Université de Toulouse

# THÈSE

**En vue de l'obtention du**

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

**Délivré par :**
Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

**Discipline ou spécialité :**

Sciences de la Matière

---

**Présentée et soutenue par :**
Clélia Gaussens

**le :** jeudi 22 juillet 2010

**Titre :**

Solutions adhésives et durabilité d'une liaison structurale d'un capteur céramique sur un roulement acier

---

**JURY**

Mme GALY Jocelyne, Directrice de Recherche, LMM Lyon, Rapportrice
Mr HABAS Jean-Pierre, Professeur d'Université,Université Montpellier II, Rapporteur
Mr BERNES Alain, Professeur d'Université, Université Paul Sabatier, Examinateur
Mme NASSIET Valérie, Maître de Conférences, ENI de Tarbes, Examinatrice
Mme HASSOUNE-RHABBOUR Bouchra, Maître de Conférences, ENI de Tarbes, Examinatrice

---

**Ecole doctorale :**
Sciences de la Matière (SDM)

**Unité de recherche :**
Laboratoire Génie de Production

**Directeur(s) de Thèse :**
Mme NASSIET Valérie
Mme HASSOUNE-RHABBOUR Bouchra

**Rapporteurs :**
Mme GALY Jocelyne
Mr HABAS Jean-Pierre

## REMERCIEMENTS

Il est difficile de citer en quelques pages toutes les personnes qui devraient l'être et qui ont contribué de façon directe ou un peu moins au bon déroulement de ce travail.

Je remercie tout d'abord Mr Bernes Alain, professeur d'Université à Paul Sabatier, pour avoir accepté la présidence du jury, ainsi que Mme Jocelyne Galy, Directrice de Recherche au laboratoire d'Ingénierie des matériaux Polymères de l'INSA Lyon et Mr Jean Pierre Habas, Professeur d'Université à Montpellier II à l'Institut Charles Gerhardt, équipe Ingénierie et Architectures Macromoléculaires, pour avoir accepté de rapporter mon travail. Un grand merci à Christine Barthod, maître de conférences à l'université de Savoie, pour avoir pris le temps de lire ces quelques pages.

Je remercie également Christine Sidoroff et Frédéric Guerre-Chaley de SNR Roulements, partenaires industriels de cette étude, d'avoir accepté d'être membre du jury, ainsi que Emilie et Julien.
Je garderai un très bon souvenir de notre collaboration, et de l'accueil toujours très agréable qui nous a été fait à Annecy lors des réunions d'avancement et, bien sûr des repas qui les accompagnaient.
Je dois également ajouter nos collègues allemands d'IKTS, membre du projet, avec qui les échanges au cours de ces réunions ont été très enrichissants.

Je souhaite tout particulièrement remercier, Martial Kuisseu Nganso. Bien que n'ayant été que temporairement dans le programme, ses compétences et sa disponibilité ont permis de faire avancer ce travail qui n'aurait pas été aussi enrichissant pour moi sans son intervention.

J'arrive maintenant à deux personnes qui ont été plus qu'actives au cours des dernières années, et pour qui les mois de rédaction ont été presque aussi éprouvants que pour moi, Valérie Nassiet et Bouchra Hassoune Rhabbour, mes encadrantes de thèse.
Mesdames, je vous remercie de m'avoir encouragée et poussée dans les moments de doute et même les autres, ainsi que pour votre apport tant scientifique que personnel à ce travail.

Je souhaite remercier les membres du personnel de l'ENIT et membres des différentes équipes de recherche pour m'avoir accueillie parmi eux et pour avoir répondu à toutes mes interrogations et dépannée à maintes reprises.

J’ai un petite pensée pour les personnes qui m’ont accueilli à Tarbes et au sein de l’ENIT durant mon Master et m’ont donné l’envie d’y rester.
Merci surtout à Lionel, qui a toujours été d’un grand soutien.

Merci aux amis d’ici et de là-haut.

Merci à mes deux compagnes d’infortunes, Julie et Laurence, sans qui ça aurait été beaucoup moins drôle. Je vous souhaite bon courage.

Merci à ma famille d’avoir su m’encourager et me soutenir malgré la distance et de ne pas avoir hésité à traverser la France pour vérifier que tout allait bien.

Merci à Beñat d’être là.

**SOMMAIRE**

*Remerciements* - 2 -

*Sommaire* - 5 -

*Introduction générale* - 10 -

*Chapitre I : Contexte de l'étude* - 14 -

**I Contexte technique de l'étude.** - 15 -

I.1 Les systèmes d'aide à la conduite - 15 -

I.2 L'ASB de SNR - 16 -

I.2.1 L'ASB3 - 16 -

I.2.3 Programme Eureka-ALTAÏR - 17 -

**II Cahier des charges.** - 19 -

**III Enjeux scientifiques et technologiques.** - 22 -

*Chapitre II : Relation structure-propriétés des adhésifs* - 24 -

**I Sélection de la formulation adhésive : Recherche bibliographique** - 25 -

I.1 Relation structure propriétés - 26 -

I.1.1 Rigidité - 26 -

I.1.2 Flexibilisation - 30 -

I.1.3 Adhérence et durabilité - 32 -

I.2 Les agents durcisseurs - 33 -

I.2.1 Les anhydrides d'acides - 34 -

I.2.2 Les amines - 35 -

I.2.2.1 Réaction époxydes/amines - 35 -

I.2.2.2 Les différentes familles d'amines - 36 -

I.2.3 Les polysulfides - 37 -

I.3 Insertion de charges céramiques. - 38 -

**II Sélection de la formulation adhésive : Etude experimentale** - 40 -

II.1 Pré-sélection des formulations adhésives - 41 -

II.2 Caractérisation des formulations DGEBA et Novolaques - 47 -

II.2.1 Etude de la viscosité des systèmes non réticulés - 47 -

II.2.2 Etude enthalpique par DSC de la réaction de réticulation. - 49 -

II.2.2.1 Etude de l'exotherme de réaction - 50 -

II.2.2.2 Etude de l'enthalpie de réaction et de la température de transition vitreuse. - 52 -

II.2.2.3 Calcul de l'énergie d'activation - 54 -
II.2.3 Etude des propriétés thermomécaniques des adhésifs sélectionnés - 55 -
II.2.3.1 Détermination du taux de réticulation par IRTF - 55 -
II.2.3.2 Caractérisation mécanique des adhésifs par traction. - 58 -
II.2.3.3 Etude rhéologique en torsion rectangulaire - 60 -
II.2.3.4Détermination du coefficient de dilatation thermique - 67 -

**Conclusion - 68 -**

**Références bibliographiques - 71 -**

***Chapitre III : Vieillissement hygrothermique des adhésifs - 80 -***

**I Vieillissement hygrothermique des adhésifs : Etude bibliographique - 81 -**
I.1 Interactions eau/polymères - 81 -
I.2 Cinétique de diffusion de l'eau dans le réseau polymère - 85 -
I.2.1 Comportement Fickien - 85 -
I.2.2 Déviation du modèle de Fick (modèle de C arter et Kibler) - 86 -
I.3 Modifications physiques des systèmes époxydes - 88 -
I.3.1 La plastification - 89 -
I.3.2 Le gonflement - 91 -
I.3.3 L'endommagement - 91 -
I.4 Hydrolyse - 91 -

**II Vieillissement hygrothermique des adhésifs : Etude expérimentale - 93 -**
II.1 Caractérisation des adhésifs massiques au cours du vieillissement hygrothermique à 40°C et 95% d'humidité relative. - 93 -
II.1.1 Etude gravimétrique de la sorption d'eau. - 93 -
II.1.1.1 Modélisation de la sorption suivant le modèle de Carter et Kibler - 96 -
II.1.2 Etude des modifications morphologiques par MEB. - 99 -
II.1.3 Etude thermogravimétrique des systèmes vieillis - 102 -
II.1.4 Etude de la perte de Tg par (ou ATD) DSC modulée - 105 -
II.1.5 Caractérisation rhéologiques des systèmes vieillis - 110 -
II.1.6 Etude par flexion trois points de la variation des propriétés mécaniques des adhésifs en vieillissement. - 114 -
II.1.7 Etude par infrarouge des modifications chimiques des systèmes adhésifs - 117 -

**Conclusion - 122 -**

**Références bibliographiques - 125 -**

*Chapitre IV : Durabilité des assemblages collés* - 129 -

**I Durabilité des assemblages collés: recherche bibliographique** - 130 -

I.1 Les théories de l'adhésion - 130 -

I.2 Durabilité des assemblages collés - 132 -

I.2.1 Influence de la nature polymérique de l'adhésif sur la durabilité - 132 -

I.2.2 Préparation de surface métallique et céramique et durabilité - 134 -

I.2.2.1 Primaires d'adhésion et durabilité - 137 -

I.2.3 Assemblage et humidité - 138 -

I.3 Mesure de l'adhérence ou adhésion pratique - 139 -

I.3.1 Définition de l'adhérence - 139 -

I.4 Les tests d'adhérence à rupture interfaciale - 140 -

I.4.1 Le test couronne - 140 -

I.4.2 Les tests de fragmentation. - 142 -

I.4.2.1 Le rayage - 142 -

I.4.2.2 La microtraction - 143 -

I.4.3 Le test de flexion trois points - 145 -

I.4.3.1 Le test de flexion normé - 145 -

**II Durabilité des assemblages collés : étude expérimentale** - 149 -

II.1 Interface acier/adhésif : le test couronne - 150 -

II.1.1 Le substrat acier - 150 -

II.1.2 Préparation de la surface acier - 150 -

II.1.3 Détermination des paramètres optimaux de traitement de surface - 151 -

II.1.4 Réalisation des éprouvettes pour le test couronne - 153 -

II.1.5 Caractérisation initiales des interfaces par test couronne - 154 -

II.1.6 Caractérisation de la durabilité de l'interface acier/adhésif par test couronne. - 159 -

II.2 Interface céramique/adhésif : le test de flexion trois points. - 161 -

II.2.1 Le capteur alumine - 161 -

II.2.2 Préparation de surface des alumines - 162 -

II.2.3 Réalisation des éprouvettes de flexion - 162 -

II.2.4 Test de flexion inversé - 164 -

II.2.5 La modélisation par éléments finis du test de flexion trois points - 165 -

II.2.5.1 Modélisation numérique - 165 -

II.2.5.2 Le modèle - 166 -

II.2.6 Evaluation de l'adhérence avant vieillissement - 178 -

II.2.7 Evaluation de l'adhérence après vieillissement - 182 -

**Conclusion** - 185 -

**Références bibliographiques** - 187 -

*Conclusions et perspectives* - 196 -

Etude des assemblages par contrôles non destructifs. - 199 -

Caractérisation des échantillons vieillis en atmosphère humide et par choc thermique - 201 -

*Annexe 1 : Techniques expérimentales* - 204 -

**I Etude et caractérisation des adhésifs.** - 206 -

I.1 Etude calorimétrique - 206 -

I.1.1 La calorimétrie différentielle à balayage : DSC - 206 -

I.1.2 La DSC modulée - 206 -

I.1.3 La TGA - 208 -

I.2 La caractérisation thermomécanique. - 209 -

I.2.1 Le rhéomètre à déformation imposée : ARES - 210 -

I.2.1.1 La torsion rectangulaire - 210 -

I.2.1.2 Le cisaillement entre plateaux parallèles. - 212 -

I.2.2 L'analyse thermomécanique : TMA - 212 -

I.3 La caractérisation chimique. - 213 -

I.3.1 La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier. - 213 -

I.3.2 Le MEB/EDX - 214 -

**II Etudes surfaciques des substrats** - 216 -

II.1 Le profilomètre optique. - 216 -

II.2 La mouillabilité. - 217 -

**III Caractérisation des assemblages : Contrôles non destructifs** - 219 -

III.1 Microscopie acoustique - 219 -

# INTRODUCTION GENERALE

L'attrait de l'Homme pour le collage n'est pas fortuit car la nature a toujours été particulièrement généreuse, puisque de tout temps et en tout lieu, elle a mis à sa disposition un grand nombre de produits adhésifs naturels d'origines végétale, animale et minérale. La fabrication de colles animales et végétales remonte approximativement à 3000 ans avant J.-C. L'observation de la nature permit donc à l'homme de reconnaître et d'utiliser à bon escient les colles naturelles.

Le collage métal-métal apparaît dans les années 40 à la fois aux USA, en Grande-Bretagne et en Allemagne, à la suite d'études entreprises sur le collage caoutchouc-métal, caoutchouc-bois et la mise au point des polyuréthanes et des polyisocyanates. La liaison métal - colle - métal était si résistante que l'on osait faire travailler mécaniquement ces assemblages et les utiliser dans la construction des avions ; la notion de colle structurale était donc née et il s'agissait là d'une révolution extraordinaire. Ainsi, depuis plus de 50 ans, l'industrie aéronautique utilise le collage sur des structures primaires, et ceci au dépens d'autres techniques plus classiques tels le rivetage, la soudure ou le boulonnage. En effet, cette technologie présente des caractéristiques intéressantes telles qu'une bonne résistance aux chocs, une bonne tenue à la fatigue et une répartition homogène des contraintes sur une surface étendue. Cette dernière est particulièrement importante si l'on considère l'assemblage de matériaux fragiles comme les céramiques. La liaison structurale que représente un joint de colle, permet aussi de diminuer les bruits, les vibrations et d'assurer l'étanchéité sans opération supplémentaire.

Le collage reste malgré tout une technique d'assemblage complexe. La préparation des surfaces doit être minutieuse. La réticulation optimisée des adhésifs est parfois longue. La résistance mécanique des assemblages collés est limitée par les propriétés thermomécaniques de l'adhésif lui-même, et, admettons-le, la durée de vie des ces assemblages n'est jamais connue avec précision.

Si d'un point de vue industriel, le collage structural est intéressant en termes de coûts, d'allègement de structures et d'esthétique, il est toutefois difficile d'évaluer avec précision la fiabilité, dans le temps et en service des joints collés. Cette incertitude est amplifiée par deux facteurs principaux : la maîtrise de l'opération de collage et de ces différentes étapes, ce qui est rarement l'apanage des ateliers dans l'industrie et les environnements agressifs auxquels sont soumis les assemblages (grand intervalle de température de fonctionnement, forte humidité, produits corrosifs…).

Dans le cadre de cette étude, l'application étudiée par la société SNR Mechatronics consiste en l'intégration d'un appareil de mesure d'efforts au sein d'un roulement. Ces capteurs d'effort ont pour finalité de transmettre des informations issues du plus près de la route aux

systèmes d'aide à la conduite afin d'en améliorer les performances et la fiabilité. L'objectif étant de développer une nouvelle génération de roulements intelligents. Cette application nécessite d'envisager une liaison entre deux substrats, l'un en acier et l'autre en céramique. La fragilité des céramiques et l'obligation d'une transmission totale de la charge d'un substrat vers l'autre imposent le collage structural comme solution.

La première étape a consisté à optimiser le procédé d'assemblage par collage et à fournir une méthodologie de caractérisation du système adhésif (fiabilité et règles de conception) qui doit tenir compte des contraintes inhérentes à la fabrication et au fonctionnement en service de la technologie mise en place. Cette première partie de l'étude repose sur le dilemme choix du matériau – adaptation du procédé de fabrication.

La deuxième étape, quant à elle, a concerné la prédiction du comportement physico-chimique et mécanique à long terme des adhésifs et des assemblages collés à l'aide de lois semi-empiriques d'activation de la dégradation interfaciale des joints (durabilité). L'objectif visé est la sécurisation dans le temps des assemblages collés sous des conditions environnementales spécifiques.

L'ensemble de ce travail a été réalisé au sein de Laboratoire génie de Production (LGP) de l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tarbes. Le travail qui va être présenté est divisé en quatre chapitres.

Dans un premier chapitre, le positionnement du travail de recherche dans son contexte technologique a été abordé à travers certaines définitions (le capteur d'efforts, systèmes d'aide à la conduite). Le projet Européen Eurêka, dont fait partie cette étude, y a été présenté aussi ainsi que tous les différents collaborateurs. Le cahier des charges relatif à cette étude y a été détaillé.

La sélection des adhésifs répondant au cahier des charges se fait d'après la caractérisation des formulations proposées par notre partenaire. Dans un deuxième chapitre, l'étude de la relation structure-propriété bibliographique et expérimentale d'un certain nombre d'adhésifs a permis de filtrer ceux qui répondaient au cahier des charges. Les caractéristiques thermomécaniques et chimiques ont été identifiées par la rhéomètrie, l'Analyse Calorimétrique Diatherme (ACD), la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IFTR) et l'analyse thermomécanique (TMA). Ainsi, nous avons pu déterminer l'évolution de ces caractéristiques en fonction de la nature de la résine et des charges qui constituent les systèmes polymères

L'établissement de critères et de modèles permettant de prévoir le comportement des adhésifs vis-à-vis du vieillissement est un enjeu important. Cela nécessite de caractériser l'évolution

des propriétés fonctionnelles, et de comprendre les phénomènes de dégradation qui se produisent au sein du polymère. La tenue dans le temps dans un milieu hygrothermique à 45°C et 95% HR des formulations adhésives a été traitée dans un troisième chapitre. Plusieurs moyens d'investigation, notamment, l'analyse des cinétiques de diffusion de l'eau, la rhéométrie, l'ACD, la microscopie optique (MEB) et l'IFTR, ont contribué à évaluer les effets physico-chimiques (plastification, gonflement, endommagement, hydrolyse) liés à l'absorption d'eau, sur les systèmes polymères. Nous avons pu aussi étudier l'impact de la nature des résines et des charges sur l'évolution de ces effets.

L'établissement de critères et de modèles permettant de prévoir le comportement des adhésifs vis-à-vis du vieillissement est certes très important mais n'est pas suffisant. Dans un assemblage par collage, outre le joint adhésif, l'interface entre ce joint et le substrat utilisé peut être le maillon faible de la structure assemblée. Ainsi, une évaluation de la tenue de cette interface avant et après vieillissement représente un enjeu majeur pour un assemblage par collage. Dans une première partie de ce quatrième chapitre, nous avons fait un état de l'art des tests permettant l'évaluation de l'adhérence et avons déterminé ceux qu'on utilisera dans notre travail. Deux tests ont été retenus, le test couronne pour l'interface acier/adhésif et le test flexion trois points pour l'interface céramique/adhésif. Or ces deux tests se focalisent sur l'étude d'une seule interface. Donc, afin de qualifier la solution technologique, une deuxième partie de ce chapitre, a présenté des études en vieillissement qui ont été menées par contrôle non destructif sur des assemblages céramique/adhésifs/acier dans des dimensions proches de la réalité.

Ce mémoire se terminera par une conclusion qui reprendra les points les plus importants et des perspectives de cette étude.

# CHAPITRE I : CONTEXTE DE L'ETUDE

Ce travail fait partie d'un projet Européen intitulé ALTAIR (Adhesive Link Transferring Advanced Information from the Road). Ce projet s'inscrit lui-même au sein d'un projet stratégique : le projet ASB3 (Active Sensor Bearing 3). Notre travail va porter sur la faisabilité et la durabilité d'assemblages collés structuraux permettant la mesure et la transmission d'effort pneu/sol par le biais de roulement.

Mais avant tout chose, nous allons d'abord présenter le contexte technologique de l'étude afin de mettre en évidence l'enjeu industriel et scientifique de ce travail. La première partie de ce chapitre abordera les systèmes d'aide à la conduite et présentera le projet ABS3. La deuxième partie essayera d'établir le cahier des charges qui permettra de dégager les principales voies de l'étude.

# I CONTEXTE TECHNIQUE DE L'ETUDE.

## I.1 LES SYSTEMES D'AIDE A LA CONDUITE

A l'origine, l'homme ne disposait que de ses capteurs physiologiques comme systèmes de perception et d'aide à la conduite d'un véhicule ; le principal de ses capteurs étant la vision.

Le concept de voiture intelligente a pour but de faciliter la conduite à l'homme en lui prodiguant des conseils, en l'alertant de danger afin que celui-ci adapte sa conduite, ou en prenant directement le contrôle du véhicule.

Un système est dit intelligent s'il a la capacité à réagir de manière adaptée à des stimuli extérieurs. Afin qu'un véhicule ait cette capacité, il doit être capable de percevoir ces stimuli.

Le système d'aide à la conduite doit permettre d'établir un diagnostic en déterminant tout changement d'état d'un système prenant en compte le conducteur et les passagers, le véhicule et son chargement ainsi que la route, ses usagers, et son environnement.

En ce qui concerne les systèmes d'aide à la conduite, on peut distinguer trois niveaux de solution :

- Les systèmes informatifs comme le système d'aide au parking ou de détection d'obstacle, qui alerte le conducteur mais n'agit en aucun cas sur la conduite
- Les systèmes actifs qui interviennent uniquement en cas de danger, comme l'ABS (Automatic Breaking System)
- Les systèmes de contrôle automatique, à mi-chemin entre sécurité et confort, comme le système de régulation de distance AICC ou de vitesse.

Dans le cadre de systèmes actifs, le diagnostic est établi en comparant un état dit «normal » où le véhicule roule sans difficulté et un état dit « anormal ». Suivant l'importance de

l'anomalie, le système va, soit permettre au conducteur de rétablir par lui-même un comportement normal, soit intervenir. Un système de perception est basé sur un ensemble de capteurs physiques dont le rôle est de transformer une grandeur physique en grandeur électrique permettant une exploitation par l'outil informatique. De ce fait, une grande précision de ces capteurs et une constance des grandeurs physiques mesurées est primordiale.

## I.2 L'ASB DE SNR

L'un des capteurs mis en jeu par les différents systèmes d'aide à la conduite est le roulement ASB de SNR. L'ASB (Active Sensor Bearing) est un concept de roulement/capteur qui permet de transmettre des informations sur la vitesse et l'usure des roues.

Cette marque est déposée par SNR et équipe bon nombre de véhicules de toutes marques (Renault, Citroën, Peugeot, Ford, BMW, Honda, Porsche….). Récompensée du Grand Prix de l'Innovation Technique en 1997, l'ASB est aujourd'hui un des standards des constructeurs automobiles.

A l'heure actuelle le roulement ASB de seconde génération est équipé d'une technologie d'encodage magnétique. Le roulement de roue est équipé d'un joint d'étanchéité, intégrant un anneau magnétique multipolaire actionnant un capteur actif magnétique disposé à proximité. Ce capteur fixé au roulement par vissage ou clippage délivre un train d'impulsions dont la fréquence est proportionnelle à la vitesse de rotation de la roue. Le signal électrique numérisé est ensuite transmis au calculateur du véhicule.

L'ASB de SNR est l'illustration de ce qu'est un produit mécatronique, alliance d'une structure mécanique et de capteurs nécessaires au système d'aide à la conduite. Ces systèmes, intègrent intimement trois technologies : la mécanique, l'électronique et la micro-informatique temps réel dès la conception.

### I.2.1 L'ASB3

Afin d'améliorer encore la sécurité automobile, les constructeurs cherchent à mesurer en temps réel les efforts au contact pneu/sol par l'intermédiaire du roulement. Or au jour d'aujourd'hui, cette mesure n'est pas possible. En effet, ce type de mesures est envisageable soit :

- par des roues dynamométriques qui sont des moyens métrologiques, au coût unitaire très élevé et utilisés par les constructeurs dans des phases recherche et développement,

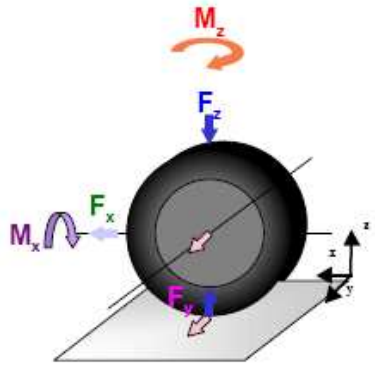
- par des voies parallèles par rapport à tous les sites envisagés pour la mesure d'effort en pied de roue. Dans ce cas, la mesure se fait directement sur le pneumatique qui est une pièce d'usure et les mesures de déformation effectuées ne sont pas assez précises.

Par contre, SNR bénéficie d'une forte antériorité quant à la mesure d'efforts au niveau du roulement de roues. Ainsi, plusieurs travaux ont été menés au sein du groupe sur cet aspect donnant naissance à une forte activité de propriété industrielle de la part de l'ensemble de la profession et autres acteurs (pneumaticien, système,..).
L'impact visé avec la nouvelle génération de roulement de roues issue de ces recherches est de pouvoir développer de nouvelles fonctionnalités de contrôle global châssis et répondre à 2 problématiques majeures du secteur automobile :

➢La sécurité des véhicules : apprécier le potentiel d'adhérence du véhicule et contribuer à améliorer la tenue au sol, et ainsi à réduire les distances de freinage. De manière plus générale, envisager de nouvelles lois de commande en freinage, direction, suspension, afin d'améliorer les prestations de « contrôle global châssis ».
➢Les véhicules propres : Exploiter la connaissance du torseur d'efforts à la roue afin d'améliorer le pilotage des Groupes Moto -Propulseurs. Cette amélioration devrait permettre un gain de consommation et donc une diminution des émissions grâce à une meilleure connaissance des couples transmis à la roue.

### I.2.3 Programme Eureka-ALTAÏR

Un des verrous technologiques majeur du projet ASB3 concerne l'adhésion du capteur d'efforts au corps d'épreuve. L'objectif est de disposer d'une fonction de captage d'informations brutes les plus pertinentes en vue d'un traitement ultérieur permettant la construction du torseur d'efforts.




$$\begin{bmatrix} Fx & Mx \\ Fy & 0 \\ Fz & Mz \end{bmatrix}$$

**Figure 1 : Représentation du torseur d'effort.**

Ce projet stratégique pour la société SNR est également essentiel pour le secteur automobile et l'ensemble de ses acteurs. Il permettra en effet de développer des fonctions embarquées telles que :

- la mesure en temps réel de l'adhérence des pneumatiques contribuant à l'amélioration de la tenue au sol et à la réduction des distances de freinage ;
- de nouvelles lois de commande en freinage, direction, suspension, afin d'améliorer les prestations de « contrôle global châssis » et donc les conditions de conduite.
- l'optimisation du pilotage des groupes - moto- propulseurs (GMP) dans la perspective d'une réduction de la consommation des émissions (véhicule propre).

Le roulement de roue envisagé doit donc comporter (Figure 2ci-dessous):

➢Un support mécanique : la bague corps d'épreuve, qui encaisse les efforts mécaniques (microdéformations)

➢Un substrat céramique supportant les éléments sensibles, ou jauges de contraintes, constitués d'une pâte piézo-résistive permettant de traduire les effets mécaniques en effets électriques et de conditionner le signal.

➢Un adhésif bifonctionnel : adhésif ayant une double fonction assemblage et transfert des déformations de la bague corps d'épreuve vers la céramique et les éléments sensibles.

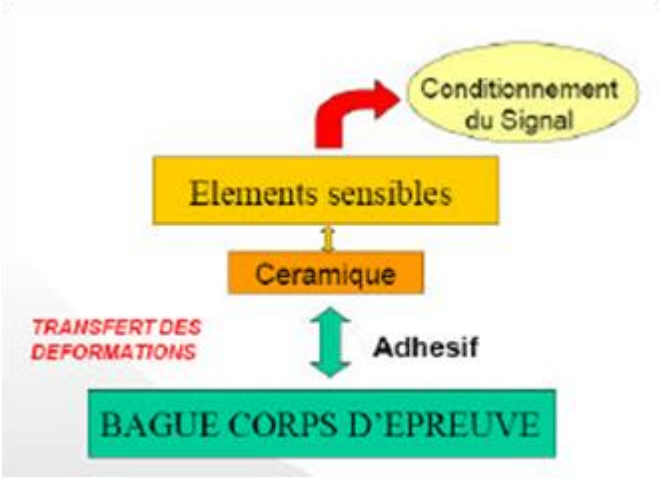



**Figure 2 : Schéma de principe du roulement intégrant les différents éléments.**

Afin de remonter au torseur d'effort, nous allons donc associer au roulement métallique un capteur en céramique sérigraphié de jauges piézo-résistives assemblées à l'extérieur de la bague de roulement (Figure suivante) :

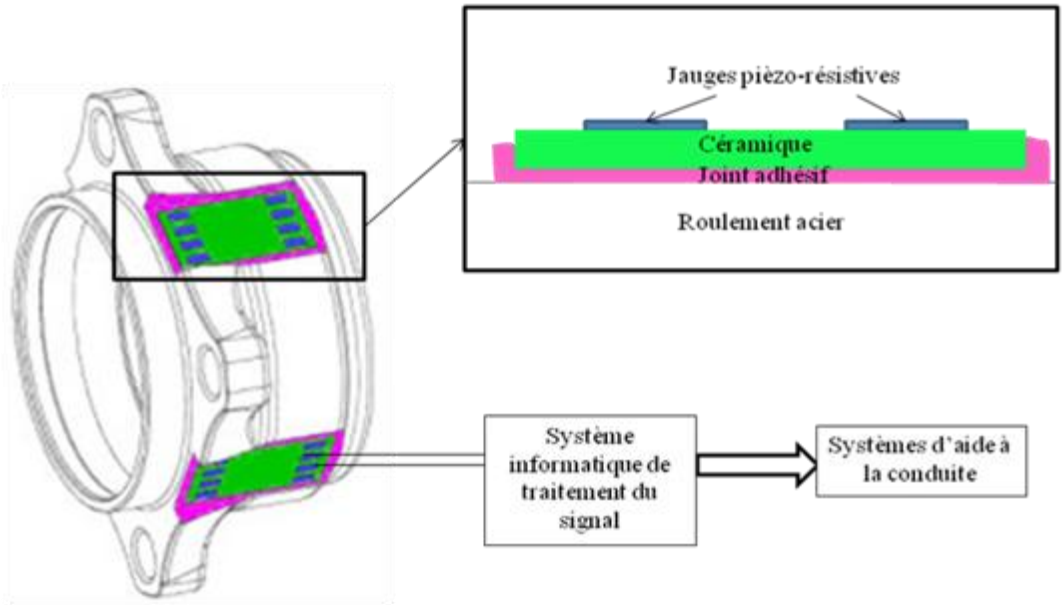



**Figure 3 : Intégration du capteur de micro-déformations dans les systèmes d'aide à la conduite.**

## II CAHIER DES CHARGES.

Un roulement automobile est un système complexe qui se présente sous la forme de deux bagues coaxiales entre lesquelles sont placées des billes maintenues espacées par une cage. Dans le cadre de cette application, le capteur est localisé sur la bague externe du roulement. Les roulements de roue sont soumis à des contraintes oligocycliques sinusoïdales.

Le but de notre étude est de réaliser les liaisons céramique/adhésif et acier/adhésif par collage structural et d'en étudier la fiabilité dans l'environnement d'utilisation du roulement.

Comme nous l'avons déjà signalé, le produit étudié va participer au système d'aide à la conduite. Ce produit devra donc supporter des contraintes inhérentes au fonctionnement en service des roues d'automobiles et aux procédés de fabrication. Les fonctions devant être assurées par le joint collé sont principalement :

- une transmission précise et fiable du signal relatif aux microdéformations dues aux efforts mécaniques engendrés en service du roulement au capteur sérigraphié.
- Une stabilité thermique car l'assemblage sera soumis à des variations de température en service qui se situeront dans une plage de -40°C à 150°C, correspondant aux température atteintes dans le joint dans le cas de démarrage par grand froid et en cas de freinage d'urgence. Cette gamme de température doit être assurée même après vieillissement.
- Une flexibilité de l'adhésif afin de compenser les dilatations différentielles entre la céramique et l'acier. En effet, il est nécessaire d'éviter de contraindre la céramique à cause de sa fragilité. Mais comme il faut utiliser un collage structural pour assurer une transmission complète des microdéformations, nous allons nous orienter vers la formulation d'adhésifs en changeant la nature de la résine sans ajout de flexibilisant. Cet adhésif relativement flexible doit permettre de diminuer les vibrations, d'assurer l'étanchéité et réduire l'amplitude des contraintes protégeant ainsi la céramique d'une éventuelle rupture.

La durée de vie souhaitée pour le produit et par conséquent du joint d'adhésif est 8 ans. Cette condition engendre la problématique de comment évaluer la durée de vie d'un assemblage. Pour répondre au mieux à cette question, des tests de vieillissement accélérés seront effectués afin d'essayer de comprendre les phénomènes mécaniques et physico-chimiques mis en jeu lors du vieillissement d'un assemblage collé.

Nous pouvons résumer le cahier des charges dans le tableau 1 suivant :

**Tableau 1 : Cahier des charges.**

<table>
<tr><td>Origine</td><td>Paramètre</td><td>Equivalent réelle</td></tr>
<tr><td>Procédé industriel</td><td>Cycle de réticulation : Equivalent temps température maximum de 150°C/1h</td><td>Le cycle de réticulation ne doit pas affecter le chemin de roulement préalablement précontraint par traitement thermique.</td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td rowspan="3">contraintes en service</td><td>conservation des propriétés de l'adhésif entre -40 et 150°C</td><td rowspan="2">La plage d’utilisation en température d’un roulement à billes varie de -30°C en cas de démarrage par grand froid jusqu’à 150°C en cas de freinage d’urgence. Cette gamme de température doit être assurée même après vieillissement.</td></tr>
<tr><td>choc thermique : de 150°C à 0°C en moins de 30 secondes avec un maintien de 30min par palier sur 100 cycles</td></tr>
<tr><td>Vieillissement hygrothermique : 40°C et 95% HR</td><td>Ces paramètres correspondent à des contraintes sévères d'humidité et de température d'un pays tempéré.</td></tr>
</table>

Ce travail a été réalisé avec la collaboration de plusieurs partenaires industriels :

- **SNR** roulement qui est l’acteur principal du projet. Cette entreprise travaille de la conception au développement et à la fabrication de roulements pour l’automobile mais aussi pour l’aéronautique et autres industries. La branche mécatronique créée il y a plus de quinze ans est en charge du développement des roulements intelligents c'est-à-dire équipés de capteurs et actionneurs tant dans le secteur du transport (automobile, ferrovaire, aérospatial), que dans celui de l’énergie (éoliennes), ou autres industries (mines, carrières). SNR bénéficie d’une forte antériorité des brevets SNR quant à la mesure d’efforts au niveau du roulement de roue.
- **Panacol-Elosol** est une filiale de Dr Hoenle AG depuis le 1 janvier 2008. Cette société certifiée ISO 9001:2000 depuis 2002 travaille sur tout le procédé de collage ; De la formulation d’adhésifs au développement et à la production de lampes UV et

d'appareils de distribution adaptés aux adhésifs. Panacol-Elosol est investi dans plusieurs programmes de recherche et développement à un niveau européen en tant que principal fournisseur de technologies de liaisons. Il tient ce même rôle dans le projet ALTAIR en formulant un adhésif adapté à l'application et en apportant après expérience la modification nécessaire pour répondre au mieux aux spécifications du cahier des charges.

- **Fraunhofer IKTS**, spécialiste des céramiques techniques (céramiques structurelles, fonctionnelles et cermets) travaille sur le développement et l'application de solution céramique pour l'industrie. Son activité dans ce programme consiste à la définition et à l'élaboration d'une solution céramique-jauge piezo-résistive sérigraphiée constituant le capteur de microdéformation avec une haute précision et stabilité du signal.
- **Le laboratoire SYMME (SYstèmes et Matériaux pour la MEcatronique) de L'Université de savoie**, regroupe les compétences permettant de mener des recherches à caractère pluridisciplinaire appliqué à la conception de produits intégrés, innovants et respectueux de l'environnement. Le laboratoire SYMME est investi dans la compréhension du comportement mécanique et du comportement thermique aux interfaces de l'assemblage constitué par le capteur de déformation (substrat céramique), le corps d'épreuve (substrat acier) et l'adhésif.

## III ENJEUX SCIENTIFIQUES ET TECHNOLOGIQUES.

Pour l'industrie automobile, aucune solution de collage de capteur d'efforts sur roulements n'existe aujourd'hui. Si les assemblages collés sont mécaniquement résistants, aucune donnée n'existe à ce jour sur un assemblage associant un substrat et un capteur contenant des jauges pouvant répondre aux enjeux technologiques de l'industrie automobile. De plus, il est très important de connaître l'évolution des assemblages par collage dans le temps et sous conditions environnementales spécifiques.

Comme nous l'avons spécifié auparavant, l'assemblage qui sera étudié dans ce travail participe aux systèmes d'aide à la conduite ; il est donc vital de rassurer les clients qui éprouvent une certaine réticence quant à la technique d'assemblage par collage.

La première partie consistera donc à choisir l'adhésif qui permettra de répondre aux spécifications du cahier des charges. Ceci nous permettra dans un premier lieu d'optimiser le

procédé d'assemblage par collage et proposer une méthodologie de caractérisation du système adhésif (règles de conception, fiabilité). La deuxième partie va permettre d'apporter une contribution à la connaissance des mécanismes de dégradation des interfaces, au contrôle des facteurs de vieillissement et à la formulation d'un modèle prédictif de durabilité des joints adhésifs. Ceci doit permettre de répondre au double enjeu scientifique et technologique majeur qui est de faire sauter le verrou que constitue pour l'industrie, l'estimation de la durée de vie de systèmes adhésifs résistants mécaniquement à temps zéro. En effet ce verrou limite l'entrée des adhésifs dans l'industrie, alors que beaucoup d'applications potentielles existent dans de nombreux secteurs.

# CHAPITRE II : RELATION STRUCTURE-PROPRIETES DES ADHESIFS

# I SELECTION DE LA FORMULATION ADHESIVE : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

Les nombreux types d'adhésifs (résines phénoliques, polyimides, époxydes….) permettent d'envisager l'assemblage quel que soit le matériau à coller dès lors que la température de service ne dépasse pas celle de l'emploi de l'adhésif.

L'application d'un assemblage structural multimatériaux a orienté notre choix vers un adhésif de type époxyde, ceux-ci ayant une bonne adhérence. Sur les aciers et sur les céramiques, les résines époxydes de plus en plus employées.

Cette famille d'adhésif thermodurcissable permet des applications à haute température, de plus elle est caractérisée par une résistance élevée au cisaillement et une bonne tenue aux agents chimiques organiques. Il est cependant avéré que cette classe de matière peut se révéler sensible à l'hydrolyse.

Ces adhésifs se présentent sous diverses formes (liquide, pâte), peuvent être mono ou bi-composants et peuvent contenir des charges, des adjuvants, des pigments… . Ils sont utilisés dans des secteurs très variés tels que l'aéronautique, le ferroviaire et l'automobile [25].

Il est intéressant de noter que les adhésifs de type époxy ont aussi un faible retrait après réticulation. Dans le cadre de l'application développée ici, le capteur en céramique étant de faible épaisseur et très fragile ce faible retrait évitera d'initier des fissures voir même la rupture du capteur.

Cependant, la rigidité élevée des résines époxydes les rend peu adapté à l'assemblage de substrats avec d'importantes différences de dilatation et soumis à des vibrations.

Or notre système est soumis à ces deux contraintes, la formulation doit avoir une flexibilité suffisante pour palier à ce défaut des adhésifs époxy classiques tout en conservant l'intégrité de l'assemblage structural.

De multiples formulations sont proposées par les fabricants pour en moduler les propriétés physico-chimiques et mécaniques afin de répondre aux applications spécifiques des utilisateurs.

Au cours de cette partie, nous nous appliquerons à définir les paramètres de formulation qui définissent les propriétés des résines époxydes.

La composition d'une formulation adhésive simple consiste en un mélange des composants suivants:

- Résine époxyde

- Système durcisseur/catalyseur
- Charges et additifs

L'influence de la nature chimique des résines époxyde, des systèmes durcisseurs/catalyseurs ainsi que la nature des charges sur les propriétés des adhésifs sont donc développées à travers l'étude bibliographique suivante.

## I.1 RELATION STRUCTURE PROPRIETES

Les propriétés principales d'une formulation adhésive à base d'époxyde dépendant de sa structure macromoléculaire sont sa rigidité, sa viscosité, sa tenue en température ainsi que sa résistance physico-chimique et l'adhérence.

### I.1.1 Rigidité

Les effets de la structure chimique des polymères sur leurs températures critiques ont été au centre de divers travaux [13], [12]. Mais, parmi les différentes recherches menées, une description générale très intéressante mérite d'être signalée à savoir, celle proposée par D.W. Van Krevelen [83].

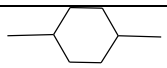
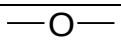
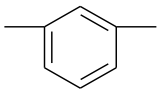
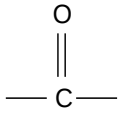
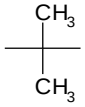
En se basant sur une approche semi-empirique, ce dernier propose de calculer la température de transition vitreuse de tout polymère à partir de la connaissance de sa composition chimique exacte. La méthode proposée consiste à décomposer la structure moléculaire du polymère en unités chimiques élémentaires de masses molaires $M_i$ et à associer à chacune d'elles un facteur constant $Y_{gi.}$ La $T_g$ du polymère peut alors être estimée par la somme des contributions $Y_{gi}$ sur le total des masses molaires des unités élémentaires constitutives du polymère :

**Équation 1**

$$T_g = \frac{\sum_i Y_{gi}}{\sum_i M_i}$$

Le Tableau 2 ci dessous rassemble quelques données illustratives d'unités chimiques simples :

**Tableau 2 : Masse molaire et contribution de groupements chimiques simples [36] ; [83].**

| Groupes chimiques | Contribution $Y_{gi}$ ($K.g.mol^{-1}$) | Masse molaire $M_i$ ($g.mol^{-1}$) |
|---|---|---|
| $CH_2$ | 2.7 | 14 |
| $CH-(CH_3)-$ | 8 | 28 |
| CH-(isopropyl)- | 19,9 | 56,1 |
| CH-(OH)- | 13 | 30 |
| $CH-(OCH_3)-$ | 11,9 | 44,1 |
| CH-(CN)- | 17,3 | 39 |
| -O- | 4 | 16 |
| -NH- | (7) | 15 |
|  | Cis (19)<br>Trans 27 | 82,1 |
|  | 32 | 76 |
|  | 4 | 16 |
|  | 28 | 76 |
|  | 27 | 28 |
|  | 15 | 42 |

L'examen des données rassemblées dans le Tableau 2 démontre que la présence de cycles aromatiques dans le squelette chimique d'un polymère permet de conférer au matériau une $T_g$ élevée. En effet, les unités phénylènes sont caractérisées par un rapport $Y_{gi}/M_i$ important. Les liaisons chimiques de haute énergie constitutives de ces cycles sont garantes de la stabilité au cours du temps des propriétés du polymère lors de son exposition aux hautes températures.

On retrouve ces groupements phénylènes dans les résines phénoliques comme la DGEBA Figure 4.

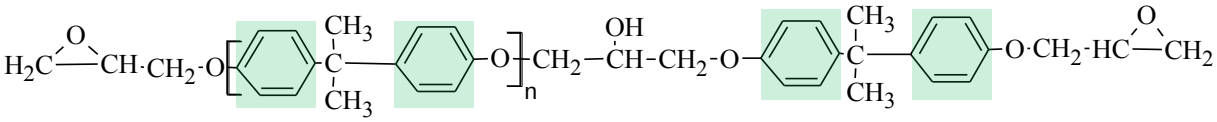


**Figure 4 : Formule du Diglycidylether du bisphénol A.**

La valeur de n, qui est l'indice de polymérisation, peut varier de 0 à 18 [107] dans les DGEBA du commerce. Cet indice dépend du rapport molaire entre l'épichlorydrine et le bisphénol A ; son augmentation générera une viscosité supérieure du système par la présence des cycles aromatiques. Lorsque n est compris entre 0 et 1 la résine est liquide, entre 1 et 1.5 la résine est fortement visqueuse et au-delà, on a une résine solide.

La DGEBA est obtenue par condensation en milieu alcalin du 2, 2-di (4-hydroxy-phényle) propane ou bisphénol A avec l'épichlorydrine suivant la réaction ci-dessous.

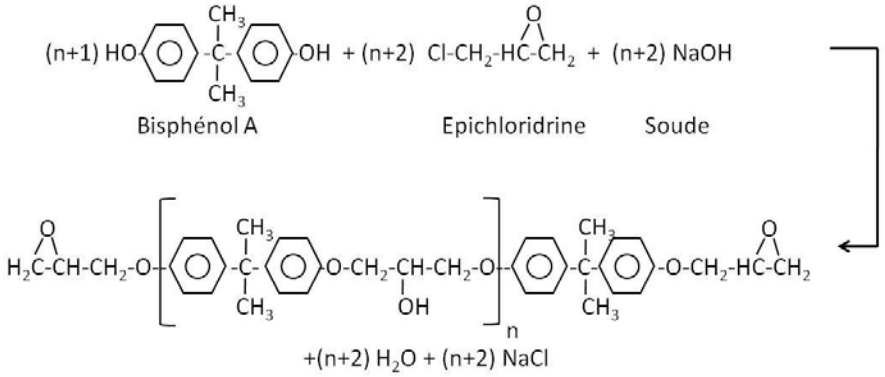



**Figure 5: réaction de formation du diglycidylether de bisphénol A.**

Les résines phénoliques comme toutes celles produites à base d'épichlorydrine ont en commun la géométrie du cycle oxyranne (longueur de liaisons, angle…) de formule Figure 6:

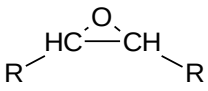


**Figure 6 : groupement oxyranne**

Une autre famille est celle des époxydes cycloaliphatiques (Figure 7) qui présente la particularité d'un groupement oxyranne liée à deux carbones participant à un cycle ce qui rend cette fonction très réactive.

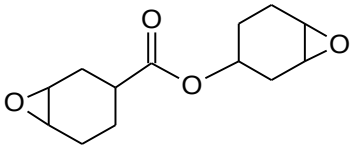


**Figure 7 : Formule d'une époxyde cycloaliphatique.**

La présence des cycles bien que permettant une Tg élevée (> 200°C) rend cependant la résine très visqueuse et les temps de réticulations en étuve sont relativement longs. De plus, la courte longueur de ces chaines rend la flexibilisation du réseau difficile et l'adhésif particulièrement fragile. Le module d'Young varie de 3 à 4GPa en fonction de la composition [101]. Elles sont cependant plus dures et fragiles que les résines phénoliques courantes comme la DGEBA avec un allongement à la rupture inférieur à 1% [52] ; [111].

Un autre moyen d'augmenter la rigidité et la résistance thermique consiste à augmenter le nombre de sites réactifs (oxyrannes) par molécules. C'est le cas des structures dites novolaques qui contrairement aux résines DGEBA, ont une fonctionnalité qui dépend de l'indice moyen de polymérisation comme le montre la formule développée ci-dessous.

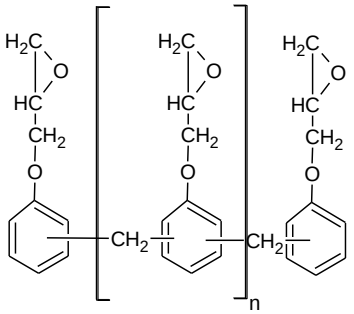


**Figure 8 : Formules générales des résines époxydes phénols novolaques.**

n peut varier de 0 à 5 entrainant un niveau de fonctionnalité de 1 (pour un monomère) à 7. Plus la fonctionnalité sera élevée plus la rigidité, la Tg et la viscosité augmenteront [3] ; [105]. A titre d'exemple, pour une fonctionnalité de 3,6, la Tg peut atteindre 250°C et le module d'Young est de 3,3MPa pour un allongement à la rupture de 1.1% avec un durcisseur épichlorhydrine [23].

Cependant une trop grande rigidité est rédhibitoire pour garantir la pérennité du collage structural d'un assemblage soumis à des contraintes thermomécaniques de par la différence des coefficients d'expansion thermique des matériaux qui le constituent. Ainsi, la très grande

majorité des polymères thermodurcissables sont alors constitués par un subtil équilibre de structures aromatiques et de rotules chimiques flexibles. Cette combinaison permet en effet de trouver un juste compromis entre rigidité et souplesse.

## I.1.2 Flexibilisation

Les chainons tels que les méthylènes (–$CH_2$-) et les ponts éther (–O-) permettent de flexibiliser une macromolécule en jouant le rôle de charnière et en éloignant les groupements réactifs ou aromatiques.

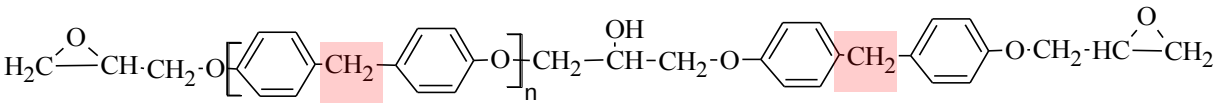


**Figure 9 : Formule du Diglycidylether du bisphénol F.**

C'est le cas de la DGEBF (Figure 9) qui bien qu'ayant une structure proche de la DGEBA, aura une Tg inférieure à 140°C contre des valeurs tendant vers 185°C pour la DGEBA à durcisseur équivalent. De plus la viscosité de la résine avant réticulation comprise entre 2 et 4.5 Pa.s est inférieure à celle de la DGEBA (10 à 16 Pa.s) grâce au groupement méthyle placé entre les cycles aromatiques. La DGEBF montre aussi une meilleure résistance à l'oxydation [5] ; [35] ; [71] ; [72] ; [87]. Elle présente un allongement à la rupture pouvant atteindre 7% et un module d'Young d'environ 2,5GPa, et ce pour des températures de réticulation inférieures à 200°C [41] ; [62] évitant ainsi de trop contraindre thermiquement le substrat à encoller.

Certaines résines époxydes dites souples ont un seul, voire aucun noyau aromatique. De faible Tg (< 100°C°), elles peuvent se mélanger à des résines « rigides » afin d'améliorer leur résistance au choc, donc leur ténacité et de diminuer leur viscosité pour une mise en forme facilitée. Par exemple les époxydes aliphatiques à longue chaine, obtenues à partir de polyglycol ou d'acides gras d'huiles naturelles réagissant avec de l'épichlorydrine sont des résines très souples car uniquement composées de séquences de groupements méthylènes et éthers. Cependant ces résines sont sensibles à l'humidité, manquent de dureté et ont de faibles Tg.

Des exemples typiques de résines flexibles à base de polyglycol sont les résines DER 732 et 736 [21] ; [64] de Dow. A base d'acides gras, on trouve l'Epi-Rez 505 ou l'heloxy 505 (Hexion) [32] ; [69]. La densité de ses résines ainsi que leurs viscosités sont faibles ($\eta$ entre 30 et 70 mPa.s et $\rho \approx 1.10 g/cm^3$).

La flexibilisation de systèmes par le biais d'introduction d'époxydes souples dans des systèmes rigides a fait l'objet de nombreuses études. Celles de Liang [64] ont mis en évidence l'influence de mélanges DER 732 ou 736 et systèmes époxydes rigides, dont la DER331, le durcisseur utilisé étant une amine cycloaliphatique, le BAPP de Aldrich. Ces études ont permis la détermination des compositions critiques (50 % en poids pour DER 736 et 30 % pour DER 732) au dessus desquelles les propriétés élastiques des systèmes sont modifiées. Il a notamment été constaté une diminution des modules mécaniques, et augmentation du coefficient de poisson. Les taux d'allongement à la rupture sont mesurées jusqu'à 10% environ (Figure 10).

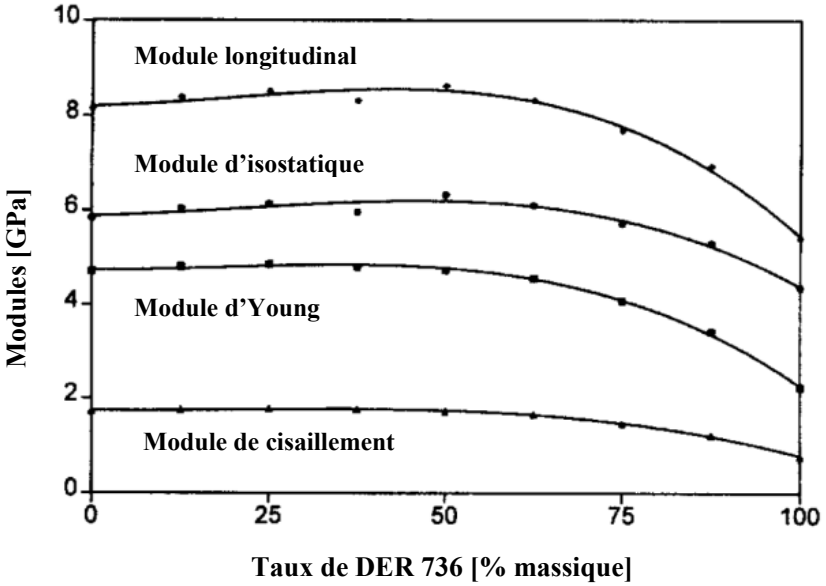



**Figure 10 : Modules mécaniques en GPa de mélanges DER 736 et DER 331. Influence du taux massique de DER 736 dans le mélange [64].**

L'ajout de ces fléxibilisants n'est cependant pas sans effet sur la Tg qui va chuter. L'étude par DSC du système DER736/DER331, montre que cette chute est prévisible à partir des lois de Fox (Équation 2) ou de Gordon Taylor (Équation 3) qui permettent d'évaluer la Tg d'un mélange de deux résines en fonction de la masse volumique de chacune.

**Équation 2**

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}}$$

**Équation 3**

$$T_g = \frac{W_1 T_{g1} + k W_2 T_{g2}}{W_1 + k W_2}$$

Avec $T_{g1}$ et $T_{g2}$ les températures de transition vitreuse des systèmes époxydes et $W_1$ et $W_2$ leurs pourcentages volumiques respectifs. k est une constante dépendant des forces d'interaction entre les deux systèmes époxydes.

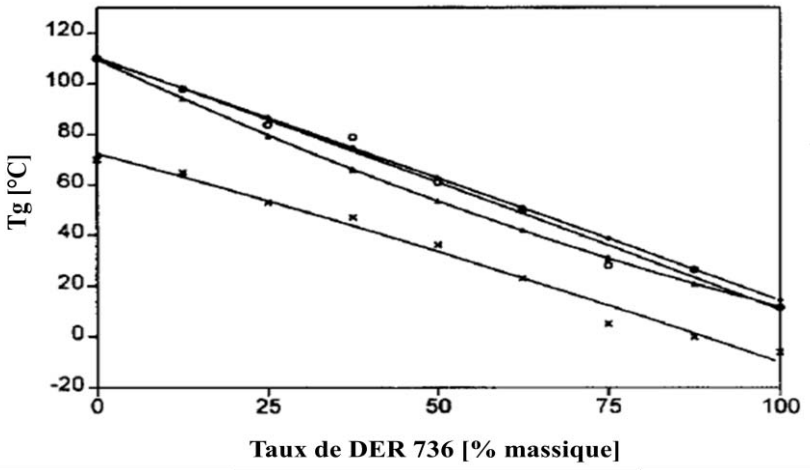



**Figure 11 : influence du rapport du mélange DER736/DER331 sur la Tg. Détermination de la Tg avec les formules de Fox et Gordon Tailor [64]**

Les groupements réactifs d'un réseau époxyde vont définir non seulement la structure du réseau, par le biais de la fonctionnalité, mais aussi la résistance chimique et l'adhérence.

## I.1.3 Adhérence et durabilité

Les groupements oxyrannes sont les plus réactifs de par la présence d'un cycle –C-O-C- qui peut facilement être ouvert. D'autres groupements polaires, tels que les hydroxyles (-OH-) dans les structures DGEBA et les groupements acétates (O=C-O-) présents dans les résines cycloaliphatiques sont particulièrement réactifs et garantissent une augmentation du pouvoir d'adhésion. D'autre part la viscosité d'une résine aura une influence sur le mouillage des substrats et l'ancrage mécanique [73] ; [74].

Les groupements polaires pré-cités sont hydrophiles et forment des liaisons hydrogènes avec l'eau [53]. Par exemple, l'étude de Ding et al. [31] sur des novolaques phénols estérifiés montre que la prise en eau à l'équilibre est principalement due aux groupes latéraux. Plus leur polarité est élevée, plus la prise en eau sera élevée.

L'influence des groupements polaires - les groupements oxyrannes non réticulés, les hydroxyles et les esters. [96] ; [97] - dans la diffusion et le transport des molécules d'eau est lié à leur mobilité et accessibilité [2] ; [30] ; [31]. La présence dans la structure de chainons

hydrocarbonés (-$CH_2$-$CH_2$-) ou fluoro-carbonés (-$CF_2$-$CF_2$-) hydrophobes permettra au contraire de limiter l'absorption d'eau par le polymère.

De plus l'adhérence et la résistance chimique dépendent fortement du durcisseur utilisé.

## I.2 LES AGENTS DURCISSEURS

La réactivité des polyépoxydes est définie par l'équivalent époxyde EE qui est la masse de résine contenant une fonction époxyde. Les agents durcisseurs pouvant réagir avec une résine époxyde sont nombreux tels que les anhydrides, les amines, les isocyanates, les phénols, les polysulfides,…. Ces molécules ont un atome d'hydrogène actif qui permettra l'ouverture du cycle oxyranne et par suite la réaction entre la résine et le durcisseur.

Le choix du durcisseur se fait notamment en fonction, des températures limites d'utilisation et des propriétés mécaniques, physiques et chimiques souhaitées. Il est possible de moduler la gamme de températures de réticulation d'un produit suivant le durcisseur utilisé.

La stœchiométrie du mélange résine époxyde/durcisseur joue un rôle très important sur les propriétés physiques de l'adhésif. En effet, un excès d'un des réactifs (résine ou durcisseur) mènera à une chute de la tenue en température du réseau et des propriétés physiques, sans oublier la forte chute de la résistance chimique liée à une diminution de la densité de réticulation et à la présence de groupements polaires [8] ; [47] ; [96] ; [97].

L'impact de la densité de réticulation sur les propriétés du polymère est résumé dans le tableau ci-dessous [1] ; [6] ; [46] ; [104] ; [107].

**Tableau 3 : variation des propriétés du réseau en fonction de sa densité**

| **Densité de réticulation ↗** | | **Densité de réticulation ↘** | |
|---|---|---|---|
| résistance aux produits chimiques | ↗ | souplesse | ↗ |
| densité | ↗ | allongement | ↗ |
| résistance à la rupture | ↗ | résistance au choc | ↗ |
| rigidité | ↗ | résistance à la fatigue | ↗ |

Pour correspondre au besoin de l'application, nous souhaitons sélectionner un durcisseur permettant une réticulation rapide c'est-à-dire hautement réactif. Ainsi que la formation d'un système avec une tenue en température relativement élevée.

Certains durcisseurs les plus couramment utilisés sont présentés ci-après. La liste n'est pas exhaustive.

## I.2.1 Les anhydrides d'acides

Lorsque les anhydrides d'acides, dont la formule générale est donnée Figure 12, réagissent avec une résine époxyde tels que les DGEBA, ils impliquent les deux groupements fonctionnels de celle-ci, à savoir les oxyrannes et les hydroxyles (Figure 13).

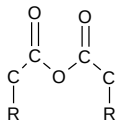


**Figure 12 : Formule générale des anhydrides d'acides.**

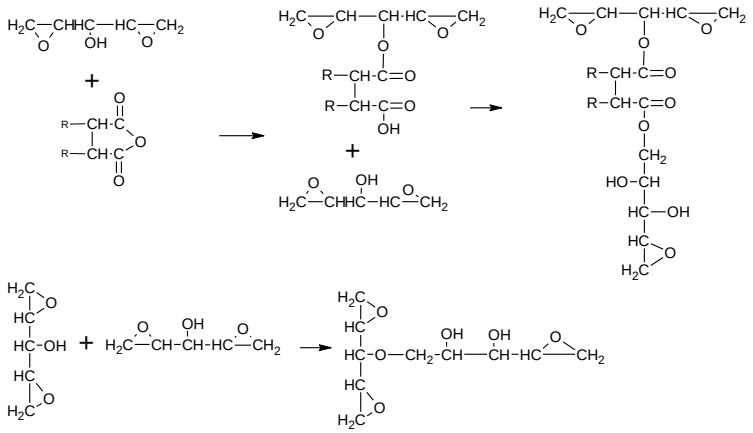


**Figure 13 : Réaction d'une résine époxyde avec le durcisseur anhydride et de deux résines époxydes sous l'effet catalyseur du durcisseur.**

Généralement la réaction de la résine époxyde avec de l'anhydride est plus lente qu'avec des amines ou amides aliphatiques. Des accélérateurs, amines habituellement tertiaires ou imidazoles, sont employés pour catalyser la réaction époxyde-anhydride et accélérer la réticulation.

Les anhydrides sont utilisés comme agent durcisseur lorsque de basses viscosités ainsi qu'une durée de vie en pot élevée sont désirées. Les systèmes formés peuvent avoir des Tg

relativement élevées (système DGEBF/MTHPA à Tg = 135°C [71] ; système DGEBA/NMA à Tg = 140°C [100]), d'excellentes propriétés électriques et un retrait faible. Les poly-anhydrides conduisent à des réseaux à dureté élevée et haute résistance au choc thermique. Cependant ces réseaux sont hydrolysables et forment des diacides. Ils sont également fragiles sans agent flexibilisant en comparaison des réseaux amines/époxyde [46] ; [69].

## I.2.2 Les amines

Le panel de durcisseur amine est presque aussi large qui celui des résines époxydes. Selon l'amine utilisée, le polymère obtenu aura des propriétés très variées. Les groupements amines polaires auront une influence non négligeable dans les procédés de diffusion d'eau [96] ; [97]. De plus, les amines étant des bases de Lewis, c'est-à-dire donneur d'électron, ils sont capables de former des liaisons fortes de type Acide/Base avec un acide de Lewis (récepteur d'électron) tel que les sels et métaux de transition [70].
L'adhérence des réseaux époxydes/amines formés est par conséquent relativement forte, plus particulièrement avec les métaux [4] ; [11] ; [70] ; [88].

### *I.2.2.1 Réaction époxydes/amines*

Dans le cas d'un mécanisme classique de réaction époxyde-amine (Figure 14), les liaisons N-H réagissent avec les cycles d'époxyde pour former des groupements contenant des hydroxyles secondaires qui peuvent alors eux mêmes réagir avec des cycles d'époxyde pour former des éthers :

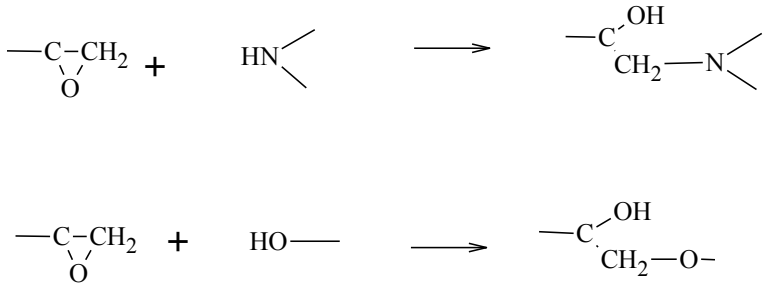


**Figure 14 : réaction époxyde-amine.**

La réaction entre une amine et le cycle oxyranne est une réaction hautement exothermique. La réactivité des amines primaires et secondaires est très inégale avec une différence de près de 15.5kJ/mol [60]. L'accumulation d'éléments contenant des liaisons hydroxyles tels que l'eau,

l'alcool, le phénol ou des acides permet d'augmenter la réactivité entre les groupements oxyrannes et les groupements amines donnant un caractère auto-catalytique à la réaction [6].

### *I.2.2.2 Les différentes familles d'amines*

Il existe une large gamme de durcisseur amines :

*Les amines aliphatiques* ont de faibles viscosités et permettent une réticulation à température ambiante (1 à 2 jours ou une à deux heures à 100°C pour un système DGEBA/DETA (Diethylenetriamine).

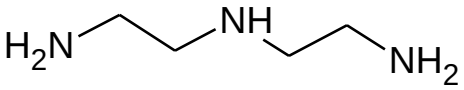



**Figure 15 : Formule du Diethylenetriamine**

Le réseau formé aura une bonne résistance chimique, la Tg obtenue est relativement faible (Tg<120°C) pour des systèmes amines aliphatiques/DGEBA [47] ; [69].

*Les polyamides* sont des polymères contenant des fonctions amides −C(=O)−NH− et résultant d'une réaction de polycondensation entre un acide carboxylique et une amine. Bien que plus couteux, ils permettent une réticulation à température ambiante et conduisent à la formation de réseaux relativement flexibles mais peu résistants à la chaleur.

*Les amines aromatiques* comme les DDM (Diamino Diphényle Méthane) ou DDS (Diamino Diphényle Sulfone), solides à température ambiante, ont des durées de vie en pot bien plus élevés que les systèmes précédents.

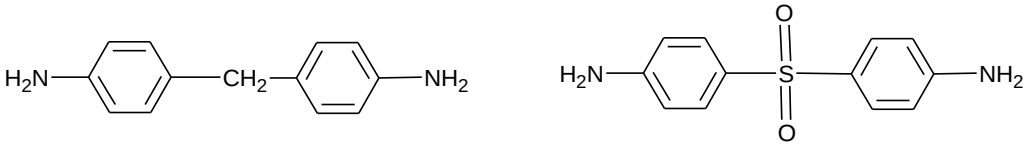



**Figure 16 : Formule du Diamino Diphényle Méthane et Sulfone.**

Les réactions de réticulation ont lieu à des températures supérieures à 150°C. Les réseaux formés ont une bonne résistance chimique et thermique, par exemple Tg≈160°C pour un système DGEBA/DDM et Tg≈190°C pour un système DGEBA/DDS ainsi qu'une bonne adhérence [67] ; [89].

*Les amines cycloaliphatiques* telles que l'IPD (IsoPhorone Diamine) (Figure 17) moins réactives que les amines aliphatiques ont, comme les amines aromatiques une durée de vie en pot élevée et des températures de réticulation supérieures à 150°C [108].

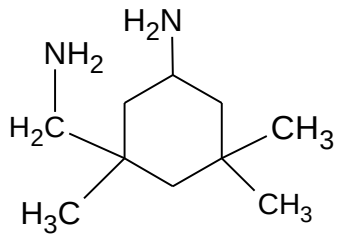



**Figure 17 : Formule de l'IsoPhorone Diamine**

Les réseaux formés ont une bonne résistance thermique avec des Tg proches de celles obtenues avec les amines aromatiques et une dureté élevée. (Tg autour de 160°C pour un système DGEBA/IPD) [22] ; [89]. Les réseaux DGEBA/amines cycloaliphatiques sont relativement résistants au vieillissement hygrothermique [85].

La réactivité des diamines augmente avec la nucléophilicité du groupement [14] :

réactivité DDS < réactivité DDM < réactivité IPD.

D'autres facteurs tels que l'encombrement stérique ou les interactions physiques entre les groupements fonctionnels influeront aussi sur la réactivité des amines de même que sur l'avancement de la réaction de réticulation.

L'amine est un excellent anti-oxygène très efficace qui se colore en brun au cours de l'oxydation. Sa résistance à l'oxydation dépend de l'aromaticité de durcisseur, de la nucléophilicité des atomes d'azote ainsi que de la concentration en amine [10] ; [9].

Pour terminer, sans être exhaustif, citons les durcisseurs polysulfides.

## I.2.3 Les polysulfides

A titre d'exemple, la réaction entre le mercaptan et une résine époxyde est représentée Figure 18 :

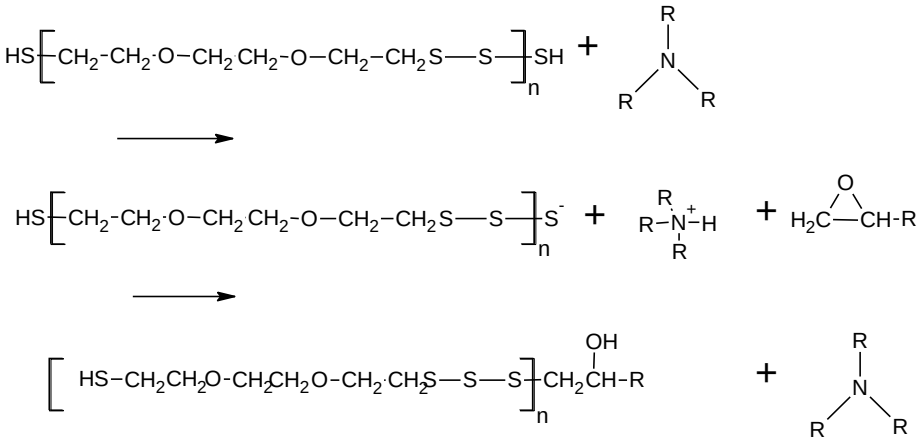


**Figure 18 : Réaction entre un durcisseur mercaptan et une époxyde avec un catalyseur amine.**

La réaction entre le mercaptan terminal et l'époxyde est très lente à température ambiante, aussi l'ajout d'une amine tertiaire permet d'accélérer cette réaction.
Ce type de réaction produit des réseaux relativement flexibles, avec de bonnes propriétés en traction et une bonne résistance à l'humidité. Les systèmes époxydes/polysulfide/amine aliphatique ont quand à eux une bonne tenue thermique en comparaison aux polysulfides classiques.

Comme nous venons de le voir, les adhésifs à base d'époxyde permettent d'obtenir un large panel de propriétés qui dépendent du système résine/durcisseur utilisé. Ces propriétés dépendent, entre autres, de la bonne réticulation du système. Or cette réaction est fortement exothermique et la conductivité thermique du polymère est relativement faible (autour de 0,3W/m.K) pouvant mener à des gradients de réticulation du système, voire l'apparition de zones oxydées en cas de trop fort apport thermique. C'est pourquoi beaucoup de formules adhésives sont chargées de particules céramiques.

## I.3 INSERTION DE CHARGES CERAMIQUES.

L'insertion de charge à fort coefficient de diffusion thermique telle que les céramiques a pour objectif de permettre une meilleure diffusion de la chaleur apportée et ainsi assurer une homogénéisation de la température et donc de la densification du réseau réticulé. C'est le cas type de l'alumine $Al_2O_3$ [68] ; [79] ; [78]. Les nanoparticules de carbone permettent également de faire varier la conduction électrique [19] ; [34] ; [43] ; [63] ; [71] ; [98] ; [106] ,

le nitrure d'aluminium d'accroitre les performances mécaniques de l'adhésif et de diminuer les coefficients d'expansion thermique [28] ; [81] ; [93]; [102].

L'ajout de particules est plus aisé dans des systèmes époxydes à faible viscosité permettant ainsi un bon mouillage des charges par le polymère. Il va nettement augmenter la viscosité de la résine à température ambiante [99].

En particulier l'alumine sous forme de petites particules donne aux résines une bonne conductivité thermique, diminue le coefficient de dilatation thermique et augmente la rigidité ainsi que la résistance à l'abrasion et au feu. Elle est quasiment inerte à tous les agents chimiques même à haute température mais présente un caractère fortement hydrophile. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire de la sécher à une température supérieure à 200°C avant de l'ajouter à la formulation, [68] ; [79] ; [78].

Une autre grande famille de charges est celle des silices qui doivent être hydrophobes afin de réduire la sorption d'eau en atmosphère humide. Les silices naturellement hydrophiles sont rendue hydrophobes par le greffage de fonction silanols [39] ; [54] ; [61]. Une nette augmentation de la résistance à l'humidité de systèmes à base de DGEBA est constaté par un ajout de 1 à 50% de charges silice [111]. Cependant elles entrainent une augmentation non négligeable de la fragilité avec une diminution de l'allongement à rupture en traction non négligeable, et ce même pour un taux de charge de 1% [52].

# II SELECTION DE LA FORMULATION ADHESIVE : ETUDE EXPERIMENTALE

Cette partie traite de la sélection d'un adhésif adapté au cahier des charges de notre application dont nous rappelons les grandes lignes. Le premier critère de sélection de notre adhésif est la température d'utilisation.

Pour tous les éléments de l'assemblage la température ambiante varie de –40°C à une température maximale définie dans les cahiers des charges relatifs au roulement de roue et à une température maximale de l'ensemble du système après échauffement dû au freinage. Ici, cette température est de 150°C.

Pour définir les limites d'acceptation du vieillissement hygrothermique les roulements capteurs sont exposés à une température de 40°C (atteinte en 15min) et un taux d'humidité de 95% HR maintenus pendant 250 heures.

Après cette durée aucune détérioration du fonctionnement du roulement capteur ne doit être notée.

Afin d'assurer la résistance au choc thermique du capteur, le capteur doit fonctionner normalement après une exposition successive à une température élevée puis faible (de 150°C à –40°C en moins de 30 secondes) sur 100 cycles.

De plus l'adhésif doit résister aux différences de dilatation des deux substrats et protéger la céramique d'une fissuration liée à ces variations.

L'assemblage étant prévu en grande série, l'adhésif doit être appliqué facilement, avec un nombre réduit d'étapes et nécessiter un temps de réticulation court sans dégagement de produits nocifs.

Le procédé de réticulation doit être adapté à la réalisation d'assemblages en grande série, c'est-à-dire être rapide, reproductible et peu contraignant.

Le chemin de roulement ayant subi un traitement thermique garantissant sa dureté, la chaleur apportée par le cycle de réticulation ne doit pas affecter celui-ci.

Donc pour un passage en étuve la relation temps-température maximale (puissance maximale) définie comme étant acceptable pour le chemin de roulement est de 160°C pendant trente minutes pour l'acier.

La viscosité du système polymérique avant réticulation est aussi un paramètre pris en compte car il conditionne la qualité et la facilité de dépose de l'adhésif.

Malgré le choix d'un collage structural imposé par la nécessité d'un transfert total des microdéformations du roulement vers le capteur à traves l'assemblage, l'adhésif doit être formulé pour diminuer au mieux les contraintes induites par dilatation différentielle entre l'acier et la céramique. Il s'agira alors de trouver un compromis entre la rigidité et la flexibilité du système. Pour finir les adhésifs sélectionnés doivent avoir une bonne résistance à la chaleur humide afin de garantir la durabilité de l'assemblage.

Les charges céramiques ajoutées avec un taux élevé, ici proche de 40% ont pour objectif de permettre une meilleure diffusion thermique et donc une meilleure réticulation et homogénéisation du réseau plus particulièrement dans le cadre d'une réticulation rapide par un procédé de réticulation alternatif tel que l'induction. Ces charges doivent aussi servir à réduire le coefficient de dilatation thermique, à augmenter les propriétés mécaniques de l'adhésif et à réduire les dilatations thermiques différentielles.

Ont été ajoutés respectivement aux formulations de l'alumine, du nitrure d'aluminium, des nanoparticules de carbone. Les nanoparticules de silice hydrophobes sont quand à elle ajoutées à un taux de 1.3% massique l'objectif étant également d'influer sur la conduction thermique et les propriétés mécaniques, mais également réduire les pertes de propriétés en vieillissement hygrothermique.

Il a été également été envisagé d'ajouter du silane comme agent d'adhésion et pour augmenter la résistance à l'humidité de l'adhésif sans ajouter une étape au procédé de fabrication [51] ; [55] ; [56] ; [58].

## II.1 PRE-SELECTION DES FORMULATIONS ADHESIVES

A partir de ce cahier des charges une trentaine de formulations, incluant des systèmes industriels, fournies par notre partenaire PANACOL (Steinbach, Allemagne) ont ainsi été étudiées. Les paramètres de formulations sont la nature des résines époxydes et des charges intégrées. Le Tableau 4 liste les systèmes adhésifs.

**Tableau 4 : paramètres des formulations étudiées.**

| Résines | Charges et additifs |
|---|---|
| DGEBA/F | non chargé |
| CAE résines x, y et z | ALN à 40% |
| Novolaque//Glycidylether mélange x', y' et z' | $AL_2O_3$ à 40, 38 et 35% |
| DGEBA | $Al_2O_3$ et silane |
| Novolaque//DGEBA mélange X et Y | 5% nanoparticules de carbone |
| Novolaque/novolaque mélange X' et Y' | 1,3% nanoparticules de silice |

Les paramètres des différents mélanges tels que le taux des deux résines et la quantité de durcisseur ne sont pas connus.

Cette partie combine étude expérimentale et bibliographique sur les différentes formulations proposées. Les paramètres retenus pour une présélection sont une $Tg\infty$ suffisante (> 150°C) et des temps de réticulation acceptables dans le cadre d'une production en chaine ; c'est-à-dire un maintien en température n'affectant pas le traitement thermique du chemin de roulement.

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) nous permet de déterminer les paramètres thermiques de la réaction de réticulation de nos adhésifs, à savoir l'enthalpie de réaction $\Delta H_r$ ainsi que la température de transition vitreuse Tg, signature thermique du passage d'un comportement vitreux à un comportement caoutchoutique, définie comme la température limite d'utilisation. La réticulation est activée par application de rampes de température sur des échantillons de chaque formulation. Le but de ce travail est d'accéder à la Tg optimale, $Tg_\infty$, signature d'une réticulation optimale et par suite d'une densité de réseau optimale. Cinq montées ($\beta$) en température ont été appliquées sous flux d'azote : 1, 3, 5, 7 et 10°C/min sur des masses d'échantillons voisine de 12 mg. Nous avons pu ainsi comparer les variations d'enthalpie de réaction $\Delta H_r$ de polymérisation et les températures Tg afin de quantifier l'influence de la rampe de température sur l'avancement de la réaction.

Pour chaque montée en température, l'étude est réalisée jusqu'à symétrisation du pic exothermique. En fin de pic la chauffe est stoppée et l'échantillon refroidi. Puis une montée en température à 10°C/min est appliquée à l'échantillon afin de déterminer la Tg. Cette opération est répétée jusqu'à stabilisation de la valeur de Tg, considérée égale à $Tg\infty$. Ces montées successives viennent parachever la réticulation du réseau tridimensionnel.

Les résultats bibliographiques en relation avec les différents types de formules de cette étude ainsi que les $Tg\infty$ pour les différentes formules testées dans ce travail de thèse sont synthétisés dans le Tableau 5.

**Tableau 5: Nature des résines étudiées, objectifs et conclusions expérimentales.**

| Nature de la résine époxyde | | | |
|---|---|---|---|
| **Résines** | **Objectif** | **Conclusion expérimentale** | **$Tg_\infty$ de notre étude** |
| *DGEBA/DGEBF* | diminuer la viscosité et la rigidité de la DGEBA par la DGEBF<br>[5]; [17] ; [35] ; [41]; [57] ; [62] ; [71] ; [72]; [84] ; [87] | Temps de réticulation trop long,<br>Hétérogénéité de réticulation [17] ; [89]<br>Tg pouvant se révéler insuffisante en vieillissement | ≈140°C |
| *CAE* | Tg très élevées et réticulation UV envisageable<br>[27], [37], [91], [109] | Temps de réticulation trop long,<br>Flexibilisation difficile,<br>Temps de vie en pot faible<br>[52] ; [101] ; [111] | 173°C |
| *Novolaque//Glycidilether* | -Novolaque haute tenue en température, bonne tenue en vieillissement [3] ; [23]; [105]<br>Glycidilether permet de diminuer la viscosité de la résine [21] ; [32]; [64] ; [69] | Tg trop faible | 130-145°C |
| *DGEBA* | Propriétés variables suivant le couple n/durcisseur<br>[41] ; [62] ; [69] ; [107] ; [111] | Cycle de réticulation et propriété intéressantes, Tg pouvant se révéler insuffisante en vieillissement | 147°C |
| *Novolaque//DGEBA* | -Novolaque haute tenue en température, bonne tenue en vieillissement<br>-DGEBA diminution de la viscosité et de la rigidité et de la température de réticulation | Durée de vie en pot élevée,<br>Viscosité relativement élevée à température ambiante,<br>Tg élevée avec un cycle de réticulation acceptable,<br>Propriétés mécaniques intéressantes | 185°C |
| *Novolaque//Novolaque* | Système de même nature donc compatible à haute Tg | | 175°C |

Les formules DGEBF/DGEBA, Novolaque//Glycidilether n'ont pas permis d'obtenir des Tg supérieures à 150°C (température du cahier des charges) et n'ont donc pas été retenues.
Par contre les Tg d'adhésifs à base de CAE peuvent atteindre 173°C mais uniquement pour de faibles vitesses de montée en température. Il en résulte un cycle de cuisson par palier isotherme long dont la présence d'un palier d'une heure à 180°C. Cette solution ne peut être retenue pour l'application puisqu'elle affecterait le traitement thermique du chemin de roulement.
Les bénéfices de l'AlN sur la réticulation sont peu notables ne justifiant pas son cout relativement important.
Les formulations à base de phénols novolaques étudiées sont des mélanges de deux résines époxyde ; l'une, novolaque « rigide » de fonctionnalité élevée et donc visqueuse, l'autre étant une résine époxyde de tenue en température inférieure et de viscosité inférieure afin de flexibiliser la formulation. Avec ce même raisonnement une formulation DGEBA/ Novolaque rigide a été proposée. Les hautes Tg de ces deux systèmes en font des candidats potentiels pour l'application.
Par contre, l'ajout des nano-charges de carbone dans la formulation DGEBA/Novolaque a conduit à une impossibilité de dégazage rendant les joints adhésifs fragiles et donc fortement endommageables. De plus aux cinétiques de vieillissement thermique et mécanique viendraient s'ajouter des contraintes environnementales électriques de par la nature conductrice du carbone.
Les résines DGEBA sont une référence par leurs bonnes propriétés en termes de tenue en température, de résistance chimique et de viscosité, ainsi que leurs bonnes propriétés mécaniques. Malgré une Tg proche de la valeur minimale demandée (147°C), la formulation à base de la seule résine DGEBA (grade correspondant à la DGEBA utilisée en association avec la Novolaque « rigide ») est retenue comme résine de référence. Elle sera étudiée seule et chargé d'alumine car l'ajout de silane s'est également montré peu fructueux puisqu'il s'est avéré que la température d'évaporation de ce dernier était de 150°C, température nécessairement atteinte au cours de la réticulation. L'évaporation a par ailleurs entrainé la présence de nombreuses bulles d'air dans les joints réalisés.

Cette pré-étude nous a permis de retenir 5 formulations à base de DGEBA et de Novolaque.
Le durcisseur utilisé, commun aux cinq formulations est le dicyandiamide DICY ou DDA, aussi appelé cyanoguanidine. Le DICY, couramment utilisé est caractérisé par des fonctions

nitriles (C≡N), imines (C=N) et amines (C-N). Il existe sous deux formes tautomériques et est sujet à des réarrangements comme le montre la Figure 19 ci-dessous :

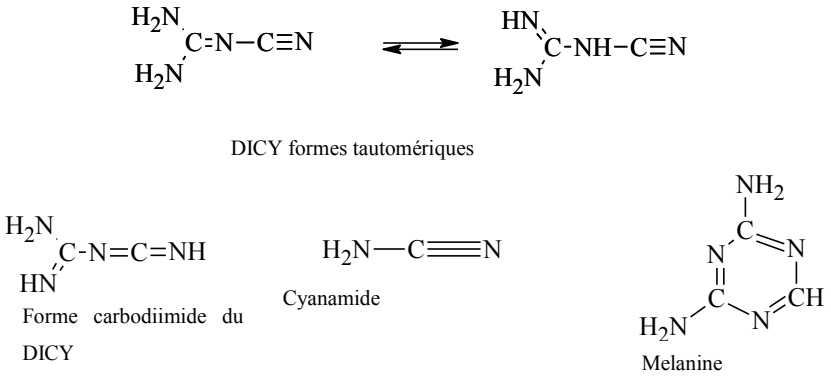



**Figure 19: formes tautomériques et de réarrangement du DICY.**

Ce durcisseur est utilisé en combinaison avec un catalyseur (Uron) afin d'abaisser la température de début de réticulation qui, sinon se situerait à des températures supérieures à 150°C [89] ; [107]. Le DICY en combinaison avec une résine époxyde liquide comme la DGEBA permet des durées de vie en pot de plus de six mois. Il est considéré comme un agent latent de réticulation de par son insolubilité dans la résine à température ambiante [82]. Il est lentement dissout au cours de la réaction. [1] ; [46] ; [92].

Le détail des formulations retenues ainsi que les notations utilisées sont explicités dans le Tableau 6 suivant :

**Tableau 6 : Détails des formulations des systèmes DGEBA et novolaque caractérisés.**

| Adhesive | Résine | charges |
|---|---|---|
| A | DGEBA | |
| B | DGEBA | Alumine (35% w/w) |
| C | novolaque 1/ DGEBA | |
| D | novolaque 1 (f=3,6)/ novolaque 2(f=2,35) | |
| E | novolaque 1 (f=3,6)/ novolaque 2(f=2,35) | Silice (1,3% w/w) |

La résine marquée novolaque 1 est la résine à fonctionnalité élevée (f=3,6), la novolaque 2 est la résine à faible fonctionnalité (f=2,35).
Bien que les Tg∞ soient déjà présentées, l'étude expérimentale qui suit va s'attacher à détailler la méthodologie et les résultats de l'étude cinétique de la réticulation par DSC.
On présentera aussi les mesures de viscosité en cisaillement dynamique à différentes températures permettant de définir les étapes de mélange et dépose des adhésifs dans le procédé d'assemblage. S'en suit la qualification des propriétés massiques des adhésifs par le biais de tests mécaniques et thermomécaniques que sont le test de traction, la rhémétrie par torsion rectangulaire.

## II.2 CARACTERISATION DES FORMULATIONS DGEBA ET NOVOLAQUES

### II.2.1 Etude de la viscosité des systèmes non réticulés

La connaissance des viscosités des systèmes étudiés doit permettre d'optimiser le procédé d'encollage de nos assemblages. Les formulations sont des systèmes thermofluidifiants ; il est donc possible de réduire la viscosité en augmentant la température. La détermination de cette température de minimum de viscosité est importante pour les procédés de mélange et de dégazage dans la mise en œuvre de l'adhésif. En effet une meilleure mouillabilité des substrats, condition nécessaire à une bonne adhérence, est obtenue pour de faibles viscosités. De plus, lors d'une application industrielle à la chaine, un adhésif trop visqueux sera difficile à appliquer, abaissant la vitesse de production et augmentant la consommation de colle [26].
Les viscosités des formulations sont mesurées par cisaillement rotatif en régime dynamique entre une cuvette de diamètre 45 et un plateau de 40 mm sur un rhéomètre à déformation imposée. Afin de comparer les viscosités à l'état fondu de nos différentes formulations, nous devons nous affranchir de l'influence de la déformation. Cette déformation est déterminée à partir des courbes de balayage en déformation à différentes températures. Une déformation $\gamma = 200\%$ permet d'atteindre un régime en viscoélasticité linéaire pour tous les adhésifs.

Les courbes Figure 20 montrent l'évolution de la viscosité de l'adhésif D dans le temps pour des sollicitations isothermes appliqués à 25, 50, 70 et 80°C. L'évolution des adhésifs A, B, C et E est similaire. Les différentes courbes sont décalées sur l'axe des ordonnées pour une meilleure visibilité.

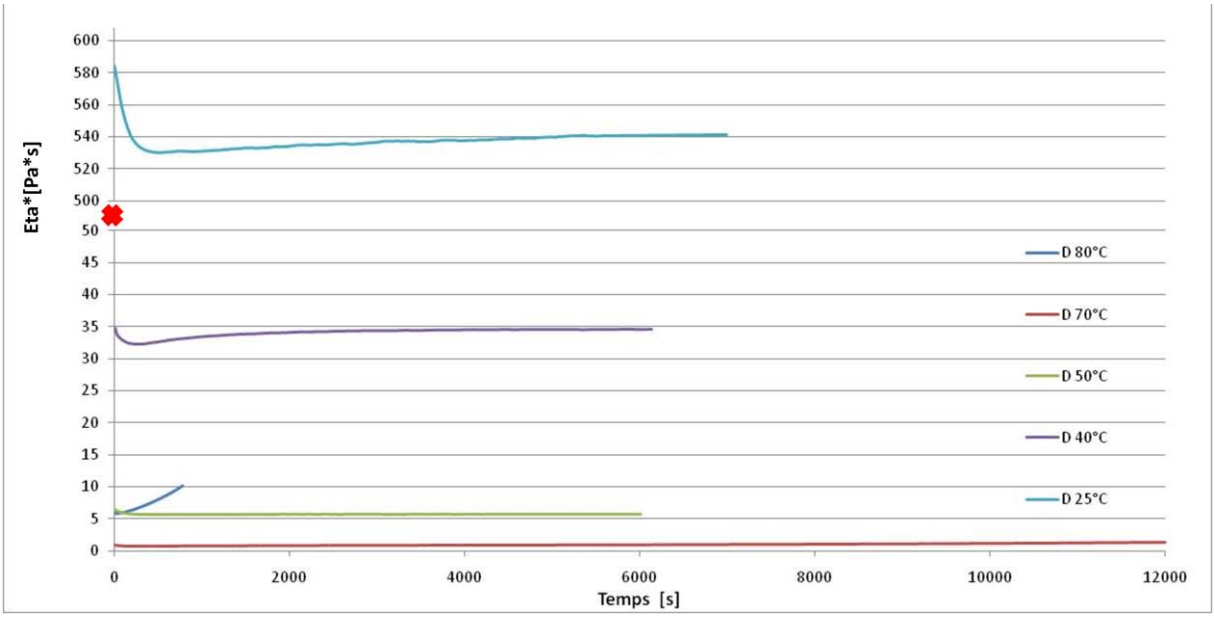



**Figure 20 : Variation du module de la viscosité complexe de l'adhésif D en fonction du temps.**

Pour les isothermes à 25, 50 et 70°C après une première décroissance de la viscosité due à l'agitation brownienne et qui permet de connaitre le point de plus basse viscosité pour un mouillage optimisé de la surface, la viscosité ne varie plus. Par contre des essais réalisés à 80°C montrent une augmentation très rapide de la viscosité due à l'amorce de la gélification dès les premières minutes d'application de la température. Dans ces conditions, l'essai est rapidement arrêté afin de ne pas figer l'adhésif entre la cuvette et le plateau. Ces résultats s'expliquent par une température d'évaporation de l'inhibiteur proche de 75°/80°C. Le Tableau 7 collecte les valeurs de viscosité mesurée au minimum de viscosité.

**Tableau 7 : Viscosité des systèmes à 25 et 70°C.**

| Adhésif | 25°C | 70°C |
|---|---|---|
| A | 135 Pa.s ±5 | 0.7 Pa.s ±0.05 |
| B | 170 Pa.s ±5 | 5 Pa.s ±0.5 |
| C | 3000 Pa.s ±1000 | 3 Pa.s ±0.5 |
| D | 600 Pa.s ±50 | 1 Pa.s ±0.2 |
| E | 5000 Pa.s ±1000 | 5 Pa.s ±1 |

Le mélange DGEBA/novolaque est nettement plus visqueux à température ambiante que les adhésifs A et D. Il est possible que la polymolécularité de l'adhésif C soit importante comparativement aux adhésifs A et D. Une caractérisation par chromatographie aurait été souhaitable. L'ajout de charge augmente la viscosité comme le montrent les valeurs à 25°C pour les couples d'adhésifs (A/B) et (D/E). Il est très remarquable que l'ajout de 1% volumique de silice soit responsable de l'augmentation d'un facteur 8 de la viscosité. Les particules de silice sont fonctionnalisées par greffons hydrophobes. La nature des greffons n'est pas connue par confidentialité. Cependant la présence de chaines courtes greffées doit inévitablement participer à une modification de la viscosité. Une augmentation de température diminue évidemment la viscosité avant réticulation. Par contre le tableau 6 révèle des viscosités proches de l'unité quel que soit l'adhésif à 70°C pour des valeurs variant de la centaine au millier de Pa.s à 25°C. Cette chute s'explique par les températures de fusion des résines et de solubilité du durcisseur.

En effet les points de fusion d'une résine DGEBA varient de 9 à 112°C en fonction de l'indice n. Pour une résine d'équivalence en poids époxyde de 180g, cette valeur est proche de 40°C pour un n entre 0 et 1 [18] ; [38], et entre 65 et 76°C pour un n égal à 2 (DER661 de Dow et Epon 1001 de shell [66]). Dans notre cas, et bien que ne connaissant pas exactement la valeur de n, nous pouvons supposer celui-ci variant de 0 à 1.5 et donc évaluer le point de fusion entre 40 et 65°C.

Les résines phénol novolaque présentent quant à elles des points de fusion entre 50 et 150°C en fonction de n qui peut atteindre 6 [18] ; [66].

La fonctionnalité de notre résine étant de 3.6 pour la résine novolaque visqueuse et 2.35 pour la résine à faible viscosité, les points de fusion sont donc supposés compris entre 60 et 80°C.

Le point de fusion du durcisseur dicyandiamide est donné dans la littérature à 209°C [1] ; [82]. Cependant il est rapporté comme soluble dans une résine époxyde en présence d'uron à des températures comprises entre 80 et 120 °C [46] ; [110].

En conclusion il semble intéressant de préchauffer les adhésifs à 70°C pour s'assurer d'un contact intime entre le substrat et l'adhésif de par sa faible viscosité car une bonne mouillabilité est nécessaire à une bonne adhérence même si elle n'est pas suffisante.

## II.2.2 Etude enthalpique par DSC de la réaction de réticulation.

Nous rappelons que des échantillons de masse voisine de 12 mg, subissent 5 montées (β) en température sous atmosphère inerte: 1, 3, 5, 7 et 10°C/min. Il s'en suit la mesure et l'analyse

des variations d'enthalpie de réaction $\Delta H_r$ de polymérisation et des températures Tg afin de quantifier l'influence de la rampe de température sur l'avancement de la réaction.

## *II.2.2.1 Etude de l'exotherme de réaction*

Comme attendu, les pics présentent un profil d'autant plus aigu que la vitesse de balayage est élevée. De plus, les températures de début $T_{(d)}$ et de fin $T_{(f)}$ de réaction ainsi que les températures au maximum du pic augmentent avec la vitesse de balayage (β). Ce comportement est courant pour les adhésifs à base de résine époxyde [73] ; [74] ; [89].

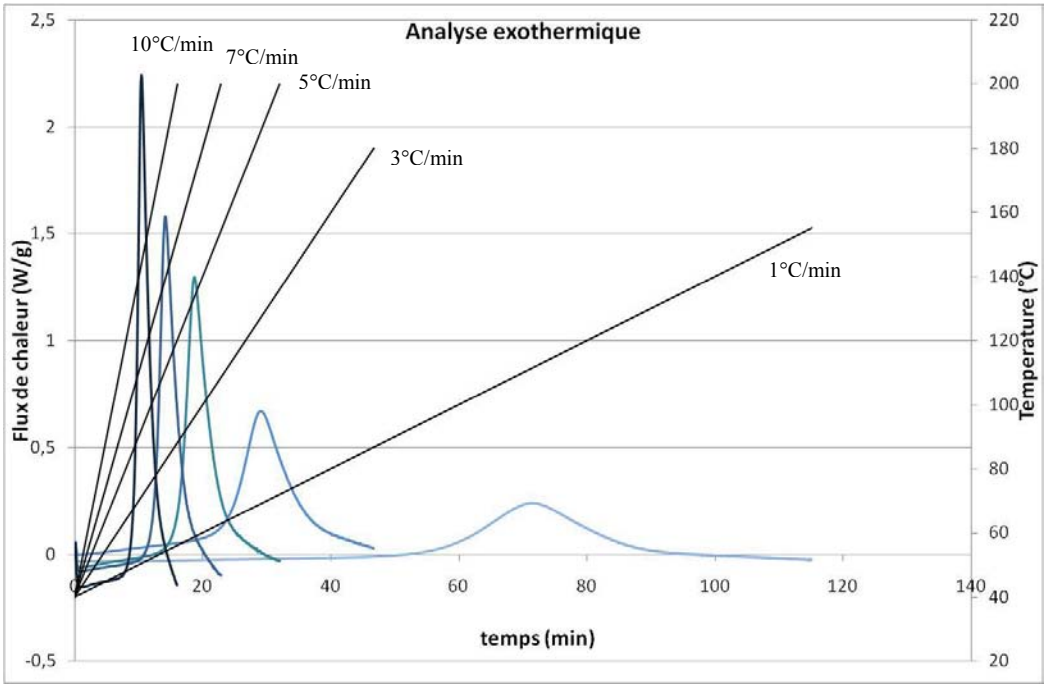



**Figure 21 : Variation des thermogrammes de réaction en fonction de la vitesse de montée en température β pour l'adhésif A.**

La Figure 22 ci-après montre l'évolution du pic exothermique pour les cinq adhésifs pour une vitesse de balayage donnée (3°C/min). La mesure a été faite entre 20 et 250°C pour toutes les rampes en température. Les thermogrammes obtenus présentent le même profil.

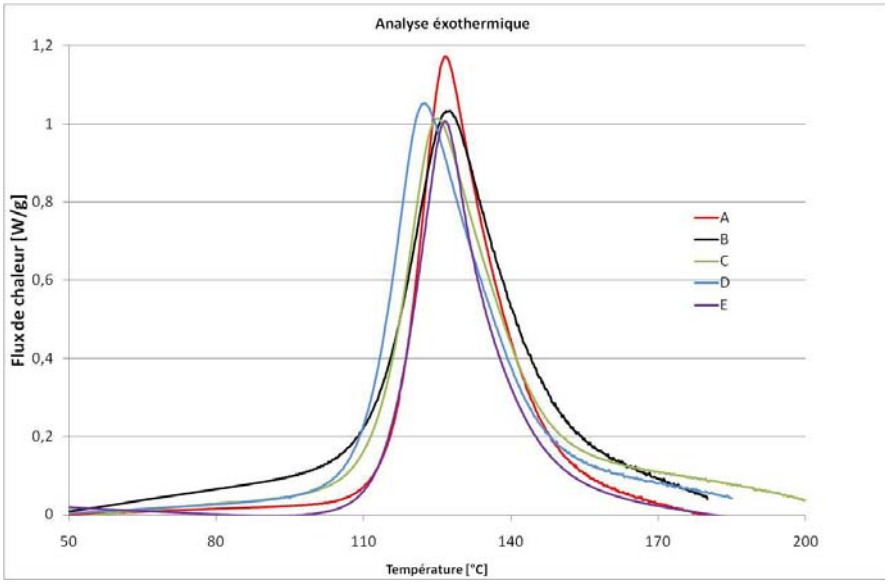



**Figure 22 : Variation des thermogrammes de réaction en fonction de la résine pour β=3°C.**

Quelque soit la vitesse de balayage en température, les thermogrammes présentent un seul pic exothermique qui se situe autour d'une même valeur pour les cinq adhésifs pour une vitesse de montée en température donnée, bien que les adhésifs C, D et E soient à base de deux résines époxydes différentes (DGEBA/Novolaque pour C et Novolaque 1/Novolaque 2 pour D et E.) mais de même durcisseur.

La réactivité d'une résine époxyde va dépendre de son motif chimique, de part la géométrie du cycle oxyranne, mais également d'autre facteurs tels que la mobilité et l'encombrement du groupement oxyranne liée aux groupements environnants.

Les résines phénoliques sont issues de la condensation de l'épichlorydrine avec un groupement phénol. Elles ont en commun la géométrie de leur cycle oxyranne qui présentent des angles de valence et distances interatomiques très proches (C-O-C=61,24°, O-C-C=58,18°, H-C-H=116,5° ; C-C≈1,47Å, O-C≈1,44Å) [46].

On peut citer les DGEBA [107], les novolaques phénols [3] ; [65], mais aussi les résines DGEBF [46]. Ceci permet d'expliquer une réactivité proche de leurs cycles oxyranes puisque que les tensions de cycles sont proches. Par opposition, on peut citer les résines cycloaliphatiques dont le cycle oxyrane intègre un cycle aromatique qui en modifie les distances interatomiques C-C ≈1.54Å et C-O ≈1.42Å [46].

De nombreuses études sur la cinétique de réticulation de systèmes DGEBA/DGEBF par DSC montrent que les exothermes de réticulations se situent sur les mêmes gammes de température avec un couple durcisseur/catalyseur donné. On peut citer à titre d'exemple le mélange DGEBA/DGEBF associé à un durcisseur anhydride [17]. Cette observation peut se transposer

aux mélanges DGEBA/novolaque et d'autant plus aux systèmes novolaque/novolaque à fonctionnalités différentes mais dont les motifs chimiques sont similaires expliquant la présence d'un seul exotherme de réaction alors que les systèmes sont composés de deux résines mais d'un même couple durcisseur/catalyseur.

Il est à noter que le thermogramme relatif à l'adhésif B est légèrement plus étalé et plus symétrique que celui de l'adhésif A bien que la température du pic exothermique soit la même. Rappelons que B contient 35% en masse de charges d'alumine permettant une meilleure diffusion de la température au sein du polymère et par suite une meilleure homogénéisation de la structure du réseau obtenu justifiant la forme du pic [90].

### *II.2.2.2 Etude de l'enthalpie de réaction et de la température de transition vitreuse.*

L'enthalpie de réaction (Tableau 8) est calculée à partir de l'aire sous la courbe rapportée à la masse de résine de l'échantillon.

Elle correspond à la chaleur mise en jeu au cours de la réaction de polymérisation. Les Tg indiquées sur la courbe ci-dessous correspondent aux valeurs stabilisées. On présente également les enthalpies de réaction rapportées à la masse d'adhésif pour les systèmes chargés B et E.

**Tableau 8 : Variation de l'enthalpie de réaction et de la Tg maximale en fonction de la vitesse de balayage en température β par calorimétrie différentielle à balayage.**

| β en °C/min | A | | B | | C | | D | | E | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ΔH ±30J/g | Tg ±3° C | ΔH ±45J/g | Tg ±3°C | ΔH ±30J/g | Tg ±3°C | ΔH ±30J/g | Tg ±3°C | ΔH ±30J/g | Tg ±3°C |
| 1 | 420 | 146 | 415 | 146 | 320 | 185 | 460 | 174 | 426 | 178 |
| 3 | 420 | 146 | 445 | 145 | 394 | 185 | 450 | 175 | 402 | 178 |
| 5 | 420 | 142 | 421 | 142 | 384 | 182 | 430 | 175 | 359 | 175 |
| 7 | 420 | 142 | 445 | 142 | 337 | 182 | 420 | 173 | 352 | 172 |
| 10 | 400 | 138 | 445 | 138 | 320 | 180 | 410 | 172 | 345 | 172 |

Pour les cinq formulations, les Tg obtenues sont maximales pour de faibles vitesses de montées en températures et ont tendance à diminuer faiblement en augmentant β au-delà de

3°C par minute**.** L'enthalpie de réaction est proche pour les systèmes A et B, si l'on considère l'incertitude de la mesure ainsi que celle sur le taux de charge. On constate par ailleurs un sensible écart entre le système D non chargé et le système E chargé de silice montrant la nécessité d'un échange thermique moindre en présence de silice. Les systèmes A et B conservent une enthalpie de réaction sensiblement peu modifiée en fonction de la vitesse de montée en température montrant une mobilité relativement aisée des chaines macromoléculaires DGEBA. Les systèmes à base de novolaque montrent quand à eux une sensible diminution de l'enthalpie de réaction au-delà de 3°C/min, montrant ainsi une réduction de la mobilité en augmentant la vitesse de balayage liée à la rigidité des chaines macromoléculaires novolaques. Le système DGEBA/novolaque montre une enthalpie maximale pour des vitesses de montées en températures moyenne (3 et 5°C) et des valeurs nettement inférieur à 1, 7 et 10°C/min. L'énergie apportée à 1°C par minute n'est pas suffisante pour permettre la réaction d'un maximum de groupes réactionnels. Il semble donc que la cinétique de réticulation de C soit fortement sensible aux flux thermiques échangés comparativement aux quatre autres adhésifs.

Rappelons que pour la détermination de la température de transition vitreuse, plusieurs rampes successives de 10°/min ont été effectuées de 20 à 180°C après la réticulation de nos échantillons pour les adhésifs A et B et de 20 à 210°C pour les adhésifs C, D et E. Pour les adhésifs A et B, la Tg est stabilisée dès la première rampe alors que pour C et D, la Tg se stabilise à la deuxième. Dés lors les systèmes contenant la résine novolaque nécessitent un plus grand échange thermique avec le milieu extérieur pour totalement réticuler.
Les valeurs de température de transition vitreuse maximales obtenues pour les cinq adhésifs (Tableau 9) sont rappelées dans le tableau suivant :

**Tableau 9 : Tg∞ des cinq formulations.**

| Adhésifs | $T_{g\infty}$ ±3°C |
|---|---|
| DGEBA | 146 |
| DGEBA/alumine | 146 |
| DGEBA/nov | 185 |
| Novolaque | 175 |
| Novolaque/silice | 178 |

Les valeurs plus faibles pour les adhésifs A et B que pour C, D et E illustrent l'augmentation de la stabilité thermique avec le nombre de groupements phénylènes comme attendu et prédit par la théorie des groupes de Van Krevelen.

### *II.2.2.3 Calcul de l'énergie d'activation*

La représentation du logarithme népérien du rapport $\beta / T_{Pic}^2$ en fonction de l'inverse de la température du pic $T_{pic}$ nous permet de calculer l'énergie d'activation $E_a$ en utilisant la méthode de Kissinger [59] :

**Équation 4**

$$\frac{d\left(ln\left(\frac{\beta}{T_{pic}^2}\right)\right)}{d\left(\frac{1}{T_{pic}}\right)} = -\frac{E_a}{R}$$

Où β est la vitesse de montée en température, $T_{pic}$, la température du pic exothermique, $E_a$ l'énergie d'activation et R la constante des gaz parfaits. Le calcul de l'énergie d'activation $E_a$ des différentes formulations donne les valeurs regroupées dans le Tableau 10.

**Tableau 10 : Valeurs de l'énergie d'activation obtenues pour les différents adhésifs.**

| Adhésifs | $E_a$ (kJ/mol) |
|---|---|
| A | 78±10 |
| B | 87±10 |
| C | 96±12 |
| D | 84±9 |
| E | 99±12 |

Selon Park [81], cette énergie d'activation dépend de la mobilité moléculaire initiale des molécules. Elle représente la quantité d'énergie nécessaire pour initier le processus chimique de la réaction de réticulation. Les données dans le Tableau 10 sont comparables à celles rencontrées dans la littérature pour des adhésifs à base de prépolymères époxydes [107]. Les énergies d'activations sont relativement proches pour les différentes formulations au vu des incertitudes relevées.

## II.2.3 Etude des propriétés thermomécaniques des adhésifs sélectionnés

Ce travail sera réalisé sur des échantillons massiques, mettant en jeu une masse plus importante de polymère que dans le cas des joints réalisés pour les assemblages. Il faut donc adapter et optimiser les cycles de polymérisation pour éviter les phénomènes de brûlures ou d'oxydation liés au trop brusque apport de chaleur au polymère et/ou à l'éxothermie de réticulation de par la mauvaise conductivité thermique de la résine.

### *II.2.3.1 Détermination du taux de réticulation par IRTF*

Il est cependant possible de suivre par spectroscopie infrarouge dont le principe est rappelé en annexe I, l'évolution d'un groupement chimique au cours d'une réaction en utilisant une loi de Beer Lambert qui établit une proportionnalité entre la concentration d'une entité chimique et l'absorbance de celle-ci. La procédure nécessite l'identification de deux entités chimiques :

1) Le groupement chimique impliqué dans la réaction de réticulation. En l'occurrence on choisit la bande représentant la vibration des cycles oxyrannes à 915cm$^{-1}$ ouvert par l'hydrogène de la fonction amine.
2) Un groupement chimique inerte au procédé de réticulation. La bande de référence choisie à 1507cm$^{-1}$ correspond à la vibration d'étirement de la liaison C=C insaturée du cycle benzénique.

La loi de Beer Lambert s'écrit alors :

**Équation 5**

$$taux\ de\ réticulation\ (\%) = (1 - \frac{H(916cm^{-1}) \Big/ H(1507cm^{-1})_{t}}{H(916cm^{-1}) \Big/ H(1507cm^{-1})_{t=0}}) * 100$$

Les spectres Infra-rouge, normalisés sur la bande 1507cm$^{-1}$, des adhésifs A et B lors de l'application de différents procédés de réticulation en étuve par paliers sont représentés sur les Figure 23 et Figure 24.

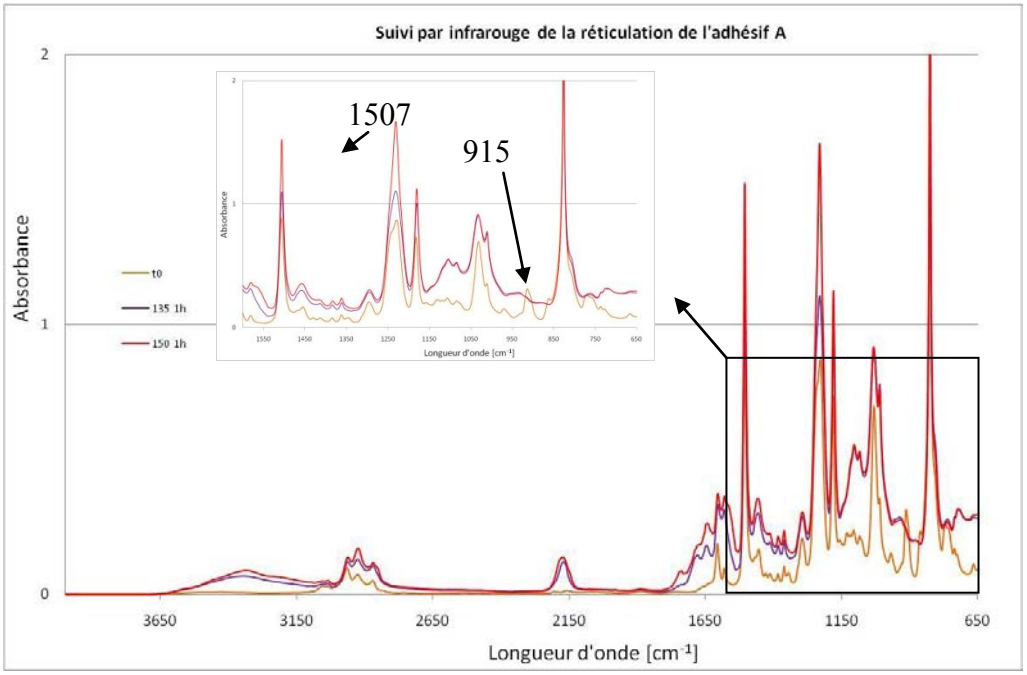



**Figure 23 : Etude infrarouge de la réaction de réticulation Epoxyde/DICY exemple de l'adhésif A lors de l'application de différents procédés de réticulation en étuve par paliers.**

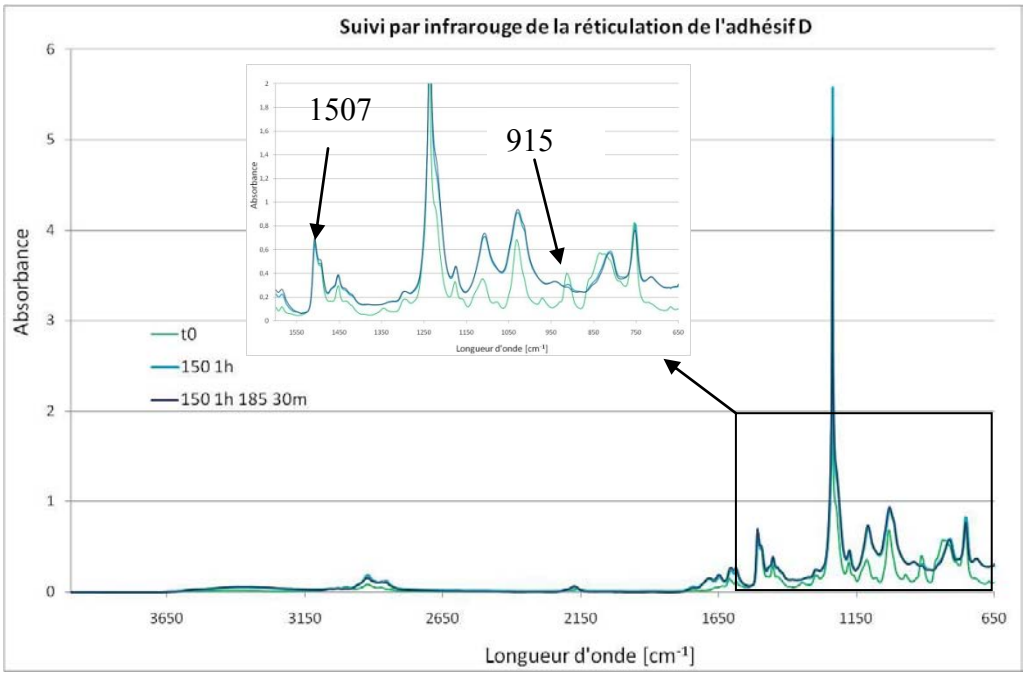



**Figure 24: Etude infrarouge de la réaction de réticulation Epoxyde/DICY exemple de l'adhésif D lors de l'application de différents procédés de réticulation en étuve par paliers.**

La détermination de la température de transition vitreuse est réalisée sur un prélèvement à 10°/min C après la réticulation de nos échantillons. Les rampes sont effectuées de 20 à 180° pour les adhésifs A et B et de 20 à 210°C pour les adhésifs C, D et E. Les cycles de réticulation des cinq adhésifs, déterminés suivant la théorie de Gillham et Benci [42], sont regroupés dans le Tableau 11. Les résultats de l'étude en DSC combinée à celle en IRTF a donné les résultats suivants :

**Tableau 11 : Procédé massique de réticulation des formulations.**

| Adhésif | Procédé de réticulation des adhésifs massiques | Température de transition vitreuse ±3°C | Taux de réticulation ±2% |
|---|---|---|---|
| A | 100°C 1h, 120°C 1h, +140°C 1h, +160°C/1h | 147 | 97 |
| B | 120°C 1h, +140°C 1h, +160°C/1h | 145 | 97 |
| C | 100°C 1h, 135°C 1h +160°C 1h +185°C 1/2h | 185 | 97 |
| D | | 175 | 96 |
| E | | 175 | 92 |

Contrairement à l'adhésif B, et afin de limiter l'effet de masse lors de la réticulation pouvant engendrer un phénomène d'oxydation des réseaux polymères, un premier palier à 100°C pendant une heure a été programmé pour les adhésifs A, C, D et E. Rappelons que l'adhésif B contient 35% de charges d'alumine capables de diffuser et d'évacuer la chaleur au sein du polymère. La faible quantité de silice contenue dans l'adhésif E ne permet pas d'éviter des phénomènes d'oxydation de surface, on ne peut donc s'affranchir du premier palier à 100°C. Les valeurs supérieures d'isothermes appliqués aux formulations DGEBA/Novolaque et Novolaque favorisent la finalisation de la réticulation jusqu'à atteindre la $Tg\infty$ suivant le principe de Gillham [42]. Afin de vérifier que les cycles retenus donnent entière satisfaction, nous avons déterminé les températures de transition vitreuse de chaque formulation par DSC ainsi que son taux de conversion par Infrarouge, selon la méthode de Beer Lambert [7] ; [48] ; [49].

## *II.2.3.2 Caractérisation mécanique des adhésifs par traction.*

Ces essais ont été réalisés suivant la norme ISO527. La Figure 25 montre l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation et le Tableau 12 regroupe les modules de Young ainsi que l'allongement à la rupture des cinq adhésifs.

Les courbes sur la figure ci-dessous mettent en évidence le comportement fragile du polymère commun aux époxydes ainsi que des différences de comportement mécanique liées à la nature de la chaine qui constitue la résine et à la présence de charge dans le polymère.

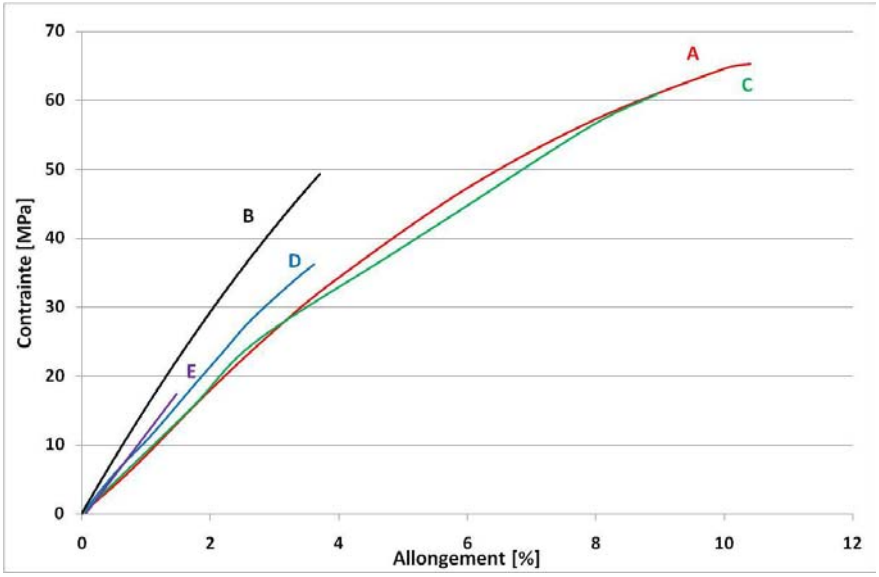



**Figure 25 : Courbes de traction des cinq adhésifs.**

En effet, la comparaison des modules de Young ainsi que des allongements à la rupture des adhésifs non chargés, montre que les formulations à base de résine Novolaque seule (adhésif D) sont plus rigides (plus haut module) et aussi plus fragiles (plus faible allongement à la rupture) que celles à base de DGEBA (adhésif A) seule et de DGEBA/Novolaque (adhésif C).

**Tableau 12 : Module élastique et allongements à la rupture mesurés par traction.**

| Adhésif | Module d'Young [GPa] | Contrainte à la rupture [MPa] | Allongement à la rupture [%] |
|---|---|---|---|
| A | 2,3±0,02 | 63±0,5 | 10,2±0,1 |
| B | 4,7±0,1 | 51±7,5 | 3,2±0,5 |
| C | 2,7±0,2 | 66±8 | 9,5±0,9 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| D | 2,9±0,3 | 38±0,7 | 4,2±0,5 |
| E | 3,4±0,7 | 17±0,5 | 1,3±0,2 |

Les comportements similaires des adhésifs A et C pourraient s'expliquer par une proportion de DGEBA dominante dans la formulation de l'adhésif C. Cette explication n'est qu'une hypothèse car la formulation détaillée de l'adhésif C n'est pas connue.

De plus, la présence des charges d'alumine dans l'adhésif B rigidifie le système (augmentation du module, diminution de l'allongement à la rupture). Comme attendu, de par le faible taux de charge 1,3%, le module de l'adhésif E, mesuré aux faibles déformations et contraintes, est similaire à celui de l'adhésif D puisqu'évaluable par une loi d'additivité prenant en compte les modules respectifs de la matrice et de la charge ainsi que leurs fractions volumiques. Par contre la contrainte et l'élongation à la rupture diminuent d'un facteur 3 pour un taux de silice de 1,3%. Cette tendance a déjà été observée dans de nombreux systèmes nanochargés [16] ; [20] ; [45] ; [50] ; [52]. On peut expliquer cette forte influence par la petite taille des particules de diamètre moyen égal à 0,2µm pour la silice comparée à 3,5µm pour l'alumine Figure 26.

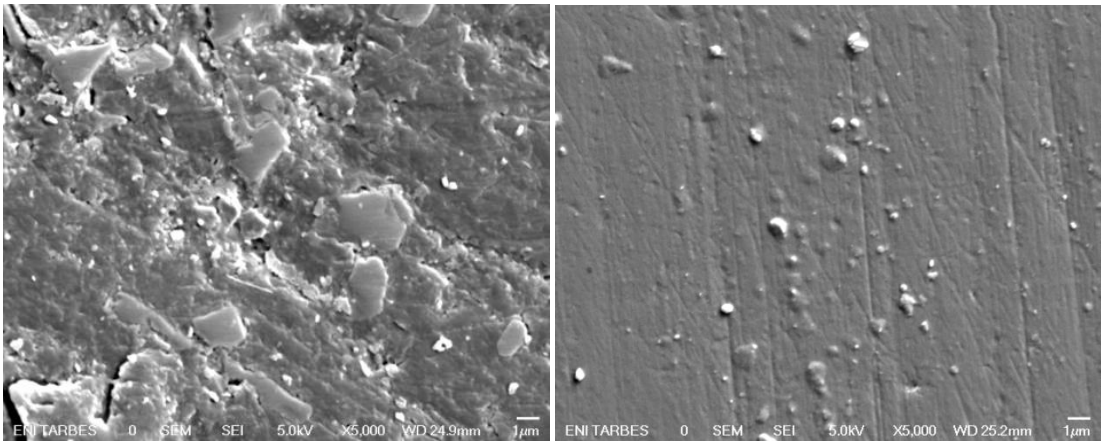



**Figure 26 : dimensions des charges alumines (à gauche) et silices (à droite) par MEB x5000.**

Le Tableau 13 regroupe les valeurs calculées, pour un même volume d'adhésif, du nombre de charges ainsi que de leur surface spécifique si on part de l'hypothèse d'une charge de forme sphérique.

**Tableau 13 : Détermination de la surface spécifique des particules pour un même volume d'adhésif.**

| | Diamètre moyen en µm | Volume de charge ($cm^3$) pour 1$cm^3$ d'adhésif | Nombre de charge pour 1$cm^3$ d'adhésif | Surface spécifique ($m^2$) de particules pour 1$cm^3$ d'adhésif |
|---|---|---|---|---|
| Alumine | 3,50 | 0,14 | 6,24E+09 | 0,24 |
| Silice | 0,20 | 0,01 | 2,39E+12 | 0,30 |
| $X_{silice}$ /$X_{alumine}$ | 0,06 | 0,07 | 383 | 1,25 |

Bien que la fraction volumique de silice soit nettement plus faible que celle des charges alumine, la quantité de particules pour un même volume est près de 400 fois supérieures menant ainsi à une surface spécifique proche et donc à une interface charge/résine équivalente.

### *II.2.3.3 Etude rhéologique en torsion rectangulaire*

Pour cette étude, le rhéomètre ARES de chez TA Instruments asservi en déformation a permis de suivre l'évolution thermomécanique des modules dynamiques de cisaillement de conservation G' et de perte G" ainsi que du facteur de perte (G"/G') sur des échantillons réticulés parallélépipédiques (40*10*2mm3) en torsion rectangulaire. Le lecteur pourra se reporter à l'annexe I pour de plus amples informations sur la rhéologie des polymères. Avant la réticulation, tous les adhésifs ont été dégazés à 70°C afin d'évacuer les inhibiteurs de réaction ainsi que les bulles d'air.

Les essais sont réalisés sur la gamme 25°C/200°C. La fréquence angulaire utilisée est de 1rad/s, avec une montée en température de 3°C/min et une déformation imposée de 0.3% afin de garantir que l'essai s'effectue dans le domaine viscoélastique linéaire.
Les courbes de la Figure 27 représentent les modules élastiques et de perte des cinq adhésifs étudiés. Un premier relaxation sur G" entre 40 et 80°C est observée pour les cinq adhésifs. Ce relaxation, déjà observée par divers auteurs sur des systèmes DGEBA/Durcisseur, correspond à la présence de contraintes hors-équilibre introduites dans les échantillons au cours du refroidissement et peut disparaître par traitement thermique [15] ; [42] ; [76].

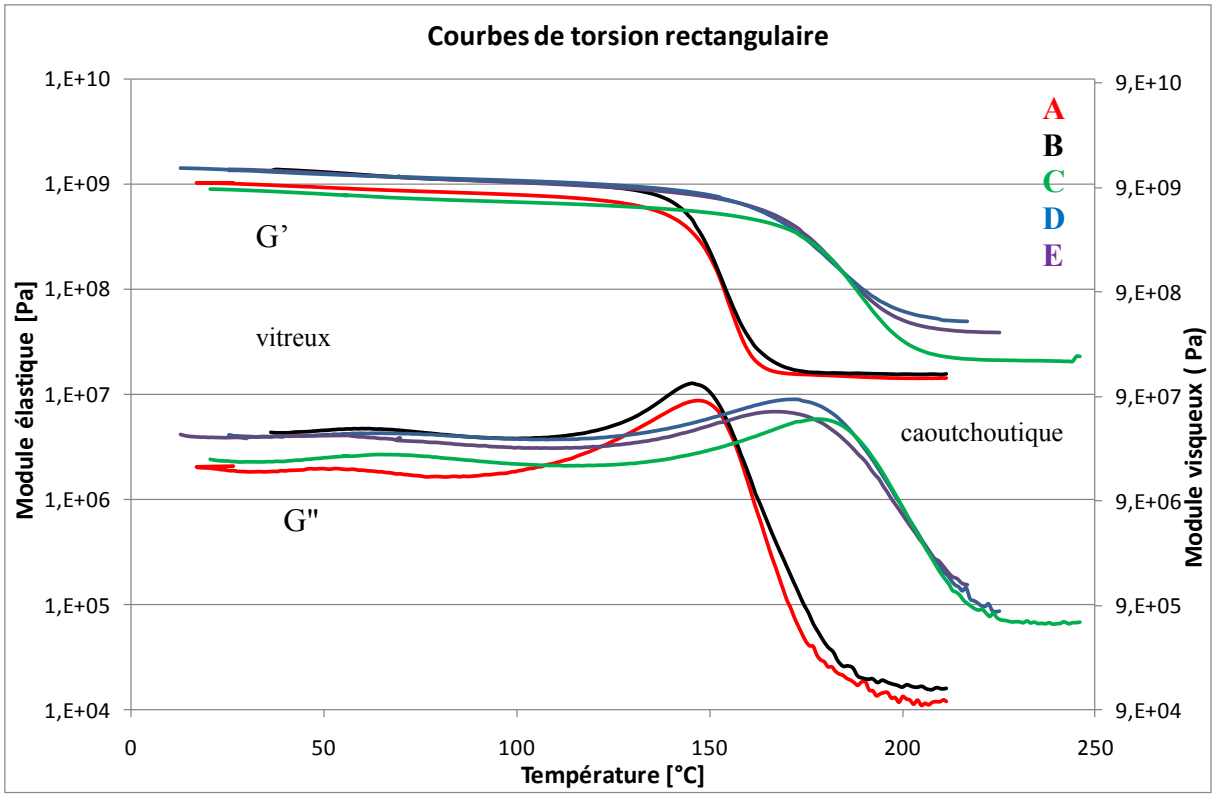



**Figure 27 : Variation de G' et G'' en fonction de la température avant vieillissement.**

Le Tableau 14 regroupe les valeurs des modules de conservation $G'_{vitreux}$ et de perte $G''_{vitreux}$ à l'état vitreux, le module de conservation à l'état caoutchoutique $G'_{caoutchoutique}$ ainsi que la température de transition vitreuse Tα, qui est la signature rhéologique de la température de transition vitreuse ; elle est mesurée au maximum de G".

**Tableau 14 : Modules dynamiques de cisaillement et Tα des différents systèmes.**

| | $G'_{vitreux}$ Pa ±10% | $G''_{vitreux}$ Pa ±10% | $G'_{caoutchoutique}$ (a Tα +30°C) Pa ±10% | Tα ±7°C |
|---|---|---|---|---|
| A | 1,02E+09 | 1,85E+06 | 1,33E+07 | 148 |
| B | 1,67E+09 | 4,11E+06 | 2,36E+07 | 146 |
| C | 1,02E+09 | 2,36E+06 | 2,01E+07 | 182 |
| D | 1,33E+09 | 3,59+06 | 4,50E+07 | 169 |
| E | 1,35E+09 | 3,93E+06 | 4,86E+07 | 167 |

Quel que soit l'adhésif, les valeurs de $G'_{vitreux}$ confirment les tendances analysées à partir des essais de traction statique ; à savoir une rigidité supérieure pour l'adhésif D en comparaison des adhésifs A et C. Les températures Tα sont équivalentes aux Tg aux incertitudes près.

La largeur du pic de G" (Figure 26) au passage de la transition vitreuse est significative de la polymorphisme du réseau polymère qu'il soit dû au mélange des deux résines Novolaque variant par leur fonctionnalité ou au mélange de la DGEBA et la Novolaque variant par leur nature chimique et leur fonctionnalité. En effet dans les deux cas, des longueurs de chaines différentes sont générées. Il apparait donc que pour le système DGEBA (Figure 4), la polymolécularité soit plus faible que pour les systèmes DGEBA/Novolaque et novolaque/novolaque, bien que légèrement supérieure pour l'adhésif chargé.

### II.2.3.3.1 Calcul de la masse entre point d'enchevêtrement.

Contrairement au module élastique vitreux dépendant de nombreux paramètres, le module élastique caoutchoutique $G'_c$ est lié à la masse moyenne entre points d'enchevêtrement selon la théorie de l'élasticité [29] ; [103] représentée par l'Équation 6.

**Équation 6**

$$G'_c = \frac{\rho RT}{M_C}$$

ρ étant la densité des matériaux définis précédemment, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue à stabilisation de $G'_c$ prise à = Tα+30°C. Pour chaque système polymère, ρ a été déterminé en utilisant un pycnomètre.

**Tableau 15 : Masse entre points d'enchevêtrement des adhésifs.**

| Adhésif | A | B* | C | D | E |
|---|---|---|---|---|---|
| $G'_c$ (MPa) +/-10% | 13,3 | 15 | 20 | 43,7 | 48,6 |
| T (Tα+30) +/-7°C | 178 | 176 | 207 | 199 | 199 |
| ρ ($g/cm^3$) +/-0,05 | 1,22 | 1,22 | 1,22 | 1,28 | 1,26 |
| Mc (g/mol) +/-30 | 344 | 304 | 244 | 115 | 102 |

* Ne tient compte que de la matrice polymère.

La détermination des modules caoutchoutiques $G'_c$ a permis de calculer la masse entre points d'enchevêtrement Mc des différentes formulations adhésives. Comme attendu les faibles Mc trouvées pour les adhésifs D et E sont dues à la faible longueur de chaine entre deux groupes oxyrannes de la structure chimique de la résine Novolaque qui les constituent (Tableau 15). Cette faible valeur entre points de réticulation annonce une faible taille de maille du réseau tridimensionnel entrainant une diminution du volume libre et donc des mouvements de

relaxation macromoléculaire expliquant alors la plus grande rigidité de l'adhésif D par rapport à l'adhésif A et C ainsi qu'une plus grande fragilité.

#### II.2.3.3.2 Influence des charges sur les modules de cisaillement

Plusieurs modèles ont été développés afin d'établir une relation entre la viscosité relative d'un polymère chargé en fonction de la fraction volumique $\phi$ des charges rigides. On définit ainsi la viscosité relative comme étant :

**Équation 7**

$$\eta_{rel}=\eta_{matrice+charge}/\eta_{matrice}$$

Certains modèles sont basés sur l'estimation d'une fraction volumique maximale d'empilement $\phi_{max}$ tels que ceux développés par Quemada [86], Eilers [33], Mooney [75] ou Chong [24]. Cette liste n'est bien sûr pas exhaustive.

**Équation 8**

$$\text{Quemada : } \eta_{rel} = \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_{max}}\right)^{-2}$$

**Équation 9**

$$\text{Eilers: } \eta_{rel} = \left(1 + \frac{1.25\Phi\Phi_{max}}{\Phi_{max}-\Phi}\right)^{2}$$

**Équation 10**

$$\text{Mooney: } \eta_{rel=} exp\ \ \frac{2.5\Phi\Phi_{max}}{\Phi_{max}-\Phi}$$

**Équation 11**

$$\text{Chong: } \eta_{rel} = \left(\frac{\Phi_{max}-0.25\Phi}{\Phi_{max}-\Phi}\right)^{2}$$

D'autres modèles numériques ont été développés à partir de l'analyse hydrodynamique d'Einstein (Équation 12) pour des taux de charges plus élevés [44] ; [77] ; [94] ; [95].

**Équation 12**

$$\eta_{rel} = 1 + 2{,}5\Phi$$

Toutes ces équations sont basées sur la théorie cellulaire qui permet d'évaluer une propriété P* d'une suspension comme une fonction linéaire de la concentration volumique de charges pour de faibles taux et comme une fonction de puissance pour des taux de charges élevés.

**Équation 13**

$$P^* = P[1 + 2.5\Phi + a_2\Phi^2 \pm \ \ a_3\Phi^3 \pm \cdots\ ]$$

P étant la propriété de la matrice et les coefficients $a_i$ sont des facteurs numériques dépendant de la forme des particules.

Ici $\eta_{rel}=\eta 0_B/\eta 0_A$ d'après l'équation 7 est déterminé comme montré sur les courbes ci-dessous. La représentation Cole-Cole (Figure 28) ci-dessous permet de mettre en évidence deux domaines de relaxation distincts. Le domaine de plus grande amplitude est centré sur la relaxation α, l'autre sur la relaxation β. La viscosité η0 (module non relaxé) correspond à l'amplitude du premier Cole-Cole.

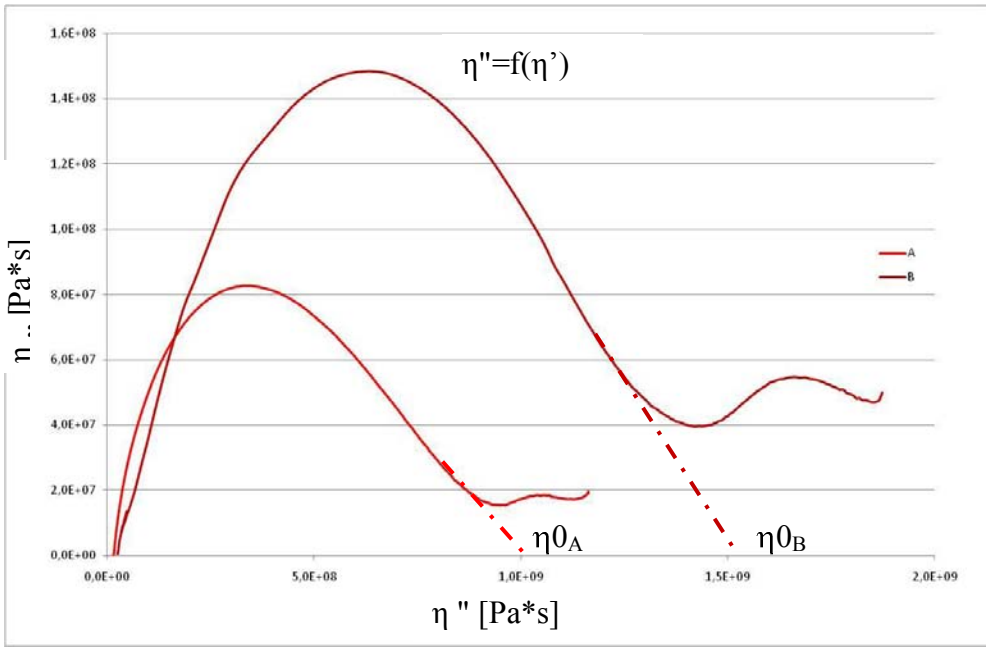



**Figure 28 : Détermination de η0 pour les adhésifs A et B par la représentation Cole-Cole tracées à partir des formules $\eta' = \frac{G''}{\omega}$ et $\eta'' = \frac{G'}{\omega}$.**

Les valeurs estimées de $\phi_{max}$ et $a_2$ pour l'adhésif B chargé à 14% en volume d'alumine sont collectées données dans le Tableau 16 .

**Tableau 16 : Valeurs de $\phi_{max}$ and $a_{2\ values}$ pour les différents modèles pour le système chargé d'alumine.**

| $\eta_{rel}$ | $\Phi_{max}$ Eilers | $\Phi_{max}$ Quemada | $\Phi_{max}$ Chong | $\Phi_{max}$ Mooney | $a_2$ cellulaire |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,64 ±0,33 | 0,38 ±0,13 | 0,65 ±0,15 | 0,52 ±0,12 | 0,49 ±0,20 | 14,32 ±2,8 |

Le terme additionnel $a_2\Phi^2$ de la théorie cellulaire augmente la valeur de viscosité d'environ 15%, équivalent à l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale. Le calcul ne permet donc pas de conclure sur d'éventuelles interactions entre particules représentées par une valeur non nulle de $a_2$.

La valeur de $\phi_{max}$ dépend du modèle utilisé. Différents auteurs ont montré que $\phi_{max}$ dépend entre autres de la surface spécifique des charges, ainsi que de leur nature et dimension. Plus la surface spécifique sera élevée, plus faible sera $\phi_{max}$. Hanemann et al. [45] évaluent $\phi_{max}$ entre 44 and 57% à partir de différents modèles empiriques pour des nanoparticules d'alumine de surface spécifique de l'ordre de 6-9 $m^2/g$ et de l'ordre de 8% pour une surface spécifique de 107 $m^2/g$ .

La distribution des particules joue aussi un rôle sur la valeur de $\phi_{max}$. Une forte dispersion (avec un ratio d'environ 6.5 entre les plus petits et grands diamètres) mènera à une valeur $\phi_{max}$ élevée de l'ordre de 74% pour des micro-particules d'alumines.

Les valeurs calculées pour la formulation B semblent réalistes si l'on tient compte de la surface spécifique de nos particules d'environ 6-10 $m^2/g$ pour des particules de diamètres variant de 1 µm à 6 µm. Cependant, ce calcul ne donne pas d'indications sur les phénomènes physiques intervenants entre matrices et particules.

Nous avons donc décidé de confronter les résultats thermomécaniques au modèle d'émulsions élaboré et établi par Palierne [80]. Ce modèle est adapté à des mélanges binaires viscoélastiques en absence d'interactions entre particules. Palierne exprime le module complexe de cisaillement G*(ω) comme étant fonction du module complexe $G^*_M$ de la matrice et de celui $G^*_I$ de la phase disperse, d'une fraction volumique $\phi$ et d'un rayon $R_i$ des inclusions sphériques et d'une tension interfaciale $\alpha$ entre charge et matrice. "i" représente la dispersion des charges.

Le module complexe G*(ω) est définit comme suit:

**Équation 14**

$$\overline{G^*} = G^*_M \left[\frac{1 + 3\sum_i \Phi_i . H_i}{1 - 2\sum_i \Phi_i . H_i}\right]$$

**Équation 15**

$$H_i = \frac{\left(\frac{4\alpha_i}{R_i}\right) * (2G^*_{Mi} + 5G^*_{Ii}) + (G^*_{Ii} - G^*_{Mi}) * (16G^*_{Mi} + 19G^*_{Ii})}{\left(\frac{40\alpha_i}{R_i}\right) * (G^*_{Mi} + G^*_{Ii}) + (2G^*_{Ii} + 3G^*_{Mi}) * (16G^*_{Mi} + 19G^*_{Ii})}$$

Dans le cas d'inclusions sphériques infiniment rigides, $G^*_{Mi}/G^*_{Ii}$ est négligeable. Donc, par simplification Hi=1/2.

L'Équation 14 devient alors :

**Équation 16**

$$G^* = G^*_M \left[\frac{1 + 2.5\phi}{1 - \phi}\right]$$

Cette approche est intéressante de part l'absence de paramètres ajustables.

La Figure 29 ci-dessous montre une bonne corrélation entre la courbe thermomécanique expérimentale et le modèle de Palierne.

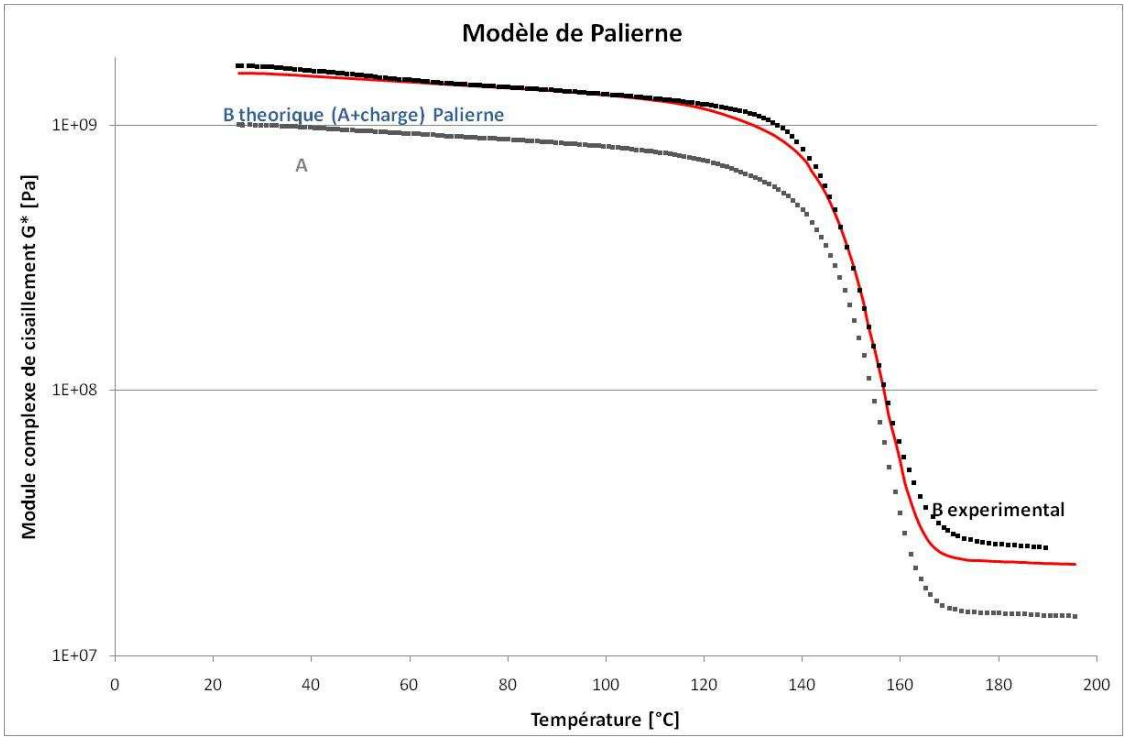



**Figure 29 : Module de cisaillement complexe du système chargé : comparaison entre les valeurs expérimentales et le modèle de Palierne.**

Les modules des systèmes à base de novolaque D et E sont sensiblement égaux si l'on tient compte de l'erreur inhérente à l'expérimentation. Le taux de charge étant d'environ 1,3% en masse, soit 1% en volume, il semble donc peu pertinent de réaliser cette même étude sur le système chargé de silice.

L'assemblage étudié dans l'application industrielle est constitué de trois matériaux de nature différente, la céramique, l'acier et le polymère. Ainsi, des contraintes dues aux dilatations différentielles peuvent être engendrées au sein de l'assemblage lors de la réalisation des éprouvettes. En effet, au cours de la réticulation le joint adhésif va subir d'abord une dilatation suivi d'un retrait qui va contraindre l'assemblage et plus particulièrement la céramique de faible épaisseur (250µm).

De plus, lors du fonctionnement du roulement, ces contraintes peuvent augmenter à cause de la variation brutale de la température. Elles peuvent donc être à l'origine de la rupture de l'assemblage, voire du capteur en céramique.
Nous avons donc cherché à déterminer les coefficients de dilatation thermique des adhésifs.

## *II.2.3.4Détermination du coefficient de dilatation thermique*

La détermination des coefficients de dilatation thermique des différentes formulations est réalisée par analyse thermomécanique (TMA). Des échantillons 5*5*2mm$^3$ chauffés à 3°C/min sont soumis à une force appliquée de 10 mN. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant.

**Tableau 17 : Coefficients de dilatation thermique et Tα déterminés par TMA.**

| Adhésif | A | B | C | D | E |
|---|---|---|---|---|---|
| Tα | 152±5 | 152±5 | 173±3 | 169±3 | 173±3 |
| CTE $10^{-6}$/°C | 94±30 | 75±30 | 192±50 | 141±35 | 105±20 |
| Mc (g/mol) | 344±30 | 304±30 | 244±30 | 115±30 | 102±30 |

Les coefficients d'expansion thermique sont en conformité avec ceux rencontrés dans la littérature [93]; [112] et varient peu, au regard des incertitudes, en fonction de la résine dans les formulations comportant un seul type de résine (A et D). Le coefficient associé à la formulation C est supérieur. Il est possible d'attribuer, en partie, cet écart à la coexistence de deux réseaux tridimensionnels d'architectures différentes pouvant conduire à une augmentation de l'encombrement stérique et donc une modification du volume libre. Cette observation est confirmée par la valeur de la masse entre points de réticulation de C intermédiaire entre A et D, on pont donc estimer que c'est une valeur moyenne prenant en compte le Mc des macromolécules de DGEBA et de novolaques.
La seconde remarque porte sur la chute des coefficients des formulations chargées. Cette baisse est liée au faible coefficient d'expansion thermique des charges (entre 6 et 9*$10^{-6}$ /°C pour l'alumine et 0.5 et 20*$10^{-6}$ /°C pour la silice) par comparaison avec celui de la résine (ici autour de 150*$10^{-6}$/°C). Ce résultat est corroboré par de nombreuses études sur l'ajout de charge à faible coefficient d'expansion thermique dans des systèmes époxydes [81] ; [93] ; [102].

## CONCLUSION

Ce second chapitre a été dévolu à la définition puis à la qualification d'adhésifs en adéquation avec le cahier des charges.

Afin de cibler les familles susceptibles de répondre aux exigences industrielles une première synthèse bibliographique a abordée les relations structure/propriétés. Plus spécifiquement le premier critère de sélection a consisté à identifier sur cette base relationnelle les couples résine époxyde/durcisseur susceptibles d'avoir des températures de transition vitreuse supérieures à 150°C. La liste d'adhésifs présélectionnés a concerné des bases DGEBA, DGEBF, CAE, Novolac avec un durcisseur commun le DICY. L'ajout de charges a aussi été testé.

Les mélanges à base de DGEBA/DGEBF présentent une tenue en température insuffisante (Tg<150°C) notamment à cause de la présence de motifs méthylènes ($–CH_2-$) entre deux cycles phénylènes. De même les adhésifs à base de CAE nécessitent des temps de réticulation longs, donc peu adaptés à la réticulation en étuve malgré une Tg haute (175°C). De plus, la courte longueur des chaines rend la flexibilisation du réseau difficile et l'adhésif particulièrement fragile et donc impropre à supporter des cycles thermiques. Le second critère de sélection concerne la puissance thermique que le chemin de roulement peut supporter à tout instant et qui rend un maintien en température à 180°C rédhibitoire. C'est pourquoi dans les cinq formulations retenues, le durcisseur DICY est associé avec l'uron comme catalyseur pour permettre une réticulation à moins de 180°C des trois types de systèmes époxydes que sont la DGEBA et/ou la novolaque. Les systèmes étudiés sont : DGEBA/Novolaque (adhésif C), Novolaque/Novolaque (adhésif D) que l'on compare à la DGEBA (adhésif A) seule. Les systèmes à base de résine novolaque sont des mélanges, l'ajout d'une résine DGEBA ou novolaque à faible fonctionnalité a pour objectif de diminuer la viscosité de l'adhésif ainsi que sa fragilité sans trop affecter la tenue en température. L'influence de charges d'alumine et de silice est caractérisée à partir de deux systèmes, un système DGEBA chargé d'alumine (adhésif B) et un système novolaque chargé de silice (adhésif E).

Le premier volet de l'étude expérimentale s'est appliqué à étudier l'influence de la rampe de montée en température sur les caractéristiques intrinsèques de la réaction de réticulation (début de réactivité, enthalpie associée…). Cet aspect de travail a d'abord été décliné au travers d'une approche rhéologique pour déterminer le point de viscosité minimale avant réticulation et sa température isotherme associée (70°C), puis au travers d'une approche

calorimétrique basée sur l'étude de la température de maximum d'éxothermie de réticulation et la détermination des températures de transition vitreuses optimisées.

Les systèmes réticulent sur une même gamme de température ne dépassant pas les 180°C pour une énergie d'activation autour de 90kJ/mol.

La $Tg\infty$ est nettement inférieure (146°C) pour les formulations à base de DGEBA (A et B) de par une plus grande flexibilité de la macromolécule contre 175°C pour les adhésifs D et E et 185°C pour l'adhésif C.

L'ajout de charges alumines a permis de réduire le nombre de paliers nécessaires à la réticulation d'adhésifs sur des volumes importants en évitant la présence de zones oxydées par le dégagement de chaleur lié à l'éxothermie de réaction.

L'étude des modules élastiques et des contraintes à rupture par tests de traction a révélé une plus forte rigidité (plus hauts modules) et fragilité (plus faibles contraintes à la rupture) des systèmes D et E à base de résines novolaques en comparaison aux systèmes DGEBA et DGEBA/novolaque à l'évidence plus ductiles. Ce résultat était attendu de par la présence des groupements phénylènes en nombre supérieur dans les bases Novolac. On constate évidemment une augmentation forte des modules élastiques pour les systèmes chargés B et faible pour E. Ces modifications répondent à la loi de mélange entre polymère et charges minérales proposée par Palierne. Il faut aussi noter une diminution de l'allongement à rupture pour les systèmes chargés. En présence de charges une propagation de fissure se fait à cœur du polymère et à l'interface charge/matrice. Dès lors le paramètre fondamental n'est plus la fraction volumique mais la surface spécifique. Le calcul de la surface spécifique des nanoparticules de silice ainsi que du nombre de charges pour un même volume d'adhésif met en évidence des surfaces spécifiques relatives proches entre E et B pour un nombre de particules près de 400 fois supérieur dans l'adhésif E. La grande fragilité du système chargé E en comparaison au système non chargé D malgré le faible taux de charge s'explique alors.

L'étude thermomécanique par torsion rectangulaire, source d'informations sur la dynamique moléculaire a mis en évidence le plus faible polymorphisme du système DGEBA comparativement aux systèmes DGEBA/novolaque et novolaque/novolaque, phénomène lié à la présence de chaines différentes, que ce soit par leur fonctionnalité pour les mélanges novolaques/novolaques ou par leur nature chimique et leur fonctionnalité pour l'adhésif C.

Les faibles valeurs de masse entre points de réticulation (Mc) trouvées pour les adhésifs D et E sont dues à la faible longueur de chaine entre deux groupes oxyrannes de la structure chimique de la résine novolaque qui les constituent. Cette faible valeur entre points de réticulation annonce une faible taille de maille du réseau tridimensionnel entrainant une

diminution des mouvements de relaxation macromoléculaire expliquant alors la plus grande rigidité de l'adhésif D par rapport à l'adhésif A et C ainsi qu'une plus grande fragilité.
Enfin une étude par TMA a montré l'intérêt des charges céramiques à faible coefficient thermique d'expansion permettent de réduire significativement le CTE des formulations.
Cette étude à également mis en évidence un CTE supérieur pour l'adhésif C que l'on attribue, en partie, à la coexistence de deux réseaux tridimensionnels d'architecture différente pouvant conduire à une augmentation de l'encombrement stérique et donc une modification du volume libre.
Pour conclure, il est à craindre que la Tg de 150°C des systèmes à base de DGEBA se révèle insuffisante en vieillissement. Les systèmes à base de deux résines ont une stabilité thermique supérieure mais avec deux comportements mécaniques distincts. Le mélange DGEBA/novolaque est relativement ductile pour un coefficient de dilatation thermique légèrement élevé. Le mélange novolaque/novolaque développe un comportement plus rigide et fragile pour un CTE moindre. Par ailleurs, l'étude du facteur charge céramique dans la formulation confirme qu'il est possible de diminuer le CTE et de faire varier les modules élastiques sans modifier la tenue en température mais en diminuant l'allongement à la rupture.

# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES


[1] M. Alger. *Polymer science dictionnary*. Chapmann et all, 2 edition, 1992.

[2] A. Apicella, C. Migliaresi, L. Nicolais, L. Iaccarino, and S. Roccotelli. The water ageing of unsaturated polyester-based composites: influence of resin chemical structure. *Composites*, 14(4):387 – 392, 1983.

[3] Ayman M. Atta, M.I. Abdou, Abdel-Atif A. Elsayed, and M. E. Ragab. New bisphenol novolac epoxy resins for marine primer steel coating applications. *Progress in Organic Coatings*, 63(4):372 – 376, 2008.

[4] M. Aufray and A. A. Roche. Is gold always chemically passive: Study and comparison of the epoxy-amine/metals interphases. *Applied Surface Science*, 254(7):1936 – 1941, 2008.

[5] Balachandran and Gubser. *Advance in Cryogenic engineering Material Synopsis*, volume 46. Springer Dordrecht, 2000.

[6] C. Barrere and F. Dal Maso. Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 52(3):317–335, 1997.

[7] P. Bartolomeo, J. F. Chailan, and J. L. Vernet. Curing of cyanate ester resin: a novel approach based on ftir spectroscopy and comparison with other techniques. *European Polymer Journal*, 37(4):659 – 670, 2001.

[8] Hamerton I. Howlin B. J. Jones J. R. Shuyuan Liu Barton, J.M. Studies of cure schedule and final property relationships of a commercial epoxy resin using modified imidazole curing agents. *Polymer*, 39(10):1929–1937, 1998.

[9] V. Bellenger, E. Fontaine, A. Fleishmann, J. Saporito, and J. Verdu. Thermogravimetric study of amine cross-linked epoxies. *Polymer Degradation and Stability*, 9(4):195 – 208, 1984.

[10] V. Bellenger and J. Verdu. Structure-photooxidative stability relationship of amine-crosslinked epoxies. *Polymer Photochemistry*, 5(1-6):295 – 311, 1984. Photochemistry and Photophysics in Polymers.

[11] S. Bentadjine, R. Petiaud, A. A. Roche, and V. Massardier. Organo-metallic complex characterization formed when liquid epoxy-diamine mixtures are applied onto metallic substrates. *Polymer*, 42(14):6271 – 6282, 2001.

[12] J. Bicerano. *Prediction of Polymer Properties*. Marcel Dekker, 2002.

[13] H. V Boenig. *Structure and properties of polymers, by Herman V. Boenig*. Georg Thieme Publishers; John Wiley & Sons, Stuttgart, New York,, 1973.

[14] F. Y. C. Boey and B. H. Yap. Microwave curing of an epoxy-amine system: effect of curing agent on the glass-transition temperature. *Polymer Testing*, 20(8):837 – 845, 2001.

[15] C. Brahatheeswaran and V. B. Gupta. Internal stress in a cured epoxy resin system. *Polymer*, 34:289–294, 1993.

[16] A.J. Brunner, A. Necola, M. Rees, Ph. Gasser, X. Kornmann, R. Thomann, and M. Barbezat. The influence of silicate-based nano-filler on the fracture toughness of epoxy resin. *Engineering Fracture Mechanics*, 73(16):2336 – 2345, 2006. Fracture of Polymers, Composites and Adhesives.

[17] L. Calabrese and A. Valenza. Effect of CTBN rubber inclusions on the curing kinetic of DGEBA-DGEBF epoxy resin. *European Polymer Journal*, 39(7):1355 – 1363, 2003.

[18] Manas Chanda and Salil K. Roy. *Plastics Technology Handbook, 4th Ed.* CRC Press, 2007.

[19] E. P. Chang, R. O. Kirsten, H. J. Harrington, and E. L. Slagowski. Carbon-fiber-reinforced phenolics. *Journal of Applied Polymer Science*, 27(12):4759–4772, 1982.

[20] Chenggang Chen, Ryan S. Justice, Dale W. Schaefer, and Jeffery W. Baur. Highly dispersed nanosilica-epoxy resins with enhanced mechanical properties. *Polymer*, 49(17):3805 – 3815, 2008.

[21] Teng Ko Chen and Yi Hung Jan. Toughening mechanism for a rubber-toughened epoxy resin with rubber/matrix interfacial modification. *Journal of Materials Science*, 26(21):5848–5858, November 1991.

[22] Wen-Yi Chen, Yen-Zen Wang, Shiao-Wei Kuo, Chih-Feng Huang, Pao-Hsiang Tung, and Feng-Chih Chang. Thermal and dielectric properties and curing kinetics of nanomaterials formed from poss-epoxy and meta-phenylenediamine. *Polymer*, 45(20):6897 – 6908, 2004.

[23] A. Benny Cherian, Lity Alen Varghese, and Eby Thomas Thachil. Epoxy-modified, unsaturated polyester hybrid networks. *European Polymer Journal*, 43(4):1460 – 1469, 2007.

[24] J. S. Chong, E. B. Christiansen, and A. D. Baer. Rheology of concentrated suspensions. *Journal of Applied Polymer Science*, 15(8):2007–2021, 1971.

[25] J. Cognard. Science et technologie du collage. 2000.

[26] J. Cognard. Collage des matériaux: Caractéristiques, mise en œuvre des colles. *Techniques de l'ingénieur*, BM7616, 2002.

[27] C. Esposito Corcione, M. Frigione, A. Maffezzoli, and G. Malucelli. Photo - dsc and real time - ft-ir kinetic study of a uv curable epoxy resin containing o-boehmites. *European Polymer Journal*, 44(7):2010 – 2023, 2008.

[28] S. Dagdag. Matériaux et revêtements céramiques multifonctionnels par PEVCD et SPS pour l'intégration de puissances haute température-haute tension. PhD thesis, Ecole doctorale : Matériaux – Structure - Mécanique, 2005.

[29] B. De Neve and M. E. R. Shanahan. Physical and chemical effects in an epoxy resin exposed to water vapour. *The Journal of Adhesion*, 49(3):165–176, 1995.

[30] B. De'Nève, M. Delamar, T. T. Nguyen, and M. E. R. Shanahan. Failure mode and ageing of steel/epoxy joints. *Applied Surface Science*, 134(1-4):202 – 212, 1998.

[31] Yifu Ding, Mojun Liu, Shanjun Li, Shuyong Zhang, Wei-Fang Zhou, and Bo Wang. Contributions of the side groups to the characteristics of water absorption in cured epoxy resins. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202(13):2681–2685, 2001.

[32] D.R. Egan and R.S. Drake. Formulating elastomer modified epoxy resins for ambient temperature cured construction applications. *Construction and Building Materials*, 3(4):208 – 212, 1989.

[33] H. Eilers. Die viskositat von emulsionen hochviskoser stoffe als funktion der konzentration. *Colloid & Polymer Science*, 97(3):313–321, December 1941.

[34] Farid El-Tantawy, K. Kamada, and H. Ohnabe. Electrical properties and stability of epoxy reinforced carbon black composites. *Materials Letters*, 57(1):242 – 251, 2002.

[35] S J Evans, D ; Canfer. A new resin system for the impregnation and bonding of large magnet coils. In *17th International Cryogenic Engineering Conference,*, pages 467–470, 1998.

[36] D. Feldman. Properties of polymers, 3rd edition, by D. W. Van Krevelen, elsevier science publishers, amsterdam, oxford, new york, 1990,875 pages, us337.25. *Journal of Polymer Science Part B*: *Polymer Physics*, 29(13):1654, 1991.

[37] X. Fernandez, X. Ramis, and J. M. Salla. Cationic copolymerization of cycloaliphatic epoxy resin with a spirobislactone with lanthanum triflate as initiator: Kinetics of the curing process. *Thermochimica Acta*, 438(1-2):144 – 154, 2005.

[38] J. L. Flippen-Anderson and R. Gilardi. Diglycidyl ether of bisphenol A (dgeba). *Acta Crystallographica Section B*, 37(7):1433–1435, 1981.

[39] Masayoshi Fuji, Takashi Takei, Tohoru Watanabe, and Masatoshi Chikazawa. Wettability of fine silica powder surfaces modified with several normal alcohols. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 154(1-2):13 – 24, 1999.

[40] J. Galy, A. Sabra, and J. P. Pascault. Characterization of epoxy thermosetting systems by differential scanning calorimetry. *Polymer Engineering & Science*, 26(21):1514–1523, 1986.

[41] F. G. Garcia, B. G. Soares, V. J. R. R. Pita, R. Sánchez, and J. Rieumont. Mechanical properties of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines. *Journal of Applied Polymer Science*, 106(3):2047–2055, 2007.

[42] J. K. Gillham, J. A. Benci, and A. Noshay. Isothermal transitions of a thermosetting system. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, 46(1):279–289, 1974.

[43] Florian H. Gojny, Malte H.G. Wichmann, Bodo Fiedler, Ian A. Kinloch, Wolfgang Bauhofer, Alan H. Windle, and Karl Schulte. Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites. *Polymer*, 47(6):2036 – 2045, 2006.

[44] Eugene Guth. Theory of filler reinforcement. *Journal of Applied Physics*, 16(1):20–25, 1945.

[45] T. Hanemann. Influence of particle properties on the viscosity of polymer-alumina composites. *Ceramics International*, 34(8):2099 – 2105, 2008.

[46] H. Hansmann. *ASM Handbook*, volume 21Composites. 2003.

[47] L. Heux, J.L. Halary, F. Lauprêtre, and L. Monnerie. Dynamic mechanical and 13C N.M.R. investigations of molecular motions involved in the relaxation of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines. 38(8):1767–1778, 1997.

[48] S.-G. Hong and C.-S. Wu. DSC and FTIR analyses of the curing behavior of epoxy/dicy/solvent systems on hermetic specimens. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 59(3):711–719, March 2000.

[49] Shinn-Gwo Hong and Chung-Sheng Wu. DSC and FTIR analysis of the curing behaviors of epoxy/DICY/solvent open systems. *Thermochimica Acta*, 316(2):167 – 175, 1998.

[50] Farzana Hussain, Jihua Chen, and Mehdi Hojjati. Epoxy-silicate nanocomposites: Cure monitoring and characterization. *Materials Science and Engineering: A*, 445-446:467 – 476, 2007.

[51] Z. A. Mohd Ishak, A. Ariffin, and R. Senawi. Effects of hygrothermal aging and a silane coupling agent on the tensile properties of injection molded short glass fiber reinforced poly(butylene terephthalate) composites. *European Polymer Journal*, 37(8):1635 – 1647, 2001.

[52] Derya Isin, Nilhan Kayaman-Apohan, and Atilla Güngör. Preparation and characterization of UV-curable epoxy/silica nanocomposite coatings. *Progress in Organic Coatings*, 65(4):477 – 483, 2009.

[53] S. Ito, M. Hashimoto, B. Wadgaonkar, N. Svizero, R. M. Carvalho, C. Yiu, F. A. Rueggeberg, S. Foulger, T. Saito, Y. Nishitani, M. Yoshiyama, F. R. Tay, and D. H. Pashley. Effects of resin hydrophilicity on water sorption and changes in modulus of elasticity. *Biomaterials*, 26(33):6449 – 6459, 2005.

[54] Teofil Jesionowski and Andrzej Krysztafkiewicz. Preparation of the hydrophilic/hydrophobic silica particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 207(1-3):49 – 58, 2002.

[55] Wei-Gang Ji, Ji-Ming Hu, Liang Liu, Jian-Qing Zhang, and Chu-Nan Cao. Improving the corrosion performance of epoxy coatings by chemical modification with silane monomers. *Surface and Coatings Technology*, 201(8):4789 – 4795, 2007.

[56] Wei-Gang Ji, Ji-Ming Hu, Jian-Qing Zhang, and Chu-Nan Cao. Reducing the water absorption in epoxy coatings by silane monomer incorporation. *Corrosion Science*, 48(11):3731 – 3739, 2006.

[57] Baljinder K. Kandola, Bhaskar Biswas, Dennis Price, and A. Richard Horrocks. Studies on the effect of different levels of toughener and flame retardants on thermal stability of epoxy resin. *Polymer Degradation and Stability*, 95(2):144 – 152, 2010.

[58] Cevdet Kaynak, Cengiz Celikbilek, and Guneri Akovali. Use of silane coupling agents to improve epoxy-rubber interface. *European Polymer Journal*, 39(6):1125 – 1132, 2003.

[59] H. E. Kissinger. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*, 29(11):1702–1706, November 1957.

[60] N.S. Kogarko, V.A. Topolkarayev, G.M. Trofimova, V.V. Ivanov, A.A. Berlin, D.D. Novikov, and N.S. Yenikolopyan. The relative reactivity of primary and secondary amino groups in aromatic amines. *Polymer Science U.S.S.R.*, 20(4):852 – 862, 1978.

[61] J. Laskowski and J. A. Kitchener. The hydrophilic–hydrophobic transition on silica. *Journal of Colloid and Interface Science*, 29(4):670 – 679, 1969.

[62] Tzong-Ming Lee, Chen-Chi M. Ma, Chia-Wen Hsu, and Han-Lang Wu. Effect of molecular structures and mobility on the thermal and dynamical mechanical properties of thermally cured epoxy-bridged polyorganosiloxanes. *Polymer*, 46(19):8286 – 8296, 2005. Controlled Macromolecular Synthesis and Controlled Architectures - Supramolecular Polymer Assemblies, IUPAC MACRO 2004.

[63] Xiao-Feng Li, Kin-Tak Lau, and Yan-Sheng Yin. Mechanical properties of epoxy-based composites using coiled carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*, 68(14):2876 – 2881, 2008. Nanocomposites - Processing, Characterization, Properties,

Applications and Modelling, selected papers from Nanocomposite Special Symposium of ACCM-5, with regular papers.

[64] K. Liang, H. Kunkel, Oakley C., and Huebner W. Acoustic characterization of ultrasonic transducer materials: I. blends of rigid and flexible epoxy resins used in piezocomposites. *Ultrasonics*, 36(10):979–986, 1998.

[65] C. H. Lin and C. S. Wang. Novel phosphorus-containing epoxy resins part i. synthesis and properties. *Polymer*, 42(5):1869 – 1878, 2001.

[66] G. Lubin and S. T. Peters. *Handbook of composites*. Springer, 1998.

[67] L.Vignoud, L. David, B. Sixou, G. Vigier, and I. Stevenson. Effect of electron irradiation on the mechanical properties of DGEBA/DDM epoxy resins. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 185(1-4):336 – 340, 2001.

[68] L. M. McGrath, R. S. Parnas, S. H. King, J. L. Schroeder, D. A. Fischer, and J. L. Lenhart. Investigation of the thermal, mechanical, and fracture properties of alumina-epoxy composites. *Polymer*, 49(4):999 – 1014, 2008.

[69] A. R. Meath. *Handbook of Adhesives*. Chapman & Hall, 1996.

[70] K. L. Mittal. Acid-base interactions: relevance to adhesion science and technology. VSP, 2000.

[71] H. Miyagawa and L. T. Drzal. Thermo-physical and impact properties of epoxy nanocomposites reinforced by single-wall carbon nanotubes. *Polymer*, 45(15):5163 – 5170, 2004.

[72] H. Miyagawa, M. Misra, L. T. Drzal, and A. K. Mohanty. Novel biobased nanocomposites from functionalized vegetable oil and organically-modified layered silicate clay. *Polymer*, 46(2):445 – 453, 2005.

[73] P. Montois, V. Nassiet, J. A. Petit, and D. Adrian. Viscosity effect on epoxy-diamine/metal interphases–part II: Mechanical resistance and durability. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 27(2):145 – 155, 2007.

[74] P. Montois, V. Nassiet, J. A. Petit, and Y. Baziard. Viscosity effect on epoxy-diamine/metal interphases: Part I: Thermal and thermomechanical behaviour. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 26(6):391 – 399, 2006.

[75] M. Mooney. The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles. *Journal of Colloid Science*, 6(2):162 – 170, 1951.

[76] V. Nassiet, J. P. Habas, B. Hassoune-Rhabbour, Y. Baziard, and J. A. Petit. Correlation between viscoelastic behavior and cooling stresses in a cured epoxy resin system. *Journal of Applied Polymer Science*, 99(3):679–690, 2006.

[77] L. Nicodemo, L. Nicolais, and R.F. Landel. Shear rate dependent viscosity of suspensions in newtonian and non-newtonian liquids. *Chemical Engineering Science*, 29(3):729 – 735, 1974.

[78] A. Omrani and A; A. Rostami. Understanding the effect of nano-$Al_2O_3$ addition upon the properties of epoxy-based hybrid composites. *Materials Science and Engineering: A*, In Press, Corrected Proof:–, 2009.

[79] A. Omrani, L. C. Simon, and A. A. Rostami. The effects of alumina nanoparticle on the properties of an epoxy resin system. *Materials Chemistry and Physics*, 114(1):145 – 150, 2009.

[80] J. F. Palierne. Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension. *Rheologica Acta*, 29(3):204–214, May 1990.

[81] Soo-Jin Park, Fan-Long Jin, and Changjin Lee. Preparation and physical properties of hollow glass microspheres-reinforced epoxy matrix resins. *Materials Science and Engineering: A*, 402(1-2):335 – 340, 2005.

[82] J. P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, and R. J. J. Williams. *Thermosetting Polymer*. 2002.

[83] E. M. Pearce. Properties of polymers, their estimation and correlation with chemical structure - (2nd rev. ed.), D. W. Van Krevelen, elsevier, amsterdam - oxford - new york, 1976, 620 pp. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 15(1):56, 1977.

[84] F.X. Perrin, Thi Minh Hanh Nguyen, and J.L. Vernet. Chemico-diffusion kinetics and ttt cure diagrams of dgeba-dgebf/amine resins cured with phenol catalysts. *European Polymer Journal*, 43(12):5107 – 5120, 2007.

[85] S. G. Prolongo, G. del Rosario, and A. Ureña. Comparative study on the adhesive properties of different epoxy resins. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 26(3):125 – 132, 2006.

[86] D. Quemada. Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle. *Rheologica Acta*, 16(1):82–94, January 1977.

[87] N. Rasoldier, X. Colin, J. Verdu, M. Bocquet, L. Olivier, L. Chocinski-Arnault, and M.C. Lafarie-Frenot. Model systems for thermo-oxidised epoxy composite matrices. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39(9):1522 – 1529, 2008.

[88] A. A. Roche, J. Bouchet, and S. Bentadjine. Formation of epoxy-diamine/metal interphases. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 22(6):431 – 441, 2002.

[89] A. Sabra, T.M. Lam, J.P. Pascault, M.F. Grenier-Loustalot, and P. Grenier. Characterization and behaviour of epoxy-based diaminodiphenylsulphone networks. *Polymer*, 28(6):1030 – 1036, 1987.

[90] Pignon F. et Magnin A. Saint-Michel F. Rhéométrie et structure de dispersions de silices nanométriques dans du polyol. *Rhéologie*, 2:31–38, 2002.

[91] H. Sasaki. Curing properties of cycloaliphatic epoxy derivatives. *Progress in Organic Coatings*, 58(2-3):227 – 230, 2007. Coatings Science International 2006.

[92] G. A. Senich, W. J. MacKnight, and N. S. Schneider. A dynamic mechanical study of the curing reaction of two epoxy resins. *Polymer Engineering & Science*, 19(4):313–318, 1979.

[93] E. Sideridis, V.N. Kytopoulos, E. Kyriazi, and G. Bourkas. Determination of thermal expansion coefficient of particulate composites by the use of a triphase model. *Composites Science and Technology*, 65(6):909 – 919, 2005.

[94] R. Simha. A treatment of the viscosity of concentrated suspensions. *Journal of Applied Physics*, 23(9):1020–1024, 1952.

[95] H. M. Smallwood. Limiting law of the reinforcement of rubber. *Journal of Applied Physics*, 15(11):758–766, 1944.

[96] C. L. Soles, F.T. Chang, B. A. Bolan, H. A. Hristov, D. W. Gidley, and A.F. Yee. Contributions of the nanovoid structure to the moisture absorption properties of epoxy resins. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 36(17):3035–3048, 1998.

[97] C. L. Soles and A. F. Yee. A discussion of the molecular mechanisms of moisture transport in epoxy resins. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 38(5):792–802, 2000.

[98] Jan Sumfleth, Kirsten Prehn, Malte H.G. Wichmann, Sebastian Wedekind, and Karl Schulte. A comparative study of the electrical and mechanical properties of epoxy nanocomposites reinforced by CVD- and arc-grown multi-wall carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*, 70(1):173 – 180, 2010.

[99] Y. Takao, M. Naito, and H. Kamiya. Contribution of particle structure to the viscosity of SiO2 particle-filled epoxy resin composite systems. *Advanced Powder Technology*, 12(1):17 – 31, 2001.

[100] Raju Thomas, Sebastien Durix, Christophe Sinturel, Tolib Omonov, Sara Goossens, Gabriel Groeninckx, Paula Moldenaers, and Sabu Thomas. Cure kinetics, morphology and

miscibility of modified DGEBA-based epoxy resin - effects of a liquid rubber inclusion. *Polymer*, 48(6):1695 – 1710, 2007.

[101] D. A. Tilbrook, R. L. Clarke, N. E. Howle, and M. Braden. Photocurable epoxy-polyol matrices for use in dental composites i. *Biomaterials*, 21(17):1743 – 1753, 2000.

[102] S. Tognana, W. Salgueiro, A. Somoza, J.A. Pomarico, and H.F. Ranea-Sandoval. Influence of the filler content on the thermal expansion behavior of an epoxy matrix particulate composite. *Materials Science and Engineering: B*, 157(1-3):26 – 31, 2009.

[103] L.R.G Treolar. *The physic of rubber elasticity Ed3*. Oxford university press, 3 edition, 2005.

[104] J. P. Trotignon and M. Piperaud; J. Verdu; A. Dobraczynski. Précis de matière plastiques Structures, Propriétés, Mise en œuvre et normalisation. 1986.

[105] C. S. Tyberg, K. Bergeron, M. Sankarapandian, P. Shih, A. C. Loos, D. A. Dillard, J. E. McGrath, J. S. Riffle, and U. Sorathia. Structure-property relationships of void-free phenolic-epoxy matrix materials. *Polymer*, 41(13):5053 – 5062, 2000.

[106] L. Valentini, I. Armentano, D. Puglia, and J. M. Kenny. Dynamics of amine functionalized nanotubes/epoxy composites by dielectric relaxation spectroscopy. *Carbon*, 42(2):323 – 329, 2004.

[107] I. K. Varma and V. B. Gupta. *Polymer Matrix Composites*, chapter Thermosetting Resin-Properties, pages 1 – 56. Rabra, Oxford, 2000.

[108] R. Vinnik and VIII. Roznyatovsky. Kinetic method by using calorimetry to mechanism of epoxy-amine cure reaction. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 85(2):455–461, august 2006.

[109] V. Y. Voytekunas, F.L. Ng, and M.J.M. Abadie. Kinetics study of the UV-initiated cationic polymerization of cycloaliphatic diepoxide resins. *European Polymer Journal*, 44(11):3640 – 3649, 2008.

[110] Tony Whelan. *Polymer Technology Dictionary*. Springer, 1994.

[111] C. M. Wright and J. M. Mugee. *Structural adhesives: chemistry and technology*, chapter Epoxy Structural Adhesives, pages 113–180. Plenum Press, 1986.

[112] Kai Xu, Mingcai Chen, Kui Zhang, and Jiwen Hu. Synthesis and characterization of novel epoxy resin bearing naphthyl and limonene moieties, and its cured polymer. *Polymer*, 45(4):1133 – 1140, 2004. Modeling of Chain Conformations and Spatial Configurations.

# CHAPITRE III : VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE DES ADHESIFS

# I VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE DES ADHESIFS : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La conception et la réalisation de pièces structurales ou semi-structurales sont un enjeu majeur dans de nombreux secteurs industriels : transports, génie civil, bâtiment, aéronautique, ….

Ces pièces doivent répondre à des critères de durabilité sur du long terme et leur utilisation optimale, dans des conditions extrêmes d'environnement (température, humidité, pollutions éventuelles) et de sollicitations (chargements statique et dynamique), nécessite de se doter d'une méthodologie validée de caractérisation et de prévision des comportements en utilisation.

La durabilité des assemblages collés met en jeu des phénomènes complexes, ce qui nécessite de comprendre les mécanismes de dégradation en cause et de coupler des connaissances de chimie, de physico-chimie et de mécanique. L'établissement de critères et de modèles permettant de prévoir le comportement à long terme des pièces structurales ou semi-structurales est un enjeu important pour les concepteurs et pour les utilisateurs. L'optimisation des performances des matériaux qui servent à les élaborer, sur des durées de plus en plus longues nécessite de disposer de modèles de plus en plus fiables, prenant en compte l'ensemble des sollicitations subies et des dégradations induites avec leur mode de propagation en service.

Pour évaluer le comportement à long terme d'un assemblage structural et établir des lois de comportement fiables, il est nécessaire de s'intéresser à chacun de ses composants de manière séparée et de manière conjointe, sans oublier ses conditions de mise en œuvre. Il ne faut pas oublier l'interface de la structure qui est très souvent un lieu privilégié de dégradation.

Dans notre étude, l'assemblage structural céramique/adhésif/acier doit travailler dans une large plage de température, subir des chocs thermiques et doit aussi supporter des conditions humides sévères.

Ainsi, dans ce premier chapitre sur la durabilité, nous nous sommes intéressés au vieillissement hygrothermique de l'adhésif et plus précisément à la diffusion de l'eau au sein du matériau polymère.

## I.1 INTERACTIONS EAU/POLYMERES

La nature plus ou moins polaire d'un adhésif (selon les groupes chimiques le constituant) lui confère naturellement une sensibilité particulière pour des solvants polaires, comme l'eau.

Il existe différents modes de vieillissement en atmosphère humide : par plastification [9] ; [97], par gonflement différentiel lié à des gradients de concentrations [31] ; [42], par dégradation du polymère par hydrolyse [15] ; [46], ou encore par endommagement aux interfaces polymère/matrice. Les propriétés mécaniques des systèmes époxydes diminuent au cours d'un vieillissement hygrothermique [14] ; [37]. Des temps courts d'exposition entraineront une plastification réversible tandis qu'une exposition prolongée à l'humidité peut entrainer l'apparition de fissures et de gonflements. Les phénomènes physiques précédemment cités ont deux origines principales.

I) l'affinité de la matrice pour l'eau ou son hydrophilie,

II) la vitesse de pénétration de l'eau dans le polymère ou diffusion.

L' hydrophilie est liée à l'existence des interactions spécifiques entre les molécules d'eau et les groupements polaires du polymère [1] ; [4] ; [33] ; [41]. La diffusion est liée à la morphologie [21], à la mobilité moléculaire [12] et au volume libre du polymère [1] ; [44]. Hydrophilie et diffusion sont deux concepts inséparables. En effet, les interactions entre le polymère et l'eau jouent un rôle non négligeable dans la diffusion.

La connaissance des interactions entre l'eau et la résine époxyde est fondamentale pour comprendre les effets de l'humidité sur celle-ci. La majorité des études sur le sujet portent principalement sur le mode de diffusion et les interactions entre l'eau et l'époxyde ne sont pas totalement compris. Cependant, deux approches émergent.

Celle dite des volumes libres qui présume que l'eau diffuse dans la résine époxyde et réside dans les espaces libres de telle manière que les interactions entre l'eau et le réseau polymère sont considérées comme négligeables et ne sont donc pas prises en compte.

Ainsi, l'eau, dite libre, occupe les volumes libres des systèmes polymères [1]. L'eau présente dans le système polymère à l'état libre peut s'agglomérer et ainsi former des agrégats appelés aussi « clusters » [11] ; [30] ; [37] ; [42]. Ces derniers semblent se former à partir de molécules d'eau libres ayant diffusées au début de l'immersion en atmosphère humide. Cependant, leur formation n'a pas lieu pour de faibles taux d'humidité relative De plus, la formation des agrégats est d'autant plus importante que le système est peu polaire [24]. Ces agrégats auront une diffusion inférieure à celle des molécules individuelles de part leurs très faibles interactions avec les chaines polymères [24] ; [37].

La seconde approche prend en considération les interactions fortes de l'eau avec certains groupements fonctionnels hydrophiles tels que l'hydroxyle ou l'amine dans un système polymère époxyde.

Ainsi, les groupements hydrophiles des systèmes polymères forment des liaisons hydrogènes avec l'eau créant ainsi l'eau dite liée [26], [44], [39], [46]. La quantité d'eau maximale d'eau par mole de matière $m_\infty$ peut être évaluée à partir du calcul suivant :

**Équation 17**

$$m_\infty = 18\frac{H}{M}$$

M la masse molaire de l'unité monomère ($g.mol^{-1}$). H est la somme des contributions $H_i$ ($kJ.mol^{-1}$) des groupements élémentaires i des motifs du monomère [4] ; [33]. Ces contributions $H_i$ peuvent être considérées comme des valeurs „universelles' si la contribution du groupement considéré est indépendante de son environnement structural. Dans les réseaux époxy-amine, ce n'est pas le cas puisque les liaisons hydrogènes internes sont en compétition avec les liaisons polymère-eau ; de plus, l'influence des groupements hydrophiles dans la diffusion et le transport des molécules d'eau est liée à leur mobilité et accessibilité, c'est-à-dire à la nature des groupements latéraux. De fait, l'augmentation pseudo-parabolique de la masse d'eau absorbée à saturation avec la concentration en groupements OH peut être attribuée à l'augmentation des paires OH actives vis-à-vis de l'eau (diminution de la distance moyenne entre sites OH) [31] ; [41]

Des études [48] ; [49] ont montré qu'il existe deux types de molécules d'eau liées, classées par Type I et Type II, suivant le nombre de liaisons hydrogènes qu'elles forment avec le système polymère. L'eau liée de Type I correspond aux molécules d'eau qui forment une seule liaison hydrogène avec le réseau polymère. Cette liaison possède une faible énergie d'activation (liée à l'énergie de cohésion entre atomes), autour de 10kcal/mol. L'eau liée de Type II concerne les molécules d'eau qui forment plusieurs liaisons hydrogènes avec le système polymère.

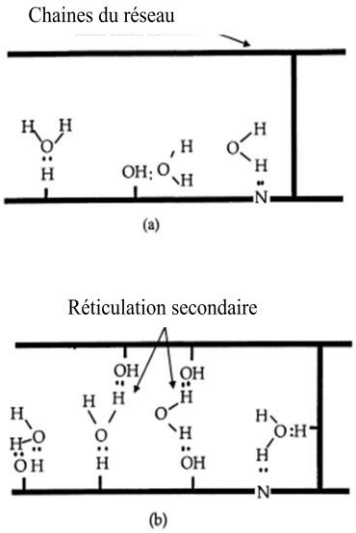



**Figure 30 : Complexes possibles d'eau liée dans le réseau époxyde : (a) liaison de type I, (b) liaison de type II (Zhou1999a).**

Ces molécules d'eau possèdent une haute énergie d'activation, autour de 15 kcal/mol. L'annulation des ponts hydrogènes par apport énergétique (thermique par exemple) sera donc plus difficile lors de la désorption pour les molécules de type II. Ce phénomène est schématisé dans la Figure 31 suivante. Il a été aussi démontré que dans un échantillon polymère vieilli, il y a plus de molécules d'eau de Type I que de Type II [49]. L'augmentation du taux des molécules de Type II dépend fortement de la température et de la durée du vieillissement.

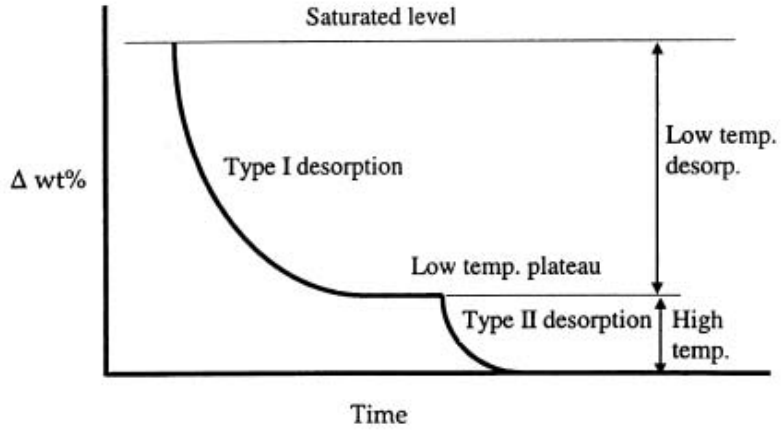



**Figure 31 : Schéma du procédé de désorption [49].**

## I.2 CINETIQUE DE DIFFUSION DE L'EAU DANS LE RESEAU POLYMERE

Lors de l'étude de la diffusion de l'eau dans les matériaux polymères, le premier problème rencontré est la détermination de la concentration du diffusant à tout instant et en tout point du matériau. Pour ce faire, il faut choisir un modèle de diffusion et en déterminer les paramètres.

Il a été proposé [3] ; [17] une classification des modes de diffusion de l'eau qui dépend de la vitesse de diffusion de l'eau et de la relaxation du matériau polymère lors de cette diffusion :

- Diffusion de type Fickienne pour laquelle la vitesse de diffusion est lente en comparaison des phénomènes de relaxation dus aux modes mécaniques et structuraux du système polymère/eau.
- Cas II [3] ou supercas II où la vitesse de diffusion est très rapide en comparaison à la relaxation moléculaire de polymère pendant la diffusion.
- Les modes Non-fickiens ou dit anormaux [22] qui se produisent quand les vitesses de diffusion et de relaxation sont semblables.

### I.2.1 Comportement Fickien

Ce modèle fait l'hypothèse d'une vitesse de diffusion $\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)$ proportionnelle au gradient de concentration d'eau (C) sans tenir compte d'aucun type d'interaction polymère/eau. Nous pouvons alors écrire:

**Équation 18**

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D*\text{grad}(C)$$

Où D représente le coefficient de diffusion du liquide à travers le polymère.

Une solution analytique, dans le cas d'une plaque infiniment grande d'épaisseur e, évalue le rapport entre la teneur en diffusant (Mt) et la teneur à saturation (M∞) en fonction du temps d'immersion :

**Équation 19**

$$\frac{Mt}{M\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}\frac{1}{(2n+1)^2}e^{(-D*(2n+1)^2*\pi^2*\frac{t}{e^2})}$$

Lorsque la prise en eau n'excède pas 5%, l'Équation 19 devient:

**Équation 20**

$$\frac{Mt}{M\infty} = \frac{4}{e}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

Il est ainsi possible de déterminer le coefficient de diffusion Fickien d'un système présentant une diffusion Fickienne à coefficient de diffusion constant. Les valeurs de ce coefficient relevé dans la littérature sont usuellement comprises entre 0.1 $10^{-12}$ et 10 $10^{-12}$m².s$^{-1}$ pour un système époxyde et montre une nette augmentation avec la température d'immersion du milieu humide [19], [23], [32].

## I.2.2 Déviation du modèle de Fick (modèle de Carter et Kibler)

Le modèle de Fick ne peut être appliqué pour expliquer la diffusion dans les polyépoxydes car la réalité montre un ralentissement de la diffusion, lié aux interactions créées entre l'eau diffusée et le matériau polymère.

D'autres modèles ont tenu compte des liaisons relativement fortes (≈12kcal/mol) que forment les molécules d'eau diffusées avec les groupements polaires des chaines époxydes [7] ;[21]; [37] ; [48]. Ces modèles stipulent que les molécules d'eau mobiles diffusent avec un coefficient *D* indépendant de la concentration et des contraintes. Elles sont absorbées avec une probabilité par unité de temps $\gamma$ , devenant liées à certains sites particuliers non définis. Parmi ces molécules liées, certaines ont la probabilité par unité de temps $\beta$ de se libérer et de devenir mobiles. La quantité d'eau absorbée atteint l'équilibre $m_\infty$ lorsque le nombre de molécules mobiles par unité de volume $n_\infty$ et le nombre de molécules liées par unité de volume $N_\infty$ tendent vers des valeurs, par similitude avec la théorie de Langmuir [26], telles que :

**Équation 21**

$$\gamma\, n_\infty = \beta\, N_\infty$$

Carter et Kibler ont appliqué le modèle de Langmuir avec succès sur des résultats de diffusion d'humidité dans des résines 5208 de Narmco materials.

Pour un cas monodimensionnel, l'échange de molécules d'eau, à la position *z* et au temps *t,* serait défini par le couple d'équations :

**Équation 22**

$$D * \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} = \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial N}{\partial t}$$

**Équation 23**

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \gamma n - \beta N$$

Pour un échantillon d'épaisseur e = 2δ, exposé en permanence à un environnement humide des deux côtés, les conditions limites et initiales appropriées sont les suivantes :

$$n(z,0)=0 \text{ et } N(z,0)= 0 \text{ pour } |z|<\delta$$

et

$$n(\delta,t)=n_\infty \text{ et } N(-\delta,t)= N_\infty \text{ pour tous les temps}$$

avec z = 0 représentant le centre et z = ±δ les surfaces de la pièce parallélépipédique.

Cette modélisation mathématique d'adsorption permet la description des phénomènes de paliers d'adsorption et de cinétique de diffusion dans les systèmes époxydes aux temps longs (ou jusqu'aux temps longs), dans le cas où aucune dégradation macroscopique n'est observée (changement de couleur, gonflement...). Elle a été développée par Popineau pour un système époxyde flexible [37]. A partir de ces conditions limites, la résolution du couple d'Équation 22et Équation 23 mènent à l'expression de la distribution spatiale des molécules d'eau libres et liées à un temps t par le couple d'équation suivant :

**Équation 24**

$$N(z,t) = \gamma * e^{-\beta t} \int n(t) * e^{\beta t}\, dt$$

Et

**Équation 25**

$$\mathrm{n(z,t)} = n_\infty \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{\mathrm{n}}}{(2\mathrm{n}+1) * (\mathrm{r}^{+}_{2\mathrm{n}+1} - \mathrm{r}^{-}_{2\mathrm{n}+1})} * \left[ \mathrm{r}^{+}_{2\mathrm{n}+1} * \mathrm{e}^{-\mathrm{r}^{-}_{2\mathrm{n}+1}\mathrm{t}} - \mathrm{r}^{-}_{2\mathrm{n}+1} * \mathrm{e}^{-\mathrm{r}^{+}_{2\mathrm{n}+1}\mathrm{t}} \right] * \cos\left( \frac{\pi\,(2\mathrm{n}+1)\mathrm{z}}{2\,\delta} \right) \right\}$$

$$+ n_\infty \frac{4}{\pi\beta} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{\mathrm{n}}}{(2\mathrm{n}+1) * (\mathrm{r}^{+}_{2\mathrm{n}+1} - \mathrm{r}^{-}_{2\mathrm{n}+1})} * (\mathrm{r}^{+}_{2\mathrm{n}+1} * \mathrm{r}^{-}_{2\mathrm{n}+1}) * \left[ \mathrm{e}^{-\mathrm{r}^{-}_{2\mathrm{n}+1}\mathrm{t}} - * \mathrm{e}^{-\mathrm{r}^{+}_{2\mathrm{n}+1}\mathrm{t}} \right] * \cos\left( \frac{\pi\,(2\mathrm{n}+1)\mathrm{z}}{2\,\delta} \right)$$

Où

$$r^{\pm}_{2n+1} = \frac{1}{2}(\mathrm{K}(2\mathrm{n}+1)^2 + \gamma + \beta) \pm \sqrt{(\mathrm{K}(2\mathrm{n}+1)^2 + \gamma + \beta)^2 - 4K\beta(2n+1)^2}$$

et $\mathrm{K}=\frac{\pi^2 D_c}{\Phi e^2}$ , avec $\Phi$ est le facteur de forme et $D_c$ le coefficient de diffusion.

En considérant que la solubilité de l'eau à un temps *t* infini, exprimée en pourcentage de la masse de polymère sec vaut :

**Équation 26**

$$m^{\infty}_{eau} = 100 * \frac{M_{eau}}{N_A * \rho_{polymère}} * [n^{\infty} + N^{\infty}]$$

avec $M_{eau}$ la masse molaire de l'eau, $N_A$ le nombre d'Avogadro et $\rho_{polymère}$ la masse volumique du polymère sec et rappelons que $n^{\infty}$ est le nombre de molécules mobiles par unité de

volume et $N\infty$ le nombre de molécules liées par unité de volume. Donc $n\infty+N\infty$ est le nombre total de molécules d'eau à saturation.

De plus, 2γ et 2β sont considérés comme extrêmement petits par comparaison à K.
De fait, pour $0 < z < \delta$ et $r^{\pm} = f(D_c, \beta, \gamma, n)$ en supposant $m_{eau}(0) = 0$, on a alors, pour un échantillon de 1mm d'épaisseur (au rang $n = 0$ ) :

**Équation 27**

$$\frac{m_{liée}(t)}{m_{eau}(\infty)} = \frac{\gamma * \beta}{\gamma + \beta} * e^{-\beta t} * \left\{\frac{1}{\beta}\left(e^{\beta t} - 1\right) - \frac{8}{\pi^2 K}(e^{-Kt} - 1)\right\}$$

et

**Équation 28**

$$\frac{m_{libre}(t)}{m_{eau}(\infty)} = \frac{\beta}{\gamma + \beta}\left\{1 - \frac{8}{\pi^2}(e^{-Kt})\right\}$$

L'absorption relative totale au temps *t* de vieillissement est donc donnée par :

**Équation 29**

$$\frac{\boldsymbol{m_{eau}(t)}}{\boldsymbol{m_{eau}(\infty)}} = \frac{\boldsymbol{m_{liée}(t)}}{\boldsymbol{m_{eau}(\infty)}} + \frac{\boldsymbol{m_{libre}(t)}}{\boldsymbol{m_{eau}(\infty)}}$$

Pour des temps courts ou Kt≤0,7 l'équation précédente peut être réduite à :

**Équation 30**

$$\frac{m_{eau}(t)}{m_{eau}(\infty)} = \frac{4}{\pi^{3/2}}\left(\frac{\beta}{\beta+\gamma}\right) * \sqrt{Kt} \qquad \text{pour Kt}\leq 0.7$$

D'autre part, pour des temps Kt étant nettement supérieur à 1 on a :

**Équation 31**

$$\frac{m_{eau}(t)}{m_{eau}(\infty)} = \left(1 - \frac{\gamma}{\gamma+\beta}e^{-\beta t}\right) \quad \text{pour Kt>>1}$$

## I.3 MODIFICATIONS PHYSIQUES DES SYSTEMES EPOXYDES

La diffusion de l'eau dans les époxydes engendre des changements sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques du réseau. Certains changements présentent un caractère réversible. Ainsi, l'adhésif retrouve son intégrité après un séchage complet qui peut nécessiter une haute température de séchage. C'est le cas le plus souvent observé pour la plastification et le gonflement. D'autres ont un caractère irréversible car le réseau est irrémédiablement affecté suite à un endommagement et/ou une hydrolyse des matériaux.

## I.3.1 La plastification

La plastification est l'une des premières constations faites lors des études sur les interactions eau/époxyde. Comme nous l'avons signalé précédemment, les molécules d'eau pénètrent dans le réseau tridimensionnel et brisent les liaisons secondaires, type van der Waals ou liaisons hydrogène entre groupes polaires des chaînes macromoléculaires voisines qui vont se lier préférentiellement à une molécule d'eau. La rupture des liaisons entre les chaînes, qui assuraient en bonne partie la rigidité du matériau, va permettre une augmentation de mobilité des chaînes ou des segments de chaînes macromoléculaires. Cette mobilité accrue va affecter les propriétés mécaniques (chute des modules, de la température de transition vitreuse (Tg) et des contraintes élastique et à rupture) ainsi que physicochimiques du polymère [15] ; [29] ; [33] ; [34].

La baisse de Tg résultant de la plastification peut être décrite par plusieurs modèles classés principalement suivant trois catégories basées sur :

Les lois de mélanges (Fox, Gordon Taylor, Couchmann…)

L'approche entropique

L'additivité des volumes libres (Kelley Bueche)

Un modèle couramment employé pour des systèmes époxydes est le modèle de Fox basé sur la loi des mélanges qui s'exprime par :

**Équation 32**

$$\frac{1}{Tg} = \frac{w_1}{Tg_1} + \frac{w_2}{Tg_2}$$

avec $Tg_i$ la $Tg$ des composants et $w_i$ le pourcentage massique des composants.

Pour calculer la $Tg$, d'autres auteurs partent du principe d'additivité des volumes libres postulant que la rupture des liaisons secondaires entraîne une augmentation du volume libre total. Par exemple le modèle de Kelley Bueche exprime la $Tg$ selon l'Équation 33 :

**Équation 33**

$$Tg = \frac{\alpha_1 V_1 Tg_1 + \alpha_2 (1-V_1) Tg_2}{\alpha_1 V_1 + \alpha_2 (1-V_1)}$$

Et

**Équation 34**

$$V_1 = \frac{1}{1+0.01(\rho_1/\rho_2)M_m}$$

avec $V_1$ la fraction volumique du polymère, $Tg_i$ la température de transition vitreuse des composants polymère et l'eau, $\alpha_i$ l'écart entre les valeurs du coefficient de dilatation à l'état liquide et à l'état vitreux de chacun des composants (indice 1 pour le polymère et 2 pour le diluant). $M_m$ est la masse de diluant à saturation et $\rho_i$ la densité des composants. Ce modèle nommé modèle de Kelley Bueche semble bien correspondre à certains systèmes époxyde [27] ; [31].

La valeur de Tg de l'eau à l'état libre est définie à - 137°C, cependant, la définition d'une valeur de Tg de l'eau dans un milieu un système époxyde amine varie énormément en fonction du modèle employé et du réseau étudié [7] ; [27] ; [25] ; [111]. De manière générale, la création d'interactions fortes eau/polymère décale la Tg de l'eau vers des valeurs supérieures à -137°C. Une Tg de 4°C est couramment rapportée pour l'eau dans des systèmes époxyde amine [25] ; [27].

De plus selon Zhou [48] ; [49] les écarts entre les données expérimentales et la prédiction de la Tg à partir de ces modèles sont liés, entre autres, à la présence de deux types d'eau absorbées dans le réseau qui n'auront pas la même influence sur la Tg.

Des échantillons placés en atmosphère humide à des températures relativement faibles (< 80°C environ) peuvent achever de réticuler sous l'action de la plastification. Les mouvements des petites molécules sont rendus plus faciles et les dernières molécules de prépolymère n'ayant pas réagi vont pouvoir se combiner, ce qui entrainera une augmentation de Tg [48] ; [49]. Ce phénomène est d'autant plus important pour des températures plus élevées [5].

La présence des deux types d'eau liée (type I et II) défini par Zhou et al [48] ; [49] dans le système polymère a une influence notable sur la température de transition vitreuse Tg quoique de manières différentes. En effet, l'eau liée de Type I joue le rôle de plastifiant et va faire chuter la Tg. En revanche, la formation d'interactions de Type II par la création d'un réseau secondaire peut contribuer à augmenter la Tg. La Tg mesurée après vieillissement hygrothermique est donc une combinaison de ces deux mécanismes.

## I.3.2 Le gonflement

Le principe du gonflement est basé sur l'approximation de Kelley Bueche qui postule que les volumes libres des polymères et du liquide absorbé sont additifs [25]. Ce phénomène entraine une instabilité dimensionnelle qui va être à l'origine de contraintes au sein du polymère. Au début de l'absorption, l'eau va d'abord occuper le volume libre du polymère. Elle va ensuite détruire les liaisons macromoléculaires et créer des ponts hydrogène entre molécules d'eau et le polymère. C'est ce processus qui va dominer pendant un temps, les molécules d'eau se lient au polymère et libèrent ainsi un volume libre et ainsi de suite jusqu'à atteindre un état d'équilibre [39] ; [43] ; [49].

## I.3.3 L'endommagement

Le phénomène d'endommagement est essentiellement lié à l'existence, du moins temporaire, du gonflement différentiel. En effet, en régime transitoire, lorsque l'eau pénètre dans le matériau, la zone superficielle est gonflée tandis que le cœur est encore sec. Ces gradients de gonflement génèrent des contraintes susceptibles d'endommager les polymères très rigides et fragiles.

L'endommagement osmotique peut subvenir en présence de micro-vides dans la structure du polymère. En cas d'immersion, les micro-vides deviennent alors des micro-poches de solutions d'eau mélangée à des molécules organiques formées au cours de la dégradation du polymère. La pression osmotique ainsi formée va contribuer au-delà d'un seuil critique à l'initiation de la fissuration de l'adhésif [31] ; [43].

## I.4 HYDROLYSE

La molécule d'eau est capable d'établir des liaisons hydrogènes relativement fortes avec les groupes polaires portés par le polymère. Dans le cas de résines époxydes, les groupements polaires qui ont une affinité avec l'eau sont :

- Les hydroxyles formés lors de la réaction du durcisseur avec les groupements oxyranes ;
- Les groupements phénoliques-éthers présents dans les époxydes à base de bisphénol A ;
- Les groupements amines présents dans certains durcisseurs.

L'une des causes du vieillissement chimique est l'hydrolyse traduite par l'équation ci-dessous :

**Équation 35**

$$-X\text{-}Y + H_2O \rightarrow -X\text{-}OH + HY-$$

L'hydrolyse conduit donc à une coupure des chaines macromoléculaires. Cette réaction peut être catalysée par divers acides, bases ou sels selon le cas. Le processus de coupure de chaines statiques a des conséquences sur les propriétés mécaniques entrainant par exemple une augmentation de la masse entre point de réticulation expliquant une diminution des modules élastiques lors du vieillissement [27] ; [46].

Au cours de ce paragraphe, nous cherchons à identifier l'influence du vieillissement hygrothermique sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques des adhésifs en fonction des paramètres de formulation. La cinétique de sorption et désorption de l'eau au sein des réseaux est quantifiée par étude gravimétrique. D'éventuels dommages morphologiques sont mis en évidence par des observations au microscope électronique à balayage. Des études sur calorimètre et rhéomètre sont menées pour définir les performances thermiques et thermomécaniques et leurs évolutions dans le temps. Pour finir des analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permettent la qualification des modifications chimiques du réseau induites après vieillissement.

# II VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE DES ADHESIFS : ETUDE EXPERIMENTALE

Il a été rappelé précédemment, que la durabilité des assemblages collés est fortement diminuée en présence de milieux agressifs, associant l'eau et la température. La dégradation des joints se manifeste par une baisse des propriétés mécaniques et adhésives. Or ces propriétés sont nettement influencées par la densité de réticulation.

Dans l'étude qui suit, nous allons déterminer l'influence du vieillissement imposé par l'industriel (40°C à 95% d'humidité) sur les cinq formulations adhésives. Ce travail sera réalisé sur des échantillons massiques, mettant en jeu une masse plus importante de polymère que dans le cas des joints. Il faut donc adapter et optimiser les cycles de polymérisation pour éviter les phénomènes de brûlures ou d'oxydation liés au trop brusque apport de chaleur au polymère et/ou à l'éxothermie de réticulation de par la mauvaise conductivité thermique de la résine.

## II.1 CARACTERISATION DES ADHESIFS MASSIQUES AU COURS DU VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE A 40°C ET 95% D'HUMIDITE RELATIVE.

### II.1.1 Etude gravimétrique de la sorption d'eau.

Afin de connaître la cinétique d'absorption d'eau du matériau polymère, des échantillons de dimensions 10 x 10 x 2 $mm^3$ ont été placés dans une enceinte climatique à 40°C et 95% d'humidité relative. Ces échantillons ont été régulièrement pesés après un rapide séchage en surface avec du papier absorbant.

Les courbes de la Figure **32** montrent la prise en masse en fonction du temps pour les cinq adhésifs au cours d'un vieillissement d'un an. La prise en masse des adhésifs chargés B et E est normalisée à la seule prise en eau de la matrice.

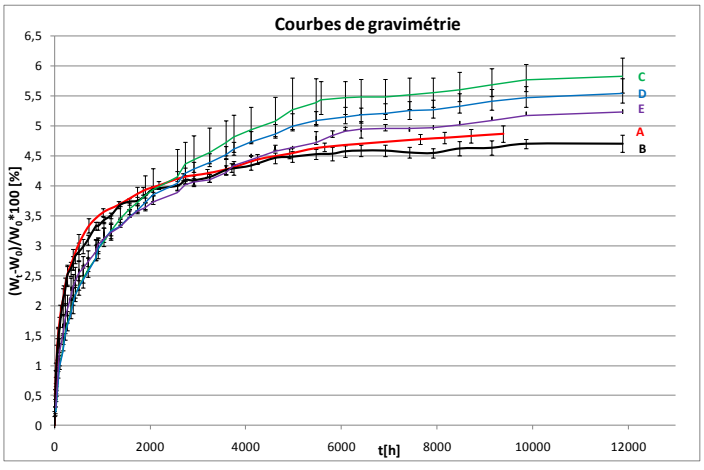



**Figure** 32 **: courbes de prise en masse des échantillons en fonction du temps.**

Initialement, les courbes montrent une sorption rapide et linéaire aux temps très courts (environ une semaine). Pour des temps plus longs, la prise en eau diminue, pour devenir nulle à saturation, atteinte au bout d'un an pour les cinq adhésifs. Il est remarqué une prise en masse plus importante pour les formulations contenant la résine novolaque. Si on s'intéresse aux adhésifs chargés B et E, il semble que les charges d'alumine n'ont aucun effet sur la prise en eau au sein du polymère. Par contre, les charges de silice semblent permettre une diminution de la diffusion et de l'adsorption des molécules dans le réseau polymérique.

La Figure 3 représente la masse d'eau diffusée (M(t)) sur la masse d'eau à saturation M∞ en fonction de la racine carrée du temps rapportée à l'épaisseur des échantillons. On constate aux premiers temps d'absorption d'eau, une variation de la prise en masse linéaire en fonction de la racine carrée du temps. Ceci rappelle un transport de type Fickien et ce, pour les cinq adhésifs.

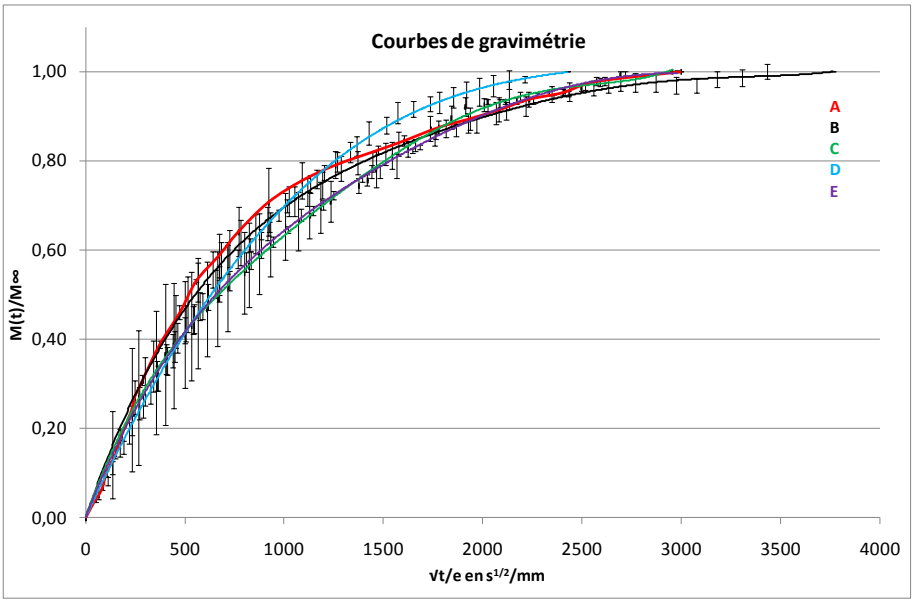



**Figure 33 : courbes de sorption.**

Ensuite, dans une seconde phase, cette sorption diminue sans pour autant se stabiliser comme dans le cas de la diffusion Fickienne. L'eau ne diffuse donc pas librement dans le polymère selon un gradient de concentration. Au contraire, la prise en masse continue à augmenter mais avec une pente initiale plus faible. Ce comportement semble similaire à celui de type-Langmuir à deux phases avec un retard à la saturation lié probablement aux interactions entre le polymère et les molécules d'eau et ce, dès les premiers temps de la sorption.

Comment expliquer cette augmentation de la prise en masse dans cette seconde période? Qu'en est-il de l'équilibre entre l'eau libre et l'eau liée présente dans le polymère ? Quelles

sont les modifications structurelles ou morphologiques engendrées par la présence de l'eau ? Y'a-t-il hydrolyse et/ou gonflement différentiel au sein du polymère ?

Afin de différencier les interactions de type I et II définies par Zhou [48] ; [49], nous avons choisi de mener des essais de désorption à 120°C puisqu'elle est inférieure à la température théorique de désorption (140°C) des interactions de type II puis des essais à 150°C.

La courbe ci-dessous présente le cas d'échantillons d'adhésif D vieillis et désorbés à 120°C après deux mois de vieillissement et désorbés à 40°C, 120°C et 150°C après un an de vieillissement.

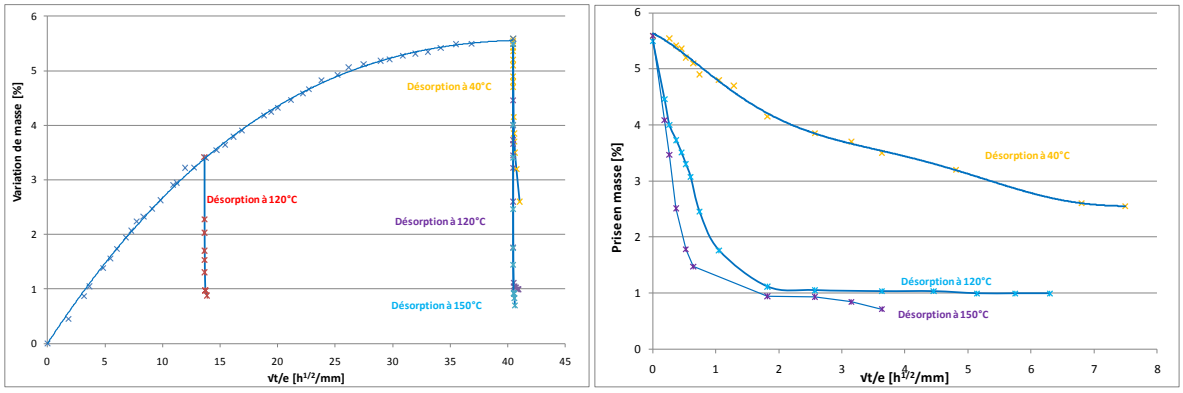



**Figure 34 : courbes de sorption et de désorption à différentes températures de l'adhésif D.**

Les essais montrent une désorption inachevée dès deux mois de vieillissement. De plus les courbes de désorption après un an de vieillissement mettent en évidence une augmentation de la vitesse de perte de masse avec une augmentation de la température.

La désorption se stabilise à 120°C autour de 1% ±0,2 et de 0,8% ±0,2 à 150°C pour les différents adhésifs après douze jours de désorption. La présence d'une masse résiduelle après désorption à 120°C peut être liée à la présence d'eau de type liée par des interactions relativement fortes (type II), cependant le maintien d'une masse après désorption à 150°C, c'est-à-dire avec un apport d'énergie supérieur peut faire penser à une modification chimique du réseau entrainant une augmentation de la masse des différents systèmes étudiés autour de 0,8%.

Une étude par analyse thermogravimétrique et infrarouge va nous permettre d'étayer ces hypothèses par la suite.

Mais avant d'aborder ce paragraphe, nous avons déterminé les coefficients de diffusion ainsi que les probabilités $\beta$ et $\gamma$ relatives à l'eau libre et l'eau liée en utilisant le modèle le plus pertinent pour notre étude, qui a été élaboré par Carter et Kibler [7].

## *II.1.1.1 Modélisation de la sorption suivant le modèle de Carter et Kibler*

On rappelle que l'absorption relative totale au temps *t* de vieillissement est donnée par

**Équation 36**

$$\frac{m_{eau}(t)}{m_{eau}(\infty)} = \frac{m_{liée}(t)}{m_{eau}(\infty)} + \frac{m_{libre}(t)}{m_{eau}(\infty)}$$

Le modèle de Carter et Kibler mène à la détermination de la prise en masse suivant le système d'équation :

**Équation 37**

$$\frac{m_{eau}(t)}{m_{eau}(\infty)} = \frac{4}{\pi^{3/2}}\left(\frac{\beta}{\beta+\gamma}\right) * \sqrt{Kt} \qquad \text{pour Kt}\leq 0.7$$

**Équation 38**

$$\frac{m_{eau}(t)}{m_{eau}(\infty)} = \left(1 - \frac{\gamma}{\gamma+\beta}e^{-\beta t}\right) \quad \text{pour Kt>>1}$$

La méthode utilisée par Carter et Kibler [7] et reprise par Popineau [37] consiste à déterminer les paramètres de la diffusion à partir des approximations suivantes :

1- A la pseudo-saturation (ou pseudo- palier) :

**Équation 39**

$$\frac{m_{eau}(t_{palier})}{m_{eau}(\infty)} \cong \frac{\beta}{\gamma+\beta}$$

2- Aux temps courts (domaine linéaire de la courbe) :

**Équation 40**

$$\frac{m_{eau}(t)}{m_{eau}(\infty)} = \frac{4}{\pi^{3/2}} * \left(\frac{\beta}{\gamma+\beta}\right)\sqrt{Kt}$$

et $K=\frac{\pi^2 D_c}{\Phi e^2}$ , avec $\Phi$ est le facteur de forme et $D_c$ le coefficient de diffusion.

3- Aux temps longs (après la pseudo-saturation) :

**Équation 41**

$$\frac{m_{eau}(t)}{m_{eau}(\infty)} \cong \left\{1 - \frac{\gamma}{\gamma+\beta}(e^{-\beta t})\right\}$$

L'application de l'équation des temps courts à nos courbes permet de déterminer $m_\infty$, et d'estimer $m_{int}$, la masse absorbée au pseudo-palier. Le rapport $\beta/(\gamma+\beta)$ et $\gamma/(\gamma+\beta)$ étant connu, on peut alors calculer $D_c$.

L'étude des courbes aux temps long mène quand à elle à la détermination de β. La valeur de γ est alors finalement déduite de l'équation à la pseudo saturation.

En appliquant donc ce modèle à la diffusion de l'eau dans nos systèmes polymères, nous obtenons une corrélation variable en fonction de la formulation entre le modèle mathématique et les courbes expérimentales, comme le montrent les courbes de la Figure 35.

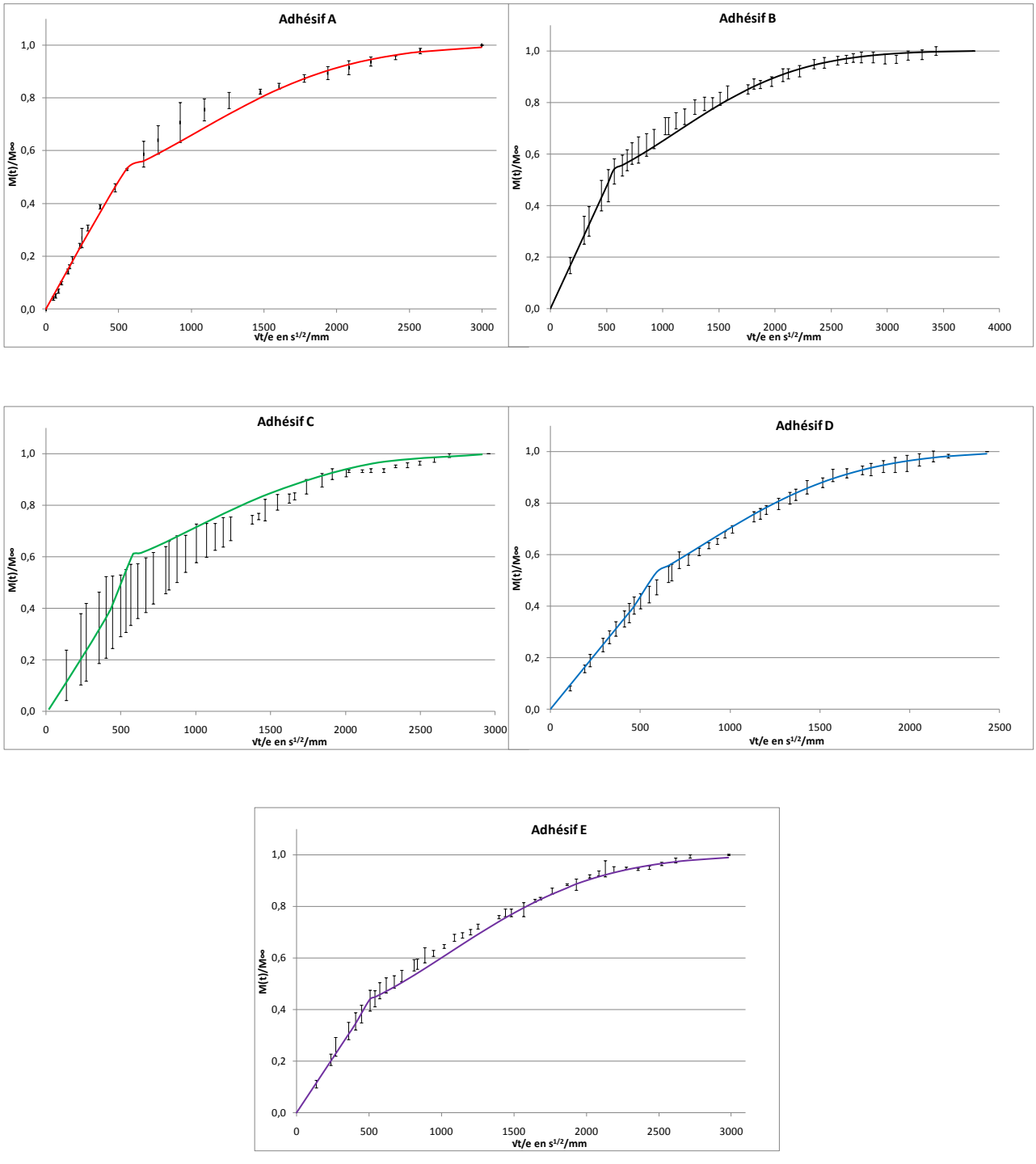



**Figure 35 : Corrélation des courbes de sorption des différents adhésifs avec le modèle de Carter et Kibler.**
Les meilleures corrélations sont obtenues pour les systèmes novolaques D et E.

Les coefficients de diffusion ainsi que les valeurs de $\gamma$ et $\beta$ déterminés par ce modèle sont regroupés dans le Tableau 18 suivant.

**Tableau 18 : Paramètres des modélisations suivant Carter et Kibler pour les différents adhésifs.**

| Adhésif | Prise en masse à « saturation » en % ($M\infty$) | D Fick ($m^2/s$)* $10^{13}$ | D Carter ($m^2/s$)* $10^{13}$ | $\beta$ ($s^{-1}$)*$10^7$ | $\gamma$($s^{-1}$)*$10^7$ |
|---|---|---|---|---|---|
| A | 4,7±0,01 | 2,31±0,2 | 9,2±0,2 | 1,51±0,06 | 4,85±0,2 |
| B | 4,8±0,14 | 1,77±0,2 | 7,9±0,5 | 1,36±0,03 | 4,24±0,1 |
| C | 5,85±0,29 | 1,2±0,2 | 6,4±0,2 | 1,04±0,04 | 2,97±0,2 |
| D | 5,59±0,2 | 1,35±0,2 | 6,5±0,3 | 0,97±0,01 | 3,09±0,5 |
| E | 5,25±0,03 | 1,46±0,2 | 6,5±0,2 | 0,96±0,04 | 2,99±0,1 |

Les coefficients de diffusions calculés semblent cohérents avec ceux des systèmes époxydes relevés généralement dans la littérature et qui sont autour de $10^{-13}$, $10^{-12}$ $m^2/s$ [2] ; [31] ; [28] ; [37] ; [46].

Les coefficients de diffusion calculés sont inférieurs pour les systèmes contenant de la Novolaque par le calcul de Fick ou de Carter et Kibler. Il est donc probable que le nombre d'interactions eau/polymère soit supérieur dans les systèmes à base de Novolaque. De plus les valeurs supérieures de $\gamma$ et $\beta$ pour les adhésifs A et B témoignent d'une plus grande capacité de passer d'un état libre à lié et vice-versa. On peut donc émettre l'hypothèse de type d'interactions d'intensités plus faibles dans les systèmes ne contenant que de la DGEBA.

L'adhésif C présente le profil le plus éloigné de la modélisation. Ceci peut être entre autres interpréter par la présence de deux chaines à encombrement et donc mobilité différentes.

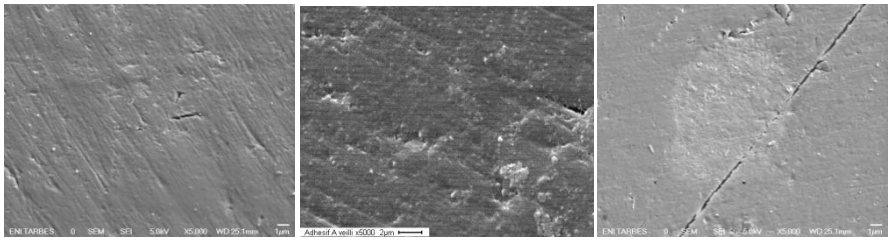
De plus les prises en eau à saturation sont supérieures pour les adhésifs contenant de la Novolaque. Ce phénomène concerne des temps longs de vieillissement au bout desquels peuvent se superposer les phénomènes d'adsorption et d'endommagement qui seront évoqués lors de l'analyse morphologique développée dans le paragraphe suivant

La présence des charges de silice hydrophobes semble être responsable de la nette diminution de la prise en eau à saturation de l'adhésif E par comparaison avec l'adhésif D sans toutefois affecter le coefficient de diffusion.

Par contre, les charges d'alumine présentes dans l'adhésif B semblent n'avoir aucun effet sur la prise de masse à saturation.

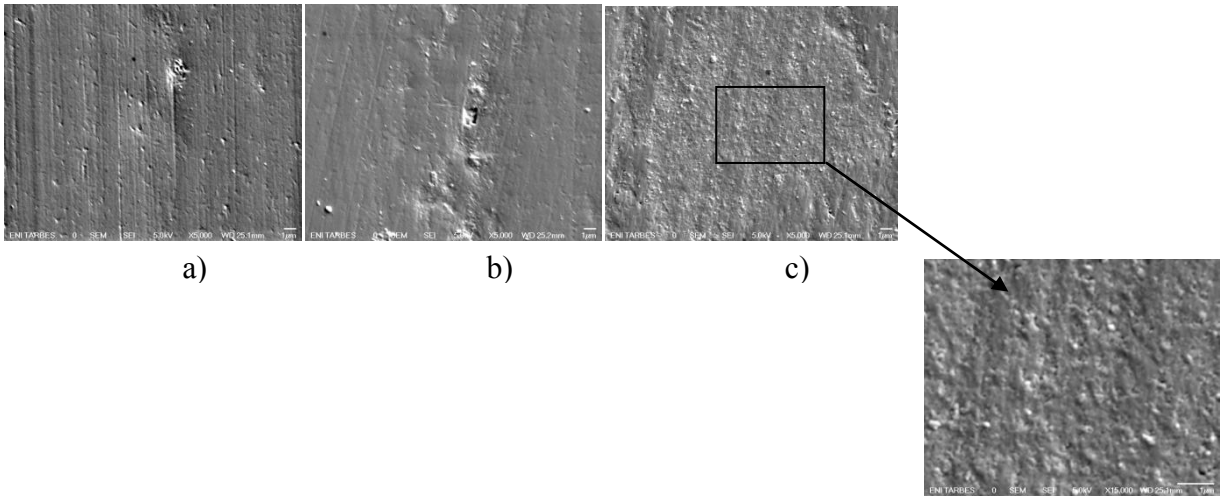
## II.1.2 Etude des modifications morphologiques par MEB.

Nous avons choisi de montrer les micrographies avant vieillissement et après 50 et 5000 heures de vieillissement à 40°C et 95% d'humidité relative.



a) b) c)

**Figure 36 : Micrographies MEB x5000 à différents temps de l'adhésif A : a) avant vieillissement ; b) 50h et c) 5000h.**



a) b) c)

**Figure 37 : Micrographies MEB x5000 à différents temps de l'adhésif C : a) avant vieillissement ; b) 50 heures et c) 1 an.**

Les analyses en surface des adhésifs A et C (Figure 36 et Figure 37), montrent un début de porosité dès 50h de vieillissement, qui s'accompagne d'une morphologie « spongieuse » au bout de 5000h de vieillissement.

L'adhésif D montre ce même phénomène de porosité dès 50h de vieillissement ainsi qu'une morphologie spongieuse plus importante que celle de A et C au bout de 5000h. Par contre, de nombreuses microcavités ainsi que des microfissures apparaissent après 5000 heures Figure 38 c) et certaines fissures plus étendues apparaissent après un an d'exposition au vieillissement (Figure 38 d).

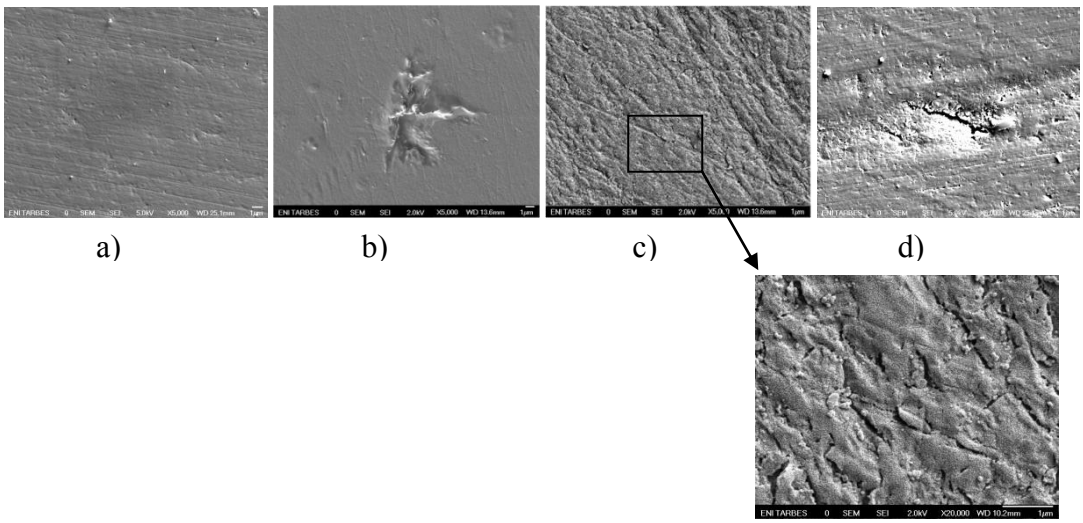



**Figure 38 : Micrographies MEB x5000 à différents temps de l'adhésif D : a) avant vieillissement ; b) 50h ; c) 5000h et d) 1 an et zoom à x20000 pour 5000h de vieillissement.**

Les endommagements plus sévères de l'adhésif D s'expliquent par la structure chimique de la Novolaque. En effet la fonctionnalité de la résine novolaque dépend du degré de polymérisation puisque le groupement oxirane se trouve dans le motif monomère. Ainsi, la masse entre points de réticulation de l'adhésif D est très faible (115g/mol) en comparaison avec celle des adhésifs A et B (344g/mol). De plus, la structure riche en groupements phényles rigidifie et fragilise l'adhésif D. Naturellement, lors de la diffusion de l'eau un gradient de concentration apparait dans l'épaisseur de l'échantillon, de la surface vers le cœur conduisant à un gonflement différentiel. Plus un échantillon sera rigide, plus le gonflement différentiel sera important au sein du matériau qui est alors contraint entrainant une probabilité de fissuration plus importante.

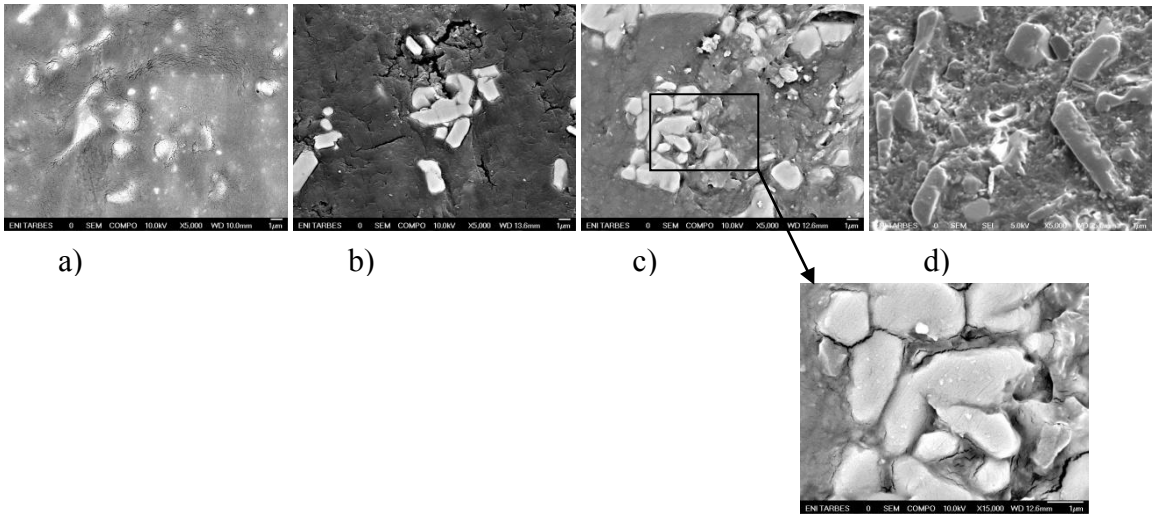



**Figure 39 : Micrographies MEB x5000 à différents temps de l'adhésif B : a) avant vieillissement ; b) 50h ; c) 5000h et d) 1 an et zoom à x15000 pour 5000h de vieillissement.**

L'adhésif B montre une distribution hétérogène (Figure 39) des charges d'alumine de taille moyenne d'environ 5µm dans les échantillons non vieillis.

Son évolution morphologique au cours du temps montre la présence de porosités avec l'apparition préférentielle de microfissures autour des particules d'alumine significative d'une perte d'adhérence entre la charge et la résine au cours du vieillissement hygrothermique.

L'adhésif E quand à lui montre une répartition homogène des charges de faible dimension (0,2µm) Figure 40 a). Après un an de vieillissement, on retrouve la présence de porosité avec une morphologie spongieuse Figure 40 b et c). On n'observe cependant pas la présence de microfissures, et ce, malgré la rigidité certaine de l'adhésif.

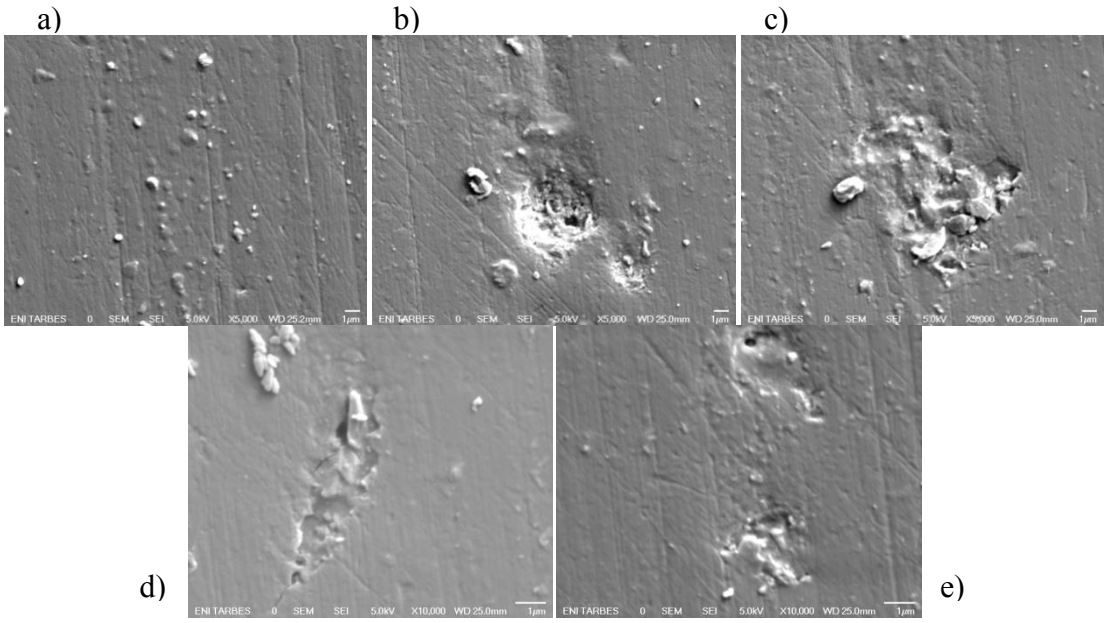



**Figure 40 : Micrographies MEB à différents temps de l'adhésif E : x5000 a) avant vieillissement ; b) et c) 1 an x5000 ; x10000 d) et e) vieilli un an.**

Il semble que la présence des charges de silice permet de réduire les dommages liés à la sorption d'eau. On observe comme pour l'adhésif B des dommages plus sévères autour des charges, ce qui tend à démontrer une concentration de l'eau dans ces zones.

## II.1.3 Etude thermogravimétrique des systèmes vieillis

L'analyse thermogravimétrique permet la mesure en continu de la masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une rampe de température. Cette technique permet de déterminer à travers la mesure de la température de début de dégradation d'un polymère, du nombre des étapes de cette dégradation et de la proportion de la partie inorganique contenu dans le polymère, les processus de dégradation thermique au sein d'un matériau ainsi que les cinétiques associées. La TGA est détaillée en annexe I.

Les courbes ci-dessous (Figure 41) représente l'évolution thermogravimétrique des cinq adhésifs en fonction de la température sous air, avec une vitesse de chauffe de 5°C/min.

Pour tous les adhésifs, la dégradation se déroule en deux étapes principales. La première a lieu sur la gamme de températures comprises entre 300 et 450°C on observe une thermolyse du polymère comparable pour des systèmes époxy/amine [6] ; [10] ; [35] ; [47]. La seconde étape après 400°C conduit à la dégradation totale du polymère sous air par un mécanisme de type thermo-oxydation, dégradation par effets combinées de la chaleur et de l'oxygène qui mène à la disparition du carbone sous forme de $CO_2$, de l'hydrogène, sous forme d'eau et de

l'azote sous forme de $NO_3$. Il faut cependant noter que les deux étapes et particulièrement l'étape de type thermo-oxydation est décalée vers les hautes températures pour les systèmes contenant de la novolaque.

La stabilité thermique d'un polymère dépend essentiellement des natures chimiques de la résine et du durcisseur d'après Patterson-Jones, Smith et Dyakonov [14]. Ils observent ainsi que les polymères à base de résines Novolaques sont plus résistants que ceux à base de DGEBA.

La présence de charges thermiquement conductrices (alumine et silice) entraine un décalage des étapes de dégradation vers de plus hautes températures mais ne modifie pas les types et les cinétiques de dégradation au regard des similitudes de forme des couples de courbes Adhésif A/Adhésif B et Adhésif D/Adhésif E. On évalue le taux de charges d'alumines, non dégradées, à 35%±5%. Comme le système chargé de silice n'est pas totalement dégradé dans la gamme de température étudiée, il est impossible de déterminer le pourcentage résiduel de charges correspondant à la silice.

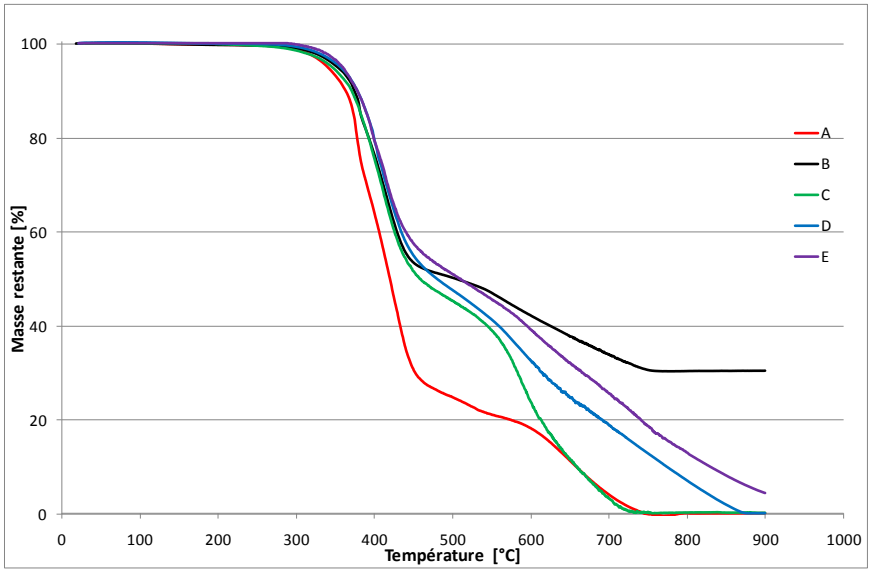



**Figure 41 : Analyse thermogravimétrique de différentes formulations.**

La Figure 42 représente la cinétique de désorption d'échantillons d'adhésif A vieillis pendant plusieurs durées de vieillissement à 40°C et 95% d'humidité relative. Les balayages ont été effectués à 5°C/min sous air.

La stabilité thermique de l'adhésif vieilli diminue avec le temps d'exposition avec un profil de dégradation identique à celui de l'adhésif non vieilli.

Les résultats font apparaitre un séchage important au cours de la montée en température jusqu'à 210°C que nous pouvons considérer comme la température permettant le séchage total de l'adhésif. La perte de masse liée à un séchage de l'échantillon augmente avec le temps de

vieillissement comme le montre l'exemple de l'adhésif A ci-dessous à différents temps de vieillissement et est également observé pour les cinq formulations comme le montrent les thermogrammes des adhésifs vieillis un an ci-dessous.

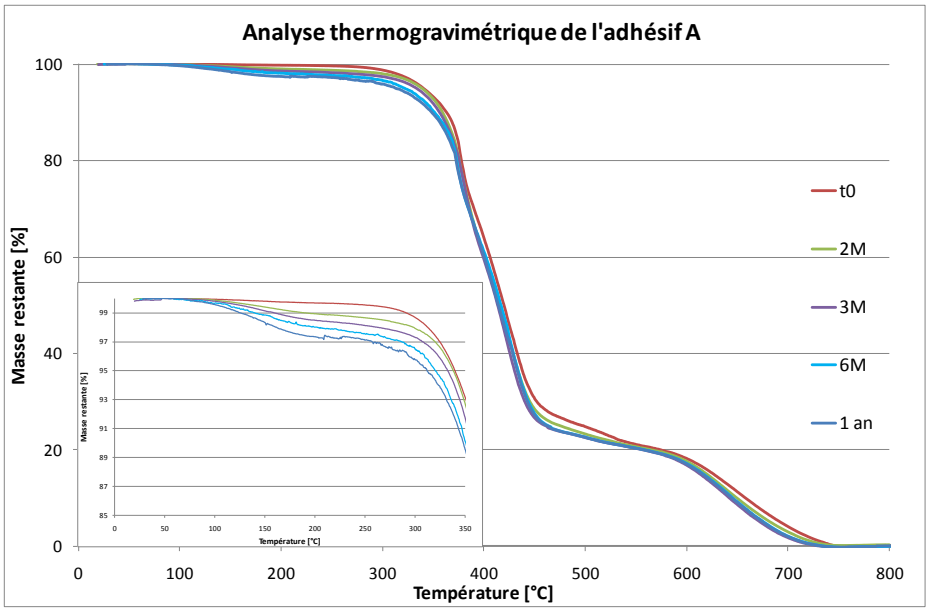



**Figure 42 : Analyse thermogravimétrique de l'adhésif A à différents temps de vieillissement (a).**

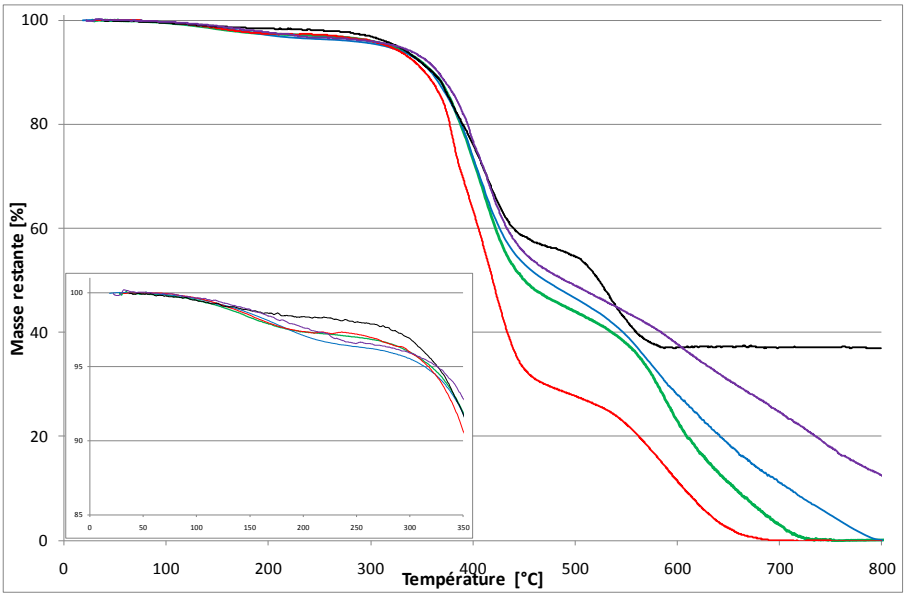



**Figure 43 : Analyse thermogravimétrique des cinq formulations vieillies un an (b).**

En rapportant la variation de masse de l'adhésif B à la seule masse du polymère (-35% de charges alumine), on retrouve une variation de masse liée à la désorption équivalente à celle de l'adhésif A.

Les courbes de la Figure 44 représentent la variation de masse des différentes formulations au cours de la sorption identifiée par gravimétrie ainsi que la perte de masse liée au séchage de l'échantillon à 210°C par ATG.

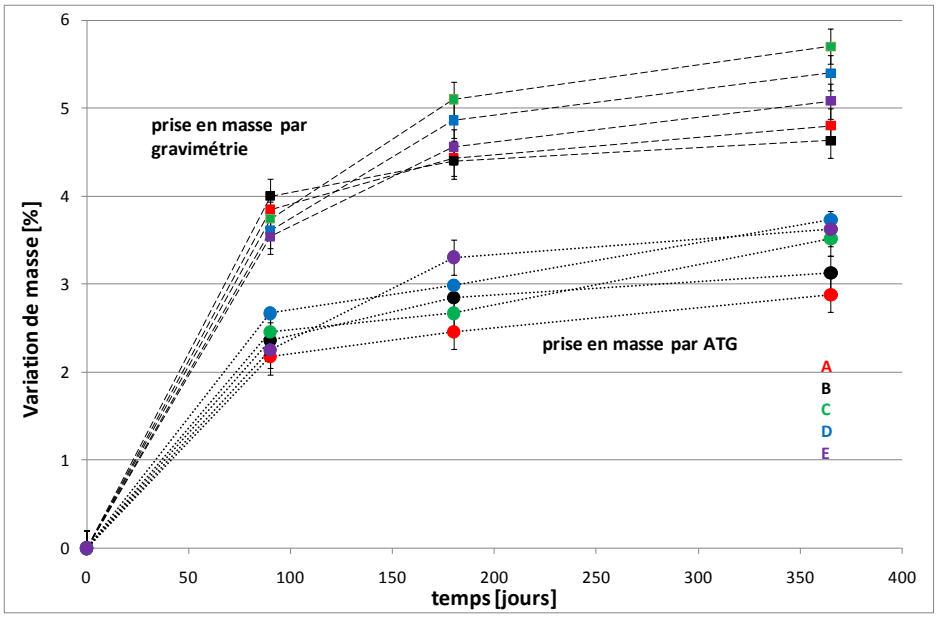



**Figure 44 : variation de masse par gravimétrie et ATG au court du vieillissement.**

Les courbes ci-dessus montrent un profil équivalent de la variation de masse, avec une stabilisation après six mois de vieillissement.

Par conséquent les courbes de thermogravimétrie confirment une prise en masse supérieure des systèmes à base de novolaque.

On note cependant un écart non négligeable entre les variations de masse par gravimétrie et par ATG. Rappelons que la masse initiale prise en compte en gravimétrie est celle de l'échantillon sec ($M_{t0}$) tandis que la masse de référence en ATG est celle de l'échantillon vieilli (Mt) supérieure. Après observation des courbes de gravimétrie en désorption à 150°C, nous avons émis l'hypothèse que la variation de masse de l'adhésif pouvait être en partie attribuée à une transformation chimique du réseau irréversible. Une modification chimique entrainerait alors une variation de la masse moléculaire de la résine, et ici un gain de masse qui diminuerait la proportion d'eau. Cette hypothèse doit être confirmée par analyse chimique sur des échantillons vieillis.

## II.1.4 Etude de la perte de Tg par (ou ATD) DSC modulée

Afin d'étudier les variations de la température de transition vitreuse au cours du vieillissement une étude par DSC modulée a été menée.

Au-delà du seul mode de fonctionnement classique, cette DSC présente l'avantage de pouvoir être pilotée en mode modulée qui consiste à faire osciller sinusoïdalement la température autour d'une rampe linéaire continue. Cette modulation de signal est très intéressante car elle permet de séparer dans la réponse calorimétrique de l'échantillon les phénomènes cinétiques de ceux qui ne le sont pas. Parmi les phénomènes cinétiques (composante ≪ non réversible ≫), on peut citer la relaxation enthalpique, l'évaporation, la cristallisation, la décomposition, la réticulation d'un polymère, … La classe des phénomènes réversibles englobe la transition vitreuse et la fusion. Cette séparation des composantes induit la création de deux thermogrammes spécifiques. Il est alors beaucoup plus simple de s'affranchir de l'effet parasite de deux phénomènes concomitants. Le balayage en température est réalisé avec une vitesse de 5°C/min et avec une modulation de 40 secondes et une amplitude de ±0.53°C. Une vitesse de balayage de 10°C/min ne permet pas d'avoir suffisamment de modulation pour faire apparaitre une transition vitreuse. Les courbes obtenues sont semblables à l'exemple de l'adhésif A ci-dessous Figure 45**.**

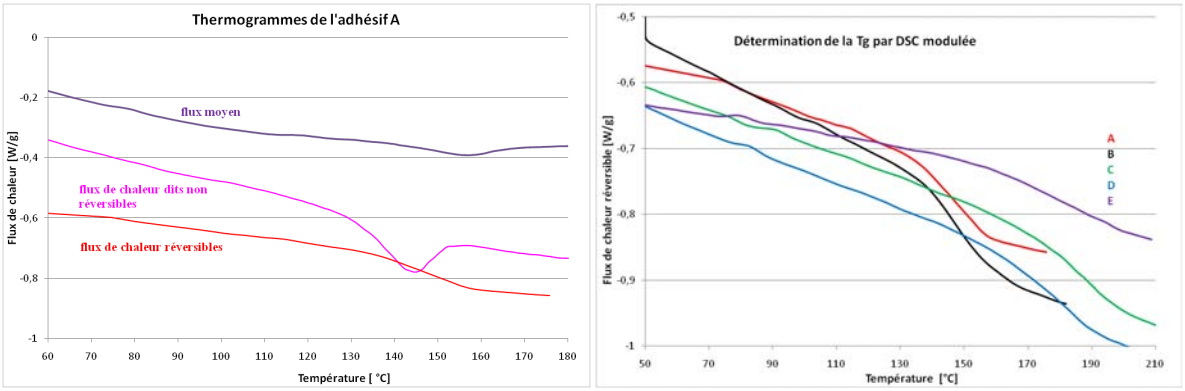



**Figure 45 : (a) Thermogrammes de l'adhésif A montrant les différents flux de chaleurs déterminés par DSC modulée et (b) focalisation sur le signal réversible pour les cinq adhésifs : détermination de la transition vitreuse à 5°C/min.**

La température de transition vitreuse est relevée sur la courbe de flux de chaleur réversible de la même façon qu'en DSC classique au cours du premier balayage de 50 à 180°C pour les adhésifs A et B et de 50 à 220°C pour les adhésif C, D et E comme il apparait Figure 45 (b).
La Figure 46 regroupe les variations de Tg en fonction du temps de vieillissement pour les cinq adhésifs.

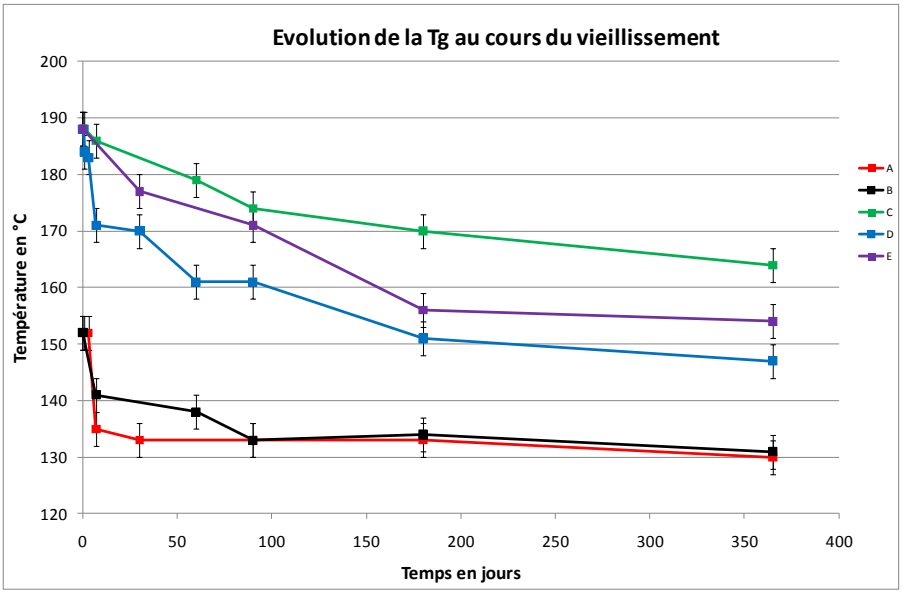



**Figure 46 : Variation de la température de transition vitreuse au cours du vieillissement hygrothermique.**

La température de transition vitreuse chute de façon importante sur les premiers temps de vieillissement et se stabilisent lentement entre six mois et un an de vieillissement.

La variation de perte de Tg maximale est d'environ 17 et 18% respectivement pour les adhésifs à base de DGEBA A et B, menant à des Tg vieillies proches de 130°C. La présence de charges alumine a peu d'impact sur la variation de Tg au cours du vieillissement. Les adhésifs contenant la résine novolaque et dont les Tg initiales sont supérieures conservent des Tg plus élevées après vieillissement autour de 150°C. Cependant la diminution de Tg est nettement plus sévère avec une variation de 27% pour l'adhésif D et 22% pour l'adhésif E. On constate une fois encore l'effet bénéfique de la présence des particules de silice hydrophobe. L'adhésif à base de DGEBA et de novolaque C, quand à lui montre une variation de température proche de celle de l'adhésif A (DGEBA seule) de l'ordre de 15% après un an de vieillissement. Il apparait que les résines DGEBA résistent mieux au vieillissement hygrothermique.

Afin d'avoir une approche prédictive des températures de transition vitreuse, les modèles de Fox et de Kelley Bueche sont appliqués à partir de la prise en eau relevée sur les courbes de gravimétrie et les coefficient de dilatation déterminé par TMA pour les cinq adhésifs.

Les paramètres empiriques correspondant à l'eau utilisés sont ceux de l'eau libre ($Tg_{eau}$= -137°C et $\alpha_{eau}=4^{*}10^{-3}$/°C) puisque les deux modèles ne font pas l'hypothèse de la création d'interactions eau/polymère.

Les courbes ci-dessous représentent les valeurs théoriques calculées à partir des modèles ainsi que les valeurs expérimentales.

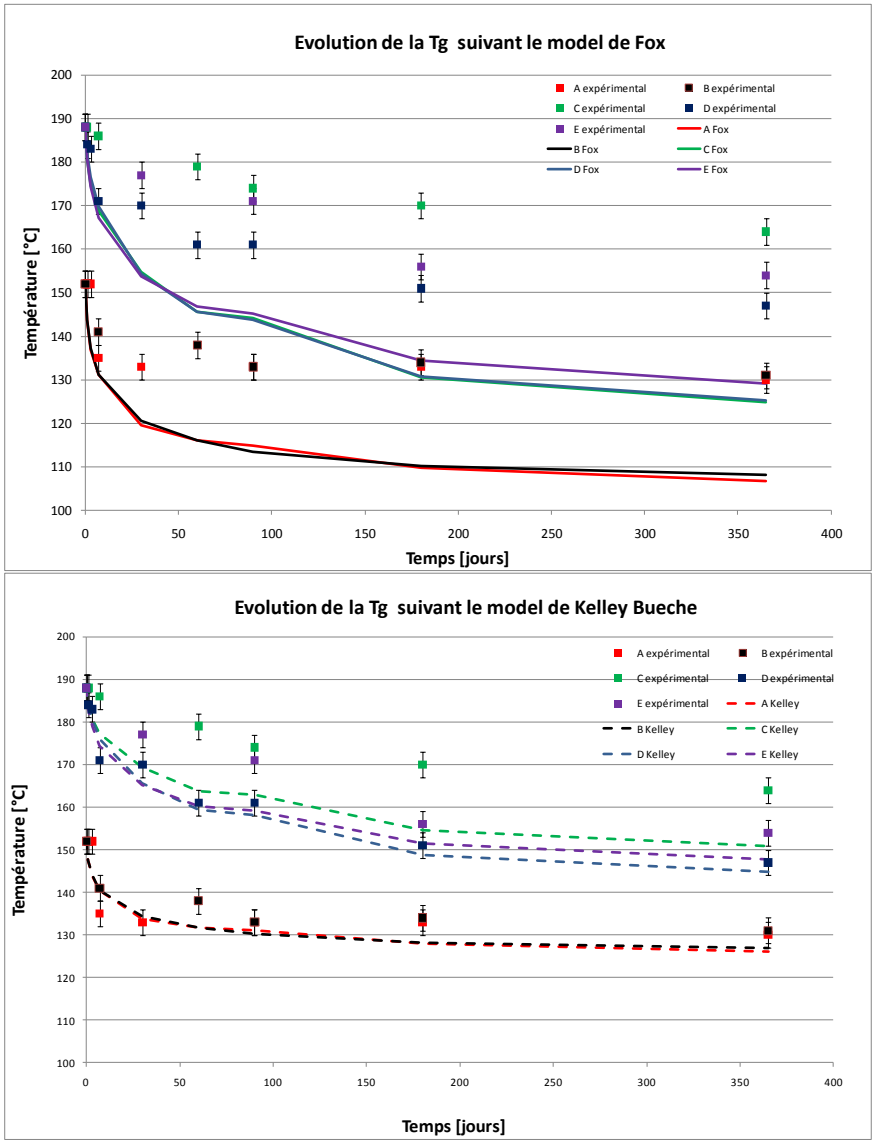



**Figure 47 : Modélisation de la variation de Tg par les modèles de Fox et de Kelley Bueche.**

Les deux modèles mènent à des valeurs de Tg inférieures aux valeurs réelles sur les temps de vieillissement supérieurs à une semaine. L'écart entre le modèle de Fox et les valeurs expérimentales est beaucoup plus sévère qu'avec le modèle de Kelley Bueche. L'additivité des volumes libres semble mieux correspondre à la variation de Tg qu'une loi des mélanges. L'utilisation d'une valeur de Tg et de $\alpha_{eau}$ de l'eau constante et égale pour chaque adhésif dans le modèle de Kelley Bueche est peu satisfaisante. La synthèse bibliographique proposée précédemment met en exergue que la Tg de l'eau pour une formulation adhésive donnée, dépend fortement des interactions qu'elle forme avec le réseau polymérique entrainant une modification locale de la pression et donc de $\alpha_{eau}$ entre autres. Puisque ces interactions évoluent en fonction de la formulation et au cours du vieillissement, nous avons fait varier

$Tg_{eau}$ et $\alpha_{eau}$ simultanément dans le modèle de Kelley Bueche pour un fittage optimisé entre données expérimentales et modèle par une approche dichotomique.
Les valeurs numériques déterminées sont regroupées dans le Tableau 19:

**Tableau 19 : valeurs de α et de Tg de l'eau déterminées à partir de la formule de Kelley Bueche.**

| temps de vieillissement | A | | B | | C | | D | | E | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Tg eau [°C] | α eau [$10^3$/°C] | Tg eau [°C] | α eau [$10^3$/°C] | Tg eau [°C] | α eau [$10^3$/°C] | Tg eau [°C] | α eau [$10^3$/°C] | Tg eau [°C] | α eau [$10^3$/°C] |
| 1 semaine | -47,5 | 5,5 | -47,5 | 3,5 | -115,1 | 0.47 | -36,1 | 5,1 | -37,5 | 1,4 |
| 1 mois | -48,8 | 3,9 | -48,6 | 2,9 | -96,5 | 0.81 | -38,2 | 2,8 | -38,3 | 1,6 |
| 2 mois | -49,3 | 3,3 | -49,1 | 3,5 | -97,7 | 0.98 | -39,4 | 3,3 | -38,4 | 1,7 |
| 3 mois | -49,9 | 2,9 | -49,4 | 3,0 | -32,5 | 2,0 | -39,6 | 3,2 | -39,4 | 2,0 |
| 6 mois | -50,2 | 3,1 | -49,8 | 3,2 | -34,2 | 1,4 | -41,5 | 3,4 | -40,9 | 3,1 |
| 1 an | -49,1 | 3,7 | -50,0 | 3,4 | -35,0 | 2,3 | -42,3 | 3,4 | -41,7 | 3,0 |

Les valeurs identifiées montrent peu de variations pour les adhésifs A, B, D et E au cours du temps de vieillissement. La valeur identifiée de α moyenne est évaluée autour de 3,3 $10^{-3}$/°C pour les systèmes A et B et elle peut diminuer jusqu'à une valeur inférieure à $10^{-3}$ /°C pour les systèmes contenant la résine Novolaque. Ces valeurs sont inférieures au coefficient d'expansion thermique de l'eau seule évalué à 4 $10^{-3}$/°C mais supérieures à celles du polymère non vieilli.
Les valeurs de Tg de l'eau autour de -50°C pour les formulations A et B et -40°C pour les formulations D et E sont une preuve complémentaire de l'établissement d'interactions fortes eau/polymères dès les premiers temps de vieillissement. De plus les valeurs supérieures de Tg et inférieures de α pour les systèmes à base de novolaque étayent l'hypothèse déjà énoncée lors de la détermination des coefficients γ et β du modèle de Langmuir, à savoir la présence de type d'interactions d'intensité plus forte entre certains motifs chimiques de la résine Novolaque et des molécules d'eau ou un nombre plus important d'interactions d'intensité fixe.
A l'opposé du comportement des adhésifs A et D, la variation de Tg et α est progressive dans l'adhésif C. Partant de l'hypothèse que le volume libre est supérieur pour l'adhésif C comme en témoigne un plus haut coefficient d'expansion thermique, nous pensons que la formation des interactions eau/polymère est plus progressive dans le temps.

## II.1.5 Caractérisation rhéologiques des systèmes vieillis

Afin de quantifier les modifications au niveau des relaxations moléculaires qui peuvent être engendrées par la présence des molécules d'eau, des essais en torsion rectangulaire ont été réalisés sur des échantillons vieillis à 1 semaine, 1 mois, 3 mois, 6 mois et un an. Les courbes obtenues nous permettent de suivre les modifications physiques du réseau polymère et leur impact sur ses propriétés thermomécaniques. Afin de mieux visualiser les relaxations mécaniques associées à la diffusion de l'eau, nous avons choisi de représenter le facteur de perte tanδ.

Puisque les cinq adhésifs subissent les mêmes modifications au cours du vieillissement (40°C et 95% HR), dans un premier temps, seules les variations de comportement thermomécanique (module vitreux et facteur de perte) de l'adhésif A (Figure 48 ) sont représentées. La notation Tα correspondant à la signature rhéologique de la température de transition vitreuse mesurée au maximum de G'', Tα'est choisie pour noter la transition associée au maximum de tanδ.

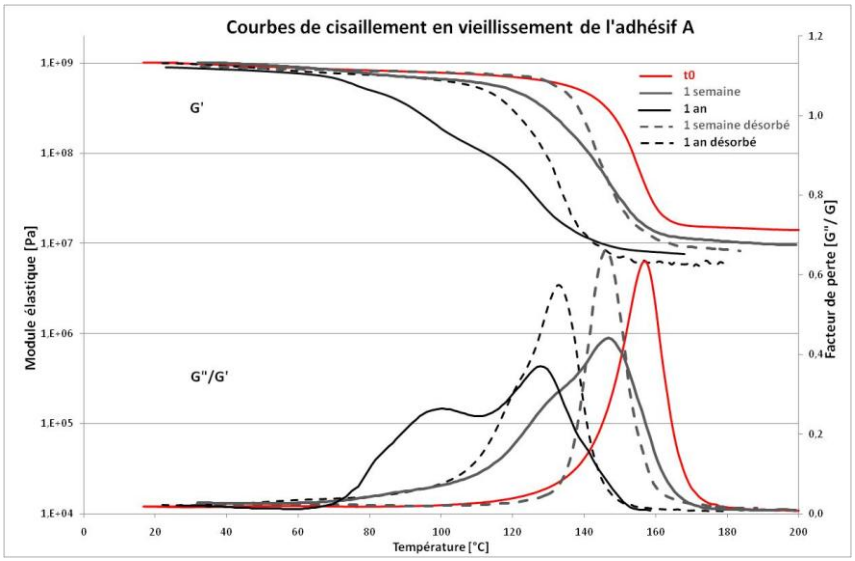



**Figure 48 : Courbes thermomécaniques en cisaillement de l'adhésif A en cours de vieillissement.**

Les modules vitreux varient très peu, autour de 10% quelque soit la durée de vieillissement.

Les courbes relatives à tanδ montrent que Tα' diminue au cours du vieillissement. De plus, le pic de la relaxation α' s'élargit avec l'apparition d'une nouvelle relaxation, sous forme d'épaulement.

Les deux relaxations diminuent en température avec le temps de vieillissement (145°C et 130°C après une semaine, 125°C et 115°C pour trois mois). Dès six mois de vieillissement apparait une troisième inflexion quelque soit l'adhésif.

Comme pour les mesures de gravimétrie après désorption, nous avons choisi 120°C comme température de désorption puisqu'elle est inférieure à la température théorique de désorption (140°C) des interactions de type II. Des échantillons vieillis 1 semaine et un an ont donc été séchés pendant 48 heures à 120°C.

L'épaulement situé à 130°C, après un vieillissement d'une semaine a disparu pour une Tα' inchangée jusqu'à six mois de vieillissement. Pour des temps de vieillissement plus longs, l'épaulement d'amplitude atténuée subsiste et T'α augmente de 10°C après un an de vieillissement. Il est donc probable que les deux types d'eau liée coexistent. Le premier type, facilement « désorbable » car les molécules d'eau forment une seule liaison hydrogène avec le réseau polymère semble correspondre au cas de l'échantillon vieilli pendant 1 semaine et désorbé à 120°C pendant 48h. On peut également émettre l'hypothèse d'une hétérogénéité de vieillissement dans l'échantillon massique, avec un vieillissement moindre du cœur en comparaison à la surface de celui-ci.

Le deuxième type concerne les molécules d'eau qui forment plusieurs liaisons hydrogènes avec le système polymère. Dans ce cas, une haute énergie d'activation nécessite une plus haute température afin de « sécher » complètement l'échantillon. Il se pourrait que le second type de molécules d'eau prédominent pour les échantillons vieillis pendant 1 an, expliquant la présence d,,eau résiduelle après séchage pendant 48h ; cette même observation est faite à partir de trois mois de vieillissement. Il parait donc que la température T'α inchangée après désorption serait en grande partie contrôlée par des interactions eau-polymère de type II. L'hypothèse de modifications chimiques irréversibles subies par le réseau polymérique est aussi corroborée par ces résultats thermomécaniques.

La ré-augmentation de la Tα' du réseau plastifié après désorption correspond à des temps de vieillissement ( ≥ 6 mois) pour lesquels la masse à saturation en étude gravimétrie (Figure 33) est atteinte. On peut raisonnablement avancer l'hypothèse de la formation de clusters de molécules d'eau libre responsables du gonflement du réseau polymérique qui seraient désorbées à 120°C.

Dans cette partie nous avons étudié l'influence de la nature de la résine époxyde contenue dans les adhésifs sur leur vieillissement. La Figure 49 regroupe les courbes obtenues en

torsion rectangulaire pour les trois adhésifs à temps zéro et après un an de vieillissement et deux jours de désorption à 120°C.

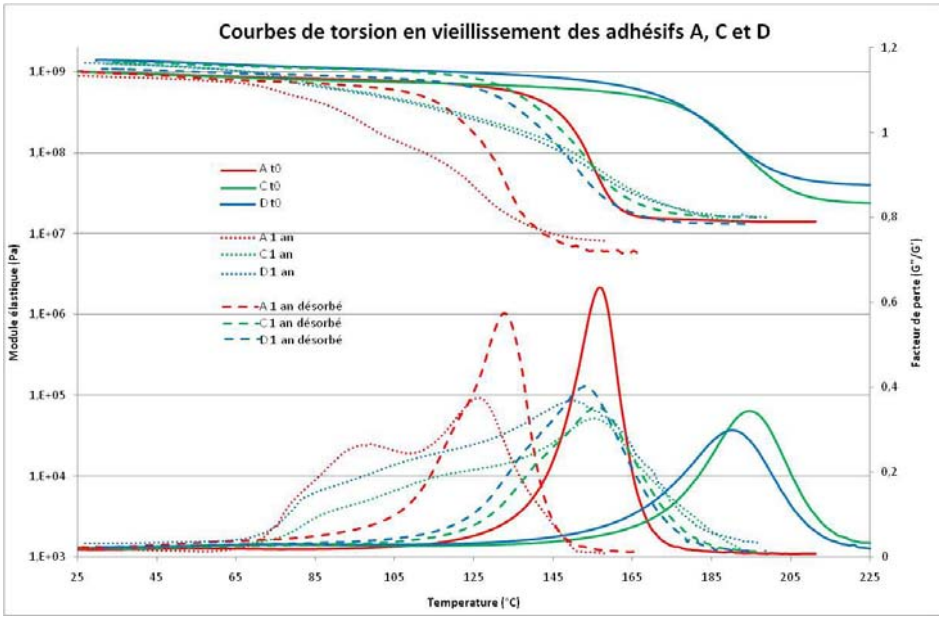



**Figure 49 : Courbes thermomécaniques en cisaillement des adhésifs A, C et D en cours de vieillissement.**

Le comportement thermomécanique des adhésifs C et D est équivalent à celui de l'adhésif A. Il faut cependant noter que les deux relaxations associées aux différents types d'interaction eau-polymère sont de plus grande amplitude pour l'adhésif A soulignant une fois de plus une plus grande perméabilité du réseau à base de DGEBA.

Quelle est l'influence des charges sur la modification des caractéristiques mécaniques et physico-chimiques au cours du vieillissement ?

Pour répondre à cette question, nous avons comparé les courbes obtenues à t0 et après 6 mois de vieillissement pour les couples d'adhésifs A et B, et D et E.

La comparaison des courbes en torsion rectangulaire des adhésifs A et B entre t0 et après 6 mois de vieillissement montre peu d'écart entre les deux adhésifs. De même, nous observions des variations de Tg similaires et une prise de masse équivalente en sorption entre A et B. On peut donc supposer que la perte d'adhérence matrice/charge observées par MEB est due au gonflement de la matrice et à une perte des interactions charge/matrice au profit des interactions eau/polymère.

La diminution de T$\alpha$' est de l'ordre de celle identifiée pour l'adhésif A.

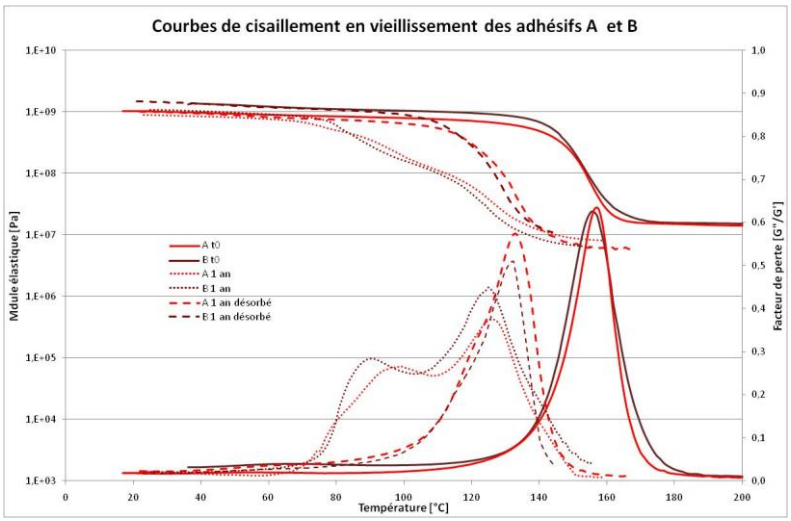



**Figure 50 : Courbes thermomécaniques en cisaillement des adhésifs A et B en cours de vieillissement.**

L'étude avant vieillissement et après un an de vieillissement des courbes de torsion des adhésifs D et E montrent des comportements similaires avec les mêmes inflexions.

On observe une variation de Tα après vieillissement et après vieillissement et désorption moindre pour l'adhésif D, confirmant la variation moindre de Tg observées par DSC modulée.

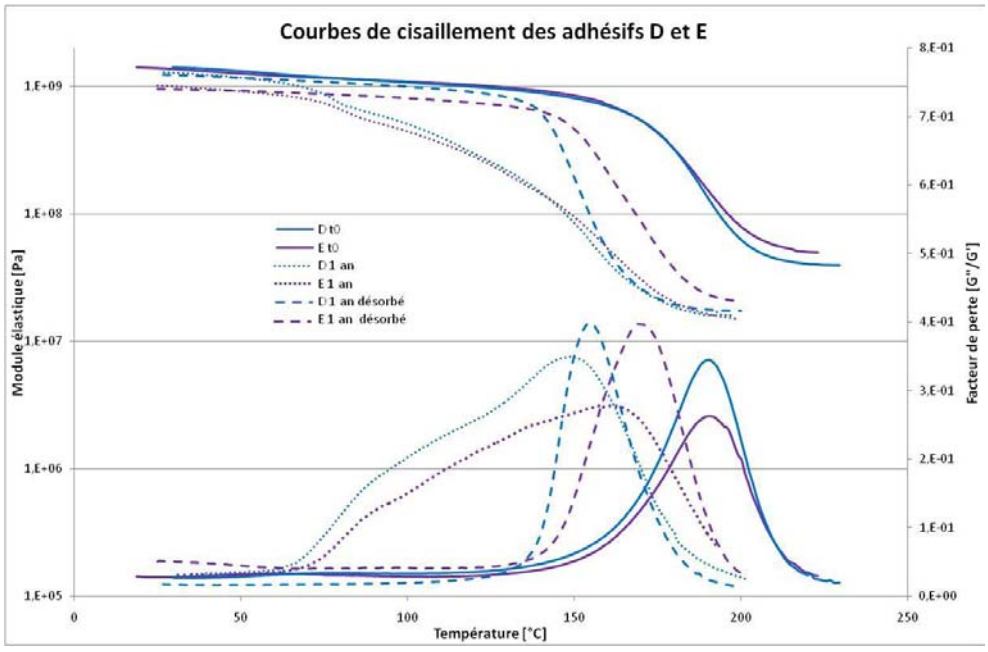



**Figure 51 : Courbes thermomécaniques en cisaillement des adhésifs D et E en cours de vieillissement.**

Ceci combiné à une prise en eau moindre ainsi qu'à la plus faible variation de Tg déterminée par DSC semble confirmer l'intérêt des charges de silices hydrophobes par la réduction des dégradations subies par les résines novolaques.

La résistance de l'interface céramique/adhésif et son évolution en vieillissement est évaluée par flexion trois points dans le chapitre 4. C'est pourquoi un suivi des propriétés en flexion de l'adhésif à l'état vitreux a été réalisé pour les cinq adhésifs.

## II.1.6 Etude par flexion trois points de la variation des propriétés mécaniques des adhésifs en vieillissement.

Les paramètres expérimentaux sont communs à ceux utilisés pour les tests de flexion sur assemblage (chapitre 4). Les éprouvettes parallélépipédiques de 2x50x10mm$^3$ sont sollicitées sur un appareillage INSTRON équipé d'une cellule de charge de 500N avec une vitesse de 0,5mm/min à température ambiante. Les cycles de réticulation ainsi que les protocoles de vieillissement sont identiques à ceux utilisés pour les essais de rhéologie et autres études sur échantillons massiques (gravimétrie, traction…).

Nous étudions la variation du module d'Young de flexion ainsi que de la déformation et la contrainte et la force à rupture des éprouvettes.

La Figure 52 représente les courbes expérimentales obtenues pour les cinq adhésifs à temps zéro ainsi que les données numériques correspondantes.

**Tableau 20 : Données numériques expérimentales des adhésifs non vieillis soumis à la flexion trois points.**

| | module d'Young GPa | Déformation à rupture % | Force à rupture N | Contrainte à rupture MPa |
|---|---|---|---|---|
| A | 2,96±0,5 | 4,2±0,3 | 91±3 | 113±4 |
| B | 4,08±0,1 | 2,51±0,2 | 74±4 | 92±4,6 |
| C | 3,63±0,1 | 3,58±0,5 | 95±17 | 117±21 |
| D | 3,86±0,7 | 3,86±0,8 | 88±6 | 109±8 |
| E | 3,34±0,4 | 2,78±0,8 | 77±6 | 95±6 |

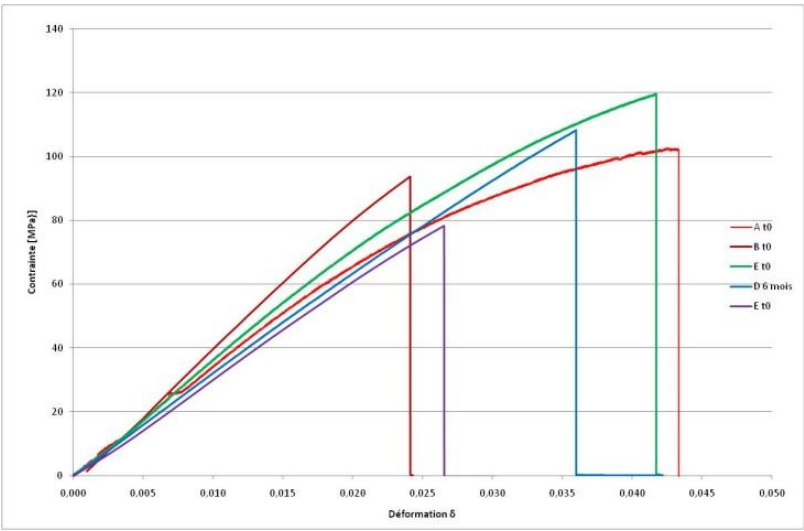



**Figure 52 : Courbes de flexion des adhésifs non vieillis.**

Les courbes et valeurs à temps zéro montrent des modules d'Young en flexion supérieurs à ceux mesurés par traction pour les adhésifs A, C et D (respectivement de 2,3 ; 2,7 et 2,9 GPa). On retrouve cependant une valeur inférieure du module de A et des modules équivalent pour C et D. Les contraintes à ruptures sont très proches pour les systèmes A et C. L'adhésif D, plus fragile a quand à lui une contrainte à rupture inférieure ; il en va de même pour les systèmes chargés de céramiques. La plus grande ductilité des systèmes A et C est nettement visible sur l'aspect des courbes ainsi qu'à partir des valeurs de déformation à rupture déjà observées en traction. L'écart entre les allongements à rupture des systèmes contenant de la DGEBA A et C et l'adhésif D ainsi que pour les systèmes chargés de céramique sont cependant moindre en flexion qu'en traction. La résistance de nos systèmes chargés est meilleure en flexion qu'en traction.

La Figure 53 regroupe les courbes contrainte/déformation en flexion obtenues pour les cinq adhésifs à temps zéro et après un vieillissement de six mois. Le Tableau 21 récapitule les valeurs des modules, contrainte et allongement à six mois de vieillissement.

**Tableau 21 : Données numériques expérimentales des adhésifs soumis à la flexion trois points après six mois de vieillissement.**

| | Module d'Young GPa | Déformation à rupture % | Force à rupture N | Contrainte à rupture MPa |
|---|---|---|---|---|
| A | 3,07±0,3 | 6,8±0,2 | 94±3 | 116±4 |
| B | 4,28±0,7 | 2,08±0,2 | 65±13 | 81±16 |
| C | 3,59±0,2 | 3,67±1 | 95±9 | 117±11 |
| D | 2,93±0,3 | 3,44±0,2 | 80±3 | 99±4 |
| E | 2,93±0,1 | 2,77±0,2 | 66±5 | 82±6 |

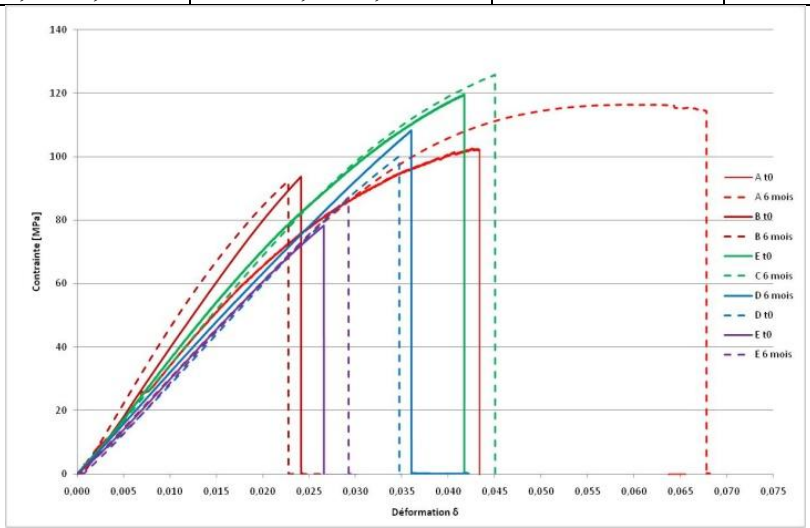



**Figure 53 : Courbes de flexion des adhésifs initiaux et après six mois de vieillissement.**

Après vieillissement, les propriétés mécaniques en particulier le module d'Young varie peu aux incertitudes près. Ceci tend à confirmer les très faibles variations des modules vitreux de cisaillement observé par torsion rectangulaire. On constate cependant un comportement de plus en plus ductile de l'adhésif A avec une augmentation de son allongement à rupture liée à la plastification du système.

Les courbes ci-dessous sont relatives à la variation de l'allongement à la rupture ainsi qu'au module d'Young sur les six mois du vieillissement.

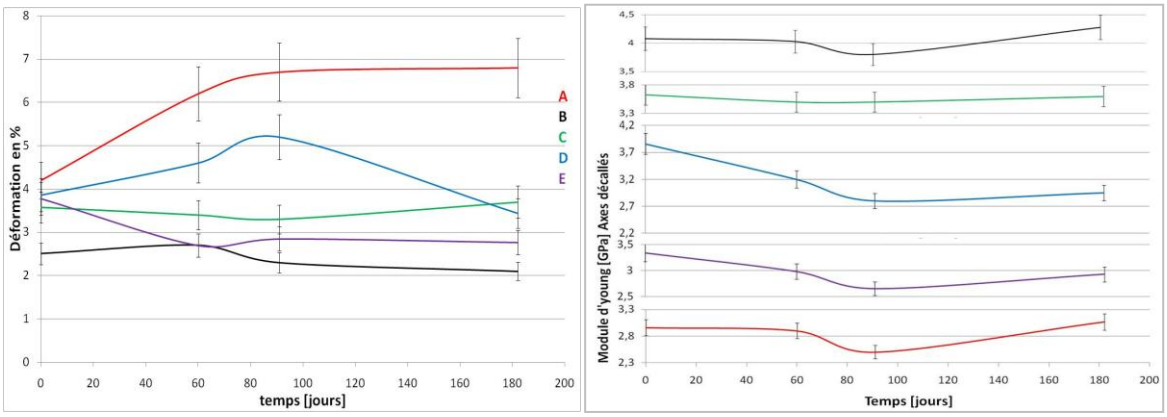



**Figure 54 : variation de l'allongement à la rupture et du module d'Young au cours du vieillissement.**

La variation du module d'Young est relativement faible aux regards des incertitudes de mesure (inférieurs à 10%). Cependant et malgré l'apparence très proche des courbes initiales et après six mois de vieillissement l'adhésif D présente une diminution que l'on peut considérer comme significative de son module d'Young de l'ordre de 25% stabilisé après trois mois de vieillissement. La variation de son allongement à la rupture semble montrer une plastification similaire à celle de l'adhésif A sur les premiers temps de vieillissement.

Cependant, tandis que cette variation se stabilise pour A, l'allongement à la rupture de D chute montrant ainsi une fragilisation du réseau propice à la rupture. Cette fragilisation de l'adhésif peut s'expliquer par la présence de dommages importants du réseau observés par MEB. Des variations moindres sont constatées pour l'adhésif E pouvant relever de l'incertitude sur la mesure, cependant on retrouve une chute de module d'Young de l'ordre de 12% seulement.

L'adhésif B montre peu de variations d'allongement à la rupture en vieillissement en comparaison au comportement de l'adhésif A laissant pensant que les charges participent fortement à la tenue mécanique en grande déformation croissante jusqu'à rupture. La courbure de la courbe témoigne cependant d'une diminution de la zone linéaire et donc d'une plus

grande ductilité de l'adhésif B après vieillissement. La perte de cohésion matrice alumine au cours du vieillissement qui devrait correspondre à une chute des contraintes n'est pas mise en évidence ; peut-être est-elle compensée par la plastification de la matrice en présence d'eau.
L'adhésif C ne montre quasiment aucune variation de ses propriétés mécaniques à l'état vitreux. On ne constate ni réelle plastification ni fragilisation du polymère et ce, malgré une prise en eau par gravimétrie supérieure. L'adhésif C combine avantageusement la meilleure tenue structurale de l'adhésif D tout en évitant un endommagement par fissure après vieillissement dû au gonflement de par la part de « souplesse » apportée par l'adhésif A sans pour autant plastifier.

Lors de l'étude des conséquences du vieillissement sur les caractéristiques physico-chimiques des polymères, nous avons montré qu'après désorption des échantillons vieillis pendant trois mois, la valeur de T$\alpha$'n'est pas modifiée. Nous avons émis l'hypothèse d'une double origine : la présence de sites d'interactions fortes entre les molécules d'eau et le réseau polymérique rendant la désorption de l'eau difficile et la possibilité de modifications chimiques.
Afin de vérifier cette seconde hypothèse, une étude par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier a été menée en mode ATR surfacique.

### II.1.7 Etude par infrarouge des modifications chimiques des systèmes adhésifs

Rappelons que tous les spectres ont été normalisés par rapport à la 1507cm$^{-1}$, (confère chapitre 2) lors de la détermination des taux de réticulation.

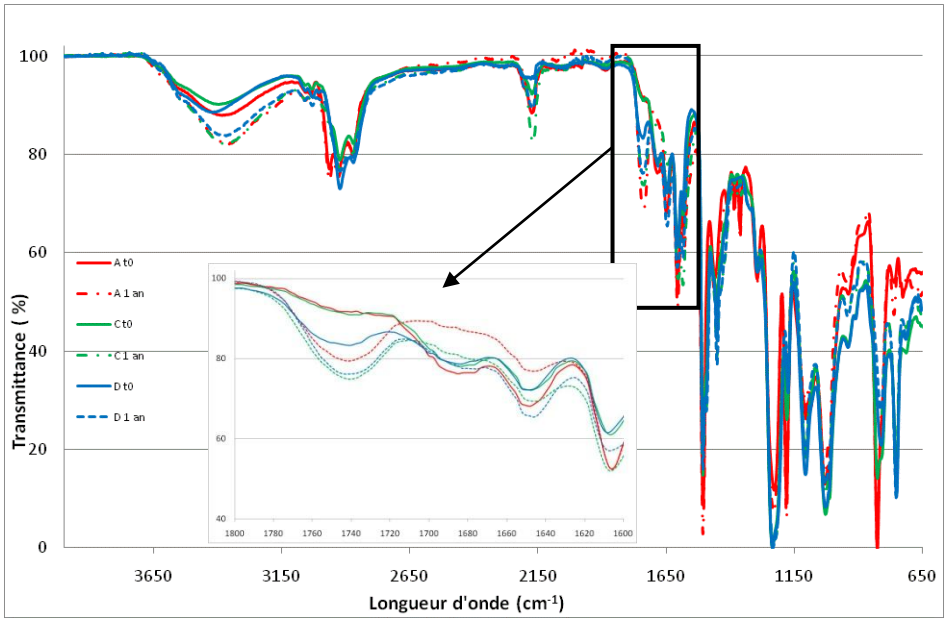



**Figure 55 : Spectres infrarouge avant vieillissement et après six mois des adhésifs A, C et D.**

La comparaison des spectres des adhésifs A, C et D vieillis (Figure 55) montre une augmentation de la bande attribuée à la vibration des liaisons hydroxyles, située entre 3200-3600 $cm^{-1}$.

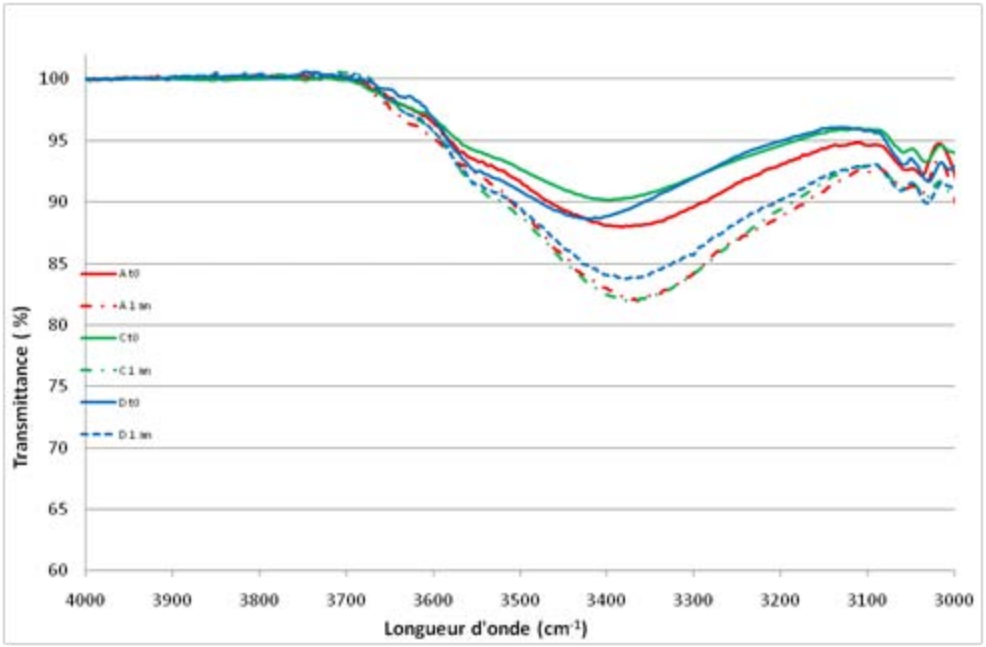



**Figure 56 : Spectres infrarouge avant vieillissement et après six mois des adhésifs A, C et D, étude des longueurs d'ondes de vibration des OH entre 3000 et 4000$cm^{-1}$.**

Cette augmentation correspond à la présence de molécules d'eau de type liée et libre dans le réseau. Elle apparaît plus importante pour les formulations DGEBA/novolaque et

Novolaque/novolaque confirmant ainsi les observations faites sur les courbes de gravimétrie (haute masse M∞ à saturation).

Après désorption, réalisée sur l'adhésif A, cette bande ne revient pas totalement à son état initial. L'écart entre vieilli et désorbé devient plus important avec l'augmentation du temps de vieillissement. La présence d'eau liée au réseau polymère, observée sur les courbes de caractérisation thermomécanique et de gravimétrie dont la quantité augmente avec le temps de vieillissement est alors confirmée. La même tendance est observée pour les adhésifs C et D.

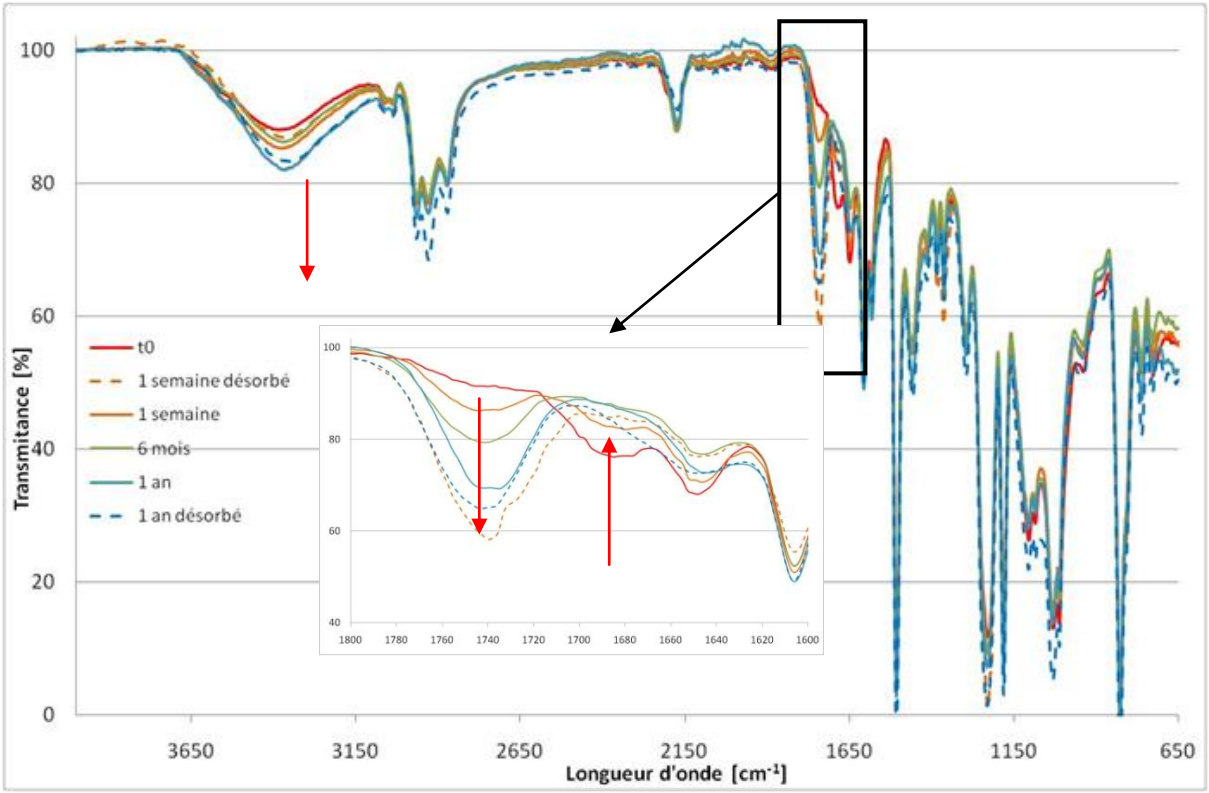



**Figure 57 : Spectres infrarouge de l'adhésif A au cours du vieillissement hygrothermique.**

Dés les premiers temps de vieillissement **(**Figure 57**),** il apparait aussi une augmentation d'amplitude des bandes de vibration entre 1710 et 1780cm$^{-1}$ et une diminution d'amplitude des bandes de vibration entre 1680 et 1710cm$^{-1}$. La bande située entre 1710 et 1780cm$^{-1}$est attribuable à la présence de groupements carbonyle (C=O) d'après le mécanisme de Gilbert [18] qui décrit la formation d'oxazolidinone (contenant un groupe d'acide carboxylique) lors de la réaction chimique entre les amines secondaires et les oxyrannes pendant la réticulation Figure 58.

Les attributions expérimentales des bandes infrarouges de la réaction époxyde/DICY est détaillée par les auteurs suivants [8] ; [16] ; [18] ; [20] ; [36].

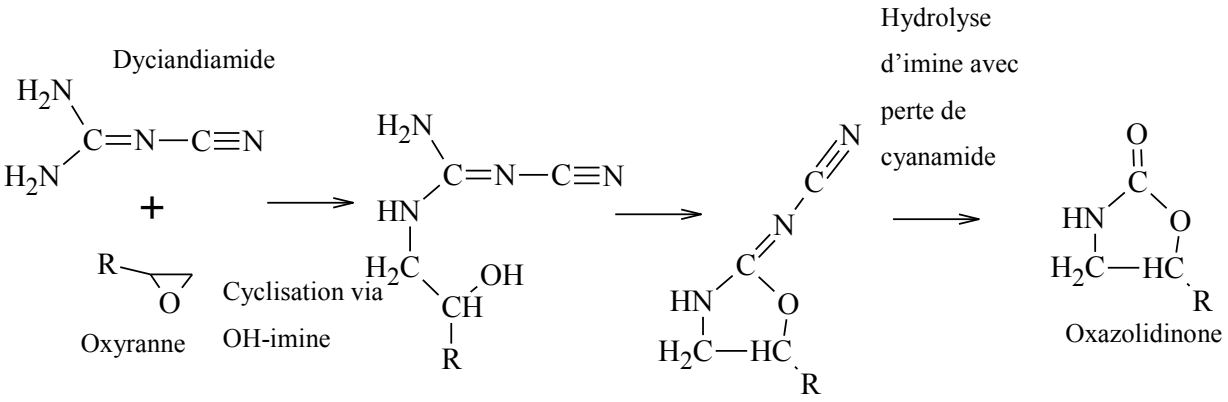



**Figure 58 : Mécanisme de Gilbert [18]**

La présence de groupements amide identifiés par les bandes entre 1680 et 1710cm$^{-1}$ est attribuée à la formation de guanyluré. En effet, selon le mécanisme de Saunders [38] Figure 59, la réaction entre le dicyandiamide et les groupes hydroxyles crée finalement un guanylurea substitué contenant des groupes amides.

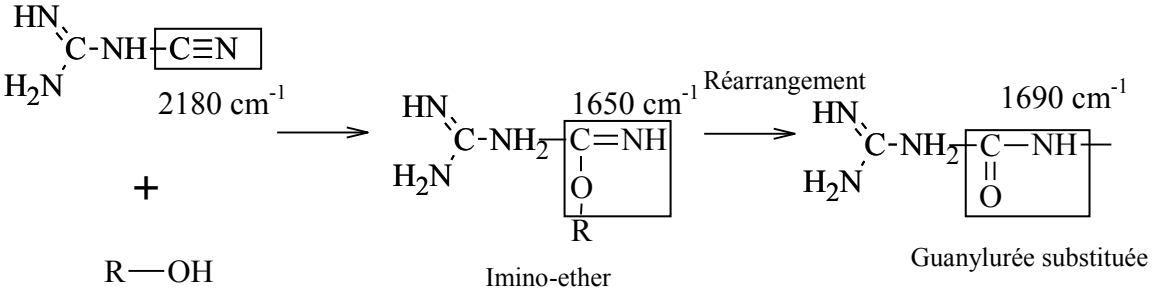



**Figure 59 : Formation des groupements urées suivant le mécanisme de Saunders [38]**

Après vieillissement et vieillissement suivi d'une désorption, les modifications irréversibles des spectres entre 1710 et 1780cm$^{-1}$ et 1630 et 1710cm$^{-1}$ sont attribués à l'hydrolyse des groupements de l'amide (diminution de la bande associée à 1680-1710cm$^{-1}$)) produisant ainsi

des acides carboxyliques (1710-1780cm$^{-1}$) suivant le mécanisme réactionnel ci-dessous, activé en atmosphère hygrothermique :

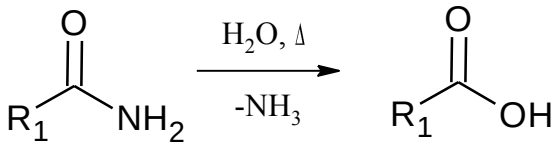



**Figure 60 : formation des acides carboxyliques par hydrolyse des amides.**

De plus le passage d'une fonction amide (de masse molaire 44g/mole) à une fonction acide carboxylique (de masse molaire 45 g/mole) crée un gain de masse de 1g/mole, expliquant ainsi la masse résiduelle observée après désorption à 120°C et ainsi que l'écart entre les pertes de masse déterminées par ATG et la prise en eau évaluée par gravimétrie pour les différents adhésifs.

Ce phénomène est amplifié (Figure 57 zoomée) par l'apport de chaleur due aux désorptions. Après un an de vieillissement, la totalité des groupements amides est consommé**.** Malgré l'apport de chaleur lié à la désorption l'amplitude de la bande des acides carboxyliques n'évolue donc plus. Les constatations faites sur la base des courbes de l'adhésif A sont communes aux autres adhésifs. La consommation totale des groupements amides étant constatée après un an de vieillissement pour tous les adhésifs.

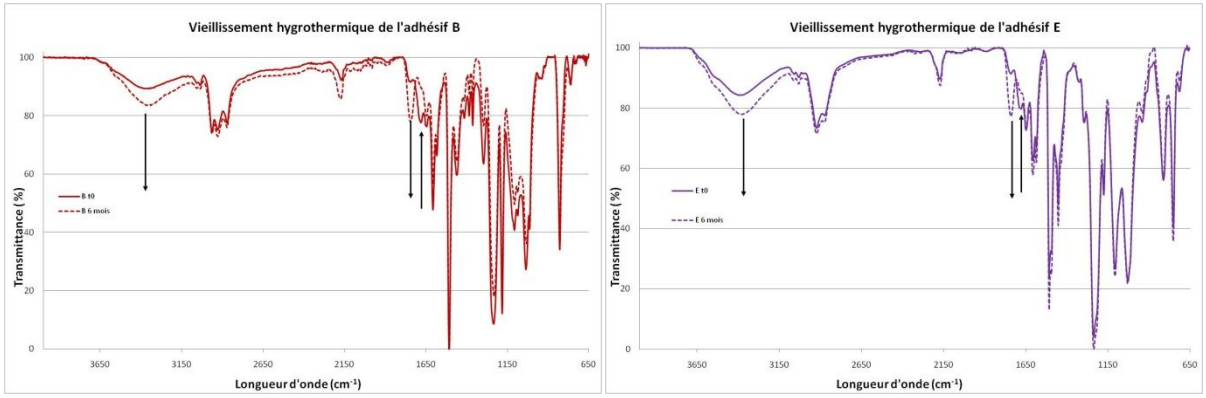



**Figure 61 : Spectres infrarouge des adhésifs B et E au cours du vieillissement hygrothermique.**

La présence de charge dans les formulations B et E n'entraine pas d'autres modifications comme le montre les spectres infrarouge ci-dessus.

# CONCLUSION

La quantification de la durabilité des assemblages collés en atmosphère chaude et humide met en jeu des phénomènes qui nécessitent d'appréhender les mécanismes de dégradation des adhésifs puis des interfaces. Ce chapitre a été consacré à l'étude de l'influence de la nature chimique des formulations sur le niveau de perte des propriétés mécaniques des adhésifs à l'état massique et sur l'influence et la nature des mécanismes physiques et chimiques de dégradation.

L'étude gravimétrique en vieillissement sur une durée de un an montre une pénétration de l'eau au sein du polymère contrôlée par une cinétique de sorption de type Carter et Kibler établissant la coexistence d'eau dite libre et d'eau liée au polymère avec des probabilités de passage de l'un à l'autre durant la diffusion.

Les coefficients de diffusion calculés sont inférieurs pour les systèmes contenant de la Novolaque. Il est donc probable que le nombre d'interactions eau/polymère soit supérieur dans les systèmes à base de Novolaque. De plus les valeurs supérieures de $\gamma$ et $\beta$ pour les adhésifs A et B témoignent d'une plus grande capacité de passer d'un état libre à lié et vice-versa. On peut donc émettre l'hypothèse de type d'interactions d'intensités plus faibles dans les systèmes ne contenant que de la DGEBA. La prise en eau à saturation est supérieure pour les adhésifs à base de Novolac pour des temps longs de vieillissement qui peut s'expliquer en partie par la création de microfissures dues à la haute rigidité de la novolac, observées par microscopie électronique à balayage pouvant se remplir d'eau. L'adhésif C présente le profil le plus éloigné de la modélisation avec une masse à saturation la plus élevée. Contrairement à l'adhésif D la structure polymérique ne fissure pas, rappelant le comportement plus ductile du mélange DGEBA/Novolac comparativement aux adhésifs uniquement à base de Novolac. Il en va de même pour l'adhésif A. Cette masse à saturation peut s'expliquer par la présence de deux chaines à encombrement et donc mobilité différents.

La présence des charges de silice hydrophobes semble être responsable de la nette diminution de la prise en eau à saturation de l'adhésif E par comparaison avec l'adhésif D sans toutefois affecter le coefficient de diffusion.

Les essais de désorption ont montré une irréversibilité partielle de la prise en eau après deux mois et un an de vieillissement et ce même à 150°C. Ceci confirme ainsi l'établissement rapide d'interactions fortes entre le polymère et le diluent et/ou l'occurrence d'une

modification chimique du système entrainant une augmentation de la masse moléculaire de l'adhésif.

Une étude morphologique par microscopie électronique à balayage a permis d'identifier des modifications morphologiques très dépendantes des paramètres des formulations.

Les adhésifs A et C contenant de la DGEBA ne semble présenter qu'une légère porosité dès 50h de vieillissement, accompagnée d'une morphologie « spongieuse » au bout de 5000h de vieillissement. L'adhésif D présente, en plus de la morphologie spongieuse, des microfissures explicables par un gonflement différentiel important au sein du matériau lié à la plus grande rigidité du système identifié dans le chapitre précédent (masse entre point d'enchevêtrement et essais de traction).

Par ailleurs, la présence de charges de silice apporte un effet bénéfique puisque aucune microfissure n'apparait pour la formulation E. La formulation B contenant des particules d'alumine montre une perte de la cohésion matrice particule au cours du vieillissement avec l'apparition préférentielle de microfissures autour des particules d'alumine**.**

Les études thermomécaniques par torsion rectangulaire ont confirmé la présence dans les différents systèmes d'eau liée. Elles ont également permis d'évaluer la variation de la température de transition α, signature d'un état vitreux à un état caoutchoutique au cours du vieillissement et des modules élastique vitreux et caoutchoutique des systèmes étudiés. Nous avons ainsi pu établir une stabilisation des propriétés des adhésifs au cours du vieillissement entre six mois et un an ainsi qu'une réversibilité partielle des variations de propriétés par désorption. La variation de température de transition α ainsi que de la Tg évaluée par DSC modulée des systèmes contenant de la novolaque (C, D et E) est supérieure à celle de l'adhésif B mais se stabilise à des températures répondant au cahier des charges contrairement aux systèmes à base de DGEBA.

L'étude de la variation des propriétés mécaniques en flexion des différentes formulations vieillis sur six mois, montrent une plastification de l'adhésif A supérieure aux deux autres mélanges de résines. L'adhésif B montre peu de variations d'allongement à la rupture en vieillissement en comparaison au comportement de l'adhésif A laissant pensant que les charges participent fortement à la tenue mécanique en grande déformation croissante jusqu'à rupture. La première croissance de l'allongement à la rupture suivie d'une chute de la valeur pour l'adhésif D confirme une première plastification de D par insertion d'eau suivi d'une fragilisation par fissuration.

L'adhésif C ne montre quasiment aucune variation de ses propriétés mécaniques à l'état vitreux ; on ne constate ni réelle plastification (inconvénient de l'adhésif A) ni fragilisation

(inconvénient de l'adhésif D) du polymère et ce, malgré une prise en eau par gravimétrie supérieure.

L'étude des modifications chimiques des systèmes par infra-rouge à transformée de Fourier à permis, d'une part de confirmer la présence d'eau de plus en plus importantes au cours du vieillissement, mais également la présence de modifications chimiques irréversibles pour tous les systèmes étudiés. En effet, des groupements amides sont transformés en acide carboxylique. La présence des groupements amides est liée à la nature du durcisseur, soumis au cours de la réaction de réticulation à des réarrangements et réaction secondaires. La transformation s'avère par ailleurs irréversible et totale après un an de vieillissement. Cette modification chimique entraine comme attendu une augmentation de la masse molaire du système, expliquant ainsi la masse résiduelle observée après désorption à 120°C et ainsi que l'écart entre les pertes de masse déterminées par ATG et la prise en eau évaluée par gravimétrie pour les différents adhésifs.

Ce chapitre nous a permis d'établir les variations de propriétés des adhésifs au cours du vieillissement. Elle confirme l'impossibilité d'utiliser les systèmes à base de DGEBA dont les propriétés, bien qu'intéressantes, se révèlent insuffisantes en vieillissement pour l'application. Elle a également montré l'intérêt de l'insertion de charges de silice dans la formulation novolaque/novolaque, qui permettent d'éviter le gonflement différentiel dû à la diffusion de l'eau dans des systèmes à faible masse entre points de réticulation. Par ailleurs, l'association des systèmes novolaque/DGEBA semble particulièrement intéressante pour la stabilité des propriétés thermomécaniques en vieillissement malgré une prise en eau relativement élevée.

# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES


[1] Michael J. Adamson. Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials. *Journal of Materials Science*, 15(7):1736–1745, July 1980.

[2] Mamdouh Al-Harthi, Kevin Loughlin, and Ramazan Kahraman. Moisture diffusion into epoxy adhesive: testing and modeling. *Adsorption*, 13(2):115–120, April 2007.

[3] T. Alfrey, E.F. Gurnee, and W.G. Lloyd. Diffusion in glassy polymers. *Journal of polymer science*, 12:249–261, 1996.

[4] V. Bellenger, J. Verdu, and E. Morel. Structure-properties relationships for densely cross-linked epoxide-amine systems based on epoxide or amine mixtures. *Journal of Materials Science*, 24(1):63–68, January 1989.

[5] Clemens Bockenheimer, Bernd Valeske, and Wulff Possart. Network structure in epoxy aluminium bonds after mechanical treatment. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 22(5):349 – 356, 2002.

[6] X. Buch and M. E. R. Shanahan. Thermal and thermo-oxidative ageing of an epoxy adhesive. *Polymer Degradation and Stability*, 68(3):403 – 411, 2000.

[7] Harris G. Carter and Kenneth G. Kibler. Langmuir-type model for anomalous moisture diffusion in composite resins. *Journal of Composite Materials*, 12(2):118–131, 1978.

[8] Roscoe O. Carter, Ray A. Dickie, Joseph W. Holubka, and Nancy E. Lindsay. Infrared studies of interfacial reactions of dicyandiamide on zinc. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 28(1):48–51, January 1989.

[9] D. Colombini, J. J. Martinez-Vega, and G. Merle. Dynamic mechanical investigations of the effects of water sorption and physical ageing on an epoxy resin system. *Polymer*, 43(16):4479 – 4485, 2002.

[10] C. Esposito Corcione, M.G. Manera, A. Maffezzoli, and R. Rella. Synthesis and characterization of optically transparent epoxy matrix nanocomposites. *Materials Science and Engineering: C*, In Press, Corrected Proof:–, 2009.

[11] S. Cotugno, D. Larobina, G. Mensitieri, P. Musto, and G. Ragosta. A novel spectroscopic approach to investigate transport processes in polymers: the case of water-epoxy system. *Polymer*, 42(15):6431 – 6438, 2001.

[12] Serge Cukierman, Jean-Louis Halary, and Lucien Monnerie. Dynamic mechanical response of model epoxy networks in the glassy state. *Polymer Engineering & Science*, 31(20):1476–1482, 1991.

[13] Yifu Ding, Mojun Liu, Shanjun Li, Shuyong Zhang, Wei-Fang Zhou, and Bo Wang. Contributions of the side groups to the characteristics of water absorption in cured epoxy resins. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202(13):2681–2685, 2001.

[14] Tania Dyakonov, Patrick J. Mann, Yan Chen, and William T. K. Stevenson. Thermal analysis of some aromatic amine cured model epoxy resin systems. II: Residues of degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 54(1):67 – 83, 1996.

[15] B. C. Ennis, P. J. Pearce, and C. E. M. Morris. Aging and performance of structural film adhesives. III. effect of humidity on a modern aerospace adhesive. *Journal of Applied Polymer Science*, 37(1):15–32, 1989.

[16] D. Fata and W. Possart. Aging behavior of a hot-cured epoxy system. *Journal of Applied Polymer Science*, 99(5):2726–2736, 2006.

[17] H. L. Frisch. Sorption and transport in glassy polymers. A review. *Polymer Engineering & Science*, 20(1):2–13, 1980.

[18] M. D. Gilbert, N. S. Schneider, and W. J. MacKnight. Mechanism of the dicyandiamide/epoxide reaction. *Macromolecules*, 24(2):360–369, January 1991.

[19] R. A. Gledhill, A. J. Kinloch, and S. J. Shaw. A model for predicting joint durability. *The Journal of Adhesion*, 11(1):3–15, 1980.

[20] Marie Gundjian and Kenneth C. Cole. Effect of copper on the curing and structure of a dicy-containing epoxy composite system. *Journal of Applied Polymer Science*, 75(12):1458–1473, 2000.

[21] V. B. Gupta, L. T. Drzal, and M. J. Rich. The physical basis of moisture transport in a cured epoxy resin system. *Journal of Applied Polymer Science*, 30(11):4467–4493, 1985.

[22] H.B. Hopfenberg. Permeability of plastic films and coatings to gases, vapors, and liquids. In H.B. Hopfenberg, editor, *Polymer science and technology*, volume 6, Los Angeles, CA, USA,, march 1974. Conference: 167. national meeting of the American Chemical Society, Plenum Press,New York, NY.

[23] M. L. Kaplan. Solvent penetration in cured epoxy networks. *Polymer Engineering & Science*, 31(10):689–698, 1991.

[24] Sunil K. Karad and Frank R. Jones. Mechanisms of moisture absorption by cyanate ester modified epoxy resin matrices: the clustering of water molecules. *Polymer*, 46(8):2732 – 2738, 2005.

[25] Frank N. Kelley and F. Bueche. Viscosity and glass temperature relations for polymer-diluent systems. *Journal of Polymer Science*, 50(154):549–556, 1961.

[26] Irving Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9):1361–1403, September 1918.

[27] Dai Gil Lee, Jae Wook Kwon, and Durk Hyun Cho. Hygrothermal effects on the strength of adhesively bonded joints. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 12:1253–1275, 1998.

[28] E. Legghe, E. Aragon, L. Bélec, A. Margaillan, and D. Melot. Correlation between water diffusion and adhesion loss: Study of an epoxy primer on steel. *Progress in Organic Coatings*, 66(3):276 – 280, 2009.

[29] C. Maggana and P. Pissis. Water sorption and diffusion studies in an epoxy resin system. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 37(11):1165–1182, 1999.

[30] Ian D. Maxwell and Richard A. Pethrick. Dielectric studies of water in epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 28(7):2363–2379, 1983.

[31] I. Merdas, F. Thominette, A. Tcharkhtchi, and J. Verdu. Factors governing water absorption by composite matrices. *Composites Science and Technology*, 62(4):487 – 492, 2002.

[32] W. J. Mikols, J. C. Seferis, A. Apicella, and L. Nicolais. Evaluation of structural changes in epoxy systems by moisture sorption-desorption and dynamic mechanical studies. *Polymer Composites*, 3(3):118–124, 1982.

[33] E. Morel, V. Bellenger, and J. Verdu. Structure-water absorption relationships for amine-cured epoxy resins. *Polymer*, 26(11):1719 – 1724, 1985.

[34] Roger J. Morgan, James E. O'neal, and Dale L. Fanter. The effect of moisture on the physical and mechanical integrity of epoxies. *Journal of Materials Science*, 15(3):751–764, March 1980.

[35] Lisardo ; Villanueva M. Nuñez. Influence of the curing cycle selection on the thermal degradation of an epoxy-diamine system. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 80(1):141–146, 2005.

[36] N. Poisson, A. Maazouz, H. Sautereau, M. Taha, and X. Gambert. Curing of dicyandiamide epoxy resins accelerated with substituted ureas. *Journal of Applied Polymer Science*, 69(12):2487–2497, 1998.

[37] S. Popineau, C. Rondeau-Mouro, C. Sulpice-Gaillet, and M.E.R. Shanahan. Free/bound water absorption in an epoxy adhesive. *Polymer*, 46(24):10733 – 10740, 2005.

[38] T.F. Saunders, M.F. Levy, and J. F.Serino. Mechanism of the tertiary amine-catalyzed dicyandiamide cure of epoxy resins. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 5(7):1609–1617, 1967.

[39] C. L. Soles, F.T. Chang, D. W. Gidley, and A.F. Yee. Contributions of the nanovoid structure to the kinetics of moisture transport in epoxy resins. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 38(5):776–791, 2000.

[40] C. L. Soles and A. F. Yee. A discussion of the molecular mechanisms of moisture transport in epoxy resins. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 38(5):792–802, 2000.

[41] A. Tcharkhtchi, P. Y. Bronnec, and J. Verdu. Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol-3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks. *Polymer*, 41(15):5777 – 5785, 2000.

[42] M. R. Vanlandingham, R. F. Eduljee, and J. W. Gillespie Jr. Moisture diffusion in epoxy systems. *Journal of Applied Polymer Science*, 71(5):787–798, 1999.

[43] J. Verdu. Action de l'eau sur les plastiques. *Techniques de l'ingénieur*, pages 1–8, 2000.

[44] J. S. Vrentas, J. L. Duda, H.-C. Ling, and A.-C. Hou. Free-volume theories for self-diffusion in polymer-solvent systems. ii. predictive capabilities. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 23(2):289–304, 1985.

[45] C. M. Wright and J. M. Mugee. *Structural adhesives: chemistry and technology*, chapter Epoxy Structural Adhesives, pages 113–180. Plenum Press, 1986.

[46] G. Z. Xiao and M. E. R. Shanahan. Swelling of DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal ageing. *Polymer*, 39(14):3253 – 3260, 1998.

[47] M. Zammaranoa, M. Franceschib, S. Bellayera, J. W. Gilmana, and S. Meriani. Preparation and flame resistance properties of revolutionary self-extinguishing epoxy nanocomposites based on layered double hydroxides. *Polymer*, 46:9314–9328, 2005.

[48] Ji. Zhou and J. P. Lucas. Hygrothermal effects of epoxy resin. part I: the nature of water in epoxy. *Polymer*, 40(20):5505 – 5512, 1999.

[49] Ji. Zhou and J. P. Lucas. Hygrothermal effects of epoxy resin. part II: variations of glass transition temperature. *Polymer*, 40(20):5513 – 5522, 1999.

# CHAPITRE IV : DURABILITE DES ASSEMBLAGES COLLES

# I DURABILITE DES ASSEMBLAGES COLLES: RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

L'influence de la nature chimique de l'adhésif ainsi que les modifications des réseaux polymères aux cours du vieillissement sont l'objet du chapitre précédent (chapitre 3). Nous nous intéressons ici à l'impact de la nature du polymère sur les propriétés adhésives initiales et après vieillissement hygrothermique. Cette caractérisation de l'adhérence est menée par la caractérisation des interfaces mises en jeu dans notre assemblage, céramique/adhésifs et acier/adhésifs. Une étude de l'adhérence passe par une connaissance des phénomènes, physiques, chimiques et électriques à l'origine de l'adhésion entre l'adhésif et les substrats connus sous le nom de théories de l'adhésion que nous développons ci-après.

## I.1 LES THEORIES DE L'ADHESION

Dans le domaine du collage, la compréhension des phénomènes d'adhésion et leurs mécanismes élémentaires est de la plus grande importance car une adhésion optimale est requise afin de consolider la structure. Le terme « adhésion » possède une signification intuitive mais une définition exclusive est plus difficile à établir [39]**.** Par contre, si on s'intéresse à la cause de ce phénomène, l'adhésion peut être définie comme étant l'ensemble des forces intermoléculaires permettant d'obtenir un contact interfacial intime entre deux matériaux.

Dans la pratique, nous sommes seulement capables de mesurer « l'adhérence ». Cette grandeur est caractérisée par l'énergie nécessaire pour séparer deux matériaux en contact. Lors de l'établissement de ce contact, il peut se former à l'interface des zones appelées « interphases » qui présentent des propriétés physico-chimiques et mécaniques différentes de celles des deux matériaux. Donc les propriétés de la surface et celles de l'adhésif vont donc conditionner les forces susceptibles d'interagir à l'interface substrat/adhésif lors du collage structural.

Appréhender les phénomènes d'adhésion, c'est donc connaître différents concepts scientifiques tels que la physico-chimie des surfaces, la rhéologie et la chimie des polymères, la mécanique à la rupture… . La diversité des théories de l'adhésion illustre la pluridisciplinarité de cette science.

Le Tableau 22 présente les principales théories qui ont tenté d'expliquer les phénomènes d'adhésion.

**Tableau 22 : les théories de l'adhésion**

| **Théorie ou modèle** | Auteur(s) et travaux (Date) **[Réf.]** | Principe (s) | Remarque (s) |
|---|---|---|---|
| **Ancrage mécanique** | Mc Bain et Hopkins (1925) **[61]** | L'adhésion résulte de l'ancrage de l'adhésif dans les anfractuosités du substrat. | Théorie valable pour les substrats rugueux ou poreux (bois, alliages métalliques anodisés,…) L'adhésion est possible avec des surfaces lisses. |
| **Couches interfaciales de faible cohésion** | Bikerman (1947) **[18]** | Théorie basée sur la présence d'une couche de faible cohésion (notion d'interphase) et sur l'absence de ruptures purement interfaciales. | Ne donne pas une explication du phénomène d'adhésion. |
| **Electrostatique** | Deryagin et Krotova (1948) **[31]** | L'adhésion résulte des attractions électrostatiques à l'interface entre deux matériaux différents. | Analogie avec le condensateur. Théorie controversée : Les phénomènes électrostatiques observés lors de la rupture des joints seraient la conséquence et non la cause d'une bonne adhésion. |
| **Diffusion / Interdiffusion** | Voyutskii (1949) **[97]** | L'interdiffusion des chaines moléculaires à l'interface explique l'adhésion de polymères. Création d'une interphase. | Valable pour les polymères présentant une solubilité mutuelle ou une mobilité suffisante des macromolécules ou des segments de chaînes. |
| **Adsorption / Mouillabilité** | Sharpe et Schonhorm (1963) **[87]** | Le critère d'adhésion est un critère de mouillabilité de l'adhésif sur la surface du substrat. Notion d'énergie de surface, de travail d'adhésion. | Condition en général nécessaire mais pas suffisante. |
| **Rhéologique** | Gent et Schultz **[38]** | L'énergie de séparation d'un assemblage dépend de l'énergie dissipée au cours du test (déformations viscoélastique, dissipation moléculaire). | Interprétation de l'énergie de rupture cohésive ou interfaciale des matériaux polymères et assemblages des composites. |
| **Moléculaire / Liaison chimique** | Ahagon et Gent (1975) **[3]** | L'adhésion est due à la présence de véritables liaisons chimiques à l'interface. | Exemple du laitonnage et principe des agents de couplage. |

On constate depuis longtemps qu'il est difficile de concevoir une théorie générale permettant d'expliquer les phénomènes d'adhésion et qu'il n'est pas plus simple de prévoir les propriétés d'adhérence des matériaux.

Les assemblages collés peuvent être soumis à trois types de sollicitations de fonctionnement entrainant une dégradation de leurs propriétés que sont les contraintes mécaniques, électriques, les variations de température et les sollicitations environnementales et principalement l'humidité.
L'effet individuel ou combiné de ces sollicitations modifie le comportement hygro-thermo-mécanique des adhésifs dans les assemblages et agit sur les interactions interfaciales et les forces d'adhésion, et parfois même sur le comportement des substrats.
Ces sollicitations sont donc les facteurs de la diminution de la résistance mécanique des assemblages et de la perte de la fonction adhésive.

## I.2 DURABILITE DES ASSEMBLAGES COLLES

### I.2.1 Influence de la nature polymérique de l'adhésif sur la durabilité

La nature du polymère et son comportement en vieillissement déterminés dans le chapitre III précédent sont des facteurs intrinsèques d'endommagement des assemblages collés.
Le comportement de l'adhésif en tant que joint pendant le vieillissement va par contre dépendre de la présence de part et d'autre des substrats mis en jeu.
Le retrait de l'adhésif par l'introduction de contrainte est l'un des facteurs d'endommagement des joints adhésif. Un fort retrait génère des contraintes interfaciales de traction et de cisaillement pouvant entrainer une décohésion entre le substrat et l'adhésif [25] ; [14] ; [60]. Ce retrait est relativement faible pour les adhésifs époxydes (0,5- 0,6% pour un mélange DGEBA/F) donc génère moins d'endommagement [85] ; [90].
Des études ont montré que le retrait des résines époxydes augmente avec le taux de réticulation [75] ; [85] ; [90]. Il dépend également des paramètres de formulations, tel que la structure du monomère [67], ou la présence de charges et de plastifiant [26] ; [27].
Une autre cause d'endommagement est le dégazage de composés volatiles lors de l'application d'un cycle de réticulation qui peut conduire à la création de microbulles dans le joint, phénomène faible pour les adhésifs époxydes qui ne libèrent que peu ou pas de

composés volatiles [1]. La différence de coefficient thermique d'expansion entre l'adhésif et le substrat sont à l'origine de forts gradients de contraintes dans l'assemblage pouvant entrainer l'apparition et la propagation de microfissures interfaciales sous condition de vieillissement hygrothermique. Pour un système à deux substrats de natures différentes, cet effet est amplifié. L'insertion de charges minérales de types alumine et silice dans notre application, permettent de réduire l'impact des variations de température par une baisse du CTE [69] ; [89]; [93].

La viscosité de l'adhésif lors de la réalisation du joint aura également une influence sur la durabilité de l'assemblage. Les adhésifs de faible viscosité sont plus sensibles à la porosité et rugosité du substrat (à réactivité égale) que ceux de forte viscosité. De fait, un ancrage mécanique plus fort augmente la stabilité sous contrainte dans le temps [25].

Les adhésifs époxydes étant thermofluidifiants, une augmentation de la température permet d'en diminuer la viscosité soit au cours de la dépose, soit en début de cycle de réticulation par agitation thermique. Cette diminution de la viscosité aura une influence sur la création de l'interphase adhésif/substrat.

Bentadjine et al [11] observe que lors de la dépose d'un système époxyde/amine sur un substrat acier, se produit simultanément une chimisorption (réaction acido-basique) de l'amine et une dissolution des hydroxyles (réaction d'oxydo-réduction) qui contaminent la surface.

Vargel montre également que ces phénomènes sont liés à la nature et à la concentration en amine [95]. Les ions métalliques formés et leurs contre-ions diffusent alors au sein du polymère.

D'autre auteurs rapportent la formation, lors de la dépose d'un joint époxyde/amine sur un substrat métallique, des complexes organo-métalliques consécutive à une diffusion des amines vers le métal [8] ; [15]; [66] ; [69], [76]. Cette formation d'interface étant la conséquence d'un phénomène de diffusion, elle sera d'autant plus marquée que le système est de faible viscosité [65]. Aufray et al confirme que l'épaisseur de cette interphase sera d'autant plus importante que la durée entre la dépose du joint adhésif sur le substrat et la réticulation sera longue [8].

La présence de cette interphase aura cependant une conséquence sur le comportement thermomécanique du joint en créant un gradient de réticulation et de propriété de part la consommation des amines [66]; [65] ; [76].

La surface du substrat nécessite aussi une attention particulière car elle est le siège d'interactions de type hydrogène et de Van Der Waals qui conditionneront la qualité du contact avec l'adhésif et sa pérennité.

## I.2.2 Préparation de surface métallique et céramique et durabilité

L'histoire physico-chimique des surfaces des substrats conditionne l'état initial et la durée de vie des systèmes adhésifs auxquels ils participent ; la définition, chimique, topographique et morphologique de la surface étant de première importance.

La nature chimique d'une surface de par la présence de contamination peut occasionner une rupture interfaciale prématurée de l'assemblage.

La présence d'oxydes peut avoir diverses influences sur la durabilité d'un assemblage.

En effet, la création d'une couche d'oxyde de faible cohésion [18] avec le substrat peut entrainer une rupture à l'interface oxyde/substrat. Au contraire, des oxydes poreux stables sur le substrat et combinés à un adhésif de faible viscosité permettent une meilleure adhérence par la création d'un ancrage mécanique fort [15].

Au cours d'un traitement de surface sur un acier, on cherchera à favoriser la formation de certains oxydes tels que les oxydes d'aluminium ou les oxydes de chrome, réactifs, mais aussi très cohésifs et adhérents sur le substrat en acier. Par contre, on cherchera à éviter la formation d'oxydes de fer qui sont non adhérents sur ce même substrat. La stabilité des oxydes métalliques à l'hydratation est particulièrement importante pour la durabilité ; elle va cependant dépendre de la nature de l'adhésif et de son caractère acide ou basique [25]. Il est à noter que l'alumine fritté est un oxyde d'aluminium poreux stable par définition.

Un traitement thermique à l'air, de courte durée de 5 à 6 minutes à une température supérieure à 500°C sur un acier inoxydable permet de former une couche superficielle d'oxyde de fer enrichie en chrome, ayant une influence positive sur l'adhésion [37]. La formation d'une couche d'oxyde épaisse par prolongement du traitement permettrait la diffusion de l'humidité vers l'interface (adhésif/substrat) et serait dommageable pour la durabilité de l'assemblage [6] ; [96].

Un traitement de conversion des substrats métalliques va permettre de nettoyer la surface par une attaque chimique, et de former une couche d'oxyde dont la nature et l'épaisseur varient en fonction de la solution. Une partie du film d'oxyde est dissoute par l'acide du bain, ce qui crée une porosité bénéfique à l'ancrage et augmente la surface de contact réelle entre l'adhésif et le substrat. On peut citer l'anodisation adaptée au titane et aux métaux légers qui permet une

nette augmentation de l'adhérence initiale et de la durabilité ou le décapage électrochimique pour les aciers.

Pour les aciers alliés contenant du chrome, la formation d'une couche enrichie en Cr III, est favorable à l'adhésion d'une colle époxy. Il est donc intéressant de favoriser la formation de tels oxydes comme c'est le cas au cours d'un traitement d'anodisation sulfochromique [4] ; [37] ; [25].

La topographie de surface a une influence notable : une surface développée plus importante peut entrainer une augmentation des contraintes à rupture des assemblages ; cependant une surface régulière permettra un bon mouillage de la part de l'adhésif, ainsi une meilleure résistance à l'endommagement [52] ; [56]. Une modification de la topographie de surface passe souvent par un traitement mécanique.

Un traitement mécanique couramment utilisé sur les substrats métalliques est le sablage au corindon. Celui-ci permet d'augmenter le nombre de point d'ancrage par déformation de la surface sous l'impact des particules, et d'éliminer les couches d'oxydes fragiles et peu actives afin d'en former d'autres plus réactives [5]; [28]; [42]. L'influence de ces traitements sur l'assemblage collé va dans le sens d'une augmentation de l'adhérence et la durabilité s'il est suivi d'un dégraissage accompagné d'un jet d'air à forte pression ou d'ultrasons [45], [42], [86]. En effet, le traitement au corindon, même s'il permet d'éliminer la couche d'oxyde va créer une pollution par le dépôt de particules contenant du silicium, calcium et sodium incrustées dans la surface. La contamination a aussi lieu au niveau atomique par échange d'électrons au moment de l'impact. Cette pollution sera d'autant plus importante que les particules sont petites et la microrugosité importante [42], [86], ce qui peut expliquer l'influence mitigée des traitements par sablage sur la durabilité des assemblages époxy/substrats métalliques [29].

Les traitements énergétiques (plasma, laser) permettent un nettoyage de la surface augmentant ainsi l'énergie de surface et une modification moindre de la rugosité en comparaison aux traitements mécaniques. Ces traitements ont une influence positive sur l'adhérence des assemblages réalisés avec des substrats en céramique et en acier [11] ; [73] ; [29] ; [23] ; [71]. Leur application sur les substrats métalliques aura pour conséquence de former une couche d'oxyde dont la composition dépendra du gaz en présence et l'épaisseur de l'apport thermique généré. Leur impact sur la durabilité des assemblages époxy/métal n'est pas démontré [28]. Pour le traitement laser qui mène à la formation d'une couche d'oxyde ferreux sur les aciers [74], elle est estimée moindre que celle d'un traitement chimique mais supérieure à celle d'un traitement mécanique [29].

Les résines époxydes permettent de protéger le substrat métallique de la corrosion. En effet, des études montrent que la protection de substrat métallique par un revêtement époxyde peut avoir les mêmes performances qu'une protection par galvanisation [53]. Cependant, cette protection est limitée pour les joints adhésifs. Les résines époxyde étant hydrophiles, l'eau diffuse dans le joint, finit par atteindre l'interface et par entrainer une corrosion du substrat [59] ; [100]. Il est possible d'augmenter la protection à la corrosion du substrat en diminuant le caractère hydrophile de l'adhésif. Une des solutions proposées consiste à réduire le nombre de groupement hydroxyles de la chaine macromoléculaire [100], ou à ajouter des additifs tel que la polyaniline qui a un potentiel de passivation [5] ; [83].

Les liaisons de cohésion au sein d'une céramique sont de type iono-covalentes. Ces liaisons à très fortes énergies sont coupées en surface induisant une énergie de surface très élevée, favorisant l'adhésion des polymères sur la céramique.
Les traitements de surface des substrats céramiques permettent en général d'augmenter la surface spécifique et de créer des microporosités générant un ancrage mécanique entre l'adhésif et la céramique supérieur. Les traitements couramment utilisés sont l'abrasion [63] ; [35] ; [55], le sablage [68] ou le traitement chimique par bain acide [9].
La stabilité chimique des céramiques fait que les traitements chimiques ont en général peu d'influence sur la morphologie et la réactivité superficielle de ces matériaux. Cependant les traitements chimiques tels qu'une immersion dans un bain avec 10% $NH_4F$, HF (p/v) et 30% de $H_2SO_4$ (v/v) pendant 10 min à température ambiante pour une alumine à 99,7% de pureté, permettent une amélioration de l'énergie de surface et garantissent une meilleure adhérence et tenue interfaciale dans le temps [14].
La dureté élevée des céramiques ainsi que leur fragilité rend difficilement modifiable la topographie de leur surface. Cependant des traitements par abrasion et sablage ont permis d'augmenter significativement la rugosité de celles-ci [35] ; [55] ; [63] ; [68].
Les procédés par laser sont par ailleurs de plus en plus utilisés pour remplacer les techniques traditionnelles de décapage et de nettoyage de surface. L'objectif est de réduire les risques d'endommagement du substrat traité et l'utilisation de solvants nocifs pour l'environnement. Des diodes laser permettent, par exemple, de réduire la rugosité de surface des céramiques ($Al_2O_3$, $SiO_2$,…) et d'augmenter leur réactivité chimique par oxydation superficielle [58]. Les traitements par plasma présentent une alternative intéressante au traitement chimique. Ils vont agir de trois façons sur la surface de la céramique : par réaction, par ablation ou par greffage sur une épaisseur de quelques nanomètres.

Les atomes du plasma vont réagir avec les atomes de la couche superficielle et former une espèce volatile qui sera évacuée par une pompe éliminant ainsi les contaminants. Le bombardement d'espèces chimiques pulvérise la matière au niveau de la surface sur quelques nanomètres permettant ainsi un nettoyage de la surface. Le greffage de molécules en surface sera contrôlé par la nature du plasma utilisé [10] ; [47]. L'influence des traitements plasma sur les céramiques majoritairement constaté est une augmentation de l'énergie de surface [11] ; [73].

Dans la plupart des études sur les traitements de surface et la durabilité, une observation courante est l'impact positif des primaires d'adhésion.

### *I.2.2.1 Primaires d'adhésion et durabilité*

Afin d'assembler des surfaces réputées incollables, une solution consiste à utiliser les primaires d'adhésion. Ce sont des molécules bifonctionnelles qui développeront des liaisons avec la surface et l'adhésif. Les primaires d'adhésion permettent d'augmenter les valeurs d'adhérence d'une façon très significative et de mieux résister à l'hydrolyse par la formation de liaisons chimiques fortes et stables du primaire avec le substrat et l'adhésif. Ces liaisons suppléent les liaisons hydrogènes, et permettent une meilleure résistance à l'humidité. L'ajout de monomère silane, par exemple, permet par ailleurs une diminution de la diffusion d'eau dans un joint époxy/amine [55] ; [56].

Une autre utilisation du primaire d'adhésion consiste en la protection d'un des deux substrats de la contamination, plus particulièrement s'il est sujet à la corrosion. Dans l'industrie, il n'est pas toujours possible de procéder à l'assemblage dans un laps de temps court après une préparation consistant à augmenter la réactivité de surface [46] ; [70] ; [92] ; [94] ; [99]; [101]. Toute surface préparée doit absolument être protégée pour conserver ses propriétés d'adhésion. Il est donc possible d'appliquer un film protecteur qui est le primaire d'adhésion. Ce primaire peut ensuite être évaporé avant l'assemblage par collage.

L'amélioration de l'adhérence a été observée sur des assemblages collés métalliques [16] ; [64] ; [99] et céramique traité au silane [21] ; [22]. Dans notre cas, l'utilisation d'un primaire d'adhésion pourra être envisagée, mais elle nécessite une étape supplémentaire dans la préparation du substrat. Même si son application est délicate dans l'industrie, elle sera cependant fortement recommandée si des problèmes de durabilité de l'assemblage étaient constatés.

## I.2.3 Assemblage et humidité

Les différentes études sur la tenue des joints époxyde montrent que la diffusion à l'intérieur du joint d'adhésif époxyde n'explique pas à elle seule les pertes d'adhérence observées pendant un vieillissement en atmosphère humide ou par immersion dans un liquide [20] ; [59] ; [81]. Il a été démontré que la diffusion de l'humidité à l'interface d'un assemblage collé est nettement plus rapide que dans l'adhésif massique [59]. Or une diffusion plus rapide de l'humidité implique une activation des phénomènes de dégradation plus rapides. Plusieurs hypothèses, dont certaines sont détaillées ci-dessous, ont été proposées pour interpréter ces mécanismes.

Zanni-Deffarges [98] explique cette rapidité de diffusion par un processus de diffusion capillaire au niveau de l'interface qui déplace la position du point triple entre le substrat, l'adhésif humide et l'adhésif sec. Le déséquilibre ainsi créé accélérerait fortement la diffusion le long de l'interface.

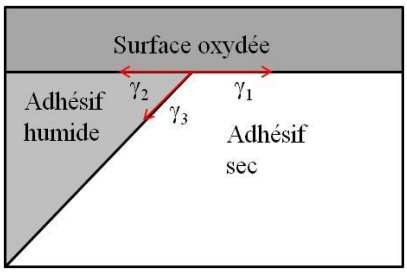



**Figure 62 : pénétration d'eau à l'interface par capillarité suivant le mécanisme de Zanni-Deffarges [98].**

Dans le même cadre Cognard [24] propose un mécanisme de dégradation des joints collés en quatre étapes. En premier lieu, on considère la diffusion de l'eau dans l'adhésif Figure 63 (1), s'en suit une condensation de l'eau dans les pores et à l'interface (2). Se développe ensuite une pression osmotique élevée à l'interface suivie de la formation d'agrégats d'eau (3). Ces cavités se rejoignent et initient les défauts d'adhérence à l'interface et rompent totalement l'assemblage (4).

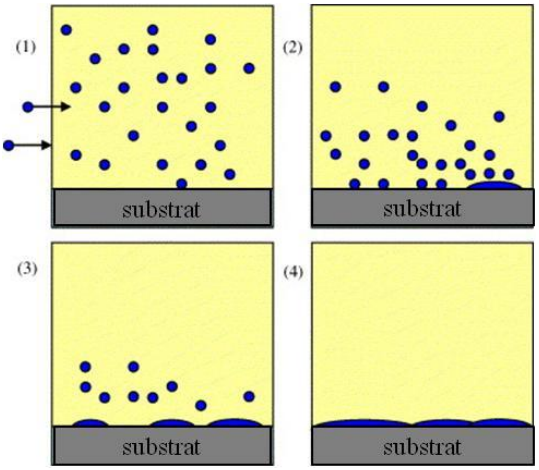



**Figure 63 : Mécanisme d'endommagement du joint adhésif en présence d'eau suivant [24].**

De plus les substrats métalliques oxydés peuvent entrainer des variations de réticulation de l'adhésif. Ainsi les zones fortement réticulées côtoient les zones sous réticulées dans lesquelles l'eau diffuse plus rapidement [6] ; [15] ; [54].

Pour finir, la transformation des oxydes en hydroxyde, néfastes pour la durabilité, par l'eau ayant diffusé à l'interphase est couramment cité comme origine de la dégradation [30].

## I.3 MESURE DE L'ADHERENCE OU ADHESION PRATIQUE

Afin de caractériser les interactions adhésif/substrats au cours d'un vieillissement, il est important de pouvoir les quantifier. Cette quantification passe par une évaluation de l'adhérence.

### I.3.1 Définition de l'adhérence

Les théories de l'adhésion tentent d'expliquer les phénomènes simultanés d'adhésion entre deux matériaux mais ne permettent pas de les quantifier.

Le terme d'adhérence peut être défini comme l'énergie nécessaire à la séparation de deux solides en contact intime. L'adhérence est la manifestation mécanique du phénomène d'adhésion. Elle est parfaitement quantifiable et se mesure par l'intermédiaire de tests mécaniques.

Elle tient compte à la fois :

- du travail nécessaire pour rompre les liaisons d'interactions entre les deux matériaux
- mais aussi du travail nécessaire pour déformer les deux matériaux

- de l'énergie calorifique dissipée au cours de l'essai.

L'étude de la rupture devient l'étude de l'adhérence lorsque la rupture est de type interfaciale, c'est-à-dire lorsque l'amorçage et la propagation de la fissure a lieu au sein de la zone interfaciale adhésif/substrat considérée.

## I.4 LES TESTS D'ADHERENCE A RUPTURE INTERFACIALE

L'essai d'adhérence consiste à appliquer une contrainte à une interface et à déterminer la valeur de la contrainte et de l'énergie correspondant à la rupture de cette interface.

La contrainte appliquée peut être d'origine mécanique, thermique, électrique, optique, électromagnétique ou combinée.

L'adhérence n'est pas une propriété intrinsèque mais dépend de plusieurs facteurs tels que l'énergie d'interface, la dissipation d'énergie pendant l'essai et pendant la déformation des matériaux, les contraintes internes, et la géométrie des échantillons. Un essai d'adhérence doit :

- Etre sensible au traitement de surface
- Etre reproductible
- Mener à une rupture interfaciale
- Etre facilement mis en œuvre

Selon Mittal [62] il existe plus de 300 essais d'adhérence mécaniques destructifs qui peuvent être qualitatifs ou quantitatifs. L'abondance de tests d'adhérence confirme que la mise au point d'un test universel est utopique et que chaque assemblage doit être considéré comme un cas particulier.

La nature de la sollicitation mécanique est variée ; on peut citer la traction, le cisaillement, le clivage, le pelage, la compression ou encore la rayure (combinaison de plusieurs modes de sollicitation).

Nous allons plus particulièrement détailler le test couronne. Le test couronne, développé au Laboratoire Génie de Production à Tarbes est un test simple d'élaboration et de mise en œuvre permettant de caractériser l'adhérence entre un adhésif et un substrat.

### I.4.1 Le test couronne

Ce test porte un nom lié à sa géométrie particulière, qui consiste en un substrat cylindrique central entouré par une couronne d'adhésif (Figure 64). Pendant l'essai une force est appliquée au centre du cylindre interne, la couronne d'adhésif reposant sur un appui spécifique.

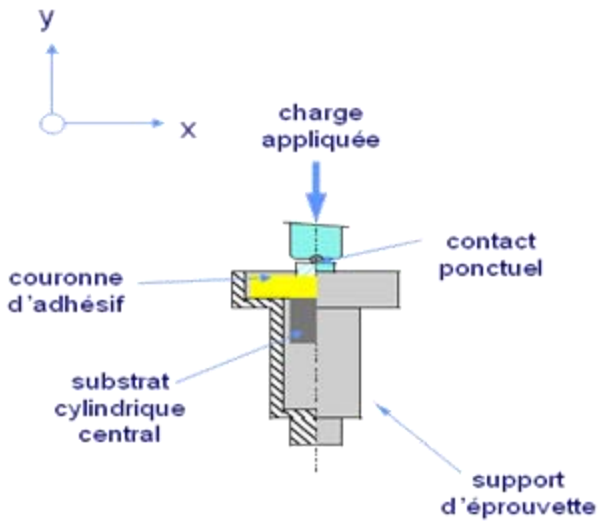



**Figure 64 : Schéma de principe du test couronne.**

Une étude par éléments finis [43], adaptée au comportement viscoélastique des résines époxydes a permis de dimensionner le test couronne pour une concentration des contraintes optimisées à l'interface. Il y a ainsi création d'une zone singulière, zone probable d'initiation de la rupture de l'éprouvette. La géométrie retenue pour la caractérisation d'un adhésif de type époxyde sur un substrat acier est une épaisseur de 10mm, un diamètre extérieur de 44mm et un diamètre intérieur de 25mm. L'épaisseur est adaptée en fonction des propriétés mécaniques de l'adhésif de façon à rendre le substrat suffisamment rigide pour développer une rupture majoritairement interfaciale.

Hassoune et coll. [44] ont vérifié cette hypothèse expérimentalement sur des éprouvettes à substrats en acier dégraissé et sablé. Le fort taux de rupture interfaciale (94% minimum) alors obtenu montre que la concentration de contraintes -mise en évidence par l'étude éléments finis- conduit effectivement à une amorce de fissure à l'interface. Par ailleurs les résultats ont permis de mesurer des contraintes à ruptures supérieures pour des assemblages dont le substrat central est sablé en comparaison à un substrat simplement dégraissé. La contrainte est alors évaluée à 20MPa. Il a également été utilisé par C. Gros et al. [40] pour caractériser l'adhérence et la durabilité d'assemblages silicones/Ultem traités plasma ou silicone/cuivre nickelé chimiquement traités.
De manière générale, ce test a permis une caractérisation fine de l'adhérence en fonction de l'état de surface et de la durabilité des assemblages pour des adhésifs structuraux et non structuraux. Le test couronne a donc été retenu pour la caractérisation de l'interface acier/adhésif au cours du vieillissement.

Il est impossible d'adapter le test couronne pour caractériser l'interface céramique/adhésif car le processus de fabrication des céramiques varie avec la forme et l'épaisseur modifiant fortement la topographie de surface. Nous avons alors choisi de nous focaliser sur des tests de fragmentation qui permettent la caractérisation de systèmes substrats/revêtements, c'est-à-dire l'association d'un matériau de forte épaisseur (quelques millimètres) à un matériau de faible épaisseur (inférieur au millimètre). La céramique serait alors considérée comme le revêtement et l'adhésif comme le substrat.

## I.4.2 Les tests de fragmentation.

Parmi les tests de fragmentation nous pouvons citer le test de rayage, de micro-traction ou encore le test de flexion trois points.

### *I.4.2.1 Le rayage*

Le test de rayage consiste à déplacer à une vitesse constante à la surface du matériau revêtu un indenteur tout en augmentant régulièrement la force normale appliquée. On distingue le microrayage du revetest (macrorayage) par les charges appliquées (F<30N pour le microrayage), l'épaisseur des revêtements et couches à rayer et la taille de l'indenteur. De plus le test de microrayage équipé d'émission acoustique permet une détermination plus fine de la charge critique.

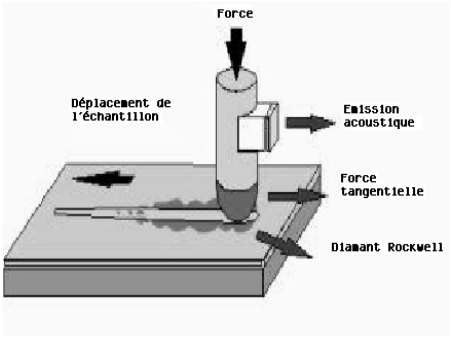



**Figure 65 : Schéma du test de rayage.**

L'indenteur peut être de formes diverses (sphérique, pyramidale ou conique). Le ou les niveaux de force normale $F_c$ (dits forces critiques [72]), produisant un endommagement du film sont détectés. Dans le cas de dépôts céramiques sur substrats ductiles et de moindre dureté, il est observé le plus souvent, à partir d'un niveau de force ($F_{fiss}$) , une fissuration du dépôt, précédant son arrachement pour un niveau de force supérieur $F_c$ [34].

L'interprétation de la force critique Fc produisant la perte d'adhérence du film est difficile, car celle-ci se produit le plus souvent dans le domaine de la déformation plastique du substrat,

donc de dissipation non confinée. Cependant différentes études ont montré qu'il était possible de comparer l'adhérence de plusieurs revêtements sur un même substrat ou encore l'adhérence d'un revêtement sur plusieurs substrats différents [41], [34], [91]. Dans le cas de films ductiles et de dureté inférieure à celle du substrat ($\lambda = \frac{H_{dépôt}}{H_{substat}} < 1$), le modèle simple de Benjamin et Weaver [12] permet de déduire de la valeur de $F_c$ la contrainte de cisaillement provoquant une rupture interfaciale $\eta_{iR}$. Ce modèle suppose la pression de contact égale à la dureté du substrat et l'épaisseur du revêtement et petite devant la largeur 2a du sillon formé par la pointe sphérique (rayon ρ) de l'indenteur :

**Équation 42**

$$a \approx \sqrt{\frac{2L}{\pi H_s}} \text{ et } \tau_{iR} \approx \sqrt{\frac{F_c H_s}{\pi \rho^2}}$$

L étant la longueur de la rayure et ρ le rayon de l'indenteur.

La force critique et donc l'adhérence du revêtement dépend d'un grand nombre de paramètres que Steinman et al. [91] ont regroupé en deux catégories. Ce sont les paramètres intrinsèques relatifs aux conditions de l'essai (nature de l'indenteur, vitesse de sollicitation…) et les paramètres extrinsèques relatifs à l'échantillon testé (préparation du substrat, dureté et épaisseur du revêtement…). Le test de microrayage est adapté aux revêtements de quelques dizaines de micromètres au maximum. Des essais préliminaires réalisés sur le revêtement en céramique de notre application ont montré que les charges maximales n'étaient pas suffisantes pour atteindre la charge critique étant donné l'épaisseur et le module élevés de l'alumine. Le test de macrorayage au contraire mène à un arrachement du revêtement sans permettre une détermination fine de la charge critique de décollement.

### *I.4.2.2 La microtraction*

Le test de microtraction consiste à solliciter par traction une altère de petite dimension.

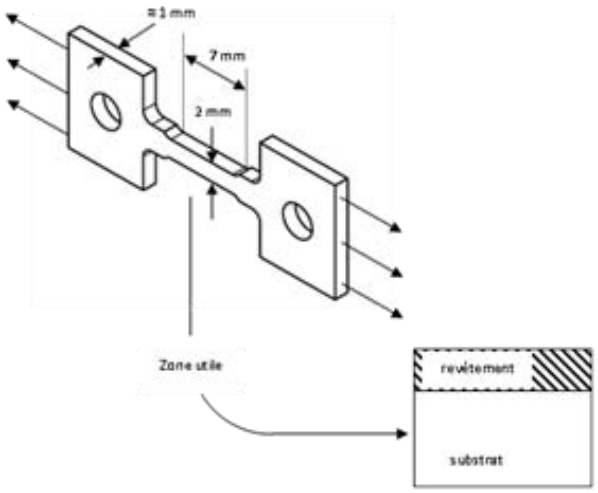



**Figure 66 : Exemple de géométrie et cotation d'une éprouvette de microtraction utilisée par Etcheverry et al. pour la caractérisation de revêtements NiP sur un substrat acier [32].**

Cet essai a notamment été mis au point pour la caractérisation de l'adhérence de revêtements minces de cuivre déposés sur des substrats de polymères [48]. Par ailleurs, l'adhérence de films de cuivre déposés sur des substrats de polymère a été quantifiée par Faupel et al. [33] à partir de l'aire comprise entre la courbe de traction du système film/substrat et celle du substrat seul. Une méthode permettant l'évaluation de la force d'adhérence, proposée par Agrawal et Raj (A-R) [2], permet de déterminer la résistance maximum au cisaillement interfacial d'un système film céramique/substrat métal. Ces essais nécessitent différentes mesures expérimentales comme la résistance à la traction et l'espacement inter-fissures caractéristique du film fragmenté. Selon le modèle d'Agrawal et Raj [2], l'effort de cisaillement interfacial maximum, $\eta$, développé à l'interface entre le dépôt (matériel fragile) et le métal (substrat malléable) est lié à la résistance à la traction du revêtement, $\zeta$, par l'équation suivante:

**Équation 43**

$$\tau = \frac{\pi\delta\sigma}{\lambda}$$

où, $\zeta = E\varepsilon_f$, avec $\varepsilon_f$ la contrainte correspondant au début de fissuration du dépôt. E et $\delta$ sont respectivement le module d'Young et l'épaisseur du revêtement ; enfin $\lambda$ est la longueur d'onde de la fonction sinus qui définit l'effort de cisaillement interfacial maximum. $\lambda$ est équivalent à un espacement inter-fissures virtuel caractéristique de la saturation en fissures transversales.

Cet espacement inter-fissures caractéristique est également désigné sous le nom « d'espacement fissures minimum » [2]. Cette équation est valide pour un système

film/revêtement exempt de contraintes résiduelles. Le modèle d'A-R a été validé pour un système film de silice sur substrat de cuivre [2] et pour un revêtement NiO sur substrat Pt [88].

Comme indiqué précédemment, nous ne souhaitons pas modifier l'épaisseur de la céramique, afin de ne pas affecter ses propriétés massiques et de surface. Le test de microtraction a montré sa pertinence pour des revêtements de quelques dizaines de µm d'épaisseur au plus. La réalisation des éprouvettes, la mise en œuvre et l'exploitation relativement longue et compliquée nous ont orientés vers un test plus simple de mise en œuvre : le test de flexion trois points.

## I.4.3 Le test de flexion trois points

Le test de flexion a été repris et adapté par plusieurs auteurs pour tester l'adhérence de films plastiques sur des substrats en acier avec comme paramètre de sortie la charge au décollement ou la charge de fissuration du film ou du revêtement.

Le test de flexion a montré sa capacité à fournir des informations quantitatives sur l'adhérence d'assemblages substrat métalliques/époxyde [36], [49], [8], [77] permettant entre autre de caractériser les variations d'adhérence en fonction du traitement de surface et en durabilité. Cependant la géométrie actuelle ne permet pas la caractérisation d'un revêtement rigide et fragile et de faibles épaisseurs telles que le substrat en céramique utilisé pour l'application industrielle. Nous nous basons donc sur le test standard adapté et utilisé pour les assemblages acier/époxy afin de définir et d'adapter une géométrie aux assemblages époxyde/céramique permettant l'utilisation d'une céramique de 200µm d'épaisseur.

### *I.4.3.1 Le test de flexion normé*

L'essai mécanique défini par la norme AFNOR NFT30010 conduit, par l'application d'une déformation, à la mesure d'adhérence de tout type de revêtement sur un substrat métallique ou plastique.

Ce test a permis, entre autres, la caractérisation d'interfaces époxyde (adhésifs, peintures)/ substrats métalliques. Les éprouvettes alors utilisées sont définies par le schéma ci-dessous.

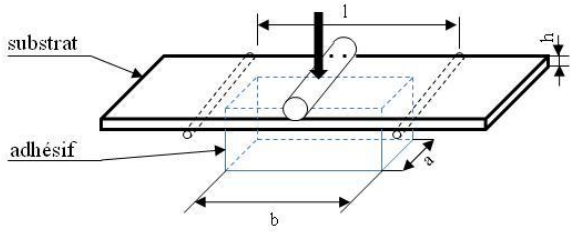


**Figure 67 : schéma et cotation d'une éprouvette de flexion trois point pour l'étude d'assemblage époxyde/substrats métalliques.**

Pour de tels assemblages le bloc époxyde est surmoulé au centre de l'éprouvette et les essais sont réalisés après un stockage de 24h minimum dans une atmosphère à 23°C±2°C et 50% ±5 d'humidité relative après la réticulation de l'époxyde.

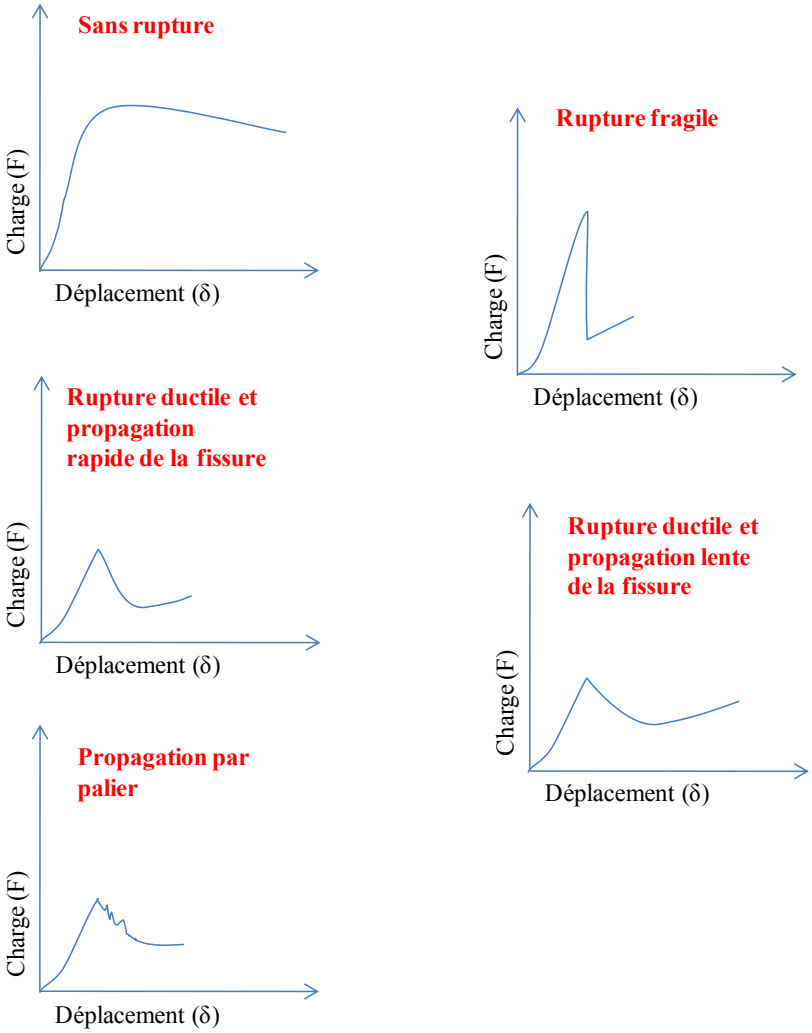



**Figure 68 : courbes de flexion pour des systèmes substrat métallique/époxyde [80].**

La Figure 68 représente les variations de la charge en fonction du déplacement pour différents types de rupture. De manière générale les courbes obtenues dépendent du mode de rupture (fragile ou ductile) et de la vitesse de propagation de la fissure à l'interface.

On distingue trois domaines sur ce type de courbe: une zone linéaire qui correspond à la déformation élastique de l'éprouvette, une zone asymptotique traduisant la déformation

plastique et après le point de rupture correspondant à la charge maximale, une zone décroissante correspondant à la propagation de la délamination.

Les paramètres étudiés sont alors

- La pente (P/d) de la courbe charge/déplacement qui permet une évaluation de la rigidité du système,
- La charge maximale $F_{max}$ et le déplacement maximal $\delta_{max}$ avant rupture,
- La vitesse et le mode de propagation de la fracture (rapide, lente, brusque, par saut),
- La localisation de l'amorce de la fracture permettant une différentiation entre ruptures adhésives et cohésives.
- L'aire sous la courbe W qui est l'énergie dissipée

Plusieurs articles [36] ; [77] ; [78] traitent de l'influence des paramètres expérimentaux sur la force maximale, le déplacement maximal ou W qui peuvent être synthétisés ainsi :

**Tableau 23 : influence des paramètres expérimentaux sur la rigidité du système, la force maximale à rupture et le déplacement maximal.**

| Paramètre | Rigidité du système | Force maximale | Déplacement maximal |
|---|---|---|---|
| Distance entre points d'appuis | - | | |
| Vitesse de sollicitation | variable | 0 | |
| Epaisseur du substrat | + | + | = |
| Volume d'adhésif | + | 0 | |
| Largeur du plot d'adhésif | | 0 si l>3mm | |
| Longueur du plot d'adhésif | + | + | |

+ : augmentation ; - : diminution ; 0 : aucune influence ; = : constant

L'épaisseur du substrat peut varier de quelques dixièmes de millimètres à quelques millimètres (0.7mm pour un substrat en titane TA6V et 1.5mm pour un substrat en alliage d'aluminium 2024 T3). Il est cependant impératif que la déformation de l'éprouvette soit continue au cours de l'essai, plus particulièrement au niveau de la discontinuité d'épaisseur et de matière. En effet, une déformation comme indiquée par le schéma ci-dessous entrainerait une déformation du substrat uniquement et un glissement entre les points d'appuis sans sollicitation de l'interface.

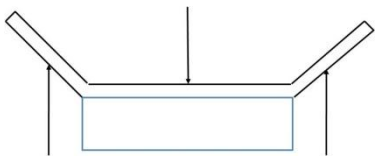


**Figure 69 : exemple de déformation dite non homogène du substrat.**

La rigidité définie par le rapport P/d du système croit lorsque le volume du plot d'adhésif augmente, par contre, la force maximale à la rupture interfaciale reste constante. Les auteurs attribuent ceci à la prépondérance des contraintes à l'interface substrat/adhésif dans le comportement mécanique global ce qui permet de privilégier les informations provenant de l'interphase.

# II DURABILITE DES ASSEMBLAGES COLLES : ETUDE EXPERIMENTALE

Le but de cette partie expérimentale est d'évaluer la tenue des interfaces céramique/adhésif et acier/adhésif au cours du vieillissement.

Au cours de sa durée de vie, l'assemblage collé capteur céramique/adhésif/acier subira d'un point de vue environnemental des contraintes très sévères. Le roulement situé proche de la roue subit de fortes contraintes thermiques et d'humidité liées au climat et au mode de conduite. La perte de signal peut avoir deux sources ; la première est une rupture d'un des substrats, la seconde étant une défaillance du joint adhésif. La défaillance du système roulement/adhésif/capteur liée au roulement en acier est peu probable, de par la nature et la géométrie de ce dernier. Par contre la possibilité de rupture de la céramique est quand à elle relativement élevée. C'est pourquoi nous nous sommes attachés à moduler la flexibilité des adhésifs pour diminuer les bruits et les vibrations, assurer l'étanchéité et réduire l'amplitude des contraintes. Nous visons ainsi à protéger la céramique d'une rupture par fissuration liée à une trop grande déformation.

La conservation de l'intégrité de l'assemblage repose essentiellement sur l'interface et donc sur la nature des liaisons développées entre l'adhésif et le substrat puisqu'une perte de l'adhérence entrainera une perte irrémédiable du signal. Le dimensionnement du joint est établi de façon à minimiser les possibilités d'une rupture cohésive de l'adhésif, de cette façon, on peut supposer qu'une défaillance du système serait liée à une décohésion sur l'une des deux interfaces mises en jeu dans l'assemblage. Nous avons donc étudié l'influence des paramètres de formulations sur l'adhérence initiale et la durabilité des interfaces céramique/époxyde et acier/époxyde.

Rappelons que nous avons retenu le test couronne pour l'étude de l'interface acier/adhésif. Ce test, qui a montré sa sensibilité aux traitements de surfaces des substrats ainsi qu'à la nature de l'adhésif utilisé, va nous permettre d'étudier l'adhérence de cette interface en fonction de la nature du système polymère. S'en suivra l'évaluation de l'évolution de l'adhérence en fonction des adhésifs au cours du vieillissement. Pour la réalisation des éprouvettes, nous garderons les dimensions relevées dans la littérature.

L'étude de l'interface céramique/adhésif se fera par le test de flexion trois points. L'objectif premier de ce travail est de déterminer les dimensions de l'éprouvette à étudier. Pour ce faire, une étude de modélisation par les éléments finis a été réalisée. Ainsi, nous avons pu

déterminer les paramètres géométriques pour l'initiation préférentielle d'une rupture interfaciale de l'assemblage. La seconde partie traite la quantification de l'adhérence en vieillissement.

## II.1 INTERFACE ACIER/ADHESIF : LE TEST COURONNE

### II.1.1 Le substrat acier

L'acier utilisé est un acier à roulement non allié de dénomination C56E2.

Sa composition montre la présence de faible quantités de carbone (0.51 à 0.61 %) de manganèse (Mn : 0.10 à 0.40 %) de silicium (0.15 à 0.40%), de soufre et phosphore inférieure à 0.030%.

Cet acier traité thermiquement présente une dureté élevée (200HB à l'état recuit). Cependant les éléments d'alliages en trop faible quantité et l'absence notable de chrome dans sa composition le rendent particulièrement corrodable. Des observations au MEB ont montré la présence d'une couche d'oxyde ferreux de quelques micromètres et de corrosion par piqûration après une exposition de moins d'un mois en atmosphère humide de 40°C et 95% d'humidité relative.

### II.1.2 Préparation de la surface acier

Comme il a été évoqué dans l'étude bibliographique, le traitement de surface influence considérablement la durabilité des assemblages. C'est pourquoi une pré étude a été réalisée afin de déterminer quelle préparation du substrat acier permettant d'augmenter l'adhérence ainsi que la durée de vie de nos assemblages était envisageable dans le cadre d'une réalisation industrielle et à partir des réglementations en vigueur.

Les traitements chimiques n'ont pas été envisagés car prohibés sur une ligne de production. Nous nous sommes concentrés sur les traitements mécaniques qui consistent à modifier la morphologie et la rugosité en créant une surface de collage plus grande avec de nouveaux points d'ancrage. Le traitement mécanique retenu est le sablage. Une action de nettoyage par soufflage ou par ultrasons est nécessaire afin d'éliminer les particules résiduelles qui peuvent s'incruster dans les anfractuosités créées lors de ces traitements.

Il aurait aussi été possible de coupler le sablage avec un traitement de type énergétique tel que les traitements par plasma.

En effet l'influence d'un traitement plasma sur l'adhérence d'un acier est fortement liée à une activation de la surface [23] qui serait venue s'ajouter à l'augmentation de la rugosité résultant d'un sablage. Ce double traitement n'a pas été envisagé dans le cadre de ce travail.

## II.1.3 Détermination des paramètres optimaux de traitement de surface

Les paramètres de l'étude sont l'angle de sablage (30° ou 45°), le couple durée de projection et vitesse de rotation, l'usure des particules de corindons ainsi que la distance de projection.

Cette étude topographique des substrats sablés a permis de caractériser la rugosité des substrats mais surtout la reproductibilité et l'homogénéité des états de surface en comparaison de surfaces rectifiées prises comme état de référence. Cette étude a mis en évidence une meilleure reproductibilité de l'état de surface lorsque les particules de corindons sont neuves. Elle a aussi montré une meilleure homogénéité de l'état de surface pour une durée minimum de traitement de 20 secondes car une durée supérieure mène à une diminution de la rugosité moyenne (Ra). Par ailleurs un profil rugueux mais sans fortes aspérités (pics ou creux néfastes au collage mis en évidence par des valeurs de Rt supérieurs) est obtenu pour une distance de projection de 10cm et un angle de sablage de 45°.

Les images de la Figure 70 montrent la topographie des substrats aciers sablés et rectifiés. La surface des substrats sablés présente en effet un aspect rugueux « homogène ». Le substrat rectifié, bien que de rugosité inférieure, présente une rugosité orientée sous forme de stries régulièrement espacées et marquées.

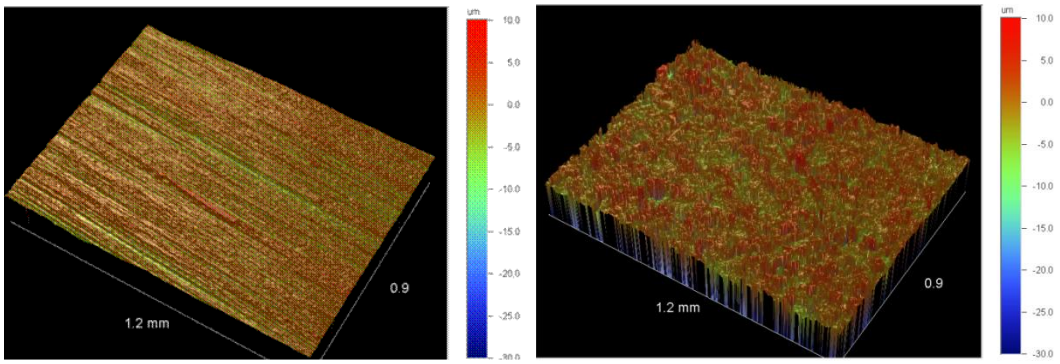



**Figure 70 : Topographie par interférométrie des surfaces sablées et rectifiées.**

L'amplitude moyenne, mesurée sur cinq échantillons, pour les substrats sablés est de Ra=2,5±0,2 µm pour un Rt égal à 200±40 µm. Cette forte rugosité permet une multiplication de la surface de collage par quarante ; en effet le rapport de surfaces développées Sdr est égale

à 42±4. Pour les cylindres rectifiés, la surface est plus lisse avec une amplitude moyenne Ra=0,4±0,1et un Rt=11±5, correspondant à une faible surface développée (Sdr=1,2±0,2)

Avant de réaliser l'opération d'encollage, les substrats rectifiés et sablés doivent être dégraissés.

L'influence du dégraissage, a été étudiée par mouillabilité sur substrat traité par sablage selon la procédure optimisée dont les valeurs de paramètre sont listées ci-dessous :

Angle de sablage : 45°;

Durée : 20s ;

Nature des particules : Corindon 90µm ;

Pression en service : P ≈ 4 bars ;

Distance de projection : D ≈ 10 cm ;

Rotation de la pièce : N ≈ 50 tr/min.

Cette étude a permis d'évaluer l'influence de la nature du bain employé (acétone, lactate d'éthyle et éthanol). Le Tableau 24 regroupe les valeurs des énergies de surface quantifiées par mouillabilité (procédure détaillée en annexe I).

**Tableau 24 : Energies de surfaces déterminées à partir de l'équation de Owens et Wendt pour les différentes solutions de dégraissage étudiées.**

| Nature du bain | Ethanol | | | Lactate d'éthyle | | | Acétone | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Durée du traitement | $\gamma^{tot}$ $mJ.m^{-2}$ ±6 | $\gamma^{d}$ $mJ.m^{-2}$ ±3 | $\gamma^{nd}$ $mJ.m^{-2}$ ±3 | $\gamma^{tot}$ $mJ.m^{-2}$ ±6 | $\gamma^{d}$ $mJ.m^{-2}$ ±3 | $\gamma^{nd}$ $mJ.m^{-2}$ ±3 | $\gamma^{tot}$ $mJ.m^{-2}$ ±6 | $\gamma^{d}$ $mJ.m^{-2}$ ±3 | $\gamma^{nd}$ $mJ.m^{-2}$ ±3 |
| 10 minutes | 53.5 | 42.3 | 11.2 | 47 | 37.1 | 9.9 | 40.8 | 32.1 | 8.7 |
| 20 minutes | 60 | 43.5 | 16.5 | 52.3 | 37.2 | 15.1 | 48.1 | 36 | 12.1 |

Les énergies de surface mesurées sont supérieures lorsque les substrats sont dégraissés pendant 20 minutes à l'éthanol. Il apparait que la valeur dispersive d'énergie est stabilisée dès dix minutes de traitement pour l'éthanol et le lactate d'éthyle. Donc l'augmentation du temps de dégraissage a surtout une influence sur le terme polaire d'énergie mais aussi sur une meilleure reproductibilité des mesures. Il a été montré [17] que le lactate d'éthyle contient de

l'acide lactique en impureté qui peut attaquer la surface métallique, ce qui peut expliquer une efficacité moindre du dégraissage

On constate aussi que l'énergie de surface mesurée pour les substrats sablés est supérieure à celle de la surface brute rectifiée dégraissée 20 minutes à l'éthanol. La formule d'Owens et Wendt mène à des valeurs de (52,5±5) $mJ.m^{-2}$ pour le substrat rectifié et (60±5) $mJ.m^{-2}$ pour le substrat sablé. L'énergie non dispersive est la même pour les deux surfaces $\gamma_s^{ND}$ = (16,5)$mJ.m^{-2}$. Par contre l'énergie dispersive passe de $\gamma_s^d$ = (36,5±3) $mJ.m^{-2}$ pour un substrat rectifié à $\gamma_s^d$ = (43,5±3) $mJ.m^{-2}$ pour un substrat sablé. Cette augmentation montre l'effet bénéfique du sablage qui a permis de diminuer le carbone de contamination qu'on peut trouver sur le substrat simplement rectifié sans pour autant activer la surface.

## II.1.4 Réalisation des éprouvettes pour le test couronne

Les éprouvettes pour le test couronne sont constituées d'un cylindre central en acier de 25 mm de hauteur. La couronne en polymère a un diamètre intérieur $d_i$ = 25 mm, un diamètre extérieur $d_{ext}$ = 44 mm et une épaisseur e = 10 mm (Figure 71).
Ces substrats sont sablés suivant le traitement optimisé défini ci-dessus. Une fois le traitement de surface par sablage réalisé, la surface de collage est délimitée grâce à du papier aluminium auto-adhésif revêtu de PTFE. Cette précaution permet de protéger les surfaces non encollées d'éventuelles projections d'adhésif évitant ainsi la participation de bavure à l'adhérence mesurée. Le cylindre est centré dans un moule en silicone relativement rigide placé dans un support en aluminium dans lequel la couronne d'adhésif est coulée. L'adhésif est ensuite dégazé, pour éliminer les bulles d'air, lieu privilégié d'amorce de fissure, puis réticulés en étuve.

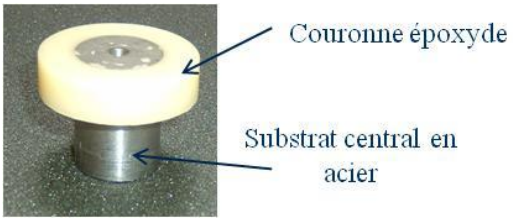



**Figure 71 : photographie présentant une éprouvette de test couronne.**

Les protocoles de réticulation pour chaque adhésif ont fait l'objet d'une étude d'optimisation. Les cycles sont représentés sur le graphique ci-dessous.

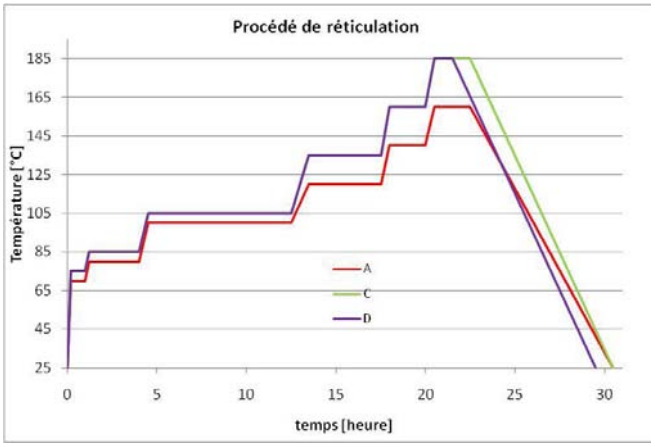



**Figure 72 : Cycles optimaux de réticulation des assemblages couronne.**

La durée moyenne de réticulation est de trente heures, ce temps long étant liée à la forte masse d'adhésif mise en jeu. Une montée lente en température permet d'éviter les oxydations liées à une forte exothermie et une hétérogénéité de réticulation.

Ce protocole intègre un refroidissement de huit heures afin de limiter les contraintes résiduelles générées au cours du refroidissement.

Avant d'être testés, les échantillons sont placés dans un dessiccateur pour une durée minimale de 48h pour relaxer au maximum les contraintes résiduelles.

## II.1.5 Caractérisation initiales des interfaces par test couronne

Afin d'éviter une rupture prématurée de la couronne, un support en élastomère est positionné entre l'appui métallique et l'échantillon.

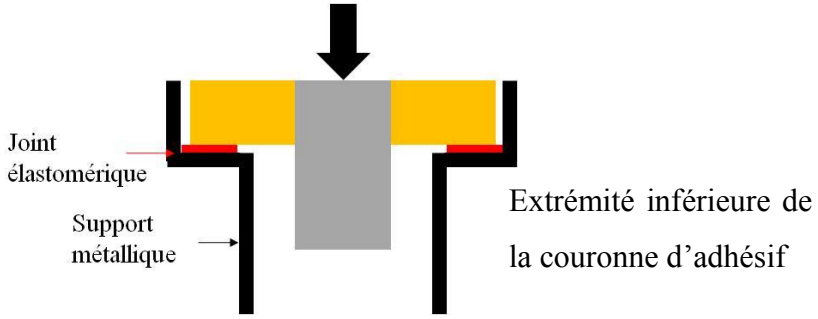



**Figure 73 : Schéma représentant le positionnement de l'éprouvette sur le joint en élastomère dans le support métallique.**

L'écrasement du joint en élastomère va permettre de compenser la surépaisseur d'un bourrelet créé lors de la réticulation et qui est situé sur le bord extérieur de la couronne d'adhésif afin de conserver le positionnement de l'éprouvette dans l'axe vertical de révolution. L'objectif est d'assurer une poussée verticale axiale sur le substrat pour éviter tout moment de flexion pouvant conduire à la rupture prématurée de la couronne d'adhésif.

Les essais sont effectués sur trois échantillons par adhésif et par état de surface.

Les tests sont réalisés à l'aide de la machine d'essais INSTRON (série 4204) équipée d'une cellule de charge de 50kN et la vitesse de sollicitation est 2mm/min.

La Figure 74 représente les courbes types contraintes/déformations obtenues sur des échantillons d'adhésif A non vieillis. Des courbes similaires sont relevées avec les adhésifs C et D.

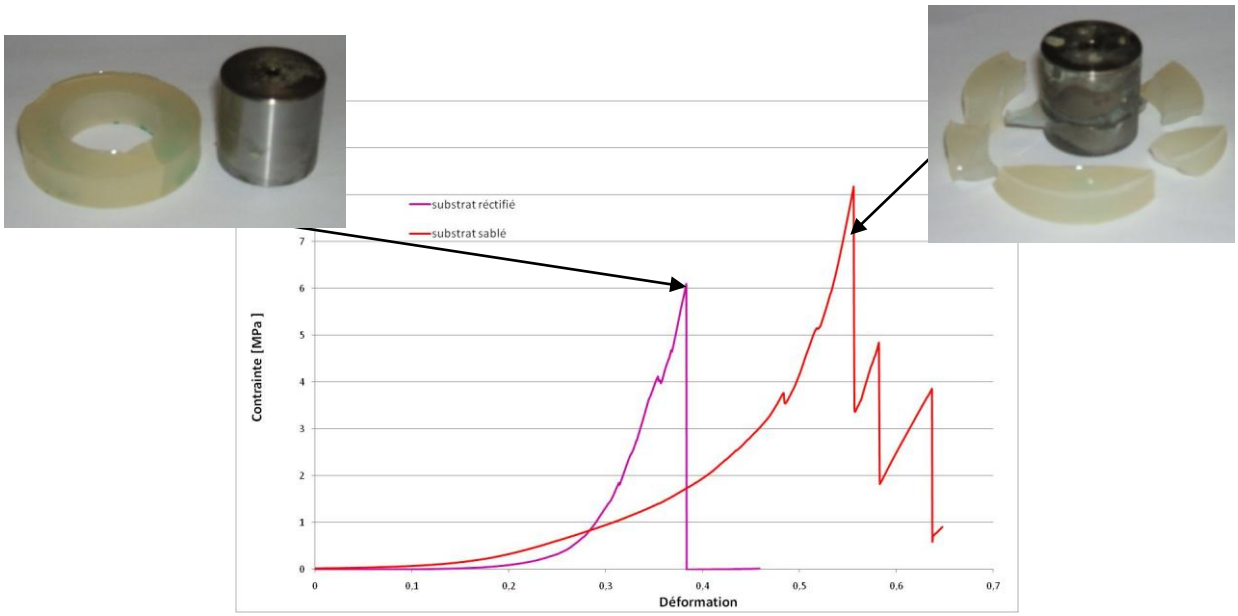



**Figure 74 : Courbes expérimentales des assemblages acier rectifiés et sablés/ adhésif A.**

Le test couronne appliqué aux assemblages rectifiés mène systématiquement à un déchaussement de la couronne interfaciale à plus de 95%, pour les trois adhésifs. La première portion (très faibles contraintes) des courbes rose et rouge respectivement attribuables au comportement d'un assemblage acier rectifié/ adhésif A et d'un assemblage acier sablé/ adhésif A correspond à l'écrasement de l'élastomère. Le premier décrochement sur la courbe rose correspond à l'initiation de la rupture et le maximum de la courbe correspond au déchaussement de la couronne d'adhésif.

Les assemblages réalisés à partir de substrats sablés mènent systématiquement à une amorce de rupture mixte Figure 75.

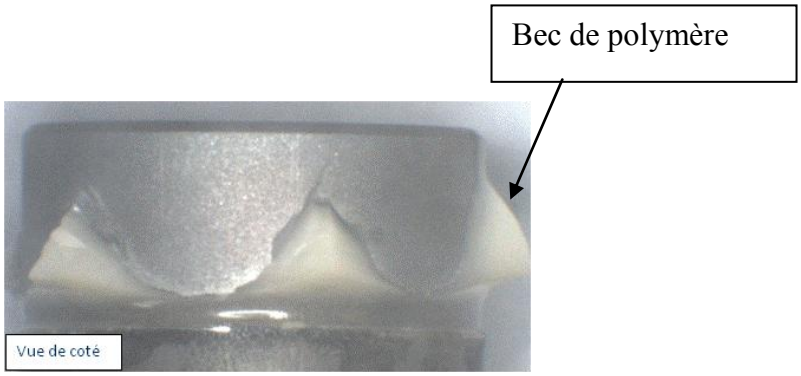



**Figure 75 : Micrographie du mode de rupture mixte.**

Puis la propagation de fissure est bidirectionnelle. En effet une amorce interfaciale de rupture se propage le long de l'interface et simultanément les becs de polymères se comportent comme des défauts initiateurs de fissures radiales de l'intérieur à l'extérieur de la couronne conduisant à la ruine de l'assemblage sous forme de plusieurs « morceaux » d'adhésifs. En effet le nombre de « morceaux » est égal au nombre de « becs » diminué de un pour chaque échantillon.

Les pics de la courbe rouge correspondent à la fissuration totale de la couronne sous forme de morceaux. Ce phénomène est commun aux trois adhésifs.

Une observation par photoélasticimétrie a été réalisée sur une tranche radiale de la couronne après rupture Figure 76. Cette technique permet de visualiser les fissures créées dans la couronne en polymère lors de la sollicitation ainsi que la direction de propagation des franges iso-contraintes.

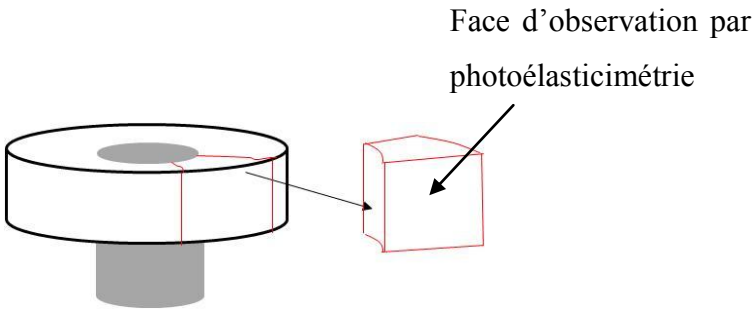



**Figure 76 : Découpe radiale de la tranche de la couronne de polymère.**

En effet les polymères élastiques isotropes et transparents deviennent biréfringents lorsqu'ils sont soumis à une contrainte ($\zeta$) ou une déformation ($\varepsilon$). Ces contraintes élastiques sont

anisotropes suivant les directions normales $D_1$ et $D_2$. Lorsque la lumière traverse un tel matériau, le faisceau est divisé en deux parties cohérentes et d'amplitudes égales suivant ces deux directions. Les deux sources lumineuses ainsi créées vont donner naissance à des phénomènes d'interférences dont la différence de phase est donnée par :

**Équation 44**

$$\delta = C * e * (\sigma_1 - \sigma_2)$$

où e est l'épaisseur de l'échantillon, C est une constante pour un matériaux donné, et $\sigma_i$ est la contrainte dans la direction de Di.

Dans cette étude, l'échantillon éclairé par une source polychromatique est placé entre un polariseur et un analyseur.

On observe ainsi les figures d'interférence dans l'échantillon. Ces figures sont caractéristiques d'un état d'effort. Plus la densité des franges est importante, plus le matériel est soumis à une contrainte forte.

L'analyse par photoélasticimétrie nous donne la Figure 77 suivante.

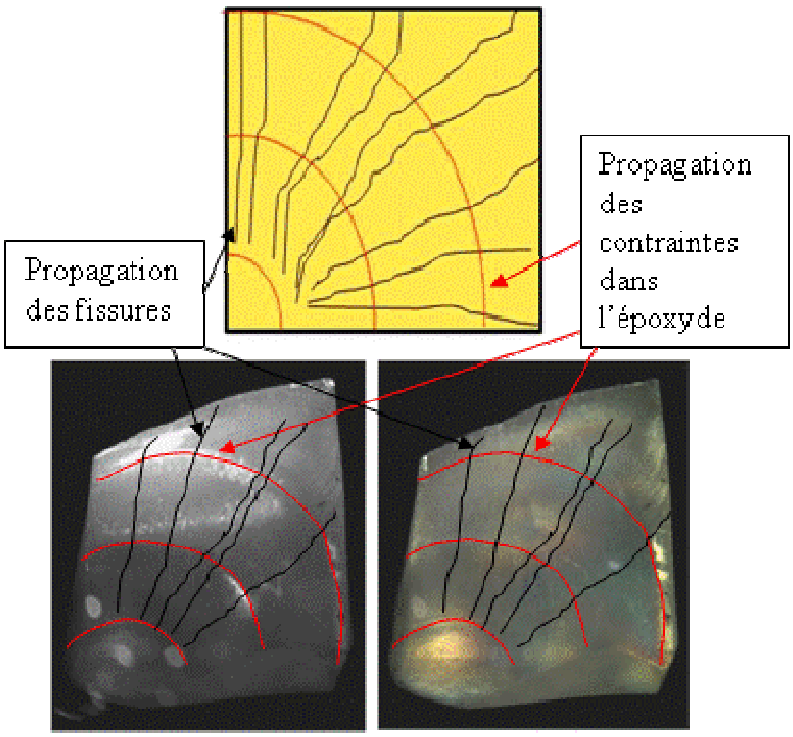



**Figure 77 : Propagation des fissures et contraintes dans les couronnes d'adhésif présentant un mode de rupture mixte.**

Cette figure montre la présence de plans de clivage résultant de la fissuration ainsi que des franges iso-contraintes dans la couronne d'adhésif. Les fissures et donc les franges prennent

naissance au niveau de l'extrémité inférieure de la couronne qui est en contact avec le substrat (Figure 77) pour se propager dans l'épaisseur de l'adhésif, conduisant ainsi à sa rupture. Cette analyse confirme le mode de rupture proposé.

Le

Tableau 25 regroupe les valeurs de contraintes et d'énergie de rupture. La contrainte à rupture est calculée en additionnant les contraintes pour chaque pic. L'aire sous la courbe correspond à l'énergie de rupture associée.

**Tableau 25 : Valeurs de contraintes de d'énergies à rupture des assemblages sur substrats sablés et rectifiés.**

| Traitement de surface | adhésif | Contraintes [MPa] | W [joules] |
|---|---|---|---|
| Acier rectifié | A | 5,9 ±2,0 | 30,0 ± 14,7 |
| | C | 2,8 ± 2,8 | 14,0 ± 13,9 |
| | D | 3,7 ± 2,5 | 13,1 ± 12,4 |
| Acier sablé | A | 14,1 ± 0,6 | 141 ± 12 |
| | C | 12,3 ± 3,5 | 112 ±33 |
| | D | 12 ± 3,7 | 111±39 |

Les assemblages à substrat acier rectifié fournissent les contraintes de rupture et les énergies les plus faibles et essentiellement interfaciales avec déchaussement complet de la couronne. Des valeurs de rupture et d'énergie plus élevées et proches pour les trois adhésifs, sont observées pour les substrats sablés, associées à des ruptures interfaciales avec déviation de la fissure. Il ressort de ces observations une meilleure adhérence des trois adhésifs sur les substrats sablés.

Ce résultat peut s'expliquer principalement par un faible ancrage mécanique avec un Ra=0,4±0,1et un Rt=11±5, correspondant à une faible surface développée (Sdr=1,2±0,2) dans le cas d'une surface rectifiée.

A l'inverse il montre que le traitement de sablage permet d'obtenir une surface développée plus importante (Ra=(2,5±0,2) μm, Rt=(200±40) μm et Sdr=(42±4)). Lors de la mise en compression de l'assemblage la couronne d'adhésif se déforme. La partie supérieure de la couronne (Figure 78) en contact avec le substrat est fortement comprimée alors que la partie inférieure de la couronne d'adhésif est soumise à l'ouverture [44]. Pour les substrats sablés les contraintes de compression, d'ouverture et de cisaillement augmentent car la tenue interfaciale est meilleure. Il est alors probable que les contraintes au sein de l'adhésif soient telles que la probabilité de fissuration augmente expliquant ainsi le mode de rupture obtenu.

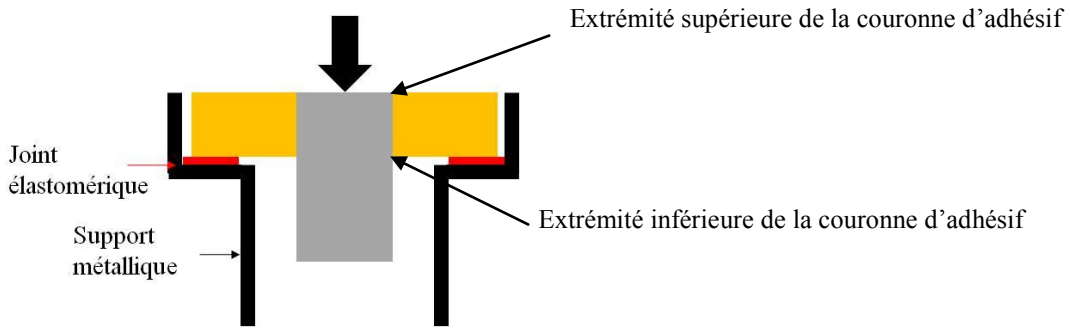



**Figure 78 : Visualisation du montage et définition des extrémités de la couronne d'adhésif.**

En conclusion le test couronne a permis de discriminer les traitements de surface et, bien qu' avec moins de précision, d'établir une hiérarchie du niveau d'adhérence des trois adhésifs. En effet il semble que l'adhérence de A soit supérieure aux deux autres (Tableau 25).

## II.1.6 Caractérisation de la durabilité de l'interface acier/adhésif par test couronne.

L'étude en vieillissement porte sur les assemblages réalisés avec des substrats en acier sablé. Les assemblages réalisés sont placés dans une enceinte climatique à 40°C et 95% d'humidité, puis prélevés et testés sur une durée maximale de six mois.
Jusqu'à trois mois de vieillissement, les faciès de rupture montrent pour les trois adhésifs le même type de rupture qu'avant vieillissement avec un nombre moindre de déviation et de propagation radiale de fissures dans la couronne d'adhésif. Par ailleurs, on observe très rapidement (moins d'un mois) une oxydation de l'acier sur la partie non collée des cylindres en acier liés à l'absence d'élément d'alliages anti-oxydant dans la composition.

Pour des temps de vieillissement supérieurs la rupture devient totalement interfaciale pour l'adhésif A comme le confirme le déchaussement complet de la couronne. Pour les deux autres adhésifs seul le nombre de déviation diminue. La Figure 79 représente la variation de l'énergie et de la contrainte à rupture au cours du vieillissement pour les trois adhésifs.

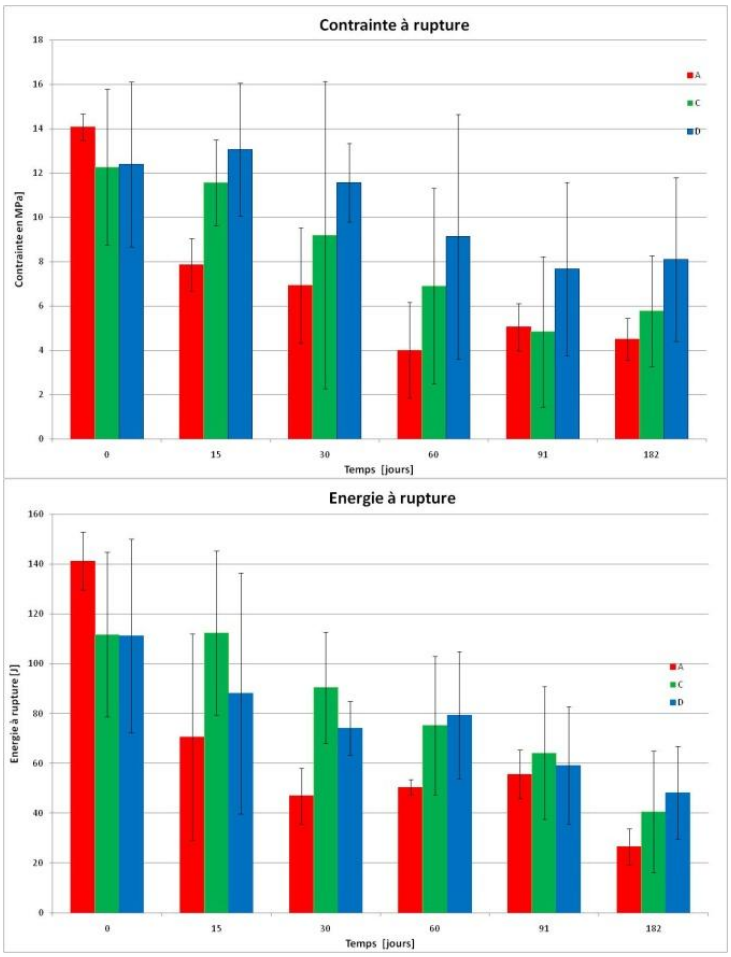



**Figure 79 : Variation de l'énergie et de la contrainte à rupture au cours du vieillissement.**

La première conclusion est une perte d'adhérence plus sévère pour l'adhésif A pour se stabiliser autour de (5,1 ± 1,1) MPa à partir de trois mois. La diffusion de l'eau qui est à l'origine de cet affaiblissement peut s'expliquer par le vieillissement hygrothermique de l'adhésif dont les mécanismes ont été développés dans le chapitre trois. Apparait alors un gonflement différentiel à l'interface entrainant une pression osmotique élevée et donc la création de cavités contenant de l'eau à l'interface d'après Cognard. Dès lors la diffusion s'accélère par un processus de diffusion capillaire au niveau de l'interface d'après Zanni-Deffarges [98]. Cependant la totalité de la couronne ne sera pas gonflée par l'eau car le phénomène de déchaussement complet de la couronne d'épaisseur 10 mm apparait dès trois mois de vieillissement alors que la saturation en eau d'un échantillon d'épaisseur 2 mm nécessite 13 mois de vieillissement.

Les adhésifs C et D montrent eux aussi une chute, mais moins sévère, de l'adhérence au delà de 15 jours de vieillissement avec une stabilisation à partir de 3 mois également, autour de

(5,8 ± 2,5) MPa pour C et (8,1 ± 3,7) MPa pour D. Ces valeurs supérieures à celle relative à l'adhésif A s'expliquent par la déviation et propagation de la fissure avant rupture

En conclusion il apparait une meilleure tenue interfaciale pour les assemblages à base des adhésifs C et D.

Le test couronne utilisé pour des résines époxydes avait mené à des ruptures majoritairement interfaciales [44]. De par la rigidité des résines utilisées dans cette étude, le test couronne apparait moins discriminant pour la mesure de l'adhérence et son évolution dans le temps. Les dimensions des éprouvettes prises dans cette étude sont donc à revoir. En effet, une diminution de l'épaisseur de la couronne ou une diminution homothétique de l'éprouvette pour atténuer sa « raideur » serait une solution.

## II.2 INTERFACE CERAMIQUE/ADHESIF : LE TEST DE FLEXION TROIS POINTS.

### II.2.1 Le capteur alumine

La céramique utilisée dans notre étude, de dénomination industrielle Rubalit 708S de Ceramtec, est une alumine frittée à 96% de pureté. La taille moyenne des grains est entre 3 et -5µm. Sa densité est égale à 3,78g/cm$^3$. Le module d'Young est autour de 340GPa.

Les fiches techniques donnent un coefficient d'expansion thermique de 6,8 $10^{-6}$/°C et une conductivité thermique de 24W/m°C.

L'alumine frittée étant poreuse, elle est naturellement légèrement rugueuse (Ra = (0,6±0,2) µm) et régulière (Rt=(37±10)µm) correspondant à une surface développée faible (SDR = (6±1)), comme le montre l'image obtenue par profilométrie optique- ci-dessous.

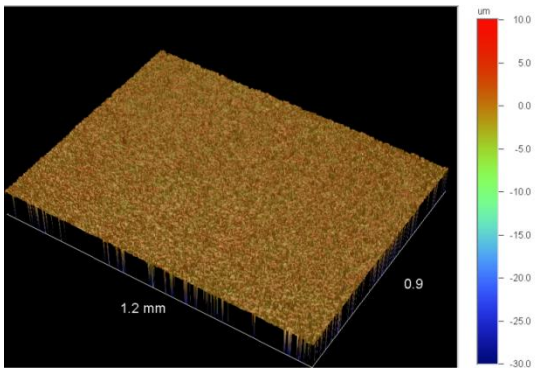



**Figure 80 : Topographie par interférométrie de la surface céramique.**

La découpe réalisée au laser garantit l'absence de fissure et de défaut qui seraient un facteur responsable d'une fissuration prématurée de la céramique.

## II.2.2 Préparation de surface des alumines

Les traitements chimiques sont interdits dans l'industrie automobile. De plus la faible épaisseur de la céramique étudiée rend l'utilisation d'un traitement mécanique, afin d'augmenter la rugosité, délicat. Ce type de traitement génère des microfissures et des concentrations de contraintes qui vont fragiliser la pièce sans avoir un impact positif sur la rugosité. De la même façon, les traitements par laser qui permettent, de réduire la rugosité de surface des céramiques ($Al_2O_3$, $SiO_2$,…) et d'augmenter leur réactivité chimique par oxydation superficielle [57], sont caractérisé par un chauffage et un refroidissement rapide de la surface et induiront également de fortes contraintes [84] ; [82]. De plus l'utilisation du laser est prohibitive de par son prix.

Pour ces raisons le traitement envisagé se réduit à une décontamination de la surface par un dégraissage à l'éthanol sur une durée de dix minutes dans un bac à ultrasons.

L'énergie de surface calculée à partir de la formule d'Owens et Wendt pour l'alumine dégraissée dix minutes dans l'éthanol (traitement optimisé) donnent des valeurs de (49±6) $mJ.m^{-2}$ (non polaire (30±3) $mJ.m^{-2}$ et polaire (19±3) $mJ.m^{-2}$) contre (43±6) $mJ.m^{-2}$ pour une surface non dégraissée (non polaire (24±3) $mJ.m^{-2}$ et polaire (19±3) $mJ.m^{-2}$).

## II.2.3 Réalisation des éprouvettes de flexion

La géométrie et le volume des poutres d'adhésif étant proche de ceux utilisés pour les essais de rhéologie en torsion rectangulaire, les cycles de réticulation appliqués pour la réalisation des échantillons sont identiques.

Les éprouvettes sont confectionnées suivant le schéma ci-dessous (Figure 81).

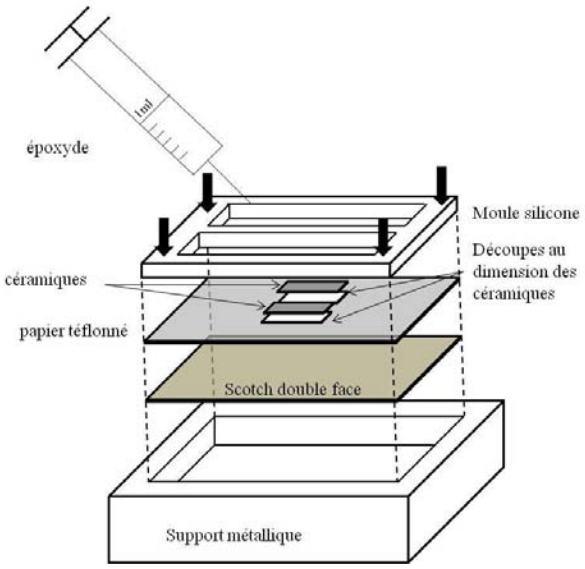



**Figure 81 : montage utilisé pour la réalisation des éprouvettes de flexion.**

Le scotch double-faces, disposé au fond du moule, permet de maintenir la céramique et d'éviter qu'elle ne soit recouverte par le polymère. Le papier téflonné permet un démoulage facile de l'échantillon, et a aussi comme objectif de faire affleurer l'adhésif en surface de la céramique et d'éviter qu'elle ne soit recouverte de polymère. Les moules en silicone permettent de dimensionner la partie polymère.

Avant sa coulée, l'adhésif est dégazé d'abord à 70°C dans une coupelle en aluminium, sa viscosité est alors nettement diminuée sans amorce de réticulation (confère chapitre I) permettant une facile dispense par seringue.

Une fois la coulée réalisée, l'ensemble du montage est alors replacé en étuve afin de dégazer à nouveau- l'adhésif et pour finir, placé en étuve pour réticulation. L'ensemble est maintenu par des serre-joints adaptés pendant toute la durée du dégazage et de la réticulation.

Les dimensions des céramiques utilisées sont de 10*5mm² pour une épaisseur de 200µm. On estime cette dimension comme étant la dimension minimale permettant une réalisation reproductible des éprouvettes.

Malgré toutes les précautions prises, la réalisation des éprouvettes s'est avérée très fastidieuse. Lors de la réticulation, si le substrat en céramique n'est pas bien maintenu avec le scotch double faces, on obtient soit des éprouvettes avec la céramique non centrée par rapport à la poutre en polymère, soit des éprouvettes avec la céramique complètement couverte de polymère.

## II.2.4 Test de flexion inversé

La faible épaisseur de la céramique (<200µm) est un paramètre non modifiable et limite considérablement le choix du test d'adhérence, qui permettrait de caractériser la tenue mécanique de l'assemblage céramique/polymère.

A l'origine, le test de flexion trois points a été conçu pour déterminer l'adhérence d'un revêtement polymère (vernis, peinture) sur un substrat en acier comme le décrit la norme NFT 30-010. Ce test, de par la géométrie appropriée de l'échantillon, est sensible aux variations des propriétés physico-chimiques des interfaces dans les systèmes collés ou revêtus [79] ; [77] ; [80]. Lors de la mise en flexion, la poutre en acier posée sur les points d'appui est en contact avec la charge ; le plot de polymère de dimensions constantes coulé au centre du substrat métallique, induit une discontinuité de rigidité aux bords libres de ce dernier (Figure 82). Ainsi, il en résulte un amorçage et une propagation de la fissure à cet endroit où le taux des contraintes est maximal.

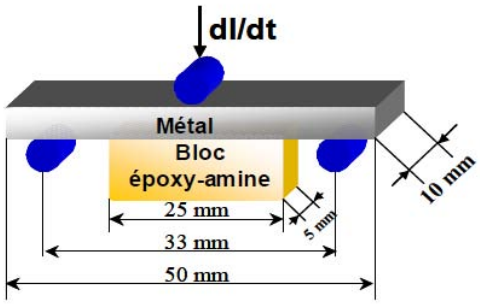



**Figure 82 : Assemblage acier époxyde [7]**

Nous nous sommes donc inspirés de ce test pour étudier l'interface céramique/polymère. La solution proposée consistera donc à réaliser une éprouvette où la poutre sera en polymère et le raidisseur en céramique.

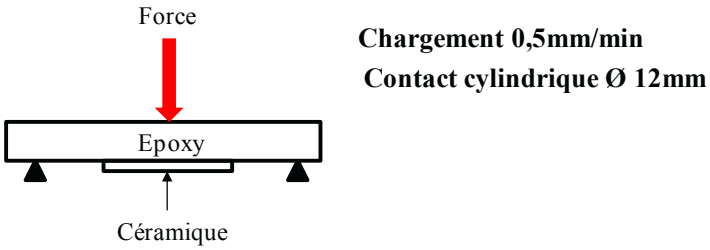



**Figure 83 : Schéma de principe du test de flexion inversé.**

Ainsi, pour éviter la rupture de la céramique, qui est fragile, c'est la poutre en polymère qui sera mise en flexion. La concentration des contraintes serait obtenue grâce à la discontinuité de rigidité entre le polymère et la céramique.

## II.2.5 La modélisation par éléments finis du test de flexion trois points

L'objectif de cette modélisation par éléments finis (E.F.) est de définir les dimensions de la poutre en polymère et celles du substrat en céramique qui permettraient de concentrer les contraintes au bord libre de l'éprouvette et de comprendre comment travaille ce test quand la poutre est un matériau polymère et non un métal.

Pour ce faire, nous avons fait varier l'épaisseur e de la poutre de polymère ainsi que la longueur l du substrat en céramique. Pour chaque combinaison de ces dimensions, nous nous sommes intéressés à la répartition des contraintes au sein de la structure afin d'appréhender la concentration des contraintes à l'interface polymère/céramique.

### *II.2.5.1 Modélisation numérique*

La modélisation E.F. consiste à discrétiser la structure en éléments de forme géométrique simple. La résolution est faite sur chacun de ces éléments, puis une sommation sur l'ensemble des éléments est réalisée par le biais d'un artifice de calcul propre à la théorie des éléments finis, d'où son intérêt quand la géométrie est très complexe.

La problématique en calcul des structures se compose de trois ensembles de données. Le premier ensemble représente les données propres aux matériaux constituant la structure étudiée. Le second ensemble décrit ce que l'on appelle le chargement auquel est soumis cette structure et le troisième représente les conditions aux limites**.**

Le cœur d'un calcul par les éléments finis peut se résumer à la résolution du système matriciel linéaire :

**Équation 45**

$$F = Kq$$

Avec $F$ le vecteur des charges appliquées sur la structure, $K$ la matrice de raideur de la structure discrétisée, $q$ le vecteur des degrés de liberté indépendants de la structure. Le programme calcule la matrice de raideur de chaque élément, dans un système d'axes conventionnels. Ensuite, vient l'assemblage. Cette opération consiste à construire la matrice de raideur globale de la structure à partir des matrices élémentaires.

Pour calculer le déplacement des nœuds de la structure, le programme effectue l'opération d'inversion de la matrice de raideur globale pour obtenir la relation :

**Équation 46**

$$FK^{-1} = q$$

Enfin, la détermination des contraintes se fait par la théorie cinématique qui repose sur la considération des degrés de liberté. Elle fournit une connaissance explicite du champ de déplacement continu de la structure mais une connaissance implicite du champ de contrainte. En fait, l'état de contrainte d'un élément est approché par le comportement discret de ses nœuds. Le calcul des contraintes n'est donc pas effectué, contrairement à ce que l'on pourrait penser, en passant par le calcul des déformations des éléments. En effet, la contrainte est reliée aux déplacements discrets des nœuds par la relation :

**Équation 47**

$$\sigma = H\varepsilon = HBq = Tq$$

Avec H, la matrice de Hooke, B, la matrice des déformations et T, la matrice des contraintes qui permet de calculer les contraintes directement à partir des déplacements aux nœuds.

## *II.2.5.2 Le modèle*

Le modèle a été réalisé avec le code de calcul ANSYS 11.0, en considérant un comportement mécanique élastique linéaire pour le substrat et pour l'adhésif. En raison de sa double symétrie, par rapport aux axes (Ox) et (Oz), nous avons modélisé 1/4 de l'assemblage total comme le montre la Figure 84 suivante :

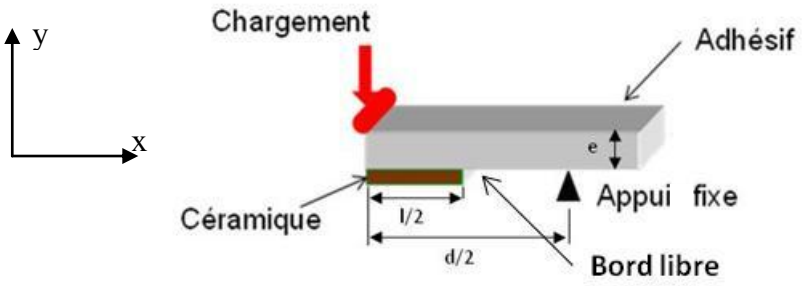



**Figure 84 : ¼ de l'assemblage total modélisé par E.F.**

L'élément utilisé, SOLID185, est un élément solide, adapté à la modélisation des structures tridimensionnelles. Il possède 8 nœuds et trois degrés de liberté à chaque nœud (translation

selon x, y et z). Cet élément présente l'avantage d'être compatible avec de nombreuses lois, en particulier avec un comportement élastique orthotrope.

Pour le modèle, nous avons appliqué une force de 10 N. Cette valeur, qui nous garantit un comportement dans le domaine élastique de l'assemblage, a été obtenue à partir de la courbe charge-déplacement réalisée lors de la mise au point du test de flexion trois points inversé. Les conditions aux limites sont celles rencontrées dans les conditions expérimentales :

- Aucun déplacement dans la direction Oy pour les nœuds situés au point d'appui,
- Application de la force vers le bas sur la poutre en polymère dans la direction Oy (Figure 85).

L'étude symétrique choisie nous permet d'accéder aux six contraintes, $\sigma_{xx}$, $\sigma_{yy}$, $\sigma_{zz}$, $\sigma_{xy}$ ,$\sigma_{xz}$ et $\sigma_{yz}$.

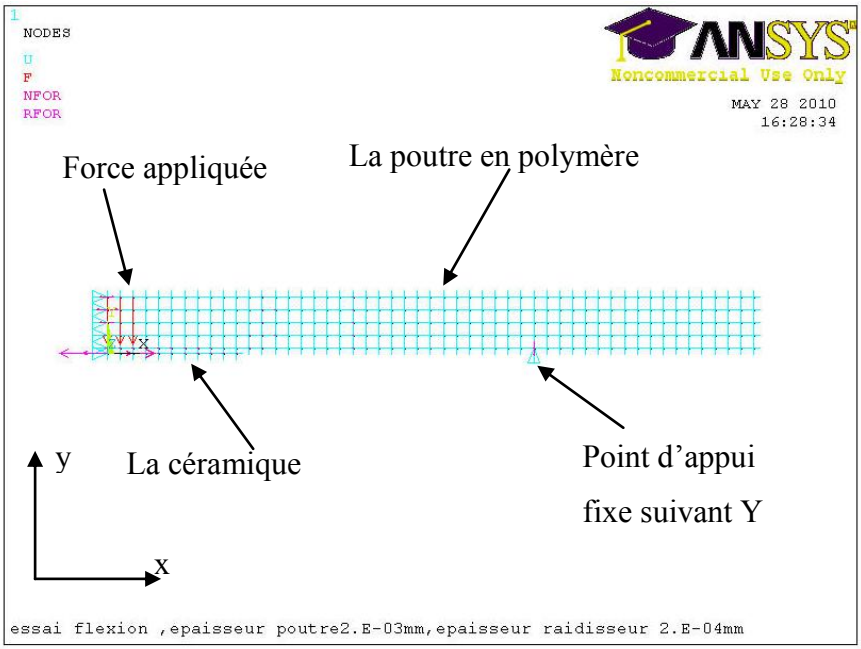



**Figure 85 : ¼ de l'assemblage modèle et conditions aux limites.**

**Résultats numériques.**

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés surtout aux contraintes $\sigma_{xx}$ et $\sigma_{yy}$. En effet, la contrainte $\sigma_{xx}$ représente la contrainte de cisaillement de l'interface et $\sigma_{yy}$, la contrainte d'ouverture. Une forte probabilité de ruptures interfaciales implique que ces deux contraintes

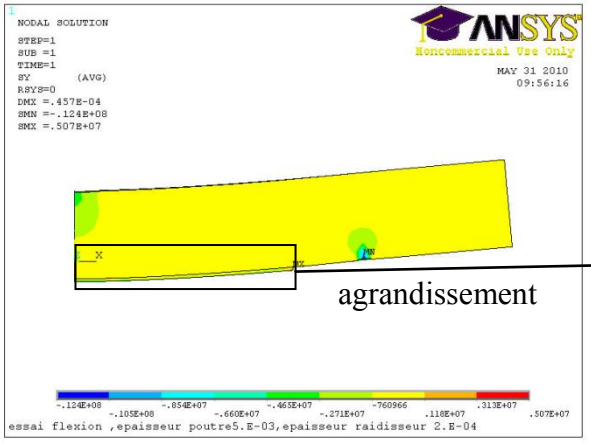
soient localisées à l'interface polymère/céramique et préférentiellement au niveau des bords libres de l'éprouvette pour permettre l'initiation de la fissure.

Comme il a été spécifié précédemment, nous allons faire varier l'épaisseur e de la poutre en polymère et la longueur l de la céramique. Nous adopterons comme notation pour les variations des paramètres : (e, l, d=33).

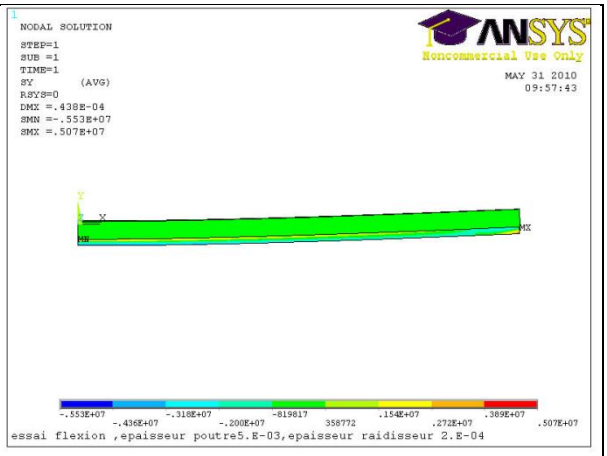
Une première étude  a consisté à conserver l constant d'après la norme NFT 30-010 et à faire varier l'épaisseur e.

***Détermination des contraintes $\sigma_{xx}$ et $\sigma_{yy}$ pour e = 2, 3 et 5mm, l = 25mm et d = 33mm, influence de l'épaisseur.***

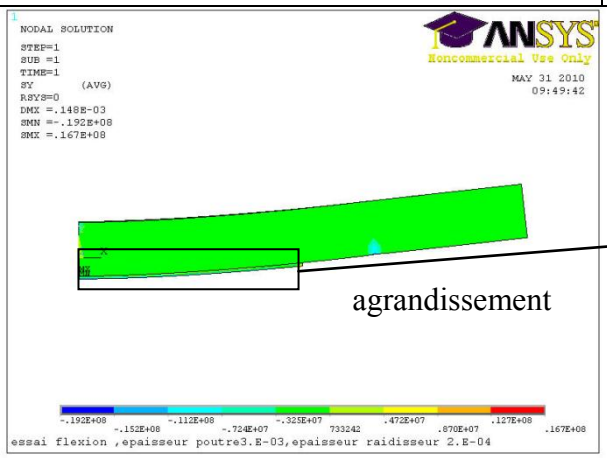
La figure 21 suivante regroupe les cartographies de la répartition des contraintes d'ouverture $\sigma_{yy}$ pour plusieurs valeurs de e (2,3 et 5mm).



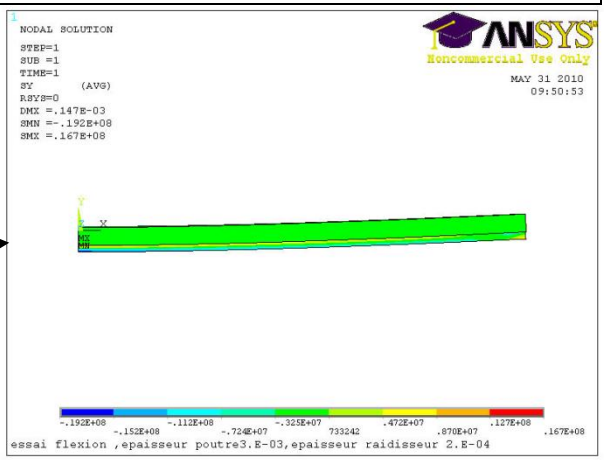

**$\sigma_{yy}$ (5,25,33)**



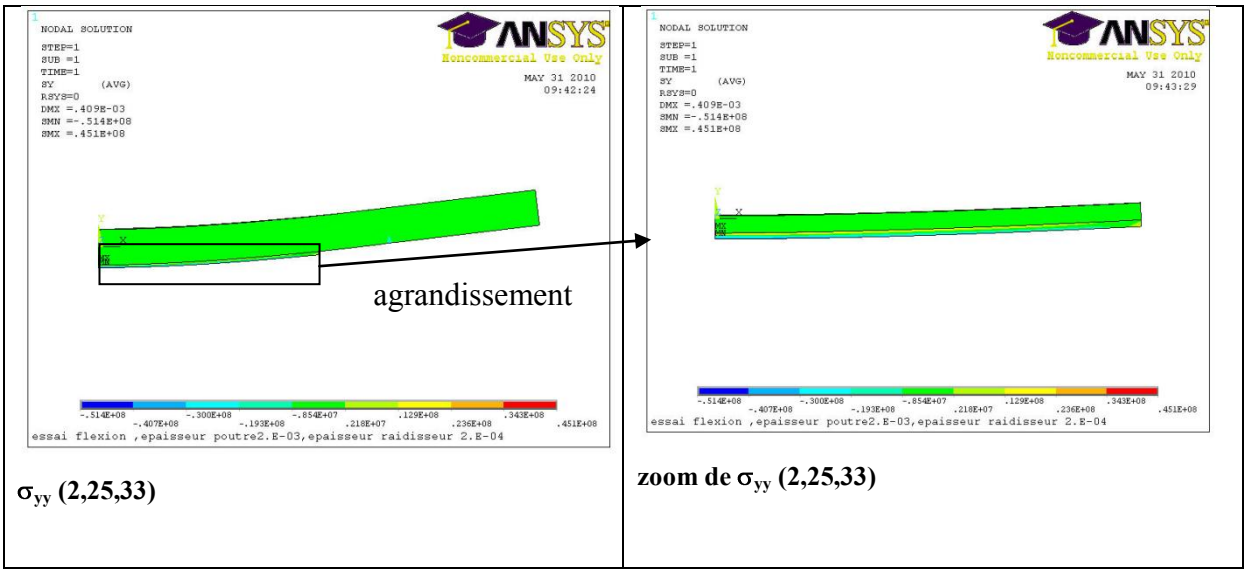

**zoom de $\sigma_{yy}$ (5,25,33)**




**$\sigma_{yy}$ (3,25,33)**




**zoom de $\sigma_{yy}$ (3,25,33)**




**$\sigma_{yy}$ (2,25,33)** **zoom de $\sigma_{yy}$ (2,25,33)**

**Figure 86 : Répartition des contraintes d'ouverture de l'interface pour (5, 25, 33), (3, 25, 33) et (2, 25, 33).**

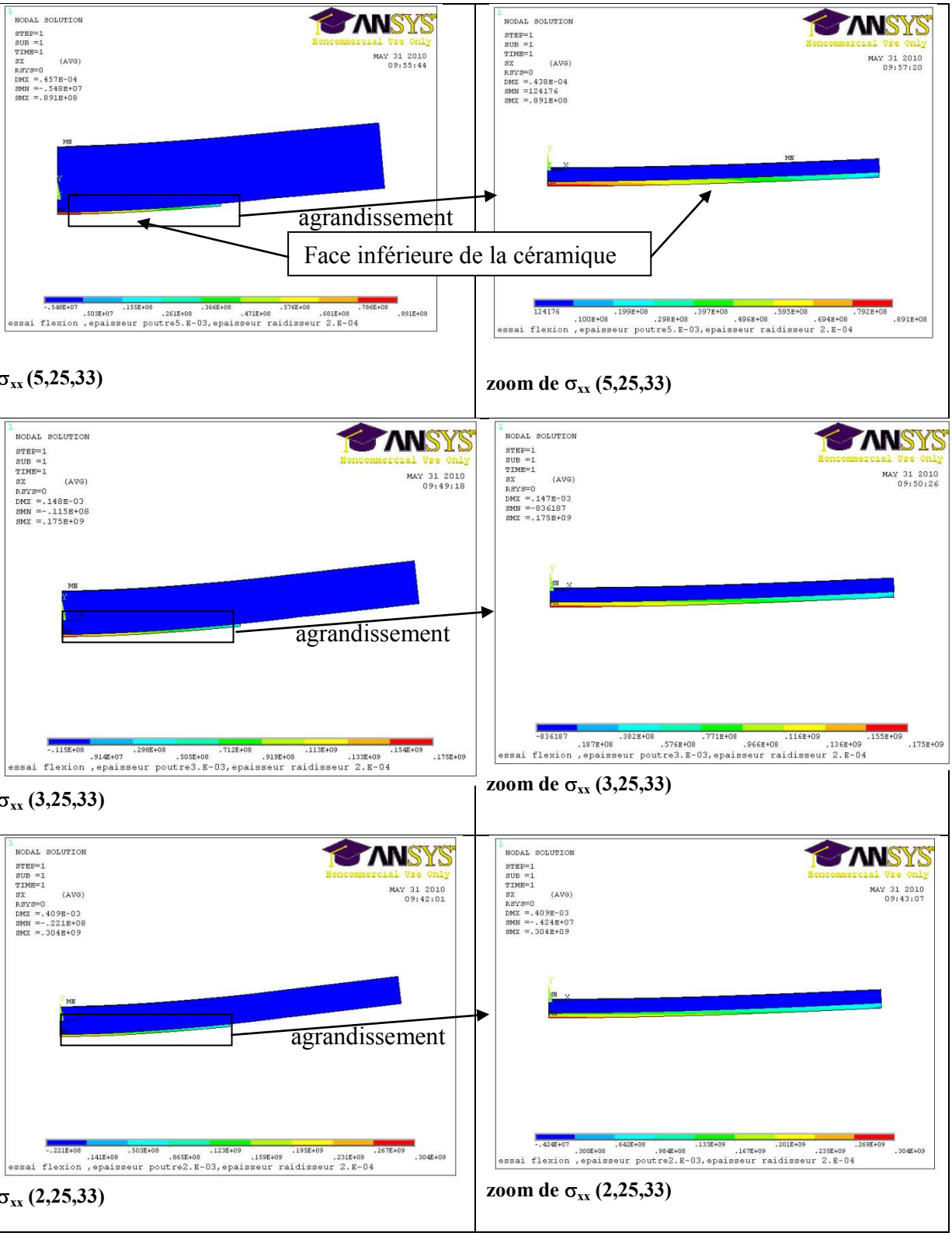
Les résultats numériques montrent que les valeurs de $\sigma_{yy}$ augmentent quand l'épaisseur de la poutre en polymère diminue, pour atteindre une valeur de 45 MPa (pour e = 2 mm), pour une charge appliquée, rappelons-le, de 10N.

Pour une épaisseur de la poutre e = 5 mm, la valeur maximale négative (contrainte en compression) est située au niveau du point d'appui et la valeur maximale positive (contrainte en traction) au niveau de la céramique.

Par contre pour e = 2 ou 3 mm, la valeur maximale négative est située au niveau de la céramique alors que la valeur maximale positive est située au niveau de l'interface polymère/céramique et s'étale sur presque toute l'interface. Ce dernier résultat montre que l'interface est soumise à l'ouverture, pendant que la céramique est en compression (Figure 86).

La Figure 87 suivante regroupe les cartographies de la répartition des contraintes de cisaillement $\sigma_{xx}$. Cette figure montre que la céramique est plus cisaillée que l'interface. En effet, quelque soit l'épaisseur e, la valeur maximale positive de $\sigma_{xx}$ est située dans la céramique, près du point d'application de la force (Figure 87).

Par contre, une diminution de l'épaisseur e provoque un étalement du maximum de $\sigma_{xx}$ sur la face inférieure de la céramique




$\sigma_{xx}$ (5,25,33)

zoom de $\sigma_{xx}$ (5,25,33)

$\sigma_{xx}$ (3,25,33)

zoom de $\sigma_{xx}$ (3,25,33)

$\sigma_{xx}$ (2,25,33)

zoom de $\sigma_{xx}$ (2,25,33)

**Figure 87 : Répartition des contraintes de cisaillement pour (5, 25, 33), (3, 25, 33) et (2, 25, 33).**

Qu'en est-il de la déformation subie par la céramique lors du test ?

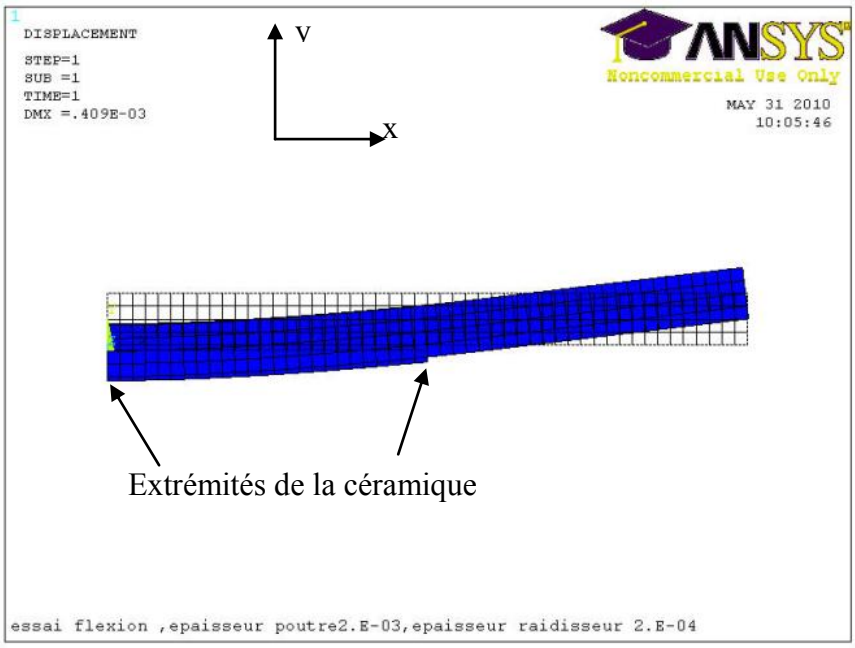



**Figure 88 : déformation subie par l'éprouvette lors du test de flexion trois points.**

La déformation augmente quand l'épaisseur du polymère diminue puisque le polymère perd en rigidité. La différence des déplacements subis par les extrémités de la céramique est égale à – 22,069 µm pour e = 5 mm, -79 µm pour e = 3 mm et -221,66 µm pour e = 2mm.

Par contre, une plus grande concentration des contraintes $\sigma_{xx}$, à cause de cette rigidité, près du point d'application de la force peut conduire à sa rupture prématurée et donc à la rupture totale de l'éprouvette. C'est pourquoi une épaisseur de 2 mm a été retenue.

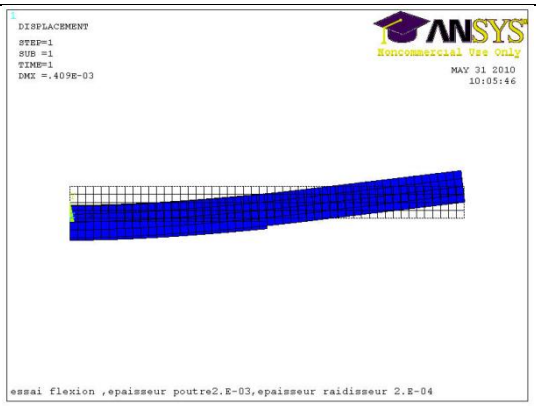
Même si la céramique se déforme plus pour e = 2mm, nous avons une répartition des contraintes $\sigma_{yy}$ plus homogène et plus étalée au niveau de l'interface céramique/polymère, sans pour autant se concentrer au bord libre de l'assemblage comme il était souhaité. De même la valeur du maximum de $\sigma_{xx}$ n'est plus aussi concentrée près du point d'application de la force. Ce maximum paraît plus étalé sur la face inférieure de la céramique, évitant probablement ainsi sa rupture prématurée.

L'épaisseur étant maintenant optimisée (e = 2mm), la solution proposée a consisté à réduire la longueur de la céramique pour diminuer sa déformation et voir son influence sur la répartition et l'homogénéisation des contraintes d'ouverture à l'interface.

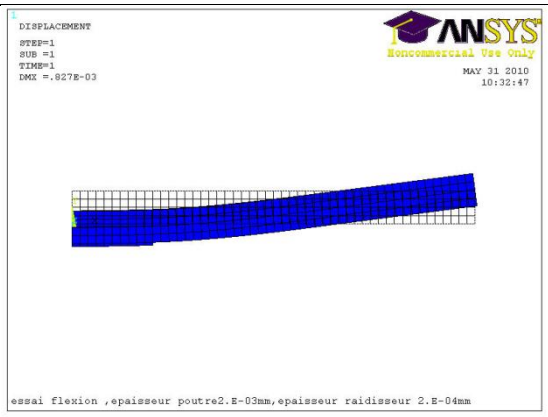
Dans ce qui suit, nous allons donc réaliser la même étude, pour une longueur de la céramique l = 10 mm et une épaisseur de la poutre e = 2 mm.

***Simulation des dimensions e = 2 mm, l = 10, 25mm et d = 33mm, influence de la longueur de la céramique.***

Les résultats montrent que pour l = 10 mm, la céramique subit une déformation, due à la flexion, moins importante que pour l = 25 mm (Figure 89). En effet, la différence des déplacements subis par les extrémités de la céramique est égale à -221,66 µm mm pour l = 25 mm contre -41,18 µm pour l = 10mm.




**Déformation de l'éprouvette pour (2, 25, 33)**




**Déformation de l'éprouvette pour (2, 10, 33)**

**Figure 89 : déformation subie par l'éprouvette de dimensions (2, 25, 33) et (2, 10, 33)**

Les valeurs maximales positive et négative des contraintes d'ouverture $\sigma_{yy}$ sont légèrement supérieures pour l = 10 mm. Le maximum positif est situé au niveau de l'interface et le maximum négatif au niveau de la face inférieure de la céramique.

- $\sigma_{yymax}$ = 48 MPa et $\sigma_{xxmax}$= -56 MPa pour l = 10mm
- $\sigma_{yymax}$ = 45 MPa et $\sigma_{xxmax}$= -51 MPa pour l = 25 mm

La répartition de ces contraintes n'est pas parfaitement identique pour les deux longueurs de la céramique (Figure 89). En effet, pour l = 10mm, la partie de l'interface proche du bord libre extérieur est soumise à de la compression. Mais cette valeur ($\sigma_{yy}= -22$ MPa) reste inférieure à $\sigma_{yymax}$ = 48 MPa, permettant ainsi l'ouverture de l'interface.

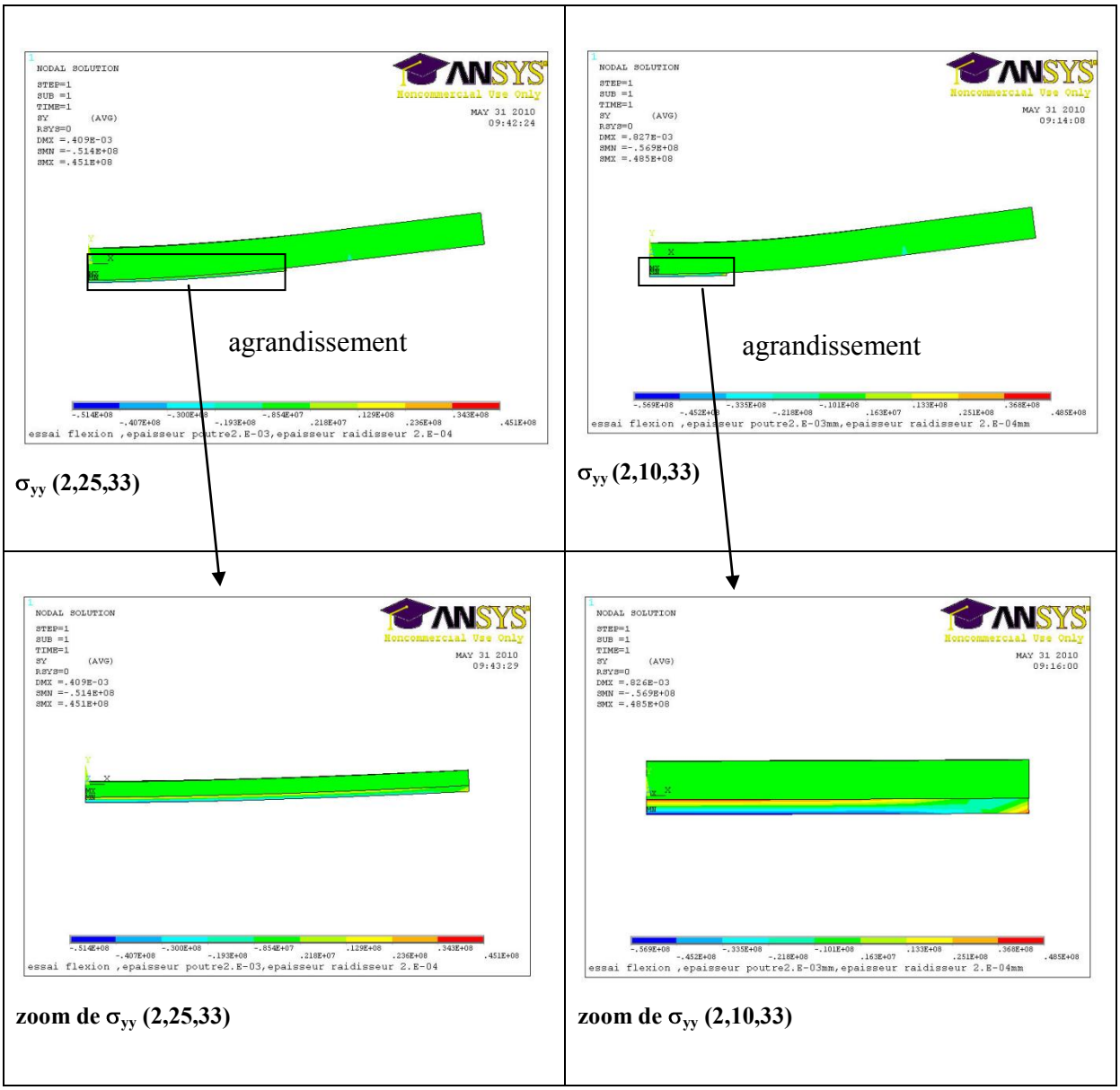



**Figure 90 : Répartition des contraintes d'ouverture de l'interface pour (2,25,33) et (2,10,33).**

La contrainte de cisaillement $\sigma_{xx}$ est moins concentrée près du point d'application de la force (Figure 91). Diminuer la longueur de la céramique a donc permis de la « soulager » en étalant les contraintes et éviter sa rupture prématurée.

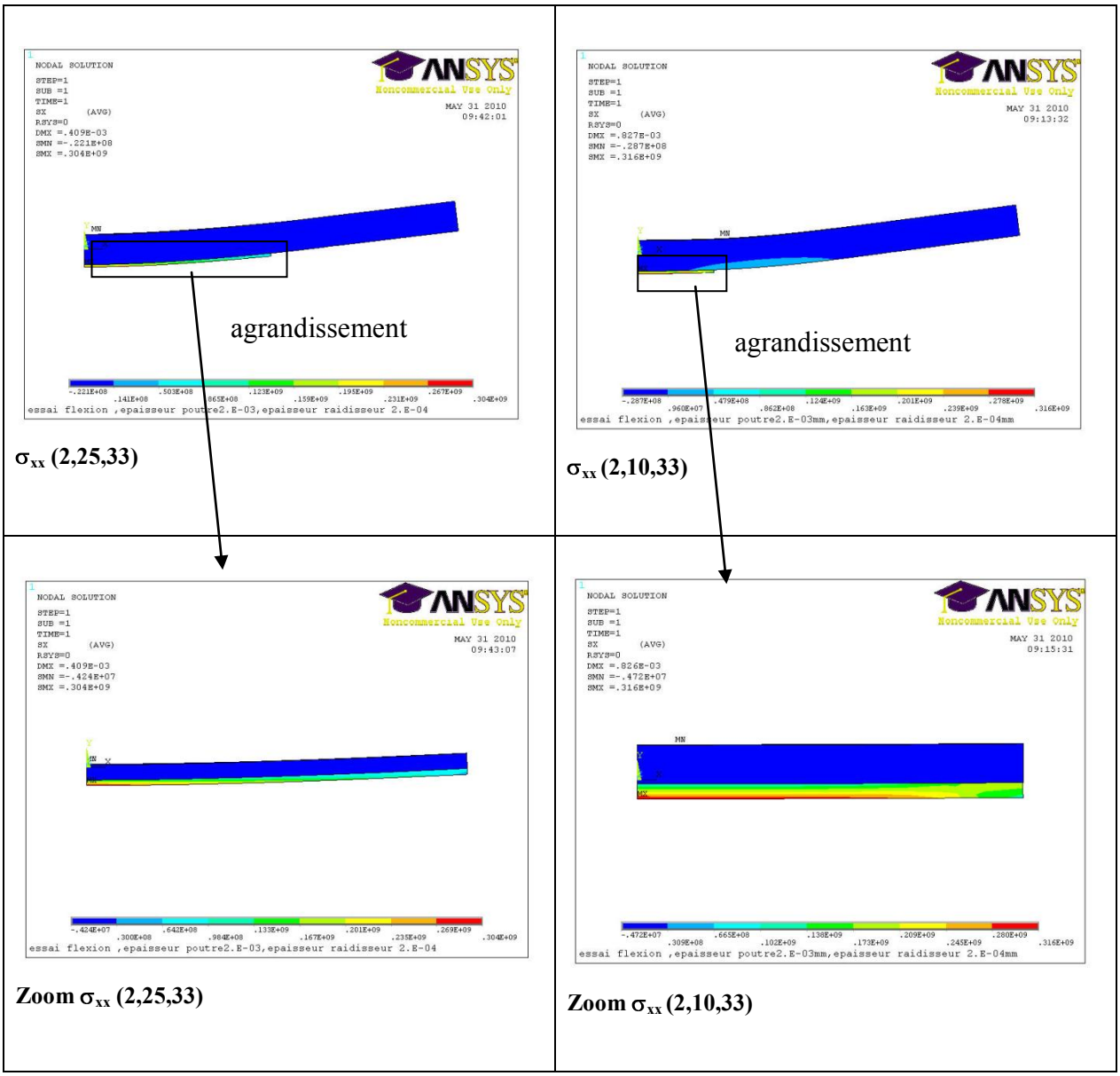



**Figure 91 : Répartition des contraintes de cisaillement de l'interface pour (2, 25, 33) et (2,10,33).**

Ces résultats montrent donc que la diminution de la longueur de la céramique pour une épaisseur de la poutre en polymère e = 2mm a permis de moins la déformer en flexion et éviter ainsi sa rupture. Le maximum des contraintes d'ouverture $\sigma_{yy}$ est étalé le long de l'interface, avec une partie soumise à de la compression dont la valeur reste inférieure au $\sigma_{yymax}$. Cette valeur a augmenté pour l = 10 mm favorisant ainsi la séparation de la poutre en polymère et de la céramique.

Nous n'avons pas pu diminuer plus la longueur de la céramique pour garder les dimensions proches de celles utilisées dans la solution technologique. De plus, une longueur de 10 mm est la limite acceptable pour la réalisation des éprouvettes.

La diminution de l'épaisseur de la poutre en polymère à e = 1mm n'a pas modifié la répartition des contraintes d'ouverture et de cisaillement au niveau de l'interface même si leur valeurs ont augmenté comparativement à celles trouvées pour e = 2mm. Mais pour des raisons de mise en œuvre des éprouvettes, et surtout pour une maîtrise d'une épaisseur constante de l'éprouvette en polymère, nous n'avons pas retenu cette solution.

**Conclusion**

L'étude par EF a montré qu'une épaisseur importante, donc une rigidité importante, de la poutre en polymère peut conduire à la rupture totale de l'éprouvette au niveau du point d'application de la force. Nous avons donc retenu une épaisseur e = 2mm qui a étalé les contraintes d'ouverture $\sigma_{yy}$ le long de l'interface et a diminué la concentration des contraintes de cisaillement $\sigma_{xx}$ près du point d'application de la force, évitant ainsi la rupture prématurée de la céramique.

Pour cette épaisseur **e**, nous avons fait varier la longueur de la céramique. Pour l = 10 mm, la céramique est moins déformée lors de la flexion que pour l = 25 mm et la contrainte d'ouverture $\sigma_{yy}$ est plus étalée le long de l'interface. Par contre, près du bord libre de l'éprouvette, une partie de l'interface est soumise à la compression ; mais sa valeur reste inférieur au maximum positif, favorisant ainsi une rupture interfaciale par ouverture.

Une étude expérimentale pour mettre au point le test de flexion inversé a été menée en parallèle afin de valider les résultats numériques.

Ces résultats ont montré que pour une éprouvette (5, 25, 33), nous obtenons effectivement une rupture totale de l'éprouvette, au niveau du point d'application de la force (Figure 92) à cause de la rigidité de la poutre en polymère et de la déformation subie par le substrat en céramique.



**Figure 92 : Rupture complète de l'éprouvette pour une poutre d'épaisseur 5 mm.**

La variation de l'épaisseur de la poutre de polymère pour l = 10mm et d = 33 mm a permis d'obtenir des ruptures interfaciales de l'assemblage céramique/polymère pour e = 2mm, comme le montre la Figure 93 suivante.

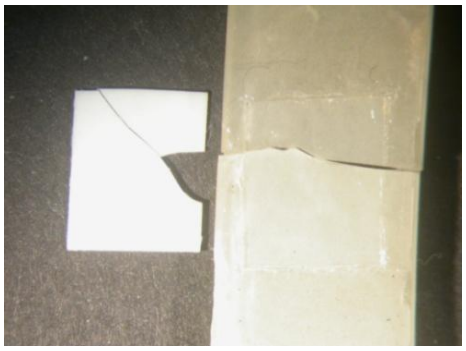


**Figure 93 : Rupture interfaciale d'une éprouvette (2, 10, 33).**

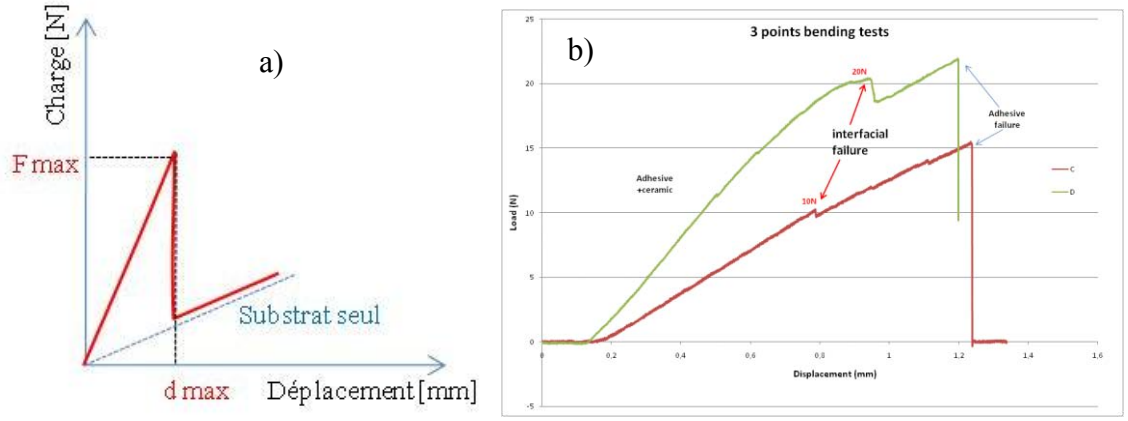



**Figure 94 : Courbe du test de flexion trois points théorique de la caractériser l'interface polymère/Aluminium (a) et courbes expérimentales obtenue pour deux éprouvettes (2, 10, 33) pour les adhésifs C et D.**

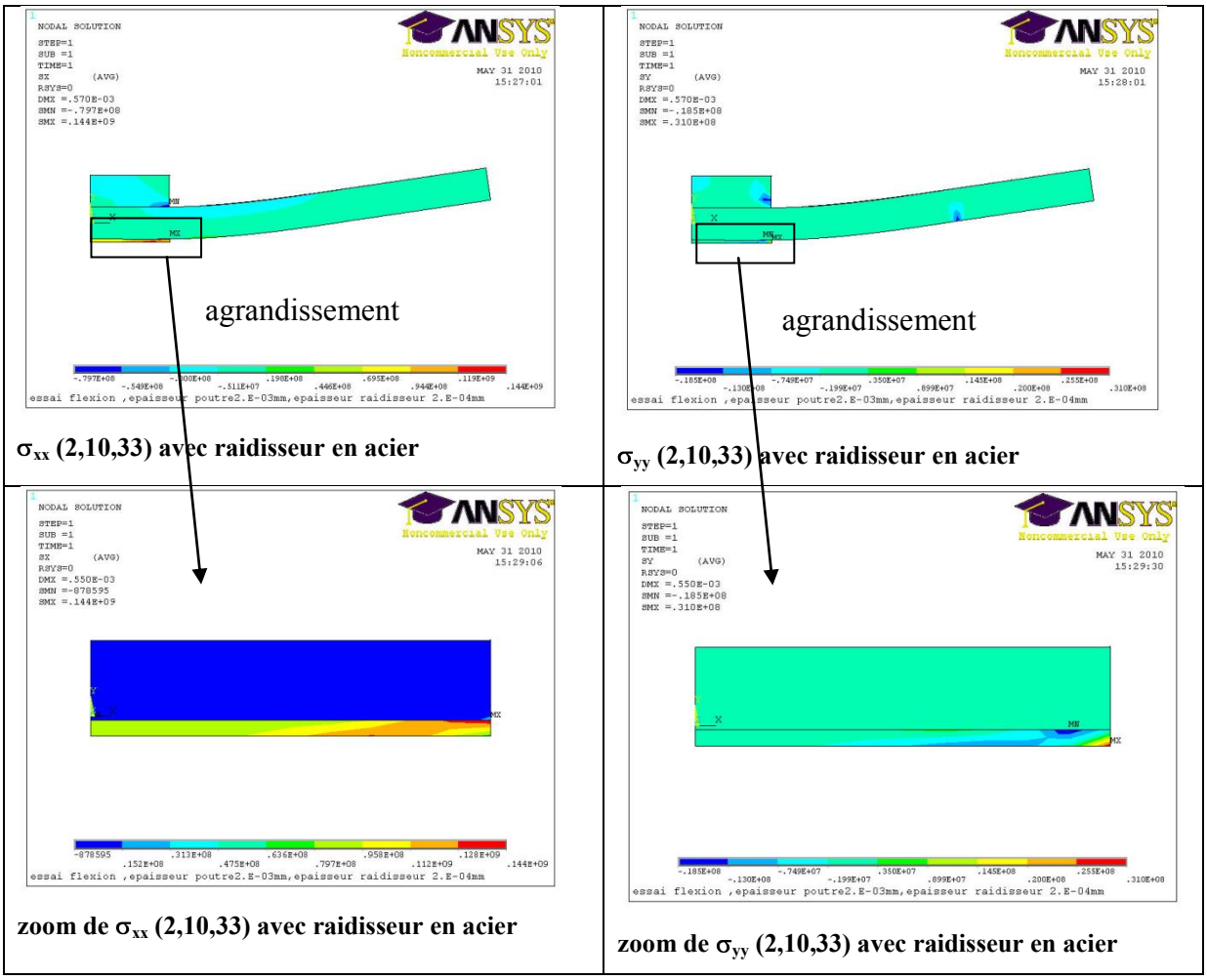
La Figure 94 b) montre une première inflexion due à l'initiation de la rupture interfaciale céramique/polymère, suivie d'une inflexion plus franche signifiant la rupture complète de l'éprouvette. Cette courbe est en accord avec la courbe obtenue pour un assemblage polymère/Aluminium soumis au test de flexion défini suivant la norme NFT 30-010 [7]. Dans cette étude la poutre était un métal et le raidisseur une résine époxyde.

Donc, même si l'étude par E.F. n'a pas montré la concentration des contraintes au niveau des bords libres de l'éprouvette, l'étude expérimentale menée en parallèle a permis de valider les dimensions propices à un étalement des contraintes d'ouverture au niveau de l'interface et des contraintes de cisaillement le long de la face inférieure de la céramique, à savoir (2mm, 10mm, 33mm).

Afin de compléter ce travail, il serait intéressant de tenir compte du comportement viscoélastique du matériau polymère lors de l'étude par les éléments finis.

Une autre solution peut être envisagée en plus. Cette solution consisterait à utiliser un deuxième raidisseur en acier, de même longueur que la céramique et d'épaisseur $e_1$ à

déterminer, posé sur la poutre en polymère. Ainsi, la force serait appliquée sur l'acier et non directement sur le polymère et de ce fait, la céramique serait moins contrainte en compression. Les premiers résultats de la modélisation, avec un raidisseur de 2 mm d'épaisseur, sont regroupés dans la Figure 95 suivante.




**$\sigma_{xx}$ (2,10,33) avec raidisseur en acier**

**$\sigma_{yy}$ (2,10,33) avec raidisseur en acier**

**zoom de $\sigma_{xx}$ (2,10,33) avec raidisseur en acier**

**zoom de $\sigma_{yy}$ (2,10,33) avec raidisseur en acier**

**Figure 95 : répartition des contraintes de cisaillement $\sigma_{xx}$ et d'ouverture $\sigma_{yy}$ avec un raidisseur en acier.**

Ces résultats montrent qu'avec le raidisseur en acier, le maximum de la contrainte de cisaillement $\sigma_{xx}$ n'est plus étalé sur la face inférieure de la céramique mais qu'elle est concentrée vers le bord libre de l'éprouvette.

Par ailleurs, la répartition des contraintes $\sigma_{yy}$ montrent que la céramique n'est plus aussi soumise à de la compression comme dans le cas sans raidisseur et nous obtenons une concentration des contraintes d'ouverture vers le bord libre, même si sa valeur est négative (compression).

Mais puisque la valeur du maximum de $\sigma_{xx}$( 144 MPa) est supérieure à la valeur absolue du maximum de $\sigma_{yy}$ ($|-18|$MPa), ceci permettrait éventuellement d'obtenir une rupture interfaciale.
A cause de la complexité de sa mise en œuvre, cette solution n'a pas été étudiée expérimentalement. Par contre, elle fera l'objet de travaux futurs.

Une fois les dimensions de l'éprouvette du test de flexion trois points inversé déterminées, l'évaluation expérimentale de l'adhérence de l'interface céramique/polymère a été réalisée sur des assemblages avec les adhésifs A, C et D avant et après vieillissement.

## II.2.6 Evaluation de l'adhérence avant vieillissement

Le but de cette partie est d'appréhender l'influence de la nature de la résine sur l'adhérence entre céramique et système époxyde. Trois échantillons réalisés pour chaque adhésif A, C et D ont été sollicités jusqu'à la rupture totale de l'éprouvette.
Les éprouvettes sont testées sur un appareillage INSTRON équipé d'une cellule de charge de 500N avec une vitesse de 0,5mm/min à température ambiante. Nous avons choisi de représenter les courbes force-déplacement car le faciès de rupture développé avant ou après vieillissement, peut, à l'extrême, être interfacial entre la céramique et la poutre en polymère ou correspondre à une rupture dans l'épaisseur de l'assemblage mettant en jeu des sections différentes et donc des contraintes impossibles à comparer.
Les deux types de comportement à rupture existent pour les assemblages non vieillis. Les Figure 96 et 99 regroupent les courbes force-déplacement expérimentales typiques obtenues pour les trois adhésifs pour ces deux faciès de rupture différents.
Ces courbes montrent une déformation linéaire de l'assemblage lorsqu'il est soumis à la charge. Il s'agit, en grande partie, de la réaction de la poutre en polymère à l'effort parce qu'elle est l'élément de l'assemblage qui se déforme le plus. Pour les trois adhésifs, la poutre en polymère n'est pas sollicitée mécaniquement au-delà de sa zone de déformation linéaire car la force à la rupture reste relativement faible puisqu'elle ne dépasse jamais 45N. L'étude par flexion trois points des seules poutres polymères de mêmes dimensions que celles utilisées pour l'assemblage (confère chapitre III) a montré qu'une force de 45 N appartenait à la zone de déformation linéaire des adhésifs.

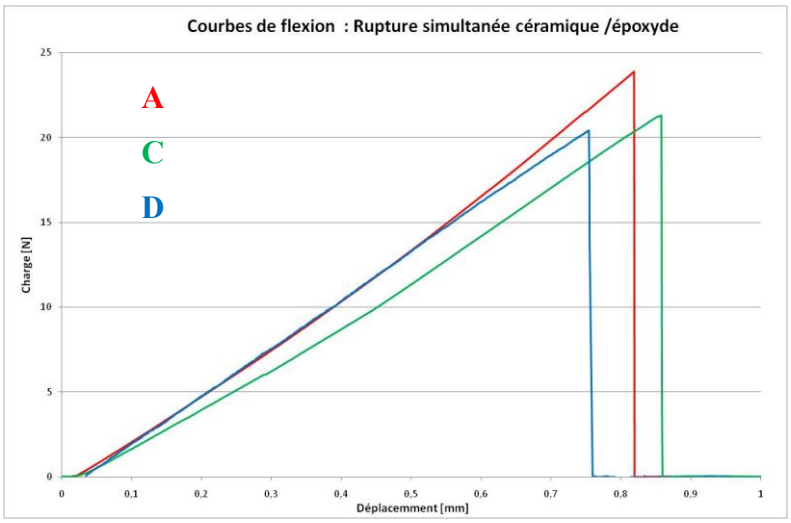



**Figure 96 : Courbes de flexion avec rupture simultanée céramique et adhésif pour les trois formulations**

Pour l'adhésif A, les courbes des trois échantillons dont seule la moyenne est représentée sur la Figure 96, présentent une seule cassure franche. Pour les adhésifs C et D, nous obtenons la même allure que celle de l'adhésif A pour deux échantillons alors que pour le troisième, la courbe présente une première inflexion due à la séparation de la céramique et de la poutre en polymère, suivie d'une cassure plus franche due à la rupture totale de l'éprouvette (Figure 97).

Pour l'adhésif A, toutes les éprouvettes sont rompues en leur milieu, au niveau du point d'application de la force, avec une valeur de force à la rupture autour de 25 N.

Dans le cas des adhésifs C et D, les éprouvettes rompent de deux manières : soit nous avons une rupture totale de l'éprouvette pour deux échantillons avec une force à la rupture de 25 N, soit une rupture interfaciale, due à la séparation de la céramique et de la poutre en polymère, avec une force à la rupture de 21±2 N pour l'adhésif C et 23±2 N pour l'adhésif D. Ces deux inflexions sont suivies d'une rupture de la poutre en polymère à 44±2 N pour C et 41±2 N pour D.

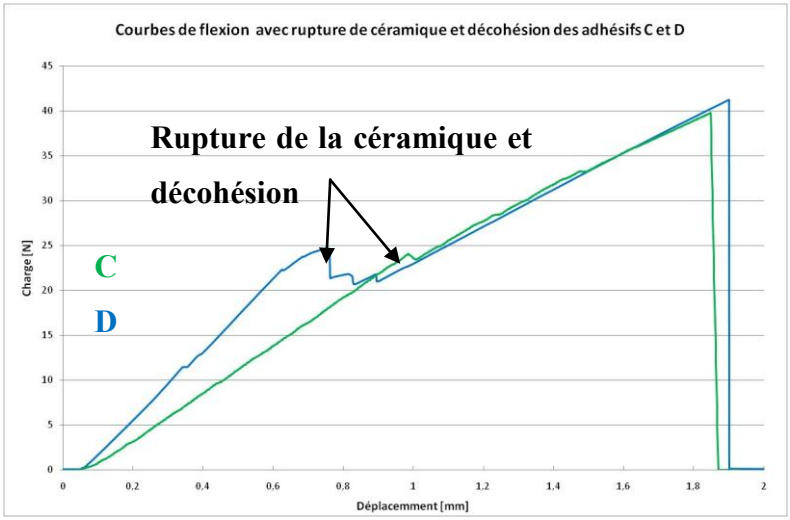



**Figure 97 : courbe de flexion des échantillons présentant une perte de cohésion.**

Les différents modes de ruptures obtenus peuvent être expliqués comme suit. Après une fissuration et rupture de la céramique en son milieu, au niveau du point d'application de la force, deux scénarios sont possibles :

- Soit la fissure se propage le long de l'épaisseur de la poutre en polymère, conduisant à la rupture de cette dernière autour de 25N
- Soit la fissure se propage le long de l'interface, la seconde partie de la courbe force-déplacement correspondant alors au chargement de la poutre seule ; on visualise alors la rupture interfaciale céramique/polymère.

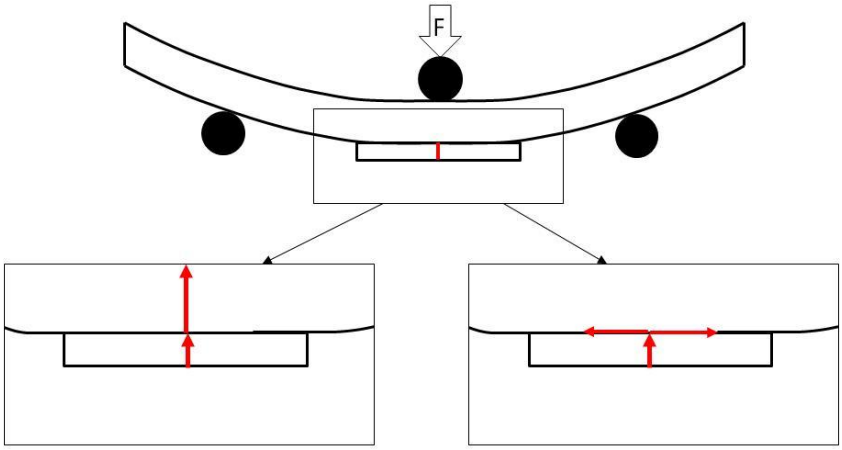



**Figure 98 : Schéma de propagation de la fissure dans la poutre époxyde et à l'interface suite à la rupture de la céramique.**

Pour les deux types de faciès de rupture, la céramique rigidifie le système polymère qui se trouve alors précontraint en compression. Par contre le niveau de précontrainte est moindre

quand l'interface céramique/polymère cède après rupture de la céramique expliquant que la contrainte en rupture du polymère soit supérieure (de 40 à 45 N) face au 25N pour une interface résistante.

Nous avons cherché à visualiser les franges iso-contraintes au sein du polymère par la photoélasticimétrie. Cette étude a été effectuée sur une tranche transversale de l'échantillon schématisée sur la Figure 99 suivante.

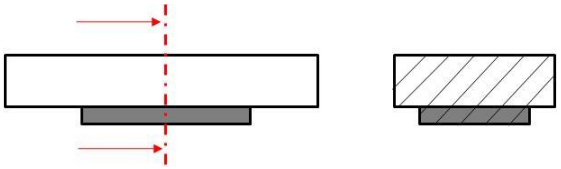


**Figure 99 : Coupe transverse de l'échantillon observée par micrographie à lumière polarisée.**

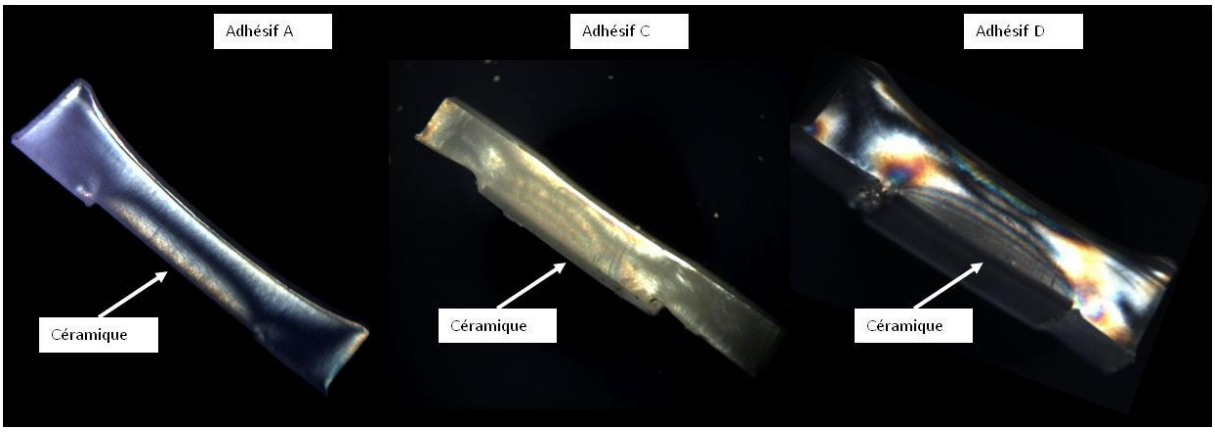



**Figure 100 : Visualisation des champs de contraintes par micrographies à lumière polarisée d'assemblages à rupture cohésive simultanée du polymère et de la céramique réalisée avec les adhésifs A, C et D respectivement.**

La Figure 100 montre la répartition des franges iso-contraintes formées lors de la propagation de la fissure dans la tranche de l'assemblage. Le nombre de franges, donc le gradient de contraintes semble supérieur pour l'adhésif D de par sa rigidité supérieure.

Cette caractérisation non destructive est discriminante et affine l'analyse par opposition au test de flexion qui affiche des forces à la rupture équivalentes pour un type de rupture donné.

Toutes ces observations confirment les résultats de la modélisation par éléments finis. Comme nous avons concentration des contraintes de cisaillement $\sigma_{xx}$ et de compression $\sigma_{yy}$ le long de la face inférieure de la céramique, la rupture et la fissure sera donc initiée à ce niveau.

En conclusion de cette partie, il apparait que l'adhésif A présente une meilleure adhérence avant vieillissement (intégrité totale de l'interface après rupture de l'assemblage) que les adhésifs C et D. Par contre, une meilleure réalisation des échantillons ainsi qu'un nombre

supérieur (5 échantillons par exemple au lieu de 3), seraient souhaitables afin de confirmer ces résultats.

## II.2.7 Evaluation de l'adhérence après vieillissement

Afin d'évaluer la tenue de l'interface adhésif/céramique au cours du vieillissement, des éprouvettes réalisées avec les trois adhésifs ont été vieillies dans les conditions imposés par l'industriel, à savoir 40°C et 95% d'humidité relative. L'adhérence a été évaluée jusqu'à six mois de temps de vieillissement. Tous les échantillons ont été sollicités jusqu'à la rupture totale de la poutre en polymère.

Les courbes obtenues pour les trois adhésifs et pour tous les temps de vieillissement montrent une première inflexion due à la séparation de la céramique et de la poutre en polymère, suivie d'une inflexion plus franche due à la rupture de la poutre en polymère avec changement de pente (Figure 101).

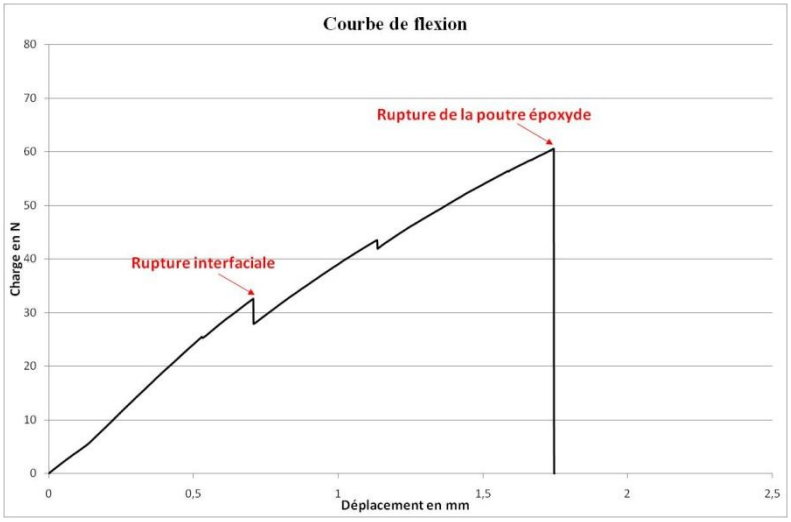



**Figure 101 : Courbe type de flexion d'un échantillon présentant une perte de cohésion suivie d'u la rupture de la poutre adhésive.**

Puisque la sollicitation de tous les échantillons conduit à une première rupture interfaciale entre les deux substrats nous pouvons quantifier l'évolution de la perte d'adhérence à travers l'analyse des forces de rupture et de l'énergie associée qui a été calculée à partir de l'aire sous la courbe force-déplacement jusqu'à la première inflexion. Les valeurs des forces ainsi que celles des énergies à la rupture sont regroupées dans le Tableau 26 suivant.

**Tableau 26 : Forces et énergies à rupture interfaciales pour les trois adhésifs au court du vieillissement.**

| Adhésif | Temps | Force [N] | Energie de rupture [mJ] | Pourcentage de rupture interfaciale |
|---|---|---|---|---|
| A | Initial | ≥26±2 | ≥9,8±0,7 | 0% |
| | 1 mois | 24 ± 6 | 10,8±0,7 | 100% |
| | 2 mois | 12,8 ± 1,7 | 3,8±1,5 | 100% |
| | 3 mois | 11 ± 0,5 | 2±1 | 100% |
| | 6 mois | 12,5 ± 3,4 | 3,1±1,9 | 100% |
| C | Initial | ≥21 | ≥7,4 | 33% |
| | 1 mois | 21,5 ± 3,5 | 6±2 | 100% |
| | 2 mois | 13 ± 4,2 | 3,7±1 | 100% |
| | 3 mois | 11,7 ± 1,8 | 2,5±2 | 100% |
| D | Initial | ≥23,1 | ≥7,5 | 33% |
| | 1 mois | 18 ± 7,2 | 6±2 | 100% |
| | 6 mois | 14,3 ± 4 | 4±2 | 100% |

Puisque les assemblages non vieillis présentent des ruptures essentiellement cohésives dans la céramique et dans l'adhésif, l'analyse par comparaison des valeurs de force et d'énergie concernent uniquement les assemblages vieillis. Pour tous les adhésifs et dès le premier mois de vieillissement, nous obtenons une rupture interfaciale avec des valeurs de force et d'énergie qui diminuent en fonction du temps de vieillissement. Ces ruptures interfaciales ne sont pas obtenues de manière identique pour tous les adhésifs. Les adhésifs A et C sollicités après un et deux mois de vieillissement affichent une rupture de la céramique en son milieu, suivie de sa séparation avec la poutre en polymère. A partir de trois mois de vieillissement, la céramique est décollée de la poutre en polymère sans casser. Dans les assemblages réalisés avec l'adhésif D apparait une rupture de la céramique en son milieu, suivie de sa décohésion avec la poutre en polymère quelque soit le temps de vieillissement.

Les adhésifs A et C montrent une chute rapide et sévère de la force à la rupture à partir du deuxième mois de vieillissement avec une stabilisation dès le troisième mois. L'adhésif D montre aussi une chute de la force à la rupture dès le premier mois mais moins forte. Cette force se stabilise autour de 12 N pour les adhésifs A et C. Pour L'adhésif D, un temps plus long aurait été nécessaire pour confirmer la stabilisation de la force autour de 14 N.

Il est difficile de conclure sur une meilleure adhérence pour un adhésif en particulier. La stabilisation de la force à la rupture n'est peut être pas atteinte pour l'adhésif D au bout de six mois de vieillissement. Par contre la chute plus importante entre un et deux mois de vieillissement pour les adhésifs A et C s'expliquent par leur plus grande plastification dès les premiers temps de vieillissement. Donc lors de la mise en flexion des éprouvettes à base d'adhésif A et C, la perte d'adhérence augmentée de la plastification du polymère permet une

transmission moindre des efforts vers la céramique conduisant ainsi à la décohésion céramique/polymère sans la rupture de la céramique. L'adhésif D, qui reste relativement rigide après vieillissement, continue à transmettre les efforts vers la céramique, entraînant la rupture de cette dernière pour des valeurs de rupture qui restent proches de celles obtenues pour les deux autres adhésifs.

Comme pour les échantillons non vieillis, une étude par photoélasticimétrie a été effectuée. Cette étude n'a pas permis de mettre en évidence une concentration des franges iso-contraintes dans les adhésifs comme dans le cas des échantillons non vieillis.

# CONCLUSION

Suite à une étude bibliographique sur les traitements de surface de l'acier et en prenant en compte les contraintes propres à la ligne de production, le traitement retenu est le sablage qui a enlevé la couche de contamination et modifié la morphologie et la rugosité en créant une surface de collage plus grande avec de nouveaux points d'ancrage. Ce traitement a été suivi d'un dégraissage à l'éthanol pendant 20 min.
La faible épaisseur de la céramique étudiée rend l'utilisation d'un traitement mécanique et du laser, afin d'augmenter la rugosité, délicat. De plus l'utilisation du laser est prohibitive de par son prix. Donc, pour la céramique un simple dégraissage à l'éthanol a été retenu.

Une fois les traitements de surface définis pour chaque substrat, nous avons étudié la tenue de l'interface acier/adhésifs et céramique/adhésifs. L'évaluation de l'adhérence des deux interfaces a été étudiée avant et après vieillissement à 40°C et 95% d'humidité relative. Suite à une étude bibliographique sur les tests d'adhérence, le test couronne pour étudier l'interface acier/adhésifs et le test de flexion trois points pour l'interface céramique/adhésifs ont été choisis pour leur relative facilitée de mise en œuvre et leur faculté à concentrer les contraintes aux interfaces.

Les résultats obtenus avec le test couronne avant vieillissement ont montré une meilleure adhérence pour les substrats sablés. En effet, les ruptures sont majoritairement interfaciales pour les substrats rectifiés alors qu'elles sont mixtes pour les substrats sablés, avec fissuration de la couronne d'adhésif en plusieurs morceaux par propagation radiale de la fissure de l'intérieur à l'extérieur de la couronne. Ce test a permis de discriminer le rôle du traitement de surface sur l'adhérence mais à moindre précision, celui des adhésifs. Il ressort cependant une meilleure adhésion de l'adhésif A avant vieillissement.
Le vieillissement des éprouvettes à 40°C et 95% d'humidité relative a montré un déchaussement complet de la couronne pour l'adhésif A. Pour les deux autres adhésifs seul le nombre de déviations dans l'adhésif diminue avec le temps de vieillissement. Le vieillissement des assemblages est dû à la plastification de l'adhésif plus ou moins marquée concomitant à une diffusion préférentiellement de l'eau à l'interface. Il est difficile de conclure sur une meilleure durabilité pour un adhésif à cause d'un mode de rupture différent entre l'adhésif A et les adhésifs C et D.

Comme les dimensions prises pour le test couronne ont montré leurs limites dans cette étude, il serait judicieux, lors de prochains travaux, de modifier les dimensions de la couronne d'adhésif pour en diminuer sa raideur. Une couronne moins « rigide » donnerait des ruptures majoritairement interfaciales sans rupture de la couronne, nous permettant ainsi de discriminer les adhésifs.

Le test de flexion trois points inversé a montré des résultats prometteurs lors de l'étude de sa mise en place. En effet, la modélisation par éléments finis a montré une répartition des contraintes d'ouverture $\sigma_{yy}$ le long de l'interface même si la céramique est fortement cisaillée pour la combinaison des paramètres (2mm, 10mm, 33mm). Lors de cette étude, nous n'avons pas réussi à concentrer les contraintes au niveau du bord libre de l'éprouvette mais une solution a été proposée pour y remédier. En effet, l'utilisation d'un raidisseur en acier, permettrait, comme le montre la des résultats de modélisation, de concentrer les contraintes de cisaillement et d'ouverture au niveau du bord libre. Dans des travaux futurs, il serait intéressant de mettre en place cette solution et étudier sa faisabilité expérimentale.
L'étude expérimentale de l'adhérence céramique/adhésifs avant vieillissement a conduit à des ruptures interfaciales pour les adhésifs C et D dans 33% des cas. Pour l'adhésif A, toutes les éprouvettes sont rompues en leur milieu, au niveau du point d'application de la force. Le test de flexion est donc discriminant pour classer l'efficacité des traitements de rupture.
Au cours du vieillissement, toutes les ruptures obtenues sont interfaciales pour les trois adhésifs précédées ou non de la rupture de la céramique en son milieu. La plus grande rigidité de l'adhésif D conduit à une rupture de la céramique quel que soit le temps de vieillissement contrairement aux autres assemblages. Il en résulte des valeurs de rupture interfaciale plus importantes pour les interface céramique/adhésif D qui ne sont donc pas forcément représentatives d'une meilleure tenue interfaciale de l'adhésif D en vieillissement.
De plus il est difficile de conclure sur une meilleure adhérence pour un adhésif en particulier, car la stabilisation de la force à la rupture n'est peut-être pas atteinte pour l'adhésif D, contrairement à A et C. Un temps plus long de vieillissement est nécessaire pour conclure.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES


[1] R. D. Adams, H. Yu, and V.F. Karachalios. Cure shrinkage in epoxy adhesives. In *EURADH '2000 : 5th European adhesion conference*, volume 5, pages 112–117, 2000.

[2] D.C. Agrawal and R. Raj. Measurement of the ultimate shear strength of a metal-ceramic interface. *Acta Metallurgica*, 37(4):1265 – 1270, 1989.

[3] A. Ahagon and A. N. Gent. Effect of interfacial bonding on the strength of adhesion. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 13(7):1285–1300, 1975.

[4] D. Amara. *Thése de Doctorat No 790*. PhD Thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse., 1993.

[5] E. Armelin, R. Pla, F. Liesa, X. Ramis, J. I. Iribarren, and C. Alemán. Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint. *Corrosion Science*, 50(3):721 – 728, 2008.

[6] J.W. Arrowsmith and A. Clifford. Morphology of anodic oxide for adhesive bonding of aluminium. *International journal of adhesion and adhesives*, 3(4):193–196, 1983. Anglais.

[7] M. Aufray. *Caractérisation physico-chimique des interphases époxyde amine / oxyde ou hydroxyde métalliques, et de leurs constituants*. PhD thesis, Institut National des sciences appliquées de Lyon, 2005.

[8] M. Aufray and A. A. Roche. Epoxy-amine/metal interphases: Influences from sharp needle-like crystal formation. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 27(5):387 – 393, 2007. EUROMAT 2005.

[9] L.F. Bailey and R.J. Bennett. Dicor(r) surface treatments for enhanced bonding. *Journal of Dental Research*, 67(6):925–931, 1988.

[10] M. Barlak, J. Piekoszewski, Z. Werner, J. Stanislawski, E. Skladnik-Sadowska, K. Borkowska, M. Miskiewicz, A. Kolitsch, R. Grötzschel, W. Starosta, B. Sartowska, and J. Kierzek. The influence of distribution of titanium alloyed into carbon ceramics by the intense plasma pulses on their surface wettability with liquid copper. *Vacuum*, 83(Supplement 1):S81 – S85, 2009. Proceedings of the seventh International Conference on Ion Implantation and other Applications of Ions and Electrons (ION 2008),16-19 June 2008, Kazimierz Dolny, Poland.

[11] M. Barlak, J. Piekoszewski, Z. Werner, J. Stanislawski, E. Skladnik-Sadowska, K. Borkowska, M. Miskiewicz, A. Kolitsch, R. Grötzschel, W. Starosta, B. Sartowska, and J. Kierzek. Wettability improvement of carbon ceramic materials by mono and multi energy

plasma pulses. *Surface and Coatings Technology*, 203(17-18):2536 – 2540, 2009. SMMIB-15, 15th International Conference on Surface Modification of Materials by Ion Beams.

[12] P. Benjamin and C. Weaver. Measurement of adhesion of thin films. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 254(1277):163–176, 1960.

[13] S. Bentadjine, R. Petiaud, A. A. Roche, and V. Massardier. Organo-metallic complex characterization formed when liquid epoxy-diamine mixtures are applied onto metallic substrates. *Polymer*, 42(14):6271 – 6282, 2001.

[14] S. Benyoucef, A. Tounsi, E.A. Adda Bedia, and S.A. Meftah. Creep and shrinkage effect on adhesive stresses in rc beams strengthened with composite laminates. *Composites Science and Technology*, 67(6):933 – 942, 2007.

[15] I. Berbezier, M. Romand, J.M. Martin, and J.M. Cuntz. Study of aluminium bonded joints by analytical electron microscopy: Microstructural changes with aging. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 6:829–850, 1992.

[16] J. Bertho, V. Stolojan, M.-L. Abel, and J.F. Watts. The effect of silane incorporation on a metal adhesive interface: A study by electron energy loss spectroscopy. *Micron*, 41(2):130 – 134, 2010.

[17] D. Bégin and M. Gérin. Trois "nouveaux" solvants de substitution. In *Congrès AQHSST 2006*, 2006.

[18] J. J. Bikerman. The fundamentals of tackiness and adhesion. *Journal of Colloid Science*, 2(1):163 – 175, 1947.

[19] Clemens Bockenheimer, Bernd Valeske, and Wulff Possart. Network structure in epoxy aluminium bonds after mechanical treatment. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 22(5):349 – 356, 2002.

[20] M. Bordes, P. Davies, J.-Y. Cognard, L. Sohier, V. Sauvant-Moynot, and J. Galy. Prediction of long term strength of adhesively bonded steel/epoxy joints in sea water. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 29(6):595 – 608, 2009. Special Issue on Durability of Adhesive Joints.

[21] L. P. Buchwalter. Adhesion of polyimides to metal and ceramic surfaces: an overview. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 4:697–721, 1990.

[22] L. P. Buchwalter, T.S. Oh, and J. Kim. Adhesion of polyimides to ceramics: Effects of aminopropyltriethoxysilane and temperature and humidity exposure on adhesion. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 5:333–343, 1991.

[23] S. Chen, S. Ono, S. Teii, and T. Yoshino. Improvement of the adhesion of the resin to the metal surface by using plasma jet. *Surface and Coatings Technology*, 97:378–384, 1997.

[24] J. Cognard. *Le Vide, les Couches Minces*, 251:93, 1990.

[25] J. Cognard. *Science et technologie du collage*. 2000.

[26] J. R. Condon and J. L. Ferracane. Reduction of composite contraction stress through non-bonded microfiller particles. *Dental Materials*, 14(4):256 – 260, 1998.

[27] J. R. Condon and J. L. Ferracane. Reduced polymerization stress through non-bonded nanofiller particles. *Biomaterials*, 23(18):3807 – 3815, 2002.

[28] G. W. Critchlow and D. M. Brewis. Review of surface pretreatments for aluminium alloys. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 16(4):255 – 275, 1996.

[29] G. W. Critchlow, C. A. Cottam, D. M. Brewis, and D. C. Emmony. Further studies into the effectiveness of $CO_2$-laser treatment of metals for adhesive bonding. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 17(2):143 – 150, 1997.

[30] J. S. Crompton. Interfacial properties and stability in bonded aluminium. *Journal of Materials Science*, 24(5):1575–1581, May 1989.

[31] B. V. Deryagin and Yu. P. Toporov. Role of the electric double layer in adhesion. *Russian Chemical Bulletin*, 31(8):1544–1548, August 1982.

[32] B. Etcheverry, C. Gaussens, and J. D. Beguin J. Alexis, J. P. Bonino. Mechanical properties of electroless codeposited NiP/talc composite coatings. In *Tribologie et couplagse multiphysiques*, 2008.

[33] F. Faupel, C. H. Yang, S. T. Chen, and P. S. Ho. Adhesion and deformation of metal/polyimide layered structures. *J. Appl. Phys.*, 65(5):1911–1917, March 1989.

[34] E. Felder and M. Laugier. Le test de la rayure (scratch-test) des produits revêtus. *Rapport de contrat CEMEF(EMP)*, 1992.

[35] J. M. P. Ferrando, G. N. Graser, R. H. Tallents, and R. H. Jarvis. Tensile strength and microleakage of porcelain repair materials. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 50(1):44 – 50, 1983.

[36] F. Gaillard, A. Roche, and M. Romand. Influence de divers paramètres expérimentaux sur la mesure de l'adhérence par un test de flexion trois points. *Adhecom*, pages 439–450, 1986.

[37] F. Gaillard and M. Romand. Surface characterization of AISI 304l stainless steel subjected to various prebonding treatments. Correlation with adhesion measurements. *Surface and Interface Analysis*, 12(9):491–496, 1988.

[38] A. N. Gent and J. Schultz. Effect of wetting liquids on the strength of adhesion of viscoelastic material. *The Journal of Adhesion*, 3(4):281–294, 1972.

[39] R. J. Good and M. K. Chaudhury. *Fundamentals of adhesion*, chapter 3. L.H. Lee, 1990.

[40] C. Gros, P. Solomalala, V. Nassiet, and J.A. Petit. Study of adhesively bonded assemblies for power integration in the railway traction drives: durability in a hot/wet environment. In *SWISS Bonding*, 2005.

[41] B. Hammer, A.J. Perry, P. Laeng, and P.A. Steinmann. The scratch test adhesion of TiC deposited industrially by chemical vapour deposition on steel. *Thin Solid Films*, 96(1):45 – 51, 1982.

[42] A. F. Harris and A. Beevers. The effects of grit-blasting on surface properties for adhesion. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 19(6):445 – 452, 1999.

[43] B. Hassoune. *Etude d'une liaison par adhésion alumine poreuse/polymère*. PhD thesis, Université de Bordeaux I, 1998.

[44] B. Hassoune-Rhabbour, V. Nassiet, and Y. Baziard. Le test couronne pour la mesure de l'adhérence substrat-adhésif. *Mater. Tech.*, 97(2):123–132, 2009.

[45] S. G. Hong and F. J. Boerio. Assimilation of oil from metal surfaces by epoxy adhesives: XPS and ATR analyses. *Journal of Applied Polymer Science*, 55(3):437–449, 1995.

[46] Ji-Ming Hu, Liang Liu, Jian-Qing Zhang, and Chu-Nan Cao. Electrodeposition of silane films on aluminum alloys for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, 58(4):265 – 271, 2007.

[47] Jun-Ichi Ida, Tatsushi Matsuyama, and Hideo Yamamoto. Surface corona discharge-induced plasma chemical process-chemical vapor deposition (SPCP-CVD) as a novel method for surface modification of ceramic membranes. *Advanced Powder Technology*, 11(3):343 – 351, 2000.

[48] M. Ignat, L. Fayette, P. Normandon, F. Templier, and J. Torres. Experimental analysis of the adhesion of copper and chromium films deposited on a polymer. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Electronic Packaging Material Science VI:207, 1992.

[49] M. K. Jensen, B. J. Love, J. W. Grant, J. Cotton, J. R. Keiser, and D. F. Wilson. Comparison study of dicyandiamide-cured epoxy bonded steel joints and polyamidoamine-cured epoxy bonded steel joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 20(6):437 – 444, 2000.

[50] Wei-Gang Ji, Ji-Ming Hu, Liang Liu, Jian-Qing Zhang, and Chu-Nan Cao. Improving the corrosion performance of epoxy coatings by chemical modification with silane monomers. *Surface and Coatings Technology*, 201(8):4789 – 4795, 2007.

[51] Wei-Gang Ji, Ji-Ming Hu, Jian-Qing Zhang, and Chu-Nan Cao. Reducing the water absorption in epoxy coatings by silane monomer incorporation. *Corrosion Science*, 48(11):3731 – 3739, 2006.

[52] C. Keisler and J.L. Lataillade. The effect of substrate roughness characteristics on wettability and on the mechanical properties of adhesive joints loaded at high strain rates. *Journal of adhesion science and technology*, 9(4):395–411, 1995. Anglais.

[53] K. Kobayashi and K. Takewaka. Experimental studies on epoxy coated reinforcing steel for corrosion protection. *International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete*, 6(2):99 – 116, 1984.

[54] H. Kollek, W. Brockmann, and O.D. Hennemann. Some aspects of chemistry in adhesion of aluminium joints. *Materials science monographs*, 29:83–94, 1985.

[55] A. M. Lacy, J. LaLuz, L. G. Watanabe, and M. Dellinges. Effect of porcelain surface treatment on the bond to composite. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 60(3):288 – 291, 1988.

[56] J.L. Lataillade, C. Keisler, and F. Cayssals. Effect of interface properties on the behaviour of epoxy adhesive joints at high rates of loading. Number 1, page 435, Toulouse, FRANCE, 1995. Groupe français de rhéologie.

[57] J. Lawrence and L. Li. Determination of the absorption length of $CO_2$ and high power diode laser radiation for a high volume alumina-based refractory material. *Applied Surface Science*, 168(1-4):71 – 74, 2000.

[58] J. Lawrence, L. Li, and J. T. Spencer. Diode laser modification of ceramic material surface properties for improved wettability and adhesion. *Applied Surface Science*, 138-139:388 – 393, 1999.

[59] E. Legghe, E. Aragon, L. Bélec, A. Margaillan, and D. Melot. Correlation between water diffusion and adhesion loss: Study of an epoxy primer on steel. *Progress in Organic Coatings*, 66(3):276 – 280, 2009.

[60] E. Legghe, Y. Joliff, L. Belec, E. Aragon, and A. Margaillan. Computational analysis of internal stresses generated during the manufacturing process of a monolayer or three-layer pipeline coating. *Computational Materials Science*, In Press, Corrected Proof:–, 2010.

[61] J. W. McBain and D. G. Hopkins. On adhesives and adhesive action. *The Journal of Physical Chemistry*, 29(2):188–204, January 1925.

[62] Mittal. *Adhesion measurement of thin films, thick films and bulk coatings*. ASTM, 1978.

[63] J. P. Moffa, W. A. Jenkins, and R. G. Weaver. Silane bonding of porcelain denture teeth to acrylic resin denture bases. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 33(6):620 – 627, 1975.

[64] M. Mohseni, M. Mirabedini, M. Hashemi, and G.E. Thompson. Adhesion performance of an epoxy clear coat on aluminum alloy in the presence of vinyl and amino-silane primers. *Progress in Organic Coatings*, 57(4):307 – 313, 2006.

[65] P. Montois, V. Nassiet, J. A. Petit, and D. Adrian. Viscosity effect on epoxy-diamine/metal interphases–part ii: Mechanical resistance and durability. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 27(2):145 – 155, 2007.

[66] P. Montois, V. Nassiet, J. A. Petit, and Y. Baziard. Viscosity effect on epoxy-diamine/metal interphases: Part I: Thermal and thermomechanical behaviour. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 26(6):391 – 399, 2006.

[67] N. Moszner and U. Salz. New developments of polymeric dental composites. *Progress in Polymer Science*, 26(4):535 – 576, 2001.

[68] M. P. Nagayassu, L. K. Shintome, E. S. Uemura, and J. E. J. de Araújo. Effect of surface treatment on the shear bond strength of a resin-based cement to porcelain. *Brazilian Dental Journal*, 17:290–295, 2006.

[69] Soo-Jin Park, Fan-Long Jin, and Changjin Lee. Preparation and physical properties of hollow glass microspheres-reinforced epoxy matrix resins. *Materials Science and Engineering: A*, 402(1-2):335 – 340, 2005.

[70] T. Peng and R. Man. Rare earth and silane as chromate replacers for corrosion protection on galvanized steel. *Journal of Rare Earths*, 27(1):159 – 163, 2009.

[71] A. Pereira, A. Cros, P. Delaporte, S. Georgiou, A. Manousaki, W. Marine, and M. Sentis. Surface nanostructuring of metals by laser irradiation: effects of pulse duration, wavelength and gas atmosphere. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 79(4):1433–1437, September 2004.

[72] A.J. Perry. Scratch adhesion testing of hard coatings. *Thin Solid Films*, 107(2):167 – 180, 1983.

[73] J. Piekoszewski, A. Krajewski, F. Prokert, J. Senkara, J. Stanislawski, L. Walis, Z. Werner, and W. Wlosinski. Brazing of alumina ceramics modified by pulsed plasma beams combined with arc PVD treatment. *Vacuum*, 70(2-3):307 – 312, 2003.

[74] A. Péreira, P. Delaporte, M. Sentis, A. Cros, W. Marine, A. Basillais, A.L. Thomann, and C. Leborgne. Etude et caractérisation d'une surface métallique traitée par laser impulsionnel UV. *Matériaux*, 2002.

[75] J.A. Ramos, N. Pagani, C.C. Riccardi, J. Borrajo, S.N. Goyanes, and I. Mondragon. Cure kinetics and shrinkage model for epoxy-amine systems. *Polymer*, 46(10):3323 – 3328, 2005.

[76] A. A. Roche, M. G. Barthes-Labrousse, J. Bouchet, and F. Debontridder. L'interphase epoxy/metal : De l'adsorption des monomères à la formation de l'interphase. page 236, 2001. Anglais.

[77] A. A. Roche, P. Dole, and M. Bouzziri. Measurement of the practical adhesion of paint coatings to metallic sheets by the pull-off and three-point flexure tests. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 8:587–609, 1994.

[78] A. A. Roche, F. Gaillard, and M. Romand andM. Von Fahnestock. Metal-adhesive bonded systems: Adhesion measurement using a three point flexure test. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1:145–157, 1982.

[79] A. A. Roche, F. Gaillard, M. Romand, and M. Von Fahnestock. Metal-adhesive bonded systems: Adhesion measurement using a three point flexure test. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1:145–157, 1987.

[80] A. A. Roche, A. K. Behme Jr., and J. S. Solomon. A three-point flexure test configuration for improved sensitivity to metal/ adhesive interfacial phenomena. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2(4):249 – 254, 1982.

[81] A. C. Rouw. Model epoxy powder coatings and their adhesion to steel. *Progress in Organic Coatings*, 34(1-4):181 – 192, 1997.

[82] F. A. Rueggeberg and P. Lockwood. Thermal debracketing of orthodontic resins. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, 98(1):56 – 65, 1990.

[83] K. Saravanan, S. Sathiyanarayanan, S. Muralidharan, S. Syed Azim, and G. Venkatachari. Performance evaluation of polyaniline pigmented epoxy coating for corrosion protection of steel in concrete environment. *Progress in Organic Coatings*, 59(2):160 – 167, 2007.

[84] L. Serebro, T. Segal, D. Nordenberg, C. Gorfil, and M. Bar-Lev. Examination of tooth pulp following laser beam irradiation. *Lasers in Surgery and Medicine*, 7(3):236–239, 1987.

[85] D. U. Shah and P. J. Schubel. Evaluation of cure shrinkage measurement techniques for thermosetting resins. *Polymer Testing*, 29(6):629 – 639, 2010.

[86] M. Shahid and S. A. Hashim. Effect of surface roughness on the strength of cleavage joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 22(3):235 – 244, 2002.

[87] L. H. Sharpe and H. Schonhorn. *Surface Energetics, Adhesion, and Adhesive Joints*. American chemical society, Washington, D.C., january 1964.

[88] F.S. Shieu, R. Raj, and S.L. Sass. Control of the mechanical properties of metal-ceramic interfaces through interfacial reactions. *Acta Metallurgica et Materialia*, 38(11):2215 – 2224, 1990.

[89] E. Sideridis, V.N. Kytopoulos, E. Kyriazi, and G. Bourkas. Determination of thermal expansion coefficient of particulate composites by the use of a triphase model. *Composites Science and Technology*, 65(6):909 – 919, 2005.

[90] J. W. Stansbury, M. Trujillo-Lemon, H. Lu, X. Ding, Y. Lin, and J. Ge. Conversion-dependent shrinkage stress and strain in dental resins and composites. *Dental Materials*, 21(1):56 – 67, 2005.

[91] P.A. Steinmann, Y. Tardy, and H.E. Hintermann. Adhesion testing by the scratch test method: The influence of intrinsic and extrinsic parameters on the critical load. *Thin Solid Films*, 154(1-2):333 – 349, 1987.

[92] P.H. Suegama, H.G. de Melo, A.A.C. Recco, A.P. Tschiptschin, and I.V. Aoki. Corrosion behavior of carbon steel protected with single and bi-layer of silane films filled with silica nanoparticles. *Surface and Coatings Technology*, 202(13):2850 – 2858, 2008.

[93] S. Tognana, W. Salgueiro, A. Somoza, J.A. Pomarico, and H.F. Ranea-Sandoval. Influence of the filler content on the thermal expansion behavior of an epoxy matrix particulate composite. *Materials Science and Engineering: B*, 157(1-3):26 – 31, 2009.

[94] M. Trueba and S. P. Trasatti. Pyrrole-based silane primer for corrosion protection of commercial al alloys: Part I: Synthesis and spectroscopic characterization. *Progress in Organic Coatings*, 66(3):254 – 264, 2009.

[95] Christian Vargel. *Corrosion of Aluminium*. Elsevier Science, 2004.

[96] J. D. Venables. The science of adhesive bonding and its transfer to technology. *The Journal of Adhesion*, 39(2):79–89, 1992.

[97] S. S. Voyutskii and V. L. Vakula. Self-diffusion and interdiffusion in polymer systems. *Russian Chemical Reviews*, 33(2):103, 1964.

[98] M. P. Zanni-Deffarges and M. E. R. Shanahan. Diffusion of water into an epoxy adhesive: comparison between bulk behaviour and adhesive joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 15(3):137 – 142, 1995.

[99] Jin Zhang and Chaoyun Wu. Corrosion protection behavior of AZ31 magnesium alloy with cathodic electrophoretic coating pretreated by silane. *Progress in Organic Coatings*, 66(4):387 – 392, 2009.

[100] Shu-Yong Zhang, Yi-Fu Ding, Shan-Jun Li, Xiao-Wen Luo, and Wei-Fang Zhou. Effect of polymeric structure on the corrosion protection of epoxy coatings. *Corrosion Science*, 44(4):861 – 869, 2002.

[101] Danqing Zhu and Wim J. van Ooij. Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-[trimethoxysilylpropyl]amine and vinyltriacetoxysilane. *Progress in Organic Coatings*, 49(1):42 – 53, 2004.

# CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

D'un point de vue technologique, le but de ce mémoire est d'apporter une solution de collage pour une application industrielle dans le domaine de l'automobile. L'objectif est de proposer une solution adaptée à la réalisation de l'assemblage d'un capteur céramique sur un roulement acier en grande série et avec une durée de vie relativement longue malgré un environnement d'utilisation sévère. Cette solution doit aussi apporter une méthodologie de caractérisation et de mise en œuvre pour la société SNR.

D'un point de vue scientifique, il a permis d'établir des relations entre la structure des polymères à base de résines époxydes chargées ou pas, retenues pour l'application, et leurs propriétés mécaniques et physico-chimiques avant et après vieillissement. L'intégrité d'un assemblage par collage est un aspect fondamental, aussi a-t-il fallu suivre la dégradation des interfaces acier/adhésif et céramique/adhésif au cours du vieillissement en utilisant des outils adaptés à l'évaluation de la durée de vie de joints adhésifs à long terme. Les contraintes inhérentes à la fabrication et au fonctionnement en service du capteur d'effort imposent à l'adhésif de posséder des propriétés physico-chimiques spécifiques (flexibilité, tenue thermique et hygrothermique). La première partie de ce travail a donc consisté en la sélection des formulations adhésives pouvant répondre au cahier des charges imposé par l'industriel. Après une étude bibliographique et expérimentale, cinq formulations (réalisées par notre collaborateur Panacol Elosol) à base de résine DGEBA et Novolaque ont été retenues. Ces formulations ont le même système durcisseur/catalyseur, DICY/Uron qui permet une réticulation à moins de 180°C. La modulation des caractéristiques a été effectuée en ajoutant des charges d'alumine dans le polymère à base DGEBA, des charges de silice dans le polymère à base de Novolaque, en mélangeant la DGEBA et la Novolaque et en mélangeant deux Novolaques de fonctionnalités différentes.

La caractérisation initiale de la formulation à base de DGEBA (A) a montré une faible viscosité à température ambiante ainsi que des propriétés mécaniques intéressantes.

En effet, cet adhésif présente une certaine ductilité lui conférant un allongement à la rupture et une flèche en flexion relativement importante et surtout un faible coefficient d'expansion thermique. De plus, les tests à rupture interfaciale ont mis en évidence une adhérence relativement élevée de cette formulation sur des substrats en acier et en céramique. La tenue thermique relativement faible de cet adhésif (Tg = 146°C) en fait en mauvais candidat pour notre application. En effet, soumis à un vieillissement en atmosphère humide cette tenue en

température est diminuée (Tg = 130°C) et l'on passe sous la limite acceptable pour notre cahier des charges. L'ajout des charges d'alumine dans la formulation à base de DGEBA a permis une meilleure diffusion de la chaleur, une rigidification du système et une diminution du coefficient de dilatation thermique a été diminué. Son évolution morphologique en vieillissement montre la présence de porosités avec l'apparition préférentielle de microfissures autour des particules d'alumine significatives d'une diminution d'adhérence entre la charge et la résine au cours du vieillissement hygrothermique.

Le système à base d'un mélange de résines novolaques (D) avec deux macromolécules de fonctionnalités différentes, est plus visqueux à température ambiante que les formulations à base de DGEGA. Il est également plus rigide et fragile avec un CTE plus important. Cependant la tenue en température de ce système est nettement supérieure (Tg = 175°C). Malgré une valeur de Tg élevée après vieillissement ($Tg_{vieilli}$ = 150°C) cet adhésif a montré une prise en eau à saturation supérieure en comparaison aux systèmes à base de DGEBA ainsi que des dommages morphologiques importants. En effet, la structure riche en groupements phényles rigidifie et fragilise l'adhésif D d'où l'apparition de fissures dues au gonflement différentiel au sein du matériau. L'ajout de charges de silice dans cette formulation a permis de diminuer la masse à saturation lors du vieillissement sans toutefois affecter le coefficient de diffusion. Il a aussi permis de réduire le CTE et pallier aux dommages morphologiques de l'adhésif D. Par contre, on note une baisse de l'allongement à la rupture en traction et de la flèche en flexion.

Un bon compromis entre tenue en température et flexibilité est offert au travers du système DGEBA/novolaque (C).

En effet, ce mélange a une tenue en température supérieure au système novolaque/novolaque (Tg=185°C) et présente des propriétés mécaniques équivalentes à la formulation DGEBA (module d'Young, allongement à la rupture…). La viscosité de ce système est relativement élevée mais qui peut être nettement diminuée en augmentant la température à 70°C. L'étude en vieillissement hygrothermique de cet adhésif a montré une chute de Tg de 15% ($Tg_{vieilli}$ = 157°C), une prise en eau supérieure en comparaison aux deux autre systèmes (A et D), mais de faibles dégradations morphologiques et des pertes de propriétés relativement faibles.

Seul le coefficient de dilatation thermique supérieure pour cette formulation pourrait être problématique puisqu'il peut être à l'origine de contraintes fortes dans l'assemblage pouvant conduire à sa ruine.

La deuxième partie de ce travail a consisté à évaluer la tenue des deux interfaces par le biais de tests destructifs. Rappelons que les interfaces ont été étudiées séparément.
Les résultats ont montré une meilleure tenue des deux interfaces pour l'adhésif A avant vieillissement. Par contre, l'adhérence chute fortement au cours du vieillissement témoignant d'une dégradation non négligeable des interfaces acier/DGEBA et céramique/DGEBA.
Les adhésifs C et D ont montré une tenue équivalente et moindre par rapport à A, des deux interfaces avant vieillissement. Il est par contre difficile de statuer sur le meilleur candidat au vieillissement à cause de la différence de mode de rupture interfaciale dans le cas de l'interface adhésif/acier et d'une absence de stabilisation de la perte d'adhérence pour les temps de vieillissement étudiés.

Toutes ces constatations nous mènent à orienter notre choix pour l'application industrielle vers l'adhésif C. Mais une amélioration de cette formulation serait nécessaire afin de diminuer le coefficient de dilatation thermique ainsi que la prise en masse à saturation par éventuellement un ajout de charges de type silice. Un autre moyen de s'affranchir du vieillissement des adhésifs et des interfaces est d'envisager une encapsulation par glop top à l'aide d'une résine, de la céramique collée au roulement.

Les deux tests d'adhérence (test couronne et de flexion) ont la particularité de se focaliser sur une seule interface, sur son évolution en fonction de la nature de l'adhésif et de quantifier la durabilité en service de la tenue mécanique des deux interfaces indépendamment l'une de l'autre. Afin de qualifier la solution technologique des études en vieillissement ont été menées par contrôle non destructif sur des assemblages céramique/adhésifs/acier dans des dimensions proches de la réalité. Contrairement aux tests destructifs, dans l'étude qui suit, les éprouvettes à contrôler ont été réalisées avec les cinq adhésifs (A, B, C, D et E).

**ETUDE DES ASSEMBLAGES PAR CONTROLES NON DESTRUCTIFS.**

La technique de contrôle non destructive choisie dans cette étude est la microscopie acoustique dont le fonctionnement est rappelé en annexe I.
L'objectif est de nous assurer qualitativement de la conservation de l'intégrité des assemblages au cours des différents types de vieillissement que sont le vieillissement hygrothermique ou le choc thermique. En effet, une perte d'adhérence et/ou la fissuration et la rupture de la céramique conduiraient à une perte irrémédiable du signal qui doit être transmis

par le capteur. Cette technique de contrôle non destructif pourra être utilisée en fin de chaîne de montage pour contrôler la qualité des pièces assemblées.
Les assemblages utilisés pour cette étude sont relativement proches de l'application réelle et intègrent la présence du capteur céramique et du substrat acier. Les substrats sablés en acier sont de forme cylindrique de diamètre 50mm et d'épaisseur 5mm et la céramique est de forme parallélépipédique de 25*8*0.2 $m^3$ (Figure 102).

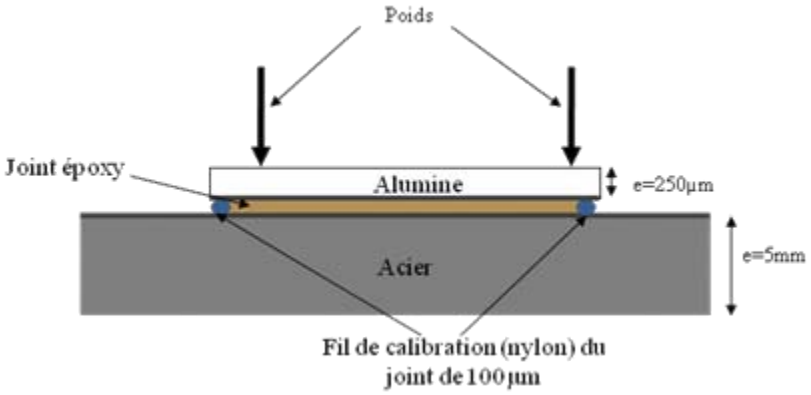



**Figure 102 : Schéma des assemblages étudiés par contrôle non destructif.**

Le vieillissement hygrothermique (40°C et 95% d'humidité relative) est le même que pour les polymères seuls ou les interfaces acier/polymère et céramique/polymère. Le choc thermique reproduit les contraintes en service. Il correspond respectivement à l'échauffement lié à un freinage brutal et au refroidissement brusque généré par le passage dans une flaque d'eau gelée. Des paliers de 150°C±3°C et 0°C ±3°C avec un maintien de 30 minutes ont été appliqués sur cent cycles, avec un temps de passage entre les deux paliers inférieurs à 10 secondes. Ces essais ont été réalisés par la société (Sercovan), spécialiste des études en chocs thermiques.

Lors du contrôle, l'échantillon est placé dans un bac d'eau dé-ionisée qui sert d'agent de couplage. Pour une facilité de visualisation des deux interfaces, nous avons placé l'échantillon tel que l'onde traverse d'abord la céramique, puis l'adhésif et ensuite le substrat en acier. Cette configuration va nous permettre de visualiser d'éventuels fissures apparues dans le capteur en céramique.

## Caractérisation des échantillons avant vieillissement

Les micrographies ci-dessous montrent l'aspect général des échantillons avant vieillissement qui est équivalent pour tous les adhésifs. Une microscopie de l'adhésif C est proposée à titre indicatif.

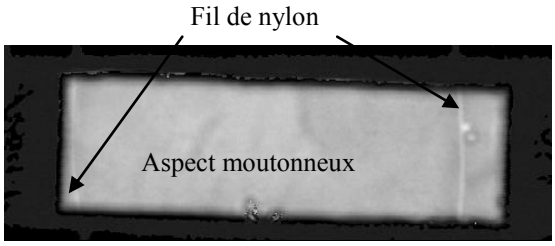



**Figure 103 : micrographies par microscopie acoustique d'assemblages réalisés avec l'adhésif C avant vieillissement**

L'impression de zones hétérogènes (aspect moutonneux) sur toute la surface est attribuable à de très faibles variations d'épaisseur, qui créent des différences de phase et donc des nuances de gris plus ou moins prononcées suivant le contraste utilisé.
La visualisation du fil de nylon qui permet de calibrer l'épaisseur du joint, prouve que l'onde incidente atteint le joint adhésif. La présence de petites taches blanches est révélatrice de présence de bulles d'air.

## Caractérisation des échantillons vieillis en atmosphère humide et par choc thermique

Le contrôle des éprouvettes vieillies à 40°C et 95% d'humidité relative a été effectué à une semaine, un mois, deux mois, trois mois, six mois et neuf mois de vieillissement.
Les micrographies Figure 104 suivantes montrent des éprouvettes vieillies par hygrothermie et par choc thermique pendant neuf mois, réalisées avec les adhésifs C et D. L'évolution des assemblages réalisés avec les adhésifs A, B et E sont similaires. Toutes les éprouvettes montrent une forte corrosion de l'acier autour de la surface encollée.

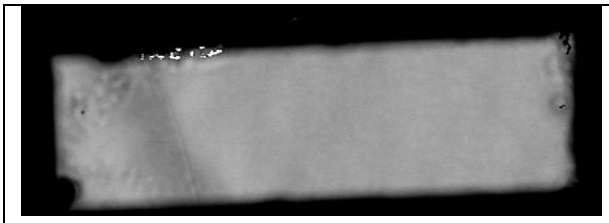
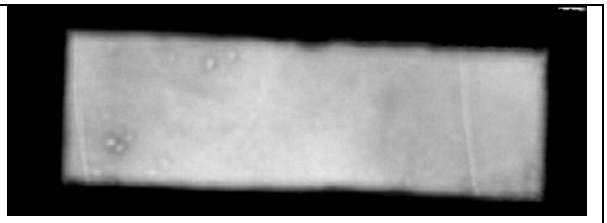
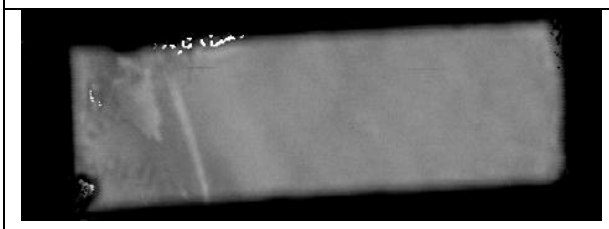
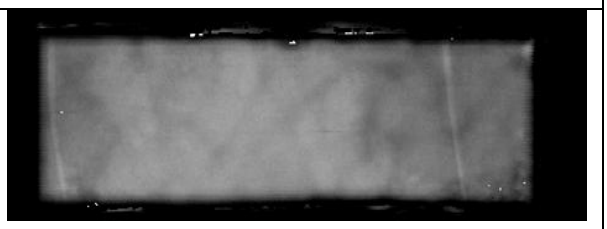
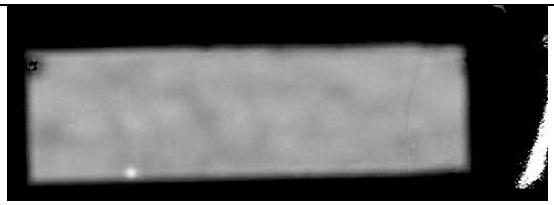
| | |
|---|---|
|  |  |
| Eprouvette réalisée avec l'adhésif C avant vieillissement | Eprouvette réalisée avec l'adhésif D avant vieillissement |
|  |  |
| Eprouvette réalisée avec l'adhésif C après vieillissement hygrothermique | Eprouvette réalisée avec l'adhésif D après vieillissement hygrothermique |
|  |  |
| Eprouvette réalisée avec l'adhésif C après choc thermique | Eprouvette réalisée avec l'adhésif D après choc thermique |

**Figure 104 : Micrographie par microscopie acoustiques des assemblages non vieillis, vieillis à 40°C et 95% d'humidité relative et vieillis par choc thermique.**

Les micrographies des assemblages ne présentent ni décohésions des interfaces, ni fissuration de la céramique. Sur les échantillons vieillis à 40°C et 95% d'H.R, une forte corrosion de l'acier a été observée autour de la surface encollée. Par contre, les échantillons qui ont subi le choc thermique montre une coloration jaune (visualisation à l'œil nu) due à l'oxydation de l'adhésif en plus de celle du substrat en acier.

Aux petites déformations et contraintes d'origine hygrothermique, le comportement de ces assemblages est inchangé au cours du vieillissement, alors que l'adhérence, déterminée en parallèle par les tests à rupture interfaciale diminue d'environ deux tiers pour se stabiliser au bout de deux mois. Ceci signifie qu'il est très délicat, compte tenu des taux de déformation mis en jeu, de relier les propriétés à rupture aux propriétés effectives en service, en particulier en absence de décohésion. De plus l'environnement géométrique n'est pas le même puisque

l’adhésif est confiné entre deux substrats en tant que joint contrairement aux configurations du « test couronne » et de flexion trois points où le polymère est sous forme massique.
Même si aucun délaminage n’est observé lors du choc thermique où les déformations peuvent être plus élevées, il aurait été intéressant d’effectuer un prélèvement de la zone oxydée et réaliser une caractérisation physico-chimique (DSC, IFTR) pour déterminer une éventuelle dégradation des adhésifs, due à l’oxydation.

Dans cette étude, nous avons cherché à caractériser l’interface céramique/adhésif en adaptant le test de flexion trois points, qui a d’ailleurs donné des résultats prometteurs. Par contre, l’application industrielle propre au secteur automobile nécessite la prise en compte des modes fréquentiels de sollicitation des assemblages en fonctionnement. Ces vibrations jouent un rôle non négligeable sur le comportement des adhésifs au sein de l'assemblage collé.
Dans les simulations futures, il faudra modéliser l’ensemble de la structure collée (roulement/adhésif/capteur en céramique), et tenir compte de ce phénomène vibratoire ainsi que des dilatations différentielles entre les substrats de nature différente et l’adhésif. Ceci permettra de s'assurer, d'une part, que les fréquences de vibration en fonctionnement ne modifient pas (ou peu) le comportement des joints adhésifs et, d'autre part, de garantir que les fréquences de fonctionnement soient différentes des fréquences de résonance des assemblages.

# ANNEXE 1 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Cet annexe a pour but de présenter les diverses techniques de caractérisation utilisées au fil des études. Ces différentes techniques vont permettre la caractérisation de l'adhésif massique et en joint, celle de la surface des substrats et enfin la caractérisation des assemblages adhésif/acier et adhésif/alumine.

Les techniques pour étudier les adhésifs comprennent les caractérisations thermomécaniques statiques (TMA) et dynamique (Rhéologie), l'analyse calorimétrique diatherme ou la calorimétrie différentielle à balayage (DSC et DSC modulée) et la thermogravimétrie dynamique (TGA). Ces techniques seront complétées par des analyses morphologiques par Microscopie électronique à balayage (MEB) et chimique par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) ainsi que la spectroscopie et la microscopie infrarouge à transformée de Fourier.

Pour les substrats, une étude de l'état de surface sera effectuée par le profilomètre optique et par la mouillabilité. Et enfin, la caractérisation des assemblages sera réalisée par des tests non destructifs tels que la microscopie acoustique et la diffraction des rayons X.

# I ETUDE ET CARACTERISATION DES ADHESIFS.

## I.1 ETUDE CALORIMETRIQUE

### I.1.1 La calorimétrie différentielle à balayage : DSC

L'analyse Calorimétrique Différentielle mesure les températures et les flux de chaleur associés aux transitions dans une matière en fonction du temps et de la température dans une atmosphère contrôlée.

Ces mesures fournissent des informations qualitatives et quantitatives sur les transformations physiques et chimiques entrainant des échanges de chaleur endothermiques ou exothermiques, ou des variations de capacité calorifique.

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC – Differential Scanning Calorimetry) permet la détermination des variations d'énergie ($\Delta H$) caractéristiques du changement d'état (fusion, transition vitreuse,..) d'un échantillon par rapport à une référence quand tous les deux soumis au même balayage en température. Ce système permet de suivre la cinétique de réticulation d'un polymère et de déterminer la température de début et de fin de polymérisation, la chaleur de réaction $\Delta Hr$ et la température de transition vitreuse Tg.

La cellule utilisée est la DSC 50 de chez Shimatzu ayant pour caractéristiques une gamme de température allant de l'ambiant à 725°C, et des mesures de flux de chaleur variant de 10µW à 100mW. Les essais effectués se font sous atmosphère d'azote à un flux de 20ml par minute avec une capsule d'aluminium vide comme référence.

*La DSC nous permet d'optimiser le protocole de polymérisation des différents adhésifs en déterminant la température de transition vitreuse infinie Tg∞, ainsi que les températures et énergies d'activation de la réaction de réticulation.*

### I.1.2 La DSC modulée

La DSC conventionnelle mesure la somme des flux de chaleur qui proviennent de sources multiples, le flux de chaleur mesuré étant égal à :

**Équation 48**

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(t,T)$$

La DSC modulée permet la mesure séparée des deux composantes du flux de chaleur :

**Équation 49**

$$\frac{dH_1}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} \quad et \quad \frac{dH_2}{dt} = f(t,T)$$

$\frac{dH_1}{dt}$ est la composante calorifique permettant la mesure des phénomènes réversibles tel que la transition vitreuse et la fusion

$\frac{dH_2}{dt}$ est la composante cinétique permettant la mesure des phénomènes cinétiques qualifiés abusivement d'irréversibles telles que la relaxation enthalpique, l'évaporation, la cristallisation, la décomposition, la réticulation/polymérisation, la dénaturation ou l'oxydation.

Cette séparation des phénomènes, qui permet de s'affranchir de l'effet parasite de deux phénomènes concomitants, est possible grâce à la modulation du signal. En effet, cette DSC présente l'avantage de pouvoir être pilotée en mode modulée qui consiste à faire osciller sinusoïdalement la température autour d'une rampe linéaire continue (Figure 105).

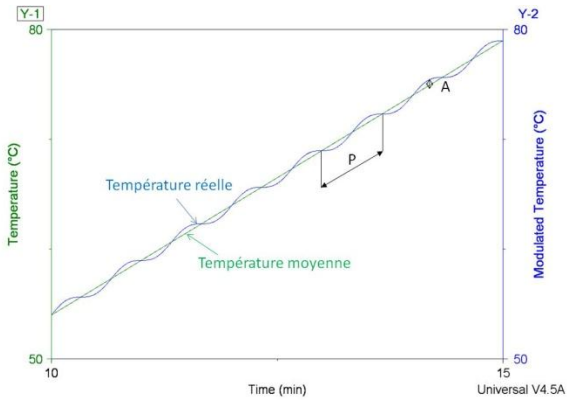



**Figure 105 : modulation de la température en DSC modulée d'après TA instrument.**

A partir du signal modulé, on détermine le flux moyen (valeur moyenne du signal), le flux de chaleur dit non réversible, proportionnel au décalage par rapport à l'origine et le flux dit réversible proportionnel à l'amplitude du signal modulé comme le montre l'exemple Figure 106 d'un PET.

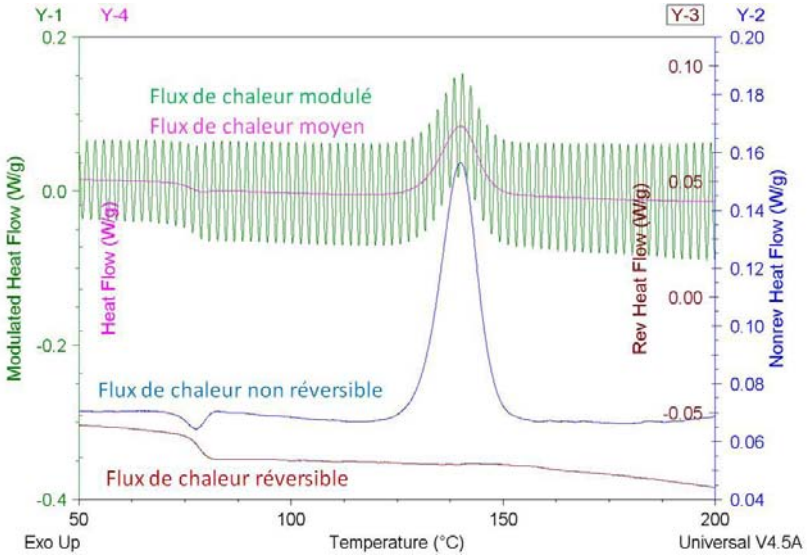



**Figure 106 : Flux de chaleur mesurés par DSC modulée d'après TA instrument.**

Les mesures sont réalisées dans un calorimètre Q200 de la marque TA Instruments, équipé d'un système cryogénique et d'un four à faible inertie capable de couvrir la gamme de température de -150°C jusqu'à 600°C. Les échantillons dont la masse est de l'ordre de 10 mg, sont sertis dans des capsules en aluminium. La cellule de référence est une capsule en aluminium vide et sertie.

*La DSC modulée nous permet de suivre l'évolution des températures de transitions vitreuse des adhésifs étudiés au cours des vieillissements et d'identifier les phénomènes réversibles tels que l'évaporation d'eau ou les relaxations des contraintes.*

## I.1.3 La TGA

L'analyse thermogravimétrique permet la mesure en continu de la masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une rampe de température. C'est une technique qui permet l'étude de la perte de masse dynamique.

Les paramètres réglables sont la rampe de montée en température, les températures de début et de fin de la dégradation, l'atmosphère gazeuse (air ou azote) pendant la manipulation ainsi que la vitesse de balayage. Ce système permet de déterminer la température de début de perte de masse d'un polymère, le nombre des étapes de cette dégradation et la proportion de la partie inorganique contenu dans le polymère. Cette technique conduit à l'étude du processus de perte de masse thermique au sein d'un matériau ainsi que les cinétiques associées. Les

analyses des échantillons (masses voisines de 10 mg) sont effectuées en atmosphère non oxydante (flux d'azote de 20ml/min) ou oxydantes sur l'appareil TGA-50 (Shimadzu) dont la sensibilité est de 1µg.

*La TGA nous renseigne sur la perte de masse dynamique de nos adhésifs avant et après vieillissement hygrothermique. Combinée à des techniques d'études et des méthodes préétablies, elle permet de mesurer des énergies d'activations et mettre en évidence les températures de dégradation dynamique.*

## I.2 LA CARACTERISATION THERMOMECANIQUE.

Afin de caractériser thermomécaniquement les adhésifs utilisés dans cette étude, nous avons utilisé la rhéologie. Elle se définit comme étant la science qui étudie l'écoulement des matériaux sous l'effet d'un gradient de pression afin de déterminer le champ des contraintes et des déformations.

Ainsi, les grandeurs mécaniques (modules, viscosité,…) du matériau sont accessibles au travers des lois comportementales, lorsque la température est constante, de la forme $\sigma = f(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ où ζ est la contrainte, ε est la déformation et $\dot{\varepsilon}$ est la vitesse de déformation.

Les contraintes et déformations étudiées peuvent résulter, entre autres, de sollicitations dynamiques.

L'application d'une sollicitation harmonique de déformation (γ), en cisaillement par exemple, sur un polymère conduit, dans le cas d'un comportement linéaire, à une contrainte sinusoïdale (ζ) de même pulsation ω et déphasée d'un angle δ par rapport à la déformation. Le module dynamique qui exprime le rapport de la contrainte à la déformation peut être donné sous forme complexe Équation 50 :

**Équation 50**

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega)}{\gamma^*(\omega)} = G_r \exp(i\delta) = G'(\omega) + iG''(\omega)$$

G’(ω) est le module élastique en phase avec la déformation appelé aussi module de conservation. Il représente l'énergie stockée dans l'échantillon sous forme élastique récupérable.

G’’(ω) est le module visqueux déphasé par rapport à la déformation, appelé aussi module de perte. Il représente l'énergie dissipée par le système.

δ est l’angle de perte qui est aussi le déphasage de la déformation par rapport à la contrainte. Il peut être exprimé par le rapport de G’’(ω) sur G’(ω) dans l’Équation 51:

**Équation 51**

$$\tan\delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} = \frac{G_r \sin(\delta)}{G_r \cos(\delta)}$$

Lorsque tanδ atteint son maximum pour une température donnée, cette température correspond à une transition qui témoigne d'une mobilité accrue des macromolécules. Cette température notée Tα est la représentation mécanique de la transition vitreuse d'origine thermique Tv.

Le rhéomètre qui a permis la caractérisation des adhésifs utilisés dans ce travail, l'étude de leur vieillissement hygrothermique est le rhéomètre à déformation imposée nommé ARES.

## I.2.1 Le rhéomètre à déformation imposée : ARES

L'Advanced Rheometer Expansion System (ARES) de la société Rheometric Scientific® est un rhéomètre à déformation imposée qui permet de déterminer les propriétés viscoélastiques des polymères à l’état liquide, caoutchoutique ou vitreux essentiellement en mode de cisaillement. Il est programmable en écoulement transitoire, permanent ou dynamique par variation de la déformation, la vitesse de déformation, la fréquence et la température. La précision de la mesure dépend de la sensibilité du capteur utilisé. Les géométries majoritairement utilisées sont la torsion rectangulaire et cuvette/plan.

### *I.2.1.1 La torsion rectangulaire*

La torsion rectangulaire est utilisée pour la caractérisation à l’état vitreux des polymères à travers la mesure de la Tα et des modules G', G".

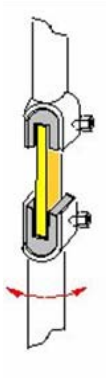


**Figure 107 : Schéma de principe du dispositif de torsion rectangulaire.**

Un moteur, solidaire d'une des extrémités de l'échantillon, impose un mouvement de torsion sinusoïdale, et donc une déformation sinusoïdale $\gamma^*(\omega)$ à l'échantillon. Une cellule de mesure couplée à l'autre extrémité permet de mesurer le couple de torsion $T^*(\omega)$. Dans ce cas le module de cisaillement complexe G* est donné par l'Équation 52:

**Équation 52**

$$G^*(\omega) = \frac{3}{ab^3\left(1 - 0{,}63\frac{b}{a}\right)}\frac{T}{\theta}e^{j\delta}$$

$$\text{et } 0{,}1 \le \frac{b}{a} \le 0{,}25$$

Où a est la largeur et b l'épaisseur de l'échantillon et θ l'angle de torsion unitaire.

L'expérience est réalisée à fréquence fixe de 1rad/s, et à déformation imposée sur des éprouvettes parallélépipédiques de dimensions 40*10*1.5 $mm^3$.

De plus, il est possible de déterminer un module de cisaillement $G_r$ sur le plateau caoutchoutique qui est relié à la masse entre points de réticulation $M_c$ par l'Équation 53 .

**Équation 53**

$$G_r = \frac{\rho RT}{M_c}$$

Où R est la constante des gaz parfaits, ρ la masse volumique et T la température absolue. Ainsi, un module plus élevé, signifie un pontage plus serré et donc un avancement plus important de la réaction.

### *I.2.1.2 Le cisaillement entre plateaux parallèles.*

Le cisaillement entre plans parallèles est préférentiellement utilisé pour la caractérisation de l'état caoutchoutique et l'état fondu ou liquide d'un polymère. Le principe de fonctionnement et de mesure est identique à celui de la torsion rectangulaire. Le module de cisaillement complexe G* est donné dans ce cas par :

**Équation 54**

$$G^*(\omega) = \frac{2hT_0}{\pi R^4 \gamma_0} e^{j\delta}$$

Où R est le diamètre des plateaux utilisés, h la distance entre les plateaux, γ l'amplitude de la déformation et T l'amplitude de couple mesuré.

Cette géométrie, représentée en Figure 108, a permis d'étudier l'évolution de la viscosité des composants de nos adhésifs formulés en fonction de la température en appliquant une vitesse de déformation sur la cuvette et en mesurant la contrainte vue par le plateau supérieur.

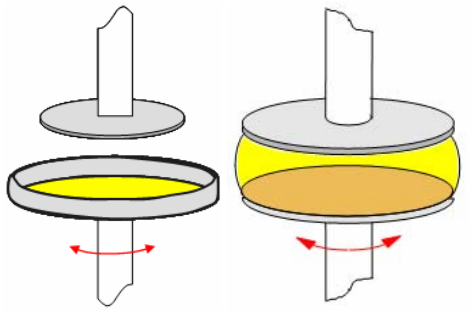


**Figure 108 : Schéma de principe du dispositif plateaux parallèles avec ou sans cuvette.**

*Ce rhéomètre est utilisé à différents stades de l'étude : en géométrie de test cuvette-plan, il permet de suivre l'évolution de la viscosité dynamique dans la première phase de gélification du procédé de réticulation. Il est aussi utilisé en torsion rectangulaire, soit en sollicitation dynamique pour la caractérisation thermomécanique (G', tanδ, Tα) des adhésifs réticulés.*

## I.2.2 L'analyse thermomécanique : TMA

L'analyse thermomécanique est une technique utilisée pour la mesure de la déformation d'un échantillon sous contrainte non oscillatoire en fonction du temps ou de la température lorsqu'il est soumis à une rampe en température. La mesure s'effectue en appliquant, au moyen d'une

sonde en saphir, une faible force d'appui sur l'échantillon afin de garder le contact sonde/échantillon. La position de la sonde renseigne alors sur le gonflement ou le ramollissement de l'échantillon. Cette technique permet de mesurer la $T\alpha$, la $T_{fusion}$ et le Coefficient Thermique d'Expansion linéaire (CTE) d'un matériau sous atmosphère contrôlée.

*Dans notre étude la TMA nous renseigne sur les CTE des différentes formulations.*

## I.3 LA CARACTERISATION CHIMIQUE.

### I.3.1 La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

La spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) permet d'obtenir des informations sur les liaisons chimiques existantes au sein d'un matériau organique. Lorsque la fréquence des radiations d'excitation correspond à la fréquence propre d'une liaison, apparaît une bande d'absorption. Un logiciel trace par la suite la courbe de transmittance (ou d'absorbance) en fonction du nombre d'ondes. Cette théorie pourrait nous amener à penser que chaque liaison dans une molécule donne lieu à une bande d'absorption spécifique dans le spectre infrarouge. Dans la pratique, l'interprétation d'un spectre infrarouge est plus compliquée, car les molécules qui absorbent des radiations infrarouges subissent non seulement des élongations mais également divers mouvements de déformation angulaire, voire une combinaison des deux. A chaque mode de vibration correspond une bande. Les différents types de vibrations fondamentales présentes dans la molécule sont (Figure 109) :

- Les vibrations d'élongations ($\nu$) dues au battement relatif de deux atomes suivant l'axe de la liaison qui les relie.
- Les vibrations de déformation angulaire ($\delta$) entre deux liaisons de valence dans le plan principal de la molécule ou en dehors du plan.

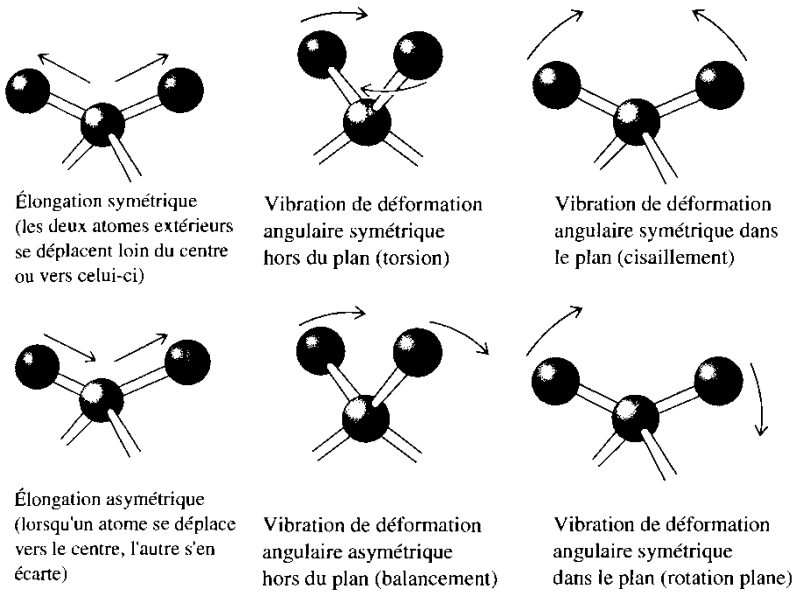



**Figure 109. Elongations asymétriques et des vibrations de déformation angulaire d'une liaison.**

Les expériences sont effectuées sur un appareil Perkin Elmer *Spectrum 200* en ATR universel (Attenuated Total Reflectance). La technique utilisée permet d'étudier aussi bien les liquides que les solides sans préparation d'échantillon. Les spectres sont obtenus par la méthode de la réflexion totale atténuée en utilisant un cristal de diamant. Le faisceau émis se réfléchit sur l'échantillon en onze points distincts sur une surface inférieur à 100µm².
La profondeur de pénétration est de l'ordre de 1 à 2 micromètre ; les informations recueillies sont donc des informations de surface.

*La spectroscopie infrarouge est utilisée pour le suivi semi-quantitatif de la réaction de réticulation des adhésifs et celui de leurs modifications chimiques lors de vieillissements hygrothermiques.*

## I.3.2 Le MEB/EDX

Cette technique est généralement utilisée pour réaliser de l'analyse élémentaire et donc déceler la présence d'espèces atomiques dans un matériau.
Le MEB fonctionne sur le principe de l'émission d'électrons secondaires résultant de l'interaction entre un faisceau d'électrons incidents et le matériau observé. L'intensité de l'émission dépend du potentiel local, du numéro atomique et de la topographie de la surface (permettant par transformation du faisceau secondaire en signal électrique de donner une

image de la surface). Les observations morphologiques en microscopie électronique à balayage sont réalisées sur un MEB Philips SEM 515. Quelques unes de ces observations sont couplées à des analyses par spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX), à des fins d'analyse chimique élémentaire. Le volume de matière minimum analysé, dépendant de l'interaction électrons-matière pour la tension d'accélération choisie égale à 10 kV, est voisin de 1 $\mu m^3$. Une particularité du MEB est sa grande profondeur de champ qui permet l'observation de reliefs importants. Les échantillons doivent supporter le vide ainsi qu'un bombardement électronique intense ce qui rend cette technique inadaptée aux polymères.

*Cette double technique combinée est utilisée pour l'observation de la microstructure des adhésifs massiques et en joint. Ceci nous permettra de déterminer l'évolution de la structure des adhésifs au cours du vieillissement hygrothermique par observation d'éventuels changements morphologiques.*

# II ETUDES SURFACIQUES DES SUBSTRATS

## II.1 LE PROFILOMETRE OPTIQUE.

Le profilomètre optique sert à évaluer des états de surfaces d'échantillons "réfléchissants" de l'ordre du micromètre. C'est une méthode dite optique basée sur l'interférométrie, contrairement aux méthodes par contact entre la surface et un stylet.

L'interférométrie est une technique de mesure exploitant les interférences d'ondes lumineuses cohérentes entre elles. Il produit des interférences par division d'amplitude. Il est constitué de deux miroirs et d'une lame semi-réfléchissante appelée lame séparatrice. Les réglages se font par déplacement et orientation de ces trois éléments.

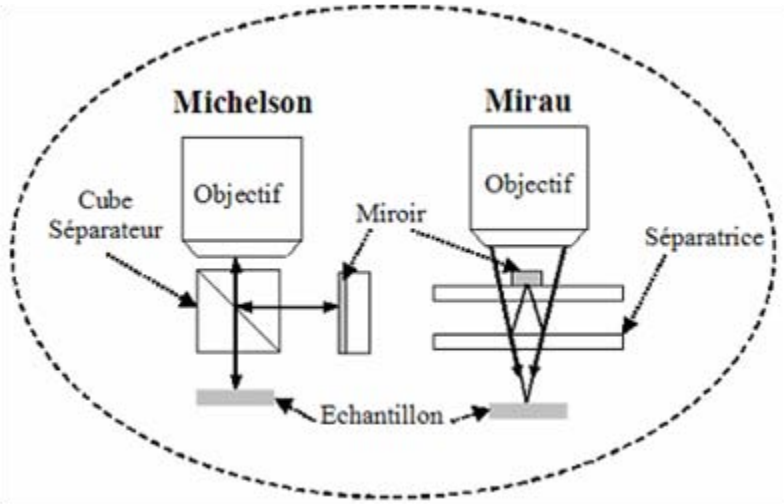



**Figure 110 : Schéma de principes des objectifs interférométriques.**

Le contraste entre franges sombres et brillantes permet de mesurer une distance entre deux points. Les mesures dépendent de la longueur d'onde. La source lumineuse peut être soit blanche (interféromètre de Mirau) soit quasi monochromatique (interféromètre de Michelson).

L'appareillage utilisé dans ce travail est un Profilomètre Wyko NT1100, de la marque Veeco Metrology Group associé au logiciel d'exploitation WYKO Vision 32. Cet appareillage permet une mesure d'une surface en trois dimensions. Pour des objectifs au grossissement inférieur à 10 l'interféromètre est de type Michelson, tandis qu'au-delà du grossissement fois 10, l'interféromètre est de type Mirau.

L'appareillage dispose de deux modes de mesure, le mode PSI (Phase-shifting interferometry) pour des faibles échelles et le mode VSI (Vertical Scanning Interferometry) pour des surfaces plus accidentées.

La résolution latérale dépend du grossissement utilisé et la résolution verticale dépend, elle du mode utilisé. En termes de pic de rugosité, pour le mode PSI, la limite est de 3Å pour un unique balayage de la surface et de 1Å pour un balayage multiple. En mode VSI la limite est de 3nm en passage simple et inférieure à 1nm en passage multiple.

*Le profilomètre optique a été utilisé afin de visualiser les morphologies ainsi que la rugosité de surfaces des substrats.*

## II.2 LA MOUILLABILITE.

La plupart des méthodes permettant de mesurer l'énergie de surface d'un solide consistent à mettre en contact le solide à étudier avec un (ou plusieurs) liquide(s) bien défini(s), de tension superficielle connue. La méthode la plus utilisée, de par sa facilité de mise-en-œuvre, est la méthode de la goutte sessile à un liquide : une goutte de liquide est déposée sur le solide et l'angle de contact liquide-solide à l'équilibre thermodynamique θ est mesuré. Cet angle dépend de l'énergie de surface du solide et de celle du liquide.

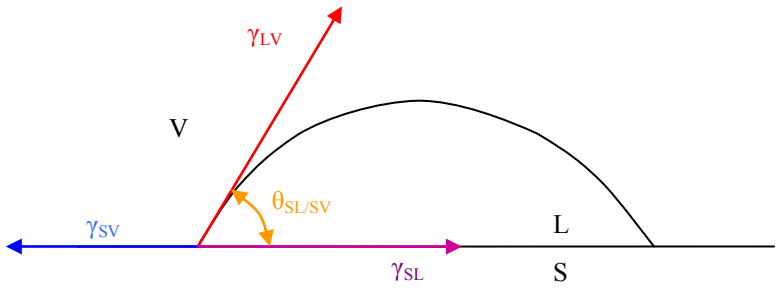



**Figure 111 : Etalement d'une goutte sur un solide.**

L'équation de Young permet de relier les énergies de surface du solide et celle du liquide à l'angle de contact par l'équation suivante :

**Équation 55**

$$-\gamma_{SV}+\gamma_{SL}+\gamma_{LV}*\cos\theta_{SL/SV}=0$$

- La tension interfaciale solide-liquide $\gamma_{SL}$ ;
- La tension interfaciale solide-vapeur $\gamma_{SV\,(S)}$ équivalent à $\gamma_S - \pi_e$ où $\gamma_S$ est l'énergie surfaciale du solide dans le vide et $\pi_e$ la pression d'étalement du liquide sur le solide;

- La tension interfaciale liquide-vapeur $\gamma_{LV\ (L)}$.

Mais ce type de mesure peut dépendre de nombreux facteurs et notamment les paramètres expérimentaux et les hétérogénéités physiqueet chimique des surfaces.

L'appareil utilisé au laboratoire est le "Digidrop" de la Société GBX. Il est constitué d'un banc de mesure couplé à un logiciel d'acquisition et de traitement d'image (Windrop++ sous Windows 95) qui permet une analyse de la goutte déposée et dont on voit le profil à l'écran par l'intermédiaire d'une caméra. Un porte-seringue fixe permet le réglage fin du volume de la goutte par l'intermédiaire d'une vis micrométrique, ce qui contribue à la répétabilité des mesures.

L'analyse se fait par informatique grâce au logiciel d'analyse qui dispose d'un dictionnaire avec les valeurs théoriques des énergies dispersives et non dispersives de liquide, ce qui lui permet d'obtenir les différentes valeurs d'énergies à partir de différentes théories (Neumann, Owens et Wendt , Good Van Oss, Fowkes, Wu).

*Cette méthode de mesure de l'énergie de surface a permis de déterminer l'énergie de surface des substrats céramique et acier étudiés ainsi que de discriminer l'impact des dégraissages plus particulièrement sur le substrat acier.*

# III CARACTERISATION DES ASSEMBLAGES : CONTROLES NON DESTRUCTIFS

## III.1 MICROSCOPIE ACOUSTIQUE

La microscopie acoustique est une technique de contrôle non-destructif, qui utilise les ondes sonores. Le cœur du système est le capteur acoustique qui permet de générer et focaliser des ondes ultrasonores en excitant un cristal multicouche piézoélectrique, le quartz. Si l'on applique une tension de fréquence comprise entre 10 et 100MHz sur ce cristal, ce dernier se déforme et génère des ultrasons qui peuvent être utilisés ensuite pour l'analyse d'un échantillon. La méthode utilisée ici est dite « méthode d'échographie » car l'émetteur et le récepteur qui constituent le transducteur sont placés du même côté de la pièce à analyser.
Les ultrasons se propagent en ligne droite à une vitesse déterminée dans un échantillon. Lorsqu'ils rencontrent une discontinuité de la matière tels que des défauts, une interface,…ils se réfléchissent. Cependant, toute l'énergie de l'onde n'est pas renvoyée vers le récepteur car une partie continue à se propager (réfraction).

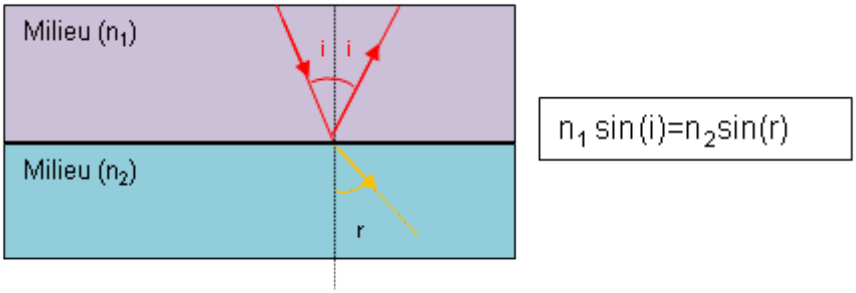



**Figure 112 : Schéma de principe de réflexion et réfraction d'une onde.**

Pour analyser les échantillons, la méthode utilisée est celle de contrôle par immersion. Cette méthode a été développée afin de pallier aux problèmes posés par les méthodes d'analyse par contact. L'agent de couplage utilisé est l'eau déminéralisée.

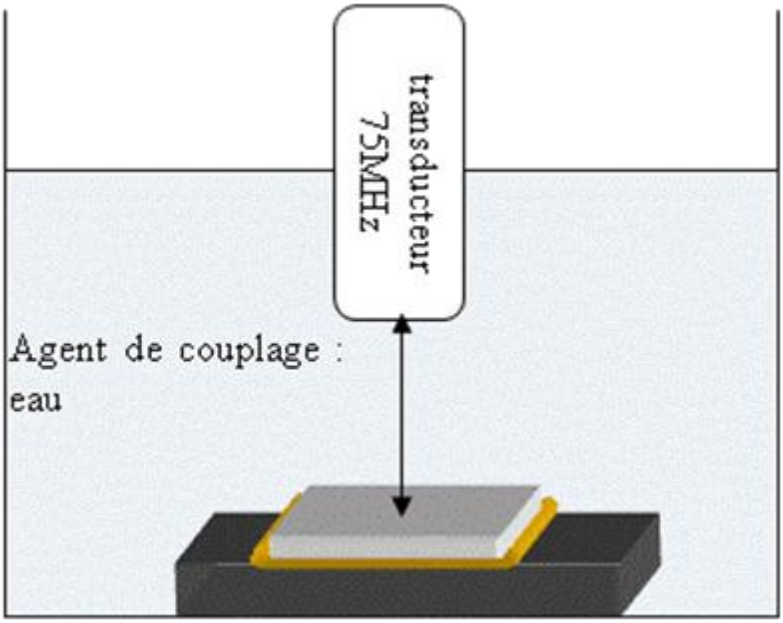



**Figure 113 *:* Schéma représentant l'échantillon à analyser et le transducteur en immersion dans l'eau.**

L'appareil utilisé pour le contrôle des échantillons est un « SONOSCAN C-SAM série 2000 » pouvant être équipé avec des transducteurs dont la fréquence varie entre 5 MHz et 100 MHz.
Le choix de la fréquence du transducteur à utiliser dépend de la profondeur de la pièce à contrôler ainsi que du niveau de résolution de l'image à obtenir. Plus la fréquence est élevée, plus le niveau de résolution est important par contre la profondeur de pénétration sera petite et inversement. Il faut donc faire un compromis entre ses deux paramètres. Dans notre cas, le choix s'est porté sur un transducteur délivrant des ondes d'une fréquence de 75 MHz car nos échantillons avaient des épaisseurs relativement faibles.

Lors de l'analyse d'un échantillon, l'onde se déplace dans l'eau et arrive au contact de l'interface eau/surface supérieure, une partie de l'onde sera réfléchie et l'autre sera transmise. Nous obtenons un premier écho. Si l'onde réfractée rencontre lors de sa propagation dans l'échantillon une discontinuité de la matière due à la présence de fissures, ou de bulles d'air ou d'inclusion d'un autre matériau, elle se réfléchit donnant naissance à d'autant d'échos que de défauts présents dans la pièce. Et enfin, nous obtenons un dernier écho du à l'interface surface inférieure/eau. Les échos obtenus ont des amplitudes différentes.
Les images acoustiques sont formées par balayage bidimensionnel en X et en Y. Le signal capté par le transducteur est envoyé par le biais d'une sonde de transmission à l'oscilloscope pour traitement.

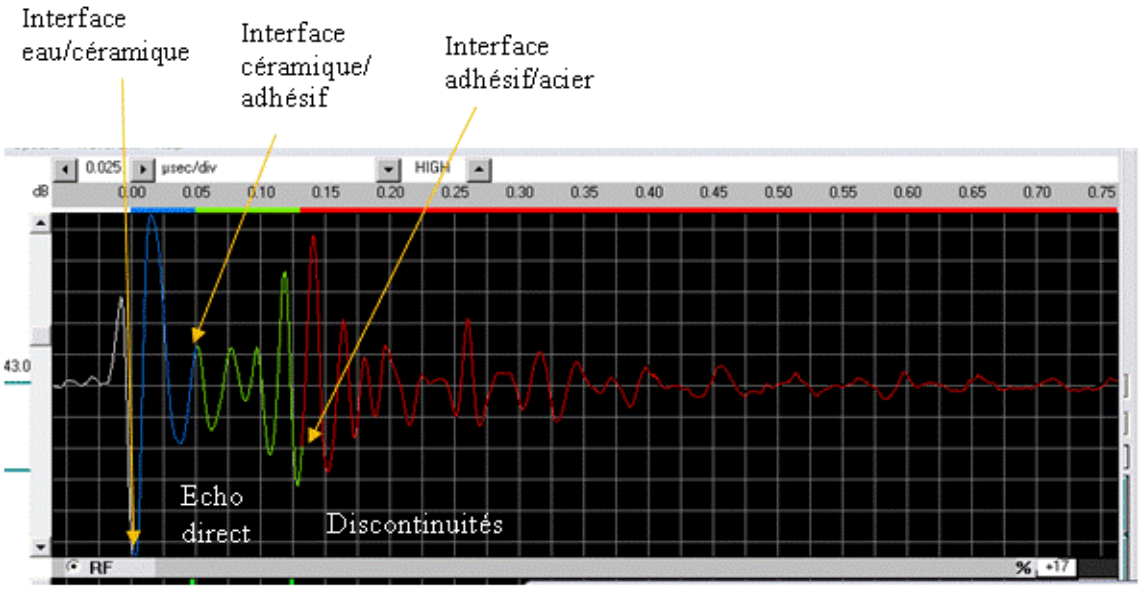



**Figure 114 : Signal obtenu et interprétation des échos**

La variation de l'intensité des échos obtenus est traduite sur la cartographie par une variation de niveau de grille la couleur de l'image acoustique.

*Cette technique permet de visualiser les défauts des joint adhésifs types bulles ou décohésions, de s'assurer de la conservation de la cohésion des assemblages ayant subit différentes sortes de sollicitations comme le vieillissement hygrothermique et le choc thermique.*