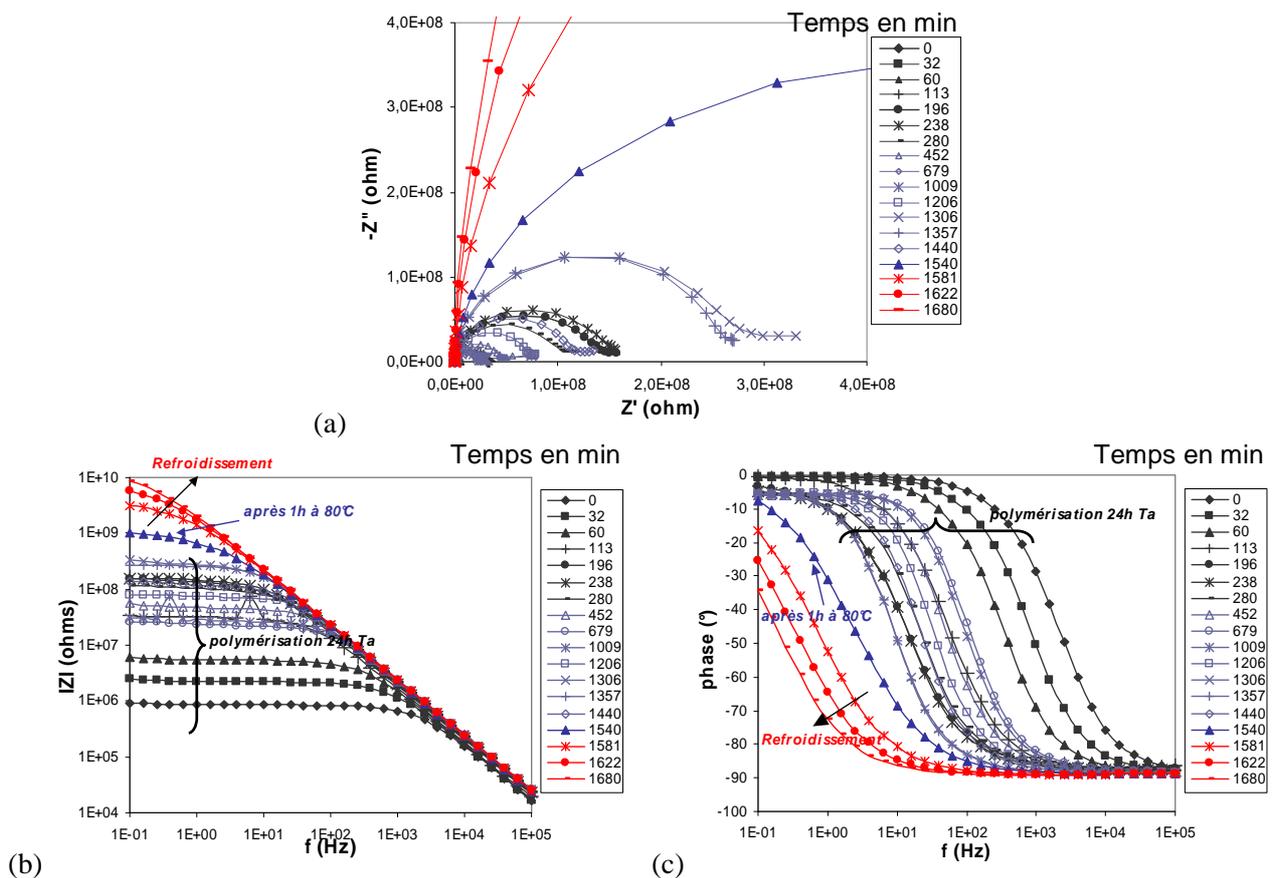


Figure 44 (a) Diagramme Nyquist et (b) diagramme de Bode de l'adhésif époxy en assemblage en cours de polymérisation

L'impédance de l'adhésif en assemblage s'élève en moyenne avec l'avancée de la polymérisation puis a tendance à se stabiliser à partir d'un temps de 280 min. Cette élévation de l'impédance se traduit par une élévation du diamètre du cercle de Nyquist et par un décalage de la transition capacitive / résistive marquée par une phase à -45° vers les faibles fréquences. Ensuite, après la post-cuisson à 80°C , l'impédance du système s'élève à nouveau, le refroidissement accentuant cette tendance.

On remarquera que, lors des premiers temps de polymérisation, les courbes de l'impédance montrent un demi-cercle suivi aux faibles fréquences d'un plateau ou d'une légère remontée pouvant traduire un phénomène de diffusion des ions dans le gel.

Afin d'appréhender plus précisément les mécanismes mis en jeu, nous allons étudier deux paramètres traduisant l'évolution des mobilités ioniques et dipolaires durant la polymérisation des adhésifs [107, 113] :

- La conductivité : $\sigma = \epsilon'' \epsilon_0 \omega$ qui caractérise la conductivité ionique et dipolaire du matériau.
- La fréquence critique (f_c) ou de coupure à -45° qui caractérise le passage d'un comportement capacitif à résistif. En première approximation, on considère que le système peut être représenté par un circuit équivalent d'une résistance en parallèle avec une capacité.

Les évolutions de la conductivité à différentes fréquences et de la fréquence critique avec le temps de polymérisation sont représentées sur la Figure 45 pour l'adhésif époxy en assemblage, mais aussi pour l'adhésif massif (mesure Idex). Cette comparaison permettra de discuter d'une interphase.

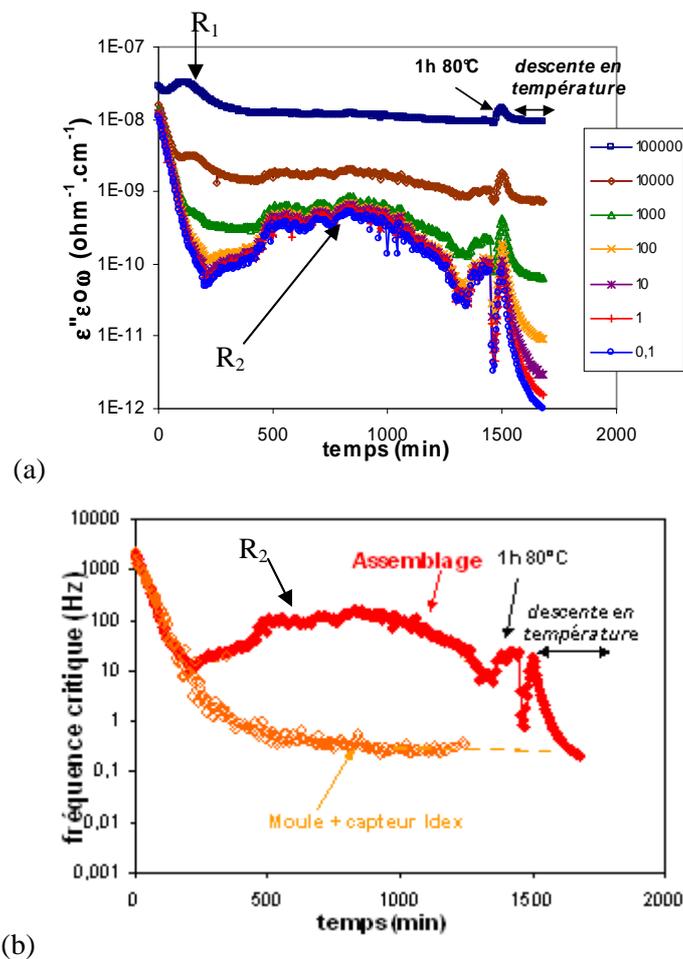


Figure 45 Conductivité (assemblage) (a) et fréquence critique (assemblage et capteur Idex) (b) en fonction du temps de polymérisation de l'adhésif époxy

Le suivi de polymérisation des résines thermodurcissables par analyse diélectrique est basé sur la diminution de la mobilité des constituants du polymère au cours de la réticulation. En effet, les variations des propriétés diélectriques durant une polymérisation sont dues à trois contributions principales [114] :

- (1) La mobilité des impuretés ioniques qui diminue progressivement avec l'augmentation de viscosité de la matrice due à la polymérisation.
- (2) L'amplitude de l'oscillation des dipôles sous l'effet du champ électrique, réduite en raison de la polymérisation.
- (3) La nature des dipôles qui est modifiée par les réactions de polymérisation.

Aux temps courts, la conductivité élevée caractérise les mobilités dipolaire et ionique très élevées au début de polymérisation. La fréquence critique élevée est associée à un comportement largement résistif (Figure 44(b)). La relaxation visible aux hautes fréquences sur σ (R_1) correspond à la vitrification qui traduit l'arrêt des mouvements coopératifs généralisés des dipôles (vers 130 min à 10^5 Hz Figure 45(a)). L'avancée de la polymérisation se traduit par une diminution de la fréquence de coupure f_c vers les faibles fréquences.

Aux temps longs, on constate la présence d'une relaxation (R_2) sur la conductivité, surtout aux basses fréquences, également visible sur la fréquence critique de l'adhésif époxy dans l'assemblage. Nous avons réalisé en parallèle des suivis de polymérisation de l'adhésif époxy dans un moule en téflon à l'aide d'un capteur Idex et la relaxation n'est pas visible (Figure 45(b)). Elle peut être attribuée, par conséquent, à une polarisation interfaciale qui résulte de l'accumulation de charges à l'interface de deux milieux de permittivités différentes : deux phases de polymère [115, 116], un polymère et des

bulles, et un polymère et une électrode [112]. Ce phénomène de polarisation interfaciale est particulièrement marqué aux faibles fréquences.

Après post cuisson, la fréquence critique f_c de l'adhésif époxy dans l'assemblage est équivalente à celle mesurée avec le capteur Idex (Figure 45(b)). Ainsi, la post cuisson annihile la polarisation interfaciale en raison de la mobilité réduite des ions. On en conclue que les adhésifs massifs et en assemblage ont la même signature d'impédance en fin de cuisson, ce qui ne révèle pas de présence d'interphase.

b) Température de transition vitreuse

Après avoir polymérisé l'adhésif dans l'assemblage, une rampe de température de 30 à 150°C à 10°C/h est appliquée à l'assemblage. L'impédance de l'assemblage et la température sont alors mesurées. La Figure 46 représente les diagrammes de Nyquist et de Bode de l'assemblage post-cuit pour différentes températures.

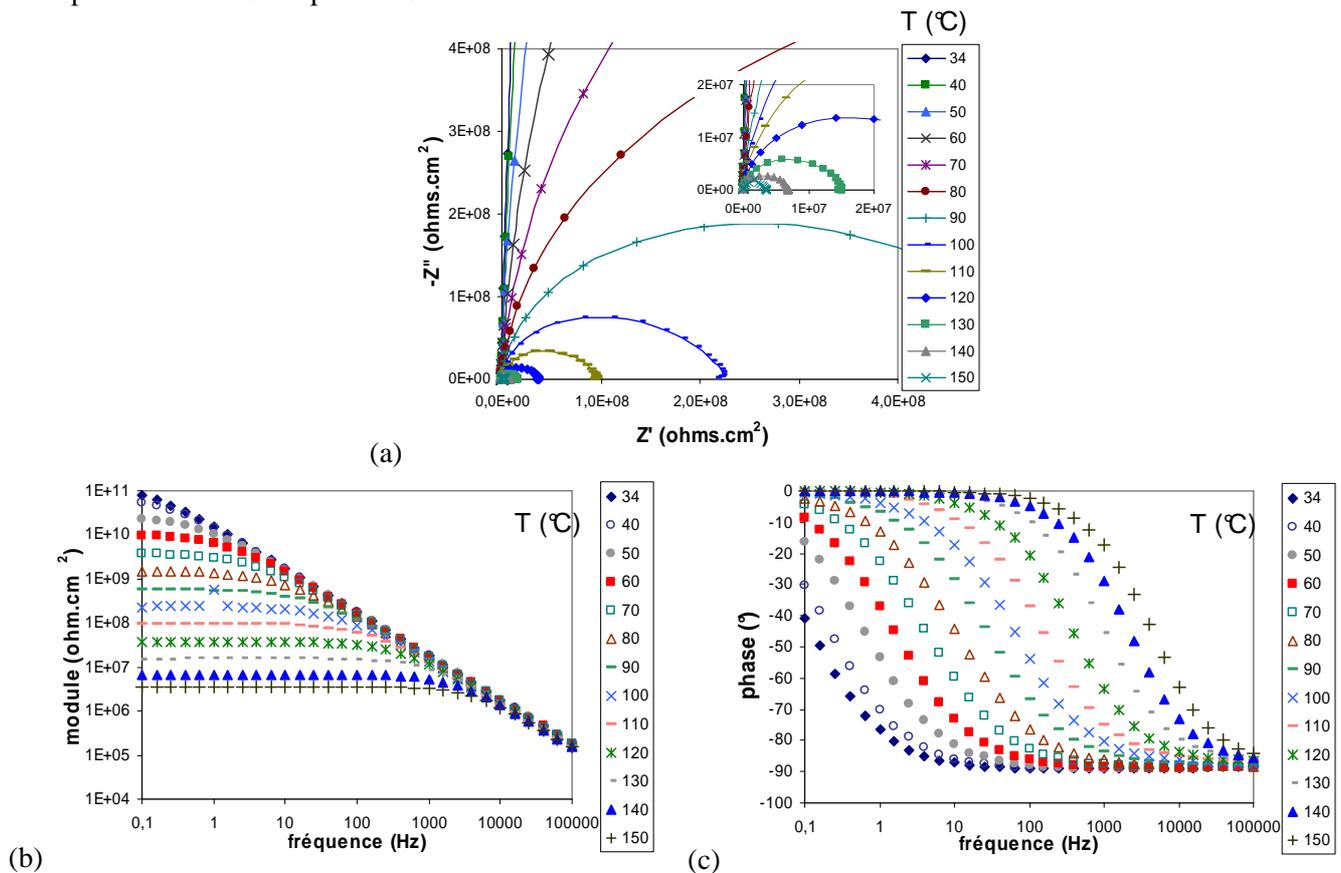


Figure 46 (a) Diagrammes de Nyquist et de Bode (b) du module et de (c) de la phase de l'adhésif époxy en assemblage à différentes températures

Avec l'élévation de la température, il y a augmentation de la mobilité des dipôles et des ions. Cela se traduit par la diminution du diamètre du demi-cercle sur Nyquist, et sur les diagrammes de Bode par une diminution du module à basses fréquences et un décalage de la transition du comportement capacitif/résistif vers les hautes fréquences sur la phase.

Afin d'observer la transition vitreuse d'un polymère par impédancemétrie, le module de Z et la phase à 1 Hz ($|Z|_{1\text{Hz}}$ et $\varphi_{1\text{Hz}}$) sont représentés en fonction de la température (Figure 47). Le passage de la Tg entre l'état vitreux (comportement capacitif ou $\varphi = -90^\circ$) et l'état caoutchoutique (comportement résistif ou $\varphi = 0^\circ$) est déterminée par convention à l'onset sur le module de Z ou à $\varphi = -45^\circ$.

La température de transition vitreuse définie à $\varphi = -45^\circ$ vaut 54°C (Figure 47) et définie à l'onset de IZI vaut 63°C. La Tg mesurée par DSC est de 74 °C au point d'inflexion et de 67°C à l'onset du thermogramme de la transition. Ainsi, les valeurs à l'onset sont du même ordre de grandeur.

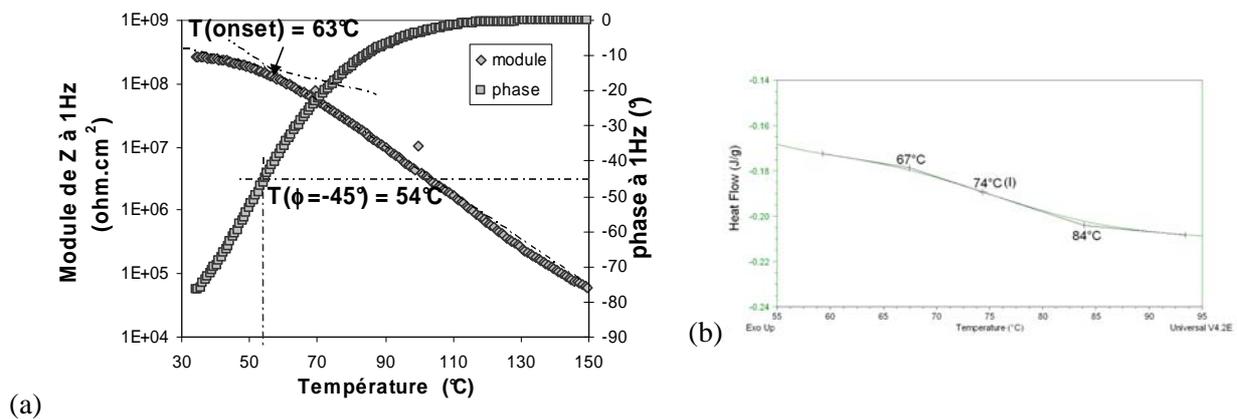


Figure 47 (a) Évolution du Module de Z et de la phase à 1 Hz en fonction de la température et (b) mesure DSC de l'adhésif époxy dans l'assemblage

Afin de mettre en évidence une possible interphase, des mesures d'impédance ont été réalisées sur des assemblages de plusieurs épaisseurs (220 et 770 µm) et sur l'adhésif époxy massif (un moule en PTFE + capteur Idex). La Figure 48 compare les phases à 1Hz des différents systèmes polymérisés en fonction de la température.

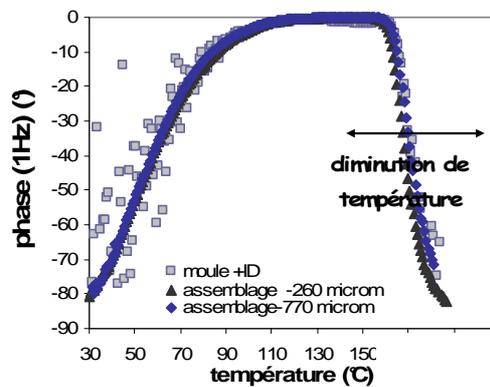


Figure 48 Evolution de la phase à 1 Hz des assemblages d'adhésif époxy d'épaisseur 220 et 770 µm et de l'adhésif époxy dans un moule en téflon mesuré par un capteur Idex

L'évolution des phases est similaire quel que soit le système révélant une même Tg moyenne. Ainsi, le substrat d'acier ne paraît avoir d'influence sur la polymérisation de l'adhésif sur nos échelles de mesure.

1.1.2 Adhésif méthacrylate

a) Polymérisation isotherme

L'étude de la polymérisation en assemblage de l'adhésif méthacrylate a été réalisée pour les deux niveaux de polymérisation : 48h à température ambiante et 24h à température ambiante plus 2h à 110°C.

La Figure 49 présente les diagrammes de Nyquist et de Bode (module et phase) de l'assemblage de l'adhésif méthacrylate durant sa polymérisation à température ambiante.

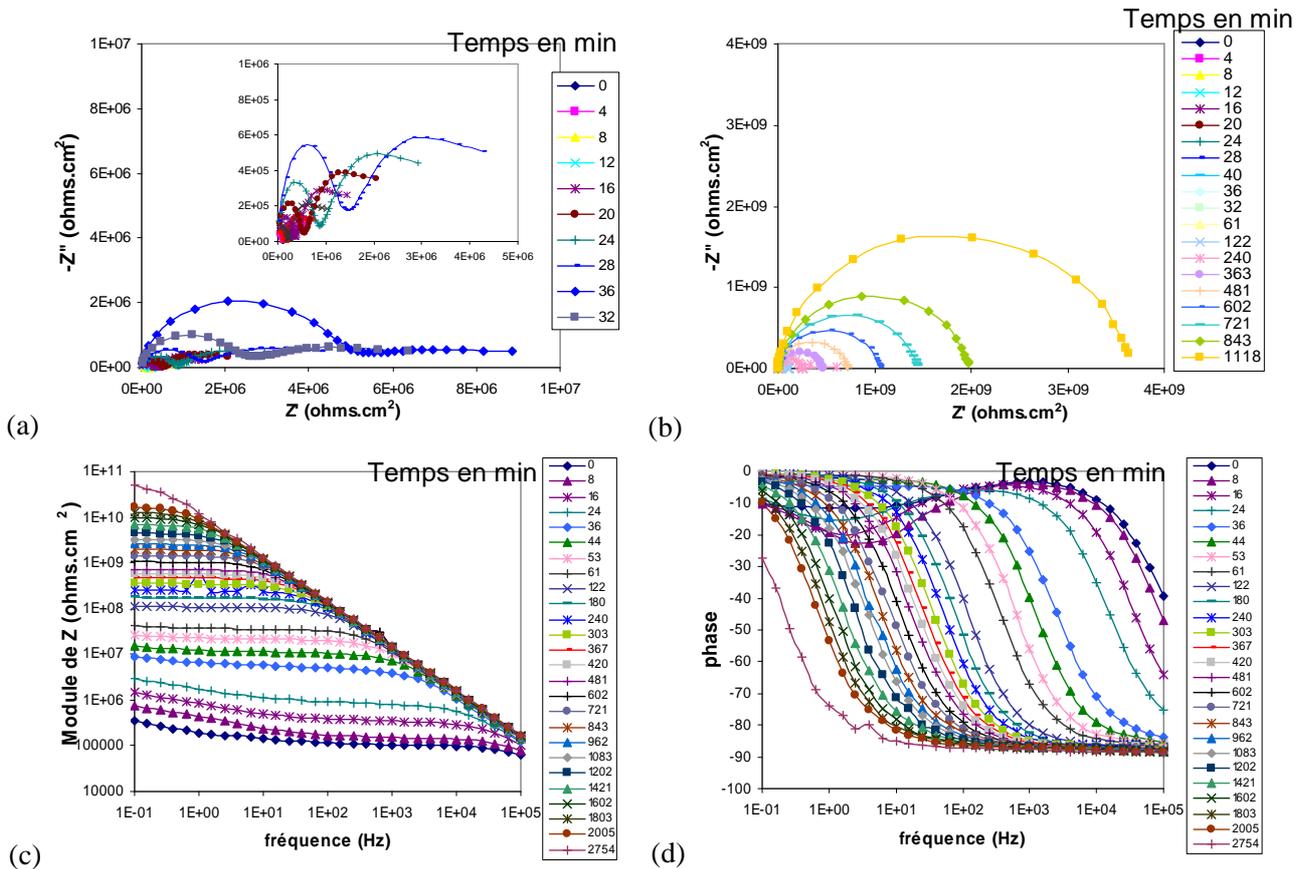


Figure 49 Diagrammes de Nyquist de (a) $t = 0-32$ min et (b) $t = 0-1118$ min et diagrammes de Bode (a) du module $|Z|$ et (b) de la phase de l'adhésif méthacrylate en polymérisation à T_a en assemblage

Dans les premiers temps de la polymérisation ($t \leq 36$ min), on remarque que les diagrammes de Nyquist présentent deux phénomènes répartis dans le domaine des fréquences : un premier demi-cercle suivi d'un second beaucoup plus 'aplatis'. Le premier demi-cercle s'élargit prenant le pas sur le second qui finit par disparaître pour $t > 36$ min.

Sur les diagrammes de Bode, l'avancée de la polymérisation entraîne globalement un passage d'un comportement résistif à capacitif. On notera qu'aux premiers temps de polymérisation la phase présente une relaxation supplémentaire aux basses fréquences, particulièrement visible entre 0 et 24 min, qui correspond au deuxième demi-cercle très aplati observé sur les diagrammes de Nyquist.

Pour interpréter ce phénomène, non observé sur l'adhésif époxy, il faut se rappeler qu'il y a présence au départ de nodules élastomères dans le mélange monomère durcisseur non polymérisé. Ainsi, de par la différence de permittivités des deux milieux, il y a une possibilité d'accumulation de charges à l'interface entre les deux phases [116, 117]. Cet effet de polarisation interfaciale, dites de 'Maxwell-Wagner-Sillars' a déjà été décrit dans des polymères bi-phasiques [112, 115, 117, 118]. Notamment Maïstros et al.[118] ont pu relier la séparation de phases dans un mélange époxy/CTBN à l'élévation (pic) de la permittivité du milieu. Comme nous l'avons précisé précédemment, la polarisation interfaciale intervient à des fréquences plus faibles que la polarisation dipolaire ($10^{-5}-10^2$ Hz). Ainsi, la seconde relaxation observée à faibles fréquences sur les diagrammes de Bode (phase) et Nyquist peut être attribuée à cette polarisation interfaciale entre les deux phases dont l'influence diminue au fur à mesure que la matrice méthacrylate réticule. Par ailleurs, cette relaxation peut également être attribuée à la polarisation interfaciale aux électrodes.

Afin d'appréhender de façon plus précise les mécanismes de la polymérisation de l'adhésif méthacrylate, la conductivité σ et la fréquence critique f_c sont représentées sur la Figure 50.

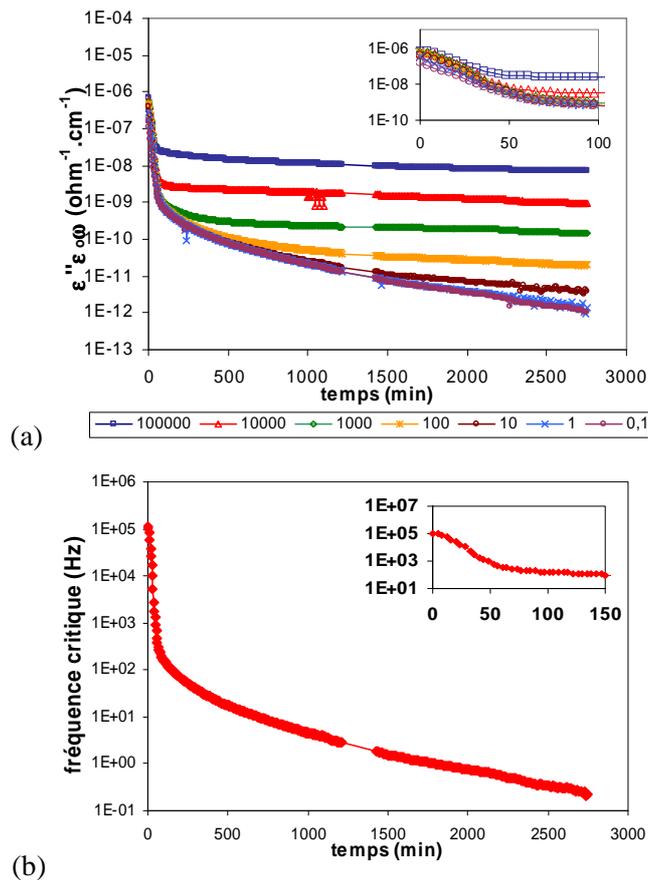


Figure 50 Conductivité et fréquence critique en fonction du temps de polymérisation isotherme à température ambiante de MA 832 en assemblage

Au départ, l'adhésif méthacrylate présente des conductivités et fréquences critiques élevées, qui sont d'ailleurs beaucoup plus élevées que celles de l'adhésif époxy. Cette haute conductivité est due en premier lieu au milieu non polymérisé, donc très mobile, mais certainement aussi à la polarisation interfaciale entre les deux phases de l'adhésif.

On observe une forte diminution de la conductivité et de la fréquence critique entre 0 et 60 min. Ensuite cette diminution devient plus douce au fur à mesure de la polymérisation et on remarque que la polymérisation se poursuit après 48h à température ambiante. Une mesure par DSC en isotherme à 20°C a été réalisée sur l'adhésif méthacrylate non polymérisé. La Figure 51 représente l'évolution du flux de chaleur de l'adhésif méthacrylate en polymérisation en fonction du temps.

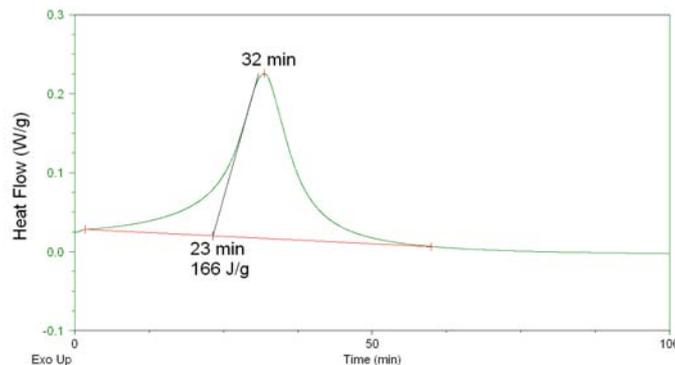


Figure 51 Graphe de DSC de l'adhésif méthacrylate en polymérisation à température ambiante

On constate que la polymérisation a également lieu dès les premières minutes et le pic exothermique s'achève au bout de 63 minutes. Ce type de comportement est en adéquation avec une polymérisation radicalaire où il y a une croissance rapide des chaînes assurée par l'amorceur peroxyde et des

molécules de forte masse sont formées dès le début de la réaction [119]. Cela entraîne une élévation de la viscosité ralentissant la polymérisation

On remarquera que la mesure par impédancemétrie permet d'observer plus précisément la poursuite de polymérisation par rapport à la mesure par DSC.

b) *Températures de transition vitreuse*

Après chaque cycle de polymérisation (48h à T_a ou 24h à T_a + 2h à 110°C), une rampe en température (30 – 150°C à 10°C/h) est appliquée aux assemblages. La Figure 52 représente les diagrammes de Nyquist et de Bode (module) pour les deux niveaux de polymérisation de l'adhésif méthacrylate à plusieurs niveaux de températures.

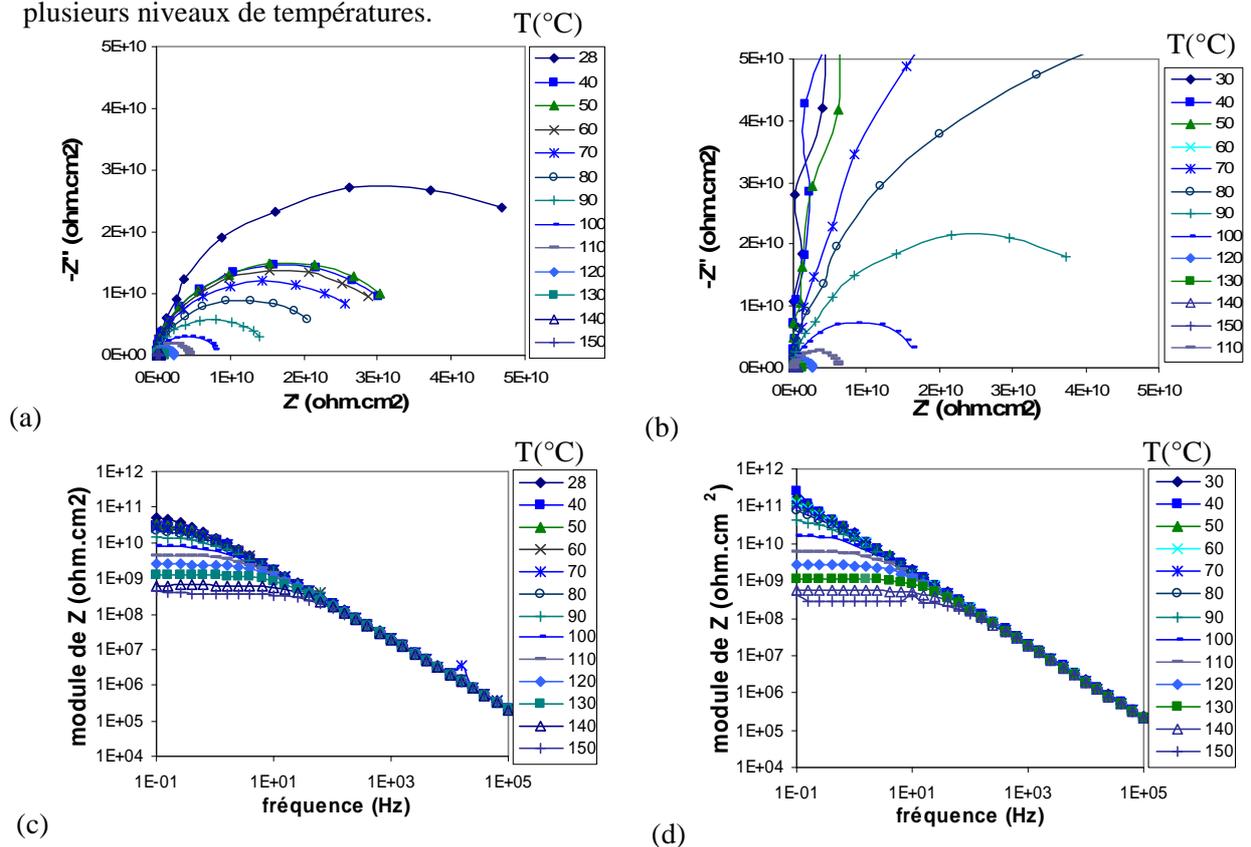


Figure 52 (a) Diagramme de Nyquist et Diagrammes de Bode (b) du module et (c) de la phase à différentes températures de l'adhésif méthacrylate 48h T_a et post-cuit à 110°C

A 30°C l'impédance de l'adhésif méthacrylate post cuit à 110°C est plus élevée que l'adhésif sous polymérisé comme on peut s'y attendre. A 150°C, l'impédance de l'adhésif méthacrylate sous-cuit, est équivalente à celle de l'adhésif post-cuit. Cela indique que l'application de la rampe en température a permis la poursuite de polymérisation de l'adhésif sous-cuit : le réseau macromoléculaire à 150°C devient équivalent à celui de l'adhésif post-cuit à 110°C.

Afin de mesurer la température de transition vitreuse, les évolutions de la phase à 1 Hz sont représentées sur la Figure 53 pour les deux niveaux de polymérisation de l'adhésif méthacrylate en assemblage.

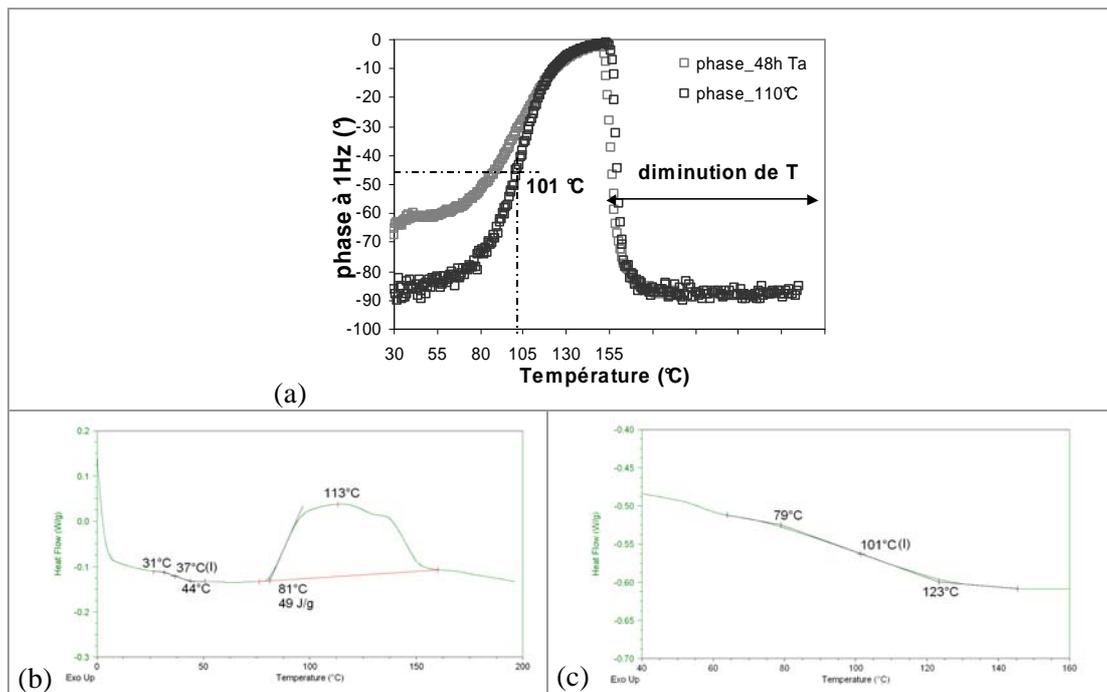


Figure 53 (a) Évolution de la phase à 1 Hz en fonction de la température pour les adhésifs méthacrylate 48h Ta et 24h Ta + 2h 110 °C dans l'assemblage et Tg mesurée par DSC pour (b) l'adhésif méthacrylate 48h Ta et (c) 24h Ta + 2h 110°C

L'adhésif méthacrylate 48h Ta présente une phase de -70° contrairement à l'adhésif post cuit qui présente une phase de -90° . Cela traduit la sous polymérisation de l'adhésif après 48h à température ambiante. La Tg n'est donc pas déterminable pour ce niveau de polymérisation.

Des prélèvements d'adhésif ont été effectués sur le côté des assemblages après le cycle de cuisson et des mesures de DSC ont été réalisées et sont représentées sur les Figure 53 (b) et (c). Le Tableau 14 compare les mesures de Tg par impédancemétrie définie à $\varphi_{1\text{Hz}} = -45^\circ$ et de DSC et montrant leur concordance.

Tableau 14 Tg mesurées par diélectrométrie et DSC pour les deux états de cuisson du adhésif méthacrylate dans l'assemblage

	Impédancemétrie	DSC
Formule	Tg($\varphi_{1\text{Hz}}$)	Tg inflexion
Adhésif méthacrylate 48h Ta	non mesurable	37 °C
adhésif méthacrylate 24h Ta +2h 110 °C	101 °C	101 °C

Des mesures d'impédance de l'adhésif méthacrylate en assemblage ont été effectuées à l'aide d'un capteur Idex inséré dans l'assemblage. Afin d'observer l'influence du substrat métallique sur la polymérisation de l'adhésif méthacrylate, nous comparons sur la Figure 54 l'évolution avec la température de la phase à 1 Hz de l'adhésif méthacrylate post-cuit à 110°C mesurée par l'assemblage ou à l'aide du capteur Idex (dans un assemblage).

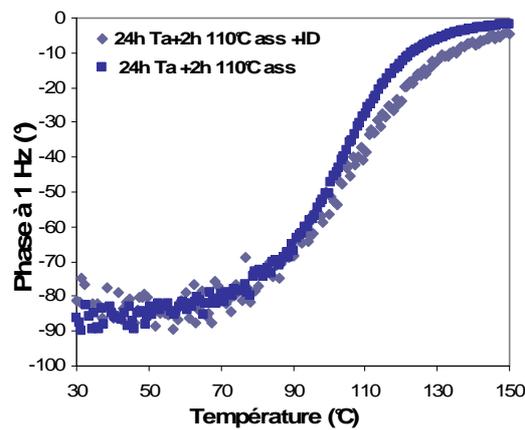


Figure 54 Comparaison des phases à 1 Hz de l'adhésif méthacrylate post-cuit à 110°C en assemblage à différentes températures – Mesure avec capteur Idex et avec les substrats en tant qu'électrodes

Les évolutions de la phase sont relativement similaires pour les deux systèmes. Les Tg mesurées à $\varphi = -45^\circ$ sont de 101 °C pour la mesure par l'assemblage et de 105°C pour la mesure par le capteur Idex.

1.1.3 Conclusion

Le suivi de polymérisation par impédancemétrie a été réalisé sur les assemblages acier-adhésif-acier pour les adhésifs époxy et adhésif méthacrylate. L'évolution de la conductivité et de la fréquence critique avec l'avancée de la polymérisation a permis de mettre en valeur, la baisse de la mobilité ionique et dipolaire. L'analyse de ces paramètres a mis en valeur la vitrification de l'adhésif époxy et un taux de polymérisation rapidement élevé pour l'adhésif méthacrylate à température ambiante. De plus, des effets de polarisation interfaciale avec les électrodes planes et entre les phases de l'adhésif méthacrylate ont été observés pour des faibles taux de conversion des polymères.

La comparaison des mesures par impédance réalisées grâce aux substrats de l'assemblage servant d'électrodes et celles par capteur Idex ont permis d'observer que le substrat d'acier n'influe sensiblement pas sur la polymérisation des deux types d'adhésif.

Ces essais permettent (autre avantage) de visualiser par un moyen non destructif la polymérisation d'un adhésif dans l'assemblage en utilisant les substrats comme électrodes de mesure. Ce système simple de mesure pourrait être intéressant à développer pour la vérification de la mise en œuvre des liaisons adhésives sur une plateforme offshore.

1.2 Etude des interactions Adhésif /Substrat

Afin d'investiguer plus précisément si une interphase se forme ou non au contact des substrats plusieurs techniques ont été utilisées. La première technique est la mesure de Tg par DSC des adhésifs revêtus sur l'acier sablé. La seconde technique est la microanalyse RX pour vérifier la migration éventuelle d'éléments de l'adhésif. Enfin, la nanoindentation permet de mesurer le niveau de polymérisation, par l'intermédiaire de la mesure de module.

1.2.1 Adhésif époxy

a) Evaluation par mesure de DSC

Afin de détecter la présence éventuelle d'une interphase dans l'adhésif en présence d'acier, la température de transition vitreuse moyenne de revêtements et de films non supportés de différentes épaisseurs (20 à 340 μm) a été mesurée par DSC.

Les films et revêtements d'adhésif de différentes épaisseurs ont été fabriqués à l'aide de cales, avec la même matière d'adhésif par dépôt, respectivement, sur du tissu de PTFE et acier sablé au corindon. Les deux types de systèmes ont subi un mode de cuisson identique.

Les épaisseurs des revêtements et films ont été mesurées en 3 endroits (5 mesures par bande), et des prélèvements sur chaque revêtement et film ont été effectués sur toute l'épaisseur afin de mesurer la température de transition vitreuse par DSC (Figure 55).



Figure 55 Revêtement adhésif-acier avec les 3 prélèvements pour la mesure de DSC

La Tg des films et revêtement sont présentées sur la Figure 56 en fonction de leur épaisseur.

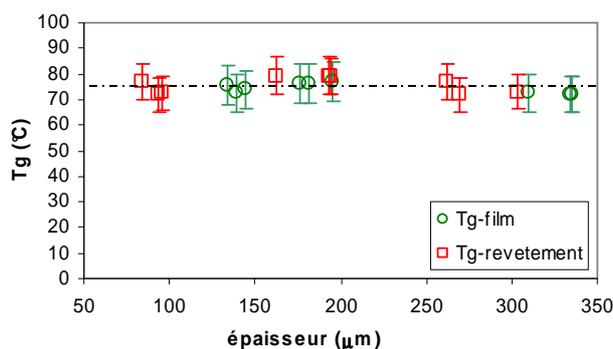


Figure 56 Comparaison des Tg de revêtements et films d'adhésif époxy de différentes épaisseurs

En considérant l'incertitude de mesure sur la Tg due à l'hétérogénéité de mélange de l'adhésif, les températures de transition vitreuse des revêtements n'évoluent pas avec l'épaisseur et sont équivalentes à celles des films. D'après Aufray [14], le durcisseur de l'adhésif époxy, l'amine DETA, réagirait avec les oxydes métalliques, notamment du fer, pour former des organométalliques. Cela diminuerait sa fonctionnalité et un mélange DGEBA (monomère principal de l'adhésif époxy) avec cette DETA modifiée possède une Tg plus faible qu'un mélange pur DGEBA-DETA avec une différence pouvant atteindre 43°C.

Dans notre étude, la diminution de Tg due à la présence d'interphase n'est pas révélée jusqu'à une épaisseur de 90 μm.

b) Evaluation par microanalyse RX

Des microanalyses par RX ont été réalisées le long de l'épaisseur d'adhésif dans un revêtement d'adhésif époxy sur un substrat d'acier (voir Annexe 1). Cette analyse a été effectuée pour observer une possible migration et/ou modification du durcisseur DETA vers l'interface avec l'acier. Ainsi, la concentration de l'élément Azote (N) en fonction de la position de la mesure par rapport à l'interface est présentée Figure 57. Trois séries de mesure ont été effectuées sur le revêtement.

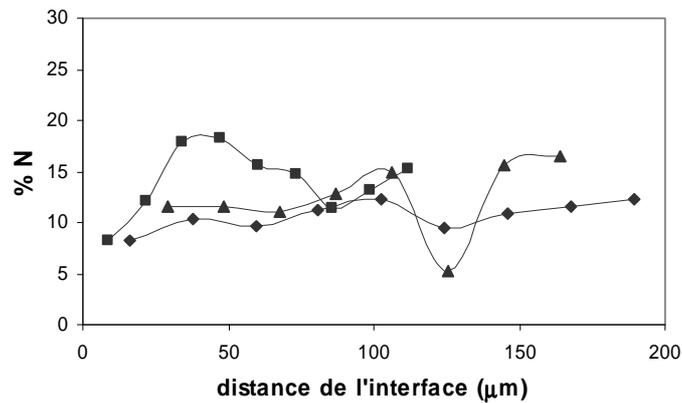


Figure 57 Ligne de microanalyse RX sur un assemblage acier-adhésif époxy-acier (a) et évolution de la quantification de l'élément Fe en fonction de la position (b)

La concentration de l'élément N ne paraît pas évoluer dans l'adhésif à l'approche de l'interface avec l'acier. Cela confirmerait qu'il n'y a pas de migration ou de modification de l'amine par l'acier dans le cas de cet adhésif époxy.

c) Evaluation par Nanoindentation

L'interphase, si elle diffère par sa constitution chimique du cœur, peut également posséder des caractéristiques mécaniques différentes. En effet, l'amine peut être modifiée par les oxydes métalliques, perdre de sa fonctionnalité et entraîner une diminution de la polymérisation et du module par rapport au cœur [14]. Un autre effet est la migration simple d'amine vers l'interface, sans réaction particulière avec les oxydes métalliques, qui modifie le rapport stœchiométrique amine/époxy, donc les propriétés de l'adhésif [25].

Pour visualiser ce type de comportement, des essais de nanoindentation ont été réalisés sur des tranches de revêtements d'adhésif époxy sur des substrats d'acier sablé au corindon. Les échantillons ont été polis jusqu'à la pâte diamantée de 3 microns. Deux lignes de 40 points chacune ont été réalisées. Pour chaque indente la profondeur est de 100 nm et l'espace entre 2 indents est de 0,5 μm. Le module est déduit de la courbe force-distance de pénétration de l'indente. Le module en fonction de la position de la mesure de part et d'autre de l'interface est présenté sur la Figure 58. Les valeurs correspondent à la moyenne des deux lignes.

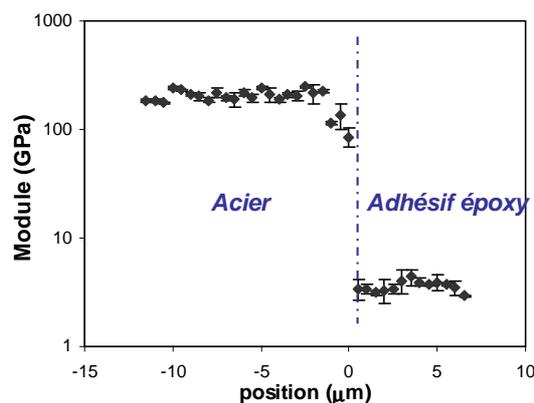


Figure 58 Module mesuré par nanoindentation de part et d'autre de l'interface acier-adhésif époxy

On note que le module du substrat d'acier est de 200 GPa en moyenne ce qui correspond bien à la valeur de module de l'acier S235 (Norme UNI EN 10020). Le passage de l'interface acier-araldite se traduit par une chute de module. Le module de l'adhésif époxy est de 3,8 GPa. Des mesures ont également été réalisées loin de l'interface et le module obtenu est similaire à celui obtenu à quelques micromètres de l'interface. Ainsi, la présence possible d'interphase qui serait caractérisée par des

propriétés mécaniques différentes n'est pas observée. On note que la valeur de module est deux fois plus élevée que celle mesurée lors de l'essai de traction. En effet, la mesure de module est dynamique à une fréquence de 70 Hz et cette différence est due au caractère viscoélastique de l'adhésif époxy. Ce type de surélévation a déjà été observé, notamment sur les matériaux composites [120].

Cette absence d'interphase peut être due à la viscosité élevée de l'adhésif époxy. Aufray a notamment montré que l'élévation de la viscosité du monomère diminuait l'épaisseur d'interphase entre un polymère DGEBA-DETA et un substrat d'aluminium. En effet, cette augmentation de viscosité limite la diffusion des organométalliques dans l'adhésif. Par ailleurs, comme nous l'avons observé (1.1.2a)), la vitrification de l'adhésif intervient au bout de 130 min environ à température ambiante, la polymérisation et donc l'élévation de viscosité ont lieu rapidement limitant certainement les migrations des différents éléments.

1.2.2 Adhésif méthacrylate

a) Evaluation par mesure DSC

Le mode opératoire est identique à celui appliqué à l'adhésif époxy. Nous avons choisi l'adhésif méthacrylate 48h Ta pour évaluer la présence d'interphase. En effet, le passage d'un film fin à 110°C entraîne une thermo-oxydation de celui-ci faussant les mesures. Par ailleurs, la polymérisation de cet adhésif est radicalaire et la présence d'un substrat métallique pourrait catalyser la réaction de polymérisation. Ainsi, il est nécessaire d'étudier l'adhésif sous sa forme sous-polymérisée. Les températures de transition vitreuse des films et revêtements de l'adhésif méthacrylate 48h Ta en fonction de leur épaisseur sont présentées sur la Figure 59. Les barres d'erreur sont suffisamment faibles pour ne pas être représentées ($\Delta T_g = 0,5^\circ\text{C}$).

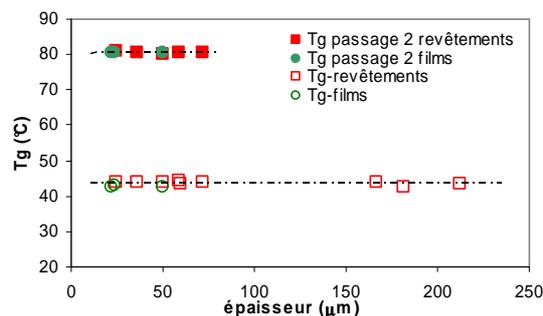


Figure 59 Evolution des Tg de films et revêtements de l'adhésif méthacrylate 48h Ta en fonction de leur épaisseur

La Tg moyenne de l'adhésif méthacrylate 48h Ta reste constante indépendamment de l'épaisseur et du caractère revêtement ou film d'adhésif. Ainsi, le substrat d'acier ne paraît pas avoir d'influence sur la polymérisation de l'adhésif méthacrylate. Une seconde rampe en température, équivalente à une post cuisson, a été appliquée aux échantillons de revêtements et films de faibles épaisseurs. Les Tg obtenues sont identiques pour les deux systèmes et égales à 80°C. Cela confirme que le substrat métallique ne paraît pas interagir chimiquement avec les constituants (monomère ou amorceur peroxyde) de l'adhésif méthacrylate.

b) Evaluation par Nanoindentation

Des essais de nanoindentation ont été réalisés sur des revêtements d'adhésif méthacrylate 110°C sur substrat d'acier. L'évolution du module de part et d'autre de l'interface est représentée sur la Figure 60.

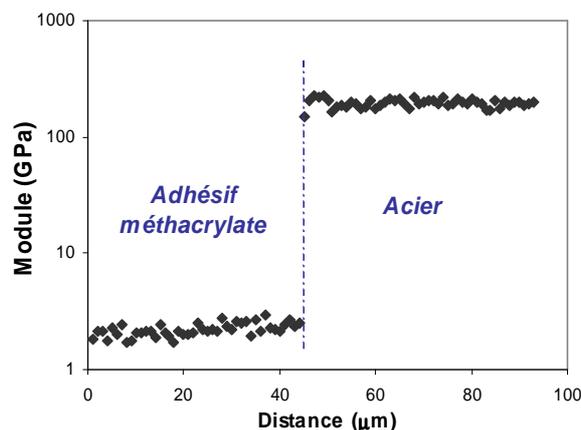


Figure 60 Module mesuré par nanoindentation de part et d'autre de l'interface acier-adhésif méthacrylate 110°C

A une distance de 0 à 40 μm de l'interface, le module de l'adhésif est constant et présente une valeur moyenne de $2,2 \pm 0,3$ GPa. Des essais dans le cœur de la matrice ont été réalisés et le module obtenu est de $2,4 \pm 0,2$ GPa. Il n'y a pas de zone proche de l'interface adhésif-acier présentant des caractéristiques mécaniques différentes de celles du cœur de l'adhésif méthacrylate.

1.2.3 Conclusion

Pour les deux adhésifs considérés, les mesures par DSC, microanalyse RX et nanoindentation n'ont pas mis en évidence, sur nos échelles de mesures, une zone interfaciale qui soit différente au niveau physico-chimique ou mécanique du cœur de l'adhésif. Ainsi, une représentation de l'adhésif en assemblage semblable à celle de l'adhésif massif sera utilisée pour la modélisation par éléments finis.

2 Caractérisation mécanique des adhésifs massifs

2.1 Analyse thermo-mécanique

L'objectif de cette étude est de connaître le comportement mécanique des adhésifs en température et d'identifier le niveau de réticulation des adhésifs en présence.

2.1.1 Adhésif époxy

Des essais de DMTA ont été réalisés sur 3 éprouvettes d'adhésif époxy. La Figure 61 présente des paramètres E' , E'' et $\tan \delta$ en fonction de la température à une fréquence de sollicitation de 1 Hz.

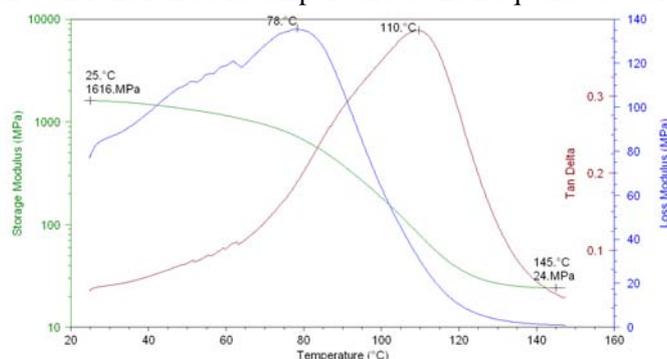


Figure 61 Evolution de E' , E'' et $\tan \delta$ en fonction de la température de l'adhésif époxy ($f = 1$ Hz)

Le module élastique passe d'une valeur de 1615 ± 15 MPa à l'état vitreux à 25°C à une valeur de 24 ± 1 MPa à 145°C correspondant à l'état caoutchoutique. La valeur de module d'un matériau à l'état

caoutchoutique permet d'estimer le degré de réticulation du matériau. En effet, une relation tirée du comportement des élastomères permet de relier le module caoutchoutique à la masse moléculaire M_c entre nœuds de réticulation [121].

$$G = \frac{\rho RT}{M_c} \text{ et } E = \frac{3\rho RT}{M_c} \quad (41), \quad (42)$$

avec G : Module de cisaillement caoutchoutique
 E : Module de traction caoutchoutique
 R : Constante des gaz parfaits
 T : Température
 ρ : Densité du polymère

Dans notre cas, la masse moléculaire apparente pourra être déterminé correspondant à la masse pondérée des monomères sur la base de la formule commerciale regroupant 3 types de résine époxy. Ainsi, à partir de la relation (42), la valeur de M_c apparente est de 615 g.mol^{-1} .

Suivant la convention choisie, plusieurs descripteurs peuvent être utilisés pour identifier la température de transition vitreuse : la température au maximum du pic de relaxation du module visqueux E'' ou de la $\tan \delta$ ou celle à l'onset de la chute du module élastique E' . Le Tableau 15 expose les valeurs de T_g estimés par DMTA et mesurées par DSC à l'inflexion sur les mêmes échantillons.

Tableau 15 *Températures de transition vitreuse estimée à l'aide du module visqueux E'' , de $\tan \delta$ et du module élastique E' à $f=1$ et par DSC*

Paramètre	E''	$\tan \delta$	onset E'	DSC
Tg	78 ± 1	108 ± 4	81 ± 1	73 ± 2

2.1.2 Adhésif méthacrylate

La Figure 62 représente les diagrammes de DMTA en traction de l'adhésif méthacrylate post-cuit à 110°C .

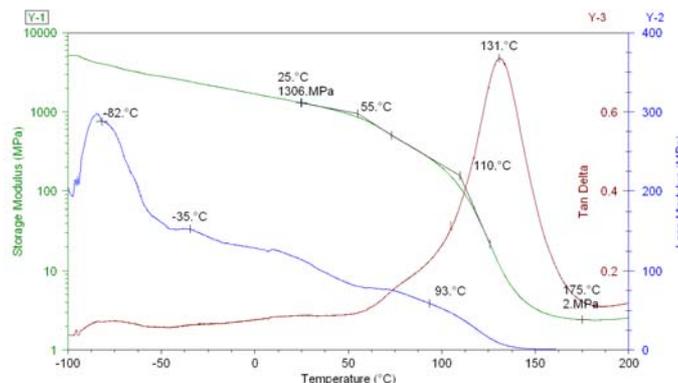


Figure 62 *Evolution de E' , E'' et $\tan \delta$ en fonction de la température de l'adhésif méthacrylate l'adhésif méthacrylate pc 110°C à l'état initial à $f=1 \text{ Hz}$*

Quel que soit le niveau de polymérisation, le module visqueux présente deux manifestations de relaxation à froid avec des maxima à -74 & -35°C . La polymérisation étant sans effet sur ces deux manifestations, ils peuvent être attribués à la phase élastomère présente sous forme nodulaire dans l'adhésif méthacrylate. Ils traduisent certainement la structure core-shell des nodules avec une phase plus souple que l'autre.. La valeur de module à l'état vitreux de $1333 \pm 30 \text{ MPa}$ mesurée à 25°C est du même ordre de grandeur que le module mesuré sur les essais en traction (2.2.1a)). D'autre part, la valeur de module de $2 \pm 1 \text{ MPa}$ à l'état caoutchoutique mesurée à 175°C traduit un faible niveau de réticulation de l'adhésif méthacrylate. La masse moléculaire entre nœuds apparente déterminée à partir de la relation (42) présente une valeur de 6146 g.mol^{-1} correspondant à une valeur 10 fois plus élevée

que celle de l'adhésif époxy. Cela suggère que la matrice polymère contenant la phase nodulaire a un comportement plus proche de celui des thermoplastiques que de celui des thermodurcissables.

Les températures de transition vitreuse de la matrice méthacrylate estimées à l'aide des modules élastiques et visqueux et de $\tan \delta$ sont présentées et comparées à la mesure par DSC dans le Tableau 16

Tableau 16 Tgs de l'adhésif méthacrylate pc 110°C mesurées avec E'' et $\tan \delta$

Adhésif	pc 110°C
Tg (E'') (°C)	91 ± 5
Tg ($\tan \delta$) (°C)	133 ± 1
Tg (Onset E')	110 ± 1
Tg (inflexion DSC)	117

2.2 Caractérisation mécanique en traction

2.2.1 Adhésif époxy

a) Etude quasi-statique

Des essais de traction ont été réalisés à température ambiante sur 14 éprouvettes d'adhésif époxy. La Figure 63 présente la moyenne des courbes contrainte-déformation de l'adhésif époxy sollicité en traction.

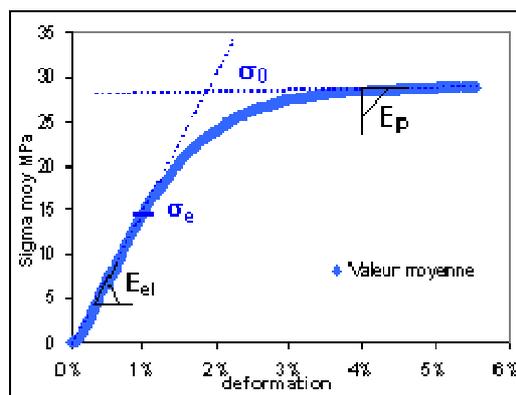


Figure 63 Courbe moyenne contrainte-déformation de l'adhésif époxy à l'état initial sollicité en traction à 20°C

L'évolution contrainte-déformation de l'adhésif époxy en traction peut être représentée par un comportement mécanique dit « élasto-plastique », où la courbe de traction monotone se divise en trois parties :

- le domaine élastique linéaire aux faibles déformations défini par le module élastique noté E_{el} pour notre étude ;
- le domaine plastique défini par le module « plastique » E_p où nous considérons qu'il suit une loi d'érouissage isotrope linéaire (adoucissement de la contrainte avec la déformation) ;
- le domaine intermédiaire plastique, représenté par la contrainte pseudo-plastique σ_0 définissant le seuil de plasticité.

La limite linéaire élastique (σ_e) est également un paramètre intéressant à déterminer tout comme les valeurs de contrainte et de déformation à la rupture notées σ_r et ϵ_r .

Les paramètres mécaniques ainsi déterminés pour l'adhésif époxy sont présentés dans le Tableau 17. L'adhésif époxy présente en moyenne une contrainte élevée et une faible déformation à la rupture caractéristique d'une résine époxy [121].

Tableau 17 Paramètres « élasto-plastiques » et de ruptures mécaniques de l'adhésif époxy à température ambiante

Paramètres	moyenne ± écart type
E_{el} (MPa)	1718 ± 231
E_p (MPa)	31 ± 7
σ_e (MPa)	9,5 ± 2,7
σ_0 (MPa)	28,4 ± 1,7
σ_{rupt} (MPa)	27,1 ± 2,2
σ_{rupt} (%)	4 ± 1,1

b) Cycles charge/décharge

Des cycles de charge/décharge en sollicitation de traction à 20°C ont été appliqués sur deux éprouvettes haltères d'adhésif époxy à l'état initial. Les cycles représentés par la Figure 64(a) s'effectuent avec :

- 1) un chargement jusqu'à la force requise,
- 2) un déchargement jusqu'à $F = 10$ N,
- 3) une stabilisation à $F=10$ N pendant $t = 1,5 * t(\text{cycle charge/décharge})$.

Ce type d'essai permet de mesurer seulement la déformation plastique résiduelle de l'adhésif au cours de la sollicitation en prenant en compte le caractère viscoélastique de l'adhésif. La réponse de l'adhésif époxy à ces cycles est représentée sur la Figure 64 (b). La Figure 65 représente les évolutions du module et de la déformation résiduelle au cours de l'essai de traction en fonction de la contrainte de chargement.

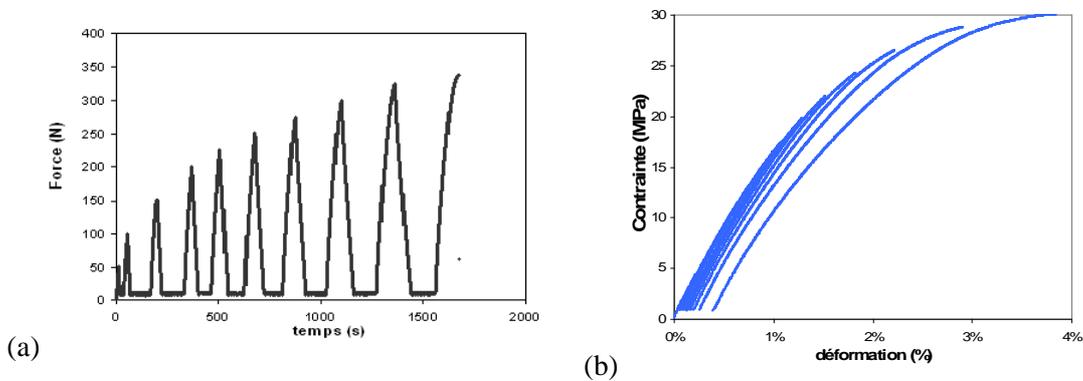


Figure 64 (a) Cycles charge-décharge et (b) réponse contrainte-déformation de l'adhésif époxy

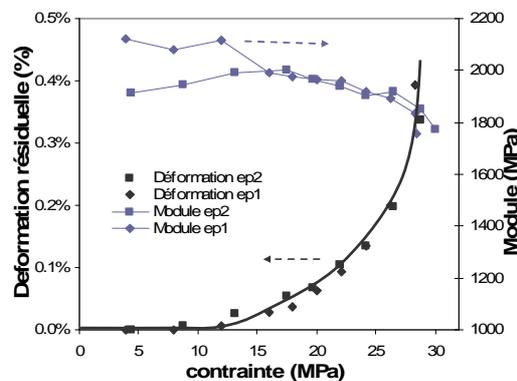


Figure 65 Evolutions de la déformation résiduelle et du module élastique en fonction de la contrainte de chargement

La déformation résiduelle, ainsi que le module, restent stables jusqu'à une valeur de 12 MPa, puis la déformation augmente de façon exponentielle et le module diminue d'une valeur de 1900 à 1800 MPa en moyenne. Il est à noter que la déformation plastique est très faible par rapport à la déformation totale de l'adhésif : au terme de l'essai la déformation plastique est 10 fois plus faible que la déformation totale. Ainsi, le seuil d'élasticité linéaire paraît être également le seuil de plasticité du matériau. Néanmoins, nous retiendrons tout de même le modèle 'élasto-plastique' avec pour seuil de plasticité σ_0 pour représenter au plus près le comportement expérimental de l'adhésif époxy sous une sollicitation de traction.

2.2.2 Adhésif méthacrylate

Des essais de traction ont été réalisés sur 10 éprouvettes d'adhésif méthacrylate non post-cuit et post-cuit. Les évolutions moyennes contrainte-déformation sont présentées sur la Figure 66.

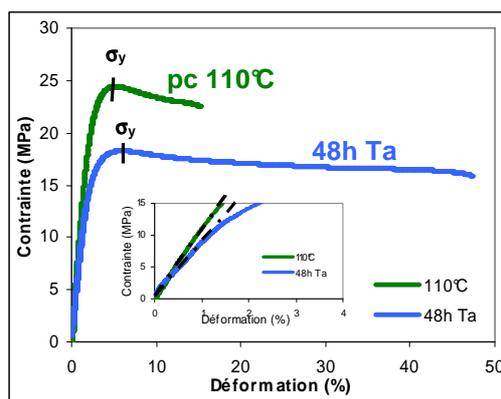


Figure 66 Courbes moyennes de traction contrainte-déformation de l'adhésif méthacrylate 48h Ta & post-cuit à 110°C

Quel que soit le niveau de polymérisation, la courbe se divise en trois parties : une première partie linéaire correspondant à la partie élastique puis il y a un changement de pente marquée par une contrainte maximum σ_y au seuil de plasticité suivi d'un écoulement plastique. Ce type d'écoulement est en général observé sur les polymères amorphes vitreux [122], notamment pour le PMMA [123]. Cet écoulement plastique est dû à la combinaison de striction de l'éprouvette (variation de l'épaisseur) et de formation de bandes de cisaillement et de craquelures qui interviennent en particulier lors d'essais de traction au niveau des défauts physiques de la matière [123].

Les paramètres mécaniques élastiques, plastiques ainsi que ceux de rupture de l'adhésif méthacrylate à l'état initial sont présentés dans le Tableau 18.

Tableau 18 Paramètres mécaniques de traction des adhésifs méthacrylate 48h Ta & adhésif méthacrylate 110°C

	E (MPa)	σ_y (MPa)	ϵ_y (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (MPa)
Adhésif méthacrylate 48h Ta	675 ± 292	18,1 ± 0,4	7,3 ± 2,1	16,4 ± 0,4	25 ± 11
Adhésif méthacrylate 110°C	1364 ± 203	23,9 ± 0,5	4,6 ± 0,3	23 ± 0,6	8 ± 3

Comme on peut s'y attendre, la rigidité de l'adhésif augmente avec son niveau de polymérisation. Cela se traduit par l'augmentation du module élastique et du niveau de contrainte, s'accompagnant d'une diminution de la déformation.

2.2.3 Conclusion

Les deux adhésifs sollicités en traction à 20°C présentent deux comportements mécaniques différents. L'adhésif époxy possède un comportement ductile avec une haute contrainte à la rupture mais une faible déformation, tandis que l'adhésif méthacrylate présente un comportement s'apparentant à celui

des thermoplastiques, avec un écoulement plastique et une contrainte à la rupture légèrement plus faible. Un modèle de comportement ‘élasto-plastique’ bi-linéaire a été proposé pour simuler la courbe contrainte-déformation de l’adhésif époxy.

2.3 Caractérisation mécanique en fluage

2.3.1 Introduction

L’essai de fluage consiste en l’application d’une contrainte statique (σ_0) sur une éprouvette. On mesure ainsi au cours du temps l’évolution de la déformation de l’éprouvette, $\varepsilon(t)$. L’essai de fluage sur les adhésifs commerciaux massifs permet de caractériser leur comportement viscoélastique.

L’essai de fluage est réalisé en traction et à température ambiante ($T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$) sur 4 éprouvettes au minimum de chaque adhésif.

Pour les éprouvettes à l’état initial, la sollicitation se fait en contrainte nominale (F/S_0) et trois niveaux de sollicitation ont été appliqués, définis par rapport à la valeur moyenne de la contrainte à rupture en traction (Tableau 19 et Figure 67) :

Tableau 19 Contraintes appliquées pour l’essai de fluage sur les adhésifs époxy et méthacrylate

Sollicitation	σ_0 - adhésif époxy $\sigma_{rupt} = 26,4 \text{ MPa}$	σ_0 - adhésif méthacrylate 110°C $\sigma_{rupt} = 23,9 \text{ MPa}$
30%	7,9	7,2
50%	13,2	12
75%	19,8	17,9

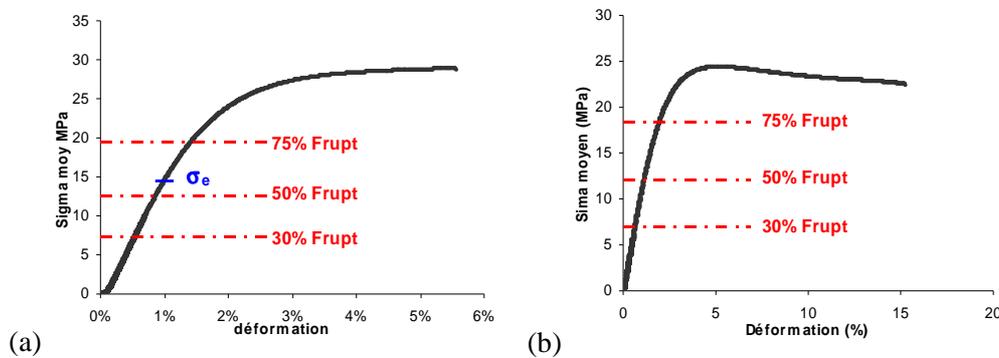


Figure 67 Evolution de la contrainte en traction en fonction de la déformation : (a) adhésif époxy et (b) adhésif méthacrylate 110°C à l’état initial et taux de contraintes appliqués pour les essais de fluage

Le comportement en fluage des polymères peut être représenté classiquement par des modèles rhéologiques comme le modèle de Kelvin-Voigt (comportement en fluage) ou de Maxwell (comportement en relaxation) qui consistent à agencer un piston représentant le caractère visqueux et un ressort représentant le caractère élastique, en parallèle ou en série. De bonnes corrélations sont obtenues généralement entre les courbes expérimentales de fluage, donnant le déplacement ε en fonction du temps, et les prévisions des modèles rhéologiques. Cependant il est difficile de donner une signification physique aux paramètres des circuits complexes. Ainsi, un autre type de modèle a été développé [124-126].

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + \Delta\varepsilon \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{t_0}\right)^m\right) \quad (43)$$

avec t_0 : temps de retard moyen (s)

m : paramètre ($m < 1$) qui représente la distribution des temps de relaxation du matériaux.

ε_0 : Déformation instantanée (%)

$\Delta\varepsilon$: Variation de déformation due à la relaxation

On peut ainsi déterminer la complaisance de fluage à partir de la relation (44).

$$D(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} = D_0 + \Delta D \left(1 - \exp\left(-\left(\frac{t}{t_0}\right)^m\right)\right) \quad (44)$$

avec σ_0 : Contrainte de fluage

D_0 : Complaisance instantanée

ΔD : Variation de la complaisance due à la relaxation

Ce modèle empirique est utilisé notamment dans les situations où le temps du processus de relaxation représente une partie significative de la durée du fluage et donc représente le comportement viscoélastique non linéaire

Pour les polymères, la principale relaxation est la transition vitreuse, qui marque le passage entre l'état vitreux et l'état caoutchoutique (ou liquide). D'après Dean [125, 126], cette relaxation n'interfère pas avec le fluage pour les époxydes lorsque la température de transition vitreuse (T_g) est largement plus élevée que la température de mesure. Ainsi, un modèle simplifié fréquemment appliqué par Struik et al. [127] peut être utilisé.

$$D(t) = D_0 \exp\left(\frac{t}{t_0}\right)^m \quad (45)$$

Comme les T_g des adhésifs étudiés sont beaucoup plus élevées à l'état initial que la température de mesure (température ambiante), nous utiliserons le modèle de Struik (relation (45)) dans ce travail. Il est à noter que ce type de modèle a également été utilisé pour modéliser le comportement d'un polypropylène en fluage par Dean [126]

2.3.2 Etude de l'adhésif époxy

a) Déformation

Les courbes d'évolution de la déformation en fonction du temps sont présentées en Annexe 5. Les courbes pour les contraintes de sollicitation de 30% et 50% de F_{rupt} sont comparées sur la Figure 68. Après l'augmentation initiale de la déformation sous l'effet du quasi-échelon de contrainte, les courbes se divisent en deux domaines (voir courbes en annexe 4) :

- 1) L'augmentation rapide de la déformation aux temps courts ($t < 10^4$ s), ou fluage primaire
- 2) L'augmentation plus lente voire nulle de la déformation aux temps longs ($10^4 < t < 3 \cdot 10^4$ s) appelée communément phase 'stationnaire', si l'échantillon ne rompt pas. A noter que la stabilisation de la déformation est une réponse type de polymère réticulé.

Elles présentent une certaine dispersion du niveau de déformation entre les 5 échantillons quel que soit le niveau de contrainte. Notamment, l'incertitude relative sur la valeur de ε_0 (déformation instantanée) varie entre 8% et 18% (voir Figure 68). Cette dispersion des mesures a été également remarquée sur les essais de traction et de mesure de T_g . Elle est certainement due à une inhomogénéité du mélange résine-durcisseur et/ou une mauvaise répartition des charges dans les éprouvettes d'adhésif époxy lors du moulage.

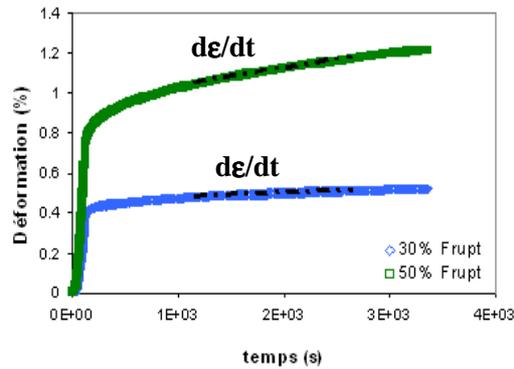


Figure 68 Comparaison pour les temps longs de la déformation à 30% et 50% σ_{rupt}

La vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ a été déterminée en calculant la pente entre plusieurs intervalles de temps correspondant aux phases primaire et stationnaire, en sachant que la phase stationnaire est seulement visible sur un seul échantillon sur les 5. Les intervalles de temps sont :

- 500-1000s (phase primaire)
- 4000-5000s (phase primaire)
- 15000-25000s (phase stationnaire)

La Figure 69 présente les évolutions de la vitesse de déformation en fonction du temps moyen des intervalles considérés pour les 3 niveaux de contrainte et en fonction du niveau de contrainte pour les 3 intervalles de temps.

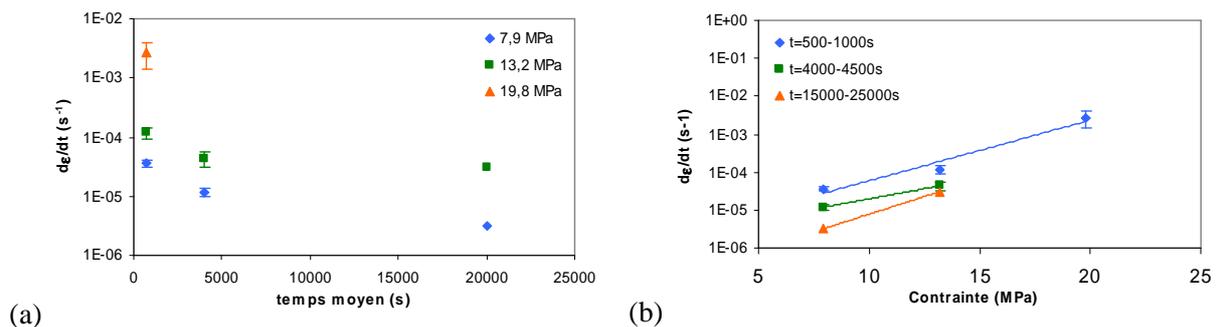


Figure 69 Evolution des vitesses de déformation en fonction du temps moyen de fluage (a) pour les 3 niveaux de contraintes et (b) en fonction du niveau de contrainte pour les 3 intervalles de temps

La Figure 69 (a) confirme le ralentissement de la déformation (diminution de $\dot{\epsilon}$) avec le temps de fluage quel que soit le niveau de contrainte. On note (Figure 69 (a)) que l'élévation de contrainte de fluage augmente la vitesse de déformation, que ce soit pendant la phase primaire ou stationnaire. Ce type de comportement a déjà été observé pour le fluage de polymères, époxy notamment [128].

b) Complaisance de fluage

Les graphes de la Figure 70 représentent la complaisance de fluage (MPa^{-1}) en fonction du temps d'essai (échelle logarithmique) aux trois niveaux de contrainte ainsi que la comparaison des valeurs moyennes de complaisance. Les courbes d'optimisation du modèle de Struik (équation (4)) ont été tracées sur la base des points expérimentaux. Les paramètres d'ajustement du modèle sont donnés dans le Tableau 20 pour chaque niveau de contrainte.

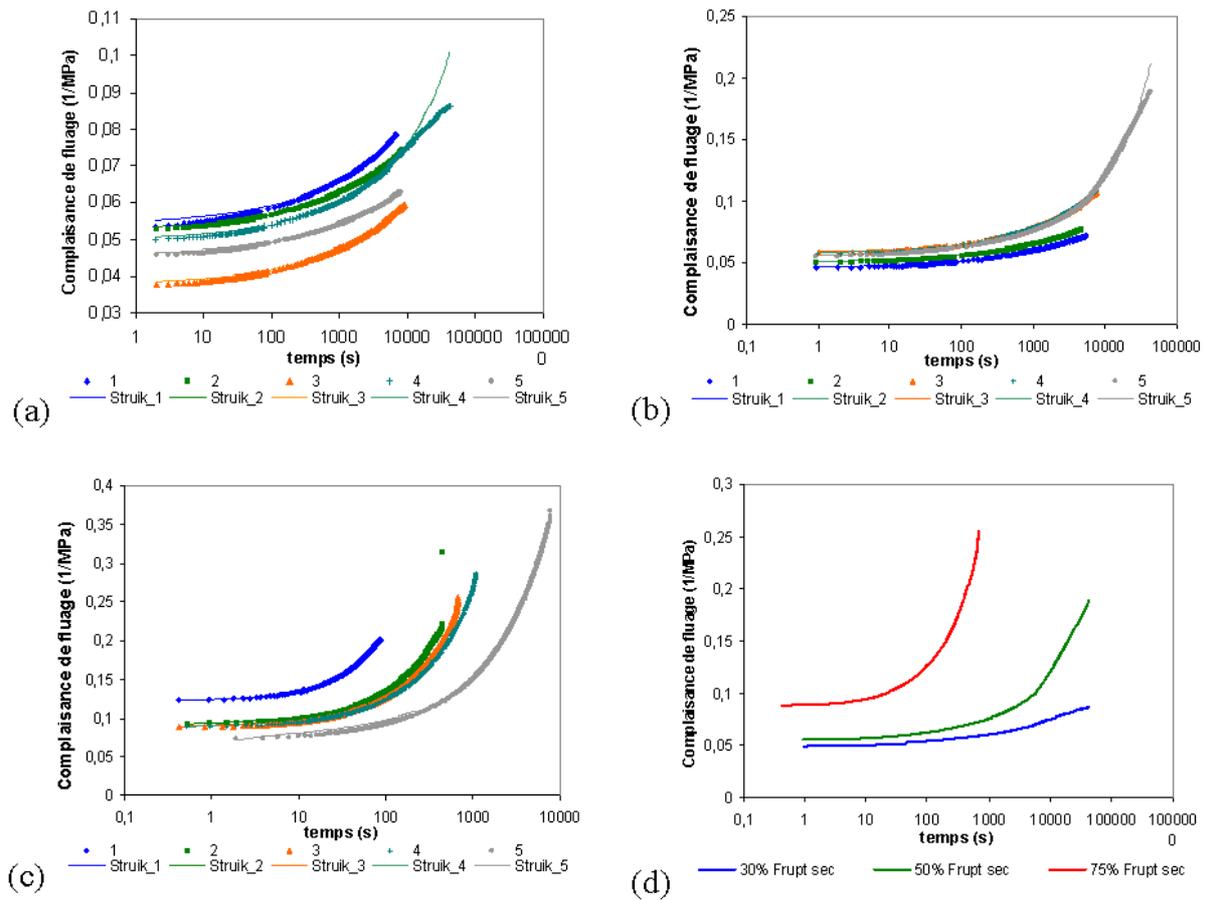


Figure 70 Evolution en fonction du temps de la complaisance de fluage expérimentale et simulée pour l'adhésif époxy à différents niveaux de contrainte (a) 30%, (b) 50% et (c) 75% de σ_{rupt} et (d) comparaison des complaisances moyennes expérimentales aux 3 niveaux de contraintes

Tableau 20 Paramètres du modèle de Struik déterminés pour le fluage de l'adhésif époxy

σ_0 (MPa)	D_0 (MPa ⁻¹)	écart type (D_0) MPa ⁻¹	t_0 (s)	écart type t_0 (s)	m	écart type m
7,9	0,04758	0,00576	1,58E+05	6,24E+04	0,33	0,012
13,2	0,05296	0,00431	3,33E+04	1,26E+04	0,36	0,014
19,8	0,09265	0,01662	8,74E+02	6,70E+02	0,55	0,126

Nous pouvons constater que les points expérimentaux sont ajustés de manière satisfaisante par le modèle de Struik à 3 paramètres jusqu'à des temps de fluage de l'ordre de 10^5 s. Au delà, l'évolution de complaisance expérimentale est moins rapide que la prédiction du modèle. Nous pouvons donc conclure que le modèle de Struik à 3 paramètres s'applique aux temps de fluage inférieurs à 10^5 s.

En observant l'évolution des paramètres D_0 , t_0 et m avec le taux de contrainte et en prenant en compte l'incertitude de mesure, nous pouvons considérer que D_0 et m ont des valeurs équivalentes pour les contraintes de fluage de 7,9 et 13,2 MPa. Dean [125] obtient une valeur de m du même ordre de grandeur lors de l'étude d'un adhésif époxy ($m=0,33$). Sous une contrainte de 19,8 MPa en revanche, m et D_0 augmentent significativement. A cette valeur, la contrainte appliquée est dans le domaine plastique de la courbe de traction monotone, proche de la contrainte à la rupture. Ainsi, l'adhésif entre certainement dans le domaine visco-plastique et la rigidité de l'adhésif diminue, donc la complaisance augmente.

Le temps de relaxation moyen t_0 diminue avec le taux de contrainte. A une contrainte de 19,8 MPa, si l'on considère que l'endommagement intervient seulement au moment où la complaisance augmente de façon radicale, la valeur de t_0 à ce niveau de sollicitation peut être prise en compte pour l'étude. On observe que la réduction de t_0 traduit une élévation de la mobilité moléculaire apportée par

l'augmentation de contrainte appliquée, ce qui est en accord avec le modèle d'Eyring [125, 126] relatif à la déformation plastique. D'après ce modèle, les mouvements moléculaires seraient régis par des transitions énergétiques activées thermiquement permettant le passage d'une conformation moléculaire à une autre. L'application d'une contrainte serait équivalente à un apport d'énergie et augmenterait le nombre de transitions possibles de plus basses énergies, facilitant les changements conformationnels des groupements moléculaires.

Dean [125] a proposé un modèle empirique de comportement liant le temps moyen de relaxation t_0 à la contrainte de fluage σ_0 .

$$t_0 = A \exp(-\alpha \sigma_0^2) \quad (46)$$

avec A et α deux constantes exprimées respectivement en s et MPa^{-2} .

En représentant les paramètres $\log t_0$ en fonction du carré de la contrainte de fluage σ_0 (Figure 71), nous constatons que le modèle (4) paramétré avec $A = 4,7 \cdot 10^4$ s et $\alpha = 0,0165$ MPa^{-2} rend compte de l'évolution du temps t_0 de façon satisfaisante.

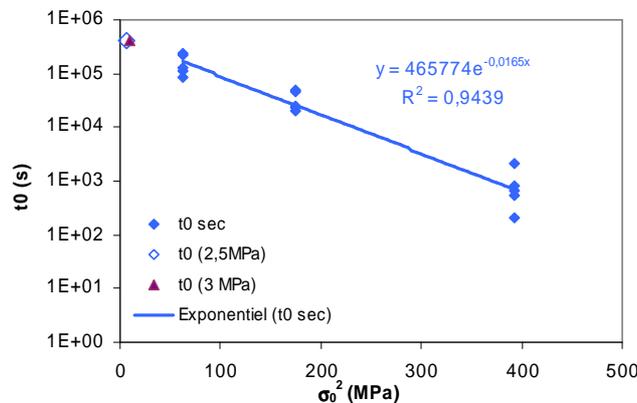


Figure 71 Evolution du paramètre $\log t_0$ en fonction du carré de la contrainte de fluage

Lorsque la température d'essai est très inférieure à la température de transition vitreuse associée à des mouvements coopératifs généralisés dans un polymère, le fluage serait régi par des transitions de basse énergie, associées à des mobilités localisées dans la résine époxy. Cela s'accorde avec l'existence de relaxations dites secondaires dans les résines époxy (par opposition à la transition vitreuse "principale"), qui sont associées à des mouvements de chaînes plus ou moins coopératifs mettant en jeu au maximum quelques unités de réseau [129, 130].

2.3.3 Adhésif méthacrylate 110°C

a) Déformation

Les évolutions la déformation au cours du temps pour chaque niveau de sollicitation sont présentées en Annexe 5. Une comparaison des déformations aux deux premiers niveaux de contraintes de fluage est réalisée sur la Figure 72. Après l'application du quasi-échelon de contrainte entraînant une déformation instantanée, les courbes se divisent en deux domaines :

1. L'augmentation rapide de la déformation associée à la phase primaire ($t < 2000$ s).
2. L'augmentation plus lente de la déformation aux temps longs ($t > 2000$ s) associée à la phase 'stationnaire'.

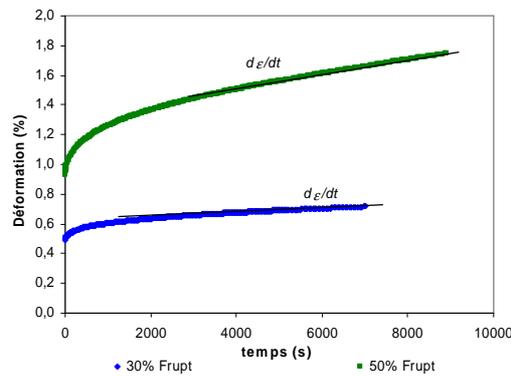


Figure 72 Evolution de la déformation en fonction du temps de l'adhésif méthacrylate 110°C en fluage à 30% (a), 50% (b) et 75% (c) de rupt et comparaison des déformations moyennes à 2 niveaux de contraintes (d)

Comme pour l'adhésif époxy, il y a une dispersion des niveaux de déformation entre les 5 éprouvettes quel que soit le niveau de sollicitation. Cette dispersion est également expliquée par une inhomogénéité de mélange entre les éprouvettes lors de l'étape d'injection / moulage.

Nous pouvons constater qu'à 30 et 50% de σ_{rupt} , l'évolution de la déformation est identique à celle de l'adhésif époxy avec une phase primaire suivie d'une phase stationnaire où la vitesse de déformation peut être déterminée. Par contre, à une contrainte de 75% de σ_{rupt} , la déformation accélère avec le temps de fluage jusqu'à rupture de l'éprouvette. Cette particularité de comportement de l'adhésif méthacrylate, par comparaison à l'adhésif époxy sollicité à même niveau relatif de contrainte, est l'occasion de rappeler que l'adhésif méthacrylate est un matériau composite où des nodules élastomères sont inclus dans une matrice à base méthacrylate. La présence d'une phase élastomère dispersée et d'interphases nodules-matrice modifient par définition le comportement mécanique d'une matrice polymère, a fortiori lors d'une sollicitation hors du domaine d'élasticité linéaire. En particulier une dispersion d'hétérogénéités crée la présence de zones de concentration de contraintes qui sont des sites privilégiés de déformation non élastique.

Les vitesses de déformation déterminées à deux intervalles de temps correspondant aux phases primaire (1500-2000 s) et stationnaire (4000-5000 s) sont représentées sur la Figure 73. On constate, comme pour l'adhésif époxy, une diminution de la vitesse de déformation avec le temps de fluage et une élévation avec le niveau de contrainte quel que soit l'intervalle de temps considéré.

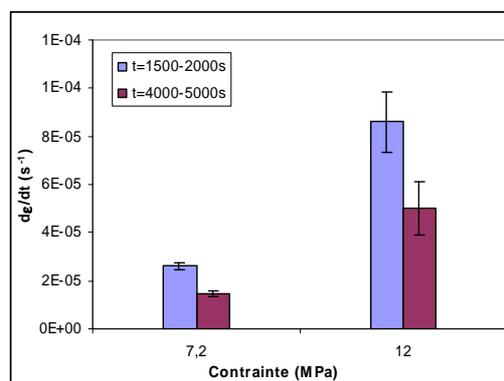


Figure 73 Vitesses de déformation de l'adhésif méthacrylate à l'état initial en fonction de la contrainte de fluage

b) *Complaisance de fluage*

Les graphes de la Figure 74 représentent l'évolution en fonction du temps (échelle logarithmique) de la complaisance de fluage (MPa^{-1}) ainsi que le modèle de Struik (équation (45)), optimisé avec les points expérimentaux aux trois niveaux de contrainte. La comparaison des complaisances moyennes expérimentales aux 3 niveaux de contraintes est également présentée.

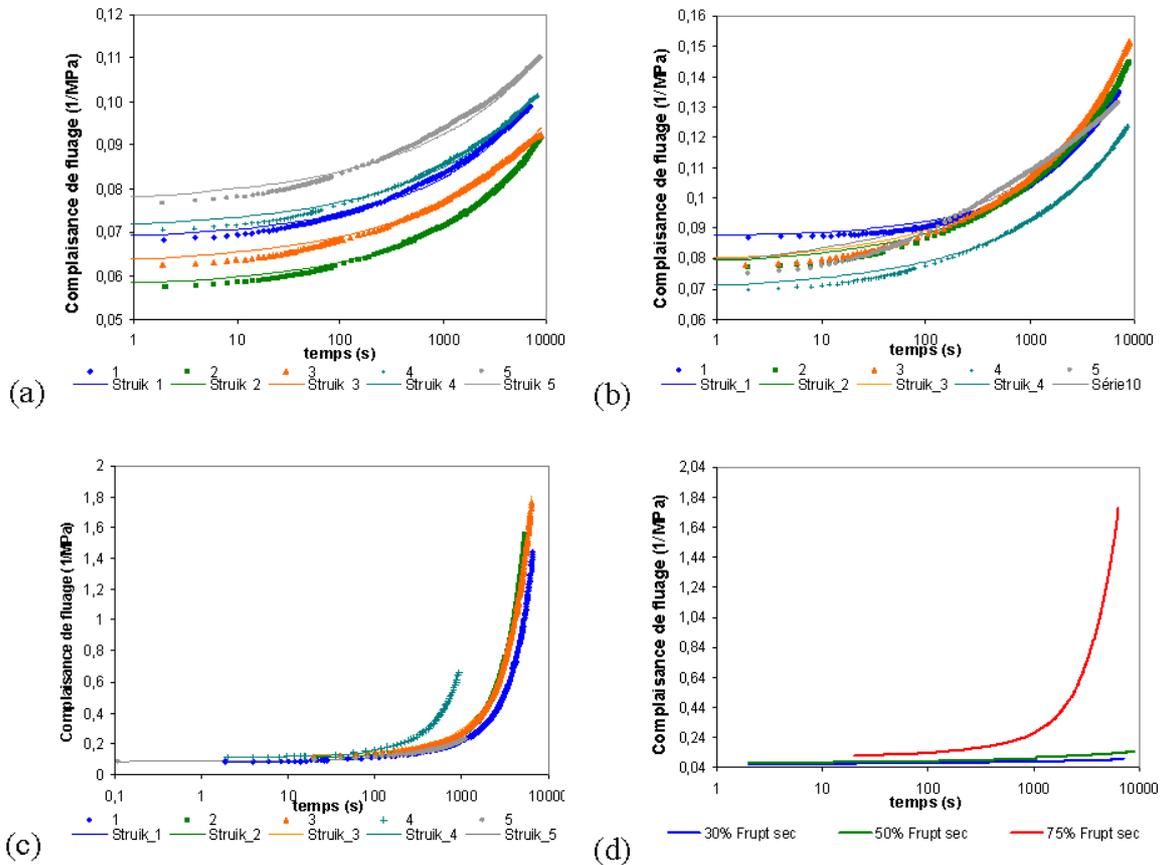


Figure 74 Evolution en fonction du temps de la complaisance de fluage expérimentale et simulée pour l'adhésif méthacrylate 110°C à différents niveaux de contrainte (a) 30%, (b) 50% et (c) 75% de frupt et (d) comparaison des complaisances moyennes aux 3 niveaux de contraintes

Le comportement de la complaisance de fluage de l'adhésif méthacrylate 110°C (Figure 74) n'est pas fidèlement représenté par le modèle de Struik pour les temps inférieurs à 100 s. Cependant à partir de $t=100\text{s}$, le modèle ajuste les points expérimentaux de manière satisfaisante.

Comme pour l'adhésif époxy, D_0 et m sont équivalents pour les contraintes de fluage de 7,2 et 12 MPa. Par contre à 17,9 MPa, m et D_0 augmentent de façon significative. Il y a également rupture au cours du fluage à 75% Frupt, ainsi l'endommagement des éprouvettes à ce niveau de sollicitation doit polluer leur réponse en fluage.

Si l'on considère que l'endommagement intervient seulement au moment où la complaisance augmente de façon radicale, la valeur de t_0 à ce niveau de sollicitation peut être prise en compte pour l'étude. Ainsi, nous pouvons constater que le temps de relaxation (Figure 75) suit la loi de Dean avec l'élévation de la contrainte de fluage avec $A = 4,67 \cdot 10^5 \text{s}$ et $\alpha = 0,0193 \text{MPa}^{-2}$.

Tableau 21 Paramètres du modèle de Struik pour le fluage du adhésif méthacrylate 110°C

σ_0 (MPa)	D_0 (MPa^{-1})	écart type (D_0) MPa^{-1}	t_0 (s)	écart type t_0 (s)	m	écart type m
7,2	0,06686	0,00656	1,52E+05	5,71E+04	0,33	0,02
12	0,07699	0,00585	4,02E+04	1,14E+04	0,35	0,08
17,9	0,09650	0,01122	9,21E+02	2,75E+02	0,60	0,05

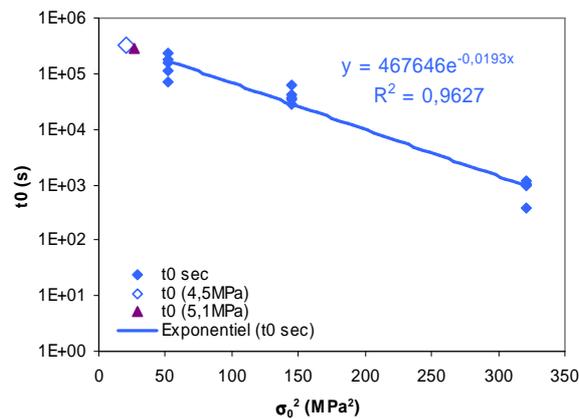


Figure 75 Evolution du paramètre t_0 en fonction du carré de la contrainte de fluage

Comme pour l'adhésif époxy, de par sa T_g très éloignée de la température de mesure, le fluage de l'adhésif méthacrylate est régi par des transitions de basses énergies, associées à des mobilités localisées dans le polymère méthacrylate.

2.3.4 Conclusion

Des essais de fluage ont été réalisés à température ambiante sur les deux adhésifs commerciaux à l'état initial. Le fluage a été réalisé à 3 niveaux de contrainte (30%, 50%, 75% de la contrainte à rupture) à l'état initial. Les courbes de fluage en déformation et en complaisance ont été présentées. Les vitesses de déformation des adhésifs à l'état initial ont été déterminées et le modèle de Struik a été utilisé pour ajuster la complaisance en fluage des deux adhésifs.

A l'état initial, les vitesses de déformation diminuent avec le niveau de contrainte de fluage quel que soit l'adhésif. Au niveau de la complaisance, le modèle de Struik décrit assez bien le comportement en fluage des deux adhésifs pour les deux premiers niveaux de contraintes de fluage. Par contre, à 75% Frupt, l'endommagement des éprouvettes en cours d'essai doit polluer la réponse en fluage des adhésifs et le modèle de Struik ne peut être appliqué. Les valeurs des paramètres récapitulés dans le Tableau 22 déterminés pour l'adhésif époxy et adhésif méthacrylate sont proches de celles trouvées par Dean sur un adhésif époxyde. Notamment, une corrélation du temps de relaxation avec le niveau de contrainte a pu être mise en évidence. Pour les deux systèmes, les températures d'essai sont très inférieures à celle de transition vitreuse. Ainsi, les phénomènes de relaxations pour les faibles niveaux de sollicitation sont régis par les transitions secondaires dues aux mouvements localisés de quelques unités de réseau.

Tableau 22 Paramètres du modèle de Struik pour les adhésifs époxy et méthacrylate à l'état initial

Adhésif	D_0 (MPa ⁻¹)	m	A (s)	α (MPa ⁻²)
adhésif époxy	0,050+/- 0,005	0,35+/- 0,02	$4,7 \cdot 10^4$	0,0165
adhésif méthacrylate	0,0719+/- 0,006	0,34+/- 0,06	$4,7 \cdot 10^5$	0,0193

3 Caractérisation mécanique des assemblages

3.1 Assemblage Double Lap Shear

3.1.1 Adhésif époxy

Pour définir la contrainte à la rupture des assemblages Double Lap Shear, les essais ont été effectués à 20°C sur 7 éprouvettes. La valeur de contrainte à la rupture ($F/S_{\text{recouvrement}}$) moyenne est de $13,4 \pm 1,6$ MPa. La rupture a lieu dans l'adhésif proche de l'interface adhésif-substrat (rupture cohésive). L'observation du faciès de rupture révèle qu'une fine couche d'adhésif époxy est présente sur le substrat d'acier après rupture (Figure 76). On note également sur le faciès de rupture la présence de bulles dans l'adhésif, observée également à l'état massif. Cela pourrait aussi résulter d'un mauvais mouillage de l'adhésif sur le substrat d'acier de par sa forte rugosité.

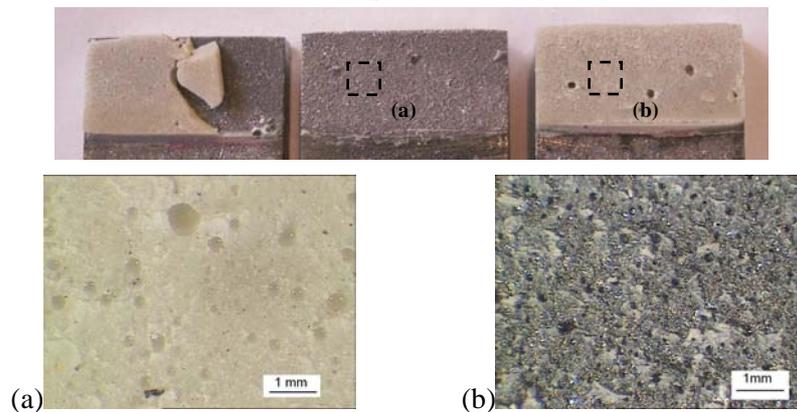


Figure 76 Faciès de rupture du Double Lap Shear à l'état initial

3.1.2 Adhésif méthacrylate

La caractérisation de l'adhésif méthacrylate en assemblage DLS a été réalisée pour les deux niveaux de polymérisation considérés dans ce travail.

Pour évaluer la contrainte à la rupture, les essais ont été réalisés respectivement sur 5 & 7 éprouvettes pour l'adhésif méthacrylate 48h Ta et post-cuit à 110°C. Le Tableau 23 présente les contraintes à la rupture des assemblages. Comme on peut s'y attendre la contrainte à la rupture des éprouvettes DLS d'adhésif méthacrylate sous-polymérisé est plus faible que celle obtenue pour l'adhésif méthacrylate complètement polymérisé.

Tableau 23 Contraintes à la rupture des assemblages DLS de l'adhésif méthacrylate

Formule	Contrainte à la rupture (MPa)
adhésif méthacrylate 48h Ta	$8,9 \pm 0,6$
adhésif méthacrylate 110°C	$13,7 \pm 0,4$

Les éprouvettes DLS de l'adhésif méthacrylate, quel que soit son niveau de polymérisation, présentent une rupture cohésive (Figure 77). Cette rupture cohésive est plus proche de l'interface pour l'adhésif post-cuit, ce qui pourrait être lié à l'augmentation de rigidité de l'adhésif avec l'avancée de la polymérisation. On notera également la présence de bulles dans l'adhésif pour les deux niveaux de cuisson.

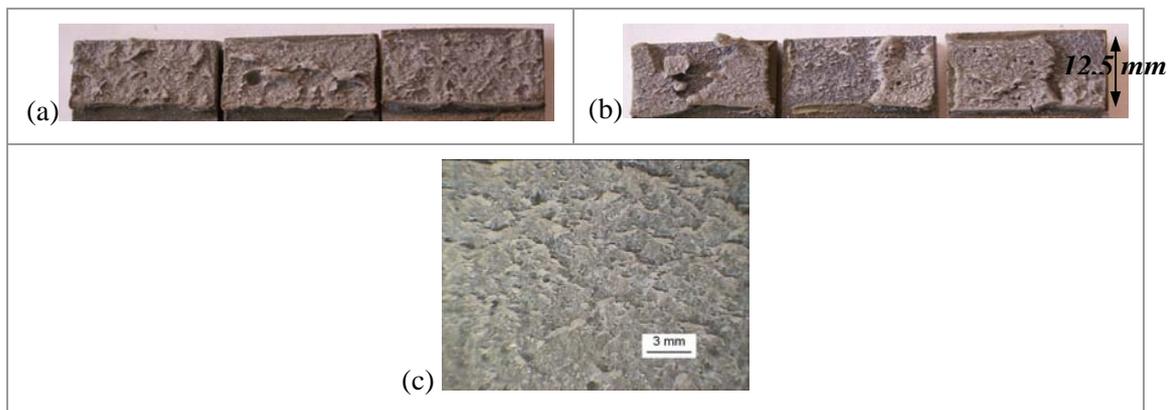


Figure 77 *Faciès de rupture des assemblages DLS de (a) adhésif méthacrylate 48h Ta et (b) adhésif méthacrylate 110°C et (c) vue agrandie des faciès de rupture*

3.2 Assemblage Arcan

Les assemblages d'Arcan modifiés (voir chap. Matériaux et Méthodes) ont été soumis à 3 directions de sollicitation, à savoir la traction pure (0°), le cisaillement pur (90°), la traction cisaillement (45°).

Ces essais ont été réalisés sur les adhésifs époxy et méthacrylate post-cuit à 110°C . Selon la sollicitation, la déformation qui sera utilisée est le déplacement normal (DN) ou tangentiel (DT), divisé par l'épaisseur d'adhésif. Pour la sollicitation en traction, où la déformation est mesurée par extensomètre, les niveaux de contraintes obtenus entraînent des déformations de l'acier très faibles ($\epsilon_{\text{max}}=0,01\%$) et ces dernières sont donc négligées. Pour les deux autres modes de sollicitation (mesure des déformations par corrélation d'image) les déformations des substrats d'acier sont considérées dans le calcul des déplacements. Pour la sollicitation à 45° , seulement la composante tangentielle ($F_{\text{projetée}}=F.\cos(45^\circ)$) sera représentée.

Les contraintes sont identifiées comme la force divisée par la surface de recouvrement de l'adhésif. Cette surface comprend la surface plane (617 mm^2) et celle du chanfrein (76 mm^2): la surface considérée est la somme de la surface plane et de la moitié de la surface du chanfrein soit $S = 655 \text{ mm}^2$.

Il est nécessaire de préciser que l'essai ARCAN fournit à ce stade de développement une estimation du comportement de l'assemblage. Une analyse plus complète nécessiterait la mise en place d'une procédure d'identification inverse couplant une analyse éléments finis à une méthode d'optimisation [90]. Les résultats fournis seraient donc à affiner mais cette démarche a été initiée afin de valider sa faisabilité.

3.2.1 Adhésif époxy

a) Force-déformation

La Figure 78 présente les courbes force-déformation des assemblages Arcan de l'adhésif époxy soumis aux trois directions de sollicitations, et ce pour 3 ou 4 éprouvettes à chaque fois.

Ces essais montrent une bonne répétabilité de l'évolution force-déformation des assemblages Arcan pour les trois directions de sollicitation. A partir de la réponse de l'assemblage sollicité en traction, nous avons déterminé le module de l'adhésif qui est de $2352 \pm 352 \text{ MPa}$. Le module de l'adhésif époxy en assemblage Arcan est plus élevé que celui de l'adhésif massif ($1718 \pm 231 \text{ MPa}$). Les déformations latérales de l'adhésif sont bloquées par l'interaction avec le substrat engendrant des contraintes dans le joint d'adhésif dans les trois directions de l'espace. Ainsi, l'état de contrainte est différent entre l'éprouvette haltère et le joint d'adhésif dans l'éprouvette Arcan.

Les essais dans les trois directions ont permis d’obtenir une première enveloppe de rupture et de plasticité de l’adhésif époxy (Figure 79 (d)). La plasticité est déterminée par la fin de la linéarité de la courbe contrainte-déformation. On peut noter que la contrainte à la rupture obtenue en traction ($38,7 \pm 2,7$ MPa) est beaucoup plus élevée que celle de l’adhésif massif ($27,1 \pm 2,2$ MPa). Cette différence peut être attribuée à une sensibilité à la présence de défauts moins importante pour l’adhésif en assemblage que pour l’adhésif massif. En effet, nous avons observé que la rupture des haltères était généralement initiée par des bulles dans l’éprouvette.

L’enveloppe de rupture met en valeur l’évolution des contraintes à la rupture selon le mode de sollicitation. Par contre, on constate que la limite linéaire élastique ne paraît pas affectée par le mode de sollicitation : les valeurs de chargement (~ 10 kN) est similaire dans les trois directions de sollicitation.

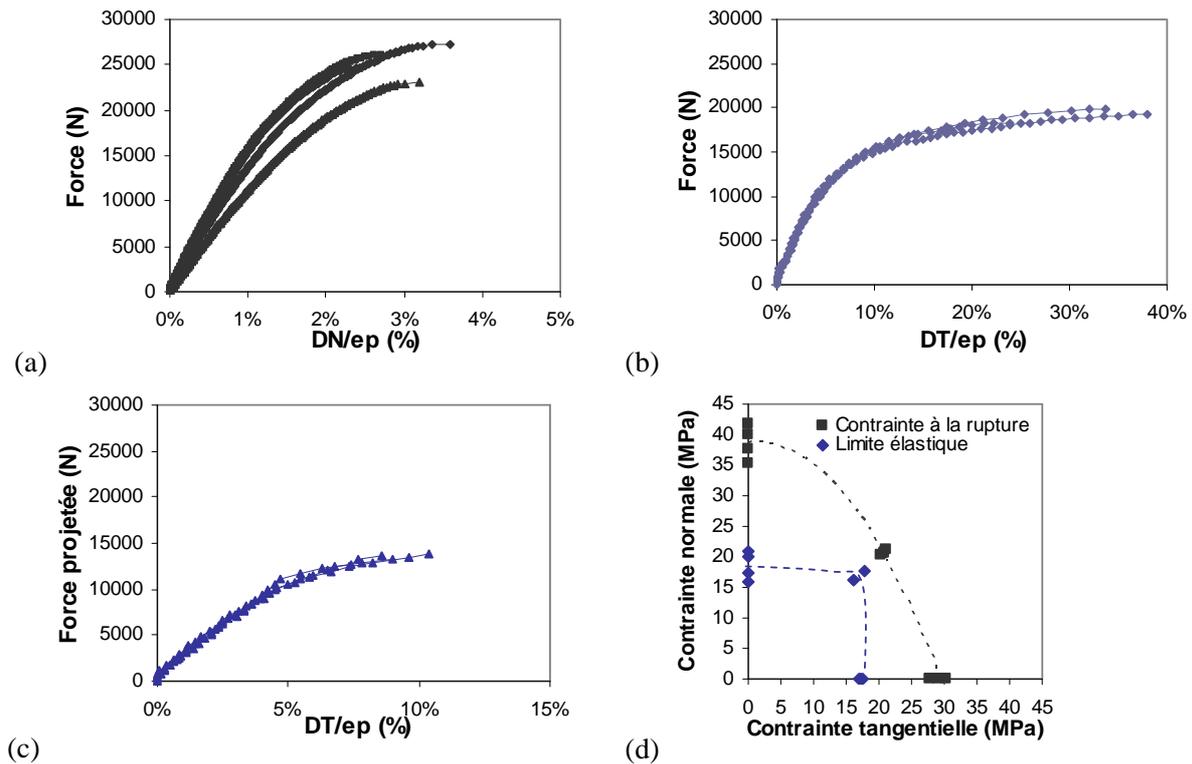


Figure 78 Courbes force-déformation des essais de (a) traction, (b) cisaillement & (c) traction-cisaillement des éprouvettes Arcan et (d) enveloppes de plasticité et de rupture de l’assemblage d’adhésif époxy

b) *Faciès de rupture*

La Figure 79 montre les faciès de rupture obtenus pour les assemblages Arcan de l'adhésif époxy pour les trois directions de sollicitation.

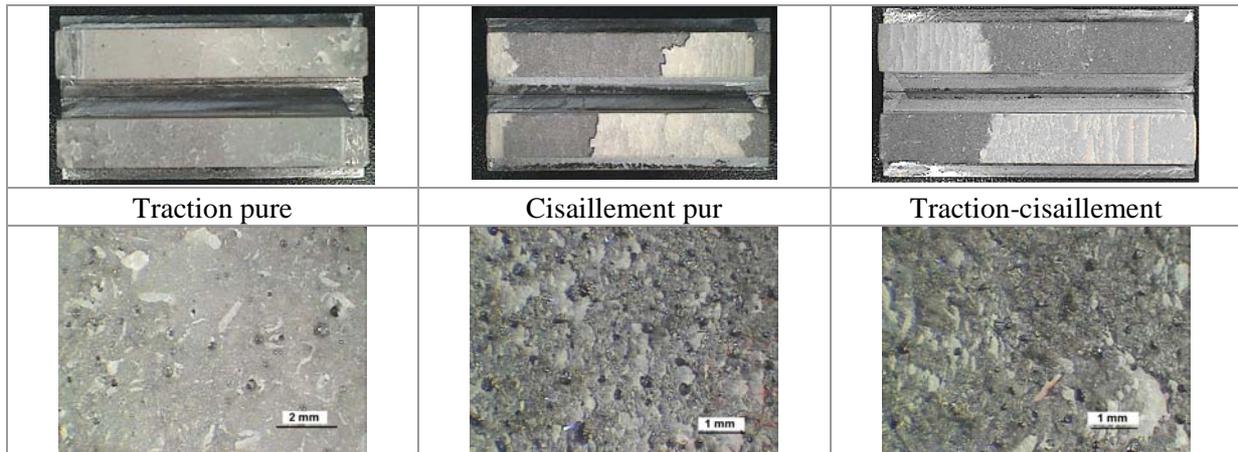


Figure 79 *Faciès de rupture des assemblages Arcan d'adhésif époxy sous les trois directions de sollicitations*

Selon la sollicitation, le mode de rupture diffère. En traction pure, l'assemblage présente une rupture cohésive au cœur de l'adhésif. Le cisaillement pur entraîne une rupture similaire à celle obtenue avec les éprouvettes DLS, c'est à dire cohésive dans l'adhésif mais proche de l'interface. Par contre, la sollicitation en traction-cisaillement présente une rupture mixte, cohésive dans l'adhésif (proche de l'interface) avec également des zones de rupture adhésive.

3.2.2 Adhésif méthacrylate

a) *Force-déformation*

Les évolutions force-déformation des assemblages Arcan de l'adhésif méthacrylate 110°C soumis aux trois directions de sollicitation sont présentées sur la Figure 80.

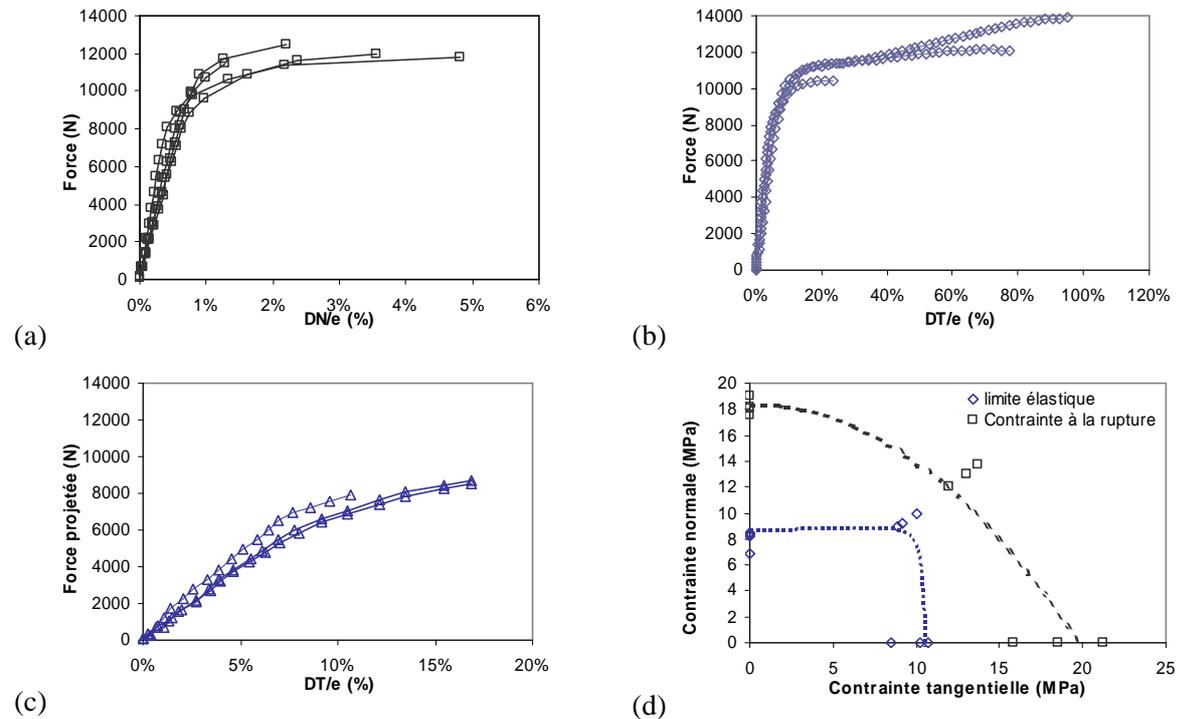


Figure 80 *Courbes force-déformation des essais de traction (a) cisaillement (b) & traction-cisaillement (c) des éprouvettes Arcan et (d) enveloppes de plasticité et de rupture de l'assemblage de l'adhésif méthacrylate 110°C*

La partie initiale des courbes force-déformation est similaire entre les différentes éprouvettes mais les paramètres de rupture, qui sont plus sensibles à la présence de défauts (notamment la déformation) présentent une certaine dispersion.

Le module élastique déterminé à partir de l'essai en traction pure sur assemblage Arcan est de 2471 ± 518 MPa. Cette valeur est pratiquement deux fois plus importante que celle mesurée sur l'adhésif massif (1364 ± 203 MPa), ce qui a déjà été observé sur l'adhésif époxy.

Comme pour l'adhésif époxy, les contraintes à la rupture évoluent avec le mode de sollicitation mais la limite linéaire élastique est équivalente dans les trois directions de sollicitations.

On notera également que la contrainte à la rupture en cisaillement (17 ± 4 MPa) est équivalente, en considérant l'incertitude de mesure, à celle obtenue en assemblage DLS. Ainsi, les effets de bords ne paraissent pas affecter le seuil de rupture de l'assemblage.

b) Faciès de rupture

La Figure 81 présente les faciès de rupture des assemblages Arcan de l'adhésif méthacrylate 110°C pour les trois directions de sollicitations.

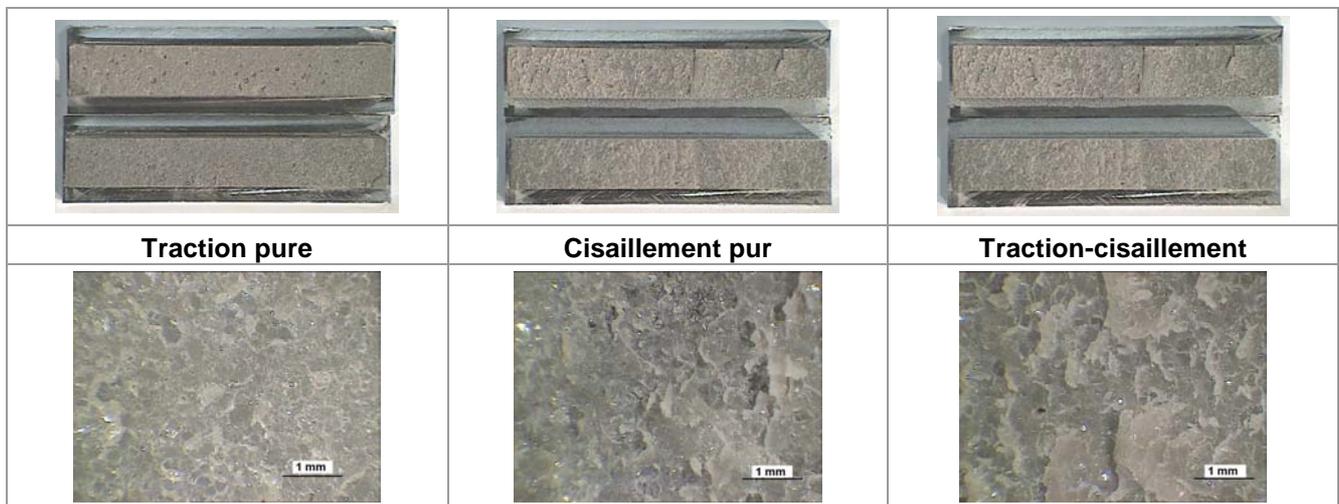


Figure 81 Faciès de rupture des assemblages Arcan adhésif méthacrylate 110°C sous les trois directions de sollicitations

Quel que soit le mode de sollicitation, la rupture des assemblages est cohésive. On notera simplement que la déformation de l'adhésif ('filaments' caractéristiques des thermoplastiques) est plus visible pour les sollicitations en cisaillement et traction-cisaillement par rapport à la sollicitation en traction.

3.3 Conclusion

Les adhésifs époxy et méthacrylate ont été caractérisés avec deux types d'assemblage : Double Lap Shear et Arcan. Les assemblages Double Lap Shear permettent d'obtenir les niveaux de rupture et faciès de rupture des adhésifs en assemblage sollicités en cisaillement à l'état initial. Ils seront utilisés pour le suivi de vieillissement des adhésifs en assemblage sur de longues durées. L'assemblage Arcan permet d'appliquer différents modes de sollicitation. De plus, l'éprouvette a été modifiée afin d'éliminer les effets de concentration de contraintes aux bords libres des éprouvettes. Nous avons d'ailleurs constaté que les contraintes de rupture des assemblages Arcan étaient plus élevées que celles des assemblages DLS pour l'adhésif époxy mais équivalentes pour les assemblages de l'adhésif méthacrylate. Ainsi, les effets de bords paraissent avoir une influence plus négative sur l'adhésif époxy que sur le adhésif méthacrylate. Nous développerons plus particulièrement l'influence de ces concentrations de contraintes dans la partie modélisation (Chapitre E).

4 Conclusions

Dans un premier temps, nous avons étudié la morphologie des adhésifs dans un assemblage. Pour cela, plusieurs techniques ont été utilisées. Nous avons pu démontrer que l'acier ne paraît pas avoir d'influence sur la polymérisation des adhésifs et qu'il n'y avait pas d'observation d'interphase sur nos échelles de mesure. Pour l'adhésif époxy, cette absence d'interphase peut être reliée à la viscosité élevée de celui-ci. Ainsi, l'état mécanique et physico-chimique de l'adhésif en assemblage est proche de celui de l'adhésif sous forme massive.

Dans un second temps, l'adhésif a été caractérisé mécaniquement sous forme d'échantillon massif et en assemblage. Les paramètres définissant le comportement mécanique des adhésifs ont été identifiés, que ce soit en sollicitation quasi-statique ou en fluage. Ces modèles de comportement serviront de référence dans l'évolution des propriétés mécaniques des adhésifs durant leur vieillissement et seront implémentés dans le modèle numérique pour simuler le comportement mécanique des assemblages en vieillissement.

Les adhésifs en assemblage ont été caractérisés par les systèmes Double Lap Shear et Arcan. Le premier type d'assemblage applique une sollicitation complexe similaire à celle trouvée en service qui a permis d'évaluer les contraintes et les faciès de rupture des deux types d'adhésif. Ce dispositif sera utilisé pour étudier le comportement à long terme (1 an) des assemblages en vieillissement. Le second type d'assemblage a permis d'étudier plus finement le comportement mécanique de l'adhésif en assemblage grâce à différents modes de sollicitation mieux maîtrisés. Les enveloppes de plasticité et de rupture ont pu être déterminées et ce système sera utilisé pour l'étude du vieillissement à court terme (3 mois) d'assemblages.

D. VIEILLISSEMENT DES ADHÉSIFS MASSIFS ET EN ASSEMBLAGE – Caractérisation physico-chimique

Comme nous l'avons expliqué précédemment, une liaison adhésive exposée à un environnement humide est soumise à la diffusion d'eau dans l'adhésif mais aussi potentiellement à l'interface adhésif-substrat. Ainsi, il est nécessaire de comprendre dans un premier temps les mécanismes de dégradation des adhésifs, de déterminer les cinétiques de diffusion d'eau dans les adhésifs massifs et les conséquences sur leurs propriétés physico-chimiques. Ces éléments permettront de mieux appréhender les phénomènes de dégradation des assemblages et serviront également à la modélisation du comportement des assemblages en vieillissement. Ensuite, il serait intéressant de vérifier s'il y a la présence d'une diffusion d'eau à l'interface entre l'adhésif et les substrats métalliques.

Dans ce contexte, nous présenterons successivement l'étude du vieillissement des deux adhésifs massifs en immersion dans de l'eau déionisée et salée (3,5% NaCl ou eau de mer) et dans un milieu humide (100% HR). Ensuite, les mécanismes sont discutés dans ce chapitre ainsi que leur effet sur les propriétés physico-chimiques et leurs cinétiques d'absorption. Enfin, nous détaillerons la méthode d'évaluation par impédancemétrie de la prise en eau des adhésifs sous forme massive et en assemblage.

1 Vieillissement des adhésifs massifs

Pour une meilleure compréhension de cette partie, nous rappelons les conditions de vieillissement des adhésifs massifs, ainsi que les dimensions des éprouvettes mises en jeu.

Tableau 24 *Conditions de vieillissement et dimensions des éprouvettes pour le suivi gravimétrique et la mesure de gonflement en immersion*

	Milieu	Températures
Gravimétrie Eprouvette 1,5x15x80 mm³	Eau déionisée	4, 20, 40 et 60°C
	Eau + 3,5% NaCl	4, 20 et 60°C
	Eau de mer	20°C
	100% HR	20°C et 60°C
Gonflement Eprouvette 5x15x80 mm³	Eau déionisée	20 et 60°C
	Eau + 3,5% NaCl	20 et 60°C

1.1 Adhésif époxy

1.1.1 Mécanismes de la prise en eau – Vieillissement en immersion

a) *Suivi de prise en eau*

Les courbes de gravimétrie représentent les prises en masse des échantillons rapportées à leurs masses initiales en fonction de la racine carrée du temps de vieillissement multipliée par le rapport surface sur volume de l'éprouvette. Si le mécanisme de diffusion est fickien, cette représentation permet de normaliser les courbes de prise en eau d'échantillons de même nature mais de dimensions différentes : pentes initiales et paliers aux temps longs seront superposés. Pour chaque milieu et température, hormis 40°C, le suivi de prise en eau a été effectué sur 2 éprouvettes. A 40°C, en eau déionisée, la prise en masse a été mesurée sur 8 éprouvettes afin de déterminer l'écart type de mesure des masses à saturation (m_{∞}) et des coefficients de diffusion (D).

Influence du milieu et de la température

La Figure 82 représente la prise en masse des échantillons d'adhésif époxy aux 4 températures de vieillissement (4, 20, 40 & 60°C) en eau déionisée et en eau salée (3,5 % NaCl) ainsi que dans l'eau de mer pour la température de 20°C. Les valeurs moyennes des masses sont représentées et les barres d'erreur représentent les valeurs minimales et maximales.

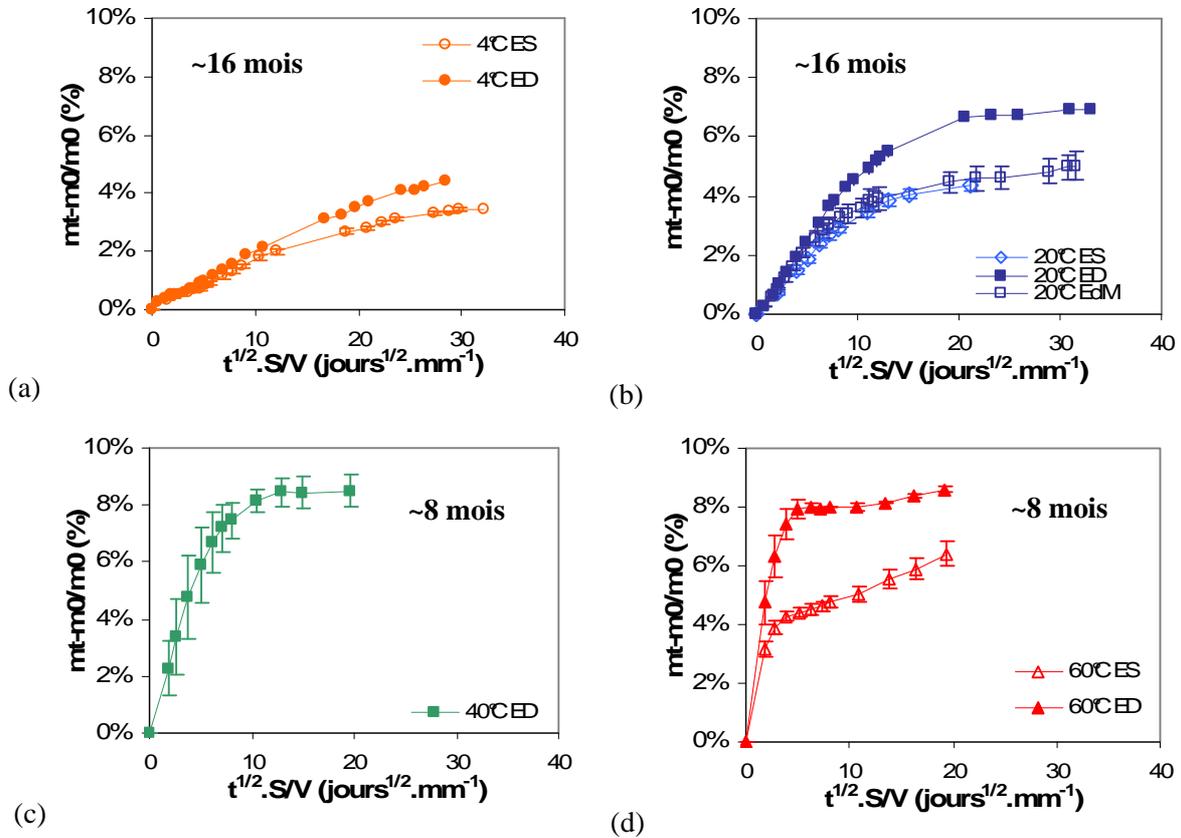


Figure 82 *Prise en masse durant le vieillissement en eau déionisée (ED), eau + 3,5% NaCl (ES) & eau de mer (EdM) à (a) 4°C, (b) 20°C, (c) 40°C et (d) 60°C*

Dans un premier temps, nous remarquerons que les courbes de prise en eau réalisées en eau + 3,5% NaCl à 20°C sont équivalentes à celles en eau de mer. Cela signifie que les cinétiques obtenues en eau salée pourront être utilisées pour les vieillissements en eau de mer.

En eau déionisée, le gain massique de l'adhésif époxy paraît suivre une loi de Fick avec une première partie linéaire avec $t^{1/2}.S/V$ suivie d'une stabilisation entre 7 et 8,5% environ selon la température. Par contre, en eau salée (eau de mer ou eau + 3,5% NaCl), une absorption plus lente et en deux étapes est observée : une première partie linéaire qui se stabilise à une valeur d'environ 4,5% suivie d'une reprise en eau qui est plus rapide à 60°C qu'à 20°C. Cette reprise en eau ne présente pas de stabilisation sur nos temps de mesure. On notera tout de même à 60°C en eau déionisée une légère reprise en eau après la stabilisation non visible pour les autres températures.

Cette différence de comportement entre l'eau déionisée et l'eau salée suggère un effet d'osmose due à la différence de potentiels chimiques de l'eau dans l'éprouvette contenant de petites molécules ou des impuretés ioniques et de celles des eaux déionisée ou salée. Cet effet d'osmose peut se traduire par une diffusion d'eau déionisée favorisée par rapport à l'eau salée comme l'ont déjà montré Tai [131] et Kahraman [132] et/ou par une dégradation osmotique irréversible intervenant plus aisément en eau déionisée qu'en eau salée.

Le Tableau 25 résume les masses de stabilisation de l'eau déionisée à 20, 40 et 60°C et les masses de pseudo-saturation (premier palier) de l'eau salée. L'écart type sur les valeurs de masses à saturation des 8 éprouvettes à 40°C a été déterminé et la valeur est de 0,6%. Cette dispersion entre les valeurs de

masse à saturation paraît être liée à l’inhomogénéité de mélange des parties résine et durcisseur dans les éprouvettes due à la mise en œuvre (pistolet et buse de mélange). Ainsi, cet écart type sera pris comme référence de l’écart de mesure des masses à saturation ou pseudo-saturation pour les autres températures et milieux de vieillissement. En prenant en compte l’écart de mesure de 0,6%, les masses à saturation à 40 et 60°C en eau déionisée sont équivalentes et présentent une valeur de $8,4 \pm 0,6\%$. Par contre, la masse à saturation à 20°C est légèrement plus faible atteignant une valeur de $7 \pm 0,6\%$. Les masses de pseudo-saturation de l’eau salée ou de l’eau de mer naturelle sont équivalentes pour les deux températures de vieillissement et présentent ainsi une valeur de $4,5 \pm 0,6\%$.

Tableau 25 *Masses de saturation et de pseudo-saturation de l'adhésif époxy en immersion en déionisée et salée aux 3 températures de vieillissement*

Température (°C)	Eau déionisée	Eau + 3,5% NaCl	Eau de mer
20°C	6,9 %	4,4 %	4,6 %
40°C	$8,4 \pm 0,6\%$	X	X
60°C	8 %	4,3 %	X

Comparaison gravimétrie – thermogravimétrie

En parallèle, des mesures par ATG ont été effectuées sur une éprouvette sacrificielle au cours de son vieillissement. La Figure 83 compare les courbes des gains massiques mesurés par gravimétrie et par ATG sur les éprouvettes d’adhésif époxy vieilles en en eau déionisée et salée à 20, 40 et 60°C.

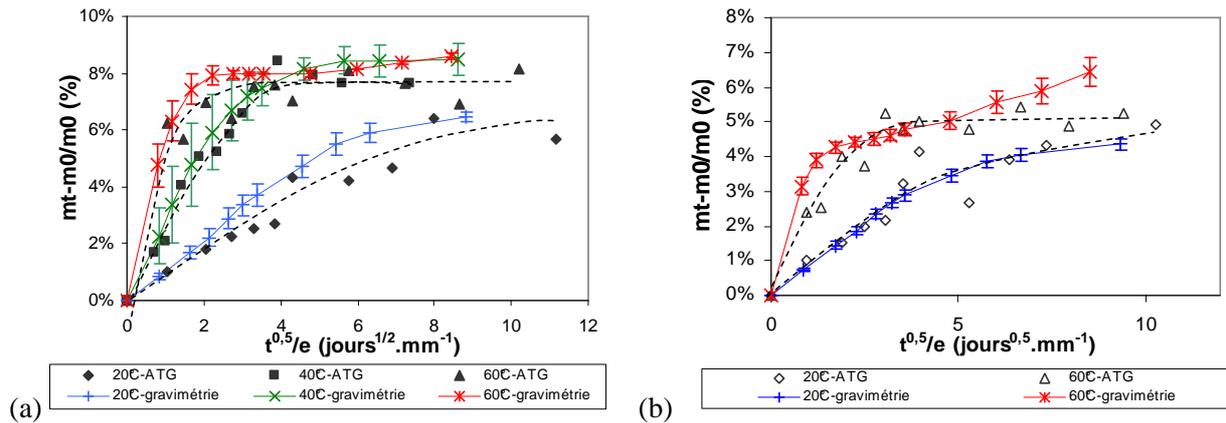


Figure 83 *Comparaison des gains massiques mesurés par gravimétrie et par ATG des éprouvettes d’adhésif époxy vieilles en (a) eau déionisée et (b) en eau + 3,5% NaCl*

Les courbes gravimétriques obtenues à l’aide des deux techniques sont similaires quels que soient le milieu et la température de vieillissement. Cela indique qu’il n’y a pas de lessivage d’éléments de l’adhésif au cours du vieillissement. En effet, si un échantillon subissait des pertes d’éléments durant sa prise en eau, la masse d’eau mesurée par ATG serait plus élevée que celle mesurée par gravimétrie.

a) *Observation microscopique*

Après séchage, les plaquettes de 1,5 mm ont été rompues dans l’azote liquide et le coeur des éprouvettes a été observé au MEB. La Figure 84 présente les images obtenues au MEB sur les éprouvettes à l’état initial et vieilles à 60°C en eau déionisée et en eau + 3,5% NaCl, puis séchées à la même température. Il est à noter que les autres conditions de vieillissement entraînent des morphologies microscopiques similaires.

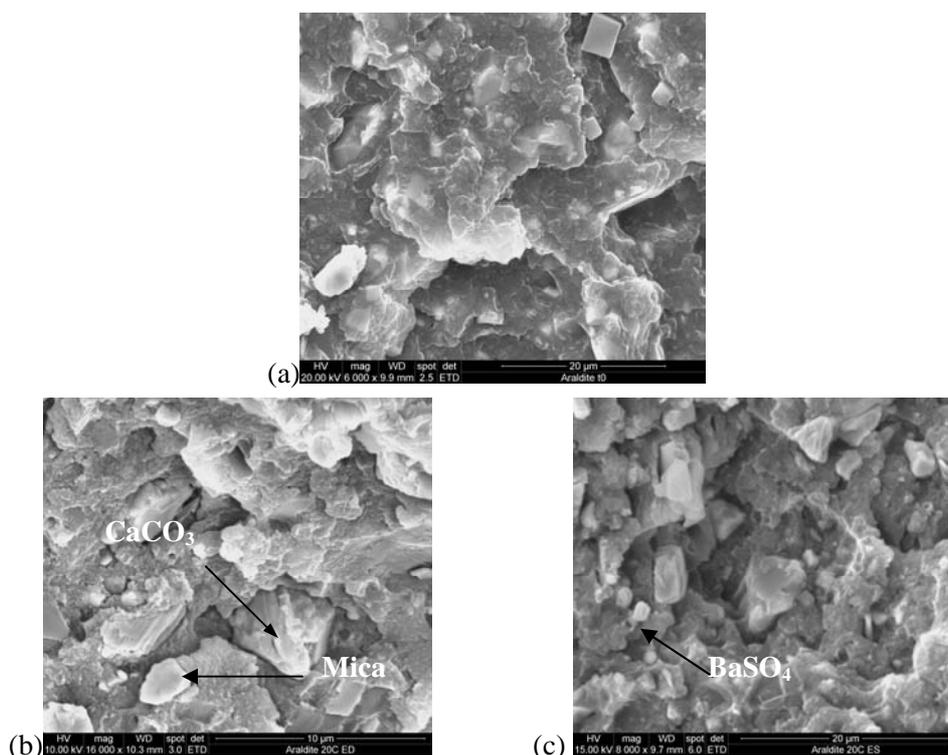


Figure 84 Images MEB des éprouvettes (a) à l'état initial et séchées après 8 mois de vieillissement à 60°C (b) en eau déionisée et (c) en eau+3,5% NaCl

A l'état initial, les charges sont noyées dans la matrice époxy montrant ainsi une bonne cohésion charge-matrice. Après vieillissement, on voit nettement une décohésion des charges par rapport à la matrice époxy. Malgré la prise en eau plus élevée en eau déionisée qu'en eau salée, les morphologies des éprouvettes séchées sont identiques pour les deux milieux quelle que soit la température.

Les charges en présence sont le BaSO_4 et le mica principalement et des traces de charges de CaCO_3 sont visibles. La désolidarisation des charges de BaSO_4 de la matrice lors de la prise en eau a déjà été observée par Coeuille [133]. En effet, les charges de l'adhésif époxy possèdent des surfaces hydrophiles où l'eau peut venir s'accumuler et briser les liaisons intervenant entre la matrice époxy et la charge. Ainsi, la reprise en eau pourrait être due à l'accumulation de l'eau autour de ces charges voire à la création de microcavités autour des charges sous l'influence de la pression osmotique. Cette pression osmotique peut intervenir entre l'eau qui s'accumule autour des charges et qui contient des solutés due au lessivage de petites molécules à la surface des charges (par exemple une solubilisation de la charge ou un lessivage de traitements de surface de la charge) et l'eau dans la matrice polymère. Ce type de dégradation osmotique a notamment été observé dans les composites à base de charges de verre [134, 135].

b) Evolution de la Tg

Evolution avec la prise en eau

En parallèle du suivi gravimétrique, la Tg de l'adhésif époxy a été mesurée régulièrement par DSC (voir Annexe 1) sur une éprouvette sacrificielle durant son vieillissement en eau déionisée et salée à 20, 40 & 60°C. Sur le même échantillon et au même instant la quantité d'eau absorbée a été déterminée par une mesure d'ATG (voir Annexe 1).

La Figure 85 représente l'évolution de la Tg en fonction de la racine du temps rapportée à l'épaisseur pour les deux milieux et 3 températures de vieillissement. La barre d'erreur représente l'écart type calculé à partir des valeurs de Tg mesurées sur 18 éprouvettes à l'état non vieilli. Elle représente l'inhomogénéité de mélange des parties résine et durcisseur de l'adhésif époxy.

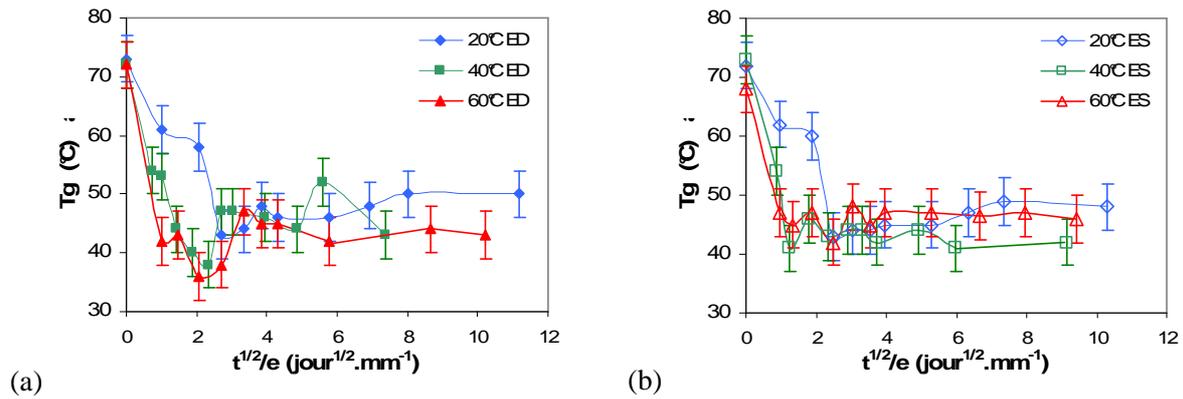


Figure 85 Evolution de la T_g durant le vieillissement en (a) eau déionisée et (b) en eau + 3,5% NaCl à 20, 40 & 60°C

La T_g diminue rapidement avec le temps de vieillissement puis se stabilise quels que soient la température ou le milieu de vieillissement. La valeur de stabilisation est de $46 \pm 3^\circ\text{C}$. La moyenne de la T_g des éprouvettes utilisées est de 71°C , il y a donc une chute moyenne de T_g de 25°C .

L'évolution de la T_g en fonction de la masse d'eau absorbée par l'adhésif est représentée sur la Figure 86(a). Cette évolution est celle des valeurs de T_g mesurées pour les deux milieux et trois températures de vieillissement.

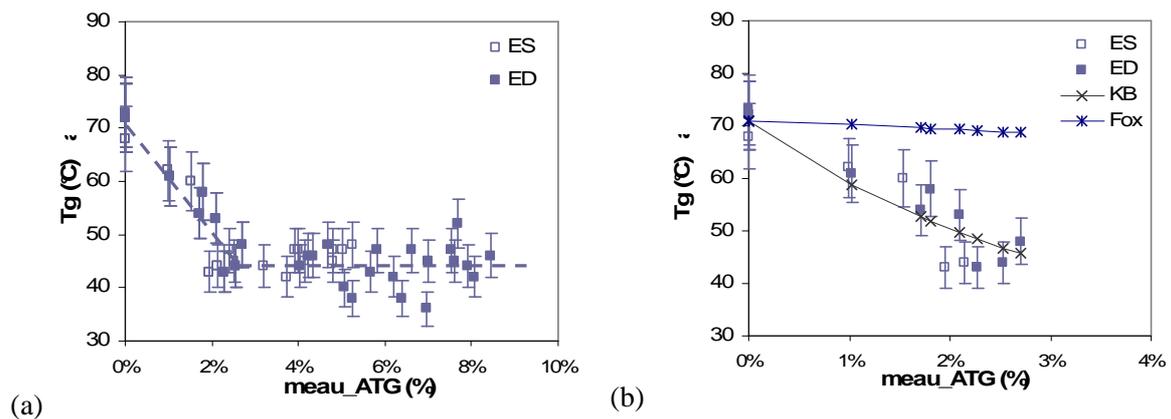


Figure 86 Evolution de la T_g (a) de l'adhésif époxy en fonction de la prise en eau et (b) comparaison avec les modèles de Fox et Kelly-Bueche

L'évolution de la T_g avec la prise en eau ne paraît pas dépendre du milieu de vieillissement ni de la température. En effet, la T_g chute linéairement de 71 à 46°C jusqu'à atteindre un plateau à une valeur d'environ 3% d'eau absorbée par l'adhésif époxy. La stabilisation de la T_g intervient malgré la poursuite de la prise en eau de l'adhésif époxy. Ce comportement a déjà été remarqué dans la littérature [25, 136]. Il a été montré que la T_g diminuait et se stabilisait, alors que la prise en eau due à des dégradations irréversibles de type osmotique (formation et remplissage par l'eau de microcavités) se poursuivait.

D'après la littérature (voir A- Etude bibliographique), la diminution de la T_g peut être modélisée par l'équation de Fox (équation (20)) [51] ou par celle de Kelly-Bueche (équation (21)) [50]. La Figure 86(b) compare la chute de T_g avec les évolutions théoriques données par les deux équations. La valeur de la T_g de l'eau n'est pas clairement établie, mais une valeur de $T_g = 4^\circ\text{C}$ a souvent été appliquée dans les modèles de représentation de la chute de T_g [25, 58, 91, 137, 138]. Pour Kelly-Bueche, nous avons utilisé pour l'adhésif époxy $\alpha_p = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Cette valeur est extraite de mesures de dilatation thermique effectuée par analyse thermique sur des éprouvettes d'adhésif époxy. Les paramètres de l'eau utilisés sont $\alpha_{\text{eau}} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ et $T_g(\text{eau}) = 4^\circ\text{C}$ et sont extraits des données utilisées par Lee et al. [137]. Pour l'équation de Fox, nous choisissons également une valeur de $T_{g_{\text{eau}}} = 4^\circ\text{C}$. Le modèle de

Fox ne correspond pas du tout à l'évolution expérimentale de la Tg de l'adhésif époxy, contrairement au modèle de Kelly-Bueche. Ainsi, l'équation de Kelly Bueche paraît être la plus adéquate pour modéliser la perte de Tg due à l'absorption d'eau par l'adhésif époxy.

Tg après séchage

Les éprouvettes sacrificielles ont été également séchées au même moment et dans les mêmes conditions que les éprouvettes du suivi gravimétrique. Les Tg des éprouvettes désorbées accompagnées du temps de séchage et des masses associées sont présentées dans le Tableau 26.

Tableau 26 Tg des éprouvettes désorbées

	t désorption	Eau déionisée		Eau + 3,5% NaCl	
		m _{associée} (%)	Tg (°C)	m _{associée} (%)	Tg (°C)
40°C	91j	-2,3 ± 0,5	79	X	X
60°C	60j	-5,5 ± 0,5	86	-5,2 ± 0,1	90

Les Tg obtenues après séchage sont plus élevées que celles à l'état initial. En effet, comme nous l'avons expliqué, l'adhésif époxy après le cycle de cuisson préconisé par le fournisseur (24h Ta + 1h 80°C) n'est pas complètement polymérisé. Ainsi, le vieillissement isotherme à 40 et 60°C permet une poursuite de polymérisation. En effet, comme nous l'avons démontré, la Tg de l'adhésif époxy à ces températures devient, sous l'effet de l'eau, inférieure ou équivalente à la température de vieillissement. Le réseau époxy est donc à l'état caoutchoutique et peut permettre une poursuite de polymérisation de par sa grande mobilité moléculaire.

De plus, le recouvrement de la Tg indique que la chute de Tg est seulement due à la plastification (phénomène réversible) non à des phénomènes d'hydrolyses (phénomènes irréversibles) des chaînes principales de la matrice polymère de l'adhésif.

c) *Gonflement*

La prise de volume a été évaluée à température ambiante par l'intermédiaire de la méthode de la pesée d'Archimède (voir B-Matériaux et Méthodes) sur des éprouvettes de 5 mm d'épaisseur (100x15mm²). L'annexe 2 présente la comparaison des courbes gravimétriques des éprouvettes de 1,5 mm et d'épaisseur 5 mm. La Figure 87 présente l'évolution du volume des éprouvettes (V_t-V₀/V₀) en fonction du volume d'eau absorbée ou gonflement théorique pour le vieillissement en eau déionisée et en eau salée à 20 & 60°C (2 éprouvettes par milieu et température). Le gonflement théorique est calculé à partir de la masse d'eau absorbée grâce à la relation ci-dessous.

$$\frac{dV_m}{V_0} = m_{eau} \cdot \frac{\rho_{adhésif}}{\rho_{eau}} \quad (47)$$

- Avec dV_m/V₀ : gonflement théorique
- m_{eau} : masse d'eau absorbée ((mt-m₀)/m₀) de l'éprouvette dans l'air
- ρ_{adhésif} : masse volumique de l'adhésif à l'état non vieilli (kg.m⁻³)
- ρ_{eau} : masse volumique de l'eau (kg.m⁻³)

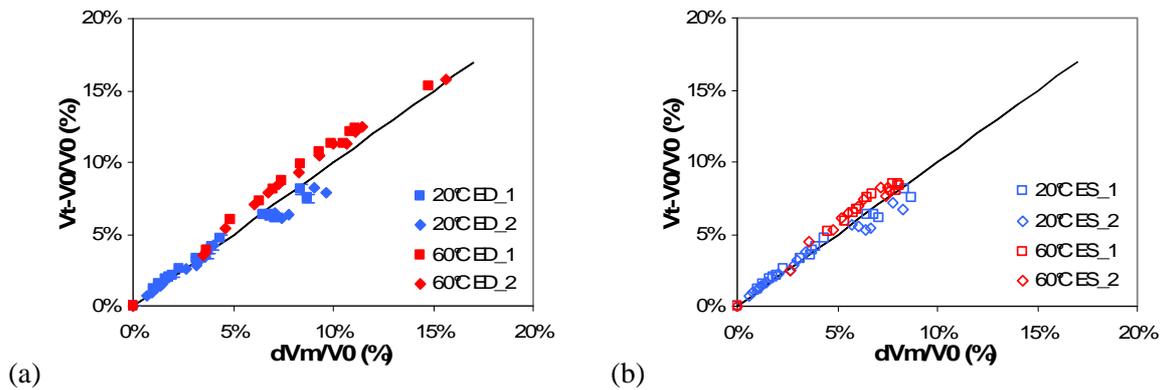


Figure 87 *Prise de volume de l'adhésif époxy (5mm) en fonction du volume théorique d'eau absorbée pour les milieux d'eau déionisée (ED) et d'eau+3,5% NaCl (ES)*

Quels que soient le milieu et la température, les éprouvettes d'adhésif époxy voient leur volume augmenter tout au long de la prise en eau. On note qu'à 20°C, la prise de volume est équivalente au volume théorique d'eau absorbée. Par contre, à 60°C la prise de volume est légèrement plus élevée que ce dernier pour les deux milieux de vieillissement. Cette différence peut s'expliquer par la diminution de la T_g avec la prise en eau qui passe en dessous de la température de vieillissement et place l'adhésif époxy dans son état caoutchoutique. Il est établi que le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique s'accompagne d'une élévation du volume spécifique du polymère [123]. Ainsi, la mesure étant réalisée à température ambiante, l'éprouvette subit une trempe à l'air (puis à l'éthanol utilisé pour faire la mesure). Le matériau est donc hors équilibre : le volume ainsi mesuré est l'addition de la prise de volume due à l'absorption d'eau et de l'expansion volumique résiduelle due au passage de la T_g .

Il est également important de retenir que pour une masse d'eau équivalente les gonflements sont identiques pour l'eau déionisée et l'eau salée.

d) Bilan

La prise en eau de l'adhésif époxy en immersion étudiée par gravimétrie, a révélé un comportement majoritairement fickien en eau déionisée avec une première partie linéaire avec \sqrt{t} suivie d'une stabilisation. Toutefois, l'adhésif époxy présente, à 60°C en eau déionisée, une seconde absorption d'eau après la stabilisation. En revanche, l'absorption d'eau salée est moindre et s'effectue en deux étapes même à basse température en deux étapes : la première absorption de type fickien est suivie d'une reprise en eau. Nous avons pu constater un effet d'osmose qui favorise la prise en eau déionisée par rapport à l'absorption d'eau salée.

Les similitudes des gains massiques mesurées par ATG et par gravimétrie ont mis en valeur qu'il n'y avait pas de phénomènes de lessivage. Des mesures de T_g sur l'adhésif époxy absorbant de l'eau ont montré que cette dernière chutait rapidement à une valeur de $46 \pm 3^\circ\text{C}$, puis se stabilisait dès 2,5% d'eau absorbée quelle que soit le milieu et la température de vieillissement. Le retour de la T_g après séchage au-delà de sa valeur initiale a permis de confirmer qu'il n'y avait pas d'hydrolyse des chaînes principales de l'adhésif époxy mais une post-cuisson du réseau époxy durant le vieillissement.

L'observation microscopique de l'adhésif époxy vieilli séché a montré que l'absorption d'eau (salée ou non) dans l'adhésif époxy entraîne une décohérence des charges par rapport à la matrice polymère quelle que soit la température de vieillissement. Ainsi, l'eau absorbée hydraterait les charges minérales de l'adhésif et viendrait s'accumuler à l'interface charge/matrice époxy.

L'adhésif époxy vieilli à 60°C devient caoutchoutique dès une masse de 2,5% d'eau absorbée ($T_{\text{vieillissement}} > T_{\text{adhésif plastifié}}$). A l'état caoutchoutique, la décohérence charges-matrice peut être favorisée par une mobilité moléculaire plus élevée qu'à l'état vitreux [54, 139] ou par un gonflement différentiel plus important de par une élévation de l'expansion volumique du réseau époxy à l'état

caoutchoutique. Cela pourrait expliquer la seconde prise en eau après la stabilisation observée à 60°C en eau déionisée mais pas autres températures.

La chute de T_g avec la prise en eau peut également expliquer la différence de masses à saturation en eau déionisée entre 20°C, où l'adhésif est à l'état vitreux, et les températures 40 et 60°C, où le réseau est à l'état caoutchoutique. L'élévation de la masse à saturation à l'état caoutchoutique peut être due à l'expansion du volume libre de la matrice époxy générant une distribution spatiale des groupements polaires permettant un plus grand nombre d'interactions avec les molécules d'eau [140]. La seconde hypothèse est, qu'à ces températures, la décohésion des charges par rapport à la matrice soit plus élevée et génère une absorption d'eau plus importante. Cette élévation avec la température de la masse à saturation a déjà été observée par Mario [139] sur un adhésif époxy vieilli en eau déionisée.

1.1.2 Mécanismes de prise en eau – Vieillissement en humidité relative

a) Suivi de prise en eau

La Figure 88 compare les gains massiques de l'adhésif époxy en immersion dans l'eau salée et dans un environnement à 100 % d'humidité relative (noté 100% HR).

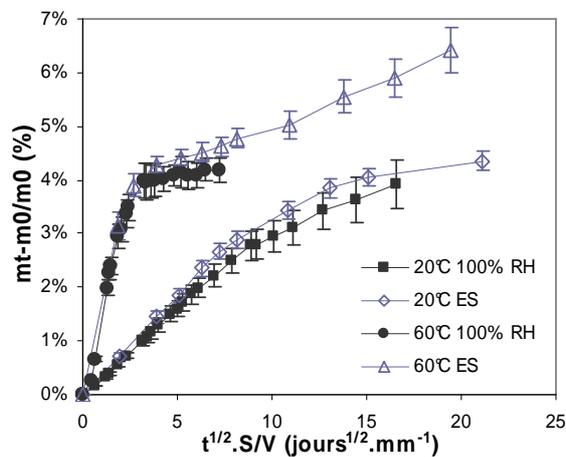


Figure 88 Comparaison des gains massiques en eau salée et à 100% HR à 20 & 60°C

Il apparaît que le gain massique en humidité relative présente à 60°C un comportement fickien caractérisé par une évolution linéaire avec la racine carrée du temps, aux temps courts, suivie d'une stabilisation aux temps longs de valeur identique. L'absorption en humidité relative se superpose à la première partie de l'absorption en eau salée. Ainsi, la prise en eau dans 100% HR est beaucoup plus faible qu'en eau déionisée à t donnée et la seconde absorption d'eau n'est pas observée sur nos temps de mesure. Cette différence de comportement entre 100% HR et l'eau liquide a déjà été observée, notamment sur des composites [141-143]. Mercier [141] a notamment montré que les dégradations s'opérant sur un composite à matrice DGEBA-amine en immersion en eau déionisée n'avaient pas lieu en humidité relative. Bouchonneau [143] a également constaté qu'un environnement de 90% HR entraînait une prise en eau beaucoup plus faible par les mousses syntactiques (époxy + microsphères de verre) que l'immersion en eau déionisée et en eau de mer. Par contre, Mario [139] a étudié un adhésif commercial époxy qui présentait une prise en eau en deux étapes. Il a constaté que les niveaux de prise en eau déionisée et à 100% HR étaient équivalentes mais que les cinétiques de la deuxième étape d'absorption était moins rapides en humidité relative.

Les niveaux de prises en eau plus faibles en humidité relative peuvent s'expliquer par un plus faible mouillage sur les charges inorganiques de la phase vapeur par rapport à la phase aqueuse.

b) *Observation microscopique*

Les éprouvettes vieilles à 60°C à 100% HR ont été rompues dans l'azote liquide et l'épaisseur a été observée au MEB. La Figure 89 compare les images MEB de l'état initial à celles vieilles en humidité relative.

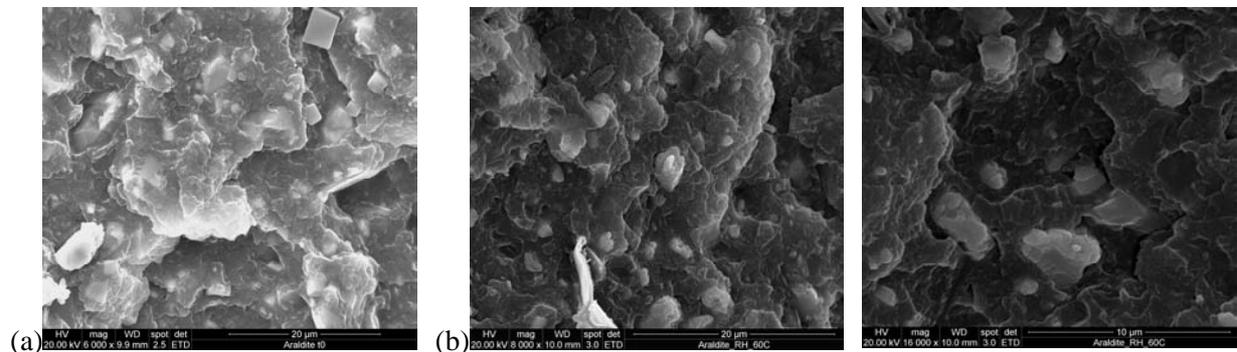


Figure 89 *Observation au MEB de l'adhésif époxy à (a) l'état initial et (b) vieilli à 60°C à 100% HR*

Les charges dans les éprouvettes vieilles en humidité relative ne paraissent plus noyées dans la matrice comme à l'état initial. Cependant, contrairement à l'immersion, les éprouvettes rompues dans l'azote ne montrent pas de charges déchaussées de la matrice. Ainsi, il apparaît que la dégradation à l'interface entre les charges et la matrice époxy est dans un état moins avancée qu'en immersion, si l'on considère des masses d'eau équivalentes.

Les cinétiques d'endommagement semblent donc plus lentes en humidité relative qu'en immersion que ce soit en eau déionisée ou salée.

c) *Bilan*

L'absorption d'eau dans un milieu humide (100% HR) montre un comportement fickien se superposant à la première étape d'absorption en eau salée, c'est à dire plus faible à un instant t que l'absorption en eau déionisée. De plus, la dégradation des interfaces charges-matrice de l'adhésif paraît moins avancée par rapport à l'eau liquide. Ce comportement suggère que l'absorption d'eau en humidité relative s'effectuerait principalement dans la matrice polymère de l'adhésif et que l'endommagement à l'interface charge-matrice n'a pas lieu ou bien intervient à des cinétiques plus faibles par rapport au vieillissement en eau liquide.

1.1.3 Mécanismes de prise en eau – Prise en eau de l'adhésif modèle

Afin d'évaluer l'influence de la présence des charges sur l'absorption d'eau d'un adhésif époxy, nous avons suivi par gravimétrie la prise en eau de l'adhésif modèle non chargé et de l'adhésif modèle contenant 30% en masse de charges, les charges étant prélevées de l'adhésif époxy commercial. Le vieillissement des deux systèmes a été effectué à 60°C sur 6 éprouvettes de dimensions 35x 40x 1 mm³ en eau déionisée et en eau + 3,5% NaCl. La Figure 90 compare les courbes gravimétriques rapportées à la matrice époxy des adhésifs chargés et non chargés pour les deux milieux de vieillissement. En effet, on considère, en première hypothèse que l'absorption d'eau s'effectue seulement dans la matrice époxy.

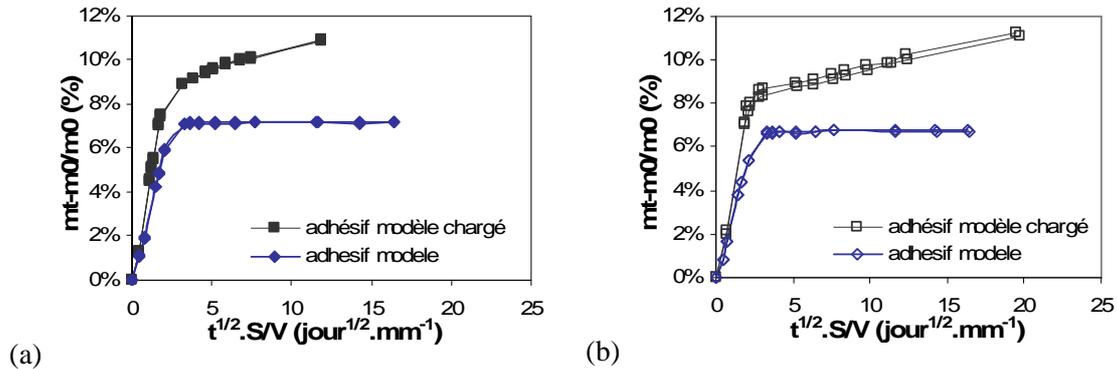


Figure 90 Comparaison de la prise en masse de l'adhésif modèle et de l'adhésif modèle chargé (rapportés à la matrice) en immersion à 60°C en (a) eau déionisée et (b) eau + 3,5% NaCl

On constate que la prise en eau est similaire pour les deux milieux contrairement à l'adhésif époxy commercial, la présence de sel dans l'eau n'influe pas sensiblement sur la prise en eau des adhésifs qu'ils soient chargés ou non. Cela indique qu'il n'y a pas d'effet d'osmose intervenant dans la diffusion de l'eau dans l'adhésif modèle, contrairement à l'adhésif commercial.

L'absorption de l'adhésif modèle non chargé présente un comportement fickien caractérisé par une évolution linéaire avec la racine carrée du temps suivie d'une stabilisation à une valeur de masse de 7% en moyenne. Par contre, l'adhésif chargé présente une absorption avec un comportement fickien aux temps courts puis, de manière de moins rapide, une seconde prise en eau linéaire avec la racine carrée du temps est observée. Sur nos temps de mesure, aucune stabilisation de la prise en eau n'est visible.

Cette étude confirme que la présence de charges minérales de type BaSO₄, mica et CaCO₃ dans une matrice époxy entraîne une prise en eau plus élevée et non stabilisée par rapport à la matrice non chargée, par hydratation des charges et/ou de l'interface avec la matrice époxy.

1.1.4 Mécanismes de prise en eau - Conclusion

Nous avons démontré que la présence des charges minérales était responsable de la prise en eau non stabilisée de l'adhésif époxy commercial. De plus, un effet d'osmose favorisant l'absorption d'eau déionisée par rapport à celle d'eau salée a été mis en évidence. Cet effet d'osmose peut intervenir à deux niveaux :

- entre l'eau de vieillissement et l'eau absorbée par l'adhésif contenant de petites molécules,
- et/ou entre l'eau absorbée par le réseau époxy et l'eau située à la surface de la charge contenant de petites molécules lessivées à la surface de charge. Cela peut engendrer une pression osmotique favorisant la création de microcavités autour de la charge.

Ce phénomène d'osmose n'est pas visible sur l'adhésif modèle car soit il ne contient pas d'additifs pouvant engendrer le premier phénomène soit la récupération des charges par calcination entraînerait des dégradations des traitements de surface évitant le second phénomène.

En résumé, durant le vieillissement en eau liquide, que ce soit dans l'adhésif époxy commercial ou dans l'adhésif modèle chargé, les molécules d'eau absorbées sont a priori réparties en deux phases : une première phase d'eau distribuée dans les volumes libres de la matrice époxy et une seconde phase d'eau hydratant la surface des charges et remplissant les microcavités formées autour des charges.

1.1.5 Cinétiques de prise en eau

Il est nécessaire de connaître la cinétique de prise en eau des adhésifs massifs afin de pouvoir simuler la diffusion d'eau dans les assemblages. Nous avons pu constater que l'adhésif époxy présente deux étapes d'absorption pour l'eau salée. Cependant, sur notre plage temporelle d'étude, en particulier aux

basses températures, seule la première étape est clairement observable sur certaines éprouvettes. C'est pourquoi, notre détermination de la cinétique se fera en deux temps :

- 1) La modélisation par la loi de Fick 3D de la première partie de l'absorption d'eau des éprouvettes, pour tous les milieux et températures de vieillissement.
- 2) La modélisation par la loi de Langmuir 1D de la prise en eau des éprouvettes vieilles en eau salée et en eau de mer naturelle.

a) *Modèle de Fick*

La loi de Fick est appliquée à la première partie de la prise en eau de chaque éprouvette pour chaque milieu et température de vieillissement. La masse à saturation considérée est celle de pseudo-saturation. Les coefficients de diffusion déterminés pour chaque éprouvette sont présentés dans le Tableau 27. Les valeurs des coefficients de diffusion sont moyennées et la comparaison des gains massiques expérimentaux et théoriques moyens est réalisée sur la Figure 91.

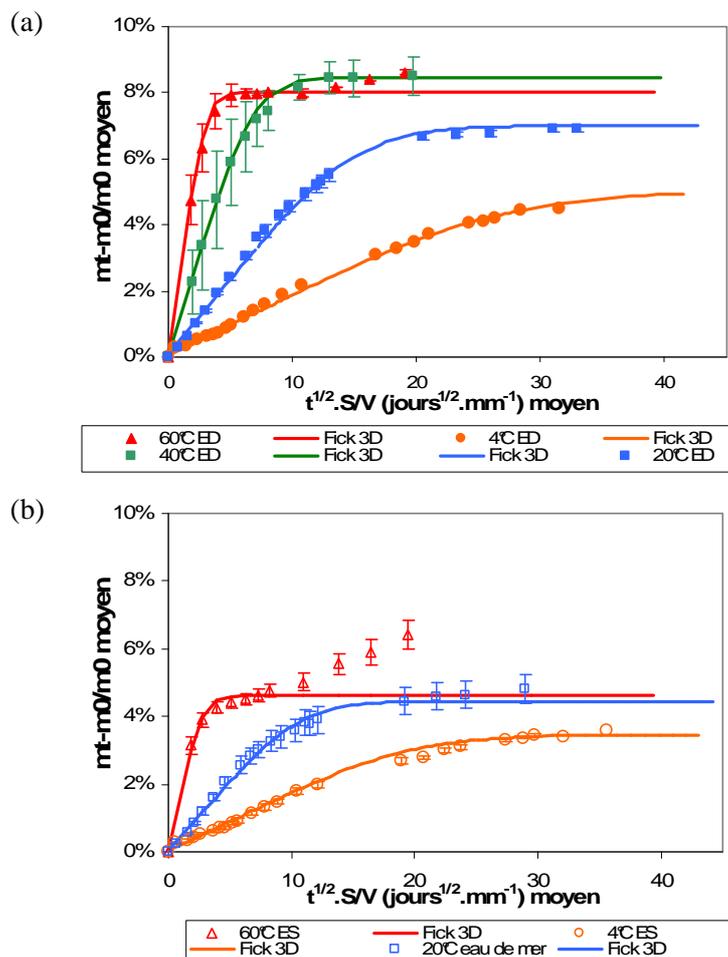


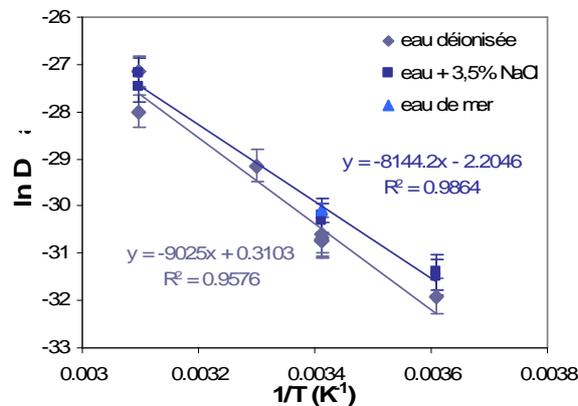
Figure 91 *Comparaison des gains massiques moyens expérimentaux et simulés par la loi de Fick 3D pour (a) l'eau déionisée et (b) l'eau + 3,5% NaCl ou eau de mer à 4, 20, 40 et 60°C*

Tableau 27 Coefficients de diffusion déterminés par la loi de Fick 3D et masses à saturation considérées pour les deux milieux et 4 températures

	<i>Eau déionisée</i>		<i>Eau + 3,5% NaCl</i>		<i>Eau de mer</i>	
	D (m ² .s ⁻¹)	m [∞] (%)	D (m ² .s ⁻¹)	m [∞] (%)	D (m ² .s ⁻¹)	m [∞] (%)
4°C	1,39E-14	5	2,08E-14	3,5	X	X
	X	X	2,31E-14	3,4	X	X
20°C	4,63E-14	7,0	6,83E-14	4,2	8,91E-14	4,9
	4,51E-14	7,0	7,75E-14	4,6	8,56E-14	4,1
40°C	2,20 ± 0,87E-13	8,4 ± 0,6	X	X	X	X
60°C	1,61E-12	8,1	1,18E-12	4,8	X	X
	6,93E-13	7,9	1,57E-12	4,4	X	X

Pour la température de 4°C, les masses à saturation (m_{∞}) sont déterminées de manière à ajuster au mieux les courbes expérimentales avec le modèle de Fick. L'éloignement de la température de vieillissement de la Tg l'adhésif époxy plastifié paraît entraîner une diminution des masses à saturation de l'eau déionisée mais également de pseudo-saturation de l'eau salée. Cette tendance peut s'expliquer par la diminution du volume spécifique d'un polymère avec la diminution de température donc un changement de distribution spatiale des groupements polaires diminuant les interactions possibles avec l'eau [140].

Le logarithme des coefficients de diffusion est représenté en fonction de l'inverse de la température de vieillissement sur la Figure 92. Les coefficients de diffusion de l'eau déionisée et de l'eau salée suivent une loi d'Arrhenius avec la température (équation (14)). Les énergies d'activation déterminées sont en moyenne de 75 kJ.mol⁻¹ pour l'eau déionisée et de 68 kJ.mol⁻¹ pour l'eau salée. Cela correspond aux valeurs relevées dans la littérature pour une résine époxy [25, 139, 144].

Figure 92 Evolution de $\ln D_{Fick}$ avec $1/T$

b) Application de la loi de Langmuir

La cinétique de prise en eau salée et de mer de l'adhésif époxy présente en réalité deux étapes d'absorption, notamment à 60°C. Nous choisissons le modèle de Langmuir pour modéliser ces deux étapes d'absorption reflétant l'eau liée aux groupements polaires du réseau époxy et l'eau libre dans les microcavités autour des charges. Dans notre cas, la saturation de cette absorption en deux étapes n'est pas observable. Cependant, nous pouvons considérer que la prise en eau maximale liée aux dégradations autour des charges sera celle observée en eau déionisée, car l'effet d'osmose est maximal avec l'eau déionisée de par son absence de solutés. Ainsi, la masse à saturation considérée est de 8,4% pour la température de 60°C et de 7% pour la température de 20°C. La comparaison entre les cinétiques théoriques et expérimentales est exposée sur la Figure 93. Les paramètres du modèle de Langmuir obtenus sont présentés sur le Tableau 28.

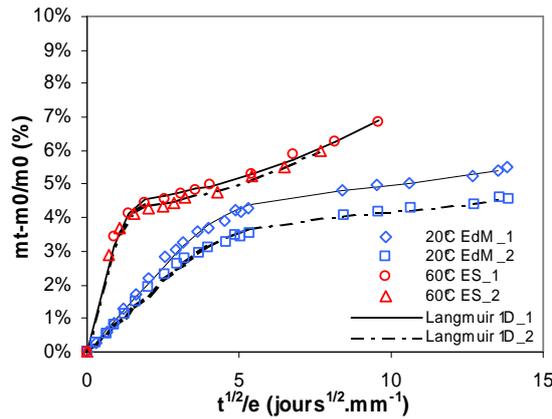


Figure 93 *Comparaison des gains massiques moyens expérimentaux et simulés par la loi de Langmuir 1D pour l'eau de mer et eau + 3,5% NaCl à 20 et 60°C*

Tableau 28 *Paramètres D, β & γ de la loi de Langmuir appliquée à la prise en eau de l'adhésif époxy à 20 & 60°C en eau de mer et salée*

	D (m ² .s ⁻¹)	β (s ⁻¹)	γ (s ⁻¹)
20°C Eau de mer	1,13E-13	1,06E-08	5,74E-09
	1,09E-13	6,90E-09	5,80E-09
60°C Eau + 3,5% NaCl	1,54E-12	5,31E-08	3,17E-08
	1,63E-12	4,82E-08	3,11E-08

Afin d'évaluer l'influence de la température sur les paramètres de Langmuir, le logarithme népérien de ces derniers est représenté en fonction de l'inverse de la température de vieillissement sur la Figure 94.

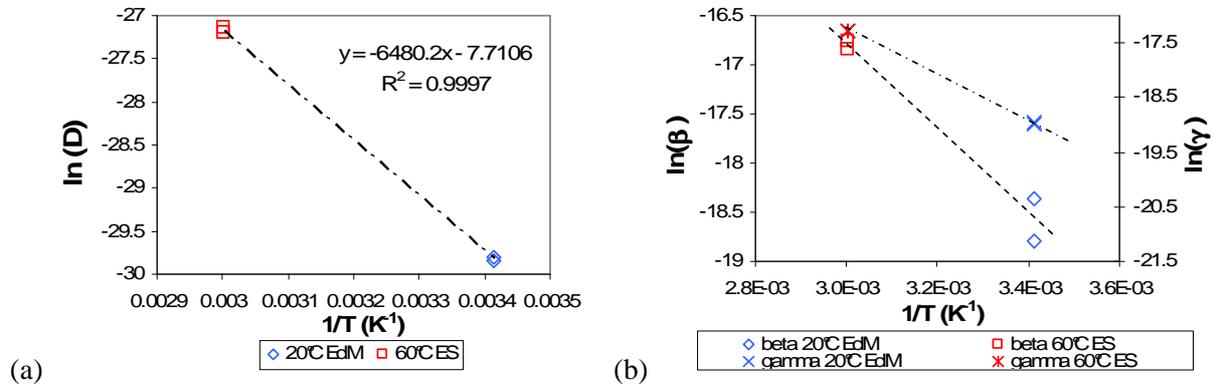


Figure 94 *Evolution du log des paramètres D, β & γ en fonction de 1/T*

Le logarithme népérien du coefficient de diffusion augmente avec l'inverse de la température, avec une énergie d'activation de 54 kJ.mol⁻¹ qui est une valeur plus faible que celle obtenue avec la modélisation de Fick. Les coefficients β et γ sont également activés thermiquement. Popineau [25] et Mario [139] qui ont modélisé la diffusion d'eau dans des adhésifs de type époxy par un modèle de Langmuir, ont également montré que ces paramètres étaient activés thermiquement.

1.2 Adhésif méthacrylate

1.2.1 Mécanismes de la prise en eau – Vieillissement en immersion

Pour le suivi de prise en eau de l'adhésif méthacrylate la même démarche que celle de l'adhésif époxy a été suivie.

a) Suivi de prise en eau

La Figure 95 représente les gains massiques de l'adhésif méthacrylate pour les deux niveaux de polymérisation pour chaque température et les deux milieux de vieillissement. Chaque graphique est associée à une température de vieillissement.

Influence du niveau de polymérisation et du milieu de vieillissement

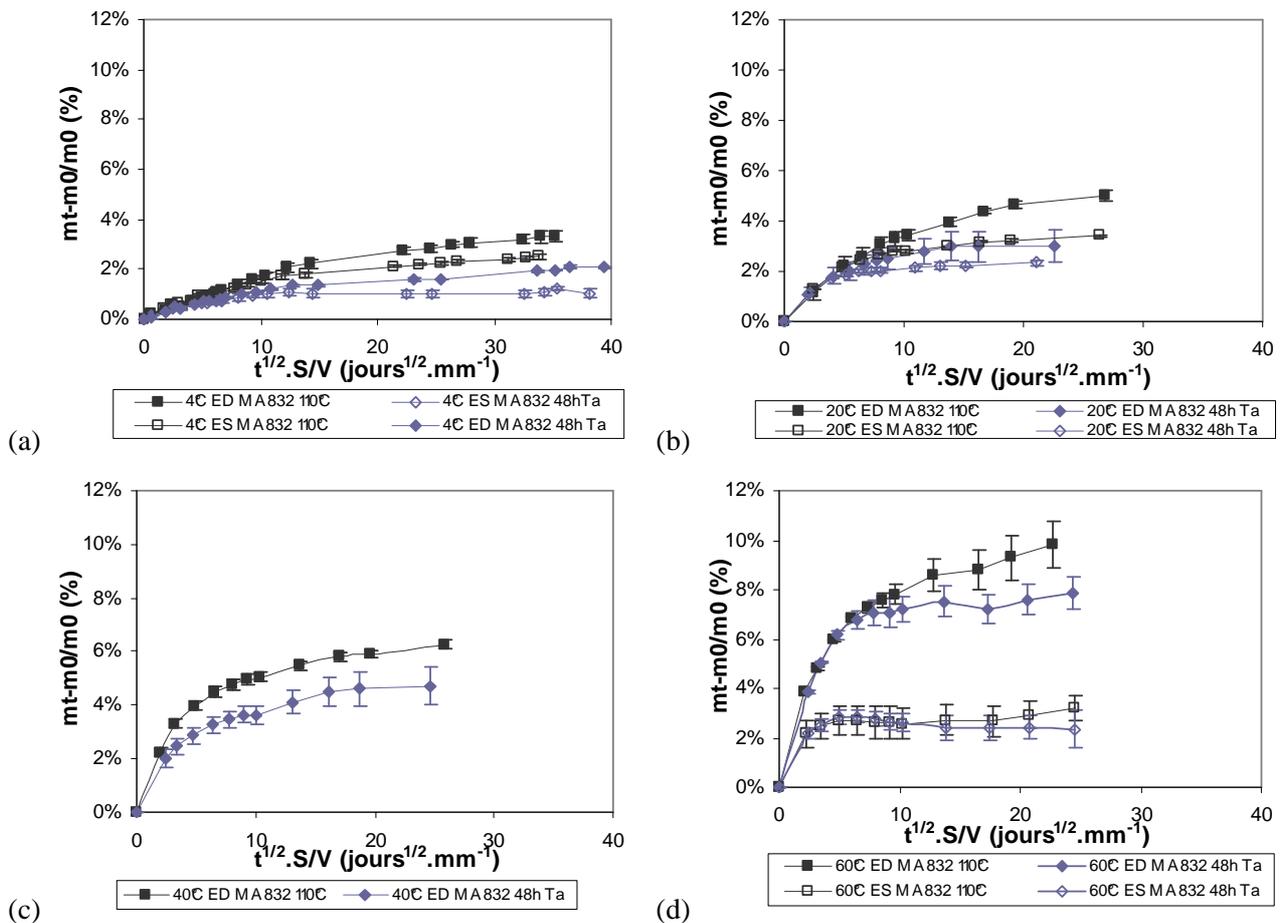


Figure 95 Evolution des gains massiques de l'adhésif méthacrylate 48h Ta & 110°C vieilli en eau déionisée (ED) et en eau + 3,5% NaCl (ES) à (a) 4°C, (b) 20°C, (c) 40°C, (d) 60°C

L'adhésif méthacrylate sous-polymérisé paraît absorber une quantité d'eau plus faible que l'adhésif complètement polymérisé.

Cependant, malgré ces états de polymérisation différents, le comportement de prise en eau est similaire. Il y a une première évolution linéaire de la masse avec la racine carrée du temps de vieillissement suivie d'un ralentissement et d'une stabilisation. Ensuite, une reprise en eau est visible, en particulier à 40 et 60°C. Néanmoins, l'adhésif méthacrylate sous polymérisé voit son gain massique se stabiliser alors que celui de l'adhésif complètement polymérisé continue d'augmenter. Quels que soient la température de vieillissement et le niveau de polymérisation, la prise en eau déionisée de l'adhésif est plus élevée que la prise en eau salée, a priori pour les mêmes raisons d'osmose évoquées

pour l'adhésif époxy. Cette différence s'accroît avec l'élévation de la température, notamment à 60°C où la prise en eau déionisée est trois fois plus élevée que celle de l'eau salée.

A 60°C en eau salée, il est important de remarquer, l'adhésif méthacrylate sous polymérisé présente après sa pseudo-saturation une perte de masse pouvant atteindre une valeur de -1% par rapport à la pseudo-saturation. Cette perte de masse pourrait traduire un lessivage d'éléments de l'adhésif méthacrylate sous-polymérisé durant la prise en eau.

Influence de la température

La différence de niveaux de prise en eau entre les deux états de polymérisation peut provenir de la masse d'eau résiduelle présente dans les échantillons. Cette masse a été évaluée par mesure d'ATG (1h20 à 120°C) sur 9 échantillons : l'adhésif non post-cuit possède une masse d'eau résiduelle de $2,1 \pm 0,2\%$ et l'adhésif post-cuit une masse de $0,8 \pm 0,3\%$. Ainsi, nous comparons sur la Figure 96 les masses de pseudo-saturation des deux niveaux de polymérisation en prenant en compte les masses d'eau résiduelle des échantillons pour les différentes conditions de vieillissement.

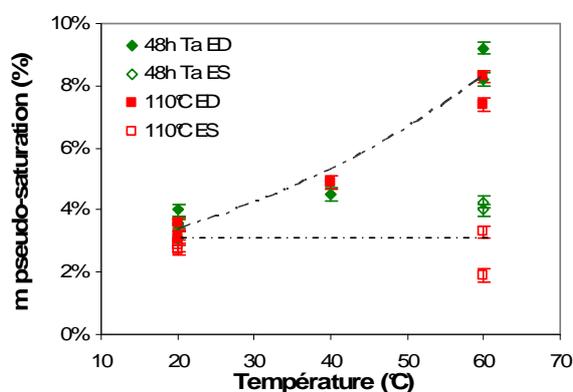


Figure 96 Evolution de la masse de pseudo-saturation avec la température de vieillissement pour les adhésifs méthacrylate polymérisé et sous-polymérisé

Les masses de pseudo-saturation ainsi obtenues pour les deux niveaux de polymérisation sont équivalentes pour l'eau déionisée et l'eau salée. Ainsi, en considérant la masse d'eau résiduelle présente à l'état initial, les prises en eau des adhésifs méthacrylates sont similaires pour les deux états de polymérisation.

Comparaison gravimétrie-thermogravimétrie

En parallèle, des mesures gravimétriques des mesures d'ATG ont été réalisées sur des éprouvettes sacrificielles de mêmes dimensions et vieilles dans les mêmes conditions. Les gains massiques de l'adhésif méthacrylate, aux deux états de polymérisation, mesurés par gravimétrie et par ATG sont comparés sur la Figure 97 pour les eaux déionisée et salée à 20, 40 et 60°C.

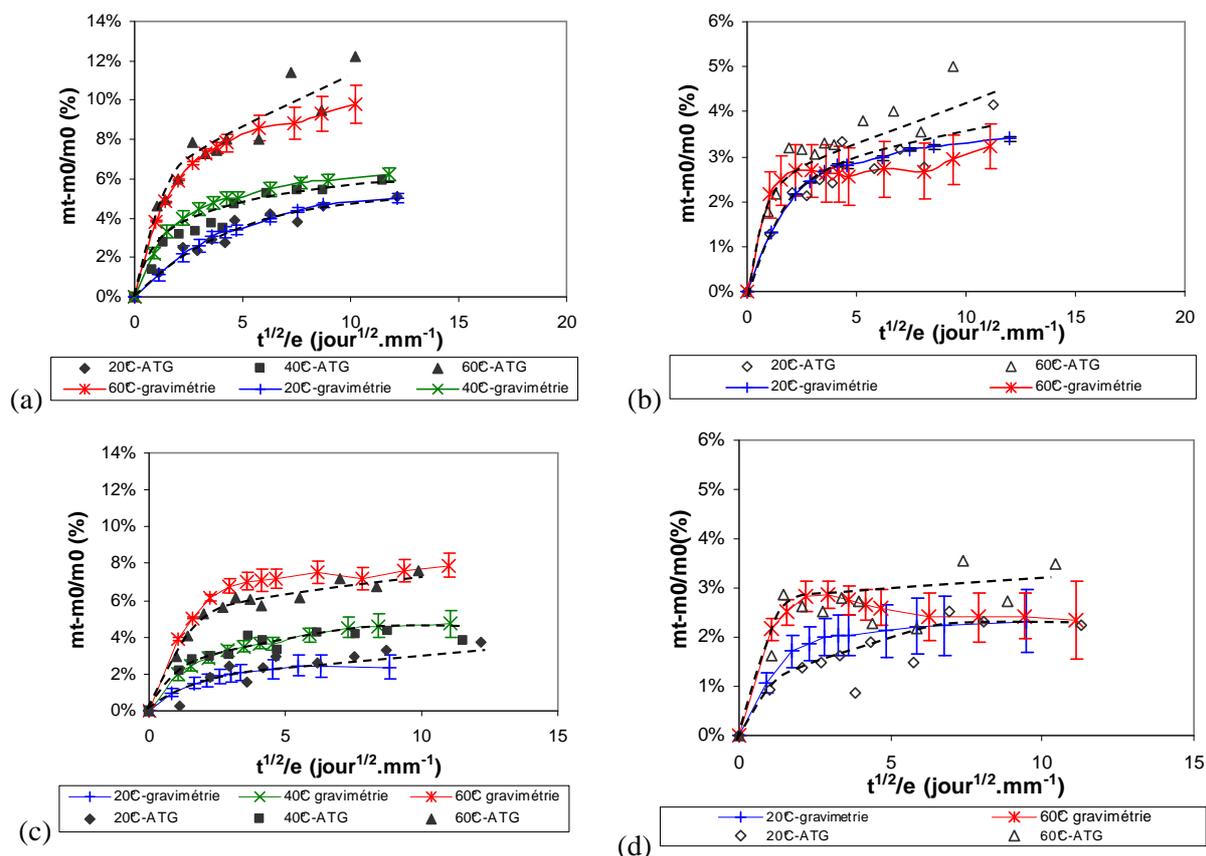


Figure 97 Comparaison des gains massiques de l'adhésif méthacrylate post-cuit vieilli en (a) eau déionisée et (b) salée et de l'adhésif non post-cuit vieilli en (c) eau déionisée et (d) salée (3,5% NaCl)

En considérant l'écart des mesures gravimétriques entre les échantillons, les courbes gravimétriques de l'adhésif méthacrylate, post-cuit ou non, obtenues par les deux techniques sont équivalentes pour l'eau déionisée et l'eau salée, à l'exception de la température de 60°C. Cela confirme que pendant le vieillissement à 60°C il y a lessivage d'éléments de l'adhésif méthacrylate pour les deux états de polymérisation.

Etude du séchage

Un suivi du gain massique a été réalisé sur une éprouvette de chaque état de polymérisation de l'adhésif méthacrylate, vieillie selon le protocole suivant :

- 1) Vieillissement en eau déionisée à 60°C
- 2) Séchage pendant 60 jours (temps nécessaire pour atteindre la pseudo-saturation lors de la première étape)
- 3) Vieillissement en eau déionisée à 60°C

La Figure 98 compare les gains massiques de la première et de la seconde absorption pour les deux niveaux de polymérisation. Les gains massiques du second cycle ont été rapportés à la masse initiale des éprouvettes diminuée de la masse d'eau résiduelle présente avant vieillissement.

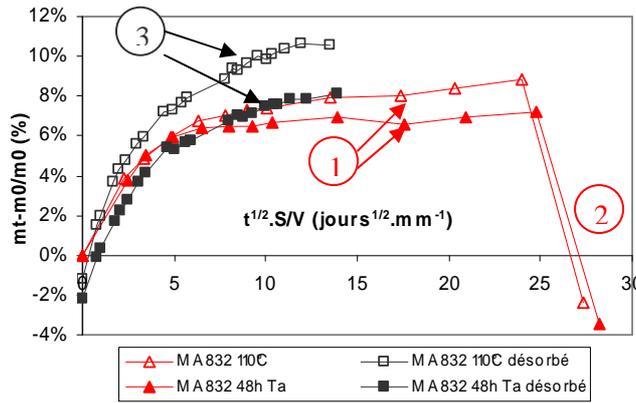


Figure 98 *Comparaison des prises en masse à 60°C en eau déionisée d'une éprouvette d'adhésif méthacrylate 48h Ta et pc à 110°C avant et après désorption à 60°C pendant 60 jours*

La seconde prise en eau de l'adhésif méthacrylate post-cuit est plus élevée que la première. Entre les deux cycles, on observe, au dernier point de mesure, une différence de 2,7%. Cela confirme une dégradation irréversible à 60°C de l'adhésif post-cuit. Par contre, l'adhésif non post-cuit présente au dernier point de mesure une plus faible différence (1%) entre les deux absorptions. De plus, cette seconde prise en eau est très similaire à la première absorption de l'adhésif méthacrylate post-cuit. En effet, la température de séchage de 60°C induit une poursuite de la polymérisation de l'adhésif méthacrylate non post-cuit et son état de polymérisation après séchage est proche de celui de l'adhésif post-cuit (voir 1.2.1c)). Ainsi la poursuite de polymérisation limite la dégradation irréversible de l'adhésif sous-polymérisé avec la prise en eau à 60°C.

b) Observation microscopique

Une observation au MEB a été réalisée sur l'épaisseur des éprouvettes (rupture dans l'azote liquide) de 1,5 mm d'adhésif méthacrylate vieilles puis séchées aux températures de vieillissement. En sachant que les autres éprouvettes présentent un comportement similaire, les images MEB de l'adhésif méthacrylate, post cuit à 110°C, vieilli à 60°C en eau déionisée sont présentées sur la Figure 99 à titre d'exemple.

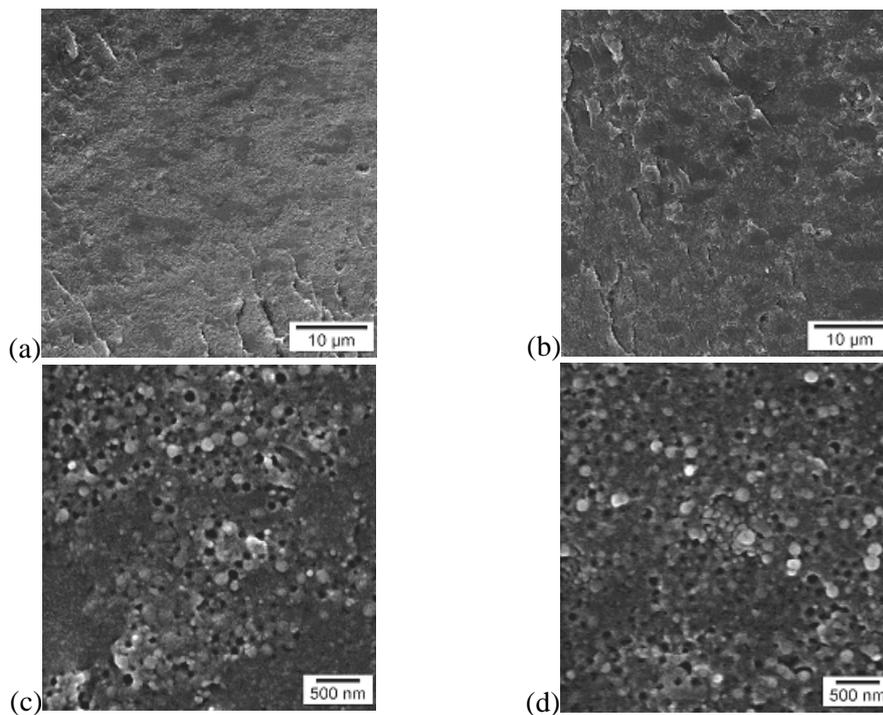


Figure 99 *Images MEB des éprouvettes d'adhésif méthacrylate 110°C (a) & (c) à l'état initial et (b) & (d) vieilli à 60°C en eau déionisée puis séché*

L'observation au MEB ne révèle pas de dégradation de type microcavités d'origine osmotique dans l'épaisseur d'adhésif, et ce pour les deux états de polymérisation. Ainsi, une dégradation osmotique ne paraît pas avoir lieu dans l'adhésif méthacrylate quel que soit son niveau de polymérisation. Néanmoins des dégradations ont pu intervenir au niveau des nodules d'élastomère ou aux interfaces entre les nodules et la matrice sans être visibles à nos échelles d'observation.

La Figure 100 montre les coupes polies des éprouvettes d'épaisseur 1,5mm de l'adhésif méthacrylate après vieillissement et séchage à la température de vieillissement pour les différentes conditions de vieillissement et les deux états de polymérisation.

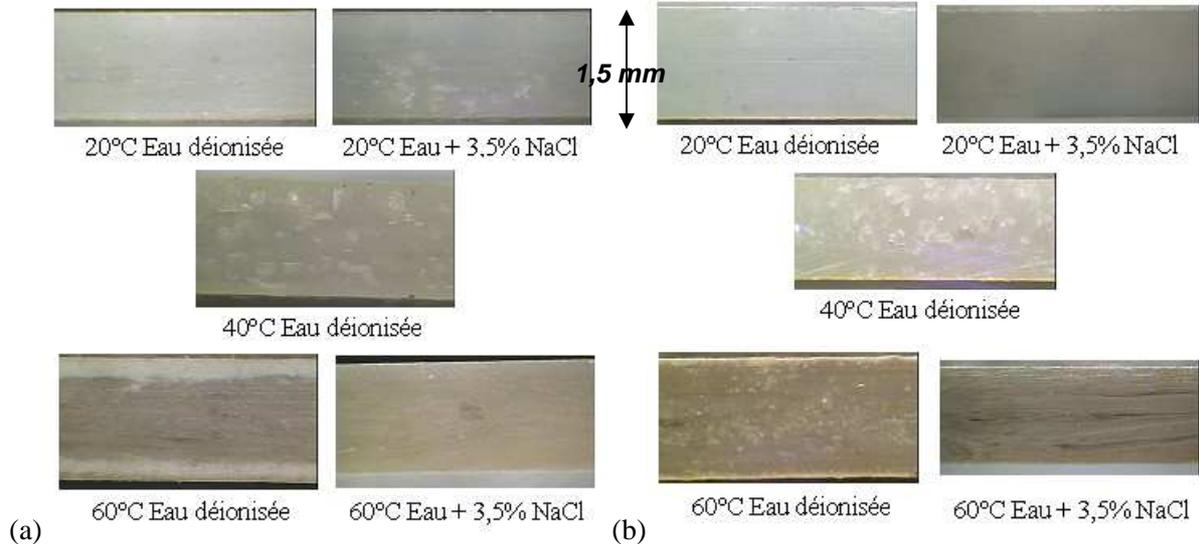
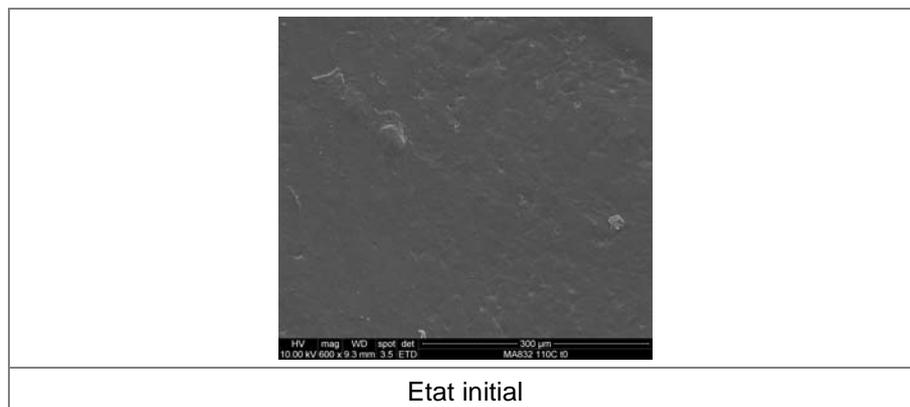


Figure 100 *Vue d'une coupe dans l'épaisseur des plaquettes d'adhésif méthacrylate(a) 48h Ta (b) pc 110°C vieilles et séchées à température de vieillissement*

Quels que soient le milieu et l'état de polymérisation, on note un changement de couleur avec l'élévation de la température de vieillissement : les plaquettes passent d'une couleur grise à marron. Ce changement de couleur suggère une thermo-oxydation de l'adhésif méthacrylate. En particulier à 60°C, une fine couche de 100-200 μm s'est formée à la surface des plaquettes d'adhésif méthacrylate. Cette fine couche possède une couleur orangée différente du cœur de l'adhésif et serait un signe de dégradation due au conditionnement en température pendant le vieillissement. Olivier et al. [145] ont étudié l'effet du vieillissement isotherme sous air sur des résines époxy et ont constaté par des mesures de microindentation une dégradation de la surface des échantillons sur 100 μm .

Les surfaces des éprouvettes de 1,5 mm d'épaisseur ont été observées au MEB après le vieillissement et le séchage. La Figure 101 montre les surfaces de l'adhésif sous polymérisé et la Figure 102 celles de l'adhésif complètement polymérisé.



Etat initial

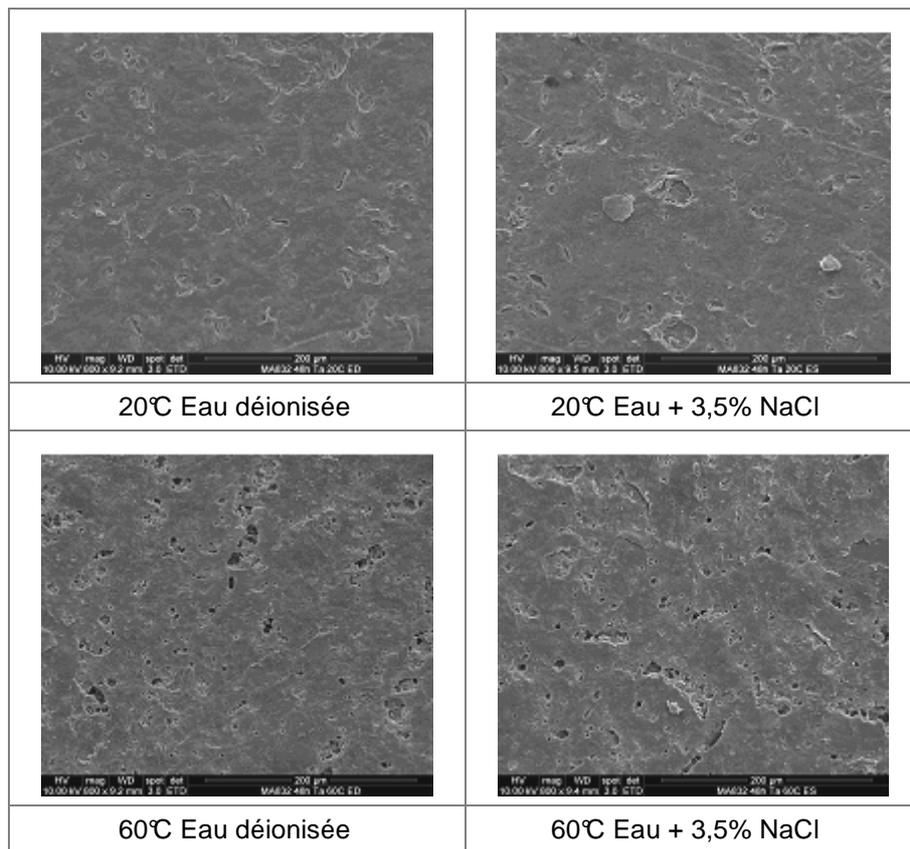


Figure 101 *Surface des éprouvettes d'adhésif méthacrylate non post-cuit vieillies à 20 & 60°C en eau déionisée et salée*

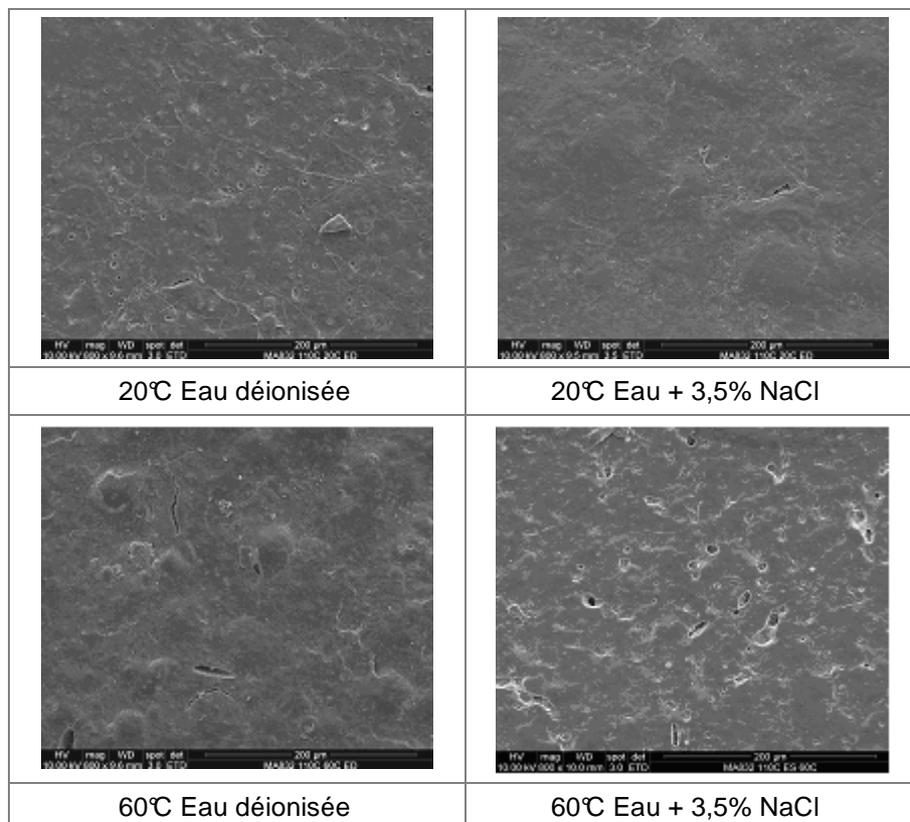


Figure 102 *Surface des éprouvettes d'adhésif méthacrylate post-cuit vieillies à 20 & 60°C en eau déionisée et salée*

L'adhésif non post-cuit présente une dégradation de surface et le milieu ne paraît pas avoir d'influence. A 20°C, on note une formation de cratères peu profonds tandis qu'à 60°C il y a des cratères de grande surface et des trous, de diamètres allant de 1 à 20 µm, formés à la surface de l'éprouvette. La surface de l'adhésif post-cuit paraît moins dégradée et aucun cratère n'est visible à la surface. Néanmoins à 20°C, on note la présence de trous de 1 à 2 µm pour les éprouvettes vieilles en l'eau déionisée et de 3 à 5 µm pour l'eau salée. A 60°C en eau déionisée, aucun trou n'est visible à la surface de la plaquette, mais des cloques apparaissent. En eau salée, par contre, on note l'apparition de trous de 8 à 10 µm de diamètre. En outre, il est intéressant d'observer la nature des cavités sur les éprouvettes post cuites ou non (Figure 103). On constate que l'adhésif sous-polymérisé présente des cratères en surface (voir Figure 103(a)), dans lesquels des réseaux de cavité se sont formés, alors que l'adhésif post-cuit présente des simples puits (voir Figure 103(b)). Cela indique une plus grande pénétration de la dégradation surfacique de l'adhésif sous-polymérisé par comparaison à celui complètement polymérisé.

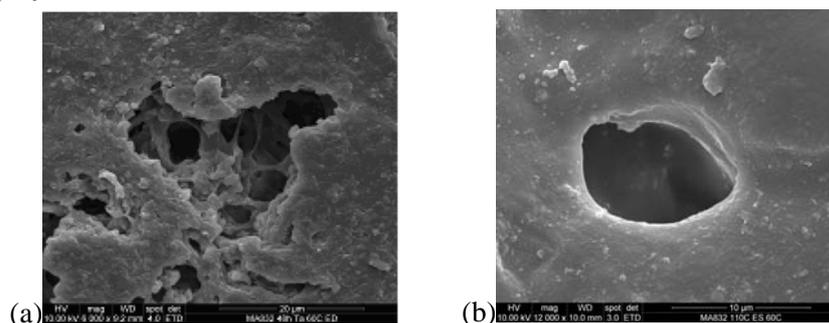


Figure 103 Type de cavités observées dans l'adhésif méthacrylate (a) non post-cuit et (b) post-cuit après vieillissement

c) Evolution de la Tg

En parallèle à la prise en eau, la Tg a été mesurée sur une éprouvette sacrificielle. La Figure 104 représente l'évolution de la Tg avec la racine carrée du temps de vieillissement pour l'adhésif méthacrylate aux deux états de polymérisation et pour les différentes conditions de vieillissement. Par ailleurs, des éprouvettes d'adhésif sous-polymérisé ont été placées en étuve en milieu sec aux trois températures de vieillissement (20, 40 & 60°C). La Tg a été mesurée et comparée sur la Figure 104 (a) à celle des éprouvettes sous-polymérisées vieilles en immersion aux mêmes températures.

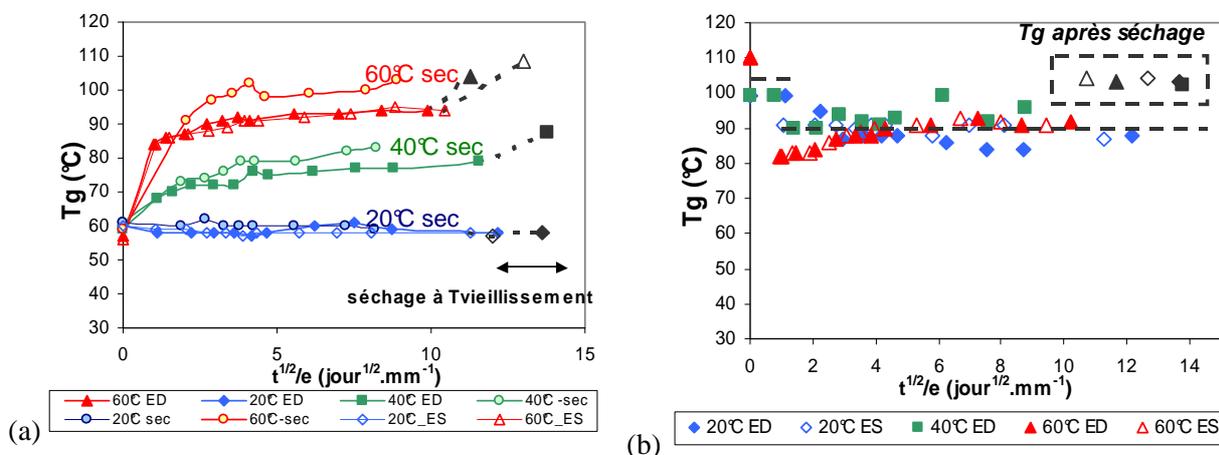


Figure 104 Evolution de la Tg des adhésifs méthacrylates (a) 48h Ta et (b) post-cuit à 110°C durant le vieillissement à 20, 40 & 60°C en eau déionisée (ED) et en eau + 3,5% NaCl (ES)

Pour l'adhésif sous-polymérisé, il n'y a pas d'évolution de la Tg pendant le vieillissement à 20°C. Par contre, aux hautes températures (40 & 60°C), la Tg augmente avec le temps et plus la température est

haute, plus la T_g est élevée. Cela traduit une poursuite de la polymérisation de l'adhésif sous l'effet de la température pendant le vieillissement. Cependant, cette valeur de T_g est plus faible que celle de l'adhésif sous-polymérisé vieilli à sec pour les deux températures. Ainsi, il y a tout de même un effet plastifiant de l'eau qui limite l'élévation de T_g . A 20°C, les deux T_g sont similaires et n'évoluent pas. L'état de polymérisation reste stable, à sec ou non. La diffusion d'eau dans le matériau (3 à 4%) ne s'accompagne pas particulièrement d'une plastification, indiquant que le volume libre n'est pas accru. Cela peut être dû au faible taux de polymérisation qui entraîne une influence moins marquée de la solubilisation des molécules d'eau sur le comportement du polymère.

Pour l'adhésif méthacrylate complètement polymérisé (Figure 104 (b)), on note une diminution de T_g avec le temps de vieillissement suivie d'une stabilisation, alors que la prise en eau de l'adhésif se poursuit. L'évolution de la T_g avec la prise en eau est montrée sur la Figure 105. La T_g passe d'une valeur de $105 \pm 5^\circ\text{C}$ à l'état initial à une valeur de $89 \pm 3^\circ\text{C}$. La valeur de T_g se stabilise pour une masse d'eau absorbée par l'adhésif d'environ 2-3%. Pour indication, il a été montré que l'absorption d'eau du PMMA se faisait à hauteur de 2% environ [146] assortie d'une baisse de T_g de 1120 à 102°C [147].

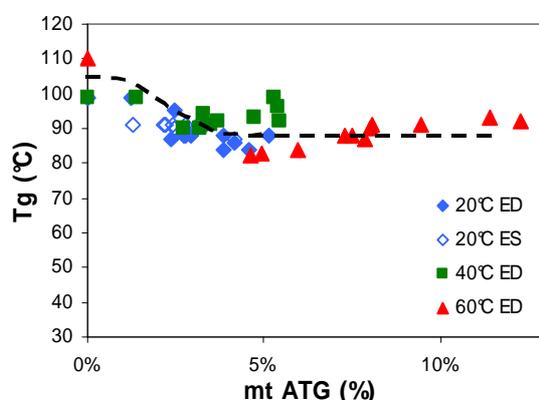


Figure 105 Evolution de la T_g de l'adhésif méthacrylate pc 110°C avec la masse d'eau mesurée par ATG

Les éprouvettes ont été séchées à la température de vieillissement et la T_g des adhésifs méthacrylates a été mesurée à l'aide de la DSC. Les T_g mesurées après séchage sont représentées sur les graphes (a) et (b) de la Figure 104. On peut constater que pour l'adhésif méthacrylate sous-polymérisé, les T_g à 40 & 60°C sont équivalentes à celles obtenues lors du vieillissement à sec. Le séchage a permis la poursuite de la polymérisation de l'adhésif. A 20°C , la T_g n'a pas évolué. Pour l'adhésif post-cuit, la T_g mesurée après séchage est équivalente à celle mesurée à l'état initial. Ainsi, la chute de T_g de l'adhésif méthacrylate résulte d'un processus réversible de plastification.

d) Gonflement

Le gain volumique de l'adhésif méthacrylate a été effectué à l'aide de la pesée d'Archimède. Etant donnée, la prise en eau particulière assortie de fort lessivage surfacique observée pour l'adhésif méthacrylate sous-polymérisé (voir Annexe 2), nous n'avons pas étudié son gain volumique. La Figure 106 représente le gain volumique de l'adhésif méthacrylate post-cuit à 110°C en fonction du volume théorique d'eau absorbé à 20 et 60°C en eau déionisée et salée.

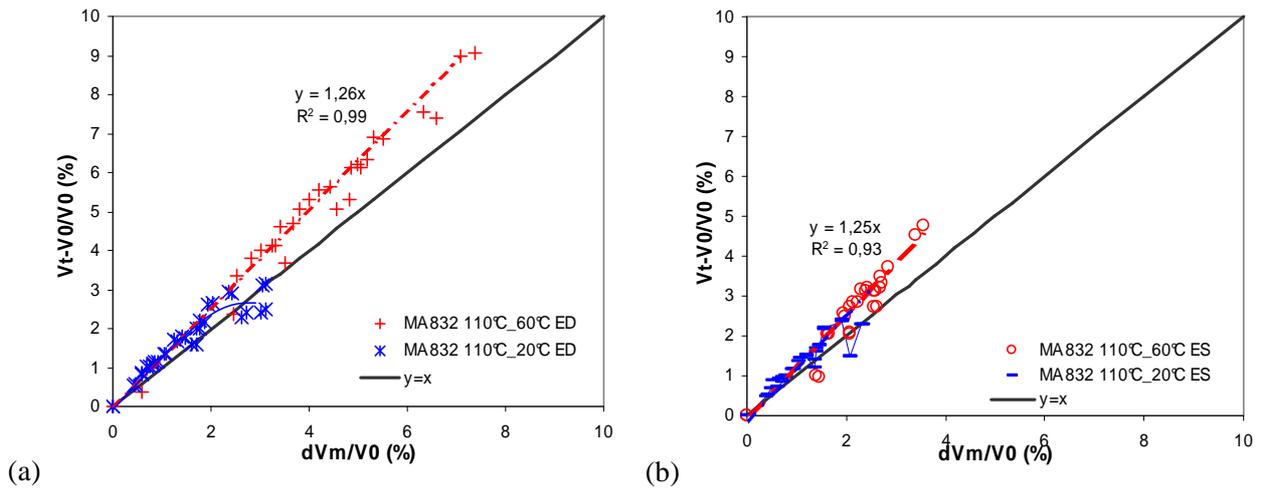


Figure 106 *Prise de volume de l'adhésif méthacrylate (5mm) 48h Ta et pc 110°C en fonction du volume théorique d'eau absorbée pour les milieux (a) d'eau déionisée et (b) d'eau +3,5% NaCl*

Quels que soient la température et le milieu de vieillissement, le gain volumique de l'adhésif méthacrylate, pour les deux états de polymérisation, est plus élevé que le volume théorique d'eau absorbée. Ce résultat peut paraître surprenant, mais il faut rappeler que l'adhésif méthacrylate est un matériau bi-phasique qui présente un fort retrait pouvant atteindre 20% en volume (données Plexus ITW) lors de sa polymérisation à température ambiante. La pénétration de l'eau entraîne une plastification de l'adhésif qui peut relaxer les contraintes internes et entraîner un gain volumique supplémentaire aux échantillons. A 20°C, alors que la prise en eau tend vers une stabilisation on note une décélération de la prise de volume qui tend également à se stabiliser.

e) *Bilan*

L'adhésif méthacrylate, comme l'adhésif époxy et quel que soit son état de polymérisation, présente une absorption d'eau déionisée plus élevée que celle d'eau salée. Cela indique un effet d'osmose jouant un rôle dans la prise en eau de l'adhésif.

L'adhésif méthacrylate présente une absorption en deux temps, et son niveau de prise en eau augmente avec la température. Si l'on considère la masse résiduelle d'eau présente à l'état initial des éprouvettes, l'absorption d'eau dans les premiers temps est similaire pour les deux niveaux de polymérisation. Par contre, la deuxième étape d'absorption paraît plus rapide pour l'adhésif post-cuit. Nous avons pu observer une dégradation de surface de l'adhésif sous-polymérisé pendant le vieillissement qui est accélérée par l'élévation de la température. Cette dégradation de surface est reflétée sur la réponse en prise en eau de l'adhésif. Cela peut expliquer notamment la stabilisation ou la chute du gain massique de l'adhésif sous-polymérisé alors que la prise de masse se poursuit pour l'adhésif complètement polymérisé. Cet effet de surface est un problème propre à l'adhésif massif, et que ce type de dégradation peut ne pas s'opérer sur l'adhésif en assemblage. Une haute température de vieillissement de 60°C entraîne un brunissement des éprouvettes d'adhésif méthacrylate, certainement dû à une thermo-oxydation, et une perte d'éléments de l'adhésif méthacrylate post-cuit non visible à 20 & 40°C.

La Tg de l'adhésif méthacrylate a été mesurée durant son vieillissement pour les deux états de polymérisation. D'une part, cette étude a montré une poursuite de polymérisation de l'adhésif méthacrylate non post-cuit durant le vieillissement aux hautes températures, n'ayant pas lieu à 20°C. Et d'autre part, elle a montré une chute de Tg réversible traduisant un effet plastifiant de l'eau sur l'adhésif méthacrylate post-cuit.

La mesure de gonflement a révélé une prise de volume plus élevée que le volume théorique d'eau absorbée. Cela traduit certainement une relaxation avec la prise en eau des contraintes internes générées lors de la polymérisation de l'adhésif.

1.2.2 Mécanismes de prise en eau – Vieillissement en milieu humide

a) Suivi de prise en eau

La Figure 107 compare les gains massiques de l'adhésif méthacrylate post-cuit vieilli en immersion en eau déionisée et dans un environnement à 100% HR.

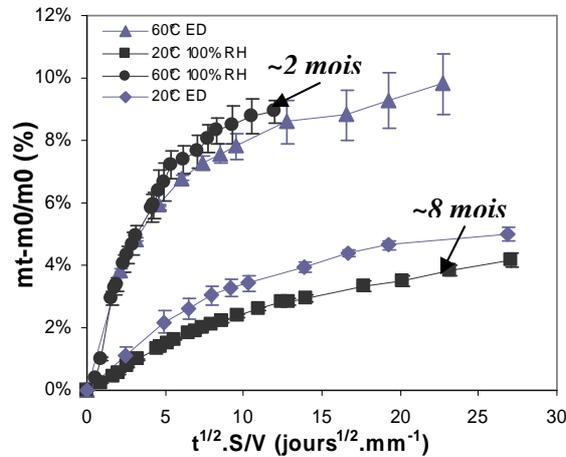


Figure 107 Gains massiques de l'adhésif méthacrylate post-cuit à 110°C vieilli à 20 & 60°C dans 100 %HR.

Contrairement à l'adhésif époxy, les courbes d'absorption à 100% HR sont proches des courbes obtenues en eau déionisée. Contrairement à l'adhésif époxy, l'adhésif méthacrylate ne contient pas de charges minérales, entraînant des problèmes de différence de mouillage entre l'eau liquide et l'humidité relative.

b) Observation microscopique de la surface

Les surfaces des éprouvettes vieilles à 100% HR à 20 et 60°C ont été observées au MEB. La Figure 108 compare les surfaces des éprouvettes à l'état initial et vieilles en humidité relative.

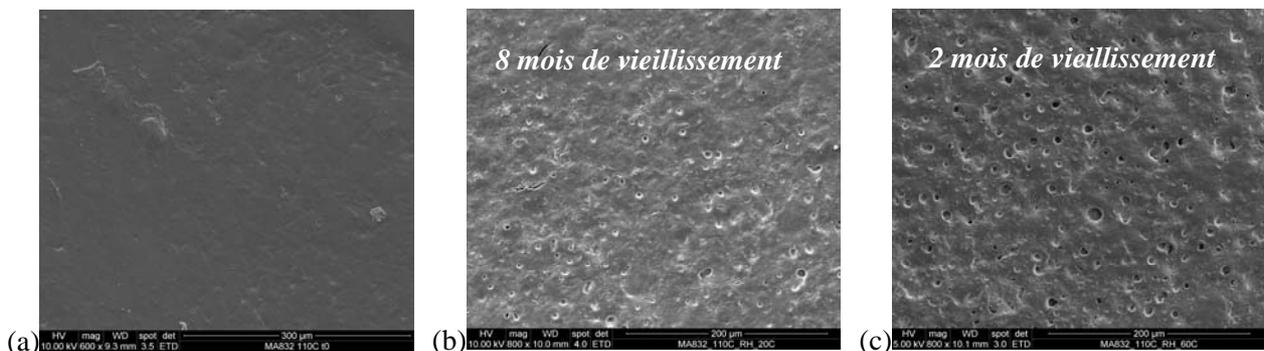


Figure 108 Images MEB de la surface de l'adhésif méthacrylate pc 110°C à (a) t_0 , (b) 20°C 100% RH et (c) 60°C 100% RH

Des cavités se forment à la surface des éprouvettes pendant le vieillissement et la température paraît accélérer leur formation. En effet, à 20°C, les cavités ont un diamètre de $6 \pm 3 \mu\text{m}$ et à 60°C, malgré un temps de vieillissement plus court elles sont plus fréquentes et leur diamètre est plus élevé ($8 \pm 3 \mu\text{m}$). Cette dégradation, comme en immersion, affecte principalement la surface, les cavités sont peu profondes et non visibles dans l'épaisseur.

1.2.3 Mécanismes de prise en eau – Conclusion

Nous avons montré que l'adhésif méthacrylate présentait une absorption d'eau en deux étapes pour les deux états de polymérisation, quels que soient le milieu (eau liquide ou humidité relative) et la température de vieillissement. D'autre part, comme pour l'adhésif époxy, un effet d'osmose favorise la prise en eau déionisée par rapport à celle d'eau salée de l'adhésif méthacrylate.

Pour résumer, plusieurs hypothèses peuvent être retenues pour expliquer la seconde absorption non stabilisée. La prise en eau, par plastification de l'adhésif, peut entraîner des relaxations de contraintes, ainsi la seconde prise en eau peut être due à un phénomène de relaxation du polymère [148]. Ensuite, la phase nodulaire élastomère peut également absorber de l'eau avec une cinétique différente de celle de la matrice méthacrylate et entraîner cette prise en eau en deux étapes. En effet, il a été démontré que les élastomères peuvent absorber de l'eau par osmose, de par la présence d'impuretés hydrophiles dans l'élastomère [149]. On peut également avancer un phénomène de dégradation osmotique autour des nodules d'élastomères, non observable au MEB, mais marquée par des cavités de surface.

1.2.4 Cinétiques de prise en eau

La modélisation des cinétiques de prise en eau permettra de simuler la prise en eau pour d'autres géométries afin de coupler la diffusion d'eau au comportement mécanique des adhésifs. A cette fin, nous choisissons de modéliser la diffusion d'eau dans l'adhésif méthacrylate post-cuit. En effet, son état de polymérisation stable est l'état vers lequel tendent les adhésifs non post-cuits en vieillissement à chaud.

Comme nous l'avons montré, la prise en eau présente deux étapes d'absorption, et nous avons choisi d'appliquer la loi de Langmuir 1D pour déterminer les paramètres de diffusion. L'optimisation des paramètres est réalisée sur chaque courbe de prise en eau des échantillons. Les éprouvettes d'adhésif méthacrylate n'ont pas atteint la masse à saturation sur nos temps de mesures. Nous avons donc considéré une masse à saturation de $m_{\infty} = 12\%$. Cette masse a été choisie car, à 60°C aux temps longs, la courbe d'absorption tend vers cette valeur. A 40°C, les paramètres de diffusion sont moyennés sur les coefficients des 8 échantillons et l'écart type est déterminé. Les comparaisons entre les courbes moyennes théoriques et expérimentales sont présentées sur la Figure 109 pour les différentes conditions de vieillissement. Les paramètres de diffusion déterminés sont exposés dans le Tableau 29.

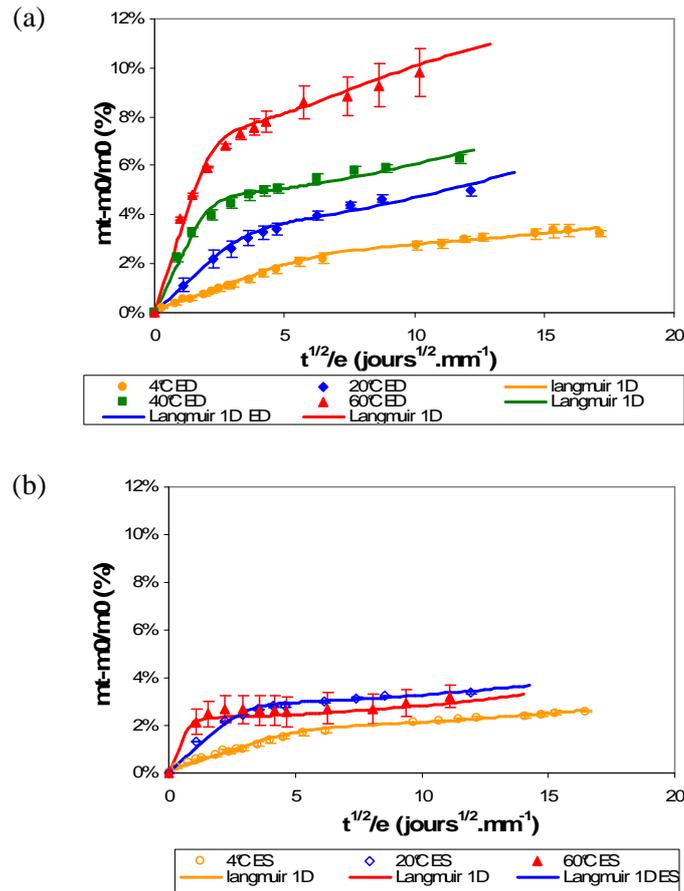


Figure 109 Comparaison des gains massiques expérimentaux et théoriques (Langmuir) de l'adhésif méthacrylate post-cuit à 110°C vieilli à 4, 20, 40 & 60°C en immersion en (a) eau déionisée et (b) eau + 3,5% NaCl

Tableau 29 Paramètres de diffusion (D , β & γ) de la loi de Langmuir 1D pour l'adhésif méthacrylate post-cuit à 110°C

T	Milieu	D (m ² .s ⁻¹)	β (s ⁻¹)	γ (s ⁻¹)	m _∞	mpseudosat
4°C	Eau déionisée	5,11E-14	2,67E-09	2,44E-09	12%	2,2%
		5,76E-14	1,12E-08	8,15E-09	12%	2,7%
	Eau + 3,5% NaCl	8,13E-14	1,85E-09	1,58E-09	12%	1,7%
		9,05E-14	1,04E-08	7,87E-09	12%	1,9%
20°C	Eau déionisée	1,40E-13	1,23E-08	3,19E-08	12%	2,9%
		2,05E-13	1,22E-08	2,77E-08	12%	3,1%
	Eau + 3,5% NaCl	2,61E-13	3,24E-09	1,06E-08	12%	3,3%
		2,40E-13	3,16E-09	9,74E-09	12%	1,9%
40°C	Eau déionisée	4,97 ± 0,41 E-13	1,59 ± 0,22 E-08	2,44 ± 0,36 E-08	12%	4,9 ± 0,2%
60°C	Eau déionisée	4,60E-13	8,47E-08	5,24E-08	12%	8,3%
		4,76E-13	2,83E-08	2,00E-08	12%	7,4%
	Eau + 3,5% NaCl	2,46E-12	3,46E-09	9,79E-09	12%	3,3%
		2,79E-12	4,14E-09	2,20E-08	12%	1,9%

Le logarithme népérien des coefficients D , β et γ sont représentés sur la Figure 110 en fonction de l'inverse de la température de vieillissement pour les deux milieux de milieu de vieillissement. La barre d'erreur représente l'écart type ramené à la valeur moyenne calculé à partir des données à 40°C et appliqués aux autres températures.

Pour l'eau salée, et l'eau déionisée de 4 à 40°C, le coefficient D suit une dépendance en température suivant une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de 47 kJ.mol⁻¹. Cette énergie d'activation est un peu plus faible que celle obtenue pour les adhésifs époxy.

Contrairement à l'adhésif époxy et quel que soit le milieu, les paramètres β et γ ne paraissent pas suivre une loi d'Arrhenius avec la température et, en considérant l'écart type de mesure, restent stables avec le changement de température.

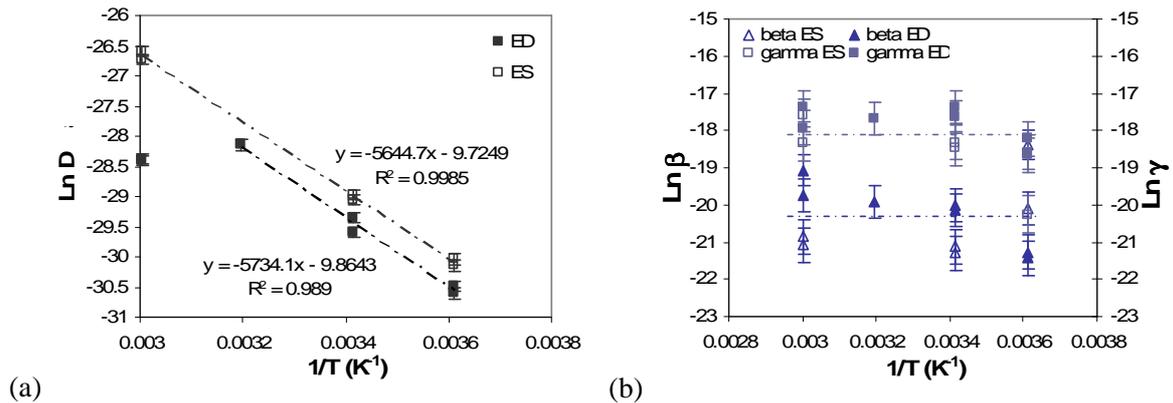


Figure 110 Evolution de (a) $\ln(D)$ et (b) $\ln(\beta)$ et $\ln(\gamma)$ en fonction de $1/T$

1.3 Bilan

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons étudié les mécanismes et les cinétiques d'absorption et de dégradation des adhésifs époxy et méthacrylate durant leur prise en eau en immersion et en humidité relative. Les deux adhésifs commerciaux présentent une absorption d'eau en deux étapes mais cette étude a mis en valeur l'influence de la nature chimique des adhésifs sur l'absorption d'eau. En effet, selon l'adhésif les mécanismes de dégradation diffèrent. La diffusion d'eau dans l'adhésif époxy entraîne une décohésion irréversible des charges minérales par rapport à la matrice époxy, expliquant les deux étapes d'absorption. Néanmoins, aucun lessivage d'éléments de l'adhésif n'a été observé. L'absorption en deux étapes de l'adhésif méthacrylate est liée à la nature bi-phasique de l'adhésif. Par contre, l'adhésif méthacrylate a montré une dégradation surfacique entraînant un lessivage d'éléments de surface, particulièrement visible à haute température et pour l'état sous-polymérisé.

Pour les deux adhésifs, un phénomène d'osmose entre en jeu dans l'absorption d'eau, entraînant une prise en eau plus élevée pour l'eau déionisée que l'eau salée ou de mer.

La mesure de T_g des adhésifs pendant leur prise en eau a révélé un phénomène de plastification pour les deux adhésifs, qui est réversible après le séchage des deux systèmes.

La mesure du gonflement a montré que l'adhésif époxy présentait une prise de volume correspondant principalement au volume d'eau absorbé. Par contre, le gain volumique de l'adhésif méthacrylate serait une combinaison du volume d'eau absorbée et de l'expansion volumique due à une relaxation des contraintes internes de l'adhésif méthacrylate avec la diffusion d'eau.

2 Suivi du vieillissement par impédancemétrie

Le but de cette partie est de développer une méthode basée sur la spectroscopie d'impédance pour suivre le vieillissement des assemblages adhésifs. Il serait intéressant de découpler les réponses diélectriques de la prise en eau de l'adhésif et des dégradations pouvant intervenir à l'interface. C'est pourquoi, dans un premier temps le suivi de prise en eau de l'adhésif sous forme massive sera réalisé par impédancemétrie à 20°C. Dans un second temps, nous étudierons le comportement diélectrique d'assemblages au cours de leur vieillissement. Dans ce cadre, nous présenterons un modèle simple développé afin de comparer les résultats d'impédance de l'adhésif massif et en assemblage.

2.1 Adhésif époxy sous forme massive

En parallèle du suivi de prise en eau par gravimétrie, des mesures par impédance ont été réalisées sur les plaquettes de gravimétrie. Pour cela, les échantillons ont été placés entre deux plaques d'aluminium et deux balayages en fréquence ont été appliqués. Le montage est décrit plus précisément dans le chapitre B-Matériaux et méthodes.

Afin de mieux appréhender les phénomènes mis en jeu, une représentation du module et de la phase d'une éprouvette vieillie à 20°C en eau déionisée en fonction de la fréquence est montrée sur la Figure 111, en sachant que les autres éprouvettes se comportent de manière similaire.

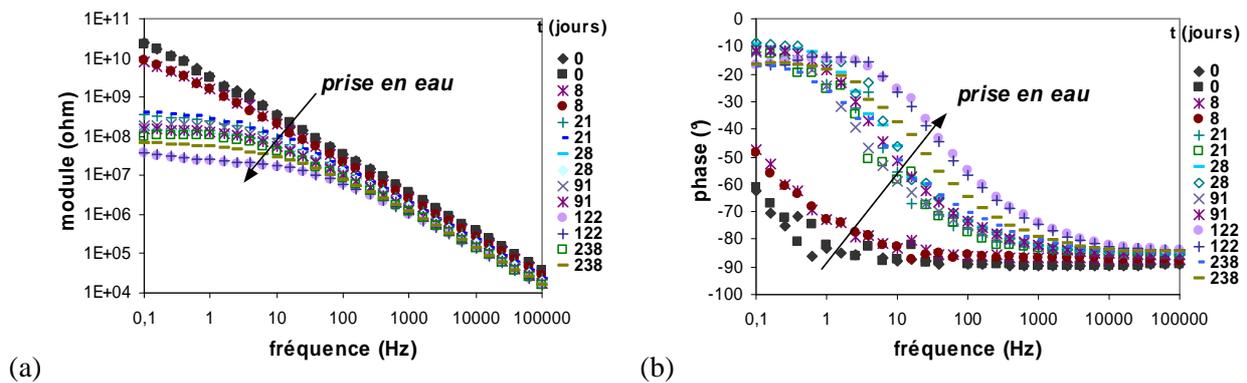


Figure 111 Diagrammes de Bode (module et phase) de l'éprouvette 2 vieillie en eau déionisée à 20°C

A l'état initial et jusqu'à 8 jours de vieillissement, l'adhésif époxy présente un comportement essentiellement capacitif sur la gamme de fréquence étudiée, c'est à dire une évolution linéaire du module avec la fréquence et une phase égale à -90° . Au fur et à mesure du vieillissement en immersion, l'adhésif présente un comportement capacitif aux fréquences élevées et résistif aux basses fréquences, se traduisant par un plateau du module et une phase proche de 0° . La transition capacitif-résistif est, en fait, repoussée vers les hautes fréquences soulignant la plastification de l'adhésif par l'eau. Ce comportement est dû à la plastification du réseau époxy par l'eau entraîne une plus grande mobilité moléculaire du réseau donc une diminution des temps de relaxation des chaînes macromoléculaires.

Afin de représenter le comportement de l'adhésif époxy en vieillissement, nous utiliserons deux approches : une approche basée sur l'étude de la permittivité ϵ^* (approche des 'polyméristes') où le matériau polymère est considéré comme un matériau diélectrique et une approche basée sur la représentation de l'adhésif par un circuit équivalent (approche des 'corrosionnistes').

2.1.1 Etude de la permittivité

Un polymère contenant des molécules d'eau réparties uniformément dans la matière peut être représenté comme un mélange de deux phases de permittivités différentes. D'après la littérature, la prise en eau d'un polymère peut être estimée grâce à la loi de mélange de Brasher-Kingsbury [150].

Les hypothèses sont que l'eau distribuée de façon homogène remplace les volumes libres du polymère et qu'aucune plastification n'a lieu. Toutefois, il faut prendre en compte la transition vitreuse : le passage de la transition vitreuse ou d'une autre relaxation entraîne une relaxation des dipôles qui augmente également la permittivité et donc la capacité du polymère. Cette variation peut être importante, par exemple, Duval [151] a constaté des surévaluations atteignant 500% pour le PA11. De plus, Duval et al. [108] ont également montré que la diminution de Tg de l'époxy due à la plastification entraîne un comportement résistif au revêtement qui ne serait donc pas du à une dégradation irréversible (fissure).

Si les hypothèses de Brasher sont vérifiées, la fraction volumique d'eau est donnée par la relation ci-dessous.

$$\phi = \frac{\log(C_p / C_{p0})}{\log \epsilon_w} \quad \text{avec} \quad C_p = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon'_p \cdot S}{e} \quad (48)$$

avec ϕ : fraction volumique d'eau
 C_p : capacité du polymère
 ϵ_w : Constante de permittivité de l'eau à 20 °C égale à 80
 ϵ_0 : permittivité du vide ($8,85 \cdot 10^{-14}$ F/cm)
 ϵ'_p : Permittivité du polymère
 S : surface de l'échantillon
 e : épaisseur de l'échantillon

La capacité est calculée à partir des mesures d'impédance par la relation ci-dessous.

$$j\omega C^* = \frac{1}{Z^*} \quad \text{donnant} \quad C^* = \frac{-Z''}{\omega |Z|^2} \quad (49), (50)$$

Concernant l'adhésif époxy, la fraction massique d'eau a été estimée par la loi BK à partir de la capacité de l'adhésif à $f = 10^5$ Hz. Cette haute fréquence est choisie pour limiter la contribution des relaxations dipolaires intervenant à plus faibles fréquences. En effet, l'observation de la phase (Figure 111) à $f = 10^5$ Hz montre que cette dernière évolue peu et reste autour d'une valeur de -90° (comportement capacitif) indiquant le peu d'influence de la plastification à cette fréquence.

La fraction massique d'eau déterminée par la relation BK est comparée au gain massique évaluée par gravimétrie rapportée à la matrice polymère (adhésif=30% de charges +70% de matrice époxy) sur la Figure 112.

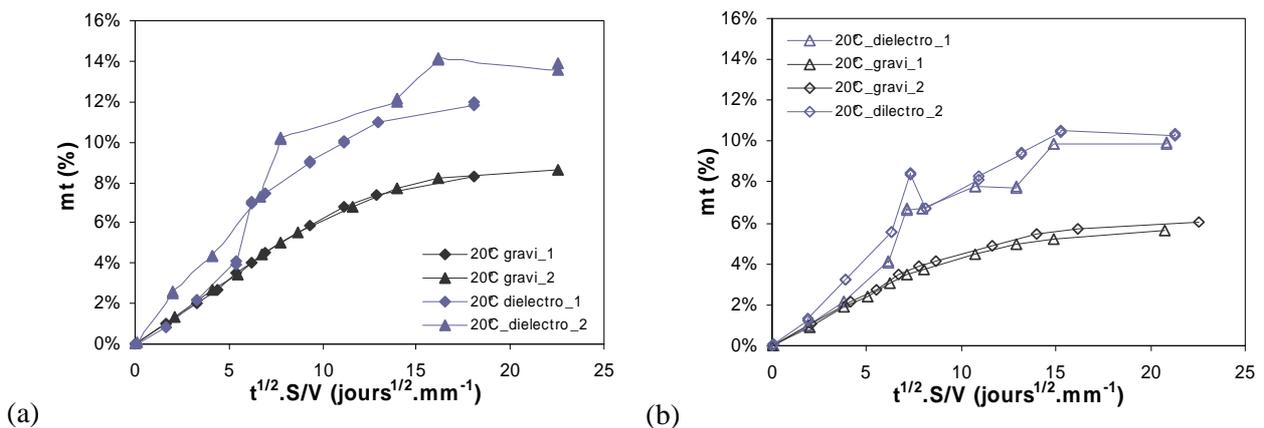


Figure 112 Comparaison de la masse d'eau estimée par la loi BK et le gain massique mesurée par gravimétrie pour les éprouvettes vieilles à 20°C en (a) eau déionisée et (b) eau salée

Le gain massique estimé par Brasher-Kingsbury est supérieur à celui mesuré expérimentalement par gravimétrie. Proche de la saturation, la masse estimée par la loi de BK est en moyenne supérieure de $4,4 \pm 0,8\%$. Cette surestimation de la masse traduit une capacité ou permittivité de l'adhésif plus élevée que celle d'un matériau où l'eau est distribuée de façon homogène. Comme nous l'avons

montré précédemment, il y a déchaussement des charges minérales par rapport à la matrice époxy lors de la prise en eau. Des microcavités remplies d'eau autour des charges peuvent créer des 'microcapacités' distribuées dans la matrice époxy et entraîner une hausse de la capacité moyenne de l'adhésif vieilli. Cette augmentation de la capacité a été déjà observée lors de l'absorption d'eau des mousses syntactiques (matrice polymère + microsphères de verre) où ont lieu des dégradations à l'interface microsphères/matrice et où l'eau vient s'accumuler [152].

Malgré la surestimation de la masse d'eau absorbée, la cinétique de la prise en eau, estimée par la loi de Brasher-Kingsbury, a été déterminée en utilisant la loi de Fick3D. La Figure 113 compare les gains massiques estimés par la loi de BK et ceux modélisés par la loi de Fick3D. Le Tableau 30 compare les coefficients de diffusion déterminés à partir des données gravimétriques et ceux déterminés à partir des données estimées par Brasher-Kingsbury.

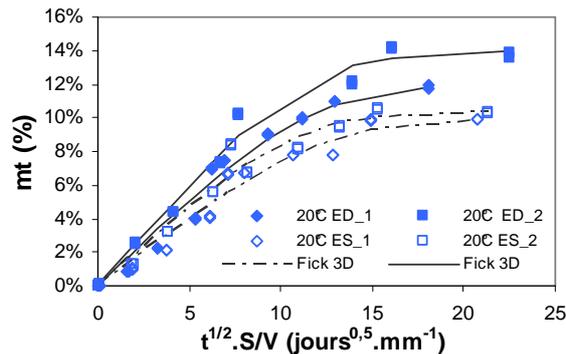


Figure 113 *Comparaison des gains massiques estimés par la loi de BK et le gain massique théorique modélisée par la loi de Fick 3D*

Tableau 30 *Comparaison des coefficients de diffusion déterminés à partir des masses de la gravimétrie et celles déterminées par la loi de Brasher-Kingsbury*

Milieu	Gravimétrie		Loi de Brasher-Kingsbury	
	D (m ² .s ⁻¹)	m _∞	D (m ² .s ⁻¹)	m _∞
Eau déionisée	4,63E-14	7	7,06E-14	12
	4,51E-14	7	7,18E-14	14
Eau + 3,5% NaCl	6,83E-14	4,2	6,37E-14	9,9
	7,75E-14	4,6	7,99E-14	10,4

Les coefficients de diffusion déterminés à partir des masses de BK sont du même ordre de grandeur que ceux déterminés à partir des masses mesurées par gravimétrie. Ainsi, les masses d'eau absorbées par l'adhésif époxy sont surévaluées par rapport à la réalité, mais les cinétiques de prise en eau peuvent être déterminées par l'intermédiaire de l'impédancemétrie.

2.1.2 Modélisation par un circuit équivalent

Selon l'approche 'corrosionniste', les systèmes étudiés par spectroscopie d'impédance peuvent être représentés par des circuits équivalents électriques. Quand un champ électrique est appliqué à un polymère, les molécules ne peuvent basculer instantanément, elles sont soumises à des forces de Debye assimilées à des forces visqueuses (caractère viscoélastique du polymère) et le comportement diélectrique du polymère dépend fortement de la fréquence de sollicitation. Ainsi, d'après Debye, le polymère peut être représenté par une résistance en parallèle avec un condensateur [99].

Ce modèle a été choisi pour représenter l'évolution diélectrique de l'adhésif massif en vieillissement. Les éléments R et C ont été déterminés pour chaque temps de vieillissement à partir des courbes d'impédance des éprouvettes du suivi gravimétrique. Afin de pouvoir comparer les évolutions des éléments R et C entre les éprouvettes, les valeurs de ces derniers sont rapportées aux dimensions des

épreuves c'est-à-dire au rapport de la surface de contact des électrodes et de l'épaisseur entre les électrodes (S/e). La Figure 114 expose les évolutions, en fonction du gain massique mesuré par gravimétrie, des valeurs ρ (R*S/e) et $\epsilon\epsilon_0$ (C*e/S) des plaquettes en vieillissement à 20°C en eau déionisée et en eau salée. Nous rappelons que les mesures ont été réalisées sur 2 éprouvettes par milieu.

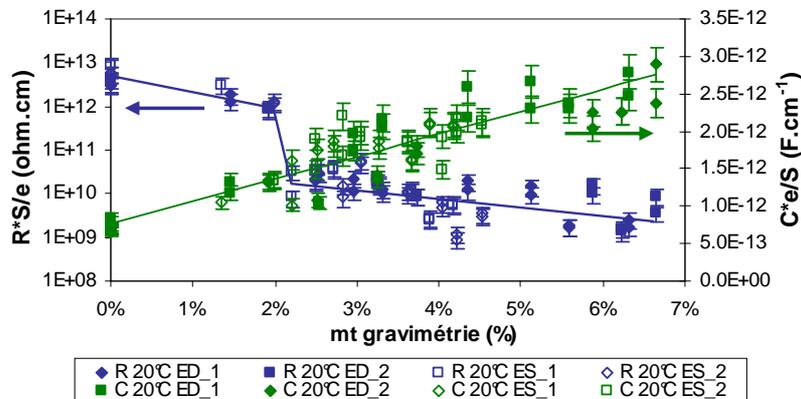


Figure 114 Evolutions de R (échelle logarithmique) et C en fonction de la masse d'eau absorbée mesurée par gravimétrie de l'adhésif époxy en vieillissement à 20°C en eau déionisée (ED) et en eau salée (ES)

Dans un premier temps, on mettra en valeur que les évolutions des paramètres ρ et ϵ ne sont pas influencées par la présence de NaCl ou non dans l'eau de vieillissement. Cela indique que les formes de l'eau dans l'éprouvette sont identiques, que l'eau de vieillissement soit salée ou non.

La résistance de l'adhésif époxy diminue en deux étapes avec la prise en eau. Dans un premier temps, ρ décroît linéairement avec l'élévation de la masse jusqu'à une masse moyenne de 2 %. Ensuite, intervient une chute brutale de ρ à $m_t = 2\%$, suivie d'une diminution linéaire et douce. Cette chute brutale est due à la rencontre des fronts supérieurs et inférieurs de diffusion d'eau dans l'épaisseur de l'éprouvette à une valeur de masse de 2% en eau. En effet, tant que les fronts de diffusion d'eau n'ont pas atteint le cœur de l'adhésif, la partie sèche de l'adhésif, possédant l'impédance la plus élevée, répond majoritairement par rapport à la partie sèche. Lors de la rencontre des fronts de diffusion, l'éprouvette présente en moyenne une impédance plus faible et la conduction des lignes de champ électrique se fait plus aisément. On notera la forte diminution de la résistivité avec la prise en eau : pour une masse de 7% d'eau absorbée, ρ passe d'une valeur moyenne à l'état initial de $5,4 \cdot 10^{12}$ à une valeur de $4,6 \cdot 10^9$ ohm.cm. Cette chute importante est due à la combinaison de la présence d'eau dans l'adhésif et à la plastification du réseau époxy par l'eau.

La valeur de ϵ de l'adhésif époxy augmente linéairement avec la prise en eau, quel que soit le milieu. Ainsi, la masse moyenne d'eau absorbée peut être déterminée à partir de la relation ci-dessous.

$$\epsilon - \epsilon_{\text{sec}} = (3 \cdot 10^{-11} / \epsilon_0) \cdot m_t \quad (51)$$

Pour une masse de 7 % d'eau absorbée, la valeur de $\epsilon\epsilon_0$ passe d'une valeur moyenne de $7,2 \cdot 10^{-13}$ à une valeur de $2,6 \cdot 10^{-12}$ F.cm⁻¹ représentant une élévation de 360%.

Cette représentation du vieillissement de l'adhésif époxy par l'évolution du circuit RC en parallèle servira de référence pour le suivi du vieillissement des adhésifs en assemblage.

2.1.3 Bilan

Le suivi de prise en eau de l'adhésif époxy, vieilli à 20°C en eaux déionisée et salée, a été réalisé à l'aide de la spectroscopie d'impédance. Deux approches ont été utilisées pour analyser les résultats d'impédance : l'approche 'polymériste' par l'étude de la permittivité de l'adhésif au cours du vieillissement, et l'approche 'corrosionniste' en modélisant l'adhésif comme un circuit équivalent d'une résistance en parallèle avec une capacité.

A l'aide de l'évolution de la permittivité, nous avons estimé la masse d'eau absorbée par l'intermédiaire de la loi de Brasher-Kingsbury. Cette masse est surestimée par rapport à celle mesurée par gravimétrie. Cette surestimation peut provenir du remplissage des microcavités autour des charges qui créent des 'microcapacités' augmentant la capacité (permittivité) moyenne de l'adhésif. Cette surévaluation de la masse d'eau est proportionnelle à la masse mesurée par gravimétrie. Ainsi, la cinétique d'absorption d'eau a été déterminée par la loi de Fick 3D sur l'évolution des masses de BK et les coefficients de diffusion déterminés sont du même ordre de grandeur de ceux déterminés par gravimétrie.

L'évolution des valeurs de résistance R et de capacité C a été déterminée avec la prise en eau. Dans un premier temps, nous avons pu mettre en valeur que la forme de l'eau absorbée est la même que l'eau de vieillissement soit salée ou non. Notamment au niveau de la résistivité ρ qui indique que la conductivité de l'échantillon est similaire pour les deux eaux de vieillissement.

Une diminution de la résistance R et une élévation de C ont été observées avec l'absorption d'eau. Nous avons pu constater que R diminuait de façon brutale lorsque les fronts de diffusion de part et d'autre de l'épaisseur de l'échantillon se rejoignent créant une meilleure conductivité de l'adhésif. De plus, la chute importante de 100% de ρ indique l'influence de la plastification de l'adhésif par l'eau dans la réponse diélectrique. La capacité C augmente de façon linéaire avec la masse d'eau absorbée, permettant ainsi de relier aisément la valeur de la permittivité ϵ à la masse d'eau absorbée.

Il est à noter que les valeurs de R et C de l'adhésif époxy à l'état non vieilli et saturé en eau seront utilisés pour l'étude du suivi de vieillissement de l'adhésif époxy en assemblage par impédancemétrie.

2.2 Adhésif époxy en assemblage

Des mesures d'impédance ont été réalisées sur 3 éprouvettes de simple recouvrement (1/2 Double Lap Shear) d'adhésif époxy vieilles en eau déionisée désaérée à 60°C à des temps de 1 et 3 mois de vieillissement. Ces mesures ont été réalisées afin d'identifier la diffusion d'eau dans le joint de colle et de pouvoir détecter d'éventuels phénomènes interfaciaux. Pour cela, les données des assemblages 1/2 DLS seront comparées à celles collectées lors des mesures sur l'adhésif massif sous forme de plaquette. Néanmoins, afin de prendre en compte le sens de diffusion de l'eau par rapport au champ électrique, l'effet de l'orientation sera modélisé à l'aide de circuits équivalents puis les évolutions des impédances expérimentales seront discutées.

2.2.1 Représentation électrique de la diffusion d'eau et simulation

L'orientation de la diffusion d'eau dans l'adhésif par rapport au champ électrique appliqué pour la mesure d'impédance est différente pour les plaquettes d'adhésif massif et les assemblages DLS. La Figure 115 représente schématiquement les deux systèmes, ainsi que les circuits équivalents électriques associés. En effet, si l'on représente la diffusion d'eau comme l'avancée d'un front d'eau de concentration 1 dans l'adhésif sec, à un temps t de vieillissement, le système peut, en première approximation, être divisé en deux zones, une zone d'adhésif humide d'impédance Z_h et une zone d'adhésif sec d'impédance Z_s . On notera que l'on néglige la diffusion d'eau sur les côtés des plaquettes. Ainsi, le circuit équivalent électrique d'une plaquette en vieillissement est le montage en série des trois impédances et celui d'un joint d'adhésif d'un assemblage est le montage en parallèle de ces impédances. Nous choisissons donc une représentation 2D pour représenter le comportement diélectrique des systèmes.

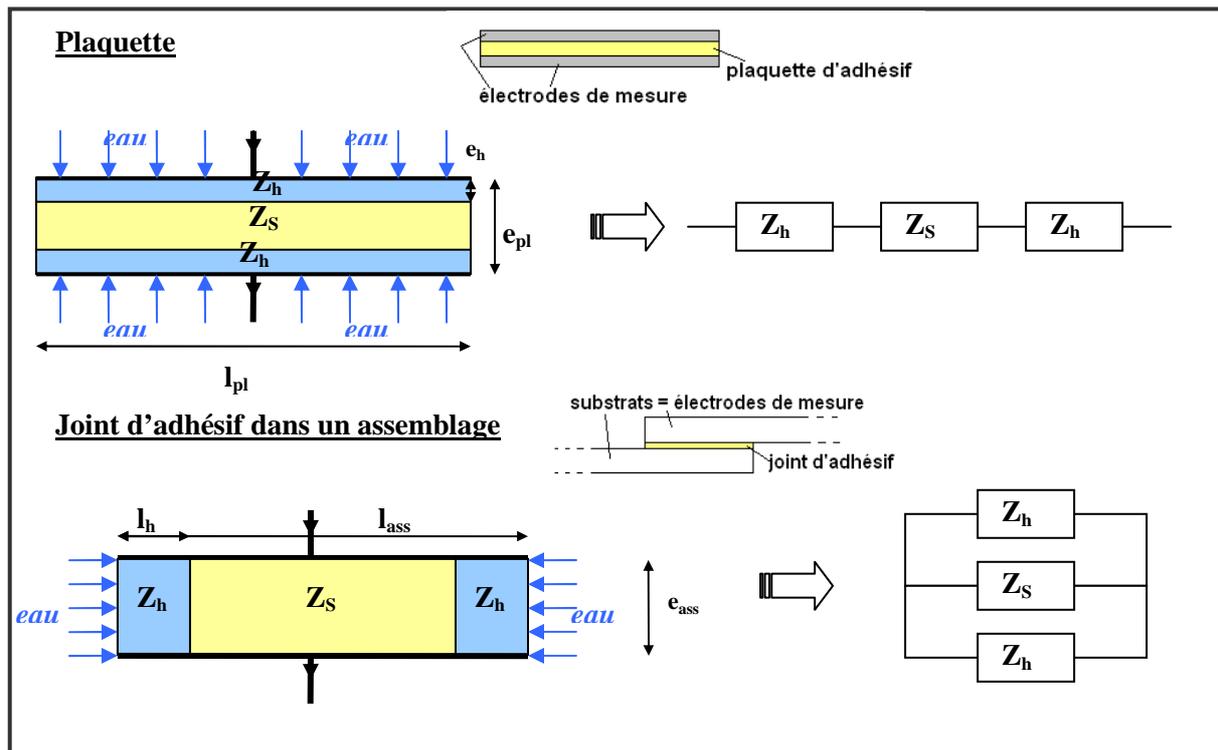


Figure 115 Représentation de la diffusion d'eau dans une plaque et dans un joint d'adhésif d'un assemblage et les circuits équivalents des systèmes

L'évolution des impédances Z_h et Z_s dépend du rapport de surface des zones humides et sèches des systèmes.

Par mesure de simplification, nous ne considérerons pas les interactions possibles entre les substrats d'acier et l'eau diffusant dans le joint d'adhésif pour la représentation électrique de l'assemblage. En effet, lorsque l'eau atteint la surface d'un métal, il peut y avoir séparation de charges et formation d'une 'capacité double couche' C_{dl} à l'interface solution-métal. De plus, le métal peut s'oxyder en surface et des ions peuvent se transférer dans la solution ; ce transfert peut être représenté par une 'résistance de transfert de charges' R_{ct} . Ces deux paramètres sont en général utilisés dans les circuits équivalents modélisant les revêtements organiques sur des substrats métalliques [102-105, 153]. Les évolutions de ces deux paramètres sont souvent utilisées pour déterminer la surface de délaminage entre le métal et le revêtement [153]. Dans notre approche, ces effets ne sont pas considérés en première approximation et l'assemblage est représenté par l'adhésif époxy, modélisé par un circuit RC en parallèle.

Au cours du vieillissement de chaque système, les évolutions de la résistance et de la capacité évolueront de manière différente selon le système, selon le sens de la diffusion d'eau par rapport au champ électrique appliqué. Le Tableau 31 présente les paramètres R et C pour les deux types de systèmes. Ces valeurs de R et C de l'adhésif sec et de l'adhésif saturé sont les valeurs déterminées sur les plaquettes à l'état sec et à l'état saturé.

Il est important de noter qu'en réalité l'eau dans l'adhésif n'est pas présente sous forme de deux zones sèches et humides clairement délimitées mais sous forme de gradient de concentration. Ainsi, l'évolution de l'impédance déduite de cette représentation ne peut être comparée quantitativement à celle expérimentale. Cependant, les évolutions d'impédance des deux systèmes peuvent tout de même être comparées.

Tableau 31 Paramètres *R* et *C* pour les impédances des plaquettes Z_{pl} et des assemblages Z_{ass}

	Z_h	Z_s
Plaquette	$R_h = \rho_h \cdot \frac{e_{pl} \cdot \alpha}{2l_{pl}}$ $C_h = \epsilon_h \cdot \frac{2l_{pl}}{e_{pl} \cdot \alpha}$	$R_s = \rho_s \frac{e_{pl}(1-\alpha)}{l_{pl}}$ $C_s = \epsilon_s \frac{l_{pl}}{e_{pl}(1-\alpha)}$
DLS	$R_h = \rho_h \cdot \frac{2e_{ass}}{\alpha' l_{ass}}$ $C_h = \epsilon_h \cdot \frac{\alpha' l_{ass}}{2e_{ass}}$	$R_s = \rho_s \frac{e_{ass}}{l_{ass}(1-\alpha')}$ $C_s = \epsilon_s \frac{l_{ass}(1-\alpha')}{e_{ass}}$

Avec R_h : Résistance de la partie humide (ohm)
 C_h : Capacité de la partie humide (F)
 R_s : Résistance de la partie sèche (ohm)
 C_s : Capacité de la partie sèche (F)
 ρ_h : résistivité de l'adhésif saturé en eau ($R_h \cdot l_{pl}/e_{pl}$) (ohm)
 ϵ_h : permittivité de l'adhésif saturé en eau ($C_h \cdot e_{pl}/l_{pl}$) (F)
 ρ_s : résistivité de l'adhésif sec ($R_s \cdot l_{pl}/e_{pl}$) (ohm)

ϵ_s : permittivité de l'adhésif sec ($C_s \cdot e/l_{pl}$) (F)
 e : épaisseur du système
 l : longueur du système
 e_h : épaisseur de la zone humide (plaquette)
 l_h : longueur de la zone d'humide (DLS)
 $\alpha = 2e_h/e_{pl}$ (plaquette)
 $\alpha' = 2l_h/l_{ass}$ (1/2 DLS)

Par l'intermédiaire de cette représentation, les diagrammes d'impédances des deux systèmes sont simulés pour différents rapports de surface humide/sec (α) et les modules d'impédance sont exposés sur la Figure 116.

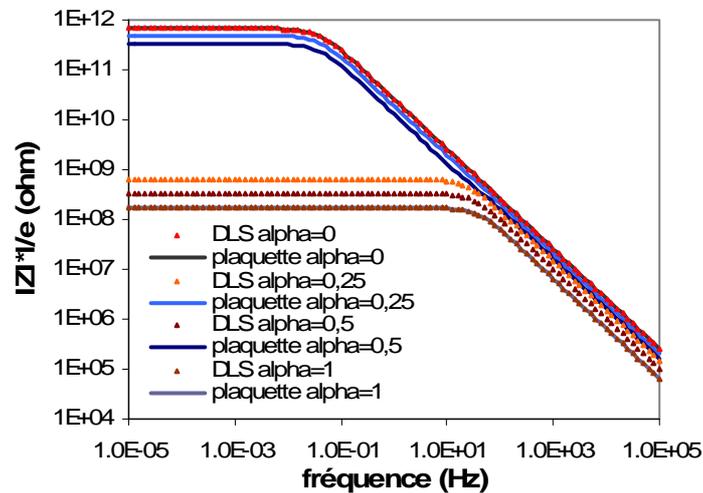


Figure 116 Comparaison des évolutions du module de *Z* pour un DLS et une plaquette pour $\alpha = 0 ; 0,25 ; 0,5 ; 1$

L'impédance des assemblages diminue beaucoup plus rapidement avec l'avancée du front de diffusion que celle des plaquettes, en particulier au niveau des basses fréquences. Ce comportement paraît logique car dans les assemblages, les lignes de champ vont passer préférentiellement dans les zones humides de plus faible impédance alors que dans les plaquettes l'impédance élevée de la zone sèche restera incontournable.

En représentant l'adhésif vieilli comme un circuit RC en parallèle, on déduit des diagrammes d'impédance simulés, la résistance et la capacité équivalente des systèmes en fonction de l'avancée du front de diffusion représenté par α (Figure 117).

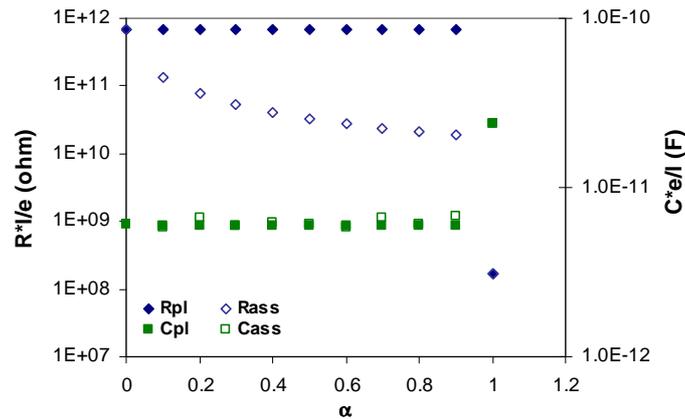


Figure 117 *Evolutions de R et C en fonction du paramètre α pour une plaquette et un assemblage*

La différence d'orientation de la diffusion d'eau par rapport au champ électrique entraîne une différence entre les deux systèmes au niveau de la résistance mais pas au niveau de la capacité des systèmes. En effet, l'assemblage DLS présente une diminution de la résistance beaucoup plus faible que celle de la plaquette mais une capacité équivalente.

2.2.2 Evolution expérimentale de l'impédance

a) Vieillessement en eau déionisée à 60°C

La Figure 118 présente l'évolution des diagrammes de Nyquist des 3 assemblages 1/2 DLS après 1 et 3 mois de vieillessement en eau déionisée désaérée à 60°C.

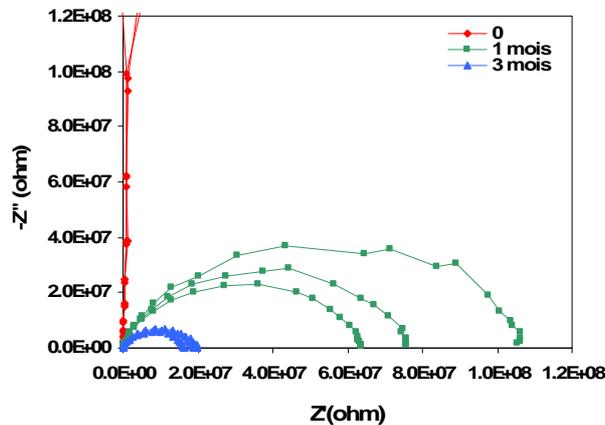


Figure 118 *Diagrammes de Nyquist des assemblages vieillis à 60°C en eau déionisée désaérée à $t = 0$, 1 et 3 mois*

Une nette diminution de l'impédance est observée dès 1 mois de vieillessement, notamment au niveau de la résistance.

Comme nous l'avons précisé précédemment, afin de comparer les impédances des adhésifs massifs et des assemblages, il est nécessaire de prendre en compte le profil de concentration d'eau dans l'adhésif. La Figure 119 compare les profils de concentration d'eau dans les assemblages vieillis à 60°C et les plaquettes vieillis à 20°C en eau déionisée en fonction de l/l_0 , avec l_0 étant l'épaisseur pour la plaquette et la longueur de recouvrement pour les assemblages. Seules l'épaisseur de la plaquette et la longueur de recouvrement sont prises en compte ici, car la diffusion de l'eau y est prépondérante.

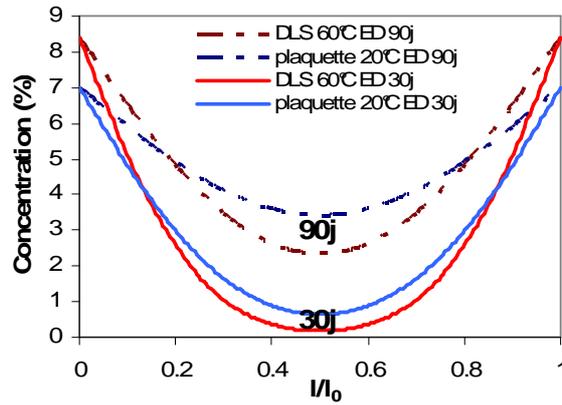


Figure 119 *Comparaison des profils de concentration dans une plaquette d'adhésif vieillie à 20°C et dans le joint d'adhésif de l'assemblage à 60°C en eau déionisée désaérée à $t = 30$ et 90j*

Pour un temps de vieillissement donné, les profils de concentration d'eau sont équivalents pour les deux systèmes vieillissés en eau déionisée à 20°C et 60°C. En effet, si l'on intègre les concentrations sur l/l_0 , les valeurs d'intégration sont équivalentes. Ainsi, les valeurs d'impédance des deux systèmes vieillissés (plaquettes et assemblages) dans ces conditions peuvent être comparées en fonction de leurs temps de vieillissement.

Les diagrammes de Bode du module d'un assemblage vieillie à 60°C et d'une plaquette vieillie à 20°C en eau déionisée sont comparés sur la Figure 120 pour les temps de vieillissement de 1 et 3 mois.

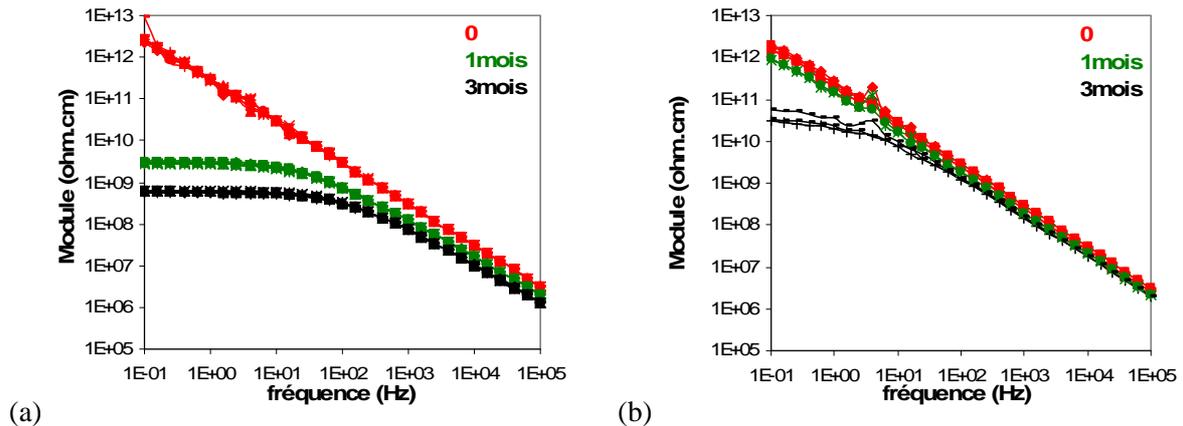


Figure 120 *Diagrammes de Bode de (a) d'un assemblage DLS vieillie à 60°C et (b) d'une plaquette vieillie à 20°C en eau déionisée à $t = 0, 1$ et 3 mois*

Le module d'impédance de l'assemblage diminue plus rapidement avec le temps de vieillissement que celui de la plaquette, en particulier au niveau des basses fréquences. Comme nous l'avons montré grâce à la modélisation, cet effet est dû à l'orientation de la diffusion d'eau par rapport au champ électrique.

En représentant l'adhésif comme étant un circuit RC en parallèle, les valeurs de R et C sont extraites des diagrammes d'impédance des assemblages vieillissés à 60°C et des plaquettes vieillies à 20°C. Les évolutions relatives des logarithmes de R et C des plaquettes (2 éprouvettes) et des assemblages (3 éprouvettes) sont comparées en fonction du temps de vieillissement sur la Figure 121.

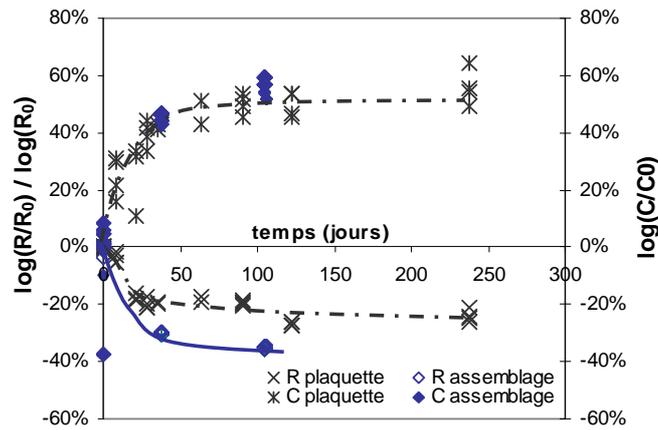


Figure 121 Evolution relative de R et C des plaquettes vieilles à 20°C et des DLS vieillis à 60°C en eau déionisée en fonction du temps de vieillissement

Compte tenu de la simulation, l'élévation de la capacité des assemblages est équivalente à celle de la capacité des plaquettes, et la résistance décroît de manière plus importante pour les assemblages que pour les plaquettes. Ainsi, cette similitude de comportement suggère que l'évolution de l'impédance de l'assemblage dépend essentiellement de la prise en eau de l'adhésif. Il n'y aurait pas a priori de phénomènes interfaciaux comme un délaminage de l'adhésif à l'interface ou une diffusion préférentielle de l'eau à l'interface. En effet, ces phénomènes engendreraient certainement une élévation notable de la capacité du système.

2.2.3 Bilan

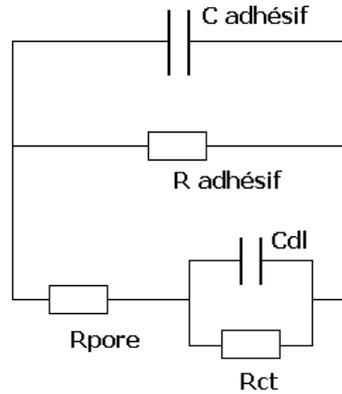
Un suivi de vieillissement a été réalisé sur des assemblages DLS d'adhésif époxy par impédancemétrie en utilisant les substrats d'acier comme électrodes de mesure.

Des suivis de vieillissement par impédancemétrie ont déjà été réalisés sur des assemblages, en particulier par l'équipe de Pethrick et al. [154-160] Ces études ont été réalisés sur des assemblages aéronautiques aluminium /adhésif/aluminium ou composites/adhésif/composites. Le suivi de prise en eau des assemblages a été réalisé par analyse de la permittivité du système à très hautes fréquences (300kHz-3GHz), afin de se dégager des phénomènes pouvant intervenir à faibles fréquences (plastification, polarisation interfaciale). Ils ont pu ainsi évaluer les masses d'eau absorbées par les assemblages par l'intermédiaire de la loi de Brasher-Kingsbury en mesurant l'évolution de la permittivité à 3GHz. De plus, Pethrick et al. [161] ont montré que la transformation des oxydes d'aluminium en hydroxyde au contact de l'eau se traduirait par une forte augmentation de la permittivité dans cette gamme de fréquence. Ils ont pu ainsi mettre en évidence le délaminage et la corrosion éventuels à l'interface adhésif-métal.

Dans notre cas, la gamme de fréquences atteint au maximum une valeur de 100 kHz. Dans ce contexte, nous avons développé une première approche pour caractériser le comportement des assemblages en vieillissement basée sur la comparaison avec l'impédance de l'adhésif sous forme massive. Pour cela, nous avons pris en compte la direction de diffusion de l'eau dans les deux types d'éprouvettes et développé un modèle où les systèmes sont modélisés par un circuit RC en parallèle.

Sur la plan expérimental, un vieillissement d'assemblages à 60°C en eau déionisée désaérée a été suivi pendant 3 mois. En modélisant le comportement électrique de l'adhésif sous forme de plaquettes d'une part et en assemblage d'autre part, nous avons pu comparer les mesures d'impédances des deux systèmes. Nous en avons conclu que la réponse en impédance des assemblages en vieillissement était seulement celle de l'adhésif absorbant de l'eau. L'absence de phénomènes capacitifs additionnels signifierait qu'il n'y a pas de dégradation de l'interface comme un délaminage de l'adhésif par rapport au substrat associée à une diffusion de l'eau à l'interface, formant un film d'eau.

En conclusion, l'impédance apparaît comme un moyen d'évaluation non destructif du vieillissement d'un assemblage qu'il serait intéressant de développer pour le contrôle d'assemblages en service sur une plateforme offshore. Cependant, le modèle électrique que nous avons utilisé ne prend pas en compte des éléments électriques, tels que Cdl et Rct, représentant l'impédance de l'interface adhésif-métal et son délaminage éventuel. Ainsi, il serait intéressant de compléter notre schéma électrique équivalent avec ces éléments d'interface. Un schéma possible est présenté sur la Figure 122.



Avec :

Cdl : Capacité double couche

Rct : Résistance de transfert de charges

C adhésif : Capacité de l'adhésif

R adhésif : Résistance de l'adhésif

R pore : Résistance du délaminage

Figure 122 Schéma équivalent possible pour la représentation d'un assemblage adhésif avec Cdl capacité double couche

De plus, notre représentation de Debye du polymère ne prend pas en compte le fait que la relaxation de transition vitreuse est en réalité distribuée dans le temps. La relation d'Havriliak Négami (relation (52)) prend cela en compte dans sa représentation [100, 162].

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{(1 + (j\omega\tau_{HN})^a)^b} \quad (52)$$

Avec ϵ_s : permittivité statique

ϵ : permittivité électrique à fréquence infinie

τ : temps de relaxation

ω : pulsation

a, b : constantes représentant la distribution de la relaxation

E. VIEILLISSEMENT DES ADHÉSIFS MASSIFS ET EN ASSEMBLAGE : *Caractérisation mécanique*

L'objectif de ce chapitre est de déterminer la portée de la prise en eau sur les propriétés mécaniques des adhésifs sous forme massive et en assemblage. Nous présenterons en premier lieu l'étude des évolutions des paramètres 'élasto-plastiques' et viscoélastiques des adhésifs massifs dans différentes conditions de vieillissement. Ensuite, l'étude de la rupture (contrainte et faciès) des assemblages Double Lap Shear vieillis dans différentes conditions sera exposée ainsi que l'évolution du comportement mécanique des assemblages Arcan au cours de leur vieillissement.

1 Influence de la prise en eau sur les caractéristiques mécaniques des adhésifs

1.1 Influence sur les propriétés mécaniques quasi-statiques

Les adhésifs époxy et méthacrylate ont été caractérisés au niveau mécanique pendant leur vieillissement. Des éprouvettes en forme d'haltères ont été fabriquées par injection dans un moule et vieilles en eau déionisée et en eau + 3,5% NaCl à 20, 40 & 60°C. Cinq éprouvettes dans chaque milieu et température ont été prélevées à différents temps de vieillissement et des essais de traction ont été réalisés.

1.1.1 Adhésif époxy

A travers l'exemple du vieillissement à 20°C, la Figure 123 illustre l'évolution typique des courbes contrainte-déformation de l'adhésif époxy durant le vieillissement en eau liquide.

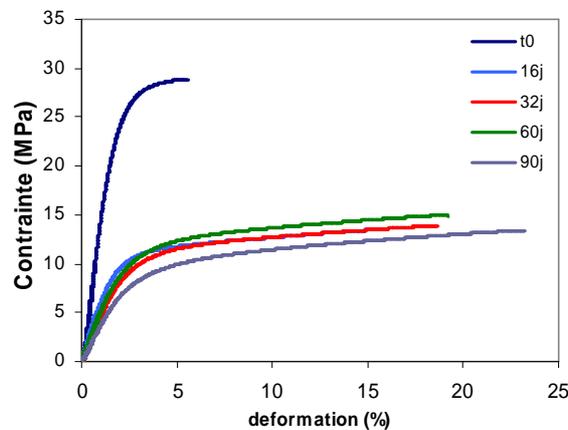


Figure 123 *Courbes contrainte - déformation de l'adhésif époxy à différents temps de vieillissement en eau déionisée à 20°C*

On note dès 15 jours une forte perte des propriétés mécaniques de l'adhésif époxy avec une diminution de la rigidité et du domaine élastique s'accompagnant d'un étirement en déformation de la zone plastique. L'évolution des paramètres caractéristiques de ces courbes sera analysée en détails dans les prochains paragraphes, en commençant par l'évolution des paramètres de rupture puis ceux associés à la représentation 'élasto-plastique' des courbes. Le Tableau 32 rappelle la dénomination et la méthode de détermination sur les courbes contrainte-déformation des paramètres élasto-plastiques et leurs symboles.

Tableau 32 *Dénomination et détermination des paramètres 'élasto-plastiques'*

Symbole	Dénomination	Détermination
E	Module élastique	Pente de la première partie élastique linéaire
Ep	Module plastique	Pente de la seconde partie plastique linéaire
σ_e	Contrainte de limite élastique linéaire	Contrainte de fin de linéarité de la partie élastique
σ_0	Contrainte pseudo-plastique	Intersection des pentes élastique et plastique

b) *Paramètres de rupture*

La Figure 124 présente la contrainte et la déformation à la rupture de l'adhésif époxy en fonction du temps de vieillissement pour les deux milieux de vieillissement et les trois températures étudiés.

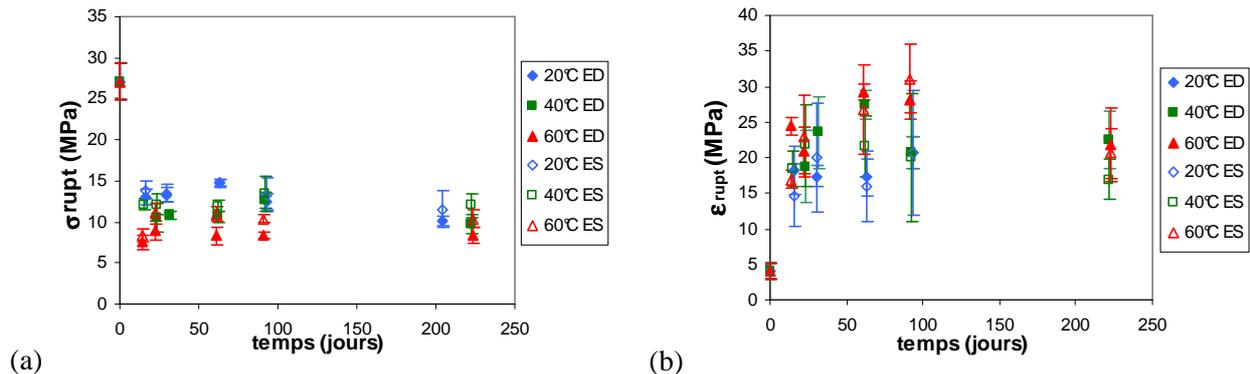


Figure 124 *Evolution des paramètres à la rupture (a) contrainte et (b) déformation avec le temps de vieillissement en eau déionisée (ED) et salée (ES) à 20, 40 et 60°C*

Dans un premier temps, on observe que l'absorption d'eau par l'adhésif entraîne une chute importante de la contrainte et une élévation de la déformation à la rupture. Cependant, on peut remarquer la forte dispersion des valeurs de déformation à la rupture. En effet, le processus de rupture est très sensible à la présence de défauts dans l'éprouvette, notamment des petites bulles, qui engendrent une dispersion des valeurs de rupture. On note que la contrainte à rupture, moins exposée à l'incertitude de mesure, présente une diminution plus élevée avec l'élévation de la température de vieillissement. Ces variations peuvent être associées à la plastification de l'adhésif par l'eau. La pénétration des molécules d'eau dans le réseau de polymère casse les liaisons hydrogènes et entraîne une élévation de mobilité des chaînes macromoléculaires [163].

c) *Paramètres élasto-plastiques*

Afin d'observer l'influence de la quantité d'eau absorbée sur les caractéristiques mécaniques de l'adhésif époxy, la cinétique de prise en eau a été simulée dans les haltères. Pour l'eau déionisée, le modèle de diffusion utilisé est le modèle de Fick3D et pour l'eau salée celui de Langmuir. Dans ce cas, la simulation a été réalisée par éléments finis à l'aide de *Comsol Multiphysics*® afin de rendre compte de la diffusion dans les 3 directions (voir Annexe 1). Les paramètres de diffusion appliqués sont les valeurs moyennes déterminées sur les plaquettes d'épaisseur 1,5 mm (Tableau 27 et Tableau 28). La simulation de diffusion Fick3D et Langmuir a été réalisée sur la partie centrale de l'éprouvette haltère.

L'évolution des paramètres 'élasto-plastiques' au cours du vieillissement peut être ainsi représentée en fonction de la quantité d'eau absorbée par l'adhésif. La Figure 124 représente l'évolution du module en fonction de la masse d'eau estimée par simulation.

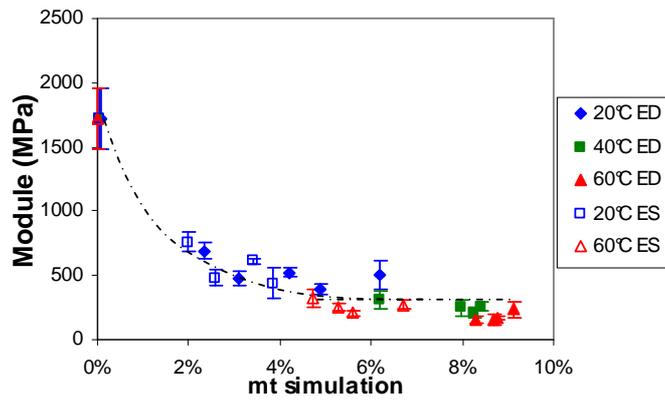


Figure 125 Evolution du module en fonction de la masse d'eau simulée

Le module de l'adhésif époxy diminue avec la prise en eau indépendamment du milieu et de la température de vieillissement. On constate que le module chute de près de 1000 MPa, jusqu'à 2% de gain massique puis la diminution s'opère moins rapidement pour se stabiliser à partir d'une absorption de 5% en eau. Le module passe d'une valeur à l'état sec de 1718 ± 231 MPa à une valeur très faible de 246 ± 90 MPa. La masse d'eau absorbée où le module se stabilise est équivalente à la valeur de pseudo-saturation de l'eau salée, qui correspondrait à la saturation de la phase d'eau liée. Ainsi, cette chute de module pourrait être due à la plastification de l'adhésif par l'eau présente dans les volumes libres de la matrice époxy et la phase d'eau présente aux interfaces avec les charges n'aurait pas d'effet.

Les paramètres de représentation 'élasto-plastique' (E_p , σ_e et σ_0) de la courbe de traction de l'adhésif époxy, décrits dans le C.2.2.1, sont représentés en fonction de la masse d'eau simulée sur la Figure 126.

On constate que les trois paramètres chutent avec l'absorption d'eau. Le module 'plastique' diminue puis reste stable après une valeur de prise en eau de 2% en moyenne. On notera une diminution de moitié du module plastique. Les contraintes de seuil élastique linéaire (σ_e) et de seuil de plasticité (σ_0) présente le même type d'évolution : une forte diminution suivie d'une diminution plus douce à partir de 2 % en eau. Les contraintes se et s0 présentent une même évolution que le module élastique E suggérant une influence provenant seulement de la phase d'eau liée présente dans la matrice époxy.

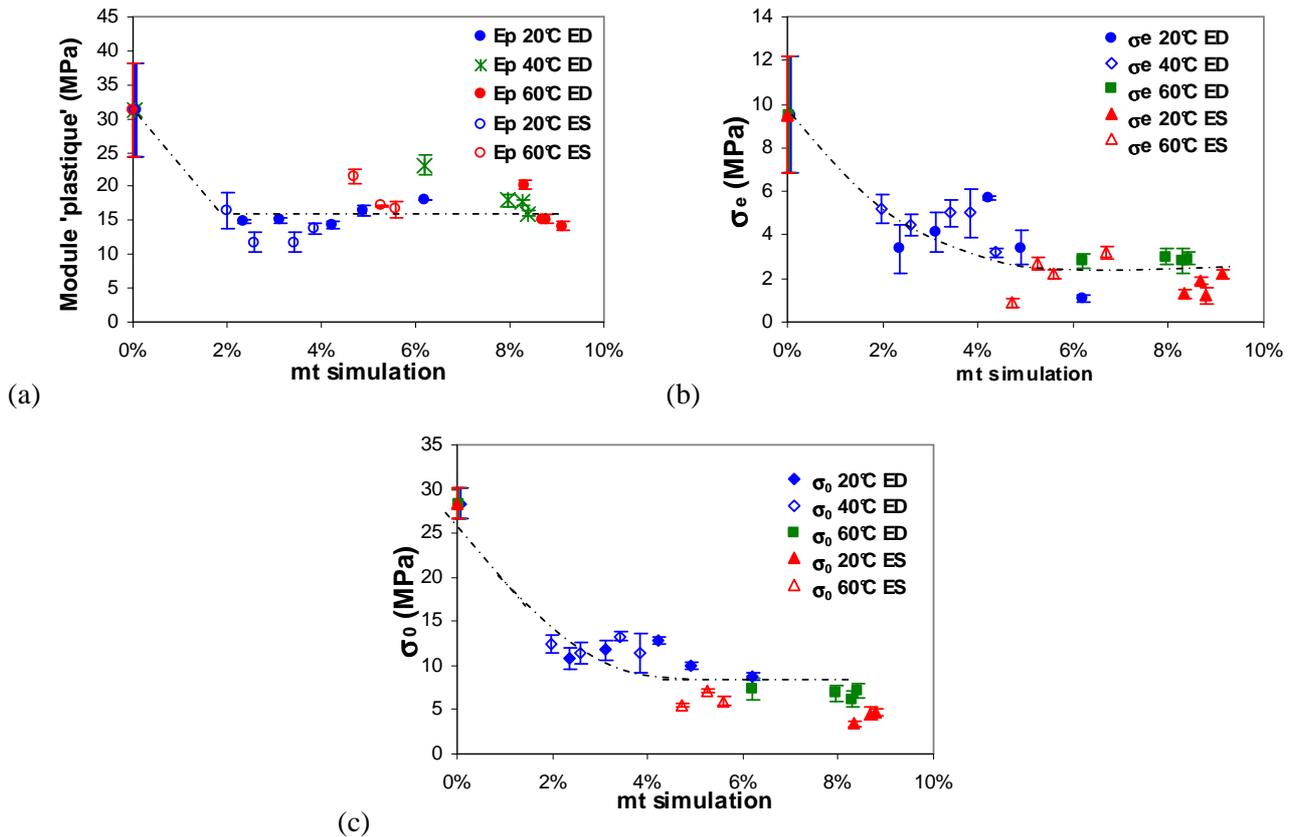


Figure 126 Evolution (a) du module plastique, (b) de la contrainte de limite élastique et (c) de la contrainte du seuil de plasticité en fonction de la masse d'eau simulée

d) Caractéristiques après séchage

Cinq éprouvettes vieilles en eau déionisée et cinq en eau + 3,5% NaCl à 40°C ont été séchées à la température de vieillissement jusqu'à ce que la masse des éprouvettes se stabilise. Des essais de traction ont été réalisés sur les éprouvettes séchées et les paramètres de rupture et 'élasto-plastiques' ont été déterminés pour chaque courbe (Tableau 33). On notera que le module 'plastique' n'est pas évalué les éprouvettes se déforment trop peu pour visualiser la pente plastique. La contrainte au seuil de plasticité (σ_0) a été déterminée sur 2 éprouvettes par milieu, et doit donc être considérée avec prudence.

Tableau 33 Comparaison paramètres mécaniques de l'adhésif époxy à l'état initial et à l'état vieilli après séchage

Paramètre	Module (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	σ_0 (MPa)	σ_e (MPa)
t_0	1718 ± 231	27,1 ± 2,2	4 ± 1,1	28,4 ± 1,7	9,5 ± 2,7
eau déionisée	2380 ± 68	30,3 ± 0,4	2,7 ± 0,3	28,9 ± 0,4	11 ± 0,4
eau + 3,5% NaCl	2487 ± 53	31,4 ± 0,9	2,6 ± 0,6	30 ± 0,6	11,8 ± 0,4

On constate que l'adhésif époxy retrouve ses propriétés mécaniques après vieillissement/séchage et présente meilleure rigidité. Notamment, le module de l'adhésif est plus élevé après séchage (+30%). Cet effet est dû à la poursuite de la polymérisation durant le séchage. Nous avons pu constater cet effet sur la mesure de Tg après séchage à 40°C (voir D-1.2.1.c). Ainsi, les pertes mécaniques durant l'absorption d'eau sont réversibles après séchage ou bien largement compensées par la polymérisation. Cela confirme l'effet de la plastification, de par la récupération des propriétés mécaniques.

e) *Conclusion*

L'absorption d'eau de l'adhésif époxy entraîne une chute des propriétés mécaniques que ce soit au niveau 'élasto-plastique' ou au niveau de la rupture. Une chute de 85% du module a notamment été observée. La stabilisation des propriétés, alors que la prise en eau continue, et la réversibilité des propriétés mécaniques après séchage démontre que les pertes durant la prise en eau sont dues à la plastification de l'adhésif par la phase d'eau liée.

1.1.2 Adhésif méthacrylate

La mesure des propriétés mécaniques a été réalisée sur l'adhésif méthacrylate pour les deux états de polymérisation.

a) Adhésif sous-polymérisé

La Figure 127 représente l'évolution du module élastique de l'adhésif méthacrylate sous-polymérisé en fonction du temps de vieillissement dans les deux milieux et aux trois températures.

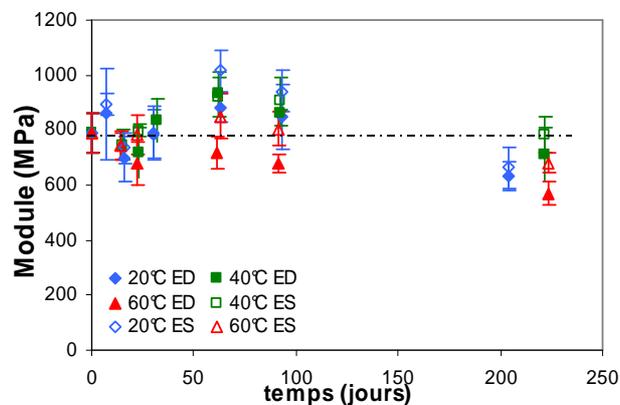


Figure 127 Evolution du module de l'adhésif méthacrylate 48h Ta pendant le vieillissement à 20, 40 & 60°C en eau déionisée (ED) et en eau + 3,5% NaCl (ES)

Quelles que soient les conditions de vieillissement, on constate qu'il y a dispersion des mesures de module certainement liée à l'inhomogénéité de mélange des éprouvettes. Néanmoins, le module ne paraît pas évoluer avec le temps de vieillissement. La mesure de Tg de l'adhésif sous-polymérisé durant son vieillissement a montré une poursuite de polymérisation de l'adhésif à 40 & 60°C qui aurait du induire une hausse du module. Cette stabilité du module peut être expliquée par un phénomène de plastification compensant cette hausse due à la polymérisation.

La Figure 128 présente l'évolution des contraintes et déformations de seuil d'écoulement (σ_y et ϵ_y) et de rupture (σ_{rupt} et ϵ_{rupt}) avec le temps de vieillissement.

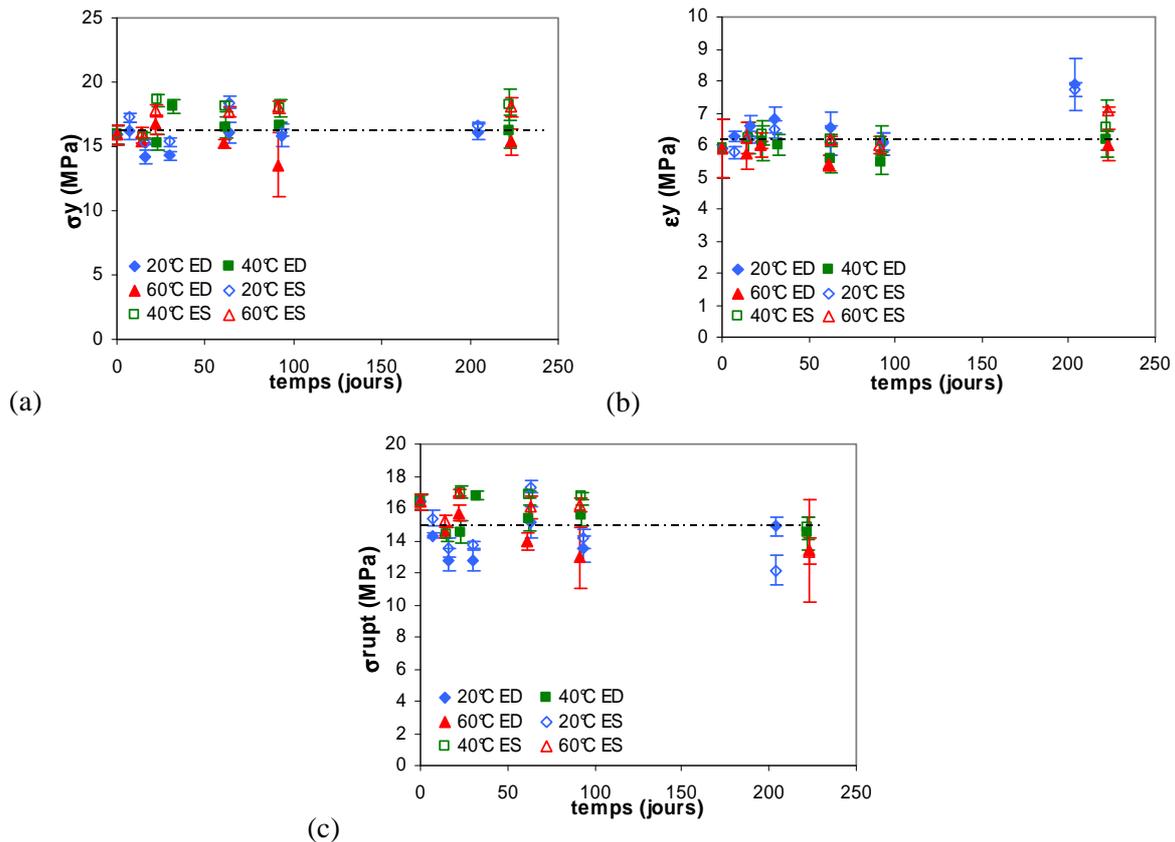


Figure 128 Evolution des (a) contraintes et (b) déformations d'écoulement et (c) contraintes de rupture de l'adhésif méthacrylate 48h Ta en fonction du temps de vieillissement à 20, 40 & 60°C en eau déionisée (ED) et en eau + 3,5% NaCl (ES)

Les paramètres de plasticité et de rupture, comme le module, ne paraissent pas évoluer avec le temps de vieillissement. A 20°C, la mesure de Tg montrait une stabilité de cette dernière durant le vieillissement, ce qui expliquerait celle des paramètres mécaniques. Par contre à 40 & 60°C où une effet de la température a été démontré, cette stabilité des propriétés mécaniques peut être expliquée par un équilibre entre l'effet plastifiant de l'eau sur l'adhésif qui diminuerait les propriétés mécaniques et celui de la température qui les améliorerait.

b) Adhésif méthacrylate post-cuit à 110°C

La diffusion d'eau dans la partie centrale des éprouvettes haltères a été simulée à l'aide de *Comsol Multiphysics*® en utilisant la loi de Langmuir. Les paramètres de diffusion utilisés sont ceux déterminés sur les plaquettes de 1,5mm. Il est à noter, que cette simulation est possible car les dimensions de la barrette sont assez faibles et la diffusion sera comparable à celle dans les plaquettes de 1,5 mm.

La Figure 129 représente l'évolution du module avec la masse d'eau simulée pour les différentes conditions de vieillissement.

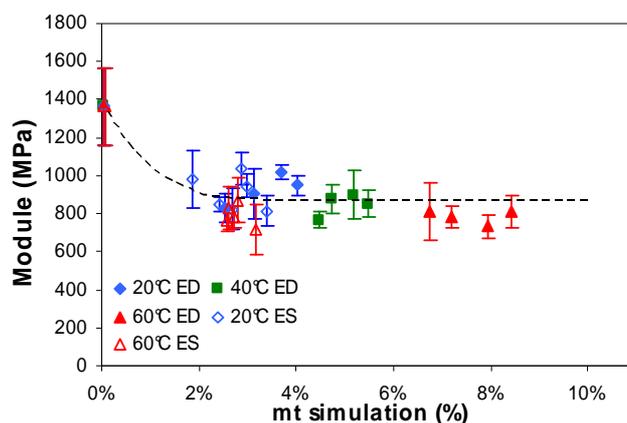


Figure 129 Evolution du module élastique en fonction de la masse d'eau simulée pour le vieillissement en eau déionisée (ED) et en eau + 3,5% NaCl à 20, 40 et 60°C

Le module élastique diminue et se stabilise à partir d'une valeur de 2% en eau en moyenne. Le module passe d'une valeur de 1364 ± 203 MPa à l'état sec à une valeur de 835 ± 89 MPa à la stabilisation. Cette évolution est similaire à celle de la Tg qui diminue et se stabilise à une masse d'eau équivalente. Ainsi, cette perte de module peut être attribuée au phénomène de plastification de l'adhésif par l'eau.

La Figure 130 présente l'évolution des paramètres du seuil d'écoulement et de rupture de l'adhésif méthacrylate post-cuit en fonction de la masse d'eau simulée pour les différentes conditions de vieillissement.

On constate que les contraintes à rupture et de seuil d'écoulement diminuent et la déformation d'écoulement plastique augmente puis ces valeurs se stabilisent à une valeur de masse d'eau simulée de 2% en moyenne. Tout comme pour le module élastique, ce comportement pourrait être également expliqué par le phénomène de plastification de l'adhésif par l'eau.

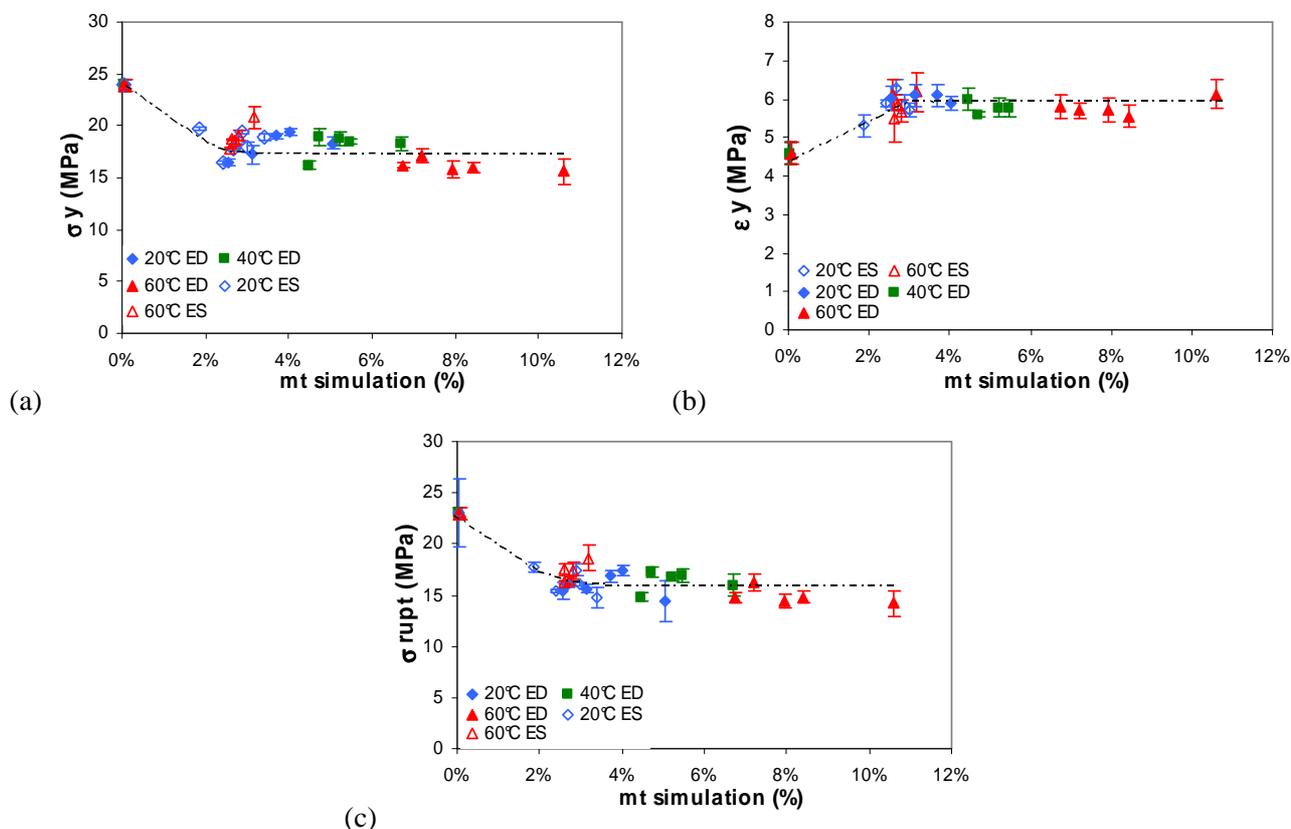


Figure 130 Evolutions des (a) contraintes et (b) déformations de seuil d'écoulement et (c) contraintes et (d) déformations à la rupture en fonction de la masse d'eau simulée pendant le vieillissement en eau déionisée (ED) et en eau + 3,5% NaCl (ES)

c) *Caractéristiques après séchage*

Afin de vérifier la réversibilité des pertes de propriétés mécaniques, les éprouvettes d'adhésif méthacrylate, vieillessement à 40°C en eau déionisée et eau + 3,5% NaCl ont été ensuite séchées à la température de vieillessement. Le Tableau 34 expose les caractéristiques mécaniques de l'adhésif méthacrylate aux deux états de polymérisation, avant vieillessement et après vieillessement et séchage.

Tableau 34 *Caractéristiques mécaniques de l'adhésif méthacrylate à l'état initial et après vieillessement en eau déionisée (ED) et salée (ES) et séchage pour les deux niveaux de polymérisation*

		E (MPa)	σ_y (MPa)	ϵ_y (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (MPa)
méthacrylate 48h Ta	t_0	675 ± 292	18,1 ± 0,4	7,3 ± 2,1	16,4 ± 0,4	25 ± 11
	ED après séchage	1324 ± 36	25,7 ± 0,7	3,6 ± 0,9	25 ± 0,4	4,6 ± 0,7
méthacrylate 110°C	t_0	1364 ± 203	23,9 ± 0,5	4,6 ± 0,3	23 ± 0,6	8 ± 3
	ED après séchage	1273 ± 85	27 ± 1,5	4,1 ± 0,7	26,2 ± 1,2	5,5 ± 0,5
	ES après séchage	1418 ± 21	29,5 ± 0,8	3,9 ± 0,5	27,8 ± 0,1	6,5 ± 1,2

Les caractéristiques mécaniques de l'adhésif complètement polymérisé retrouvent leurs valeurs initiales après séchage, sauf la déformation à la rupture qui est plus faible qu'à l'état initial. Cette diminution pourrait être due aux défauts de surface. Par les caractéristiques de l'adhésif sous-polymérisé présentent après vieillessement-séchage des valeurs plus élevées et similaires à celle de l'adhésif complètement polymérisé. Comme nous l'avons démontré avec la mesure de Tg (), le vieillessement à haute température permet une poursuite de polymérisation qui élève les caractéristiques de l'adhésif et les rendent équivalentes à celles de l'adhésif post-cuit à 110°C. Ainsi, la perte de propriétés mécaniques durant la prise en eau est réversible et confirme l'effet plastifiant de l'eau sur l'adhésif méthacrylate, hormis les défauts de surface.

d) *Conclusion*

Nous avons étudié l'évolution des propriétés mécaniques pendant le vieillessement de l'adhésif méthacrylate pour les deux niveaux de polymérisation. Nous avons pu observer que l'adhésif sous-polymérisé présentait une stabilité des propriétés mécaniques pendant sa prise en eau quelles que soient les conditions de vieillessement. Une hypothèse pour cette constance est un équilibre entre l'effet plastifiant de l'eau et l'effet de la température. En effet, l'adhésif méthacrylate post-cuit présente, une chute des propriétés mécaniques suivie d'une stabilisation à une masse d'eau équivalente de celle de la stabilisation de la Tg. Ainsi, l'adhésif post-cuit perd ses caractéristiques en raison de sa plastification par l'eau. Cet effet a notamment été vérifié par le séchage des éprouvettes après vieillessement qui permet un recouvrement des propriétés mécaniques de l'adhésif méthacrylate. On remarquera que les caractéristiques de l'adhésif non post-cuit pendant le vieillessement sont équivalentes à celles de l'adhésif méthacrylate plastifié. Cela confirme l'équilibre entre l'effet plastifiant de l'eau et de la poursuite de polymérisation sur l'adhésif sous-polymérisé.

Malgré tout, on remarquera que les pertes de propriétés mécaniques sont beaucoup moins élevées que celle de l'adhésif époxy.

1.2 Influence du vieillissement sur les propriétés viscoélastiques (Fluage)

Les essais de fluage ont été réalisés sur les adhésifs époxy et méthacrylate post-cuit à 110°C après un vieillissement à 60°C pendant 204 jours en eau déionisée et en eau +3,5% NaCl.

Les éprouvettes ont été sollicitées à un seul niveau de contrainte correspondant à 30% de la valeur de contrainte à la rupture moyenne ($30\% \sigma_{rupt}$) des éprouvettes plastifiées. Le Tableau 36 présente les contraintes appliquées pour chaque adhésif et milieu de vieillissement et la Figure 131 représente les courbes contrainte-déformation moyennes des deux adhésifs vieillis et les contraintes de fluages associées.

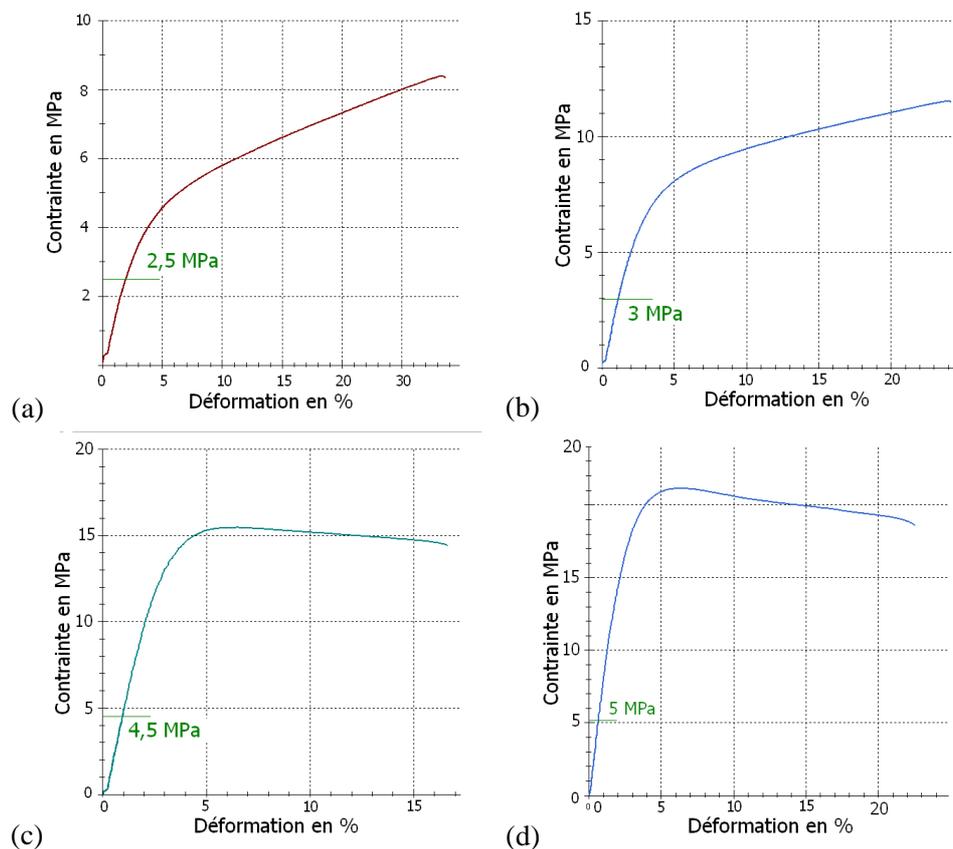


Figure 131 Evolution de la contrainte en traction en fonction de la déformation pour les adhésifs après vieillissement à 60°C pour l'adhésif époxy (a) en eau déionisée et (b) en eau + 3,5% NaCl et l'adhésif méthacrylate post-cuit (c) en eau déionisée et (d) en eau + 3,5% NaCl et les taux de contraintes appliqués pour les essais de fluage

Tableau 35 Contraintes appliquées pour l'essai de fluage sur les adhésifs époxy et méthacrylate après vieillissement

Milieu	σ (MPa)	
	Epoxy	Méthacrylate
Eau déionisée	2,5	4,5
Eau + 3,5% NaCl	3	5,1

1.2.1 Adhésif époxy

a) Déformation

La Figure 132 présente les graphes d'évolution des déformations en fluage pour 4 éprouvettes après un vieillissement de 6,5 mois à 60°C en eau déionisée et eau +3,5% NaCl.

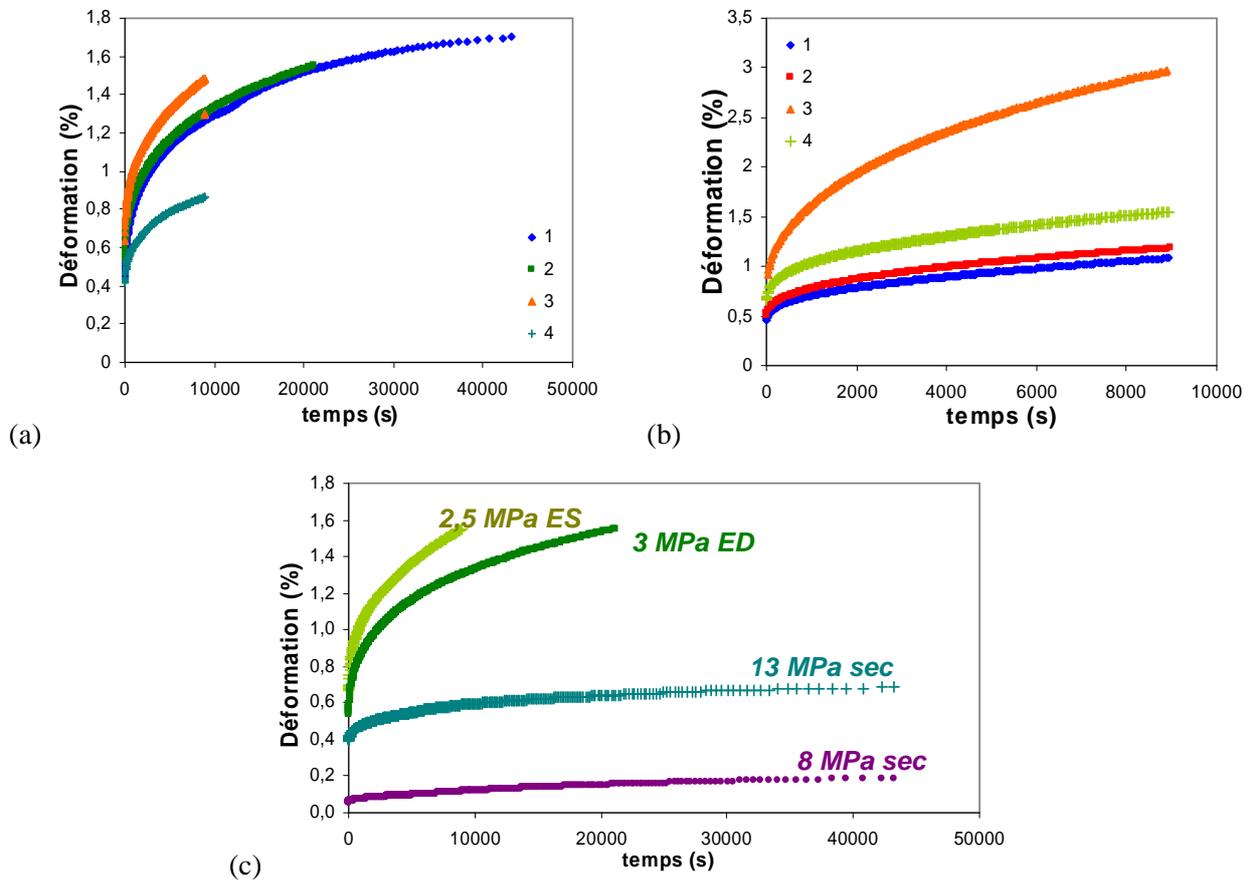


Figure 132 Evolution de la déformation en fonction du temps de fluage de l'adhésif époxy après 6,5 mois à 60°C (a) en eau déionisée et (b) en eau + 3,5% NaCl et (c) comparaison des déformations avant et après vieillissement

On constate que pour un niveau de % de σ_{rupt} similaire (30%) les déformations en fluage paraissent plus élevées après le vieillissement qu'à l'état initial.

Les vitesses de déformation de l'adhésif époxy ont été déterminées pour l'eau déionisée aux mêmes intervalles de temps qu'à l'état initial que nous rappelons ci-dessous. Les intervalles de temps sont :

- 500-1000s (phase primaire pour l'état initial)
- 4000-5000s (phase primaire pour l'état initial)
- 15000-25000s (phase stationnaire pour l'état initial)

Les valeurs déterminées sont comparées avec celles de l'état initial dans la Figure 133. On constate que les valeurs de vitesse de déformation, obtenues aux 3 intervalles de temps, sont plus élevées que celles attendues à l'état sec à une contrainte de fluage similaire. En effet, la vitesse de déformation de l'adhésif époxy à l'état sec paraît diminuer avec la réduction de la contrainte de fluage.

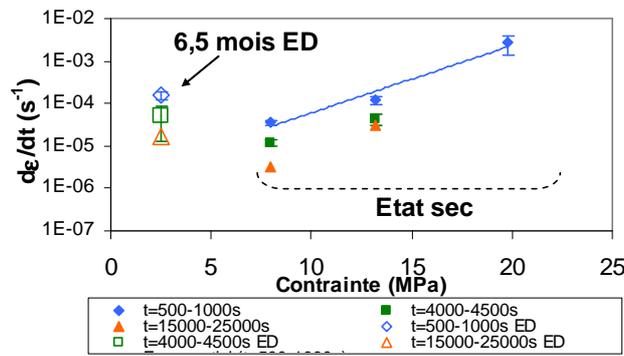


Figure 133 Vitesses de déformation de l'adhésif époxy à l'état sec et après vieillissement en eau déionisée (a) en fonction du temps à différents niveaux de contraintes et (b) en fonction de la contrainte de fluage à différents intervalles de temps

b) *Complaisance de fluage*

Les Figure 134 (a) et (b) montrent l'évolution de la complaisance de fluage expérimentale et du modèle de Struik en fonction du temps sur l'adhésif époxy vieilli 6,5 mois en eau déionisée et en eau + 3,5% NaCl à 60°C. Nous rappelons ci-dessous la relation de Struik.

Nous constatons d'une part qu'il n'y a pas d'effet du milieu de vieillissement. D'autre part, le modèle ajuste bien les points expérimentaux de fluage aux temps longs ($t > 10^5$ s). Par contre, les points de fluage aux temps courts sont surestimés par le modèle. Le modèle de William Watts serait certainement plus adéquat pour décrire ce comportement mais les 4 paramètres sont difficiles à déterminer.

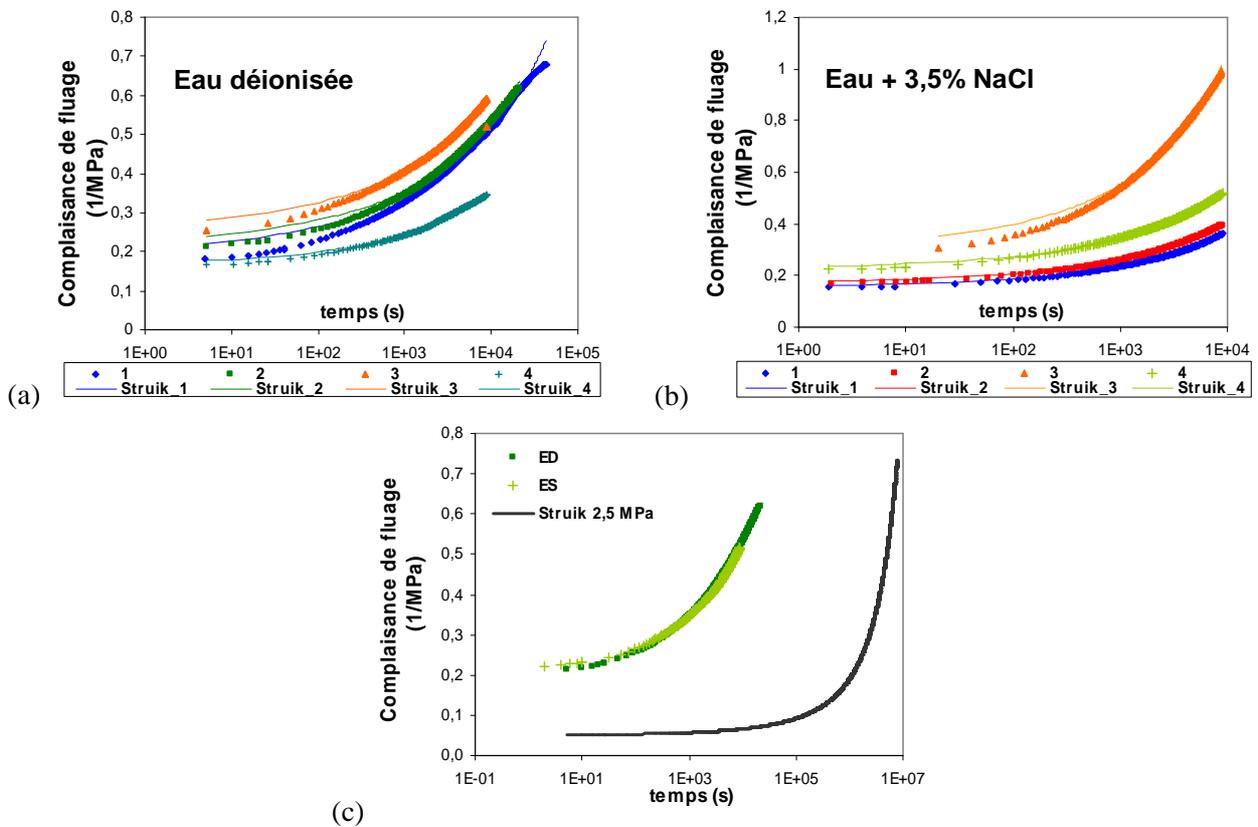


Figure 134 Complaisances de fluage de l'adhésif époxy vieilli à 60°C pendant 6,5 mois (a) en eau déionisée et (b) en eau salée et (c) Comparaison des complaisances de fluage en fonction du temps pour l'adhésif époxy sec selon Struik et après 6,5 mois de vieillissement.

Afin de comparer les évolutions des complaisances de l'adhésif à l'état sec et après vieillissement, nous avons déterminé la complaisance de l'adhésif à l'état sec à l'aide de la relation de Struik (45). Pour cela, nous considérons l'évolution de t_0 selon la relation établie par Dean (53) et les paramètres $m = 0,34$ & $D_0=0,05$ déterminés pour l'adhésif époxy à l'état sec (voir C.2.3.1.c). La Figure 134 (c) compare ainsi les évolutions de la complaisance de l'adhésif époxy à l'état sec à celle de l'adhésif vieilli sollicités au même niveau de contrainte (2,5 & 3 MPa). Nous pouvons remarquer que la complaisance de l'adhésif à l'état vieilli est plus élevée que celle attendu par rapport à l'adhésif à l'état sec pour un même niveau de sollicitation.

$$t_0 = A \exp(-\alpha \sigma_0^2) \quad (53)$$

Les paramètres m et t_0 de la relation de Struik déterminés pour l'adhésif époxy à l'état sec et vieilli sont comparés sur le Tableau 36.

Tableau 36 *Comparaison des paramètres de Struik pour l'adhésif époxy sec et vieilli pour les contraintes de fluage de 2,5 & 3 MPa*

milieu	σ_0 (MPa)	t_0	m
sec	2,5	4,20e5	0,34 ± 0,02
sec	3	4,01e5	0,34 ± 0,02
Eau déionisée	2,5	1,41 ± 0,49e4	0,25 ± 0,03
Eau +3,5% NaCl	3	1,19 ± 0,46 ^e 4	0,31 ± 0,01

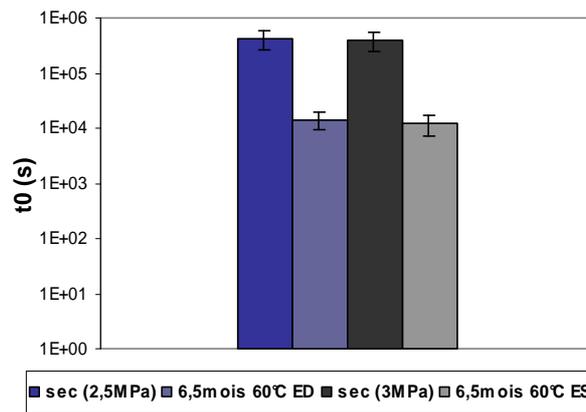


Figure 135 *Comparaison de t_0 (échelle logarithmique) à $\sigma_0=2,5$ et 3 MPa sur l'adhésif époxy sec et l'adhésif époxy vieilli 6,5 mois en eau déionisée et salée*

Nous constatons qu'en prenant compte l'incertitude de mesure, les paramètres m de l'adhésif époxy à l'état initial et vieilli sont du même ordre de grandeur. Par contre, le temps de relaxation moyen t_0 est diminué d'un facteur 10 entre l'état sec et saturé en eau (Figure 135). De plus, nous notons sur la Figure 134 (c) que la complaisance instantanée D_0 augmente d'un facteur de 4 entre l'état initial ($D_0 = 0,05 \text{ MPa}^{-1}$) et l'état vieilli ($D_0 \sim 0,2 \text{ MPa}^{-1}$). Ce comportement est dû à la plastification de l'adhésif par l'eau qui donne au polymère vitreux un comportement de plus en plus caoutchoutique. En effet, comme nous l'avons constaté pour l'essai de traction, la plastification entraîne une chute du module d'élasticité (augmentation de la complaisance), une chute des contraintes d'écoulement plastique et de rupture et une augmentation de la déformation sous contrainte. En effet, les molécules d'eau pénètrent dans l'adhésif, augmentent le volume libre et rompent les liaisons hydrogènes entre les chaînes de polymère, ce qui engendre une plus grande mobilité moléculaire [40]. Cela explique l'augmentation de la vitesse de déformation et la diminution des temps de relaxation.

1.2.2 Adhésif méthacrylate

a) Déformation

Les graphes de la Figure 136 représentent l'évolution de la déformation de fluage ($\sigma_0 = 30\%$ Frupt à l'état plastifié) pour l'adhésif méthacrylate après un vieillissement de 6,5 mois à 60°C en eau déionisée et en eau + 3,5% NaCl.

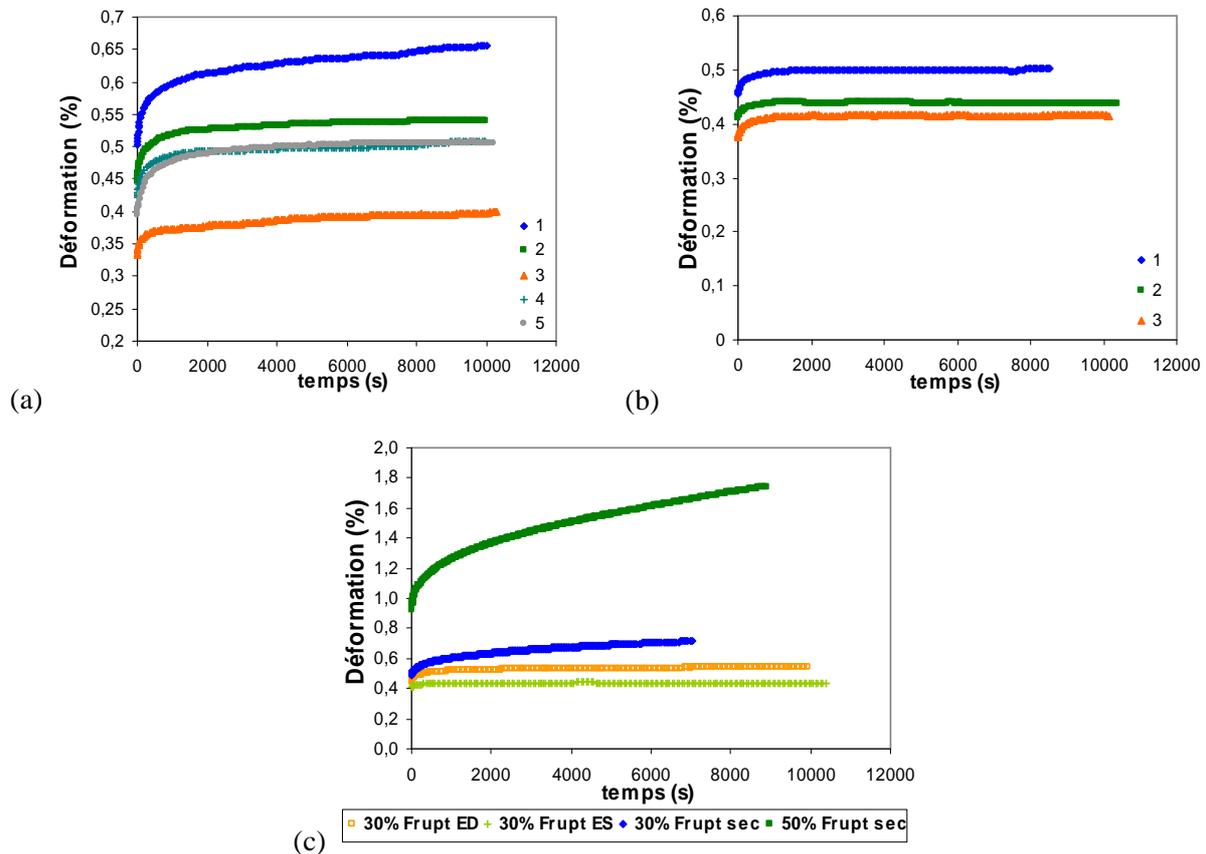


Figure 136 Evolution de la déformation avec le temps de fluage pour l'adhésif méthacrylate post-cuit après un vieillissement de 6,5 mois à 60°C (a) en eau déionisée et (b) en eau + 3,5% NaCl et (c) comparaison des déformations avec celles de l'état initial

On retrouve des courbes de fluage en trois domaines, le dernier étant marqué par une stabilisation de la déformation typique des polymères réticulés, que l'on n'avait pas observés à l'état initial dans le même temps d'essai. En effet, on constate que la déformation atteint rapidement un plateau vers 4000s après le vieillissement en eau déionisée et après 1000s après le vieillissement en eau + 3,5% NaCl. Contrairement à l'adhésif époxy, le niveau de déformation de méthacrylate après vieillissement est du même ordre de grandeur que celui à l'état initial pour des sollicitations à 30% des contraintes respectives à rupture. Ce résultat est contraire aux mesures statiques qui montrent une élévation de la déformation (seuil d'écoulement et rupture) avec la prise en eau. En prenant en compte l'incertitude de mesure, le milieu de vieillissement ne paraît pas avoir d'influence sur le niveau de déformation mais la vitesse de stabilisation paraît plus élevée après un vieillissement en eau salée qu'en eau déionisée. Cette différence pourrait être rapprochée des valeurs de prises en eau suivant la salinité du milieu. En effet, à ce temps de vieillissement la masse d'eau déionisée absorbée par l'adhésif méthacrylate est de $10 \pm 1\%$ et de $3 \pm 1\%$ pour l'eau salée. Le paramètre $\dot{\epsilon}$ de l'adhésif méthacrylate vieilli a été déterminé aux mêmes intervalles de temps qu'à l'état initial pour le vieillissement en eau déionisée, mais sur un temps regroupant les deux intervalles ($t=1000-5000s$) pour le vieillissement en eau salée.

En effet la déformation a atteint un plateau sur cet intervalle de temps. Les vitesses de déformation de méthacrylate à l'état sec et après vieillissement sont représentées en fonction de la contrainte de fluage pour chaque intervalle de temps sur la Figure 137.

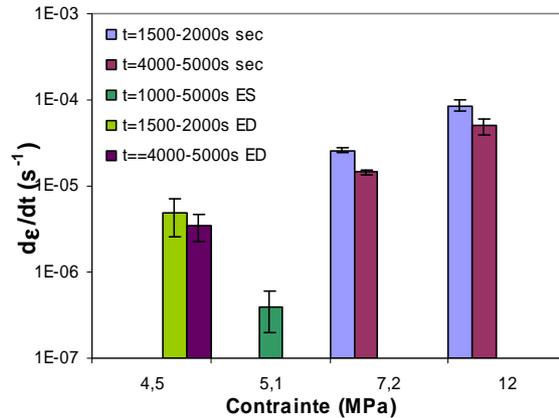


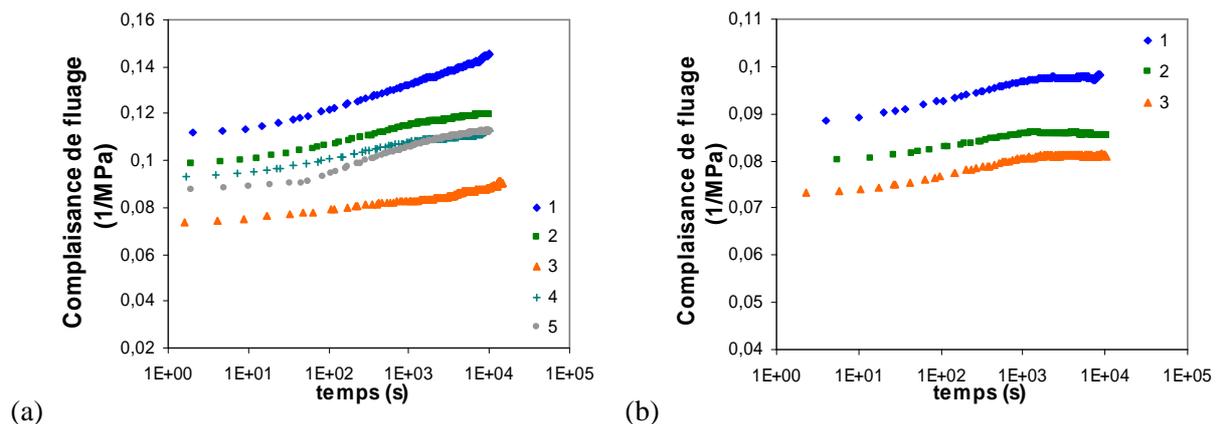
Figure 137 Vitesse de déformation (échelle logarithmique) en fonction de la contrainte de fluage pour méthacrylate à l'état initial et vieilli en eau déionisée (ED) et salée (ES)

Contrairement à l'adhésif époxy, la vitesse de déformation du méthacrylate est plus faible que celle déterminée à l'état initial, et cette diminution est plus accentuée pour l'eau salée que l'eau déionisée.

b) *Complaisance de fluage*

Les graphes de la Figure 138 représentent l'évolution de la complaisance de fluage ($\sigma_0 = 30\%$ Frupt à l'état plastifié) expérimentale et du modèle de Struik en fonction du log du temps pour l'adhésif méthacrylate vieilli.

Nous constatons que la complaisance de fluage du méthacrylate vieilli dans les deux milieux présente un comportement particulier (Figure 138), très mal simulé par le modèle de Struik. En effet, dans les premiers temps la complaisance de fluage augmente ($t < 500s$) de la même manière que celle du méthacrylate à l'état initial. Ensuite, elle tend vers une stabilisation.



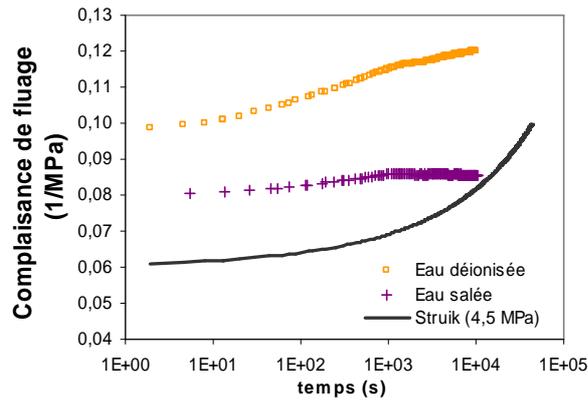


Figure 138 *Evolution de la complaisance de fluage de l'adhésif méthacrylate après 6,5 mois de vieillissement en eau déionisée (a) et salée (b) à 60°C et comparaison de la complaisance à l'état initial et après vieillissement (c)*

D'autres phénomènes liés à la prise en eau peuvent expliquer le comportement particulier de l'adhésif méthacrylate à l'état vieilli par rapport à l'état sec. Plusieurs hypothèses ont été proposées pour les mécanismes de prise en eau de cet adhésif. Notamment, l'adhésif méthacrylate est une matrice polymère, de faible niveau de réticulation, chargé de nodules élastomères, et une décohésion matrice-nodule sous l'effet du vieillissement pourrait expliquer ce comportement. En effet, lors de la sollicitation en fluage la décohésion nodule-matrice interviendrait plus tôt pour une éprouvette vieillie qu'à l'état sec. Ainsi, la réponse mécanique deviendrait majoritairement celle de la matrice méthacrylate induisant une complaisance plus faible (module plus élevé). En effet, il a été démontré que l'introduction de phase élastomère sous forme de nodule diminuait le module de la matrice dans laquelle elle était incorporée [164]. Par ailleurs, cet adhésif présente un fort retrait lié à sa polymérisation ce qui implique certainement la présence de contraintes internes résiduelles dans le polymère. Il a été démontré que la présence de contraintes internes diminuait le module d'un polymère [139]. L'absorption d'eau peut relaxer ces contraintes internes et ainsi influencer le comportement viscoélastique de l'adhésif.

1.2.3 Conclusion

Des essais de fluage ont été réalisés à température ambiante sur les deux adhésifs époxy et méthacrylate post-cuit à l'état initial et après un vieillissement en immersion dans de l'eau déionisée et salée pendant 6,5 mois à 60°C.

Le fluage a été réalisé à un seul niveau (30% de la contrainte à rupture) pour l'état vieilli. Les courbes de fluage en déformation et en complaisance ont été présentées. Les vitesses de déformation des adhésifs vieillis ont été déterminés et comparés à l'état initial et le modèle de Struik a été utilisé pour décrire la complaisance en fluage des deux adhésifs.

Nous avons pu constater que l'absorption d'eau par l'adhésif époxy entraînait une augmentation de la vitesse de déformation. De plus, nous avons ajusté le modèle de Struik sur l'évolution de la complaisance de fluage de l'adhésif époxy à l'état vieilli. Les paramètres m déterminés présentent un même ordre de grandeur que ceux de l'adhésif époxy à l'état initial. Par contre le temps de relaxation t_0 est diminué d'un facteur 10 et le niveau de complaisance est plus élevé qu'à l'état initial. Ce comportement est dû aux effets de plastification par l'eau de l'adhésif époxy qui augmente la mobilité moléculaire au sein de l'adhésif. Cela se traduit par une diminution du module et une augmentation de sa capacité à se déformer (diminution du temps de relaxation et augmentation de la vitesse de déformation). Ces effets sont les mêmes que ceux reportés dans la littérature pour une augmentation de la température; la tenue en fluage sera donc doublement affectée par la plastification et l'exposition à température élevée.

L'adhésif méthacrylate à l'état vieilli présente une évolution particulière de la complaisance de fluage au cours du temps. On n'observe pas l'augmentation de sa capacité à se déformer (diminution du temps de relaxation et augmentation de la vitesse de déformation), qui est la conséquence attendue d'une plastification par l'eau. La déformation et D augmentent mais dans une moindre mesure qu'à l'état initial puis se stabilisent rapidement quel que soit le milieu de vieillissement. Ce comportement typique des polymères réticulés n'était pas observé à l'état initial pour des temps comparables. Plusieurs facteurs liés à l'absorption d'eau sont avancés pour expliquer l'évolution du comportement viscoélastique de l'adhésif vieilli :

- La relaxation des contraintes résiduelles internes liées au retrait ayant lieu pendant la polymérisation,
- La décohésion de l'interphase nodule élastomère-matrice, qui donnerait à l'adhésif vieilli le comportement de la matrice méthacrylate.

Par rapport à l'application visée, il est intéressant de rappeler les règles de dimensionnement des joints collés soumis à un risque d'endommagement sous contrainte statique permanente [91]. Généralement, la contrainte maximale admise pour un joint collé est égale à 20% de la valeur moyenne de contrainte à rupture de l'adhésif massif, mais il est commun d'utiliser un seuil de 10% de cette contrainte, pour des raisons de sécurité.

Pour l'adhésif époxy, ce seuil de 10 % correspond à une contrainte de 2,7 MPa, très proche des valeurs de contrainte statique considérées à l'état vieilli. On constate que, même à ces faibles niveaux de contraintes, l'absorption d'eau par le joint de colle entraîne une augmentation d'un facteur 10 de la vitesse de déformation par rapport à l'état initial. Ainsi, cela confirme que l'absorption d'eau par le joint de colle de l'adhésif époxy accélérerait l'endommagement sous contrainte statique des assemblages.

Pour le méthacrylate, ce seuil de 10% correspond à une contrainte de 2,4MPa, plus faible que la contrainte statique considérée à l'état vieilli. On peut néanmoins estimer que la déformation serait moindre à 2,4MPa que celle mesurée à l'état vieilli, qui correspondait déjà à un ralentissement de la vitesse de déformation par rapport à l'état initial. Aussi, l'absorption d'eau dans un joint de colle l'adhésif méthacrylate provoquerait des endommagements irréversibles qui réduiraient la déformation sous contrainte statique des assemblages.

1.3 Conclusion

L'influence de l'absorption d'eau des adhésifs sur leurs propriétés mécaniques a été mesurée. Nous avons pu montrer que les pertes de propriétés 'élasto-plastiques' étaient dues à la plastification des adhésifs par l'eau. L'évolution des paramètres mécaniques, notamment du module élastique, en fonction de la masse d'eau absorbée a pu être déterminée et servira de base à la modélisation pour le couplage hygro-mécanique.

2 Caractérisation mécanique des assemblages

L'objectif de cette partie est de caractériser au niveau mécanique les assemblages durant leur vieillissement, que ce soit au niveau de leur comportement pendant la sollicitation ou au niveau de la rupture.

Dans ce cadre, dans la première partie nous allons étudier l'influence du vieillissement à long terme, dans différentes conditions, sur la rupture des assemblages Double lap Shear. Dans la seconde partie, nous présenterons le vieillissement à court terme des assemblages Arcan et son effet sur leur comportement 'élasto-plastique' et de rupture pour 3 directions de sollicitation. Les évolutions mécaniques de ces deux assemblages serviront de références expérimentales pour la modélisation des assemblages en vieillissement.

2.1 Assemblages Double Lap Shear

Le vieillissement des assemblages Double Lap Shear des adhésifs époxy et méthacrylate a été réalisé sur une durée de 1 an dans deux types de milieux et deux températures :

- Eau déionisée désaérée (20 et 60°C)
- Eau de mer (20°C)

Les niveaux de contraintes à la rupture des assemblages ont été mesurés après 1, 3, 6 et 12 mois de vieillissement sur deux éprouvettes. Afin d'évaluer l'effet des niveaux et des profils de concentration d'eau absorbée par les adhésifs sur les propriétés mécaniques, la diffusion d'eau dans les joints adhésifs a été simulée par éléments finis à l'aide de *Comsol Multiphysics*®.

2.1.1 Adhésif époxy

Dans un premier temps, nous allons présenter la simulation de diffusion d'eau dans le joint de colle époxy développée par éléments finis sous *Comsol Multiphysics*®. La principale hypothèse est celle de la diffusion d'eau dans le joint d'adhésif par les faces latérales exposées à l'eau de vieillissement sans distinguer la zone interfaciale.

a) Simulation de la diffusion d'eau

Seul, le joint d'adhésif a été modélisé en $\frac{1}{4}$ de symétrie, maillé avec des éléments 'parallélépipédiques' de par la forme de la géométrie. Le maillage est distribué de façon exponentielle vers les faces latérales du joint afin d'avoir un maillage le plus affiné possible au niveau des conditions limites. La Figure 139 présente le joint adhésif modélisé, son maillage et les conditions limites appliquées. Ces dernières sont une concentration en eau égale à 1 sur les deux faces latérales, les deux autres ayant des conditions de symétries, et les faces inférieures et supérieures une concentration nulle.

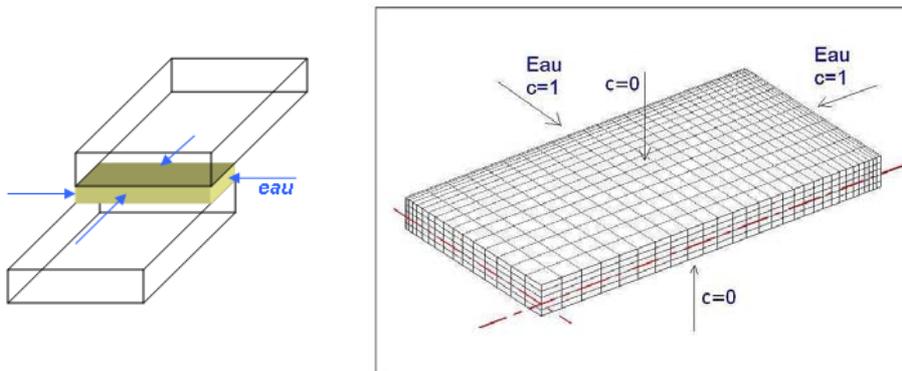


Figure 139 Maillage du joint adhésif de l'assemblage DLS (symétrie 1/4 de pièce)

La loi de diffusion choisie est la loi de Fick en première approximation, malgré le mécanisme d'absorption à deux phases pour l'eau salée. Les paramètres de diffusion appliqués sont ceux déterminées sur les plaquettes d'épaisseur 1,5 mm de l'adhésif époxy. La dispersion des valeurs des coefficients de diffusion due à la matière est considérée par l'intermédiaire de l'écart type calculé sur les valeurs de l'adhésif massif vieilli à 40°C (D.1.1.5.a). La valeur moyenne du coefficient est noté D_{moy} et les valeurs supérieures et inférieures, respectivement, $D+$ ($D_{moy} + \text{écart type}$) et $D-$ ($D_{moy} - \text{écart type}$). La Figure 140 présente la cartographie de la concentration d'eau dans le plan moyen du joint d'adhésif en fonction du temps de vieillissement en eau déionisée à 20 et 60°C ($D = D_{moy}$). Il est à noter que la cartographie de l'eau de mer est équivalente à celle d'eau déionisée à 20°C pour les temps de vieillissement considérés.

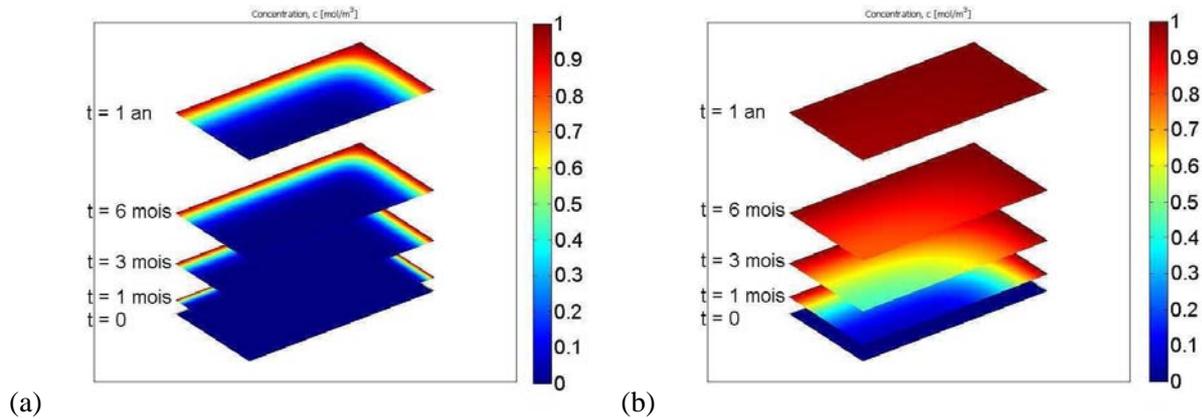


Figure 140 Cartographie de concentration d'eau dans le joint adhésif (plan médian) aux différents temps de vieillissement (0, 1 mois, 3 mois, 6 mois et 1 an) pour (a) l'eau déionisée et l'eau de mer à 20°C et (b) l'eau déionisée à 60°C

A 60°C, le joint d'adhésif est pratiquement saturé en eau au bout d'un an. A 20°C, en revanche, le front d'eau avance lentement et le cœur de l'adhésif est encore sec au bout d'un an.

La masse d'eau absorbée par le joint d'adhésif est calculée en intégrant la concentration sur le volume du joint d'adhésif. En considérant pour 60°C une masse à saturation de 8,4% et pour 20°C une masse de 7%, la masse d'eau du joint adhésif est représentée sur la Figure 141 en fonction de la racine carrée du temps rapportée aux dimensions de l'adhésif.

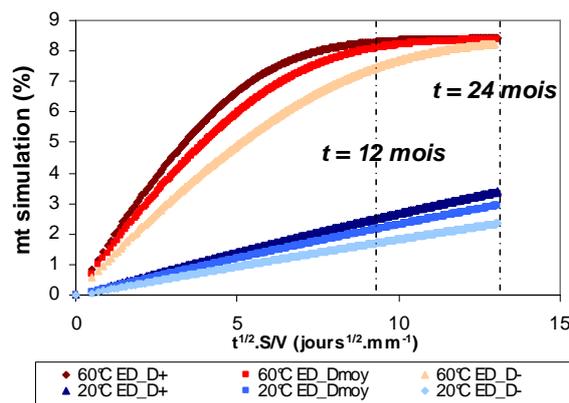


Figure 141 Masse simulée d'eau déionisée dans le joint d'adhésif époxy de l'assemblage DLS

On remarque que la saturation complète du joint de colle époxy intervient après deux ans à 60°C et qu'à 20°C au bout de deux ans la masse d'eau est en moyenne de 3 %. La saturation du joint de colle à 20°C interviendrait en moyenne au bout de 14 ans.

b) *Contraintes à la rupture*

Les contraintes à la rupture des assemblages DLS ont été mesurées aux différents temps de vieillissement. Les valeurs obtenues sont représentées sur la Figure 142 en fonction du temps de vieillissement et de la masse d'eau simulée du joint d'adhésif pour les deux milieux et températures.

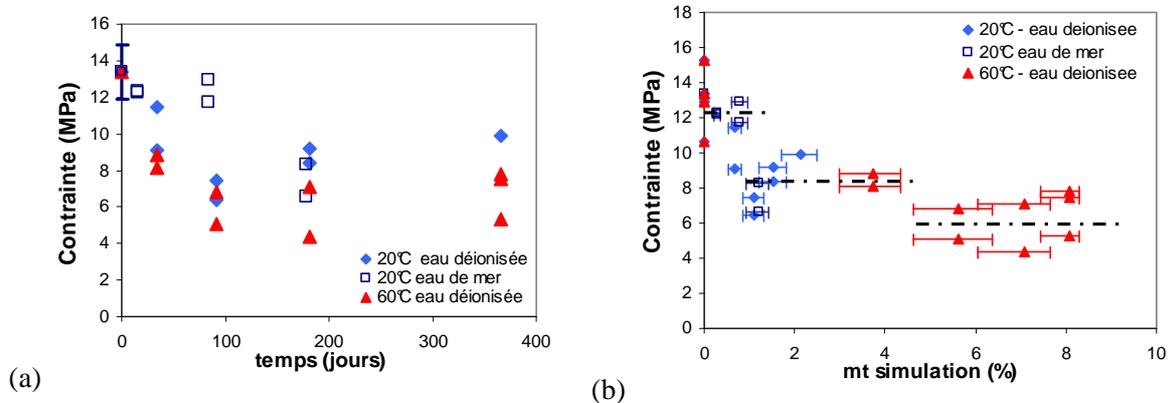


Figure 142 *Evolution de la contrainte à la rupture des assemblages DLS en fonction (a) du temps de vieillissement et (b) de la masse d'eau simulée dans le joint d'adhésif époxy pour le vieillissement en eaux déionisée et de mer à 20 et 60°C*

La contrainte à la rupture des assemblages diminue avec le temps de vieillissement. La Figure 142 (b) montre que la contrainte à la rupture diminue en trois étapes. Pour une masse d'eau inférieure à 1%, la contrainte à la rupture reste stable et égale à la valeur initiale. Ensuite, il y a une chute brutale de la contrainte à une valeur moyenne de 8 MPa qui paraît constante jusqu'à une masse d'eau de 4 % environ. A cette masse d'eau, une seconde diminution, suivie d'une stabilisation, s'opère à une valeur moyenne de 6 MPa.

Afin de mieux appréhender ce comportement, il est nécessaire de comparer les faciès de rupture pour les différentes températures et milieux.

c) *Faciès de rupture*

Quels que soient le milieu de vieillissement et la température, la rupture paraît restée de type adhésive entre le substrat acier et l'adhésif époxy. La Figure 143 présente les faciès de rupture des assemblages DLS vieillis en eau déionisée désaérée à 20°C à titre d'exemple.



Figure 143 *Faciès de rupture des assemblages Double Lap Shear vieillis à 20°C en eau déionisée désaérée à 1,3 et 6 mois*

Une observation à un plus fort grossissement a été effectuée et les images après 6 mois de vieillissement aux différentes conditions de vieillissement sont comparées sur la Figure 144.

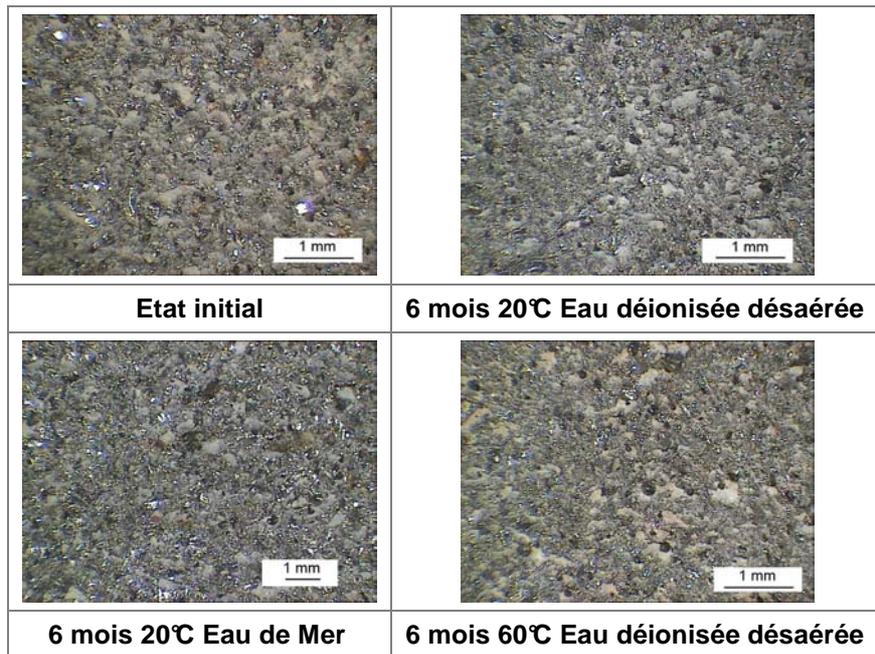


Figure 144 *Grossissement des vues des faciès de rupture d’assemblages DLS d’adhésif époxy après un vieillissement de 6 mois à 20 et 60°C en eau déionisée désaérée*

Après un temps de vieillissement de 6 mois, les faciès de rupture sont similaires quelles que soient les conditions de vieillissement. Une fine épaisseur d’adhésif époxy est visible sur le substrat d’acier avec des zones d’acier nues. Cela confirme qu’il n’y a pas de diffusion interfaciale préférentielle. La surface est formée de pics et de creux. Les zones d’acier nues paraissent être dans les creux de la surface du substrat. Il est difficile de mesurer la taille de ces zones de par leurs dimensions faibles et leur dispersion uniforme sur la surface. En effet, la rupture adhésive ne suit pas du tout le front de diffusion d’eau. Il est d’ailleurs important de remarquer que, malgré une avancée de l’eau dans le joint de colle plus importante à 60°C qu’à 20°C, les faciès de rupture sont similaires.

Pour le vieillissement en eau de mer, contrairement à l’eau déionisée, des traces de corrosion sont observées dans la périphérie de la surface de recouvrement (Figure 145) particulièrement visibles au niveau des coins des substrats. Après 6 mois de vieillissement, en comparant ces traces avec la cartographie de la concentration d’eau (Figure 140), on constate que l’avancée de la ‘corrosion’ correspond à celui de l’eau jusqu’à une valeur de $c \sim 2\%$. Ainsi, la présence d’oxygène dans l’eau entraîne une corrosion du substrat mais qui ne paraît pas affecter, sur nos temps de mesure, la contrainte de rupture des assemblages.

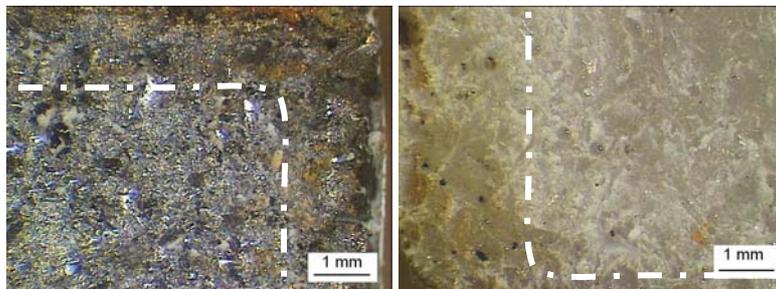


Figure 145 *Faciès de rupture d’un assemblage DLS d’adhésif époxy après 6 mois de vieillissement en eau de mer à 20°C*

Ainsi, la similitude des faciès de rupture pour les différentes conditions de vieillissement, notamment à 20 et 60°C, ne permet pas d’expliquer la diminution particulière de la contrainte à la rupture avec la

masse d'eau absorbée. Elle pourrait donc s'expliquer par l'évolution mécanique du joint adhésif lors de sa prise en eau. En effet, le joint adhésif présente un gradient de concentration d'eau et donc de caractéristiques mécaniques évoluant avec l'avancée du front de diffusion et influant son comportement sous une sollicitation mécanique. Nous tenterons d'expliquer cette influence grâce à la modélisation par éléments finis de l'assemblage Double Lap Shear en vieillissement (voir E.1.2).

d) Courbes contrainte déformation

Un suivi de la déformation par corrélation d'images a été réalisé lors de la sollicitation des assemblages DLS d'adhésif époxy vieillis en eau de mer pendant 6 mois à 20°C. La Figure 146 compare les courbes contrainte - déformation de chaque joint adhésif des assemblages à l'état initial et après un vieillissement de 6 mois en eau de mer à 20°C.

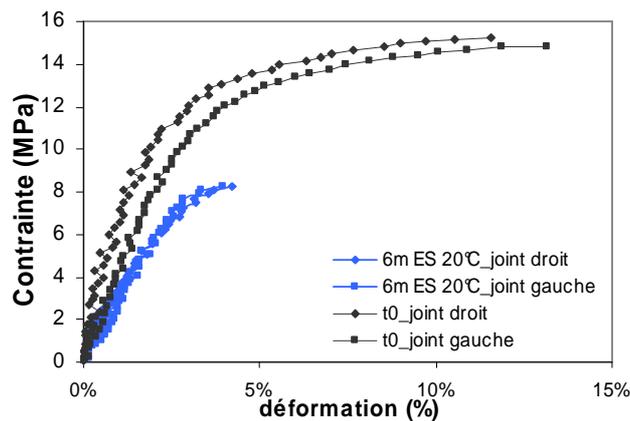


Figure 146 Comparaison des courbes contrainte-déformation des assemblages DLS de l'adhésif époxy à l'état initial et après un vieillissement de 6 mois à 20°C

Après 6 mois de vieillissement en eau de mer, l'assemblage DLS d'adhésif époxy présente une diminution de sa raideur de 40% environ, une diminution de 45% de la contrainte à la rupture et de 65 % de la déformation à la rupture. Ainsi, la diminution de rigidité de l'adhésif époxy avec la prise en eau entraîne également une diminution de celle de l'assemblage. Par contre, contrairement à l'adhésif massif, la déformation à la rupture de l'assemblage diminue avec la prise en eau.

e) Bilan

La contrainte à la rupture des assemblages DLS d'adhésif époxy diminue avec la prise en eau en trois étapes. Les faciès de rupture des assemblages après vieillissement ne paraissent pas influencés par le niveau de prise en eau : la surface après rupture présente des zones avec une fine épaisseur d'adhésif et des zones d'acier nues uniformément réparties. L'interface adhésif-acier paraît être dégradée par l'eau dans les infractuosités du substrat sablé et cette dégradation ne peut être reliée à une concentration critique d'eau initiant le délaminage. Les courbes force-déformation des assemblages vieillis pendant 6 mois en eau de mer ont mis en évidence la perte de rigidité de l'assemblage liée à la chute de module de l'adhésif par plastification par l'eau. Ces courbes ont également indiqué une faible déformation à la rupture par rapport à l'état initial. Cela peut révéler une rupture intervenant rapidement à cause de la fragilisation de l'interface par l'eau.

Néanmoins, l'évolution en trois étapes de la contrainte à la rupture avec la prise en eau ne peut être expliquée par le mode de rupture car les faciès ne paraissent pas évoluer avec la prise en eau. C'est pourquoi, nous tenterons d'expliquer par la modélisation mécanique le comportement particulier de cet assemblage en vieillissement.

2.1.2 Adhésif méthacrylate

Les assemblages DLS d'adhésif méthacrylate ont été étudiés en vieillissement pour les deux niveaux de polymérisation. Cependant, la cinétique d'absorption d'eau sera seulement simulée sur l'adhésif complètement polymérisé.

a) Simulation de la diffusion d'eau (adhésif méthacrylate pc 110°C)

La modélisation du joint de colle méthacrylate post-cuit à 110°C est celle utilisée pour le joint d'adhésif époxy (dimensions et maillage). La loi de comportement appliquée pour la diffusion est celle de Langmuir. Cela se traduit par le couplage de deux diffusions dont les concentrations c_1 et c_2 , représentant respectivement les concentrations des phases d'eau liées et libres, suivent les lois de comportement suivant la loi de diffusion de Langmuir. Les paramètres de diffusion D , β et γ sont ceux déterminés expérimentalement sur les plaquettes d'épaisseur 1,5 mm.

La Figure 147 représente les profils de concentration d'eau sur la longueur de recouvrement du joint d'adhésif pour les différents temps de vieillissement en eau déionisée à 20 et 60°C et en eau salée à 20°C.

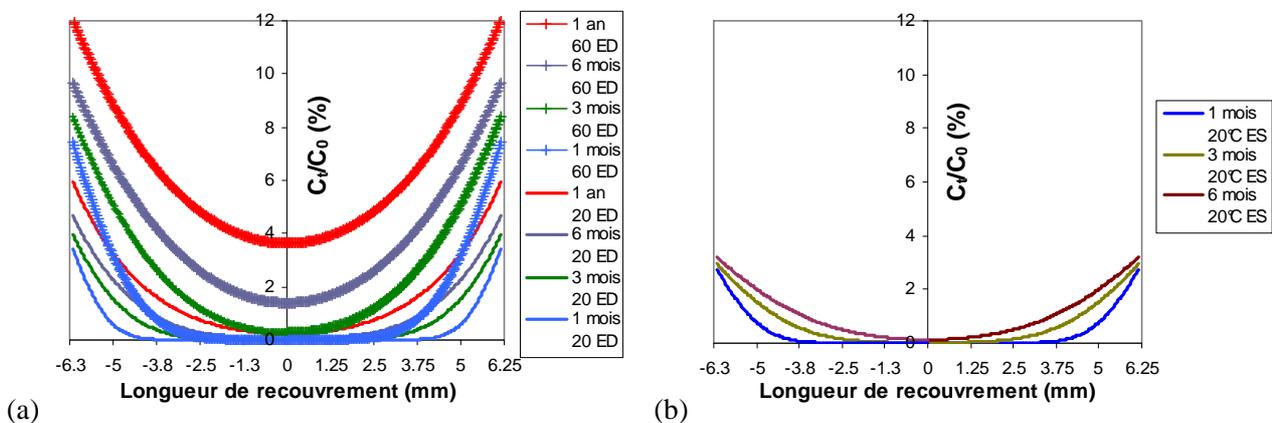


Figure 147 Evolution de la concentration d'eau dans le joint adhésif méthacrylate pc 110°C aux différents temps de vieillissement pour (a) l'eau déionisée à 20°C et 60°C et pour (b) l'eau salée à 20°C en fonction sur la longueur de recouvrement

La masse d'eau totale est déterminée en intégrant la concentration totale d'eau sur le volume du joint adhésif et en considérant une masse à saturation de 12%. Les évolutions moyennes des masses d'eau simulées sont représentées sur la Figure 148 pour les différentes conditions de vieillissement.

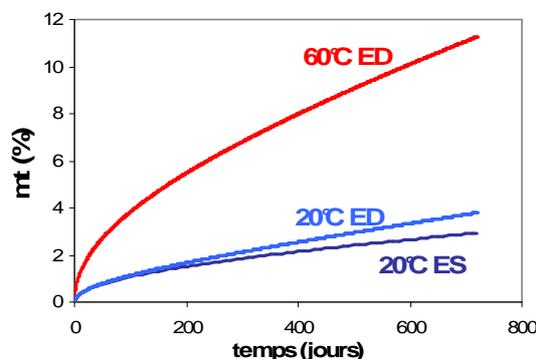


Figure 148 Masse simulée moyenne d'eau déionisée et salée dans le joint d'adhésif méthacrylate pc 110°C de l'assemblage DLS

Comme on peut s'y attendre, au bout de 24 mois l'absorption d'eau est proche de la saturation pour la température de 60°C. Au bout d'un an, la masse d'eau absorbée serait de 2% environ à 20°C (eaux déionisée et salée) et de 7 % à 60°C en eau déionisée.

b) *Contraintes à la rupture*

La Figure 149 représente les évolutions des contraintes à la rupture des assemblages DLS d'adhésif méthacrylate sous-cuit (48h Ta) et post-cuit à 110°C en fonction du temps de vieillissement en eaux déionisée et de mer à 20 et 60°C.

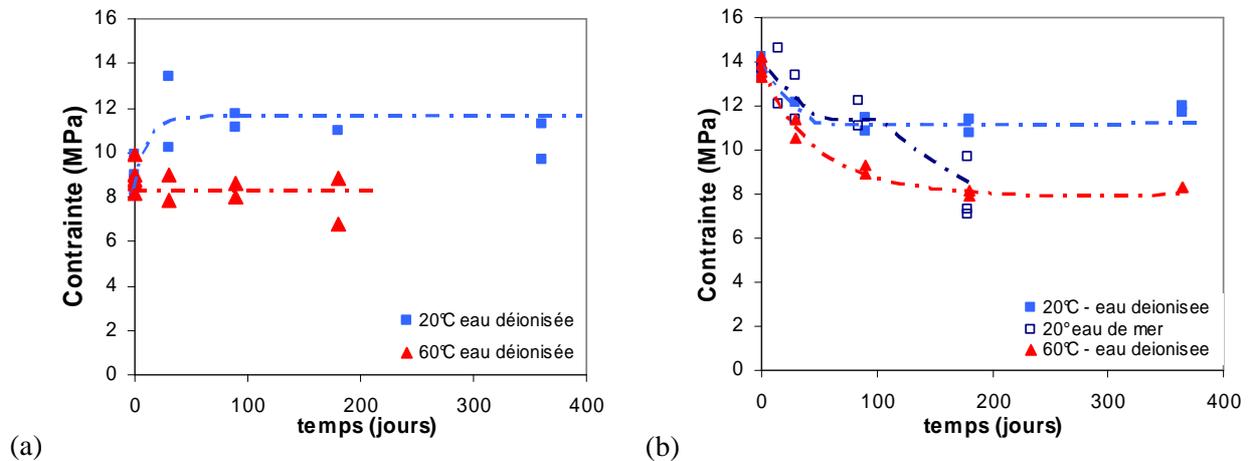


Figure 149 *Evolutions des contraintes à la rupture des assemblages DLS d'adhésif méthacrylate (a) 48h Ta et (b) pc 110°C vieillis en eaux déionisée désaérée et de mer à 20 et 60°C*

L'adhésif méthacrylate sous-cuit en assemblage DLS présente un comportement particulier. A 20°C, la contrainte à la rupture moyenne initiale de 9 MPa augmente après 1 mois de vieillissement et se stabilise à une valeur moyenne de 11 MPa. Par contre, à 60°C la valeur de contrainte à la rupture n'évolue pas sensiblement au cours du vieillissement et reste à une valeur moyenne de 8 MPa. Il a été démontré par une mesure de Tg (D.1.2.1.c) que les plaquettes de 1,5 mm d'épaisseur d'adhésif méthacrylate sous-cuit poursuivaient leur polymérisation à 60°C mais pas à 20°C. Ainsi, à 60°C au bout d'un mois le joint d'adhésif d'épaisseur 1 mm présenterait un niveau de polymérisation équivalent à celui du joint d'adhésif post-cuit à 110°C. Malgré cela, à 60°C le niveau de contrainte à la rupture n'évolue pas sensiblement durant le vieillissement, comme c'est le cas pour les éprouvettes post-cuites.

Les assemblages d'adhésif méthacrylate post-cuit à 110°C présentent une contrainte initiale de 14 MPa qui diminue durant le vieillissement. A 20°C, jusqu'à 3 mois de vieillissement il y a une diminution de la contrainte à la rupture qui est similaire pour l'eau de mer et l'eau déionisée. Néanmoins, à partir de 6 mois, alors que la contrainte se stabilise à une valeur de 11 MPa pour l'eau déionisée, elle chute à une valeur moyenne de 8 MPa pour l'eau de mer. A 60°C, la contrainte à la rupture diminue plus rapidement qu'à 20°C et se stabilise à une valeur de 8 MPa à partir de 6 mois de vieillissement.

On notera que, pendant le vieillissement à 20°C, l'élévation de la contrainte à la rupture de l'assemblage de l'adhésif méthacrylate sous-cuit est équivalente à celle de l'adhésif post-cuit à 110°C après diminution et stabilisation.

Afin de mieux appréhender le comportement des assemblages en vieillissement, il est nécessaire d'observer les faciès de rupture pour les différentes conditions de vieillissement.

c) *Faciès de rupture*

Les faciès de rupture des assemblages DLS de l'adhésif méthacrylate, sous-cuit et post-cuit à 110°C, représentatifs du comportement de ces assemblages sont présentés sur la Figure 150 pour le vieillissement à 20°C.

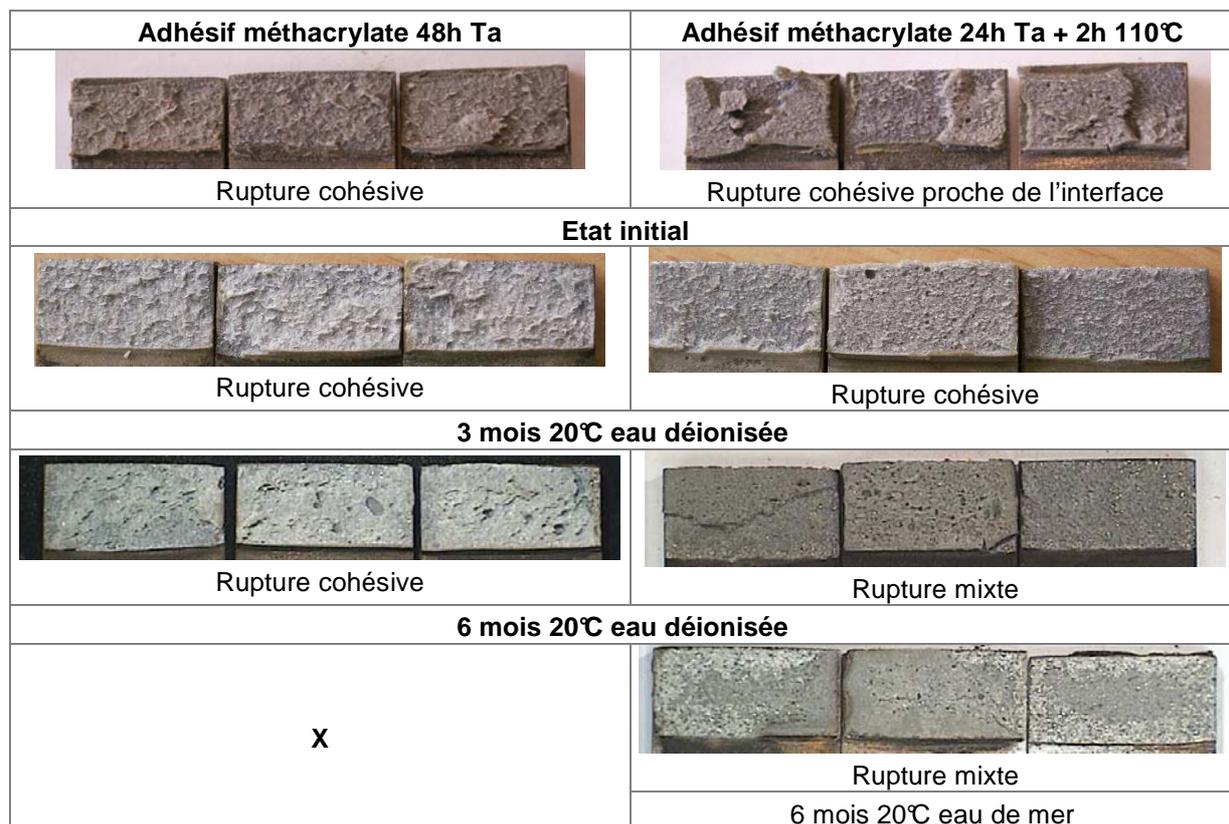


Figure 150 *Faciès de rupture des assemblages DLS de l'adhésif méthacrylate sous-cuit et post-cuit pour le vieillissement à 20°C en eau déionisée désaérée et en eau de mer*

A 20°C, le vieillissement n'affecte pas le mode de rupture des assemblages DLS d'adhésif méthacrylate sous-cuit : ils présentent une rupture cohésive. Par contre, les assemblages de l'adhésif post-cuit à 110°C voient leur faciès de rupture évoluer d'une rupture cohésive vers une rupture mixte. La zone adhésive prend la forme du front de diffusion d'eau et sa surface s'élève de façon plus rapide dans l'eau de mer que dans l'eau déionisée.

La Figure 151 présente les faciès de rupture des assemblages DLS de l'adhésif méthacrylate pour les deux niveaux de polymérisation vieillis à 60°C en eau déionisée.

A 60°C, les faciès de rupture obtenus sont très différents de ceux observés à 20°C. En effet, quel que soit le niveau de polymérisation considéré, la rupture devient très vite adhésive. Après un mois de vieillissement, la rupture est mixte, majoritairement adhésive, et devient adhésive après 3 mois. Lorsqu'on observe de plus près le joint de colle méthacrylate (Figure 151), on constate une dégradation de celui-ci sur la surface en contact avec le métal. En effet, une pigmentation marron est observée. Néanmoins, il est à noter que des assemblages DLS d'adhésif méthacrylate post-cuit à 110°C ont été placés pendant 3 mois dans une étuve à 60°C dans un environnement sec. Des essais mécaniques réalisés sur ces assemblages ont révélé que la rupture était cohésive, et la contrainte à la rupture similaire à celle des assemblages à l'état initial. Ainsi, cette dégradation de l'adhésif à l'interface avec l'acier n'est pas seulement due à la température de 60°C mais aussi à la présence de l'eau dans le joint de colle méthacrylate.

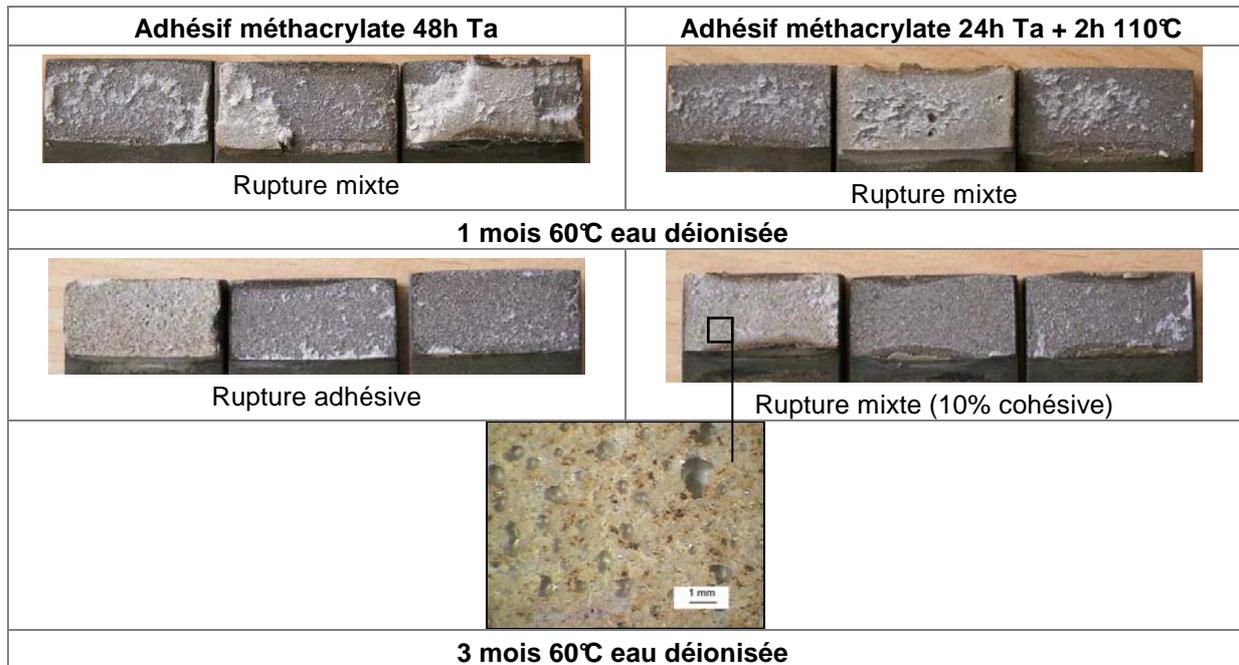


Figure 151 *Faciès de rupture des assemblages DLS de l'adhésif méthacrylate sous-cuit et post-cuit pour le vieillissement à 60°C en eau déionisée désaérée*

La Figure 152 résume et compare les évolutions du taux surfacique de rupture cohésive en fonction du temps de vieillissement pour les différentes conditions et la surface totale de recouvrement.

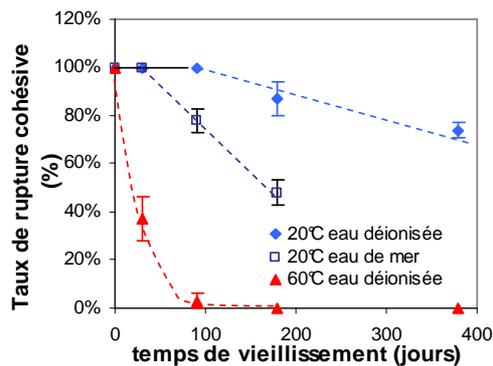


Figure 152 *Evolution du taux surfacique de rupture cohésive de l'adhésif méthacrylate post-cuit à 110°C pendant le vieillissement en eaux déionisée et de mer à 20°C*

On constate que l'élévation de la température de vieillissement et la présence d'oxygène et de sels dans l'eau de vieillissement paraît accélérer la dégradation de l'interface adhésif méthacrylate post-cuit/substrat d'acier.

d) Bilan

Les assemblages d'adhésif méthacrylate sous-cuit présentent une élévation de contrainte à la rupture à 20°C suivie d'une stabilisation et une rupture cohésive n'évoluant pas durant le vieillissement. Il a été démontré il n'y avait pas de poursuite de polymérisation qu'à 20°C donc cela ne peut expliquer cette élévation de contrainte. Par contre, cet adhésif présente un fort retrait pendant sa polymérisation et la mise en œuvre des assemblages impose une fixation des substrats. Cela induit des contraintes résiduelles dans le joint adhésif qui peuvent être relaxées par l'effet plastifiant de la prise en eau de l'adhésif [70] expliquant ainsi la hausse de la contrainte à la rupture avec le vieillissement.

A 20°C, les assemblages DLS d'adhésif méthacrylate post-cuits à 110°C présentent, jusqu'à 3 mois de vieillissement, une rupture en majorité cohésive et une diminution de la contrainte à la rupture

similaire pour l'eau déionisée et l'eau de mer. Après 3 mois, la rupture des assemblages est majoritairement cohésive pour l'eau déionisée et la contrainte à la rupture reste stable alors que pour l'eau de mer la rupture devient majoritairement adhésive et la contrainte chute.

Ainsi, la première diminution suivie de la stabilisation de la contrainte à la rupture est due à la perte de propriétés mécaniques de l'adhésif méthacrylate avec la prise en eau due à la plastification de l'adhésif par l'eau. En effet, cette évolution de la contrainte est similaire à celle des paramètres mécaniques de l'adhésif méthacrylate post-cuit à 110°C massif avec la prise en eau. La seconde diminution de la contrainte à la rupture pour l'eau de mer est due au passage de la rupture cohésive à une rupture majoritairement adhésive. En effet, l'eau de mer paraît détériorer plus rapidement l'interface acier/adhésif méthacrylate post-cuit 110°C. La rupture intervient au niveau de l'interface plutôt que dans le joint de colle diminuant ainsi la contrainte de rupture.

Les différentes conditions de vieillissement ont pu mettre en valeur deux facteurs accélérateurs de la dégradation de l'interface acier/adhésif méthacrylate post-cuit à 110°C : l'oxygène et/ou les sels marins et la température.

En effet, l'eau de mer entraîne un délaminage plus rapide de l'adhésif que l'eau déionisée désaérée. Les phénomènes de décohesion des adhésifs sur un substrat métallique par l'eau ont été expliqués par plusieurs théories (A.1.3.3). Notamment, plusieurs auteurs [2, 139, 165] ont montré l'existence dans certains cas d'une concentration critique d'eau à partir de laquelle le délaminage se produit.

La concentration d'eau au front de délaminage a été déterminée à partir du profil de concentration d'eau moyenne simulé dans le joint adhésif (Figure 147), pour les différentes conditions de vieillissement, et de la distance de rupture adhésive au niveau de la largeur de l'adhésif. Cette concentration est représentée sur la Figure 153 pour les différentes conditions de vieillissement. Les barres d'erreur représentent les écarts de mesure des distances de rupture adhésive et leurs conséquences sur les valeurs de concentration d'eau simulée.

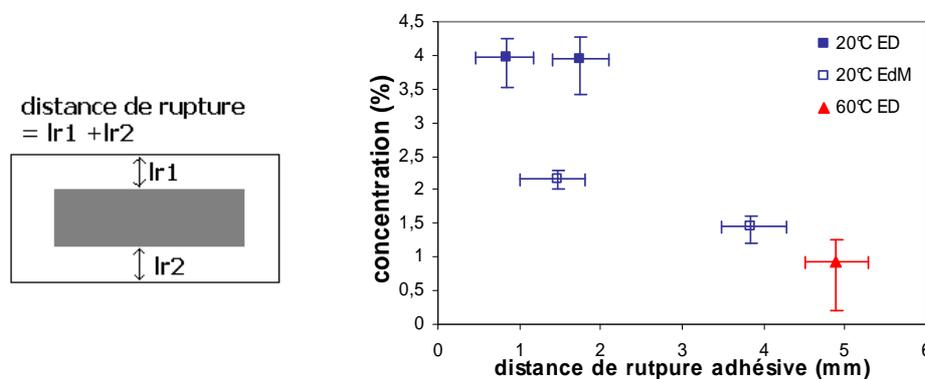
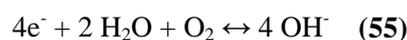
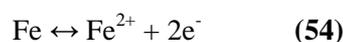


Figure 153 Concentration d'eau moyenne en fonction de la distance de rupture adhésive (largeur du joint de colle)

Pour l'eau déionisée, la valeur de concentration critique d'eau reste constante avec l'avancée de la rupture adhésive. Par contre, la concentration critique d'eau de mer est deux fois plus faible que celle d'eau déionisée et diminue avec l'avancée du front de décohesion. Cela montre que la présence d'oxygène et/ou de sels marins accélère la dégradation de l'interface et suggère l'intervention de phénomènes de corrosion dans cette décohesion. La corrosion du fer dans une solution aqueuse s'opère par un courant électrique intervenant entre un site anodique et un site cathodique [166]. En présence d'oxygène, au site anodique, il y a oxydation du fer (équation (54)) et au site cathodique la réduction de l'oxygène (équation (55)). Ce phénomène de corrosion est accéléré par la présence de sels dans la solution aqueuse qui élèvent la conductivité de cette dernière.



La réaction entre les ions ferreux et hydroxydes permet la formation d'oxydes de fer $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et d'autres produits de corrosion peuvent également être formés. Il a souvent été montré que la corrosion était un phénomène intervenant après délaminage (voir A.1.3.3). Cependant, Kinloch [2] a résumé les effets possibles de la réaction de corrosion sur le délaminage de revêtements ou adhésifs organiques sur un substrat d'acier.

- Une fine couche de produits de corrosion peut se former à l'interface et la rupture intervient dans cette couche d'oxydes. Ce n'est pas le cas ici car aucun produit de corrosion (rouille) ni changement de couleur n'ont été observés sur le substrat acier où est intervenue la rupture.
- Les oxydes de fer peuvent se dissoudre dans l'eau à l'interface sous l'action de son pH élevé (ions OH^-). Cela pourrait entraîner la formation de cloques par pression osmotique, de par la différence de potentiel chimique entre l'eau à l'interface et l'eau entrant dans l'adhésif.
- Les ions hydroxydes dus à la réaction cathodique peuvent causer l'hydrolyse rapide des liaisons moléculaires de l'interface adhésif méthacrylate-acier ou peuvent effectuer une saponification des groupements esters de l'adhésif à l'interface.

A 60°C , quel que soit le niveau de polymérisation, les assemblages DLS d'adhésif méthacrylate présentent rapidement une rupture adhésive. Cela explique la forte diminution de la contrainte à la rupture des assemblages DLS de l'adhésif méthacrylate post-cuit à 110°C et également la stabilité en contrainte à la rupture des assemblages DLS d'adhésif méthacrylate sous-cuit. En effet, à cette température, l'adhésif sous-cuit poursuit sa polymérisation et devient équivalent à celui post-cuit à 110°C . Et cette stabilité de la contrainte est due à la similitude des contraintes de rupture de l'adhésif sous-polymérisé et de l'interface acier / adhésif complètement polymérisé.

La concentration critique à 60°C en eau déionisée est également très faible par rapport à celle de l'eau déionisée et de l'eau de mer (Figure 153). Cela montre que la température de 60°C permet d'accélérer la dégradation de l'interface dans l'eau par rapport à une température de vieillissement de 20°C . A 60°C , la surface de l'adhésif méthacrylate est d'ailleurs mouchetée de points de pigmentations marron, traduisant une dégradation surfacique de l'adhésif sous l'effet de la température qui doit fragiliser l'interface adhésif méthacrylate/acier.

La Figure 154 résume l'évolution des contraintes à la rupture des assemblages DLS de l'adhésif méthacrylate en fonction de la masse d'eau simulée ainsi que la nature des ruptures de ces assemblages en vieillissement.

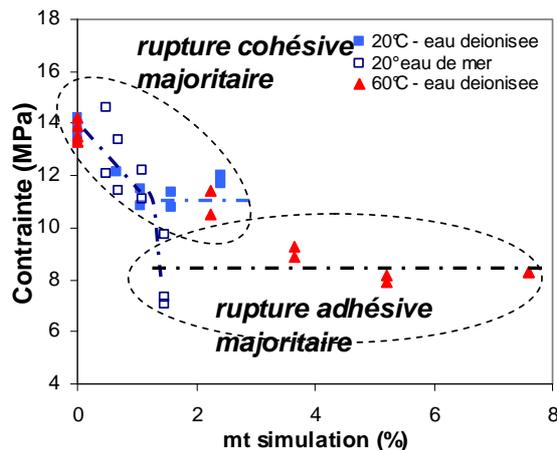


Figure 154 Evolution de la contrainte à la rupture des assemblages DLS d'adhésif méthacrylate pc 110°C en fonction de la masse d'eau simulée moyenne pour les vieillissements en eaux déionisée et de mer à 20 et 60°C

2.1.3 Conclusion

Pour chaque adhésif, la rupture des assemblages Double Lap Shear a été étudiée au cours de vieillissements en immersion à différents temps et dans différentes conditions. Afin de relier les contraintes et les faciès de rupture des assemblages au niveau de prise en eau des joints adhésifs, une simulation de diffusion d'eau par éléments finis a été effectuée pour chaque adhésif. Pour cela, nous faisons l'hypothèse d'une diffusion d'eau dans la masse de l'adhésif, sans effet interfacial.

Cette étude sur deux types d'adhésif a montré que la nature et même le niveau de polymérisation de l'adhésif importait beaucoup dans le mode de dégradation des assemblages en immersion.

Le niveau de prise en eau de l'adhésif époxy en assemblage n'affecte pas le faciès de rupture. Par ailleurs, la contrainte à la rupture diminue avec la prise en eau en trois étapes successives ne paraissant pas dépendre du faciès de rupture.

Les assemblages d'adhésif méthacrylate post-cuit à 110°C passent d'une rupture cohésive initiale à adhésive lors du vieillissement et cette évolution est fortement influencée par le milieu de vieillissement. Ainsi, la dégradation des propriétés mécaniques de l'assemblage acier/adhésif méthacrylate post-cuit à 110°C est due à la plastification de l'adhésif par l'eau puis à la dégradation par l'eau de l'interface adhésif-substrat.

Les assemblages d'adhésif méthacrylate sous-polymérisé ont montré à 20°C une bonne tenue mécanique avec le vieillissement et la rupture est toujours cohésive après un an d'immersion. Par contre, une température de vieillissement de 60°C poursuit la polymérisation de l'adhésif et accélère sa dégradation.

2.2 Vieillissement de l'assemblage Arcan

Les assemblages de type Arcan ont été utilisés uniquement pour l'étude du vieillissement des assemblages d'adhésif époxy. Le vieillissement a été réalisé à court terme sur des temps de 1 et 3 mois et en eau de mer à une température de 60°C. Les assemblages vieillis ont été sollicités dans trois directions : en traction ($\gamma=0^\circ$), en cisaillement ($\gamma=90^\circ$) et en traction-cisaillement ($\gamma=45^\circ$).

2.2.1 Comportement mécanique

Les courbes contrainte apparente ($F/S_{\text{recouvrement}}$) – déformation (déplacement/épaisseur) des assemblages Arcan à l'état initial et après vieillissements sont comparées sur la Figure 155.

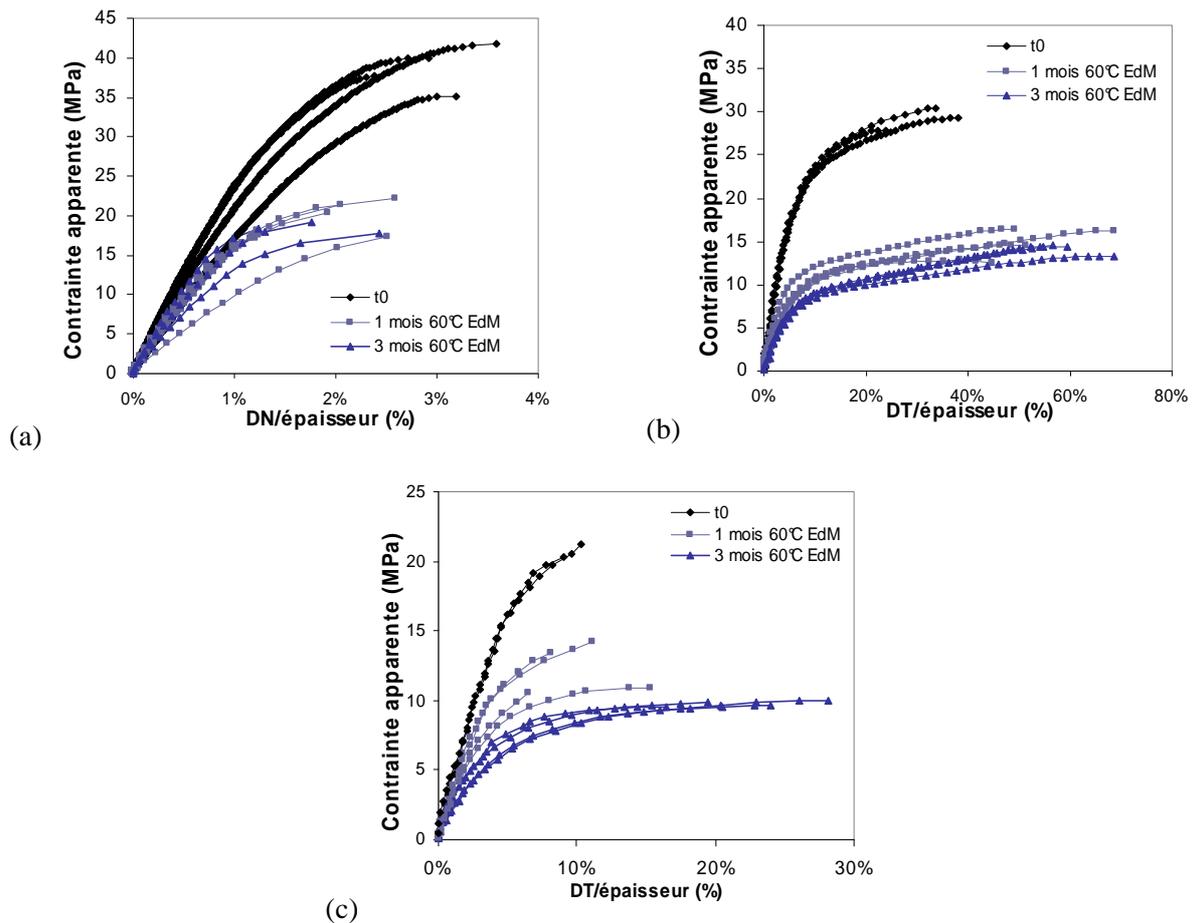


Figure 155 *Courbes Contrainte-déformation des assemblages Arcan de l'adhésif époxy vieillis en eau de mer à 60°C –solicitation en (a) traction, (b) cisaillement, (c) traction/cisaillement*

Selon le mode de sollicitation, le comportement des assemblages vieillis n'est pas le même. En traction (0°), la contrainte et la déformation à la rupture chutent de 50% environ avec le vieillissement mais la rigidité évolue peu. Par contre, pour les sollicitations en cisaillement et traction-cisaillement après 3 mois, la contrainte à la rupture diminue de 50% environ mais la déformation augmente jusqu'à 200% et la rigidité des assemblages diminue de 50 à 70% avec le vieillissement. On notera particulièrement que les courbes contrainte-déformation des assemblages vieillis sollicités à 90° présentent un comportement 'élasto-plastique' équivalent à celui de l'adhésif massif vieilli. Ainsi, la sollicitation en cisaillement révèle la plastification de l'adhésif époxy par l'eau et de façon plus marquée que la sollicitation en traction.

Les contraintes de limite élastique linéaire et de rupture des assemblages ont été déterminées pour les différents temps de vieillissement. Les enveloppes de plasticité et de rupture à l'état initial et après vieillissement sont ainsi comparées sur la Figure 156.

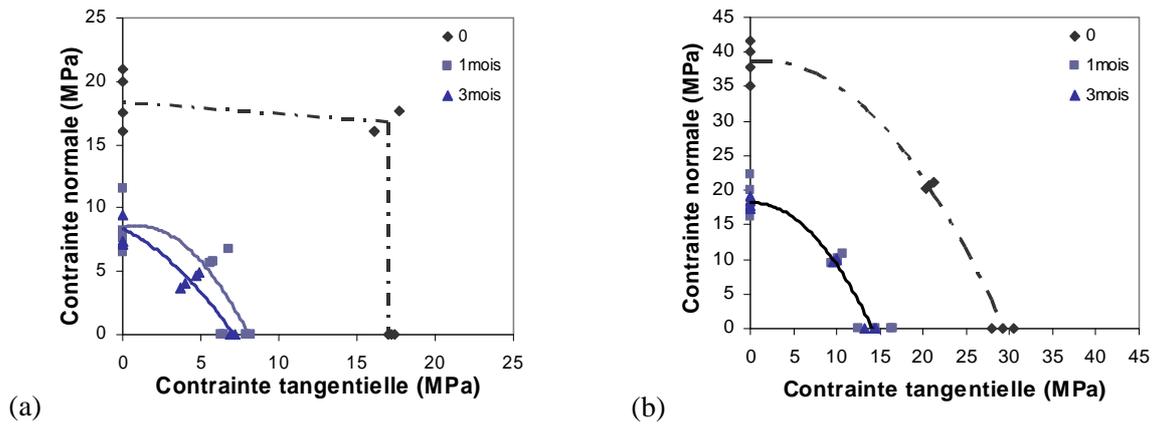


Figure 156 *Comparaison des enveloppes (a) de plasticité et (b) de rupture de l'assemblage Arcan d'adhésif époxy avant et après vieillissement en eau de mer à 60°C*

Les enveloppes de rupture et de plasticité de l'assemblage diminuent fortement avec le vieillissement. Comme pour l'adhésif massif, les contraintes de limite élastique diminuent avec la prise en eau. Après 1 mois, la valeur chute de 50% quel que soit le mode de sollicitation. A 3 mois, elle décroît seulement en traction-cisaillement. L'enveloppe de rupture s'amointrit avec le vieillissement de façon homothétique : dès 1 mois il y a une diminution de 50% des contraintes à la rupture. Néanmoins, les contraintes à la rupture n'évoluent plus entre 1 et 3 mois.

Afin de mieux comprendre le comportement mécanique des assemblages vieillis, il est utile d'observer leurs faciès de rupture.

2.2.2 Faciès de rupture

La Figure 157 compare les faciès de rupture des assemblages Arcan à base d'adhésif époxy à l'état initial et après des vieillissements de 1 et 3 mois. Seuls les faciès des assemblages en sollicitation en traction et en cisaillement sont représentés, car la sollicitation en traction-cisaillement entraîne le même type de rupture que celle en cisaillement.

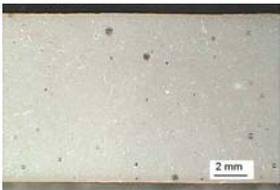
Etat initial	1 mois	3 mois
 Rupture cohésive	 Rupture mixte	 Rupture mixte
Traction		
 Rupture cohésive près de l'interface	 Rupture mixte	 Rupture mixte
Cisaillement		

Figure 157 *Faciès de rupture de l'assemblage Arcan de l'adhésif époxy avant et après vieillissement de 1 et 3 mois en eau de mer à 60°C*

Rappelons qu'à l'état initial, les assemblages d'adhésif époxy présentent une rupture cohésive en traction et cohésive proche de l'interface à 90° et 45°. Quel que soit le mode de sollicitation, la rupture des assemblages devient mixte avec le vieillissement à 60°C. En effet la zone de chanfrein du substrat

d'acier présente une rupture principalement adhésive. Au bout d'un mois de vieillissement, des zones de rupture cohésive subsistent au niveau du chanfrein, mais la totalité du chanfrein affiche une rupture adhésive après 3 mois et l'acier est assombri. Ainsi, il semble y avoir décohéation adhésif/acier durant le vieillissement puis corrosion de la surface d'acier à nu.

2.2.3 Simulation de diffusion

La diffusion de l'eau de mer a été simulée dans le joint de colle époxy de l'assemblage Arcan. Le joint a été modélisé en $\frac{1}{4}$ de symétrie et, de par sa forme géométrique particulière (chanfrein), un maillage tétraédrique a été utilisé.

La loi de comportement utilisée pour la simulation de diffusion d'eau est la loi de Fick en première approximation. En effet, malgré une prise en eau à deux étapes de l'adhésif époxy révélée en eau salée à 60°C, seule la première étape d'absorption intervient en 3 mois de vieillissement (Figure 159). L'eau salée donnant une absorption équivalente à l'eau de mer à 20°C, le coefficient de diffusion utilisé est celui déterminé sur les plaquettes de 1,5 mm d'épaisseur à 60°C en eau salée. L'écart type de mesure du coefficient de diffusion est pris en compte dans la modélisation.

La cartographie de la concentration en eau au plan médian du joint d'adhésif époxy et le profil de concentration sur la largeur de l'adhésif sont représentés sur la Figure 158 pour les temps de vieillissement de 1 et 3 mois. La concentration maximale d'eau de 1 correspond à une valeur massique de 4,5% d'eau.

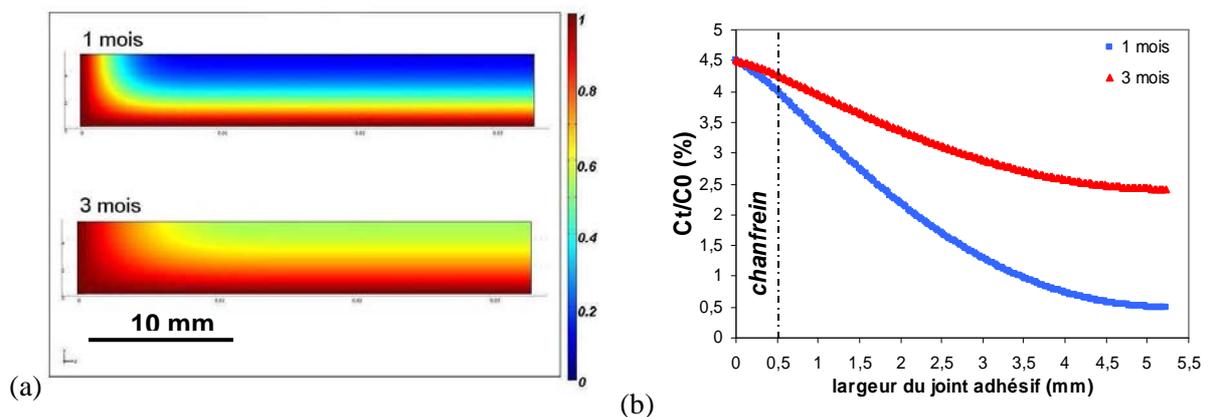


Figure 158 (a) Cartographie de concentration d'eau de mer dans le joint d'adhésif époxy et (b) profil de concentration sur la largeur du joint à $t = 1$ et 3 mois de vieillissement en eau de mer à 60°C

Dès 1 mois de vieillissement le chanfrein apparaît pratiquement 'saturé' en eau. Vu l'état avancé de la prise en eau au niveau du chanfrein dès le premier mois de vieillissement, aucune concentration critique d'eau pour le délaminage ne peut être déterminée. Néanmoins, on constate qu'une concentration d'eau entre 2,5 et 4% à 3 mois de vieillissement ne paraît pas endommager l'interface de la surface plane du joint adhésif.

La masse d'eau diffusée dans le joint de colle a été calculée en intégrant la concentration d'eau sur le volume de la géométrie. L'évolution de la masse d'eau est représentée en fonction de la racine carrée du temps sur la Figure 159.

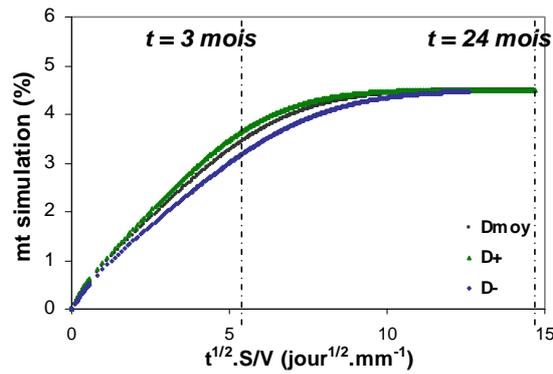


Figure 159 Masse simulée d'eau de mer dans le joint d'adhésif époxy de l'assemblage Arcan

On constate que la saturation de la première absorption d'eau interviendrait au bout de deux ans de vieillissement. Ainsi, le choix de la loi de Fick pour la diffusion d'eau dans le joint de colle est adéquat dans la durée de vieillissement étudiée.

Les valeurs de rigidité et de contrainte de la limite élastique linéaire des assemblages vieillis sollicités en traction et cisaillement sont représentées en fonction de la masse d'eau simulée sur la Figure 160.

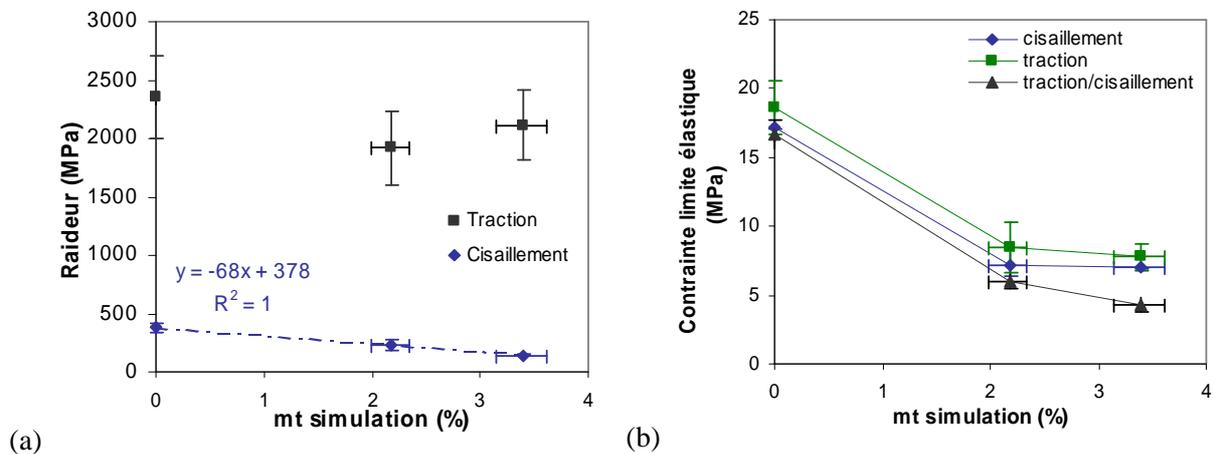


Figure 160 Evolution en fonction de la masse d'eau simulée de (a) la rigidité et (b) la contrainte de limite élastique linéaire des assemblages vieillis

En considérant la dispersion des valeurs de rigidité des assemblages d'adhésif époxy, on peut considérer que la rigidité de traction des assemblages n'évolue pas avec la prise en eau de l'adhésif. En revanche, la rigidité de cisaillement décroît linéairement avec la prise en eau, et chute en moyenne de 61 % par rapport à son état initial.

La contrainte à la limite élastique diminue avec la prise en eau et se stabilise pour une masse d'eau de 2 à 3% environ. Ainsi, comme l'adhésif époxy massif, l'adhésif époxy en assemblage perd ses propriétés mécaniques dès quelques pourcentages d'eau absorbée à cause de la plastification du réseau époxy par l'eau et de la diminution de T_g .

2.2.4 Bilan

Les assemblages Arcan d'adhésif époxy ont été vieillis en eau de mer à 60°C pendant 1 et 3 mois. Les propriétés comportement mécanique des assemblages vieillis et sollicités en traction, cisaillement et traction-cisaillement ont pu être mesurées. La prise en eau de l'adhésif entraîne une dégradation de l'interface adhésif-substrat par l'eau au niveau du chanfrein. Les assemblages perdent une partie de leurs propriétés mécaniques avec la prise en eau de l'adhésif. Les sollicitations en cisaillement et en traction-cisaillement ont permis de mettre en valeur l'effet de la plastification de l'adhésif par l'eau : les rigidités et contraintes (rupture et limite élastique) diminuent fortement et la déformation à la

rupture augmente. Par contre, la sollicitation en traction induit une perte de contrainte à la rupture assortie d'une diminution de la déformation à la rupture pas une chute sensible de la rigidité. La réduction de la déformation à la rupture peut s'expliquer par la dégradation de l'interface qui peut amorcer une rupture prématurée de l'assemblage. En effet, la fragilisation mécanique de l'interface aura une portée plus importante sur la rupture en traction car sollicitée en série que celle en cisaillement. Cela peut également expliquer la constance de la rigidité, de par une surface sollicitée diminuée induisant une élévation de la contrainte qui compenserait la perte de contrainte liée à la plastification.

Les enveloppes de plasticité et de rupture des assemblages ont pu être établies en fonction du vieillissement et donc de la prise en eau de l'adhésif.

F. MODELISATION DES ASSEMBLAGES

Le but ultime de ce travail de thèse est d'intégrer les données expérimentales décrites dans les précédents chapitres, notamment pour l'adhésif massif, dans un modèle numérique permettant de décrire le comportement d'assemblages en vieillissement. Il est important de noter que l'adhésif étudié pour la modélisation est l'adhésif époxy. Les assemblages qui ont été modélisés sont ceux étudiés expérimentalement, c'est-à-dire les assemblages Double Lap Shear et Arcan. La modélisation par éléments finis s'effectue à l'aide du logiciel *Comsol Multiphysics*TM. Dans un premier temps, nous nous attarderons sur l'état de contrainte du joint adhésif dans les assemblages à l'état initial et son influence sur sa rupture. Ensuite, nous étudierons l'évolution de cet état de contrainte sous l'influence de la diffusion d'eau et proposerons une méthode simple pour évaluer l'endommagement plastique de l'adhésif en assemblage.

1 Modélisation mécanique d'un assemblage Double Lap Shear (DLS)

1.1 Etat initial

L'objectif de cette étude est d'établir et analyser la cartographie des contraintes au sein de l'épaisseur d'un joint adhésif dans un assemblage de type Double Lap Shear (DLS). Pour commencer, nous allons présenter une modélisation analytique du comportement élastique d'un assemblage DLS. Ensuite, nous allons exposer le modèle par éléments fini que nous avons développé. La première étape de l'étude par éléments finis se restreint au cas d'un déplacement imposé dans le domaine élastique. La seconde étape de modélisation mécanique étudie le front de déformation plastique effective au sein de l'épaisseur d'adhésif en fonction du déplacement.

1.1.1 Modèle analytique

Xiao et al. [167] ont développé un modèle analytique simple pour simuler le déplacement d'un joint d'adhésif dans une éprouvette Double Lap Shear en fonction de la force appliquée au système. Ils ne considèrent pas le moment de flexion apporté par le fléchissement des substrats extérieurs. Nous allons expliquer rapidement le développement de cette solution analytique.



Figure 161 Schéma d'un assemblage DLS sous une sollicitation

Soit les longueurs l_1 et l_2 , respectivement, les longueurs non encollées des substrats simple et double et l_3 la longueur de recouvrement de l'adhésif dans l'assemblage. Le déplacement total est dû à la déformation élastique en traction des substrats (Δu_1 et Δu_2), en cisaillement (Δu_{3s}) et en traction de l'épaisseur d'adhésif (Δu_{3t}). Il s'exprime comme suit :

$$\Delta u = \Delta u_1 + \Delta u_2 + \Delta u_3 + \Delta u_{3t} = \frac{Fl_1}{btE} + \frac{Fl_2}{btE} + \frac{Ft_a}{2bl_3G} + \frac{Fl_3}{btE} \quad (56)$$

Pour $l_1=l_2$, on obtient :

$$\Delta u = \frac{Fl_1}{btE} \left(1 + \frac{l_2}{2l_1} + \frac{tt_a E}{2l_1 l_3 G} + \frac{l_3}{2l_1} \right) \quad (57)$$

Avec Δu : déplacement totale du système
 F : force appliquée au système
 E : module en traction du substrat
 G : Module de cisaillement de l'adhésif
 ta : épaisseur de l'adhésif
 t : épaisseur de substrat

Cette relation analytique permet de prédire la rigidité d'un assemblage DLS. Xiao et al. [167] ont montré que l'évolution force-déplacement analytique correspondait aux essais.

1.1.2 Modélisation du Double Lap Shear sous Comsol®

a) Géométrie et maillage

Le modèle par éléments finis des éprouvettes DLS est développé en 2D sous l'outil *Comsol Multiphysics*®. Pour diminuer l'effort de calcul (mémoire et temps), la moitié de la pièce est modélisée et une symétrie plane est appliquée à l'assemblage. Les dimensions de la géométrie du modèle sont :

- Substrats : 100 x 5 mm²
- Joint adhésif : 1 x 12,5 mm²

L'extrémité double du DLS est fixée, les déplacements selon x et y sont nuls. Un déplacement ax est imposé à l'extrémité simple du DLS (Figure 162).

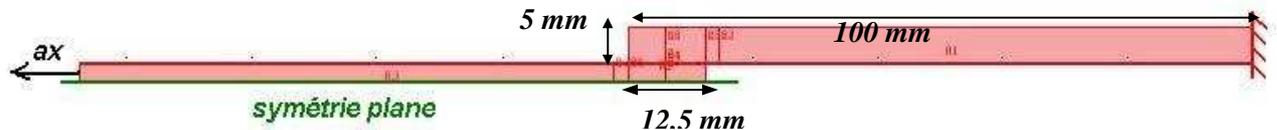


Figure 162 Géométrie 2D du Double Lap Shear avec une symétrie plane et les conditions limites appliquées au modèle

Les éléments appliqués quadrangles pour l'adhésif et triangles pour les substrats (Figure 163), sont des éléments de Lagrange quadratiques. La partie qui doit être observée avec attention est le joint d'adhésif entre les deux substrats, en particulier aux extrémités de la longueur de joint et aux interfaces adhésif-substrat. Il a été montré par JY Cognard [168] qu'il est nécessaire d'appliquer 40 éléments au minimum dans une épaisseur de 0,2 mm pour observer les concentrations de contraintes aux extrémités des joints adhésifs. Après une étude sur la taille des éléments, nous avons déterminé un minimum de 100 éléments sur une épaisseur d'adhésif de 1 mm afin d'observer le maximum de contrainte aux extrémités des joints. Ces 100 éléments sont distribués de façon exponentielle vers les substrats afin d'affiner les éléments à l'interface adhésif-substrat.

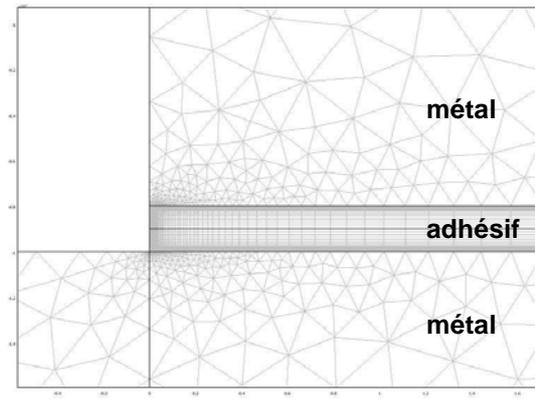


Figure 163 Maillage de la géométrie DLS

b) Paramètres des sous-domaines

Loi de comportement

Le modèle est développé en déformation plane c'est à dire qu'on considère que la déformation principale dans la direction 3 (direction z) est nulle ($\epsilon_3=0$). Cela permet de simplifier les matrices de déformation et contrainte. Cette hypothèse peut être appliquée pour les systèmes dont une des dimensions est plus élevée que les deux autres. Dans notre cas, la partie qui nous intéresse plus particulièrement est le joint d'adhésif et la dimension du joint de colle non représentée est deux fois plus importante que la longueur de recouvrement.

Le but de la modélisation par éléments finis de l'assemblage Double Lap Shear est de visualiser l'endommagement plastique du joint de colle dans l'assemblage en sollicitation. Ainsi, la loi de comportement du matériau d'adhésif époxy est une représentation 'élasto-plastique'. Pour un matériau élasto-plastique isotrope, sans contrainte résiduelle initiale, la relation contrainte-déformation s'écrit :

$$\underline{\sigma} = D \underline{\epsilon}_{el} = D (\underline{\epsilon} - \underline{\epsilon}_p) \text{ avec } \underline{\epsilon} = \underline{\epsilon}_{el} + \underline{\epsilon}_p \quad (58)$$

- avec $\underline{\sigma}$: tenseur de contraintes
 $\underline{\epsilon}_{el}$: tenseur des déformations élastiques
 $\underline{\epsilon}_p$: tenseur des déformations plastiques
 D : matrice de rigidité

Le tenseur de contraintes peut être divisée en deux parties : le tenseur de contrainte hydrostatique et le tenseur de contrainte déviatorique. Pour définir le seuil d'endommagement irréversible, il est important de déterminer le seuil de plasticité du système. Il existe de nombreux critères de plasticité, mais le plus utilisé est le critère de Von Mises. Ainsi en considérant un critère de plasticité de Von Mises et une loi d'écrouissage isotrope on obtient la loi de comportement suivante :

$$f(\underline{\sigma}, R) = \sqrt{J_2(\underline{\sigma})} - \sigma_y - R(p) = 0 \quad (59)$$

- avec f : Fonction de plasticité de Von Mises
 $\underline{\sigma}$: Tenseur des contraintes
 σ_y : contrainte de seuil de plasticité (σ_{vm})
 R : fonction décrivant l'écrouissage isotrope
 p : déformation plastique cumulée
 J_2 : 2^{ème} invariant du tenseur déviatorique de contraintes

$$J_2 = (1/6) \cdot ((\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2) \quad (60)$$

- avec σ_1, σ_2 & σ_3 : contraintes principales selon les directions principales 1, 2 et 3

Dans le cas d'un chargement uniaxial monotone, nous obtenons $\sigma = \sigma_y + R(p)$ qui décrit la courbe d'écrouissage et $\epsilon_{11}^p = \epsilon^p = p$. Le module plastique est évalué par la pente de la courbe du domaine plastique E_p .

Il est à noter que le critère de plasticité de von Mises ne prend pas en compte la pression hydrostatique, bien qu'il ait été démontré que cette dernière avait un rôle important dans la plasticité des polymères. Il existe notamment le critère de Drucker-Prager qui prend en compte cette pression hydrostatique et qui a été utilisé par Duncan et Dean [169] et également par Mario [139].

Paramètres des matériaux

Les substrats des assemblages sont en acier S235. Nous avons considéré l'acier comme un matériau isotrope élastique dont les caractéristiques à température ambiante sont données dans le Tableau 3 (B.1.1.1).

L'adhésif époxy est considéré comme un matériau isotrope 'élasto-plastique' avec un écrouissage isotrope. Les paramètres définissant ce modèle sont ceux déterminés expérimentalement en traction uniaxiale sur l'adhésif massif (Tableau 17 C.2.2.1.a).

c) Résultats

Dans un premier temps, nous allons analyser la cartographie des contraintes au sein de l'épaisseur d'adhésif pour un déplacement imposé donné dans le domaine élastique. Ensuite, nous observerons le front de déformation plastique effective au sein de l'épaisseur d'adhésif en fonction du déplacement.

Cartographie des contraintes à un déplacement imposé de 0,002 mm

L'évolution des contraintes a été extraite à 3 niveaux dans le joint de colle à $e=0$ (1) (nœuds intérieurs du 1^{er} élément de l'adhésif à l'interface), $e=0,5\text{mm}$ (2) et $e=1\text{mm}$ (3) (voir Figure 164) lors d'un déplacement imposé de $2\ \mu\text{m}$ correspondant au domaine élastique de l'adhésif époxy. La Figure 165 représente les contraintes tangentielles (σ_x), normales (σ_y), de cisaillement (τ_{xy}) et de Von Mises (σ_{vm}) en fonction de la longueur de recouvrement des 3 lignes.

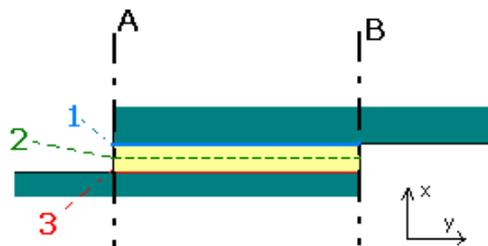


Figure 164 Lignes d'évaluation des contraintes et déformation dans le joint d'adhésif époxy

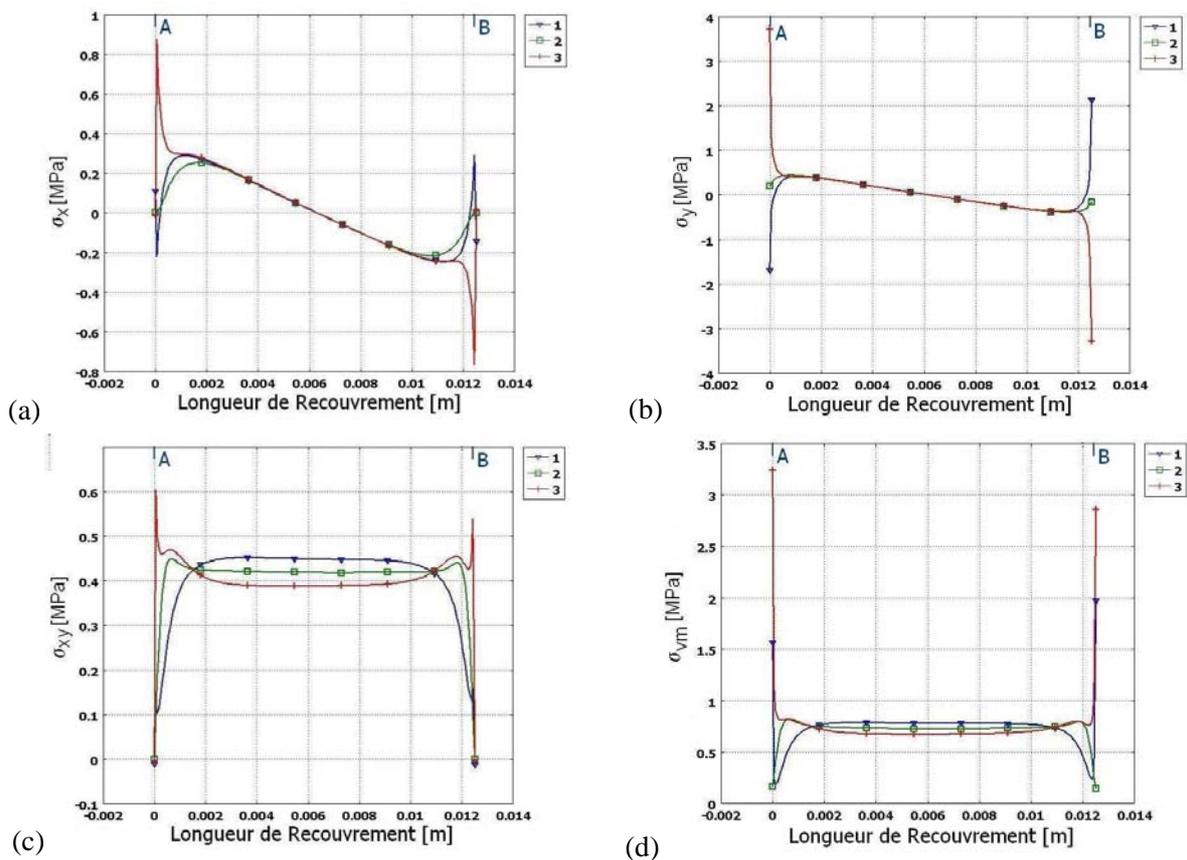


Figure 165 *Contrainte tangentielle σ_x (a), normale σ_y (b) et de cisaillement τ_{xy} (c) et contrainte équivalente de plasticité de Von mises σ_{vm} (d) en fonction de la longueur de recouvrement (m) du joint d'adhésif*

Sur la ligne médiane du joint de colle (ligne 2), les contraintes sont uniformes. Par contre, les lignes à l'interface adhésif-substrat présentent des concentrations de contraintes aux extrémités de l'adhésif, en particulier à l'interface avec le substrat simple de l'assemblage (ligne 3).

En effet, on note un pic de contrainte aux extrémités de la ligne 3 particulièrement visible sur les contraintes normales et de Von Mises. Cette concentration de contrainte est plus élevée sur l'extrémité A que sur l'extrémité B (Figure 164). Ce pic de contrainte est un phénomène appelé "effet de bord" dû à l'angle droit de l'adhésif sur le substrat. Cet effet de bord a notamment été mis en valeur par plusieurs travaux de Adams [30]. Plus récemment Cognard et al. [168] ont développé une géométrie en forme de bec à l'extrémité des substrats pour éviter cette concentration de contrainte qui peut initier la rupture prématurée des assemblages. Dans notre cas, d'après la contrainte de Von Mises, on obtient une valeur environ 4,5 fois plus élevée au bord par rapport au centre.

L'assemblage Double Lap Shear est utilisé pour diminuer le moment de flexion très élevé présent dans les assemblages simple recouvrement. Cependant, l'évolution de la contrainte normale dans le joint de colle montre bien le fléchissement des substrats extérieurs (double) qui impose une contrainte de traction sur un bord et une contrainte de compression sur l'autre bord. Comme l'avait déjà mis en valeur Volkersen [2, 28, 30] par son développement analytique, il y a un fort risque que la rupture intervienne à l'endroit où la contrainte de traction est générée, d'autant plus s'il y a un "effet de bord" qui s'accumule (extrémité de la ligne 3).

Évolution de la plasticité dans l'épaisseur d'adhésif

Afin d'évaluer la plasticité du joint de colle nous représentons un paramètre qui est la déformation effective ou équivalente plastique ϵ_{pe} (expression (61)) C'est une variable scalaire représentant la quantité de déformation plastique ϵ_{ij}^p contenu dans le tenseur de déformation plastique. La

déformation plastique équivalente pour l'érouissage ne considère que les déformations plastiques croissantes.

$$\dot{\epsilon}_{pe} = C \sqrt{\dot{\epsilon}_{ij}^p \dot{\epsilon}_{ij}^p} \quad (61)$$

avec pour le critère de Von Mises $C = \sqrt{2/3}$.

Ainsi, en utilisant le paramètre de déformation plastique équivalente supérieure à 0 nous pouvons représenter l'évolution de la surface de plasticité dans l'épaisseur du joint de colle en fonction du déplacement imposé. Nous représenterons seulement la moitié de l'adhésif du côté du substrat simple (Figure 166) car les déformations plastiques sont visibles principalement à cet endroit.

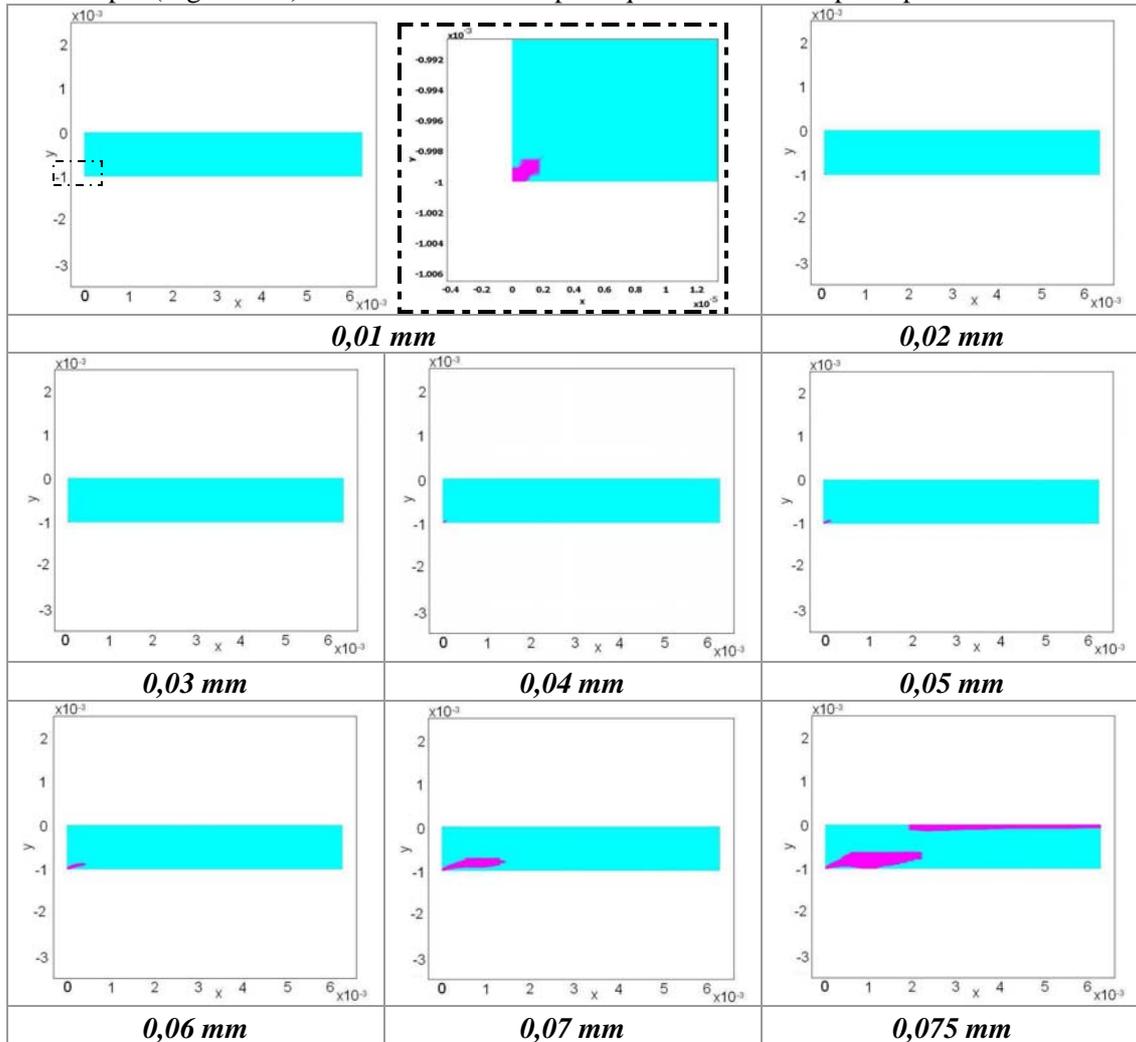


Figure 166 Évolution du front de déformation plastique effective dans l'épaisseur d'adhésif dans la partie côté substrat simple à différents pas de déplacement imposé

Dès les faibles déplacements, nous notons l'apparition d'une plasticité dans le coin bas de l'adhésif due à l'effet de bord et au fléchissement du substrat métallique. Ensuite, le front de plasticité se développe le long de l'interface inférieure du joint. A partir d'un déplacement imposé de 0,075 mm, la déformation plastique apparaît également à l'interface supérieure du joint. Il est à noter que cette représentation ne montre pas les gradients de déformation. Pour définir le niveau de chaque déformation, l'évolution de chacune est représentée en fonction de l'épaisseur de joint à l'extrémité et dans la zone plastifiée ($x = 0,8\text{mm}$) (Figure 167).

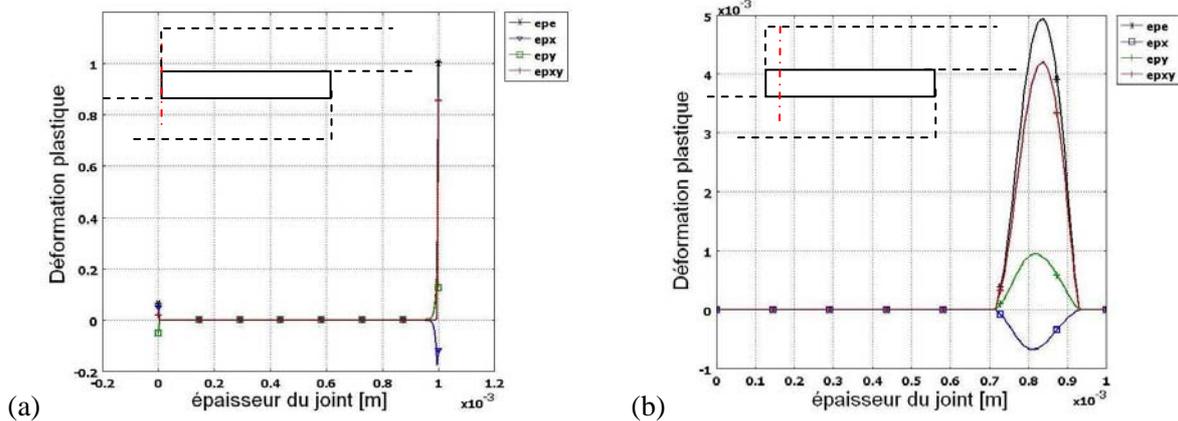


Figure 167 Évolution des déformations plastiques (ϵ_x , ϵ_y , ϵ_{xy} et ϵ_{pe}) en fonction de l'épaisseur du joint d'adhésif pour un déplacement de 0,08mm à $x=0$ mm (a) & $x=0,8$ mm(b)

Les déformations plastiques à l'extrémité et à l'intérieur du joint ne sont pas de même nature. A l'extrémité du joint, à l'interface inférieure, c'est la déformation plastique normale qui est majoritaire de par l'effet de bord et le fléchissement du substrat extérieure. Par contre, à l'intérieur de l'adhésif c'est la sollicitation en cisaillement qui est majoritaire mais une déformation normale plastique est tout de même significative. Cependant le niveau de déformation plastique à l'extrémité est beaucoup plus élevé qu'à l'intérieur du joint : le maximum de e_{pe} atteint une valeur de 1 à l'extrémité et de $5 \cdot 10^{-3}$ à l'intérieur de l'adhésif. ($e_{pe_{max}}(ext) = 200 \cdot e_{pe_{max}}(int)$). Ainsi, cela confirme bien que la rupture devrait avoir lieu à l'interface avec le substrat central.

1.1.3 Comparaison essai et modèles analytiques et par EF

a) Essai expérimental

La déformation des 2 joints de colle des assemblages DLS a été mesurée durant la sollicitation des assemblages grâce à la mesure de déplacement des substrats par imagerie numérique (voir Matériaux et méthodes). La Figure 168 (a) représente les déplacements tangentiels et normaux des joints de colle et la Figure 168 (b) représente la courbe contrainte-déformation de l'assemblage DLS où la déformation correspond aux déplacements tangentiels des joints de colles divisés par leur épaisseur.

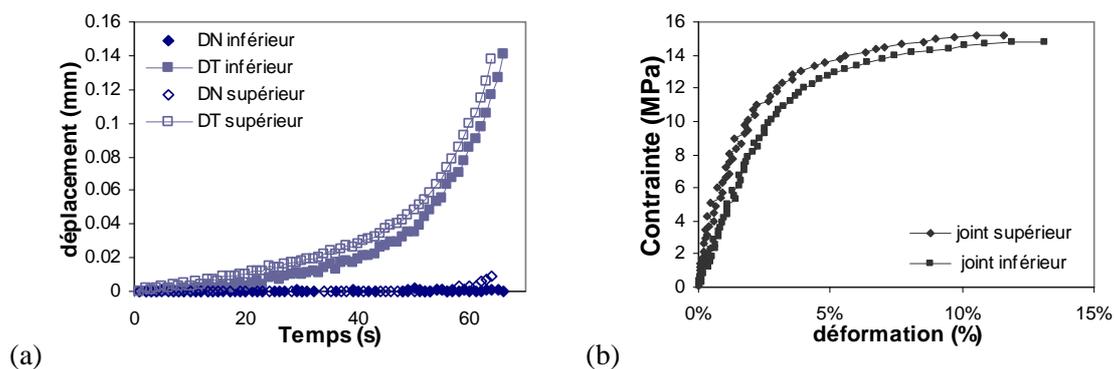


Figure 168 Evolution des déplacements transversaux (DT) et normaux (DN) durant l'essai (a) & évolution de la contrainte en fonction des déformations des deux épaisseurs d'adhésifs (b)

La mesure des déplacements a pu mettre en évidence qu'il n'y a pas de déplacements normaux au centre de l'épaisseur d'adhésif et qu'il y a une légère dissymétrie des déplacements des deux joints d'adhésifs. La contrainte à la rupture mesurée est de 14MPa pour une déformation de 12%.

La courbe expérimentale se divise en deux parties : une première partie linéaire jusqu'à $\tau = 10$ MPa puis une seconde partie où il y a une diminution de la pente contrainte-déformation jusqu'à rupture

complète de l'assemblage. En observant attentivement les images de déplacement obtenues pendant l'essai, il est possible de visualiser une fissure, localisée à l'interface adhésif-substrat à partir du point A (Figure 169(a)) à partir d'une valeur de contrainte de 11,2 MPa. Cela montre que le changement de pente de la courbe contrainte-déformation vers 12 MPa correspond à l'initiation et à la propagation d'une fissure. De plus, l'initiation de cette fissuration est localisée à l'endroit où s'initie la déformation plastique déterminée par modélisation par éléments finis.

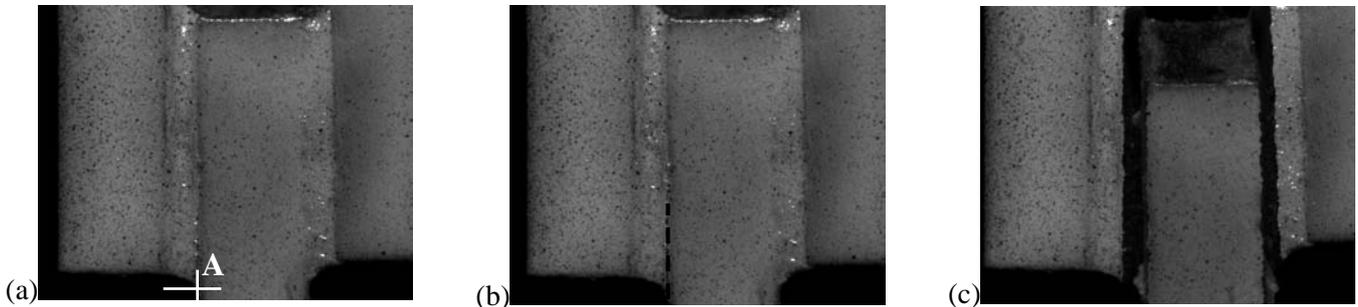


Figure 169 Image de la rupture à l'interface de l'assemblage DLS d'adhésif époxy (a) & (b) à $\tau \sim 15$ MPa et (c) après rupture complète de l'assemblage

b) Comparaison expérimental, modèle analytique et modèle EF

La Figure 170 compare les évolutions force-déformation de l'essai expérimental de traction de DLS, et les courbes obtenues à partir des modèles analytique et par éléments finis. L'évolution force-déformation du modèle EF est obtenue en intégrant la force de réaction sur l'arête extrême du substrat simple où le déplacement est imposé.

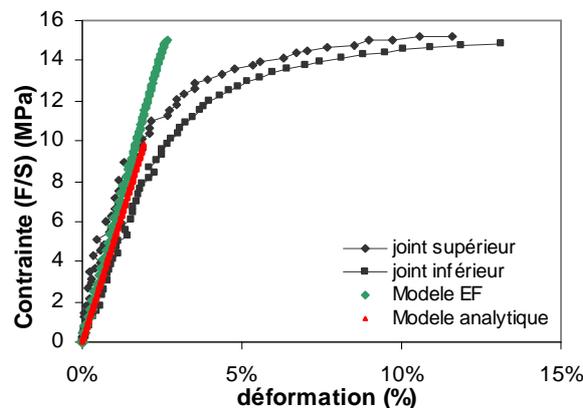


Figure 170 Comparaison de la courbe force-déformation expérimental (joints supérieurs et inférieurs) d'un DLS à base d'adhésif époxy avec les courbes simulées à partir des modèles analytique et éléments finis

Dans un premier temps, nous pouvons constater que le modèle analytique de Xiao et al. donne une valeur de rigidité du même ordre de grandeur que la rigidité expérimentale (Figure 170). En effet la pente de la courbe du modèle analytique est proche de celle de la première partie de la courbe expérimentale. La courbe du modèle par EF présente une pente du même ordre de grandeur que celle de la courbe du modèle analytique et reste dans l'ordre de grandeur de la rigidité expérimentale. On notera que la présence de déformation plastique dans le joint de colle ne paraît pas affecter la linéarité de la courbe contrainte-déformation du modèle par éléments finis.

Le changement de pente dans la courbe expérimentale force-déformation correspond à une force de 6kN et une déformation de 1,7%. Cette déformation correspond à un déplacement imposé de 0,05 mm dans le modèle présenté précédemment. Ainsi nous présentons pour ce déplacement la zone plastique et l'évolution des contraintes à l'interface adhésif-substrat simple (ligne 3) (Figure 171).

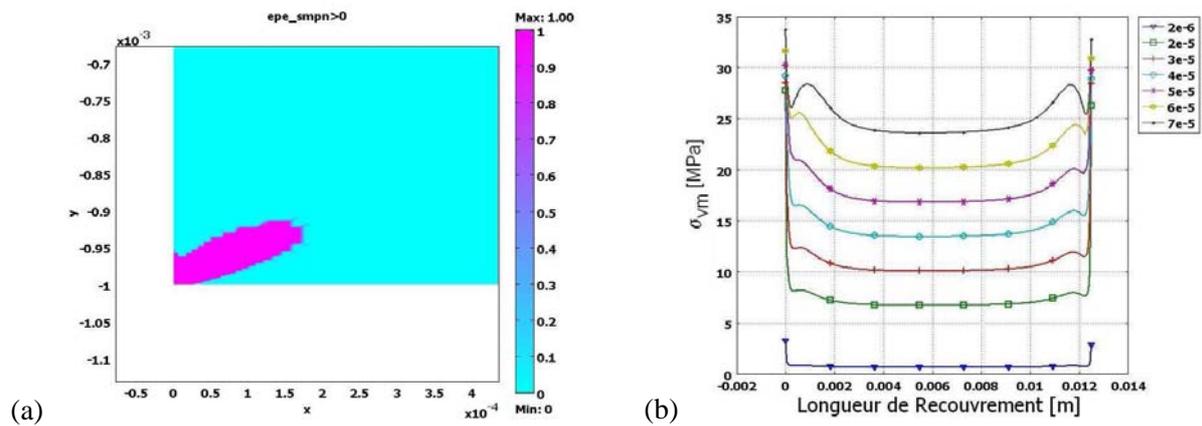


Figure 171 (a) Zone de déformation plastique dans l'adhésif époxy et (b) évolution des contraintes (σ_x , σ_y , τ_{xy} , σ_{vm}) en fonction de la longueur de recouvrement (m) sur la ligne 3 pour différents pas de déplacements

A un déplacement imposé de 0,05 mm, il y a une zone plastique le long de l'interface sur une longueur de 0,15 mm. A l'extrémité du joint, on note une contrainte équivalente de Von Mises de 30 MPa, plus élevée que la contrainte à la rupture de l'adhésif époxy. Cela correspond bien à la fissure observée expérimentalement à cet endroit du joint d'adhésif, due à l'effet de bord et au fléchissement des substrats. Cette forte concentration de contrainte de Von Mises est principalement due à la contrainte normale (σ_y) générée le long de la ligne 3.

1.1.4 Conclusion

Un modèle par éléments finis a été développé pour simuler le comportement mécanique d'un assemblage Double Lap Shear à base d'adhésif époxy à l'état initial. Une cartographie des contraintes et du front de plasticité ont été présentés. Nous avons ainsi confirmé un fléchissement des substrats entraînant la présence d'un moment de flexion au sein de l'adhésif. La présence d'un effet de bord dû à la forme géométrique de l'adhésif sur le substrat (angle droit) a été également mise en valeur. Ces deux phénomènes entraînent une concentration de contrainte à l'extrémité du joint, en particulier à l'extrémité de l'interface du substrat simple et de l'adhésif. En comparant le modèle par EF à un modèle analytique et à un essai expérimental, nous avons pu vérifier le modèle par EF. En particulier, le modèle développé dans ce travail a pu prédire et localiser la rupture à l'interface de l'essai expérimental de DLS à l'interface substrat simple-adhésif en observant le front de plasticité et en comparant la contrainte équivalente de Von Mises à la contrainte à la rupture de l'adhésif.

1.2 Modélisation mécanique du vieillissement d'un assemblage Double Lap Shear (DLS) – Couplage mécanique-diffusion

La modélisation des assemblages en vieillissement s'effectue grâce à un couplage des lois de comportement mécanique et de diffusion en eau dans le joint de colle. Nous allons tout d'abord exposer les paramètres du modèle, notamment les relations liant les paramètres mécaniques de l'adhésif massif à la concentration en eau. Ensuite, nous présenterons l'évolution de l'état de contrainte dans le joint d'adhésif époxy déterminée par la modélisation par éléments finis. Nous comparerons ensuite l'évolution de l'endommagement plastique aux valeurs de rupture expérimentales de l'assemblage DLS en vieillissement.

1.2.1 Paramètres du modèle par éléments finis

Le maillage et la géométrie utilisés pour cette modélisation sont ceux développés pour l'assemblage DLS à l'état initial (Figure 162 et Figure 163).

Pour le modèle de diffusion, nous considérons que cette dernière a lieu seulement dans la partie adhésive, sans diffusion interfaciale, avec pour conditions limites $c_0=1$ aux extrémités du joint adhésif. La loi de diffusion choisie est la loi de Fick. Les conditions expérimentales de vieillissement des assemblages DLS étaient 20 et 60°C en eau déionisée désaérée et 20°C en eau de mer. Comme nous l'avons démontré, sur nos temps de vieillissement, à 20°C les masses en eau de mer et déionisée absorbées sont équivalentes sur nos temps de mesure. De plus, de par l'évolution des paramètres intervenant seulement à $m < 4,5\%$ d'eau, les coefficients de diffusion appliqués sont ceux déterminés pour l'eau salée à 20 et 60°C.

Pour le modèle mécanique, la partie adhésive et les substrats métalliques sont considérés comme des matériaux élastiques isotropes. Pour la partie adhésive, le module (E_{adh}) dépend de la concentration en eau c ($c=m_t/m_{sat}$). Le coefficient de poisson et la densité sont considérés indépendants de la concentration en première approximation. Les paramètres des substrats sont également identiques à ceux de l'état initial. Les conditions limites sont identiques à celles de l'assemblage DLS à l'état initial, avec un déplacement imposé de 0,02 mm.

1.2.2 Relations paramètres mécaniques – concentration d'eau

La Figure 172 rappelle l'évolution du module élastique et la contrainte de limite élastique linéaire σ_e en fonction de la masse d'eau simulée de l'adhésif époxy massif (haltère).

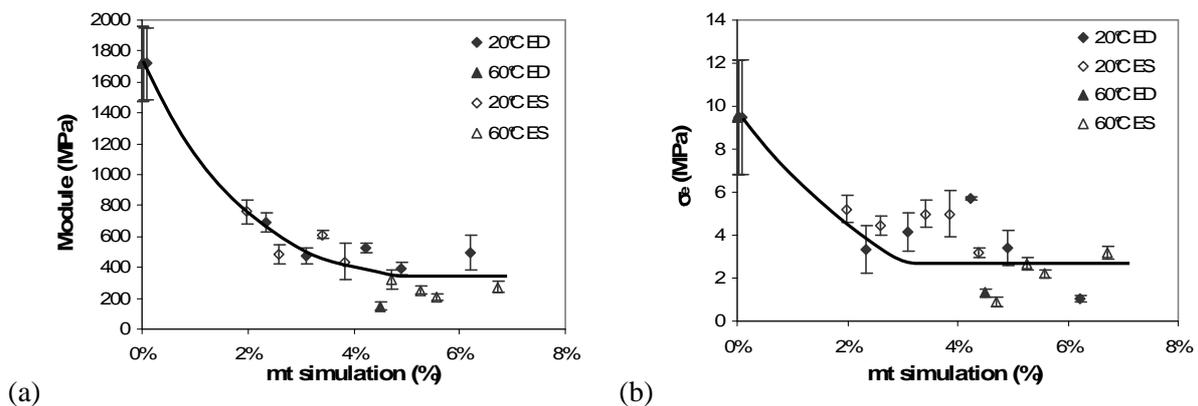


Figure 172 Evolutions du (a) module de l'adhésif époxy massif et (b) de la contrainte de limite élastique σ_e en fonction de la masse d'eau simulée pour l'adhésif époxy massif (haltère)

Comme nous l'avons déjà expliqué, le module diminue puis se stabilise à partir d'une valeur de 4,5% en eau la valeur de module. Par contre, la contrainte de limite élastique linéaire diminue et se stabilise à partir d'une masse d'eau de 3%. A partir de ces évolutions, nous avons établi des expressions mathématiques analytiques (expressions (62), (63) et (64) en Pa) reliant ces paramètres au rapport de la masse sur la masse à saturation. Pour faciliter la modélisation, nous avons considéré une masse à saturation de 4,5% correspondant à la masse d'eau où le module se stabilise. Il est à noter que ces expressions sont seulement mathématiques et ne représentent pas un comportement physique.

$$E_{adh} = 1,718 \cdot 10^9 \cdot \exp(-1,55 \cdot m_t/m_{sat}) \quad (62)$$

$$m_t/m_{\infty} < 0,76 \quad \sigma_e = 9,5 \cdot 10^6 \cdot \exp(-1,43 \cdot m_t/m_{sat}) \quad (63)$$

$$m_t/m_{\infty} \geq 0,76 \quad \sigma_e = 3,2 \quad (64)$$

La relation (62) servira au couplage entre les lois de comportement mécanique et de diffusion. Dans un premier temps, nous allons représenter l'évolution de la cartographie des contraintes de l'adhésif en assemblage DLS avec sa prise en eau. Dans un second temps, nous comparerons l'évolution de la

contrainte à la rupture expérimentale avec le vieillissement avec celle du seuil de plasticité maximale dans le joint d'adhésif époxy.

1.2.3 Cartographie des contraintes

Grâce aux relations (6) à (8), l'évolution avec la concentration en eau du module et de la contrainte de limite élastique linéaire σ_e peut être obtenue. La Figure 173 représente l'évolution des profils du module E_{adh} et σ_e en fonction du temps de vieillissement en eau à 20 et 60°C.

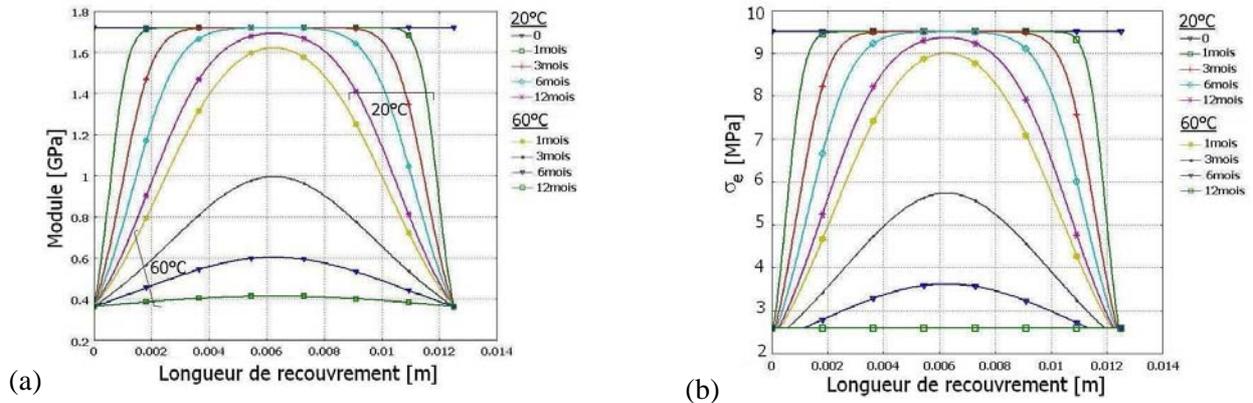


Figure 173 Profils du (a) module et (b) de σ_e de l'adhésif époxy dans un assemblage DLS en fonction du temps de vieillissement à 20 et 60°C en eau

On constate que le module et σ_e présentent des profils paraboliques qui diminuent avec le temps. Les deux paramètres deviennent constants sur la longueur de recouvrement seulement à partir d'un an de vieillissement à 60°C. La valeur de σ_e n'est pas utilisée pour la modélisation par éléments finis mais sera par la suite comparée à la contrainte équivalente de von Mises. On remarquera, que les profils de E et σ_e se sont très proches pour des temps de 1 an à 20°C et de 1 mois à 60°C.

Comme nous l'avons démontré précédemment, l'interface inférieure (interface adhésif-substrat simple) du joint adhésif de l'assemblage DLS à l'état initial présente l'effet de bord le plus important. Ainsi, nous nous concentrerons pour l'étude en vieillissement sur l'évolution des contraintes à cet interface (ligne 3 Figure 164). La Figure 174 représente l'évolution des profils de la contrainte de von Mises à cette interface pour le vieillissement en eau à 20°C et à 60°C.

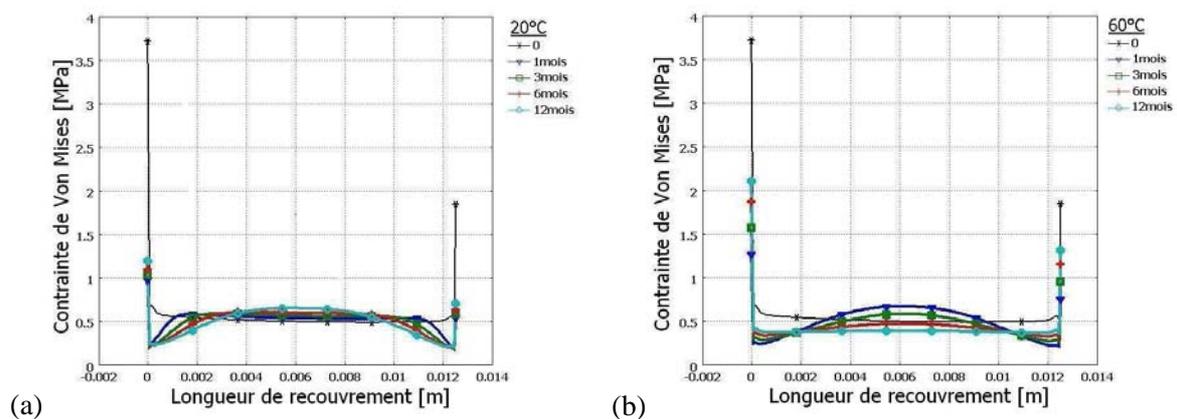


Figure 174 Evolution du profil de contrainte de von Mises sur la ligne 3 avec le temps de vieillissement à (a) 20°C et (b) 60°C en eau déionisée

La diffusion d'eau dans le joint d'adhésif époxy entraîne, dans un premier temps, une chute de la valeur de la concentration de contrainte aux bords du joint et une légère augmentation de σ_{vm} au centre du joint. En effet, à 20°C la valeur de σ_{vm} à l'extrémité du joint gauche ($l_{rec} = 0$) est en moyenne 3 fois moins élevée que la valeur à l'état initial. Par contre, une seconde augmentation de σ_{vm} au bord intervient avec l'avancée du front de diffusion d'eau, visible à 60°C, mais une diminution de σ_{vm} a lieu

également au centre du joint d'adhésif. Au bout d'un an de vieillissement, alors que le module est proche de l'uniformité, le profil de contrainte est similaire à celui de l'adhésif à l'état initial mais à des valeurs plus faibles. En effet, σ_{vm} au bord présente une valeur 1,5 fois plus faible que celle à l'état initial mais tout de même 5,5 fois plus importante que celle au centre du joint adhésif.

Ainsi, la diffusion d'eau dans un joint de colle diminue les effets de bord dans le joint d'adhésif époxy. Ce phénomène de diminution de contrainte avec la diffusion d'eau a déjà été observé par modélisation par Crocombe [82] et plus récemment par Mario [139]. La comparaison de la contrainte équivalente de von Mises à la contrainte de limite linéaire élastique σ_e peut être utilisée comme un critère de plasticité. En effet lorsque $\sigma_{vm} = \sigma_e$, il y a endommagement plastique irréversible. Nous avons, par ailleurs, montré que la fissuration s'initie rapidement dans un assemblage DLS à l'état initial après le premier endommagement plastique et à proximité de celui-ci. Ainsi, en appliquant une force unitaire à l'extrémité de l'assemblage, nous considérons le ratio $\alpha = \sigma_e / \sigma_{vm}$ qui peut être représenté comme un paramètre de sécurité. α est le facteur multiplicatif de la force imposée pour obtenir la force nécessaire pour créer le premier endommagement plastique dans le joint d'adhésif époxy dans un assemblage DLS.

L'évolution temporelle des profils de α sur la ligne 3 dans le joint de colle est présentée sur la Figure 175(a).

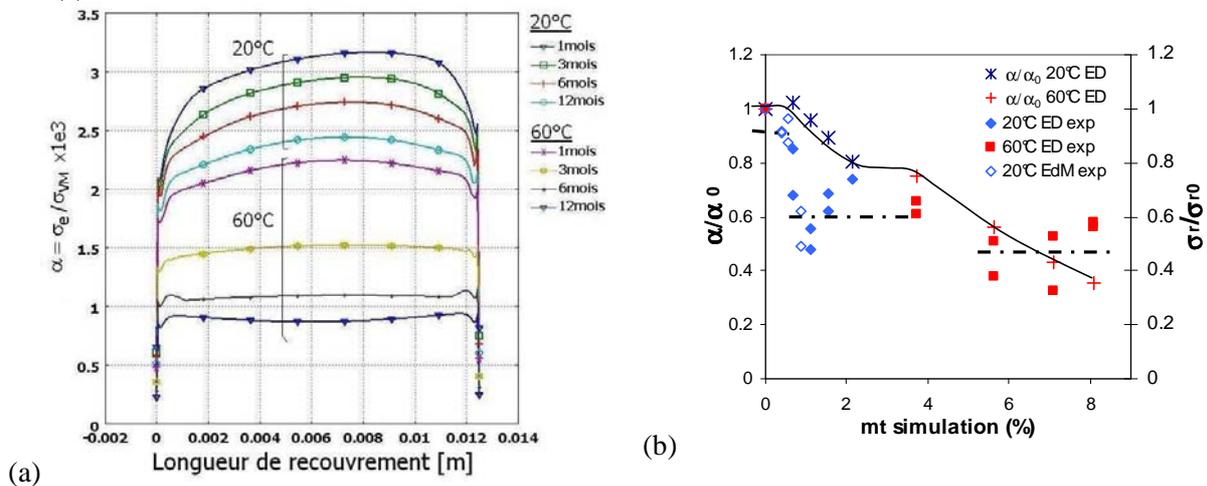


Figure 175 (a) Profil de $\alpha = \sigma_e / \sigma_{vm}$ sur la ligne 3 du joint adhésif époxy dans l'assemblage DLS en fonction du temps de vieillissement à 20 et 60°C en eau déionisée et (b) comparaison de α / α_0 et de σ_r / σ_{r0} expérimental en fonction de la masse d'eau simulée dans le joint d'adhésif époxy

On constate qu'avec le temps, le facteur α diminue globalement, mais la valeur minimale de α se situe à l'extrémité gauche ($l_{rec} = 0$) du joint d'adhésif époxy. Ainsi comme à l'état initial, l'endommagement plastique s'initierait à cet endroit.

C'est pourquoi, la valeur α rapportée à sa valeur initiale (α / α_0) au coin bas gauche du joint adhésif est comparée sur la Figure 175(b) à la valeur de la contrainte à la rupture rapportée à sa valeur initiale (σ_r / σ_{r0}) en fonction de la masse d'eau simulée. Les deux évolutions présentent une forme similaire en fonction de la prise en eau. Tout d'abord, il y a une stagnation de α et de σ_r pour une masse de 1% d'eau. Ensuite intervient une diminution en deux étapes : α diminue, se stabilise entre 2 et 4% puis diminue de nouveau tandis que σ_r chute brutalement, puis se stabilise entre une valeur de 1,5 et 4%, diminue de nouveau. Ainsi, même si cette comparaison ne peut être quantitative car nous comparons une rupture à une plasticité, nous observons une similitude de comportement au niveau qualitatif. Ainsi, ce paramètre α représentant la force nécessaire pour créer le premier endommagement plastique dans le joint d'adhésif permet de prédire qualitativement le comportement de l'assemblage DLS en vieillissement.

1.3 Conclusion

L'assemblage Double Lap Shear a été modélisé par élément finis à l'état initial et lors du vieillissement grâce à un couplage des lois de comportement mécanique et de diffusion. A l'état initial, le comportement 'élasto-plastique' de l'adhésif a pu être pris en compte. Ainsi, le chemin de plasticité dans l'adhésif a été déterminé, et nous avons montré qu'il était initié par les effets de bord, dont l'existence a déjà été démontré [30, 170], au coin de l'interface adhésif-substrat simple. Il a été souligné notamment, que la concentration de contrainte à cette extrémité est due à la géométrie du substrat mais aussi au fléchissement des substrats doubles. Nous avons pu mettre en valeur l'effet néfaste de cette concentration de contrainte au bord, en comparant le chemin de plasticité déterminé par EF et l'observation de la rupture de l'assemblage DLS.

L'évolution de la cartographie des contraintes de l'adhésif en assemblage DLS avec la prise en eau a montré que la diffusion d'eau entraînait une diminution des concentrations de contraintes au bord de l'adhésif (effet de relaxation lié à la plastification du réseau époxy). Malgré cela, la comparaison de la contrainte de limite élastique avec la contrainte équivalente de von Mises a montré que l'endommagement plastique s'initie toujours au bord de l'adhésif à l'interface avec le substrat simple de l'assemblage. L'évolution du rapport σ_e/σ_{vm} permet par ailleurs de prédire qualitativement le comportement de l'adhésif époxy en assemblage DLS avec sa prise en eau.

2 Modélisation mécanique d'un assemblage Arcan

La modélisation de l'assemblage Arcan est réalisée pour l'assemblage d'adhésif époxy. Nous avons choisi de simuler l'assemblage Arcan sous une sollicitation en traction. En effet, pour une modélisation en 2D, seule la largeur de l'éprouvette peut être modélisée à cause de la diffusion qui sera largement prépondérante dans cette dimension. Dans un premier temps, nous allons étudier le comportement mécanique du joint d'adhésif de l'assemblage Arcan à l'état initial. Dans un second temps, la modélisation de l'assemblage Arcan en vieillissement sera présentée.

2.1 Etat initial

Le modèle de l'assemblage Arcan est développé en 2D en quart de symétrie (symétrie de géométrie et de sollicitation) (Figure 176 (a)). La longueur de l'assemblage est modélisée en contraintes planes pour l'étude à l'état initial. Le maillage est quadrangle dans le joint d'adhésif, avec un raffinement des éléments dans la zone de chanfrein, et triangle dans la zone du substrat (Figure 176 (b)). Les éléments sont des éléments quadratiques de Lagrange. La sollicitation mécanique est appliquée sous la forme d'un déplacement imposé sur l'extrémité basse du substrat. Comme pour le DLS, l'adhésif est considéré comme un matériau 'élasto-plastique' isotrope et le substrat comme un matériau élastique isotrope avec les caractéristiques mécaniques de l'acier (1.1.2b)).

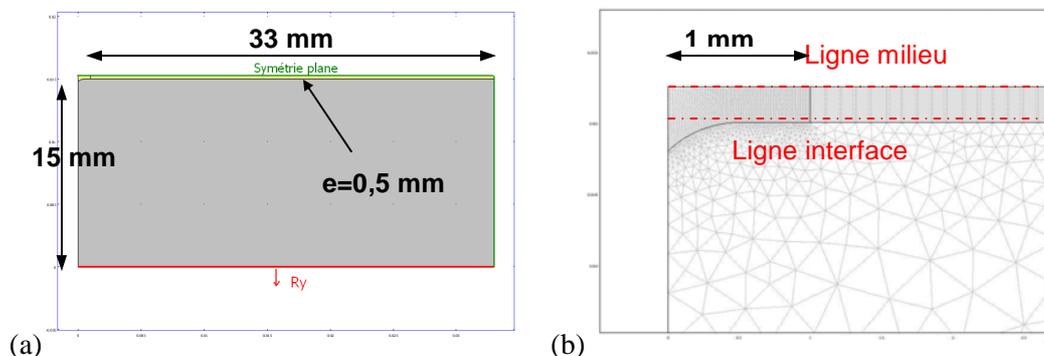


Figure 176 (a) Géométrie 1/4 de symétrie de l'assemblage Arcan et (b) agrandissement sur le maillage de la zone de chanfrein de l'assemblage et lignes d'observation des cartographies de contrainte

La cartographie des contraintes dans le joint de colle est observée en fonction du déplacement imposé. La Figure 177 expose l'évolution des profils de la contrainte de von Mises sur les lignes du milieu et de l'interface (Figure 176 (b)) du joint adhésif. On notera que le profil n'est montré que jusqu'à une longueur de 1 mm afin d'agrandir sur les bords de l'adhésif, en sachant que les contraintes sont uniformes dans le cœur du joint de colle.

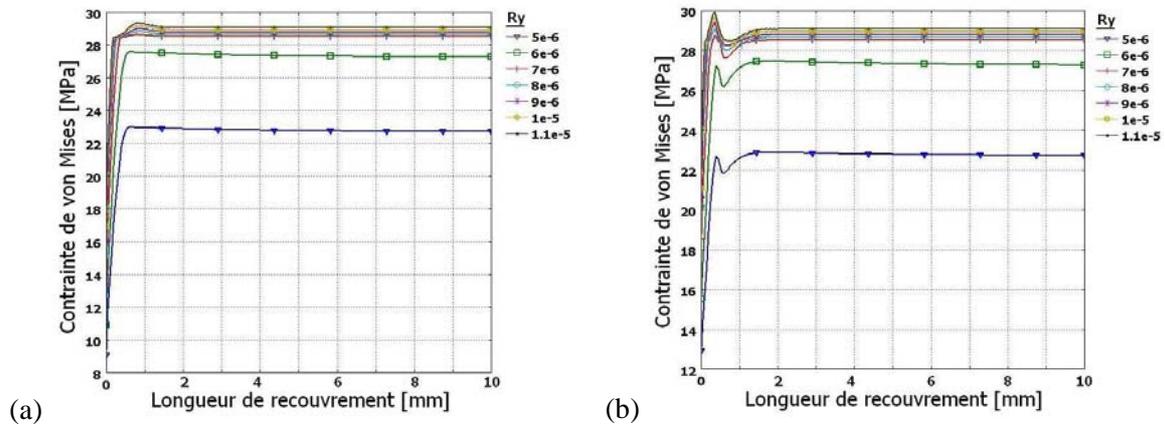


Figure 177 Evolution des profils des contraintes de von Mises sur (a) la ligne milieu et (b) la ligne interface pour différents déplacements imposés R_y (m).

Quelle que soit la ligne considérée (milieu ou interface), la contrainte est constante à l'intérieur du joint d'adhésif et diminue dans la zone de chanfrein. On note, un léger pic de σ_{vm} sur la ligne de l'interface au niveau de la courbure du chanfrein. Cependant, les effets de bords sont extrêmement diminués pour ainsi dire inexistant par rapport à l'assemblage DLS. Comme on peut s'y attendre, la contrainte de von Mises s'élève avec l'élévation du déplacement, et le pic à l'interface dans la zone de courbure du chanfrein augmente particulièrement jusqu'à atteindre une valeur légèrement plus élevée que celle au centre du joint.

Afin de mieux visualiser les contraintes dans le joint de colle, une cartographie de la contrainte de von Mises est représentée dans la zone de chanfrein sur la Figure 178 (a).

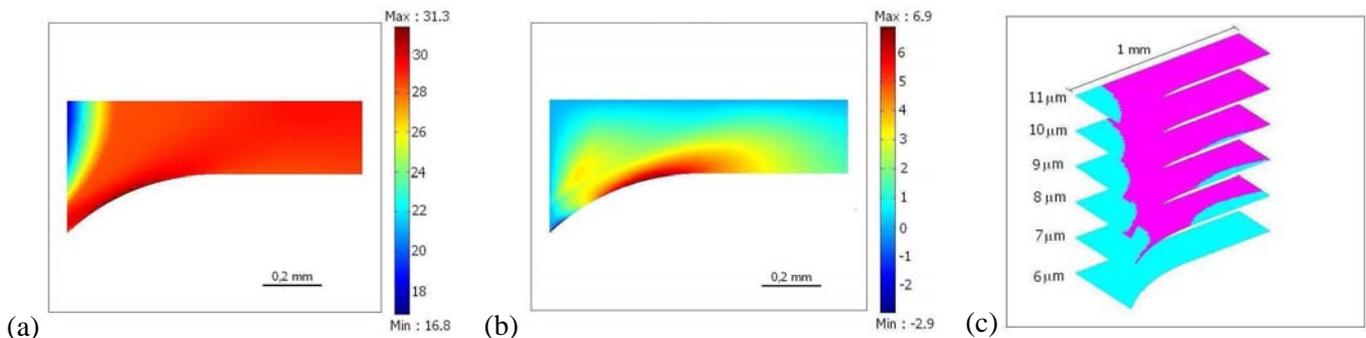


Figure 178 Cartographie des contraintes (a) de von Mises et (b) de cisaillement et (c) chemin de plasticité pour différents déplacements imposés dans la zone de chanfrein de l'adhésif en assemblage Arcan modifié

On observe que le maximum σ_{vm} se situe à l'interface sur la zone de courbure. Les différentes composantes de la matrice de contrainte (σ_x , σ_y et σ_{xy}) ont été observées et on constate que c'est celle de cisaillement qui entraîne cette élévation dans cette zone (Figure 178(b)).

La Figure 178(c) expose l'évolution du chemin plastique dans la zone de chanfrein dans le joint de colle pour les différents déplacements imposés. La déformation plastique s'initie à l'interface au niveau du chanfrein mais se propage rapidement dans le joint d'adhésif. Rappelons qu'à l'état initial, l'assemblage Arcan sollicité en traction présente expérimentalement une rupture cohésive dans l'épaisseur du joint de colle (voir E.2.2.1). Ainsi, la contrainte légèrement plus élevée au niveau de la courbure du chanfrein ne paraît pas affecter la rupture du joint d'adhésif époxy en assemblage Arcan.

2.2 Modélisation mécanique du vieillissement des éprouvettes type Arcan – Couplage mécanique-diffusion

La diffusion d'eau se fait beaucoup plus rapidement dans la largeur que dans la longueur du joint de colle. C'est pourquoi, contrairement à l'état initial, la modélisation 2D de l'assemblage Arcan en vieillissement est réalisée sur la largeur de l'assemblage. La géométrie et le maillage appliqués sont identiques à ceux exposés sur la Figure 176 avec une longueur de 5,25 mm au lieu de 33 mm.

Pour la diffusion, la loi de comportement appliquée est celle de Fick. La caractérisation expérimentale en vieillissement de l'assemblage Arcan a été réalisée à 60°C en eau de mer sur des temps de 1 et 3 mois. Le coefficient de diffusion appliqué est donc celui déterminé par la loi de Fick pour l'adhésif massif à 60°C en eau salée.

Nous avons choisi une représentation mécanique en contrainte plane. De par la longueur non représentée sur le modèle 6 fois plus importante que la largeur, nous devrions appliquer un modèle en déformation plane. Cependant, la déformation plane bloque les déformations dans la troisième direction (longueur de l'éprouvette) ce qui engendre une contrainte surestimée dans la troisième direction surestimant ainsi la contrainte équivalente de von Mises. La réalité de l'état de contrainte du joint adhésif se situe en fait entre les deux représentations de déformation plane et contrainte plane [171]. La meilleure modélisation serait celle en 3D mais, avec le maillage fin que nous appliquons en 2D, le calcul serait trop lourd par rapport aux capacités des ordinateurs utilisés.

La partie adhésive et substrat sont considérés comme des matériaux élastiques isotropes. Comme pour le DLS, le module et la contrainte de limite élastique linéaire de l'adhésif sont reliés respectivement à la concentration d'eau par les relations (62) à (64).

La Figure 179 expose les profils de concentration d'eau (C/C_∞), de module et de la contrainte de limite élastique sur la demi-largeur de joint adhésif.

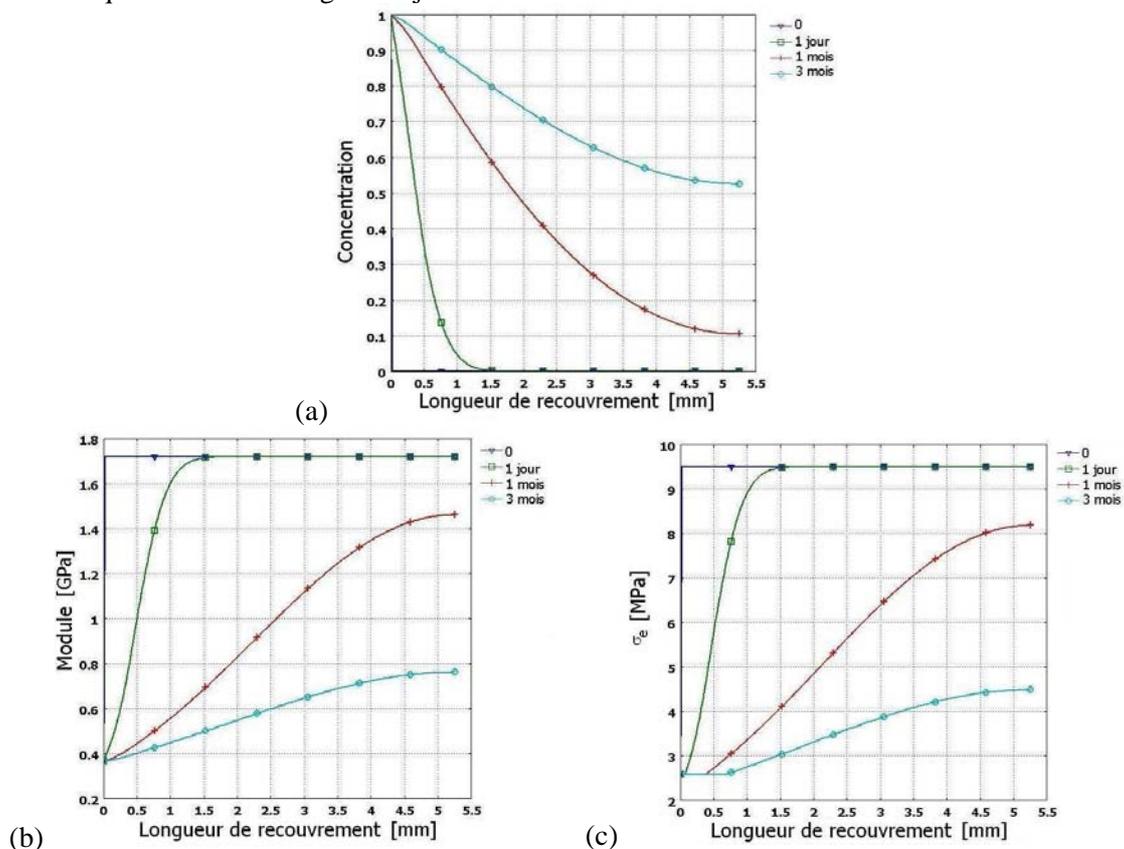


Figure 179 (a) Profil de concentration d'eau, (b) du module et, (c) de la contrainte de limite d'élasticité linéaire de l'adhésif époxy sur la demi-largeur de l'assemblage Arcan vieilli en eau de mer à 60°C

A cette température de vieillissement, la diffusion d'eau est relativement rapide, ainsi le module et σ_e dans le joint d'adhésif époxy diminuent très rapidement. Au bout de 3 mois seulement de vieillissement, E et σ_e sont proches de leurs valeurs minimales.

Une force unitaire est appliquée à l'assemblage. Les profils de contrainte de von Mises obtenus sur la ligne interface ainsi que ceux du rapport $\alpha = \sigma_e / \sigma_{vm}$ sont présentés sur la Figure 180 pour les différents temps de vieillissement. La ligne interface est choisie afin d'observer l'évolution du pic de contrainte au niveau de la courbure du chanfrein sous l'effet de la diffusion d'eau.

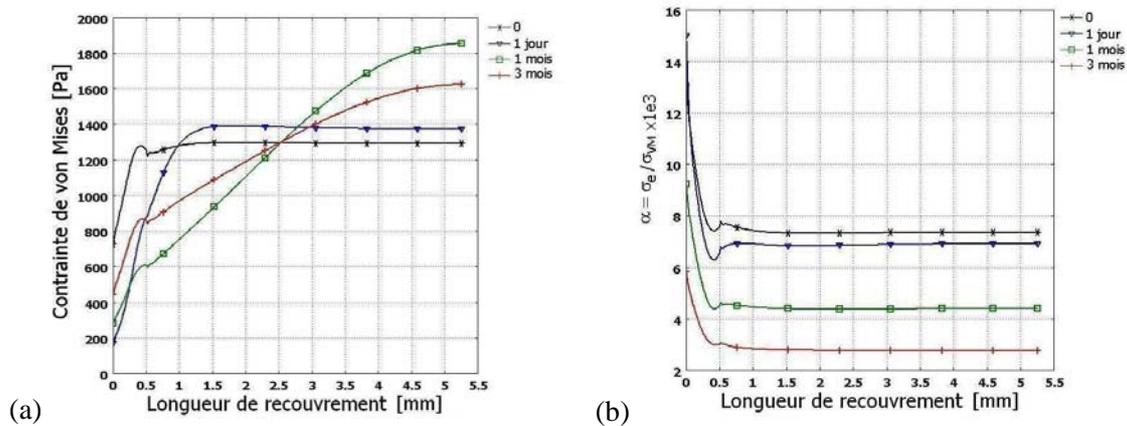


Figure 180 Evolutions des profils de (a) contrainte de von Mises et (b) du rapport $\alpha = \sigma_e / \sigma_{vm}$ du joint d'adhésif époxy (1/2 largeur) en assemblage Arcan avec le temps de vieillissement

Avec la diffusion d'eau dans le joint d'adhésif, la contrainte de von Mises s'élève au centre du joint et diminue au bord à un mois de vieillissement ; pour 3 mois de vieillissement, lorsque le module devient plus uniforme dans le joint, la tendance s'inverse. Le facteur α représente la force nécessaire à appliquer à l'assemblage pour générer le premier endommagement plastique. α est plus élevé au bord de l'adhésif qu'au centre même si cette différence tend à diminuer avec la diffusion d'eau. Cela signifie que, contrairement à l'assemblage DLS, l'endommagement plastique interviendra en premier lieu au cœur de l'adhésif. Ainsi, nous avons extrait les valeurs de α au centre de l'adhésif pour les différents temps de vieillissement. Rapportés à leur valeur initiale (α/α_0), ces dernières sont comparées aux valeurs de σ_e déterminés expérimentalement des assemblages Arcan vieillis, rapportées à leur valeur initiale (σ_e/σ_{e0}). Les barres d'erreur des valeurs expérimentales représentent les maximums et minimums des valeurs mesurées.

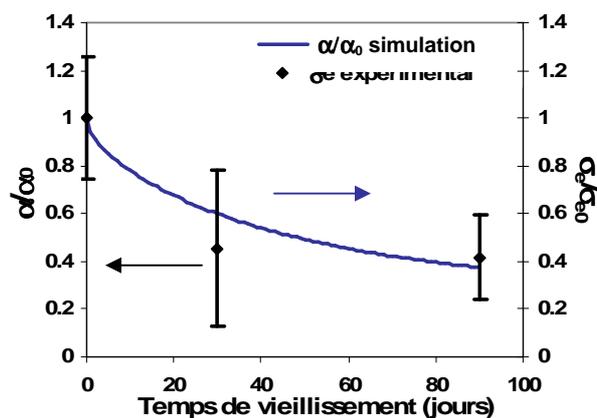


Figure 181 Comparaison des évolutions de α/α_0 de simulation et de σ_e/σ_{e0} expérimental de l'assemblage Arcan d'adhésif époxy en vieillissement

Nous obtenons une bonne adéquation entre les évolutions du facteur α et de σ_e expérimental. Ainsi, ce facteur est une première indication du comportement plastique du joint d'adhésif époxy en assemblage Arcan avec sa prise en eau.

2.3 Conclusion

L'assemblage Arcan d'adhésif époxy sollicité en traction a été modélisé à l'état non vieilli et en vieillissement en immersion dans l'eau. La modélisation du système à l'état initial a confirmé que le système de bec inversé permettait l'annihilation des effets de bord qui conduit à des contraintes uniformes dans le joint d'adhésif.

La modélisation de l'assemblage en vieillissement a permis d'observer la cartographie des contraintes dans le joint de colle avec sa prise en eau. Cela a mis en évidence que l'endommagement plastique interviendrait en premier lieu dans le cœur du joint adhésif contrairement à l'assemblage DLS. Nous avons par ailleurs confirmé que le coefficient $\alpha = \sigma_e / \sigma_{vm}$ peut être utile pour prédire qualitativement le comportement plastique de l'assemblage Arcan en vieillissement dans l'eau salée à 60°C.

3 Bilan et perspectives

Les assemblages d'adhésif époxy étudiés expérimentalement ont été modélisés par éléments finis à l'état initial et en vieillissement. La modélisation de l'assemblage DLS à l'état non vieilli avec la représentation 'élasto-plastique' de l'adhésif a permis de mettre en évidence la concentration de contrainte au bord de l'adhésif due à la géométrie d'angle droit du substrat et son fléchissement. La comparaison de la modélisation avec l'observation expérimentale de la rupture de l'assemblage a notamment montré que cet effet de bord entraînait une rupture prématurée de l'assemblage. Au contraire, la modélisation de l'assemblage Arcan en sollicitation de traction a confirmé que la modification de cet assemblage par la mise en place de chanfrein permettait d'annuler les effets de bord. Cela entraîne des déformations plastiques au cœur de l'adhésif qui sont confirmées expérimentalement par la rupture cohésive des assemblages non vieillis.

La modélisation des assemblages en vieillissement (immersion en eau) à été réalisée par couplage de la loi de comportement mécanique basée sur une représentation élastique de l'adhésif et des substrats avec la loi de diffusion de Fick intervenant l'adhésif. Le couplage est réalisé par la relation mathématique reliant le module de l'adhésif à la concentration en eau.

La modélisation du vieillissement de l'assemblage DLS a montré que la diffusion d'eau dans le joint adhésif diminuait les effets de bord. L'évolution du rapport α de la contrainte de limite élastique et de la contrainte équivalente de von Mises, définissant le premier endommagement plastique, a montré que l'endommagement plastique s'initierait néanmoins au bord de l'adhésif. L'évolution avec la masse d'eau simulée de ce rapport α à l'extrémité gauche de l'adhésif à l'interface avec le substrat simple a montré des similitudes avec l'évolution de la contrainte à la rupture. Comme nous comparons des valeurs plastiques à des valeurs de rupture, la représentation de ce facteur permet de prédire qualitativement le comportement de l'assemblage, mais pas quantitativement.

La modélisation du vieillissement de l'assemblage Arcan a permis d'évaluer l'évolution de l'état de contrainte dans le joint adhésif avec sa prise en eau. L'analyse des profils du rapport α dans le joint de colle a mis en évidence que, contrairement aux éprouvettes DLS, l'endommagement plastique interviendrait en premier lieu au cœur du joint adhésif. Par ailleurs, l'évolution avec le temps de vieillissement du facteur α est similaire à l'évolution expérimentale de la limite élastique des assemblages Arcan vieillis.

Ainsi, la démarche proposée qui intègre l'évolution du comportement de l'adhésif massif dans un modèle couplé semble intéressante pour la prédiction du comportement plastique de l'assemblage Arcan modifié en vieillissement. Il faut néanmoins souligner les limites actuelles de cette démarche, et proposer des améliorations, soit en ajoutant des éléments pour compléter le modèle existant soit en modifiant l'approche.

Il serait donc intéressant d'enrichir le modèle développé. Les résultats des essais rapportés dans les chapitres précédents soulèvent, notamment, plusieurs points à adresser pour améliorer la représentation du comportement:

- Le rôle de l'interface substrat/adhésif
 - Le gonflement de l'adhésif et ses conséquences
 - La mécanisme de fissuration
 - La corrosion du substrat.
- Le comportement viscoélastique de l'adhésif

Le rôle de la zone interfaciale.

Dans le modèle proposé ci-dessus on suppose une rupture cohésive, c'est la raison pour le choix de modélisation de l'éprouvette Arcan sollicité en traction. Lorsqu'on le sollicite en cisaillement ou traction/cisaillement la rupture est plutôt interfaciale, et le comportement de l'adhésif massif ne suffit plus pour la prédire. Même si on a vérifié qu'il n'existe pas d'interphase (voir C.1) proche des substrats, cette zone peut privilégier la diffusion d'eau. Des essais spécifiques seraient nécessaires pour identifier le coefficient de diffusion dans cette région ; Abdel Wahab et al. ont proposé des mesures indirectes de prise de masse d'éprouvettes bloquées sur une face par une feuille d'aluminium pour évaluer quantitativement la diffusion d'eau interfaciale [84]. Cependant ce type d'essais est difficile à mettre en œuvre pour des substrats en acier, qui se corrodent et perdent de la matière pendant le vieillissement.

La zone interfaciale peut également être le site de mécanismes de dégradation mécanique particulier qu'il faudrait caractériser. Trois des mécanismes possibles seront discutés ici.

Le gonflement de l'adhésif

Les essais réalisés (D.1.1.1.d) montrent que l'adhésif gonfle avec la prise en eau. Ce gonflement peut créer des contraintes dans l'assemblage, notamment proche des substrats rigides, qui favorisent le décollement. Pour tenir compte de ce phénomène dans le modèle, on pourrait introduire dans la loi de comportement un terme de déformation supplémentaire. En effet, la loi d'équation d'équilibre s'écrit :

$$\nabla \cdot \sigma = K \quad \text{avec} \quad \sigma = D(\nabla u - \gamma) \quad (65), (66)$$

Avec σ : matrice des contraintes

K : somme des forces extérieures

U : matrice des déplacements

γ : matrice de déformation

Avec pour une représentation 2D $\gamma = \begin{vmatrix} g_x & 0 \\ 0 & g_y \end{vmatrix}$ avec $g_x = g_y = (0,147*c+1)^{1/3}-1$, c étant la concentration

dans la loi de comportement de diffusion.

Le mécanisme de fissuration

Jusqu'ici l'endommagement a été modélisé comme l'apparition d'une zone plastique et sa progression, Figure 5. Pourtant, les images de Figure 169 mettent en évidence l'apparition d'une fissure interfaciale et sa propagation. Pour simuler la propagation d'une fissure interfaciale dans un modèle numérique les paramètres de la mécanique de la rupture, G_c , seraient peut être mieux adaptés qu'une simulation en contrainte. Les travaux de développement d'essais par l'ESIS (European Structural Integrity Society), en cours, visent à normaliser les essais de la mécanique de la rupture pour les assemblages collés. La réalisation de ce type d'essai sur éprouvette vieilli pourrait permettre d'avancer dans ce domaine, et les travaux récents de Popineau et Shanahan [57] indiquent l'intérêt de cette approche.

La corrosion du substrat

Le nombre de paramètres qui influent sur le vieillissement des assemblages collés est important et dans cette étude le choix a été fait de ne pas se focaliser sur la corrosion. Néanmoins, par la suite il est clair que la corrosion (ou le rôle de mesures prises pour éviter la corrosion telle la protection cathodique) doit être considérée. On pourrait ajouter des termes empiriques au modèle qui tiennent compte d'une dégradation des substrats en fonction de l'arrivée de l'eau mais les mécanismes de corrosion sont complexes. Il est difficile d'imaginer une modélisation complète électrochimique. Les

mesures d'impédancemétrie pourraient fournir des paramètres utiles à relier au décollement, mais ceci demande un développement important.

Le comportement viscoélastique de l'adhésif

En service sur une plateforme offshore, les liaisons adhésives seront le plus souvent soumises à une sollicitation statique. Ainsi, il aurait été intéressant de modéliser un assemblage soumis à une sollicitation constante en prenant en compte le caractère viscoélastique de l'adhésif. Pour cela, les données expérimentales en fluage pourraient être implémentées dans le modèle. Les mesures de fluage ont été effectuées sur les adhésifs non vieillis et saturés en eau (voir E.2.1). Afin de modéliser le caractère viscoélastique de l'adhésif, il serait possible d'utiliser la loi de Struik qui établit une évolution temporelle de la complaisance. Cette relation pourrait être appliquée au module (inverse de la complaisance) de l'adhésif à l'état sec et saturé dans un assemblage.

La discussion ci-dessus indique clairement la complexité du développement d'un modèle qui essaie de tenir compte de tous les mécanismes observés à l'échelle des composants de l'assemblage. D'un point de vue physique cet approche « micro-mécanique » est satisfaisante, mais d'un point de vue pratique il devient très lourd. Une approche alternative, qui permettrait de s'affranchir de certaines de ces difficultés, notamment au niveau de l'interface, serait de s'appuyer sur une identification plus globale. En se basant sur l'identification à partir de l'essai Arcan on pourrait proposer un critère d'endommagement en fonction du type de sollicitation et des conditions de vieillissement sans se soucier du mode d'endommagement à l'échelle microscopique. Il serait intéressant de poursuivre cette approche.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ce travail a porté sur l'étude du vieillissement des liaisons adhésives en milieu marin pour une application d'assemblage structural sur les plateformes offshore. Le premier objectif de la thèse était de déterminer les mécanismes et les cinétiques de dégradation en milieu humide et salin d'assemblages adhésifs comprenant des adhésifs commerciaux et des substrats en acier faiblement allié. En parallèle, la mise en place d'une méthode non destructive de contrôle du vieillissement des assemblages était souhaitée. Enfin un des principaux enjeux était de développer et valider un modèle par élément finis du comportement mécanique des assemblages en utilisant les données expérimentales obtenues des adhésifs massifs. Un tel modèle de prédiction de durée de vie d'assemblages en environnement marin n'existait au début de ce travail, et ceci représente un des résultats originaux de la thèse.

Dans ce cadre, deux adhésifs commerciaux de type époxy-amine et méthacrylate ont été sélectionnés en fonction du cahier des charges afin d'investiguer deux classes de polymère différentes, respectivement, les therm durcissables et les thermoplastiques. Notre choix a porté sur ces deux adhésifs pour leur tenue mécanique et pour leur polymérisation dans des conditions applicables sur une plateforme offshore. De plus, un adhésif modèle s'inspirant de la constitution de l'adhésif époxy commercial a été développé pour mieux comprendre les mécanismes de prise en eau des adhésifs commerciaux formulés.

Dans un premier temps, nous avons montré que l'état physico-chimique des deux adhésifs commerciaux en assemblage était équivalent à celui des adhésifs sous forme massive. Tout d'abord, l'état de cuisson s'est révélé similaire pour les adhésifs massifs et en assemblage. Ensuite, nous n'avons pas observé de présence d'interphase au niveau de l'interface acier-adhésifs qui présenterait des propriétés physico-chimiques ou mécaniques différentes de celles du cœur des adhésifs. Ainsi, l'évolution des propriétés des adhésifs en vieillissement sont hypothétiquement similaires qu'ils soient sous forme massive ou en assemblage.

Notre étude expérimentale s'est donc axée en premier lieu sur la caractérisation du vieillissement des adhésifs sous forme massive dans des milieux d'immersion variés (eau déionisée, salée et humidité relative) à différentes température entre 4 et 60°C. Toutefois, l'immersion en eau liquide a été privilégiée pour accélérer le vieillissement des adhésifs massifs. Les niveaux et les cinétiques d'absorption d'eau des deux types d'adhésifs ont été mesurés et les évolutions des caractéristiques physico-chimiques et mécaniques ont été déterminées, soulignant la sensibilité du vieillissement humide à la nature de l'adhésif. La diffusion non fickienne de l'eau dans les adhésifs au delà de 20°C, a été expliquée par la formulation complexe des adhésifs. Pour l'adhésif époxy commercial, par comparaison avec la formulation modèle, la présence de charges minérales qui peuvent s'hydrater est à l'origine de la reprise en eau observée à long terme. Pour l'adhésif méthacrylate, l'absorption en deux étapes provient de la nature bi-phasique de l'adhésif (nodules d'élastomère dans matrice méthacrylate). La sensibilité des adhésifs aux effets osmotiques qui entraînent une absorption d'eau salée ou de mer moindre pour les deux adhésifs par comparaison à l'eau déionisée a également été discutée. Les cinétiques d'absorption d'eau ont été modélisées pour chaque adhésif par l'intermédiaire de lois de diffusion de Fick et de Langmuir afin d'être intégrées dans le modèle de comportement global des adhésifs.

En parallèle, le suivi de prise en eau des coupons d'adhésif époxy ainsi que des assemblages a été réalisé par impédancemétrie. En première approximation, nous avons modélisé le comportement diélectrique du polymère adhésif par un circuit équivalent électrique d'une résistance R en parallèle avec une capacité C . L'évolution des paramètres R et C de l'adhésif époxy avec la prise en eau a été évaluée et les valeurs de R et C à saturation d'eau ont été déterminées. Nous avons ainsi pu simuler l'évolution qualitative du comportement en impédance d'une plaquette et d'un assemblage Double Lap Shear (DLS) en immersion suivant la progression du front d'eau. Les résultats expérimentaux d'impédance des assemblages DLS en vieillissement se sont révélés conformes à la prédiction qualitative du modèle RC suggérant l'absence de diffusion préférentielle à l'interface dans

l'assemblage. En perspective, afin d'améliorer la prédiction quantitative du modèle, il serait intéressant de prendre en compte le gradient de concentration en eau et de complexifier le modèle afin de représenter les relaxations de la transition vitreuse, et par conséquent la plastification de l'adhésif en vieillissement. Enfin, pour prédire des phénomènes de dégradation interfaciaux à long terme, il sera nécessaire de modéliser l'impédance de l'interface substrat-adhésif – ce qui complètera l'outil de suivi in situ non destructif par impédancemétrie.

Dans un second temps, la caractérisation des adhésifs en assemblage a été réalisée à l'aide de deux types d'assemblage : l'assemblage Double Lap Shear (DLS) et l'assemblage Arcan. L'étude menée en traction sur les assemblages DLS après vieillissement a mis en valeur l'importance de la nature de l'adhésif dans les dégradations en milieu humide des liaisons adhésives. En effet, l'adhésif époxy en assemblage DLS voit sa contrainte à la rupture diminuer au cours du vieillissement alors que le mode de rupture reste inchangé. L'évolution de la contrainte à la rupture serait influencée par l'état de contrainte de l'adhésif époxy dans l'assemblage au cours de sa prise en eau. Par contre, l'adhésif méthacrylate en assemblage DLS est apparu très sensible aux conditions de vieillissement, passant d'une rupture cohésive à adhésive avec la prise en eau. Cette dégradation s'est avérée fortement accélérée par la présence d'oxygène et de sels marins dans le milieu de vieillissement suggérant l'intervention de phénomènes de corrosion dans le délaminage.

Le montage Arcan a été employé afin de solliciter les assemblages en traction pure (0°), en cisaillement pur (90°) et en traction-cisaillement (45°). Dans ce travail, nous avons développé une géométrie spéciale d'éprouvette pour annuler les concentrations de contrainte dues à la géométrie en angle droit du substrat métallique (effets de bord). De par une préparation de surface agressive (sablage), le bec utilisé dans une étude précédente [170] a été transformé en chanfrein et la réduction des contraintes a été validée par simulation. L'étude du vieillissement a été réalisée sur l'adhésif époxy. Les évolutions des courbes force-déplacement avec le vieillissement ont été déterminées ainsi que celles des enveloppes de plasticité et de rupture de l'adhésif en assemblage. L'évolution des propriétés de plasticité de l'adhésif époxy en assemblage Arcan a été utilisée pour la validation du modèle numérique dans le domaine élastique.

Sur la base des acquis expérimentaux, un modèle numérique par éléments finis a été développé à l'aide du logiciel Comsol Multiphysics pour représenter le comportement mécanique des deux types d'assemblage d'adhésif époxy, DLS et Arcan. Le caractère élasto-plastique de l'adhésif époxy a été pris en compte dans la modélisation numérique des assemblages non vieillis et les déformations plastiques ont été simulées. Nous avons pu mettre en relief l'effet néfaste des effets de bord qui entraînent une concentration de contrainte à l'extrémité du joint d'adhésif à l'interface avec le substrat métallique – en l'endroit où une rupture prématurée des assemblages DLS par rapport aux éprouvettes Arcan a été observée expérimentalement.

La simulation des assemblages en vieillissement a été réalisée par un modèle hydro-mécanique qui couple les lois de comportement mécanique et de diffusion dans la partie adhésive, sans prendre en compte les dégradations interfaciales. L'adhésif et les substrats ont été considérés comme des matériaux élastiques isotropes et le couplage est basé sur l'évolution du module de l'adhésif avec le terme de concentration de la loi de diffusion de Fick. Nous avons pu mettre en évidence une diminution de la concentration de contrainte due aux effets de bords avec la diffusion d'eau dans le joint adhésif. Par ailleurs, nous nous sommes intéressés au comportement plastique des assemblages en vieillissement : une approche a été développée, basée sur l'initiation de l'endommagement plastique lorsque la contrainte équivalente de von Mises (σ_{vm}) égale la contrainte expérimentale à la limite élastique (σ_e) de l'adhésif. Nous avons pu ainsi mettre en évidence que le premier endommagement plastique intervenait toujours à l'extrémité de l'adhésif à l'interface avec le substrat métallique. De plus, l'évolution avec la prise en eau de la force nécessaire pour amorcer l'endommagement plastique dans l'adhésif est similaire à l'évolution expérimentale de la force à la rupture. Sur cette base, le comportement mécanique de l'assemblage DLS a été simulé qualitativement en vieillissement. La modélisation de l'éprouvette Arcan sollicitée en traction a montré que l'endommagement plastique intervenait au centre du joint d'adhésif. Cette fois encore, l'évolution du seuil de plasticité

expérimental de l'assemblage permet de représenter le comportement plastique des assemblages Arcan en vieillissement.

En perspective de ce travail, le modèle de comportement des assemblages collés vieillis pourra être amélioré en considérant le comportement élasto-plastique de l'adhésif couplé avec la loi de diffusion, en introduisant la relation des paramètres élasto-plastiques de l'adhésif massif avec la prise en eau et le gonflement volumique mesuré en fonction de la température et de la diffusion d'eau. De plus, l'influence de la prise en eau sur les paramètres viscoélastiques des adhésifs, également évaluée expérimentalement par l'intermédiaire de la complaisance de fluage, pourrait être introduite dans le modèle numérique, complétant ainsi le caractère prédictif du modèle sous sollicitation statique.

Sur le plan expérimental, nous avons pu constater que l'immersion dans l'eau des assemblages à base d'adhésif époxy et d'adhésif méthacrylate complètement polymérisé engendrait des pertes de propriétés mécaniques marquées (jusqu'à 50%). Cependant, l'adhésif méthacrylate sous-polymérisé paraît intéressant pour l'application réelle car sa mise en œuvre se fait à température ambiante et il a montré une constance dans la résistance au vieillissement (même s'il est plus faible que celle de l'adhésif post-cuit), voire une amélioration à température ambiante. Néanmoins nous ferons remarquer que les surfaces des joints adhésifs étudiés en laboratoire sont faibles en regard de l'application réelle. Si l'on considère une surface de collage de $50 \times 50 \text{ cm}^2$ (comme un pied d'escalier), il faudrait environ 2740 ans à 20°C pour atteindre une masse d'eau absorbée de 2% dans un joint de colle où la diffusion massive d'eau serait prépondérante (2% correspond à l'amorce de pertes de propriétés mécaniques des assemblages en laboratoire).

Cependant, cette analyse est sans compter sur les effets de la corrosion des substrats acier en milieu humide en présence d'oxygène, qui accélère notablement les dégradations interfaciales. Nous avons pu constater que le vieillissement des assemblages en marnage (alternance eau de mer et air libre) engendrait une corrosion de la surface d'acier à l'interface adhésif-substrat : la rupture intervient alors au niveau de la couche d'oxyde métallique. Ainsi, afin de favoriser le collage structural sur une plateforme offshore, il serait utile d'appliquer sur la structure collée un revêtement anti-corrosion pour limiter ces effets, et/ou de dimensionner le joint de colle avec une surface marginale sacrificielle.

En perspectives plus appliquées de ce travail, il serait intéressant d'étudier en situation réelle (à l'air libre au dessus de la mer) le comportement de structures collées avec différentes surfaces de recouvrement, en mettant en place un suivi non destructif par impédancemétrie et une mesure des propriétés mécaniques après plusieurs mois de vieillissement.

Le collage de pièces non structurales commence désormais à être réalisé sur les plateformes offshore et les premiers retours d'expérience se révèlent positifs. Si l'on souhaite élargir l'application des adhésifs structuraux à des applications plus critiques, telle que la réparation de pipe-lines sous-marins, il est nécessaire de rassurer les opérateurs dans l'utilisation du collage structurale. Ainsi, la poursuite des travaux démarrés dans le cadre de cette thèse est essentielle, afin de fournir les outils de prédiction et contrôle nécessaires.

ANNEXES

ANNEXE 1 – Techniques expérimentales et Mise en œuvre

1. Microscope électronique à balayage

Cette technique de microscopie est basée sur le principe des interactions électrons/matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. En pénétrant dans l'échantillon, les électrons affectent un volume appelé "poire d'interaction" (Figure 182), dont la forme et la taille dépendent du numéro atomique moyen de l'échantillon étudié et de l'énergie des électrons incidents.

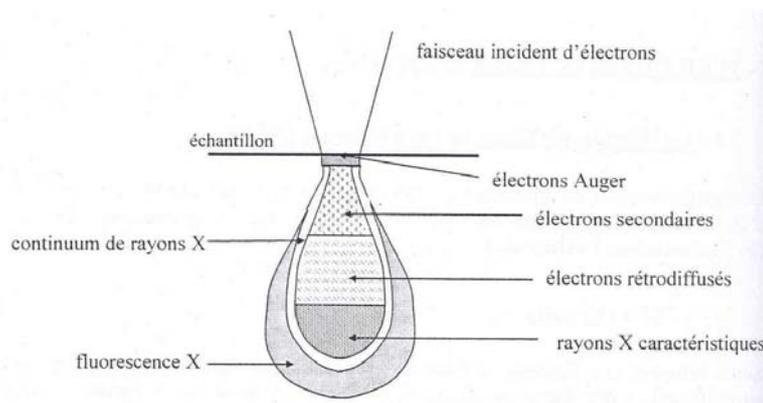


Figure 182 Poire d'interaction formée par le faisceau d'électrons incidents

La Figure 183 illustre l'ensemble des radiations l'interaction générées lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. L'analyse de ces rayonnements permet d'apporter des informations diverses concernant les propriétés du matériau étudié (topographie, hétérogénéités de composition et composition élémentaire locale).

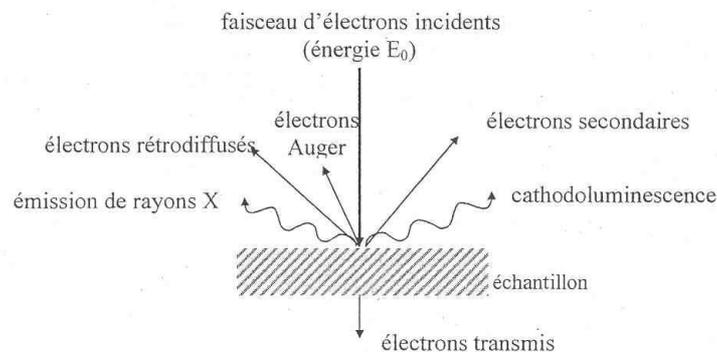


Figure 183 Émissions détectées après interaction entre les électrons incidents et le matériau étudié

Les électrons secondaires, créés par le passage d'un électron incident près d'un atome, permettent une analyse topographique de l'échantillon. De par leur faible énergie, seuls les électrons secondaires émis proche de la surface (< 10 nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va ainsi modifier la quantité d'électrons secondaires collectés.

Les électrons rétro-diffusés, causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon, ont une énergie proche de celle du faisceau incident. Du fait de leur forte énergie, ils peuvent provenir de zones plus profondes que celle des électrons secondaires (entre 100 et 200 μ m sous la surface de l'échantillon), et permettent de visualiser les contrastes chimiques. La quantité d'électrons rétro-diffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

Les rayons X ont une énergie caractéristique des atomes composant le matériau et permettent une analyse chimique de l'échantillon ainsi que l'obtention du profil de répartition des éléments dans le matériau étudié. Ce rayonnement provient de zones situées entre 1 à quelques nanomètres sous la surface.

Les observations ont été réalisées sur un microscope un QUANTA 200 de la société FEI couplé à la spectroscopie aux rayons X INCA-Sight de la société Oxford Instruments. L'énergie du rayonnement incident de ce type de microscope peut varier de 5 à 20 kV. Les échantillons de polymère, très peu conducteurs, ont nécessité une préparation de surface par métallisation sous vide d'une fine couche d'or d'épaisseur 25 nm afin d'éviter les effets de charge en surface. Les photos ont été réalisées sous une tension moyenne de 10 kV pour une distance de travail de 10 mm. Cette technique a permis d'observer les morphologies des adhésifs époxy et méthacrylate, rompus dans l'azote, à l'état initial et au cours du vieillissement. La spectroscopie rayons X couplé au MEB a été utilisée pour déterminer la nature des charges minérales dans l'adhésif époxy. Elle a également été utilisée pour mesurer l'évolution de la quantité de l'atome N dans l'épaisseur de l'adhésif époxy revêtant un substrat d'acier.

2. Analyses thermiques

2.1. Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG)

L'analyse thermo-gravimétrique permet de mesurer les variations de masse d'un échantillon (quelques mg) au cours d'un cycle thermique. L'ATG utilisée est la thermobalance ATG NETZSCH TG209. Deux types de cycle en température ont été utilisés :

- Isotherme 1h20 à 120 °C sous atmosphère d'azote permet de déterminer la quantité d'eau présente dans l'échantillon
- Rampe en température à 10°C/min de 20 à 800°C sous atmosphère d'azote pour mesurer la quantité massique des charges minérales dans les adhésifs, par la mesure de masse résiduelle à 800°C.

2.2. Analyse Thermique Différentielle (ATD ou DSC)

L'analyse thermique différentielle permet d'étudier les phénomènes thermiques qui accompagnent un changement d'état physique du matériau. Cette méthode permet d'accéder à des informations sur les transitions du premier ordre, comme la fusion, la cristallisation ou l'évaporation, mais aussi à des mesures de capacité calorifique. Le principe de cette technique est basé sur la mesure de la différence de flux de chaleur entre une cellule contenant un échantillon du matériau testé et une cellule de référence vide, soumises toutes deux à une même rampe de température.

Les mesures ont été réalisées avec une DSC standard Q10 de TA Instruments. La DSC a été utilisée pour mesurer la température de transition vitreuse des adhésifs à l'état initial et au cours de leur vieillissement. Le cycle de température de -20°C à 200°C à 10°C/min est appliqué sur environ 10 mg d'échantillon.

3. Analyse thermomécanique - DMTA

L'analyse thermomécanique dynamique (DMTA) d'un matériau polymère a pour but l'étude de sa réponse à une sollicitation mécanique dynamique de forme sinusoïdale en fonction du temps et de la température. Les variations du module d'Young complexe (composantes de conservation et de perte) et du facteur d'amortissement ($\tan \delta = E''/E'$) ont permis de déterminer les différentes transitions des réseaux polymère des adhésifs en fonction de la température comme par exemple la transition vitreuse.

La DMA 2980 de TA Instruments a été utilisée. La caractérisation thermomécanique a été réalisée sous une sollicitation de traction avec une fréquence de 1 Hz et un déplacement imposé de 15 μm . La rampe en température appliquée est de 10°C/min entre -100 et 200°C pour l'adhésif méthacrylate et entre 0 et 150°C pour l'adhésif époxy.

4. Nanoindentation

Les mesures de nanoindentation ont été réalisées dans l'épaisseur de revêtements d'adhésifs époxy et méthacrylate post-cuit sur des substrats d'acier fraîchement sablés. Pour cela, la tranche des revêtements a été polie jusqu'à 3 μm à l'aide de la poudre de diamant.

Les mesures ont été effectuées avec un nanoindenteur XP de chez MTS. L'indenteur est une pointe Berkovitch. L'empreinte caractéristique de ce type de pointe est présentée Figure 184.



Figure 184 Empreinte de l'indent Berkovitch après pénétration

Durant les essais, la pointe est pilotée en déplacement. Les efforts sont mesurés jusqu'à la profondeur d'indentation souhaitée et durant la décharge. Dans notre cas, la pénétration a été sélectionnée à 500 nm pour les deux adhésifs. La Figure 185 montre un exemple de courbe force/déplacement ($P = f(h)$) de l'adhésif méthacrylate post-cuit.

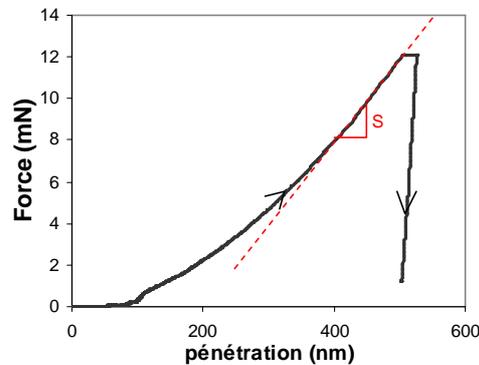


Figure 185 Courbe effort/déplacement relevée au cours d'une indentation de l'adhésif méthacrylate post-cuit

Suite à la déformation plastique du matériau, l'aire de l'empreinte laissée par la pointe est déterminée à l'aide de la relation générale (67) [172].

$$A = 3 \sqrt{3} h_p^2 \tan^2(\Theta) \quad (67)$$

avec h_p , la profondeur de contact et θ l'angle de pointe. Pour une pointe Berkovitch $\theta = 65,3^\circ$ et la relation (67) se réduit en :

$$A = 24,5 \cdot h_p^2 \quad (68)$$

Dans notre cas, nous considérons le module lors de la charge. La pente S de la courbe lors de la charge ($S = dP/dh$), qui caractérise la raideur de contact, et l'aire de contact A sont utilisés pour calculer le module réduit E_r du matériau par la méthode d'Oliver et Pharr [173]:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} S}{2\beta\sqrt{A}} \quad (69)$$

avec β , une constante qui dépend de la géométrie de la pointe ($\beta = 1,034$ pour une pointe Berkovitch).

Le module réduit ne prend pas en compte la déformation de la pointe diamant. Pour obtenir le module élastique E de l'échantillon, la relation suivante est utilisée :

$$E = \frac{(1 - \nu^2)}{\frac{1}{E_r} - \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i}} \quad (70)$$

avec, E_i le module élastique de la pointe ($E_i = 1140$ GPa pour le diamant), ν_i le coefficient de Poisson de la pointe ($\nu_i = 0,07$ pour le diamant) et ν le coefficient de Poisson de l'échantillon.

5. Mise en œuvre

5.1. *Eprouvettes massives*

Les éprouvettes utilisées pour l'étude expérimentale ont été fabriquées par injection à l'aide d'un pistolet et d'une buse dans des moules en PTFE avec des empreintes ayant la forme des éprouvettes. La polymérisation pendant 24h à température ambiante a été réalisée dans les moules. Les éprouvettes ont été post-cuites hors de leur moule dans des étuves.

5.2. *Mise en œuvre des assemblages Double Lap Shear*

Les assemblages Double lap Shear ont été mis en œuvre à l'aide d'un cadre métallique (Figure 186).



Figure 186 Cadre de mise en œuvre des assemblages Double Lap Shear

Après le sablage les supports d'acier fraîchement sablés, nous délimitons la surface de recouvrement (longueur de recouvrement de 12,5 mm) de l'adhésif par une lamelle de Scotch (voir Figure 187(a)). Ensuite, l'adhésif est appliqué sur la zone délimitée à l'aide de la buse et du pistolet. Les supports revêtus d'adhésif sont disposés alternativement avec les cales en Téflon (alésées ou non) (voir Figure 187 (b)) de manière à pouvoir positionner le centreur cylindrique en aluminium. Un film de tissu de PTFE est positionné entre chaque éprouvette de DLS. Une fois l'ensemble des éprouvettes positionné, la lame permettant d'appliquer une pression est placée.

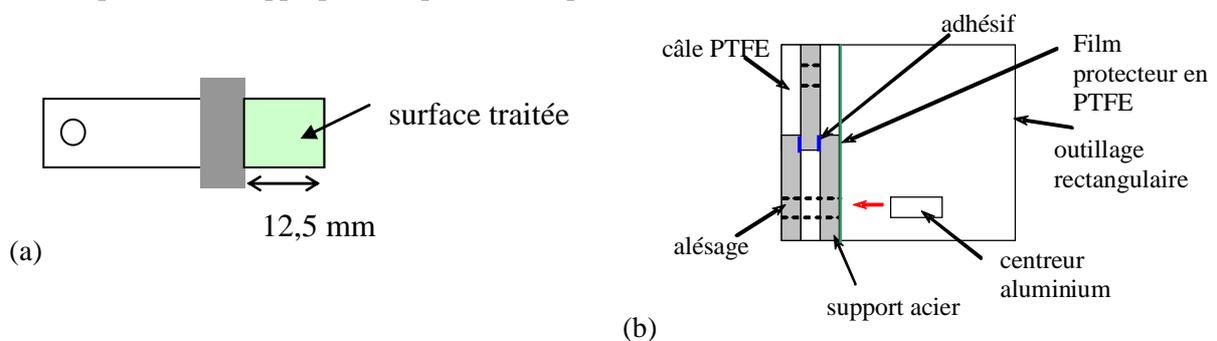


Figure 187 (a) Support acier pour l'assemblage DLS et (b) mise en place des supports dans la cadre métallique pour la fabrication des éprouvettes DLS

Les assemblages ainsi fabriqués restent 24h à température ambiante dans leur cadre métallique, puis ils sont extraits du cadre et sont placés en étuve pour la post-cuisson. De par un fort retrait de

l'adhésif méthacrylate, l'ébavurage des adhésifs non polymérisés n'est pas réalisé lors de la mise en œuvre des éprouvettes. Ainsi, un limage de la matière en surplus est effectué après la polymérisation des adhésifs.

5.3. *Mise en œuvre des assemblages Arcan*

Le montage de fabrication des éprouvettes Arcan est constitué de deux parties placées symétriquement l'une au-dessus de l'autre séparées par deux cales sur le côté permettant d'ajuster l'épaisseur d'adhésif (voir Figure 188). Dans un premier temps, les substrats sont placés dans des rainures, prévues à cet effet, sur chaque partie puis sont bloqués. L'adhésif est étalé à l'aide d'une spatule sur la surface fraîchement sablée des substrats des deux parties du montage. Les deux parties sont ensuite assemblées et fixées à l'aide de deux écrous placés sur le dessus. La polymérisation à température ambiante ainsi que le cycle de post-cuisson sont réalisés sur les éprouvettes dans leur montage de mise en œuvre.

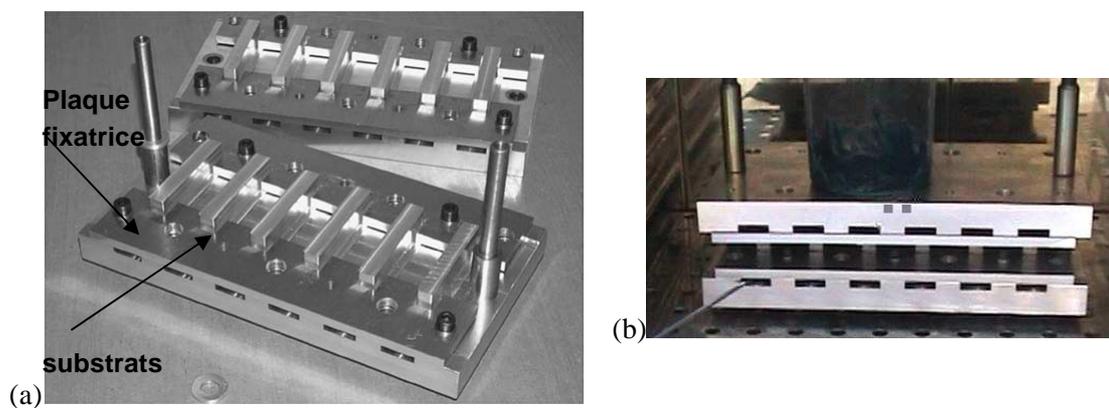


Figure 188 Montage de mise en œuvre des éprouvettes Arcan (a) démonté et (b) monté

ANNEXE 2 – Conception de l'éprouvette Arcan modifiée

Afin de limiter les effets de bord, l'éprouvette Arcan a été conçue initialement avec un bec au bord du substrat métallique [36] (Figure 189(a)). Cependant, la préparation de surface des substrats, qui est un sablage au corindon, est fortement agressive et dégrade la géométrie des becs. C'est pourquoi, il a été imaginé par JY Cognard [171] de créer un 'bec' au niveau de l'adhésif et donc d'usiner un chanfrein au niveau du substrat (Figure 189(b)) avec des dimensions de $d = 0,5 \text{ mm}$ et $\delta = 0,2 \text{ mm}$.



Figure 189 Géométries de l'extrémité de l'assemblage Arcan avec bec et de l'assemblage Arcan modifié avec chanfrein

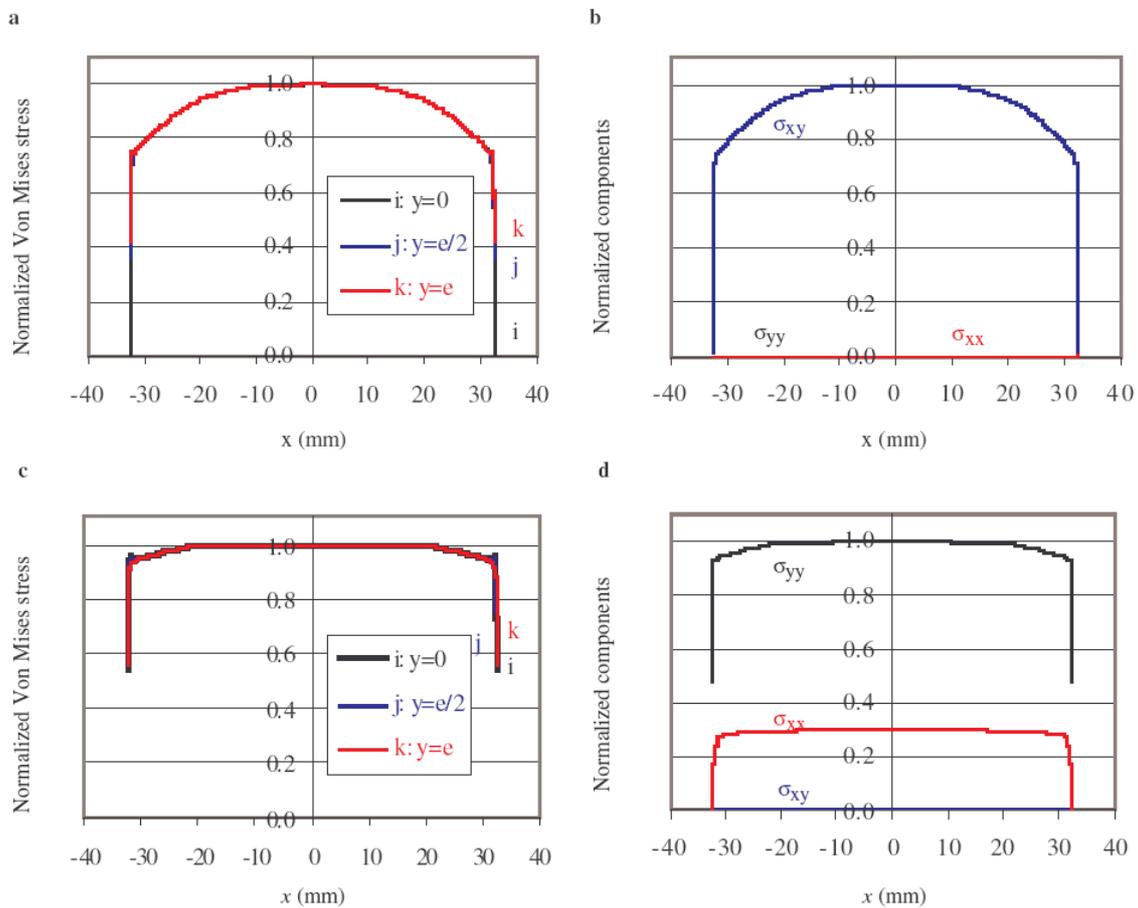


Figure 190 Profil dans le joint d'adhésif de la contrainte de von Mises de l'assemblage Arcan en (a) cisaillement et (c) en traction et des composantes en x , y et xy de la contrainte en (b) cisaillement et (d) traction [171]

Pour confirmer, la disparition des effets de bords avec cette forme de géométrie, un modèle par éléments finis a été réalisé avec le logiciel CAST3M. La longueur d'éprouvette a été modélisée en 2D contrainte plane en demi-symétrie. L'épaisseur d'adhésif est de $0,5 \text{ mm}$ et est représentée par 60 éléments pour la demi-épaisseur. Les sollicitations en cisaillement et en traction ont été modélisées. La Figure 190 représente les profils de contrainte de la contrainte équivalente de von Mises et des

composantes x , y et xy de la contrainte dans l'épaisseur du joint adhésif pour les sollicitations en traction et cisaillement. Les valeurs sont normalisées par rapport à la valeur maximale des composantes considérée égale à 1.

Cette modélisation confirme que la géométrie de l'éprouvette d'Arcan modifiée permet d'annihiler les effets de bord.

ANNEXE 3 – Influence de l'épaisseur d'éprouvette sur la prise en eau des adhésifs massifs

Les mesures de gonflement ont été réalisées sur des éprouvettes de 5 mm d'épaisseur (80x15 mm²). Afin d'évaluer l'influence de l'épaisseur de la prise en eau, nous allons comparer les gains massiques des éprouvettes de mesure de gonflement à celle de gravimétrie de plus faible épaisseur (1,5x80x15 mm²).

1. Adhésif époxy

La Figure 191 compare les prises en eau des éprouvettes de 5 mm et de 1,5 mm d'adhésif époxy vieillies en eau déionisée et salée à 60°C.

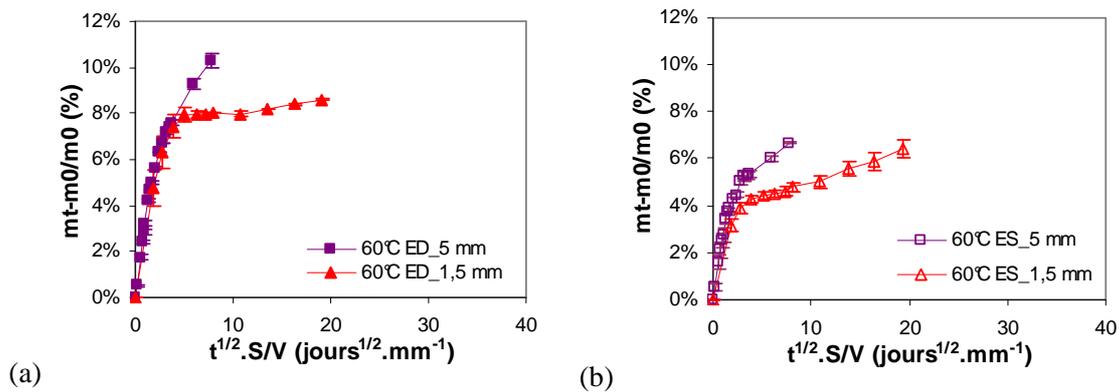


Figure 191 Comparaison des prises en (a) eau déionisée (ED) et (b) en eau salée (ES) et eau de mer à 20°C et des éprouvettes de 5 mm et de 1,5 mm

La première partie linéaire de prise en eau des éprouvettes de 5 mm est similaire à celle de 1,5 mm pour les deux milieux. Ensuite, la seconde absorption de l'éprouvette de 5 mm s'effectue beaucoup plus rapidement que celle de l'éprouvette de 1,5 mm pour les deux milieux. Nous avons démontré qu'il y avait couplage de diffusion d'eau dans la matrice époxy (phase d'eau liée) et d'accumulation d'eau (phase d'eau libre) dans des microcavités se formant autour des charges (phase d'eau libre). De plus, à 60°C l'adhésif plastifié par l'eau se trouve à l'état caoutchoutique ($T_g \sim 43^\circ\text{C}$), et ce type de dégradation autour des charges pourrait être ainsi facilité. Avec l'augmentation de l'épaisseur, le temps de diffusion de l'eau dans la matrice époxy est diminué permettant aux dégradations autour des charges de s'effectuer en parallèle. Les relations de diffusion de Langmuir [42] traduisent cet effet d'épaisseur. Mario [139] a notamment mis en valeur cette accélération de prise en eau avec l'élévation de l'épaisseur sur un adhésif dont la prise en eau suivait une loi de Langmuir.

2. Adhésif Méthacrylate

2.1. Adhésif méthacrylate sous-polymérisé

La Figure 192 compare les gains massiques des éprouvettes de 5 et 1,5 mm d'adhésif méthacrylate non post-cuit vieilles en eau déionisée et salée à 20 et 60°C.

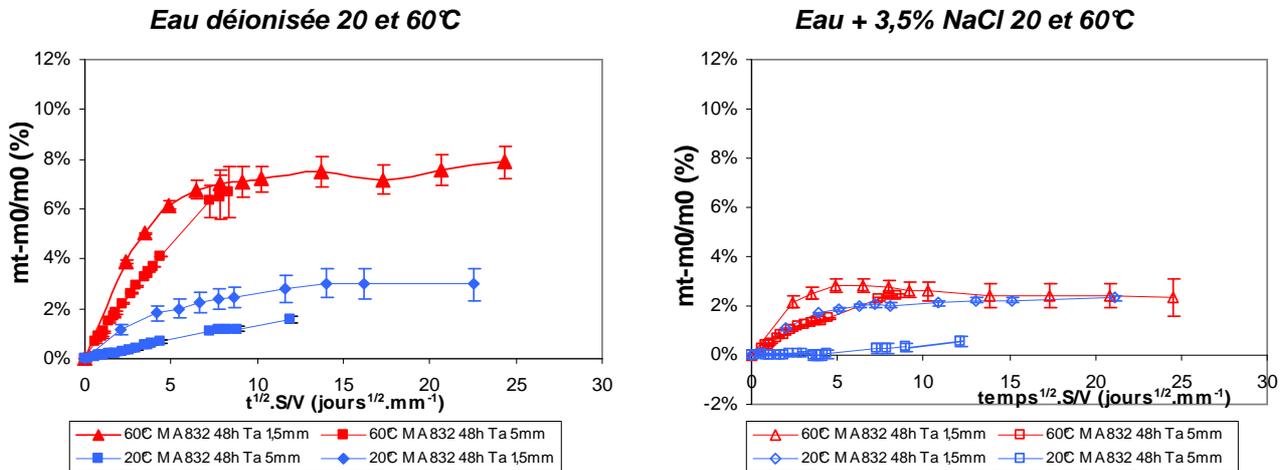


Figure 192 Comparaison des gains massiques de l'adhésif méthacrylate sous-polymérisé pour les épaisseurs d'éprouvette de 1,5 et 5 mm.

L'adhésif méthacrylate non post-cuit présente une prise en eau moins rapide pour une épaisseur de 5 mm que pour celle de 1,5 mm quelle que soit la température ou le milieu de vieillissement (Figure 192). Au départ du vieillissement à 20°C en eau salée, des valeurs négatives de masse sont mesurées pour l'adhésif sous-polymérisé suivies d'une douce augmentation. Ainsi dès les premiers temps de vieillissement il y a une perte de masse qui compense la masse d'eau salée absorbée par les échantillons sous-polymérisés. Cette perte de masse a aussi certainement lieu pour les autres conditions de vieillissement, mais serait moins visible de par une diffusion plus rapide. Cela expliquerait la différence de prise en eau entre les deux épaisseurs. Cette perte de masse traduit certainement la dégradation surfacique des éprouvettes d'adhésif méthacrylate sous-polymérisé.

2.2. Adhésif méthacrylate post-polymérisé

La Figure 193 compare les gains massiques des éprouvettes de 5 et 1,5 mm d'adhésif méthacrylate post-cuit vieilles en eau déionisée et salée à 20 et 60°C

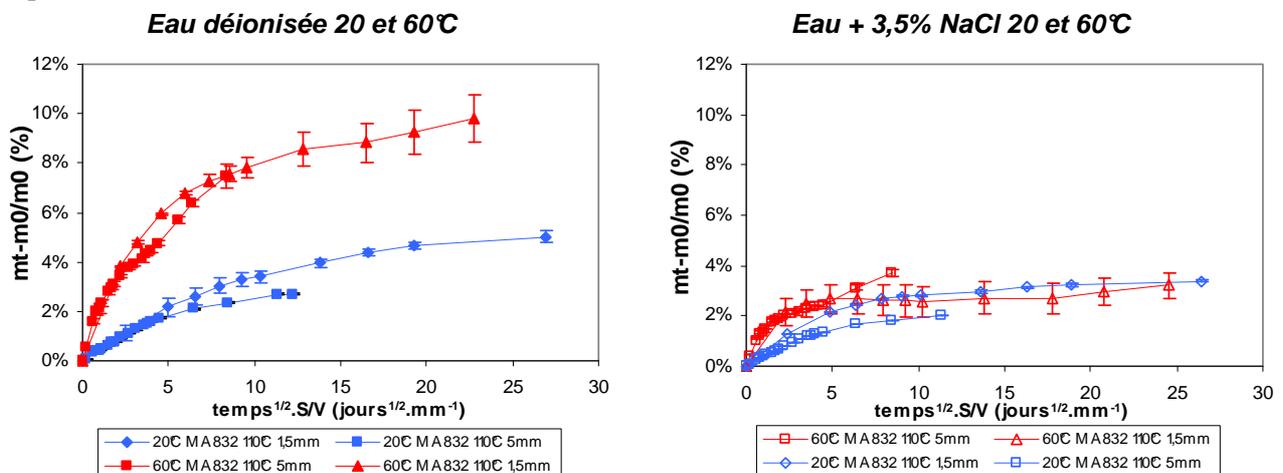


Figure 193 Comparaison des gains massiques de l'adhésif méthacrylate post-cuit pour les épaisseurs d'éprouvette de 1,5 et 5 mm.

Etant donné l'écart possible entre les éprouvettes, l'adhésif méthacrylate post-cuit présente, sur nos temps de vieillissement, des gains massiques similaires pour l'eau déionisée et pour l'eau salée à 20°C. A 60°C en eau salée, les premier temps d'absorption sont identiques mais la seconde absorption d'eau s'amorce plus rapidement.

On notera qu'aucune perte de masse n'est observée en début d'absorption confirmant une dégradation surfacique beaucoup moins sévère de l'adhésif méthacrylate post-cuit.

ANNEXE 4 – Courbes de fluage des adhésifs après vieillissement

1. Adhésif époxy

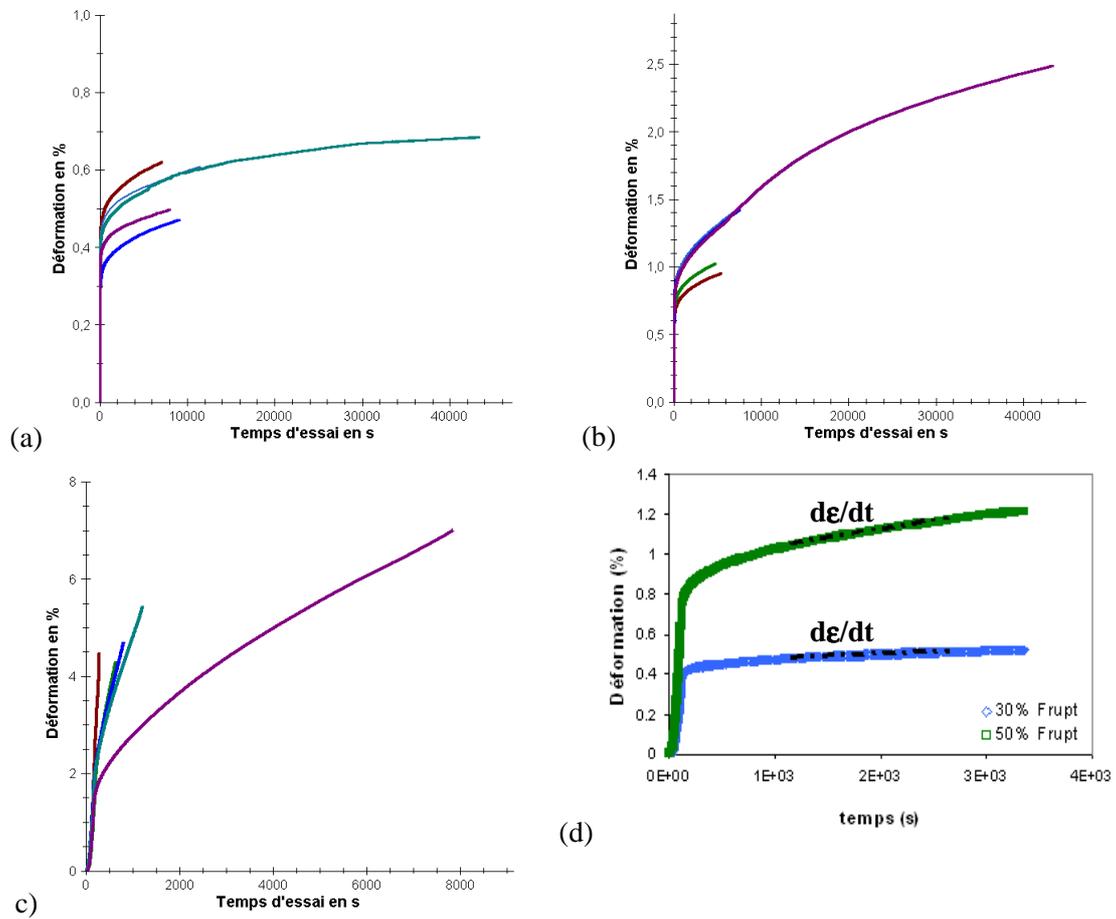


Figure 194 Evolution de la déformation en fonction du temps de l'adhésif époxy en fluage à (a) 30%, (b) 50% et (c) 75% de σ_{rupt} et (d) comparaison sur les temps longs de la déformation à 30% et 50%

σ_{rupt}

2. Adhésif méthacrylate post-cuit à 110°C

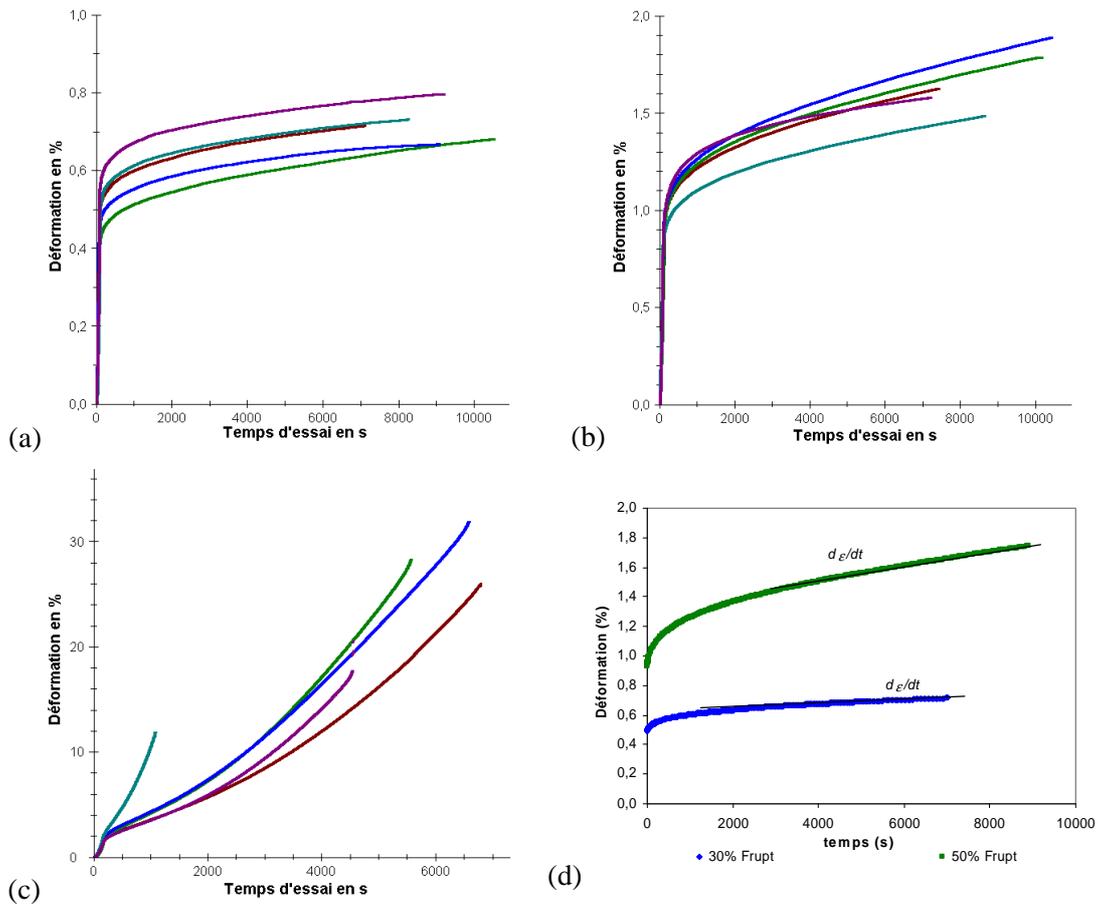


Figure 195 Evolution de la déformation en fonction du temps de l'adhésif méthacrylate 110°C en fluage à (a) 30%, (b) 50% et (c) 75% de σ_{rupt} et (d) comparaison des déformations moyennes à 2 niveaux de contraintes

ANNEXE 5 – Vieillissement des assemblages DLS en marnage

Des éprouvettes DLS à base d'adhésif époxy et méthacrylate post-cuit ont été vieillis pendant 3 mois en milieu naturel en situation de marnage. Pour cela, ces éprouvettes ont été fixées sur des paniers subissant le phénomène de marée et les éprouvettes ont été de façon alternée plongées dans l'eau de mer naturelle et à l'air libre. La Figure 196 expose l'état extérieur des éprouvettes avant et après vieillissement en marnage des éprouvettes DLS et montre l'état de corrosion avancé à la surface des substrats formant une épaisse couche d'oxydes rouge.

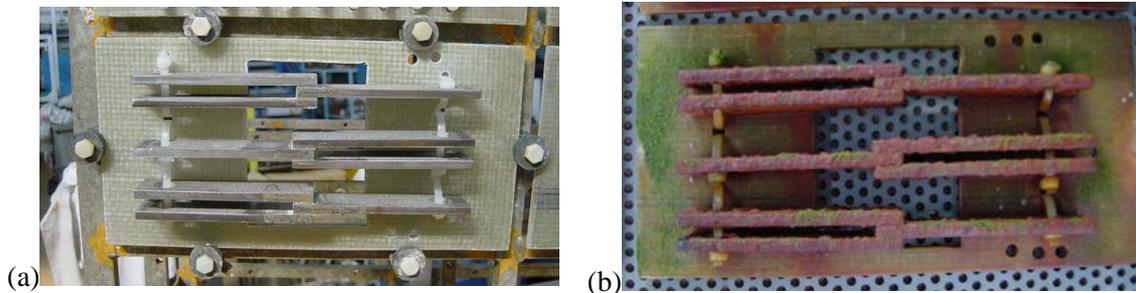


Figure 196 Etat extérieur des éprouvettes DLS (a) avant et (b) après vieillissement en marnage

Les éprouvettes DLS pour les deux adhésifs ont été sollicitées mécaniquement après vieillissement et la Figure 197 compare les valeurs de contrainte à la rupture du marnage par rapport aux autres conditions de vieillissement.

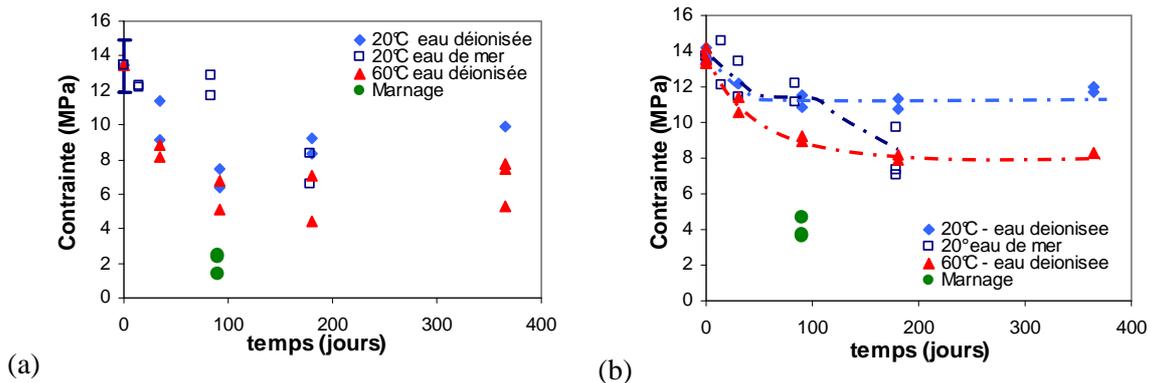


Figure 197 Evolution de la contrainte à la rupture des assemblages DLS (a) à base d'adhésif époxy et (b) d'adhésif méthacrylate post-cuit

Quel que soit l'adhésif, la contrainte à la rupture des assemblages DLS après marnage est beaucoup plus faible que celles des autres conditions de vieillissement.

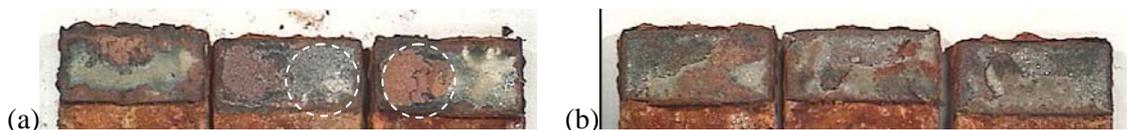


Figure 198 Faciès de rupture des assemblages DLS à base (a) d'adhésif époxy et (b) d'adhésif méthacrylate post-cuit après 3 mois en marnage

Quel que soit l'adhésif, on observe clairement la corrosion des surfaces d'acier à l'interface adhésif-acier. De plus, les surfaces d'adhésif montrent des traces de métal corrodé montrant que la rupture des assemblages s'effectue dans la couche d'oxyde de l'acier corrodé, expliquant les faibles valeurs de contrainte à la rupture des assemblages. Le marnage entraîne une corrosion sévère des assemblages adhésifs accélérant leur dégradation. Ce type de comportement n'a pas été observé en eau de mer naturelle. La corrosion est intensifiée dans le processus de marnage par rapport à l'immersion en eau

de mer de par la concentration d'oxygène dans l'air plus élevée et renouvelée que la concentration d'oxygène dissous dans l'eau.

ANNEXE 6 – Développement analytique du modèle de Langmuir

Dans le cas d'un problème unidirectionnel, les équations reliant les densités de matière à la position x et au temps t sont :

$$\begin{cases} \frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{\partial N}{\partial t} & (71) \\ \frac{\partial N}{\partial t} = \gamma n - \beta N & (72) \end{cases}$$

Avec :

- n : quantité de molécules « libres » (par unité de volume) diffusant dans la matrice
- D : coefficient de diffusion des espèces « libres »
- N : quantité de molécules « piégées » (par unité de volume) immobiles
- γ : probabilité pour les molécules « libres » d'être piégées sur un site particulier
- β : probabilité pour les molécules « piégées » d'être libérées et de redevenir mobiles.

Comme dans la théorie de Langmuir sur l'adsorption, les densités à l'équilibre (ou à saturation) des molécules liées (n_{∞}) et des molécules libres (N_{∞}) dépendent de l'humidité relative H , et vérifient la relation suivante :

$$\gamma n_{\infty}(H) = \beta N_{\infty}(H) \quad (73)$$

Les expressions des concentrations des phases libres et liées sont les solutions des équations différentielles (71) et (72) données par les équations suivantes :

$$N(x, t) = \frac{\gamma}{\beta} n_{\infty} \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^{(p-1)/2}}{p(r^+ - r^-)} (r^+ e^{-t \cdot r^-} - r^- e^{-t \cdot r^+}) \cos\left(\frac{\pi p x}{h}\right) \right] \quad (74)$$

$$n(x, t) = n_{\infty} \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^{(p-1)/2}}{p(r^+ - r^-)} (r^+ e^{-t \cdot r^-} - r^- e^{-t \cdot r^+}) \cos\left(\frac{\pi p x}{h}\right) + \frac{4}{\pi \beta} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^{(p-1)/2}}{p(r^+ - r^-)} (r^+ \cdot r^-) (e^{-t \cdot r^-} - e^{-t \cdot r^+}) \cos\left(\frac{\pi p x}{h}\right) \right] \quad (75)$$

Où :

$$r^{\pm} = \frac{1}{2} [(kp^2 + \gamma + \beta) \pm \sqrt{(kp^2 + \gamma + \beta)^2 - 4k\beta k\beta}] \quad (76)$$

et

$$k = \frac{\pi^2 D}{h^2} \quad (77)$$

Notation : Le paramètre d'incrémention p est un entier impair.

L'intégration de « n » et de « N » permet d'obtenir la cinétique d'absorption :

$$\frac{m_t}{m_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{r^+ e^{-t \cdot r^-} - r^- e^{-t \cdot r^+}}{p^2 (r^+ - r^-)} + \frac{8}{\pi^2} \frac{\beta k}{\beta + \gamma} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{e^{-t \cdot r^-} - e^{-t \cdot r^+}}{r^+ - r^-} \quad (78)$$

La cinétique d'absorption prévue par le modèle de Langmuir est donnée Figure 199.

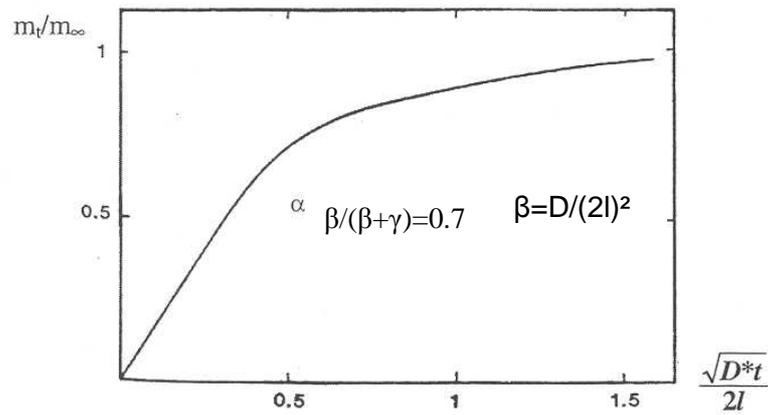


Figure 199 Cinétique d'absorption prévue par le modèle de Langmuir (épaisseur $h=2l$)

L'équation (78) peut se simplifier dans les cas de figure suivants :

- si 2γ et 2β sont très petits devant k , elle devient alors :

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{\beta}{\gamma + \beta} e^{-\gamma t} \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{e^{-kp^2 t}}{p^2} \right] + \frac{\beta}{\gamma + \beta} (e^{-\beta t} - e^{-\gamma t}) + (1 - e^{-\beta t}) \quad (79)$$

Notons que pour $\gamma=0$ et $\beta=1$, on retrouve la solution de la loi de Fick.

Pour la partie initiale de l'absorption, donc pour les **temps de vieillissement courts** ($kt \leq 0.7$), l'équation (78) devient approximativement :

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{4}{\pi^2} \cdot \frac{\beta}{\beta + \gamma} \sqrt{kt} \quad (80)$$

Pour la partie finale de la courbe d'absorption, donc pour des **temps de vieillissement relativement longs** ($kt \gg 1$), l'équation (78) devient approximativement :

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{\gamma}{\gamma + \beta} e^{-\beta t} \quad (81)$$

BIBLIOGRAPHIE

1. Cowling, M.J., 1997, *A review of adhesive bonding for offshore structures*, HSE Report, OTO 96-030
2. Kinloch, A.J., *Adhesion and Adhesives-Science and Technology*, 1987: Chapman and Hall
3. Cognard, J., *Science et Technologie du collage*, 2000: Presses polytechniques et universitaires romandes.
4. Comyn, J. and Adams, R.D., *What are adhesives and sealants and how do they work?*, in *Adhesive Bonding-Science Technology and applications*, R.D. Adams, Editor, Woodhead Publishing Limited.
5. Darque-Ceretti, E. and Felder, E., *Adhésion et Adhérence*. Sciences et techniques de l'ingénieur, 2002: CNRS Editions.
6. Roche, A.A., *Collage des matériaux*, in *Formation INSA CAST*, 2002, p. 2.
7. Devdas, S. and Mallik, R.R., *Variations in carbonyl mode intensities in inelastic electron tunneling, and multiple reflection absorption infrared spectroscopy Part I: effects due to the lead cover films for selected mono-carboxylic acids on alumina*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2000, 20(5), p. 341.
8. Verdu, J., *Collage des métaux*, Techniques de l'Ingénieur, 2006, BM7 620.
9. Audisio, S., *Revêtements et traitements de surface*, 2006: PPUR.
10. Nigro, J. and Ishida, H., *Cure behaviour of very thin epoxy resin films on steel*, Journal of Applied Polymer Science, 1989, 38, p. 2191
11. Benzarti, K., Gonon, L., Baeta Neves, M.I., and Chehimi, M.M., *Interfacial areas between cement pastes and epoxy resins- A multi-technique approach*, in Proceedings of 11th International congress on Polymers in Concrete, 2004.
12. Roche, A.A., Bouchet, J., and Bentadjine, S., *Formation of epoxy-diamine/metal interphase*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2002, 22, p. 431.
13. Roche, A.A. and Aufray, M., *The epoxy-metal interphase and its incidence on practical adhesion*, in Proceedings of 27th Annual Meeting of the Adhesion Society, 2006.
14. Aufray, M., *Caractérisation physico-chimique des interphases époxyde-amine/oxyde ou hydroxyde métallique, et de leurs constituants*, Thesis, 2005, INSA- LMM.
15. Montois, P., *Durabilité des joints de colles structuraux époxyde/alliage de Titane. Application à l'étude d'une interphase modèle*, Thesis, 2003, Institut National Polytechnique de Toulouse.
16. Bentadjine, S., *Mécanismes de formation et propriétés physico-chimiques et mécaniques des interphases époxy-diamine/métal* Thesis, 2000, INSA - LMM.
17. Walker, P. and Mittal, K.L., *Organosilanes as adhesion promoters*, in *Silanes and other coupling agents*, 1992, p. 21.
18. Witucki, G.L., *A silane primer : Chemistry and applications of Alkoxy silanes*, in Proceedings of Annual meeting of the Federation of Societies for Coatings Technology 1992, Chicago.
19. Plueddemann, E.P., *Silanes coupling agents*, 1982: Springer, 235.
20. Harun, M.K., Lyon, S.B., and Marsh, J., *A surface analytical study of functionalised mild steel for adhesion promotion of organic coating*, Progress in Organic Coatings, 2003, 46, p. 21.
21. Van Ooij, W.J. and Sabata, A., *TOFSIMS Studies of Films of various Silanes on Steel and Electrolyzed Steel Substrates*, Journal of Adhesion Science and Technology, 1991, 5, p. 843.
22. Horner, M.R., *An XPS investigation of the adsorption of aminosilanes onto metal substrates*, in *Silanes and other coupling agents*, 1992, p. 241.
23. Boerio, F.J. and Dillingham, R.G., in *Adhesive Joints: Formation Characteristics, and Testing*, K.L. Mittal, Editor, 1984, Plenum Press p. 541.
24. Allen, K.W. and Mittal, K.L., *Silanes as the interphase in adhesive bonds*, in *Silanes and other coupling agents*, 1992, p. 81.

25. Popineau, S., *Durabilité en milieu humide d'assemblages structuraux collés type aluminium/composite*, Thesis, 2005, Ecole nationale supérieure des Mines de Paris - Centre des matériaux.
26. Ripling, E.J., Mostovoy, S., and Bersch, C.F., *Fracture mechanics: a tool for evaluating structural adhesives*, Journal of Adhesion, 1971, 3.
27. Crocombe, A., Comyn, J., and Cawley, P., *Stress Analysis*, in *Adhesive Bonding*, 2005, Woodhead publishing limited, p. 91.
28. Volkersen, O., *Die Nietkraftverteilung in zugbeanspruchten Nietverbindungen mit konstanten Laschenquerschnitten*, Luftfahrtforsch, 1938, 15, p. 41.
29. Goland, M. and Reissner, E., *The Stresses in Cemented Joints*, Journal of applied mechanics, 1944, 2.
30. Adams, R.D., Comyn, J., and Wake, W.C., *Structural Adhesive Joints in Engineering*, 1997: Chapman & Hall.
31. Adams, R.D., Coppenhale, J., and Pepiatt, N.A. *Fracture Behaviour of Polymer*, 1978: Applied Science publisher, 286.
32. Hart-Smith, L.J., 1973, *Adhesive bonded Double Lap Joint*, NASA Report, Langley, CR-112235
33. Post, D., Czarnek, R., Joh, D., and Johnson, W.S., *Deformations and Strains in a Thick Adherend Lap Joints*, in *Durability of Structural Adhesives*, 1988, Springer, p. 107.
34. Jurf, R.A. and Johnson, W.S., *Environmental Effects on Fracture of Adhesively Bonded Joints*, in *Adhesively Bonded Joints: Testing, Analysis and Design*, 1988, p. 277.
35. Weissberg, V., Arcan, M., and Johnson, W.S., *A uniform pure shear testing specimen for adhesive characterization*, in *Adhesively bonded joints: Testing, Analysis and Design*, 1988, p. 29.
36. Cognard, J.Y., Davies, P., Gineste, B., and Sohier, L., *Development of an improved adhesive test method for composite assembly design*, Composites Science and technology, 2005, 65, p. 359.
37. Adams, R.D., Comyn, J., and Wake, W.C., *Structural adhesives joints in engineering*, 1997: Chapman & Hall, 2nd edition.
38. Tsai, M.Y., Oplinger, D.W., and Morton, J., *Improved theoretical solutions for adhesive Lap Joints*, International Journal of Solids Structures, 1998, 35(12), p. 1163.
39. Xiao, X.S., Foss, P.H., and Schroeder, J.A., *Stiffness prediction of the double lap shear joint, part. 2 : Finite element modeling* International Journal of Adhesion and Adhesives, 2004, 24(3), p. 239.
40. Verdu, J., *Action de l'eau sur les plastiques*, Techniques de l'Ingénieur, 2006, AM3 165.
41. Crank, J. and Park, G.S., *Diffusion in Polymers*, 1968, London: Academic Press Inc. Ltd.
42. Carter, H.G. and K.G., K., *Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion in Composite Resins*, Journal of Composite Materials, 1978, 12.
43. Chiang, M.Y.M. and Fernandez-Garcia, M., *Relation of swelling and T-g depression to the apparent free volume of a particle-filled, epoxy-based adhesive*, Journal of Applied Polymer Science, 2003, 87(9), p. 1436.
44. Fernandez-Garcia, M. and Chiang, M.Y.M., *Effect of hygrothermal aging history on sorption process, swelling, and glass transition temperature in a particle-filled epoxy-based adhesive*, Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84(8), p. 1581.
45. Popineau, S., Rondeau-Mouro, C., Sulpice-Gaillet, C., and Shanahan, M.E.R., *Free/bound water absorption in an epoxy adhesive*, Polymer, 2005, 46(24), p. 10733.
46. Xiao, G.Z., Delamar, M., and Shanahan, M.E.R., *Irreversible interactions between water and DGEBA/DDA epoxy resin during hydrothermal aging*, Journal of Applied Polymer Science, 1997, 65(3), p. 449.
47. Zhou, J.M. and Lucas, J.P., *Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I : the nature of water in epoxy*, Polymer, 1999, 40(20), p. 5505.

48. Zhou, J.M. and Lucas, J.P., *Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II: variations of glass transition temperature*, Polymer, 1999, 40(20), p. 5513.
49. Papanicolaou, G.C., Kosmidou, T.V., Vatalis, A.S., and Delides, C.G., *Water absorption mechanism and some anomalous effects on the mechanical and viscoelastic behavior of an epoxy system*, Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99(4), p. 1328.
50. Kelley, F.N. and Bueche, F., *Viscosity and glass temperature relations for polymer-diluent systems* Journal of polymer science, 1961, 50, p. 549.
51. Fox, T.G., Bulletin of the american physical society, 1956, 1 p. 123.
52. Xiao, G.Z. and Shanahan, M.E.R., *Water absorption and desorption in an epoxy resin with degradation*, Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 1997, 35(16), p. 2659.
53. Xiao, G.Z. and Shanahan, M.E.R., *Swelling of DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal ageing*, Polymer, 1998, 39(14), p. 3253.
54. Xiao, G.Z. and Shanahan, M.E.R., *Irreversible effects of hygrothermal aging on DGEBA/DDA epoxy resin*, Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69(2), p. 363.
55. Hare, C.H., *Corrosion and its control by coatings*, in *Protective Coatings*, 1994, Technology Publishing Company, p. 349.
56. Bruneaux, M.A., *Durabilité des assemblages collés: modélisation mécanique et physico-chimique*, Thesis, 2004, Ecole des ponts et chaussées.
57. Popineau, S. and Shanahan, M.E.R., *Simple model to estimate adhesion of structural bonding during humid ageing*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2006, 26(5), p. 363.
58. Ivanova, K.I., Pethrick, R.A., and Affrossman, S., *Hygrothermal aging of rubber modified and mineral filled dicyandiamide cured diglycidyl ether of bisphenol A epoxy resin. II. Dynamic Mechanical Thermal Analysis*, Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82(14), p. 3477.
59. Ivanova, K.I., Pethrick, R.A., and Affrossman, S., *Investigation of hydrothermal ageing of a filled rubber toughened epoxy resin using dynamic mechanical thermal analysis and dielectric spectroscopy*, Polymer, 2000, 41(18), p. 6787.
60. Zanni-Deffarges, M.P. and Shanahan, M.E.R., *Diffusion of Water Into An Epoxy Adhesive - Comparison Between Bulk Behavior and Adhesive Joints*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 1995, 15(3), p. 137.
61. Abdel Wahab, M.M., Crocombe, A., Beevers, A., and Ebtehaj, K., 2002 2002, p. 61.
62. Knox, E.M. and Cowling, M.J., *Durability aspects of adhesively bonded thick adherend lap shear joints*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2000, 20(4), p. 323.
63. Brewis, D.M., Comyn, J., Raval, A.K., and Kinloch, A.J., *The effect of humidity on the durability of aluminium-epoxide joints*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 1990, 10(4), p. 247.
64. Adams, R.D., *The durability of adhesive joints and why they still break*, in Proceedings of 25th Annual Meeting of the Adhesion Society, 1997.
65. Gledhill, R.A. and Kinloch, A.J., *Environmental failure of structural adhesive joints*, journal of adhesion, 1974, 6, p. 315.
66. Funke, W., *The Role of adhesion in corrosion protection by organic coating*, in Proceedings of JOCCA, 1985.
67. Leidheiser, H. and Funke, W., *Water disbondment and wet adhesion of organic coating on metals : a review and interpretation*, Journal of the Oil and Colour Chemist's Association, 1987, 70(5), p. 121.
68. Davis, R.E. and Fay, P.A., *The durability of bonded coated steel Joints*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 1993, 13, p. 97.
69. Brockmann, W., *Environmental effects : Durability Assessment and Life predictions for Adhesive Joints*, in *Engineered Materials Handbook : Adhesives and Sealants*, 1990, CRC.
70. Bowditch, M.R., *The durability of adhesive joints in the presence of water*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 1996, 16(2), p. 73.
71. Gontcharova, E., *Vieillissement d'assemblages collés Acier/composite dans l'eau et sous charge*, Thesis, 1997, Universit, de Poitiers - Ifremer.

72. Knox, E.M. and Cowling, M.J., *A rapid durability test method for adhesives*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2000, 20(3), p. 201.
73. Minford, J.D., *Durability of aluminium bonded joints in long-term tropical exposure* International Journal of Adhesion and Adhesives, 1982, 2 p. 25.
74. Brockmann, W. and Kinloch, A.J., *Steel adherends*, in *Durability of Structural Adhesive*, 1983, Applied science publisher, p. 281.
75. Emrich, S. and Brockmann, W., *Long term durability of aluminium-epoxy-joints: dependencies between surface pre-treatment and ageing mechanisms*, in Proceedings of 5th European Adhesion Conference, 2000, Lyon.
76. Fernando, M., Harjoprayitno, W.W., and Kinloch, A.J., *A fracture mechanics study of the influence of moisture on the fatigue behaviour of adhesively bonded aluminium-alloy joints*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 1996, 16(2), p. 113.
77. Harris, A.F. and Beevers, A., *The effects of grit-blasting on surface properties for adhesion*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 1999, 19(6), p. 445.
78. Hitchcock, S.J., Carroll, N.T., and Nicholas, N.G., *Some effects of substrate roughness on wettability*, Journal of Materials Science, 1981, 16, p. 714.
79. Tamai, Y. and Aratani, K., *Experimental study of the relation between contact angle and surface roughness*, Journal of Physical Chemistry, 1972, 76(22), p. 3267.
80. Gettings, M. and Kinloch, A.J., *Surface analysis of polysiloxane/metal oxide interfaces*, Journal of materials Science, 1977, 12 p. 2511.
81. Johnsen, B.B., Olafsen, K., and Stori, A., *Improved adhesion of aluminium by silanisation with GPS and the stability of GPS films in degrading environments*, in Proceedings of Proceedings of the 27th Annual Meeting of the Adhesion Society, 2004.
82. Crocombe, A.D., *Durability modelling concepts and tools for the cohesive environmental degradation of bonded structures*, International journal of plasticity, 1997, 17(3), p. 229.
83. Loh, W.K., Crocombe, A.D., Abdel Wahab, M.M., and Ashcroft, I.A., *Environmental degradation of the interfacial fracture energy in an adhesively bonded joint*, Engineering Fracture Mechanics, 2002, 69, p. 2113.
84. Abdel Wahab, M.M., Crocombe, A.D., Beevers, A., and Ebtejeh, K., *Coupled stress-diffusion analysis for durability study in adhesively bonded joints*, International Journal of Adhesive and Adhesion, 2002, 22, p. 61.
85. Zgoul, M. and Crocombe, A.D., *Numerical modelling of lap joints bonded with a rate-dependent adhesive*, International Journal of Adhesive and Adhesion, 2004, 24, p. 355.
86. Crocombe, A.D., Hua, Y.X., Loh, W.K., Wahab, M.A., and Ashcroft, I.A., *Predicting the residual strength for environmentally degraded adhesive lap joints*, International Journal of Adhesive and Adhesion, 2005, 26(5), p. 325.
87. Liljedahl, C.D.M., Crocombe, A.D., Wahab, M.A., and Ashcroft, I.A., *Modelling the environmental degradation of adhesively bonded aluminium and composite joints using a CZM approach*, International Journal of Adhesive and Adhesion, 2006, 27, p. 505.
88. Hua, Y., Crocombe, A.D., Wahab, M.A., and Ashcroft, I.A., *Modeling environmental degradation in EA9321-bonded joints using a progressive damage failure model*, Journal of Adhesion, 2006, 82(2), p. 135.
89. Hua, Y., Crocombe, A.D., Wahab, M.A., and Ashcroft, I.A., *Continuum damage modelling of environmental degradation in joints bonded with EA9321 epoxy adhesive*, International Journal of Adhesive and Adhesion, 2007, 28(6), p. 302.
90. Créac'hadec, R., Cognard, J.Y., and Heuzé, T., *On modelling the non-linear behaviour of thin adhesive films in bonded assemblies with interface elements*, Journal of Adhesion Science and Technology, 2008, 0, p. 1.
91. Petit, J.A., Baziard, Y., Nassiet, V., and Hassoune-Rhabbour, B., *Durabilité des assemblages collés*, Techniques de l'Ingénieur, 2006, BM7-666
92. Hirt, M.A., Bez, R., and Nussbaumer, A., *Construction métallique: notions fondamentales et méthodes de dimensionnement*, 2006: PPUR presses polytechniques.

93. Tamet, L. and Coeuille, F., *le collage en offshore*, in Proceedings of Les assises du collage en milieu marin, 2006, Toulon.
94. Ellis, B., *Polymers : A Property Database 2000*: CRC.
95. Franchini, E., *Structuration de nano-objets dans les systèmes epoxy: nanoparticules et nanoclusters pour applications feu*, Thesis, 2008, INSA Lyon.
96. Ferriol, M., Gentilhomme, A., and Cochez, M., *Thermal degradation of poly(methylmethacrylate) modelling of TG and DFG curves*, Polymer degradation and stability, 2003, 79.
97. Kashiwagi, T., Inaba, A., and Brown, J.E., *A Calculation of Thermal Degradation Initiated by Random Scission. I. Steady State Radical Concentration*, Macromolecules, 1986.
98. Cognard, J.Y., P., D., L., S., and Créac'hadec, R., *A study of the non linear behaviour of adhesively bonded composite assemblies*, Composite Structures, 2006, 76, p. 34.
99. Dubois, J.C., *Propriétés diélectriques des polymères*, in *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires*, 1993, p. 22.
100. Hedvig, P., *Dielectric spectroscopy of polymers*, 1977, Bristol: Adam Hilger.
101. Mc Crum, N.G., Read, B.E., and Williams, R.J.J., *Anelastic and dielectric effects in Polymeric Solids* 1967, New York: Wiley.
102. Zhang, J.T. and Hu, J.M., *Studies of water behavior and impedance models of epoxy-coated metals in NaCl solution by EIS*, Progress in Organic Coatings, 2004, 51, p. 145.
103. Poelman, M., Olivier, M.G., Gayarre, N., and Petitjean, J.P., *Electrochemical study of different ageing tests for the evaluation of a cathaphoretic epoxy primer on aluminium*, Progress in Organic Coatings, 2005, 54, p. 55.
104. Lazarevic, Z.Z. and Miskovic-Stankovic, V.B., *Determination of the protective properties of electrodeposited organic coating on aluminium and modified aluminium surfaces*, Corrosion Science, 2005, 47, p. 823.
105. Galliano, F. and Landolt, D., *Evaluation of corrosion protection properties of additives for waterborne epoxy coatings on steel*, Progress in Organic Coatings, 2002, 44(3), p. 217.
106. Ananda Kumar, S., Balakrishnan, T., Alagar, M., and Denchev, Z., *Development and characterization of silicone/phosphorous modified epoxy materials and their applicaion as anticorrosion and antifouling coatings*, Progress in Organic Coatings, 2005, article in Press.
107. Senturia, S. and Sheppard, N., *Dielectric analysis of thermoset cure*, in *Epoxy Resins and Composites IV*, 1980, p. 1.
108. Duval, S., Camberlin, Y., Ropital, F., Keddani, M., Takenouti, H., and Glotin, M., *Etude du comportement de revêtements organiques par SIE : influence de la température*, in Proceedings of 12eme forum sur les impédances électrochimiques, 2000.
109. Spengler, E., Fragata, F.L., Maragarit, I.C.P., and Mattos, O.R., 1997 1997, p. 51.
110. Eloundou, J.P., Feve, M., Harran, D., and Pascault, J.P., *Comparative studies of chemical kinetics of an epoxy-amine system*, Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1995, 30, p. 13.
111. Mijovic, J. and Winnie Yee, C.F., *Use of complex impedance to monitor the progree of reactions in epoxy/amine model systems*, Macromolecules, 1994, 27, p. 7287.
112. Kranbuehl, D.E., *Dielectric Monitoring of polymerization and cure*, in *Dielectric spectroscopy of polymeric materials*, 1994, American chemical society: Washington DC, p. 303.
113. Bellucci, F., Valentino, M., Monetta, T., Nicodemo, L., Kenny, J., Nicolais, L., and Mijovic, J., *Impedance spectroscopy of reactive polymers. I*, Vol. 32, 1994, 2519.
114. Kranbuehl, D.E., *Cure Monitoring*, in *International Encyclopedia of Composites*, S.M. Lee, Editor, 1990, VCA Publishers: New York, p. 531.
115. Vinh-Tung C, B.G., Seytre, G., La chenal, G., and Chabert, B., *Dielectric Studies of Phase Separation induced by chemical reaction in thermoplastic modified epoxy*, Polymer composites, 1996, 17 p. 761.

116. Maestros, G.M., Bucknall, C.B., Block, H., and Partridge, I.K., *Dielectric Monitoring of phase separation during cure of Blends of Epoxy Resin with Carboxyl-terminated poly(butadiene-co-acrylonitrile)*, Polymer, 1992, 33 p. 4470.
117. Lestriez, B., Maazouz, A., Gerard, J.F., Sautereau, H., Boiteux, G., Seytre, G., and Kranbuehl, D.E., *Is the Maxwell-Sillars-Wagner model reliable for describing the dielectric properties of a core-shell particle epoxy system?*, Polymer, 1998, 39(26), p. 6733.
118. Maestros, G.M., Bucknall, C.B., Block, H., and Partridge, I.K., *Dielectric Monitoring of phase separation during cure of Blends of Epoxy Resin with Carboxyl-terminated poly(butadiene-co-acrylonitrile)*, Polymer, 1992, 33 p. 4470.
119. Odian, G., *Principles of polymerization*, 2004: John Wiley & Sons.
120. Perrot, Y., *Influence des propriétés de la matrice sur le comportement mécanique des matériaux composites verre/polyester utilisés en construction navale de plaisance*, Thesis, 2006, Université de Bretagne Sud.
121. Pascault, J.P., Sautereau, H., Verdu, J., and Williams, R.J.J., *Thermosetting polymers*, 2002, New York: Marcel Dekker, Inc.
122. Nielsen, L.E., *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Vol. 2, 1974, New York: Marcel Dekker.
123. Perez, J., *Physique et mécanique des polymères amorphes*, 1992, Paris: Techniques et Documentation - Lavoisier.
124. Tomlins, P.E., *Comparison of different functions of modelling the creep and physical ageing effects in plastics*, Polymer, 1996, 37, p. 3907.
125. Dean, G., *Modelling non linear creep behaviour of an epoxy adhesive*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2007, 27, p. 636.
126. Dean, G., *A model for non-linear creep in polypropylene*, Polymer testing, 2007, 26.
127. Struik, L.C.E., *A model for non linear in Amorphous Polymers and other materials*, 1978: Elsevier, Amsterdam.
128. Buch, X., *Dégradation thermique et fluage d'un adhésif structural époxyde*, Thesis, 2000, Ecole des Mines de Paris.
129. Cuckierman, S., Halary, J.L., and Monnerie, L., *Polymer Engineering and Science*, 1991, 31.
130. Heux, L., Halary, J.L., Laupêtre, F., and Monnerie, L., *Dynamical mechanical and C n.m.r investigations of molecular motions involved in the beta relaxation of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines*, Polymer, 1997, 38(8), p. 1767.
131. Tai, R.C.L. and Szklarska-Smialowska, Z., *Effect of fillers on the degradation of automotive epoxy adhesives in aqueous solution*, Journal of Materials Science, 1993, 28(22).
132. Kahraman, R. and Al Harthi, M., *Moisture diffusion into aluminum powder-filled epoxy adhesive in sodium chloride solutions*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2005, 25(4), p. 337.
133. Coeuille, F., *Revêtements polymères de canalisation de fluide : caractérisation et évolution de l'adhésion en milieu agressif*, Thesis, 2002, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
134. Sauvant-Moynot, V., Gimenez, N., and Sautereau, H., *Hydrolytic ageing of syntactic foams for thermal insulation in deep water : degradation mechanisms and water uptake model*, Journal of Materials Science, 2006, 41.
135. Lekatou, A., Faidi, S.E., Ghidaoui, D., Lyon, S.B., and Newman, R.C., *Effect of water and its activity on transport properties of glass/epoxy particulate composites*, Composites Part A- Applied Science and Manufacturing, 1997, 28(3), p. 223.
136. Ivanova, K.I., Pethrick, R.A., and Affrossman, S., *Hygrothermal aging of rubber-modified and mineral-filled dicyandiamide-cured DGEBA epoxy resin. II. Dynamic mechanical thermal analysis*, Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82(14), p. 3477.
137. Lee, D.G., Kwon, J.W., and Cho, D.H., *Hygrothermal effects on the strength of adhesively bonded joints*, Journal of Adhesion Science and Technology, 1998, 12.
138. Ellis, T.S. and Karasz, F.E., *Interaction of epoxy resins with water: the depression of glass transition temperature*, Polymer, 1983, 25, p. 664.

139. Mario, O., *Etude du vieillissement des assemblages structuraux acier/aluminium : Influence de l'environnement sur le dimensionnement*, Thesis, 2007, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
140. Merdas, I., Tcharkhtchi, A., Thominette, F., Verdu, J., Dean, K., and Cook, W., *Water absorption by uncrosslinked polymers, networks and IPNs having medium to high polarity*, Polymer, 2002, 43(17).
141. Mercier, J., *Prise en compte du vieillissement et de l'endommagement dans le dimensionnement de structures en matériaux composites*, Thesis, 2006, Ecole des Mines de Paris.
142. Dewimille, B., *Vieillissement hygrothermique d'un matériau composite fibres de verre - résine époxy*, Thesis, 1991, Université Claude Bernard.
143. Bouchonneau, N., *Etude du comportement des systèmes d'isolation thermique pour les grandes profondeurs d'eau*, Thesis, 2007, Université de Franche - Comté.
144. Montois, P., *Durabilité des joints collés structuraux époxyde/alliage de Titane. Application à l'étude d'une interface modèle*, Thesis, 2003, Institut National Polytechnique de Toulouse.
145. Olivier, L., Ho, N.Q., Grandidier, J.C., and Lafarie-Frenot, M.C., *Characterization by ultra-micro indentation of an oxidized epoxy polymer : Correlation with the predictions of a kinetic model of oxidation* Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(2), p. 489.
146. Kuzy, R.P., Whitley, J.Q., and Kalachandra, S., *Mechanical properties and interrelationships of poly(methylmethacrylate) following hydration over saturation salts*, Polymer, 2001, 42.
147. Ooi, S.K., Cook, D.W., Simon, G.P., and Such, C.H., *Effects of composition on the water uptake and hydroplasticisation of the glass transition temperature of methacrylate copolymers*, European Journal of Polymer, 2002, 38.
148. Berens, S. and Hopfenberg, H.B., *Diffusion and relaxation in glassy polymers powders . II. Separation of diffusion and relaxation parameters*, Polymer, 1978, 19 p. 489.
149. Thomas, A.G. and Muniandy, K., *Absorption and desorption of water in rubbers*, Polymer, 1987, 28.
150. Brasher, D.M. and Kingsbury, A.H., *Journal of Applied Chemistry*, 1954, 4, p. 62.
151. Duval, S., *Caractérisation du comportement protecteur de revêtements organiques en milieu H₂S*, Thesis, Université Paris VI.
152. Sauvant-Moynot, V., Duval, S., Gimenez, N., and Kittel, J., *Hot wet aging of glass syntactic foam coatings monitored by impedance spectroscopy*, Progress in Organic Coatings, 2007, 59(3), p. 179.
153. Chaignaud, S., *Durabilité des assemblages elastomere/metal en milieu marin*, Thesis, 2003, Université de Toulon et du Var.
154. Boinard, P., Banks, W.M., Pethrick, R.A., and Crane, R.L., *Assesment of water ingress in adhesively bonded composite structures using dielectric spectroscopy*, in Proceedings of 27th Annual Meeting of the Adhesion Society.
155. Banks, W.M., Dumolin, F., Hayward, D., Pethrick, R.A., and Li, Z.C., *Non-destructive examination of composite joint structures: A correlation of water absorption and high-frequency dielectric propagation*, Journal of Physics D-Applied Physics, 1996, 29(1), p. 233.
156. Joshi, S.B., Pethrick, R.A., Gilmore, R., Yates, L.W., and Hayward, D., *Environmental ageing of adhesively-bonded joints. I. Dielectric studies*, Journal of Adhesion, 1997, 62(1-4), p. 281.
157. Pethrick, R.A., Boinard, P., and Banks, W.M., *Use of dielectric spectroscopy to assess adhesively bonded composite structures, part II: Dielectric study*, Journal of Adhesion, 2002, 78(12), p. 1015.
158. Armstrong, G.S., Banks, W.M., Pethrick, R.A., Crane, R.L., and Hayward, D., *Dielectric and mechanical studies of the durability of adhesively bonded aluminium structures subjected to temperature cycling. Part 2: examination of the failure process and effects of drying*, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part L-Journal of Materials-Design and Applications, 2004, 218(L3), p. 183.

159. Pethrick, R.A., Armstrong, G.S., Banks, W.M., Crane, R.L., and Hayward, D., *Dielectric and mechanical studies of the durability of adhesively bonded aluminium structures subjected to temperature cycling. Part 1: examination of moisture absorption*, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part L-Journal of Materials-Design and Applications, 2004, 218(L3), p. 169.
160. Comrie, R., Affrossman, S., Hayward, D., Pethrick, R.A., Zhou, X.R., and Thompson, G.E., *Ageing of adhesive bonds with various surface treatments, part 1: Aluminium-dicyandiamide cured epoxy joints*, Journal of Adhesion, 2005, 81(12), p. 1157.
161. Pethrick, R.A., Hayward, D., Jeffrey, K., and Affrosman, S., *Investigation of the hydration and dehydration of aluminium oxide-hydroxide using high frequency dielectric measurement between 300kHz-3GHz*, Journal of Materials Science, 1996, 31.
162. Havriliak, S. and Havriliak, S.J., *Dielectric and mechanical relaxations in materials - Analysis, Interpretation, and Application to polymers*, 1997, Cincinnati: Hanser publisher.
163. Petit, J.A. and Baziard, Y., *Durabilité des assemblages collés*, Techniques de l'ingénieur, 2006, BM7 666.
164. Tripathi, G. and Srivastava, D., *Effect of carboxyl-terminated poly(butadiene-co-acrylonitrile) (CTBN) concentration on thermal and mechanical properties of binary blends of diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) epoxy resin*, Materials Science and Engineering A, 2007, 443.
165. Popineau, S., *Durabilité en milieu humide d'assemblages structuraux collés type aluminium/composite*, Thesis, 2005, Ecole nationale supérieure des Mines de Paris - Centre des matériaux.
166. Talbot, J. and Talbot, D., *Corrosion - Science and technology*, 1998: CRC Press.
167. Xiao, X.S., Foss, P.H., and J.A., S., *Stiffness prediction of the double lap shear joint, Part I: Analytical prediction*, International Journal of Adhesive and Adhesion, 2004, 24, p. 229.
168. Cognard, J.Y., Davies, P., Sohier, L., and Créac'hadec, R., *A study of non-linear behaviour of adhesively-bonded composite assemblies*, Composites Structures, 2006, 76, p. 34.
169. Duncan, B. and Dean, G., *Measurements and models for design with modern adhesives*, International Journal of Adhesive and Adhesion, 2003, 23(2), p. 143.
170. Cognard, J.Y., Davies, P., Gineste, B., and Sohier, L., *Development of an improved adhesive test method for composite assembly design*, Composite Science and Technology, 2005, 65, p. 359.
171. Bordes, M., Davies, P., Cognard, J.Y., Sohier, L., Sauvart-Moynot, V., and Galy, J., *Prediction of long term strength of adhesively steel/epoxy bonded joints in sea water*, International Journal of Adhesion and Adhesives - Special Session 'ACE-X 08', In Publication.
172. Fisher-Cripps, C., *Nanoindentation*, 2002: Springer.
173. Oliver, W.C. and Pharr, G.M., *An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments*, Journal of Materials Resistance, 1992, 7, p. 1564.

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE
LYON

NOM : **BORDES**

DATE de SOUTENANCE : **02/04/2009**

(avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant)

Prénoms : **Mélanie, Elisabeth, Jeanne**

TITRE : ' **Etude du vieillissement des liaisons adhésives en milieu marin pour application offshore**'

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2009 05 ISAL

Ecole doctorale : **Science des Matériaux**

Spécialité : **Matériaux polymères et composites**

Cote B.I.U. - Lyon : T 50/210/19 / et bis

CLASSE :

RESUME :

Le travail de thèse, s'inscrit dans le contexte offshore, et vise à mieux appréhender le comportement à long terme des assemblages collés en milieu marin, en vue d'un remplacement des soudures sur les plateformes offshore. Une méthodologie expérimentale a été mise en place pour alimenter un modèle original de comportement mécanique en vue de prédire la durée de vie des structures collées en milieu marin. Les objectifs de ce travail sont multiples, le premier est de déterminer les mécanismes et cinétiques de dégradation des assemblages collés. Dans un premier temps, nous avons donc étudié l'absorption d'eau des adhésifs sous forme massive dans différentes conditions de vieillissement et évalué son influence sur leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques. En parallèle, la caractérisation mécanique de deux types d'assemblage collé en vieillissement a été réalisée. Le second objectif était de développer un modèle numérique des assemblages en prenant en compte l'évolution des propriétés des adhésifs massifs en vieillissement. Pour cela, nous avons développé un modèle par éléments finis du comportement hygromécanique des assemblages expérimentaux sous Comsol Multiphysics®. La validité de ce modèle a été évaluée par les résultats expérimentaux obtenus sur les assemblages en vieillissement. En parallèle, une méthode de contrôle non destructif des assemblages en vieillissement basée sur la spectroscopie d'impédance a été développée et appliquée pour le suivi de prise en eau des adhésifs massifs et en assemblage.

MOTS-CLES : **Vieillissement, Adhésif, propriétés physico-chimiques et mécaniques, Modélisation hygromécanique**

Laboratoire (s) de recherche : **LMM/IMP, IFP, Ifremer**

Directeur de thèse: **Jocelyne GALY**

Président de jury :

Composition du jury :

Professeur Dr Eric PAPON

Professeur Dr Frédéric JACQUEMIN

Professeur Dr Jean-Yves COGNARD

Dr Emmanuel ARAGON

Dr Jocelyne GALY

Ingénieur Dr Peter DAVIES

Ingénieur Dr Valérie SAUVANT-MOYNOT