



HAL
open science

Vieillissement hygrothermique d'un assemblage acier galvanisé/adhésif époxy : évolution de la tenue mécanique en fonction de l'état physico-chimique de l'adhésif

Julie Bertho

► **To cite this version:**

Julie Bertho. Vieillissement hygrothermique d'un assemblage acier galvanisé/adhésif époxy : évolution de la tenue mécanique en fonction de l'état physico-chimique de l'adhésif. Matériaux. Arts et Métiers ParisTech, 2011. Français. NNT : 2011ENAM0028 . pastel-00655855

HAL Id: pastel-00655855

<https://pastel.hal.science/pastel-00655855>

Submitted on 2 Jan 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

École doctorale n° 432 : SMI

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité " Mécanique et Matériaux "

présentée et soutenue publiquement par

Julie BERTHO

le 02 Novembre 2011

**Vieillessement hygrothermique d'un assemblage acier galvanisé /
adhésif époxy : évolution de la tenue mécanique en fonction de l'état
physico-chimique de l'adhésif**

Directeur de thèse : **Véronique BELLENGER**
Co-encadrement de la thèse : **Joseph FITOUSSI**

Jury

M. Peter DAVIES, Docteur - Ingénieur (HDR), Groupe Matériaux et Structure, IFREMER
M. Michel NARDIN, Directeur de recherches, Surfaces et interfaces complexes, IS2M
M. Didier BAPTISTE, Professeur, Directeur scientifique de l'INRS
M. Patrice PIERRON, Professeur, LMPF, Arts et Métiers ParisTech
M. Laurent TOLLIER, Docteur - Ingénieur, Centre Technique, PSA PEUGEOT CITROËN
M. Didier VERCHERE, Docteur - Ingénieur, ARCELOR MITTAL
M. Joseph FITOUSSI, Maître de conférences, PIMM, Arts et Métiers ParisTech
Mme Véronique BELLENGER, Maître de Conférences (HDR), PIMM, Arts et Métiers ParisTech

Rapporteur
Rapporteur
Président
Examineur
Invité
Invité
Examineur
Examineur

**T
H
È
S
E**

Remerciements

Pour l'accomplissement du mémoire de thèse qui suit, je tiens à remercier en premier lieu les laboratoires qui m'ont accueillie, le laboratoire PIMM des Arts et Métiers ParisTech et le laboratoire PCL du centre technique de PSA Peugeot Citroën à Vélizy, ainsi que leurs directeurs respectifs messieurs Thierry Bretheau et Philippe Varin.

Je remercie mes directeurs de thèse, Mme Véronique Bellenger et Mr Joseph Fitoussi, pour leur encadrement et les conseils qu'ils m'ont apportés tout au long de ces trois années de thèse. Ma gratitude va aussi vers toutes les personnes qui ont suivi ce projet de près ou de loin et qui y ont apporté leur expérience. Parmi eux, je tiens à citer Mr Didier Verchère, Mme Joëlle Richard, Mr Gérard Juhel de la société Arcelor Mittal, et mes tuteurs industriels successifs au centre technique de PSA Peugeot Citroën, Mme Christelle Noirtin Barret, Mme Géraldine Pereira, Mr Benoit Changeux et Mr Laurent Tollier.

Je remercie vivement les rapporteurs du Jury de thèse, messieurs Peter Davies et Michel Nardin, qui ont bien voulu m'accorder de leur temps précieux pour lire et critiquer mes travaux, et bien évidemment les autres membres du Jury, messieurs Didier Baptiste, Fabrice Pierron. Je leur suis reconnaissante pour leur contribution à l'amélioration du discours de mon mémoire, de part leur expérience dans les domaines de l'adhésion, de la mécanique, des polymères et du vieillissement.

Au cours de ces trois années de thèse, j'ai acquis des connaissances scientifiques, mais aussi un bon sens pratique afin de réaliser toutes les expériences nécessaires. Et pour cela, je remercie grandement Patrick Mureau, dit Pepett, pour son aide et sa bonne humeur, Michel, Paulo, Frédéric, Manu, Fatma (au PIMM)... mais aussi Elsa, Manu, Paulo, Pierre, Cédric... (chez PCL).

Garder le moral au cours d'une thèse n'est pas toujours chose facile. La bonne ambiance qui règne dans les laboratoires que j'ai fréquentés a donc fortement contribué à l'aboutissement de ce projet de recherche. Pour cela, je remercie toutes les personnes que j'ai pu rencontrer au cours de ces trois années, en particulier mes confrères de « Belette », Fidèle, Magali, Paulo, Bruno, Sophie, Camillo, Manu, Nhung, Nada, Albert, Gaëlle, Odile...et ceux qui sont partis voguer vers de nouveaux horizons et défis scientifiques (Johann, Giovanna, Rosa, Christelle...).

J'ai beaucoup apprécié les échanges que nous avons pu avoir avec nos différentes personnalités, nos cultures diverses et la joie de vivre de chacun.

Une petite pensée aussi à Marie-Laure et John Watts qui m'ont donné goût aux sujets de recherche multi-échelles, multidisciplinaires. Je les remercie pour leurs encouragements.

Enfin, comment ne pas remercier ceux qui m'ont soutenu tout au long de mes années d'études supérieures avec mes doutes, mes joies, mes échecs, mes succès : ma famille, mes amis et mon futur mari, Olivier !

Table des matières

TABLE DES MATIERES	1
LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX	5
INTRODUCTION	11
I- CONTEXTE DE L'ETUDE	11
II- DEVELOPPEMENT DES ADHESIFS DE STRUCTURE DANS L'AUTOMOBILE	12
III- DEMARCHE SCIENTIFIQUE	13
PARTIE A	17
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	17
I- LES ASSEMBLAGES DE STRUCTURE A BASE DE RESINE EPOXY	18
I-1. ADHESIFS EPOXY	18
I-1.1. Réticulation et particularités du système DGEBA/DDA	18
I-1.2. Les adhésifs de structure chocs : formulation et propriétés	23
I-2. L'ASSEMBLAGE COLLE	34
I-2.1. Les aciers et leurs revêtements	34
I-2.2. Le rôle de l'interphase ou/et interface	35
II-VIEILLISSEMENT DES ASSEMBLAGES COLLES	40
II-1. FACTEURS ENVIRONNEMENTAUX FAVORISANT LE VIEILLISSEMENT ET TESTS ASSOCIES	40
II-2. L'EAU ET SES MECANISMES DE DIFFUSION	42
II-2.1. Diffusion dans l'adhésif	44
II-2.2. Diffusion à l'interface	52
II-3. LE FACTEUR TEMPERATURE	55
II-4. INFLUENCE D'UN MILIEU SALIN (NaCl)	56
III-TESTS MECANIQUES	57
III-1. ETUDE DE LA FISSURATION	58
III-1.1. Test de clivage en coin	59
III-1.2. Test en mode I : DCB, TDCB	60

III-1.3. Test en mode II et modes mixtes	64
III-2. ETUDE DU COMPORTEMENT MECANIQUE JUSQU'À RUPTURE	64
III-2.1. Tests avec des joints simple ou double recouvrement	64
III-2.2. Test de sollicitations mixtes : Arcan	67
III-3. VISUALISATION DE L'ENDOMMAGEMENT DE LA MICROSTRUCTURE	69
III-4. MODELISATIONS DE LA RUPTURE D'UN JOINT ADHESIF	70
IV- LES APPROCHES PREDICTIVES DE LA DUREE DE VIE	74
PARTIE B	81
MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES	81
I- MATERIAUX	82
I-1. L'ADHESIF BM1480R	82
I-1.1. Identification par FTIR de la formulation de l'adhésif BM1480R	83
I-1.2. Détermination du taux d'époxydes	85
I-2. LE SUBSTRAT : ACIER GALVANISE	86
II-ELABORATION DES EPROUVETTES	87
II-1. ASSEMBLAGES COLLES	87
II-1.1. Essais de cisaillement (<i>notés « essai S » : Shear</i>)	87
II-1.2. Essai en traction (<i>notés « essai T », Tensile</i>)	88
II-2. EPROUVETTES HALTERES	89
III- CARACTERISATION DE LA RETICULATION	90
III-1. TECHNIQUES EXPERIMENTALES SPECIFIQUES A LA CARACTERISATION DE LA RETICULATION	90
III-1.1. Infrarouge	90
III-1.2. DSC	91
III-2. ETUDE DE LA RETICULATION DE L'ADHESIF	91
III-2.1. Approche phénoménologique	91
III-2.2. Approche cinétique	97
III-3. CARACTERISATION DES ASSEMBLAGES COLLES	100
III-4. CARACTERISATION DES EPROUVETTES HALTERES	102
III-5. BILAN	103
IV-TECHNIQUES D'ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES ET MICROSCOPIQUES	107
IV-1. ANALYSE SPECTROPHOTOMETRIQUE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR-ATR)	107
IV-2. ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE (MDSC)	108

IV-3. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) ET ANALYSE CHIMIQUE (EDX)	109
V-TESTS MECANIQUES	109
V-1. SPECTROSCOPIE MECANIQUE (DMA)	109
V-2. ESSAIS DE TRACTION SUR L'ADHESIF MASSIF	109
V-3. TEST DE SOLLICITATION DES ASSEMBLAGES EN CISAILLEMENT	110
V-4. TEST DE SOLLICITATION DES ASSEMBLAGES EN TRACTION	110
V-5. OUTIL DE CORRELATION D'IMAGES	111
V-6. METHODOLOGIE D'EXPLOITATION DES RESULTATS	114
VI-DETERMINATION DES PARAMETRES D'ABSORPTION D'EAU	115
VI-1. MESURES DE PRISE EN EAU ET COEFFICIENT DE DIFFUSION	116
VI-1.1. Mesures de prises en eau par DVS	116
VI-1.2. Mesures de prises en eau sur des éprouvettes haltères et coefficients de diffusion	116
VI-2. MODELE DE DIFFUSION 2D	117
VII-VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE	119
<u>PARTIE C</u>	<u>121</u>
<u>VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE DE L'ADHESIF MASSIF</u>	<u>121</u>
I-ETUDE GRAVIMETRIQUE	122
II-EVOLUTION DE LA STRUCTURE CHIMIQUE	124
II-1. VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE A 70°C, 75% HR	124
II-2. ANALYSE DES EAUX DE VIEILLISSEMENT	127
II-3. VIEILLISSEMENT THERMIQUE A 70°C	128
III-EVOLUTION DE LA Tg	130
IV-EVOLUTION DES PROPRIETES MECANIQUES	131
IV-1. SPECTROSCOPIE MECANIQUE	131
IV-2. ESSAIS DE TRACTION	132
V- BILAN ET DISCUSSION	134
<u>PARTIE D</u>	<u>137</u>
<u>VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE DES ASSEMBLAGES COLLES</u>	<u>137</u>
I- ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE	138

I-1. EVOLUTION DE L'ETAT STRUCTURAL	138
I-1.1. Evolution des concentrations en groupements chimiques en fonction du temps	138
I-1.2. Evolution des concentrations en groupements chimiques en fonction des paramètres de diffusion d'eau	142
I-2. EVOLUTION DE LA TG	144
I-3. COMPARAISON DES TESTS ACCELERES A UN VIEILLISSEMENT NATUREL	147
I-4. BILAN	148
II- ETUDE MECANIQUE	149
II-1. ANALYSE DES COURBES DES ESSAIS DE TRACTION (T) ET CISAILLEMENT (S)	149
II-2. EVOLUTION DES CARACTERISTIQUES MECANQUES AU COURS DU VIEILLISSEMENT	151
II-3. REVERSIBILITE DES PROPRIETES MECANQUES	154
II-4. EVOLUTION DES CARACTERISTIQUES MECANQUES EN FONCTION DES PARAMETRES DE DIFFUSION D'EAU	155
II-4.1. Evolution des contraintes en fonction du %Mt/Me et du pourcentage d'eau absorbée	155
II-4.2. Evolution de G_a en fonction de %M _i /M _e	157
II-5. CARACTERISATION DES FACIES DE RUPTURE	158
II-5.1. Caractérisation macroscopique	158
II-5.2. Caractérisation microscopique	160
II-6. BILAN	162
III-CORRELATIONS ENTRE LES ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES ET MECANQUES	163
III-1. EVOLUTION DE LA CONTRAINTE A RUPTURE VS C/C_0 , POUR LES ESSAIS S ET T	166
III-1.1. Evolution de la contrainte à rupture, en cisaillement (S)	166
III-1.2. Evolution de la contrainte à rupture, en traction (T)	167
III-2. EVOLUTION DE LA CONTRAINTE SEUIL VS C/C_0 , EN CISAILLEMENT ET TRACTION	168
III-3. EVOLUTION DE L'ENERGIE D'ADHERENCE VS C/C_0 , POUR LES ESSAIS DE CISAILLEMENT	169
III-4. ENVELOPPES DE RUPTURE	170
III-5. BILAN	171
CONCLUSIONS	173
BIBLIOGRAPHIE	177

Liste des figures et tableaux

Figure 1 : Démarche scientifique pour prédire la durée de vie des assemblages collés	15
Figure 2 : Formule développée du CTBN	25
Figure 3 : (a) Représentation schématique de la région proche de la pointe de la fissure dans le composite époxy-caoutchouc indiquant l'étirement des particules d'élastomères entre les surfaces de la matrice rompue. (b) Observation au microscope électronique à balayage d'une surface de rupture d'un adhésif époxy-CTBN (10wt%).	28
Figure 4 : Schéma représentatif des mécanismes de résistance aux chocs envisagés pour les époxy modifiés par des thermoplastiques : (1) pontage de fissure (2) arrêt de fissure (3) déviation de la direction de fissure initiale (4) déformation de particule entraînant des bandes de cisaillement (5) déformation plastique des particules (6) microfissure.	30
Figure 5 : Schéma du mécanisme réactionnel entre un additif époxy/CTBN et un polyuréthane bloqué par un composé phénolique.	33
Figure 6 : Microstructure d'un adhésif époxy modifié par des réseaux interpénétrés époxy-CTBN/polyuréthane.	33
Figure 7 : Schéma représentatif de la composition de surface d'un acier revêtu d'une couche de galvanisation'.	35
Figure 8 : Schéma de chimisorption et de l'isomérisation d'un époxyde sur une surface de zinc'.	36
Figure 9 : Procédés d'élimination de l'huile au cours de la réticulation.	38
Figure 10 : Représentation schématique du mécanisme de décohésion cathodique qui est responsable de la rupture des joints immergés dans l'eau. La réduction cathodique de l'eau en bout de fissure produit des ions hydroxydes qui provoquent la perte d'adhésion à l'interface. Les électrons requis pour cette réaction sont produits dans un premier temps au niveau d'un site anodique adjacent où la dissolution du métal a lieu.	54
Figure 11 : Représentation schématique des facteurs influençant l'apport d'oxygène dans le développement des crevasses. (a) au début de la rupture, l'oxygène arrive en bout de crevasse et se propage le long de la surface du métal et aussi dans la direction normale à celle de la propagation de la fissure pour développer une crevasse petite mais suffisamment importante en coin d'échantillon. (b) le coin de la crevasse peut ainsi être bloqué par les produits de corrosion et de ce fait avoir un effet disproportionné sur la cinétique de rupture.	55
Figure 12 : Représentation des différents modes de rupture	59
Figure 13 : Schéma d'un test de clivage en coin	60
Figure 14 : schéma d'une éprouvette DCB (Double Cantilever Beam)	60
Figure 15 : Evolution de l'énergie d'adhérence G_c , en fonction de la vitesse de propagation pour des joints aciers ayant subi un prétraitement avec application d'un silane (GBS) ou un dégraissage (GBD). Les tests sont menés à $21 \pm 1^\circ\text{C}$, à 55% HR ou en immersion. (Les lignes continues et en pointillées se terminant par une flèche indiquent qu'aucun résultat n'a pu être obtenu dans cet intervalle à cause du type de propagation, passant d'un état stable à un état instable).	61
Figure 16 : Représentation de la relation $\sigma(\omega)$ obtenue d'un résultat expérimental et d'une approximation utilisée pour les simulations. Vitesse de déplacement appliquée : $0,01 \text{ mm.s}^{-1,91}$.	63
Figure 17 : Schéma d'un test ENF (End Notched Flexure)	64
Figure 18 : Représentations des joints simple recouvrement (a) et double recouvrement (b).	65
Figure 19 : Enveloppe de rupture pour des joints simple recouvrement constitué d'une tôle d'acier et d'un adhésif ESP110. Toute combinaison de charge et moment de flexion au dessus de l'enveloppe entraîne la rupture du joint, et toute combinaison à l'intérieur signifie que le joint ne rompra pas. Les limites sont définies par les relations entre le moment de flexion et la charge à la rupture qui peuvent être déduits des	

combinaisons adhésif/adhérent, et du moment de flexion maximum qui peut être supporté par le substrat.	66
Figure 20 : Montage du test Arcan	68
Figure 21 : Concept du CZM. Représentation de la zone cohésive et d'une loi de traction-séparation décrivant les étapes successives de la rupture.	71
Figure 22 : Représentation des lois de traction-séparation de forme triangulaire (a) et de forme trapézoïdale, correspondant respectivement au comportement moyennement ductile/fragile et ductile d'un matériau.	72
Figure 23 : Schéma décrivant les étapes nécessaires à la prédiction de la durée de vie d'assemblages collés, selon Crocombe.	76
Figure 24 : Spectres de l'adhésif cru dans les régions (a) du proche infrarouge [6500-4000 cm^{-1}] et (b) de l'infrarouge [4000-650 cm^{-1}]	84
Figure 25 : Schéma représentatif d'un prépolymère époxy-CTBN	85
Figure 26 : Schématisation du protocole de dosage du taux d'époxyde par la méthode HCl/pyridine	86
Figure 27 : Schéma d'une éprouvette simple recouvrement pour essais de cisaillement. En haut : vue de dessus, échelle 1 :1. En bas : vue de côté, échelle 1:1 dans la longueur, échelle 10:1 dans l'épaisseur.	88
Figure 28 : Schéma d'une éprouvette pour essai de traction. A gauche : vue de dessus, échelle 1 :1. A droite : vue de côté, échelle 1:1 dans la longueur, échelle 5:1 dans l'épaisseur.	88
Figure 29 : Schéma d'une éprouvette haltère	89
Figure 30 : (a) Spectres infrarouge de l'adhésif 1480R à différents temps d'une réticulation isotherme à 180°C. Spectre initial (—), final (—). (b) zoom sur la zone des nitriles [2300-2150 cm^{-1}]. (c) zoom sur la zone des C=O, C=N, CN-H [1800-1600 cm^{-1}]	92
Figure 31 : Variations de l'absorbance des bandes spectrales à 3570 cm^{-1} , 3418 cm^{-1} [ligne de base : 3660-2307 cm^{-1}]; 2185 cm^{-1} [ligne de base : 2287-1828 cm^{-1}]; 1758 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} , 1690 cm^{-1} , 1647 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} et 916 cm^{-1} [ligne de base : 1809-648 cm^{-1}] pour une réticulation isotherme de l'adhésif BM 1480R à 180°C.	93
Figure 32 : Spectres FTIR-ATR de l'adhésif réticulé à 170°C (—), 180°C (—) et 200°C (—). La ligne de base est prise entre 2256 et 2126 cm^{-1} pour le pic des nitriles ; entre 1784 cm^{-1} et 1325 cm^{-1} pour les autres.	95
Figure 33 : (a) Pic exothermique de la réaction de réticulation avec une vitesse de chauffe de 2°C/min ; (b) Thermogrammes de la réticulation de l'adhésif 1480R selon les cycles de cuisson à 180°C (b) et à 200°C (c).	96
Figure 34 : Série de spectres visualisant le pic caractéristique des cycles époxy en proche-infrarouge (a) et en infrarouge (b) au cours d'une réticulation isotherme de l'adhésif BM 1480R à 180°C.	98
Figure 35 : (a) Comparaison des courbes $\alpha_e=f(t)$ tracées à partir des variations de hauteurs de la bande des cycles époxy dans les régions du proche infrarouge (4525 cm^{-1}) et de l'infrarouge (916 cm^{-1}), pour une réticulation à 180°C. (b) Courbes $\alpha_e= f(t)$ tracées à partir des variations de hauteurs de la bande époxy à 4525 cm^{-1} pour des réticulations isothermes de l'adhésif à 170°C, 180°C et 200°C.	98
Figure 36 : Taux d'avancement de la réaction de réticulation en fonction du temps pour des cuissons selon les cycles PSA à 170°C, 180°C, 200°C. Le taux d'avancement est calculé à partir d'une analyse calorimétrique.	99
Figure 37 : Spectres infrarouge de l'adhésif dans des assemblages ayant subi une réticulation selon le cycle de cuisson à 170°C (—), 180°C (—) et 200°C (—). Tableau : Absorbances relatives des bandes caractéristiques à 2185 cm^{-1} [ligne de base : 2244-2132 cm^{-1}]; 1747 cm^{-1} , 1682 cm^{-1} et 1651 cm^{-1} [ligne de base : 1784-1323 cm^{-1}].	101
Figure 38 : Spectres infrarouges des éprouvettes après la cuisson 1 + post-cuisson 1 (—), la cuisson 2 + post-cuisson 2 (—), la cuisson 2 + 1 h 30 post-cuisson à 210°C (—), dans l'assemblage collé (—) pour la zone d'intérêt [2300-1275 cm^{-1}]. Tableau : Absorbances relatives des bandes à 2188 cm^{-1} [ligne de base : 2244-2132 cm^{-1}]; 1747 cm^{-1} , 1682 cm^{-1} et 1651 cm^{-1} [ligne de base : 1784-1323 cm^{-1}] et Tg de l'adhésif après différentes cuissons.	102

Figure 39 : Schéma représentatif du réseau tridimensionnel de l'adhésif 1480R après réticulation.	106
Figure 40 : Profil de concentration de l'eau dans la largeur (12,5 mm) d'un joint adhésif vieilli à 70°C, 75% HR ($D = 3,1.10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$) pour $t = 100 \text{ h}$, 1000 h et 5000 h . Le taux de saturation du joint calculé par le modèle 2D est indiqué pour chaque temps de vieillissement considéré. (b) Spectres infrarouge d'un joint adhésif vieilli 192 h à 70°C, 75% HR en se positionnant sur l'extrémité du joint et à 3 mm du bord.	108
Figure 41 : Montage de l'essai de cisaillement guidé, essai S.	110
Figure 42 : (a) Schéma d'une éprouvette collée sur des embases et (b) Montage Arcan pour essais de traction.	111
Figure 43 : Schéma représentatif du principe de corrélation d'images.	111
Figure 44 : (a) Image déformée suite à un déplacement imposé de 0,5 pixel par rapport à l'image de référence 256 x 896 pixel. Analyse Correli effectuée avec une taille de $l(\text{ZOI}) = 16$ pixel et $\Delta P = 8$ pixel. (b) Même image déformée, mais avec des tailles de ZOI et de ΔP de 16 ou 8 pixel. (c) Evolution de l'erreur relative sur le déplacement calculé par Correli pour une colonne proche du bord du joint de colle avec une taille de ZOI $l = 16$ pixel et $\Delta P = 8$ pixel, en fonction d'un déplacement imposé entre 0 et 1 pixel.	112
Figure 45 : (a) Comparaison du déplacement mesuré par corrélation d'images (—) et celui du vérin hydraulique (---) pour un essai sur un joint simple recouvrement vieilli 192 h à 70°C, 75%HR. (b) Comparaison du déplacement mesuré par corrélation d'images (—) et celui mesuré par un faisceau laser (---) placé proche des mors, sur un joint simple recouvrement vieilli 720 h à 60°C, 95%HR.	113
Figure 46 : Image d'un joint, de largeur l vieilli 192 h à 70°C, 75%HR, superposé de la ROI Correli et analyse du déplacement entre les deux bords de ce joint pour un essai de cisaillement.	114
Figure 47 : Schéma représentatif de la démarche pour obtenir les courbes contrainte-déplacement local.	115
Figure 48 : Courbes $\Delta m/m_0 = f(Vt)$ décrivant l'évolution de la prise en eau des éprouvettes haltères pour les conditions hygrothermiques testées.	116
Figure 49 : Schéma représentatif de la diffusion d'eau dans un joint	118
Figure 50 : Taux de saturation en eau, M_t/M_e , des assemblages collés en fonction du temps de vieillissement pour les différentes conditions hygrothermiques.	118
Figure 51 : (a) Prise en eau de l'adhésif en fonction du temps à partir des mesures de masse en sortie d'enceinte (Dm_1) et après séchage (Dm_2) ; (b) Pourcentage d'eau éliminée par séchage en fonction du temps de vieillissement ($Dm_1 - Dm_2$).	122
Figure 52 : Spectres infrarouge de l'adhésif 1480R à différent temps t d'un vieillissement hygrothermique à 70°C, 75% HR. $t = 0 \text{ h}$ (---), $t = 4 \text{ h}$ (---), $t = 96 \text{ h}$ (---), 384 h (---), 648 h (---), 2880 h (---), 5760 h (---).	124
Figure 53 : Absorbance relative des bandes à 3350 cm^{-1} , 1732 cm^{-1} , 1682 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} , en fonction du temps de vieillissement à 70°C, 75% HR.	125
Figure 54 : Spectre infrarouge du résidu des eaux de vieillissement	128
Figure 55 : Spectres infrarouges d'éprouvette haltère après un temps t de vieillissement thermique à 70°C : $t = 0 \text{ h}$ (---), $t = 192 \text{ h}$ (---), $t = 984 \text{ h}$ (---).	129
Figure 56 : Evolution de la T_g de l'adhésif BM 1480R au cours d'un vieillissement hygrothermique à 70°C, 75% HR.	130
Figure 57 : Analyses DMA d'éprouvettes haltères en flexion trois points (a) avant vieillissement, (b) après 6 mois de conditionnement à 70°C, 95%HR. Montée en température à 3°C/min de -70°C à 200°C avec une fréquence $f = 1 \text{ Hz}$.	131
Figure 58 : (a) Courbes de traction des éprouvettes haltère de l'adhésif BM 1480R après 0 h, 96 h, 1488 h et 5808 h de vieillissement hygrothermique à 70°C, 75% HR. (b) Evolution du module de Young (E) en fonction du temps de vieillissement. (c) Evolution de la contrainte et de la déformation à rupture en fonction du temps de vieillissement.	133
Figure 59 : Relation entre la T_g et l'absorption de la bande des iminoéthers à 1682 cm^{-1} .	134
Figure 60 : Schéma représentatif du réseau tridimensionnel de l'adhésif BM 1480R après vieillissement hygrothermique.	135

Figure 61 : Spectres infrarouge de l'adhésif BM 1480R dans l'assemblage de section collée 3 x 25 mm ² entre 0 h-2880 h de vieillissement hygrothermique à 70°C, 75% HR.	139
Figure 62 : Evolution de $[1732 \text{ cm}^{-1}] / [1732 \text{ cm}^{-1}]_0$ pour des assemblages (a) 12,5 x 25 mm ² et (b) 3 x 25 mm ² .	140
Figure 63 : Evolution de $[2180 \text{ cm}^{-1}] / [2180 \text{ cm}^{-1}]_0$ pour des assemblages (a) 12,5 x 25 mm ² et (b) 3 x 25 mm ² .	141
Figure 64 : Evolution de $[1650 \text{ cm}^{-1}] / [1650 \text{ cm}^{-1}]_0$ pour des assemblages (a) 12,5x25mm ² et (b) 3x25mm ² .	141
Figure 65 : Evolution de $[1732 \text{ cm}^{-1}] / [1732 \text{ cm}^{-1}]_0$ en fonction du taux de saturations des joints (a) 12,5 x 25 mm ² et (b) 3 x 25 mm ² .	143
Figure 66 : Evolution de $[1732 \text{ cm}^{-1}] / [1732 \text{ cm}^{-1}]_0$ en fonction du pourcentage d'eau absorbée dans des assemblages de section collée (a) 12,5 x 25 mm ² et (b) 3 x 25 mm ² .	143
Figure 67 : Evolution de $[1682 \text{ cm}^{-1}] / [1682 \text{ cm}^{-1}]_0$ en fonction du taux de saturations des joints (a) 12,5 x 25 mm ² et (b) 3 x 25 mm ² .	144
Figure 68 : Evolution de la Tg au cours du vieillissement des assemblages de section collée (a) 3x25mm ² et (b) 12,5x25mm ² .	145
Figure 69 : Evolution de la Tg en fonction de la concentration en groupements carbonyles à 1682 cm ⁻¹ pour des assemblages 3 x 25 mm ² vieillis à 60°C, 95% HR (---) et 70°C, 75% HR (---).	146
Figure 70 : Evolution de la Tg en fonction du taux de saturation en eau des joints, M_t/M_e , pour des assemblages de section collée (a) 3x25mm ² et (b) 12,5x25mm ² .	146
Figure 71 : Spectres infrarouge de l'adhésif BM 1480 au niveau du longeron intérieur (---), du tunnel (---) et de l'adhésif BM 1480R pour t = 0 h (---) et t = 1480 h de vieillissement à 70°C, 75% HR (---).	147
Figure 72 : Courbes de traction « représentatives » obtenues à partir (a) d'une sollicitation en cisaillement des assemblages collés, pour des temps de vieillissement compris entre 0 h et 4320 h à 70°C, 75% HR ; (b) d'une sollicitation en traction des assemblages collés, pour des temps de vieillissement compris entre 0 h et 2880 h à 70°C, 75% HR.	149
Figure 73 : Cas particulier d'une courbe de traction avec une propagation stable de fissures au bord du joint. Images du joint adhésif enregistrées au cours de l'essai S (échelle 6:1) et faciès de rupture (mixte) de cet assemblage vieilli 720 h à 80°C, 55% HR.	151
Figure 74 : Evolution de la contrainte à rupture au cours d'un vieillissement hygrothermique en enceinte climatique à 60°C, 95% HR (---) ; 70°C, 95% HR (---) ; 70°C, 75% HR (---) ; 80°C, 55% HR (---) pour les (a) essais S et (b) essais T.	152
Figure 75 : Evolution de l'énergie d'adhérence au cours d'un vieillissement hygrothermique en enceinte climatique à 60°C, 95% HR (---) ; 70°C, 95% HR (---) ; 70°C, 75% HR (---) ; 80°C, 55% HR (---) pour les (a) essais S et (b) essais T.	153
Figure 76 : Evolution de la contrainte à rupture pour les essais S et T, en fonction du taux de saturation du joint en eau pour les conditions d'hygrométrie de 60°C, 95% HR et 80°C, 55% HR.	156
Figure 77 : Evolution de la contrainte à rupture pour les essais S et T, en fonction du pourcentage d'eau absorbée pour les quatre conditions d'hygrométrie considérées.	156
Figure 78 : Evolution de la contrainte au seuil pour les essais S et T, en fonction du taux de saturation en eau des assemblages pour les quatre conditions hygrothermiques (a) 60°C, 95% HR ; 80°C, 55% HR et (b) 70°C, 95% HR ; 70°C, 75% HR.	157
Figure 79 : Evolution de l'énergie d'adhérence G_{Ia} en cisaillement, en fonction du taux de saturation du joint.	158
Figure 80 : Evolution du déplacement relatif à rupture u_R/e en traction, en fonction du taux de saturation du joint.	158
Figure 81 : (a)Faciès de rupture des joints 12,5 x 25 mm ² , sollicités en cisaillement, pour différents temps de vieillissement à 70°C, 75% HR. (b) Faciès de rupture des joints 3 x 25 mm ² , sollicités en traction, pour différents temps de vieillissement à 70°C, 95% HR.	159
Figure 82 : Evolution du pourcentage de rupture adhésive en fonction du temps pour des assemblages collés sollicités en cisaillement (S) et traction (T), dans les quatre conditions d'hygrométrie.	160

Figure 83 : Zone de rupture cohésive pour un échantillon vieilli 48 h, à 70°C et 75% HR.	160
Figure 84 : (a) Détachement d'un amas de charges sur le faciès de rupture d'un échantillon vieilli 720 h à 70°C, 75% HR (zone de rupture cohésive). (b) Oxydes ou hydroxydes de zinc à la surface de l'adhésif dans un assemblage vieilli 1440 h à 70°C, 75% HR.	161
Figure 85 : Images MEB prises en bordure d'éprouvette. (a) (à gauche) Image d'une zone de rupture adhésive, côté adhésif, pour un joint vieilli 1 mois à 70°C, 75% HR. La flèche indique la zone analysée par EDX. (à droite) Résultat de l'analyse EDX effectuée en surface de l'adhésif. (b) (à gauche) Image d'une zone de rupture mixte, tôle/adhésif, pour un joint vieilli 1 mois à 70°C, 75% HR. (à droite) Résultat de l'analyse EDX.	162
Figure 86 : Schéma représentatif de l'évolution de la tenue mécanique de l'assemblage collé acier galvanisé/époxy au cours d'un vieillissement hygrothermique.	165
Figure 87 : Evolution de la contrainte à rupture en fonction de la concentration relative en (a) groupements carbonyles, (b) groupements imines et (c) groupements nitriles.	167
Figure 88 : Evolution de la contrainte à rupture en traction, en fonction de la concentration relative en fonctions (a) imine et (b) carbonyle.	168
Figure 89 : Evolution de la contrainte seuil en fonction de la concentration relative en groupements carbonyle.	169
Figure 90 : Evolution de l'énergie d'adhérence en fonction de la concentration en groupements imine.	169
Figure 91 : Enveloppes de rupture pour un vieillissement suivi à partir de la concentration relative en fonction imines (1650cm^{-1}). $\sigma_R = 53,4 [C=N]/[C=N]_0 - 11,9$ et $\tau_R = 49,9[C=N]/[C=N]_0 - 13,0$.	170
Figure 92 : Enveloppe de rupture pour un vieillissement suivi à partir de la concentration relative en fonction carbonyles (1732cm^{-1}). $\sigma_R = -15,6[C=O]/[C=O]_0 + 54,9$ et $\tau_R = -11,9[C=O]/[C=O]_0 + 46,5$.	171
Figure 93 : Schéma du principe de la modélisation envisagée	175
Tableau 1 : Récapitulatif des principaux tests mécaniques cités.	69
Tableau 2 : Récapitulatif des paramètres mesurés pour déterminer des relations entre l'évolution de la structure chimique de l'adhésif et la tenue mécanique de l'assemblage au cours du vieillissement hygrothermique.	82
Tableau 3 : Table de correspondance des bandes spectrales de l'adhésif 1480R cru.	84
Tableau 4 : Caractéristiques mécaniques de l'acier HR60 selon la norme PSA B53 3325. Rp (0,2%) : Limite d'élasticité. Rm : Limite à la rupture/résistance à la traction.	86
Tableau 5 : Table de correspondance des bandes spectrales de l'adhésif 1480R réticulé, analysé par FTIR-ATR.	95
Tableau 6 : Prises en eau totale de films d'adhésif BM 1480R, pour chaque température et palier d'hygrométrie considéré.* + 1800 h pour $T=50^\circ\text{C}$.	116
Tableau 7 : Pourcentage d'eau à l'équilibre et coefficients de diffusion de l'eau pour les éprouvettes haltères	117
Tableau 8 : Bornes des lignes de base et des pics pour les mesures d'absorbances des bandes d'intérêt du spectre infrarouge de l'adhésif massif et de l'adhésif de l'assemblage collé.	125
Tableau 9 : Evolution de l'absorbance relative des bandes à 3350 cm^{-1} , 2180 cm^{-1} , 1732 cm^{-1} , 1682 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} au cours d'un vieillissement thermique à 70°C .	129
Tableau 10 : Comparaison des vitesses globales de consommation des fonctions imines pour les différentes sections collées.	142
Tableau 11 : Comparaison des propriétés mécaniques et physico-chimiques d'assemblages vieillis à 80°C , 55% HR pendant 384 h avec ou sans séchage à 70°C , sous vide pendant 150 h.	155

INTRODUCTION

I- Contexte de l'étude

En 2007, PSA Peugeot Citroën a engagé un « plan masse » dans le but d'enrayer la tendance générale à l'alourdissement des véhicules. Entre 1990 et 2005, le poids de référence d'un véhicule est passé de 900 kg à 1200 kg, soit une augmentation de 20 kg par an. D'ici 2012, l'ambition du groupe PSA Peugeot Citroën, est de lancer des véhicules dans une classe d'inertie qui sera inférieure à celle du véhicule qu'ils remplaceront (soit un gain d'environ 100kg), tout en respectant les aspects confort et sécurité. L'allègement contribue aussi à autre objectif du Groupe : concevoir et produire des véhicules ayant les plus faibles niveaux d'émission de CO₂ possibles. Les réglementations sur la réduction des émissions de CO₂ étant toujours plus exigeantes, un allègement de 100 kg sur un véhicule permettrait un gain total d'environ 10 g de CO₂ dégagés/km. Ces ambitions imposent une démarche d'optimisation numérique de la masse sur des prestations multiples et une recherche de nouveaux matériaux et procédés.

Au ferrage, le métier consiste à assembler les pièces de carrosserie afin de former la caisse en blanc. Le « plan masse » incite donc à optimiser les méthodes d'assemblages pour alléger le poids de la caisse en blanc, qui représente aujourd'hui environ 25 % du poids d'un véhicule. Une des solutions proposées est d'intensifier l'assemblage par collage qui, de part la continuité de la liaison obtenue, permettrait de réduire les épaisseurs de tôle. Un nouveau type d'adhésif de structure doit alors être envisagé pour répondre aux exigences des liaisons de sécurité, situées au niveau du plancher, des montants de baie, des pieds milieux... Contrairement aux adhésifs de structure à fonction rigidité, cet adhésif doit avoir une grande capacité à dissiper l'énergie lors d'une collision. Ces fonctions peuvent être remplies par les adhésifs de structure choc développés ces dernières années. Des études comparatives¹ entre les différentes méthodes d'assemblages que sont les points de soudure, le laser et le collage indiquent que la capacité d'absorption de l'énergie par des joints adhésifs choc est comparable à celle d'assemblages soudés au laser et bien supérieure à celle d'assemblages par points de soudure. La stabilité des joints laser reste cependant meilleure que celle des assemblages collés mais le collage a d'autres avantages comme l'assemblage de matériaux plastiques et composites que le laser n'a pas.

Néanmoins, le soudo-collage est une technique d'assemblage beaucoup plus répandue dans l'industrie automobile que le collage. En effet, le collage est rarement utilisé seul du fait d'une méconnaissance de l'évolution dans le temps, de l'adhésif dans l'assemblage. Le manque de maîtrise du vieillissement des assemblages collés limite donc leur introduction dans la caisse en blanc. Par

ailleurs, avec le développement des procédures numériques pour dimensionner les sous-ensembles, la modélisation du comportement d'assemblages collés de faible épaisseur (0,2mm) aussi bien à l'état initial qu'au cours de leur mise en service devient primordiale. Une connaissance précise du comportement mécanique de l'adhésif dans l'assemblage au cours du temps est donc nécessaire pour implémenter ces modèles.

II- Développement des adhésifs de structure dans l'automobile

Lorsque les adhésifs sont appliqués au ferrage, ils sont déposés sur des tôles huilées et acquièrent leurs propriétés mécaniques par réticulation au cours du passage en étuve cataphorèse, à des températures de 160°C-200°C. De ce fait, les colles de structure développées pour rigidifier une caisse en blanc et offrant une bonne adhésion sur des tôles d'acier huilées et d'aluminium dégraissées sont des adhésifs à cuisson « haute température », basés sur la chimie des époxy ou des élastomères. La dernière génération d'adhésifs de structure, appelé adhésifs choc, a pour fonction principale une grande capacité d'absorption d'énergie aux grandes vitesses de déformation, telle celle dégagée lors d'un crash. Ces adhésifs haute résistance ont une force de liaison sous un chargement quasi-statique, d'environ 10-30 MPa, selon le type d'adhésif, de géométrie et de substrat considéré. L'allongement à la rupture, en cisaillement, est inférieur à 10%. Le module de Young est évalué à environ 1500 MPa et le module de cisaillement à environ 500 MPa. La température de transition vitreuse est de l'ordre de 80-100°C², c'est-à-dire au-delà de la gamme de température d'utilisation de ces adhésifs (-30°C/+80°C).

Quelques adhésifs de structure choc développés par la compagnie DOW, fournisseur de l'adhésif étudié, sont la 1496, 1496V et la 1480, de la série BETAMATE. L'adhésif BM 1496, est appliqué sur l'Audi A5, au niveau des montants, du bas de caisse et sur les parois avant. Cet adhésif permet d'améliorer de 25% la rigidité de la carrosserie, de 15% l'absorption d'énergie en cas de collision et d'augmenter par 1000 le temps de rupture par rapport aux soudures à points. L'adhésif BM 1496 a aussi fait l'objet de plusieurs études scientifiques dans le but d'établir une méthode de contrôle qualité de ses propriétés mécaniques par indentation³, de modéliser la déformation et la rupture d'adhésif crash⁴, d'identifier un nouveau critère de rupture pour les adhésifs époxy ductiles⁵. Une étude a même porté sur l'évaluation de la durabilité et de la fatigue de la caisse en blanc d'une BMW série 7, où cet adhésif a été appliqué⁶. Cette dernière étude indique qu'il n'y a pas de variation significative de la résistance mécanique en cisaillement et de la capacité de l'adhésif à absorber l'énergie entre les assemblages prélevés sur la caisse en blanc vieillie naturellement 5 ans, en Louisiane (atmosphère chaude et humide_172 000 km), et ceux à l'état neuf. Par contre, il existe une différence sur le type de rupture observé : initialement cohésive, la rupture devient cohésive

superficielle. Enfin, un facteur semble assez sensible au vieillissement naturel, c'est la température de transition vitreuse qui est plus faible pour les assemblages vieillis.

De part l'enjeu économique et environnemental qu'ils représentent (gain de poids de 10 à 20 kg et liaisons continues plus rigides), un intérêt grandissant est porté sur l'introduction de ces adhésifs choc dans les véhicules. Actuellement chez PSA Peugeot-Citroën, sur 130 m de cordon de colle déposés dans la caisse en blanc, seulement 6 m de cordon correspondent à des adhésifs de structure. De plus, ces adhésifs servent principalement à augmenter la rigidité des liaisons soudées. Ils ont par conséquent, un module de Young élevé mais une faible résistance à l'allongement. L'adhésif choc, BM 1480R, qui est en cours de développement dans l'entreprise, présente un module de Young élevé et une résistance à l'allongement de 4 à 10%. Jusqu'à aujourd'hui, ce type d'adhésif a seulement été appliqué sur des sertis de portes de C6 pour répondre au problème d'ouverture de ces sertis.

L'objectif du travail présenté dans ce mémoire est de répondre aux interrogations concernant l'évolution dans le temps de l'adhésif et de l'assemblage et ainsi, promouvoir l'application des colles chocs dans la caisse en blanc des véhicules.

III- Démarche scientifique

La prédiction de la durée de vie des assemblages collés est un sujet qui a souvent été abordé dans la littérature scientifique, mais qui reste complexe et sans solution universelle. La difficulté réside dans le fait qu'il ne faut pas prédire la durabilité d'un matériau, mais d'un système « adhésif/interface, interphase/métal ». L'adhésion est fonction de très nombreux paramètres relatifs au substrat : chimie de surface, pollution, homogénéité, réactivité, topographie, rigidité, allongement, corrosion... ; et à l'adhésif : température de transition vitreuse, contraintes, charges minérales et organiques, stœchiométrie, taux de réticulation, mouillage, viscosité, durabilité... En outre, les interactions polymère/métal sont nombreuses et peuvent conduire à la formation d'interphases. Il est par conséquent difficile de considérer l'influence de tous ces paramètres sur la qualité de l'adhésion et sur sa tenue au vieillissement.

Les techniques d'analyses développées jusqu'à aujourd'hui (XPS, Tof-SIMS, spectrométrie Auger, corrélation d'images, ATR Imaging, spectroscopie Raman...) permettent néanmoins d'analyser les joints adhésifs à des échelles de plus en plus petites et de mieux comprendre les phénomènes d'interface, interphases, gradients, concentrations de contraintes. Il est possible d'identifier beaucoup de phénomènes aussi bien chimiques, physiques que mécaniques, mais il est toujours complexe de lier entre elles des propriétés de nature différente et dont l'échelle d'observation varie du macroscopique au nanométrique. L'étude des assemblages collés soumis à un environnement

chaud et humide est d'autant plus difficile à appréhender que plusieurs phénomènes se superposent, avec différentes cinétiques, durant le vieillissement :

- Dégradation de l'adhésif (réversible ou irréversible : prise en eau, gonflement, plastification, hydrolyse, endommagement osmotique...)
- Tenue de l'interphase polymère/métal et son hydrolyse
- Corrosion du substrat.

Néanmoins, il est souvent noté que la diffusion de l'eau à l'interface et au sein de l'adhésif est responsable de la dégradation des propriétés mécaniques d'un assemblage collé. Les modèles actuels de prédiction de la durée de vie des assemblages collés sont d'ailleurs basés sur une corrélation entre ces deux paramètres : diffusion-tenue mécanique. M. Bordes⁷, par exemple, part du fait que le module d'un adhésif époxy dépend de sa prise en eau et d'une cartographie des contraintes dans le joint, pour prédire qualitativement l'amorçage d'un endommagement plastique dans un assemblage collé. Ces modèles se limitent néanmoins à des phénomènes de dégradation irréversible de l'adhésif et négligent les phénomènes d'interface. Une des raisons est la méconnaissance du chemin de diffusion de l'eau dans les assemblages collés. Zanni-Deffarges⁸ propose une diffusion capillaire à l'interface alors que J.Cognard⁹ présente un processus menant à la formation de pores à l'interface métal/adhésif où l'eau se condense. Aucune de ces considérations n'a abouti à un modèle de diffusion de l'eau à l'interface tel ceux, proposés par Fick et Langmuir pour modéliser la diffusion de l'eau dans les polymères. Cependant, même pour ces modèles, les interactions de l'eau avec la matière sont toujours discutées¹⁰ et c'est peut être une raison pour laquelle il est si difficile de proposer un modèle de diffusion pour les assemblages collés.

En citant les différents phénomènes pouvant intervenir au cours du vieillissement hygrothermique d'un assemblage adhésif/métal, on constate qu'ils sont tous d'origine physico-chimique. La propagation de l'eau au sein de l'assemblage est certes à l'origine de ces événements, mais ce sont bien les cinétiques des réactions chimiques qui vont gouverner la vitesse de perte des propriétés mécaniques de l'assemblage collé. Dans cette optique, l'étude du vieillissement hygrothermique d'assemblages acier galvanisé/époxy a pour but d'établir une (ou des) relation(s) entre l'évolution physico-chimique de l'adhésif et la tenue mécanique des joints. La démarche envisagée est schématisée sur la figure 1.

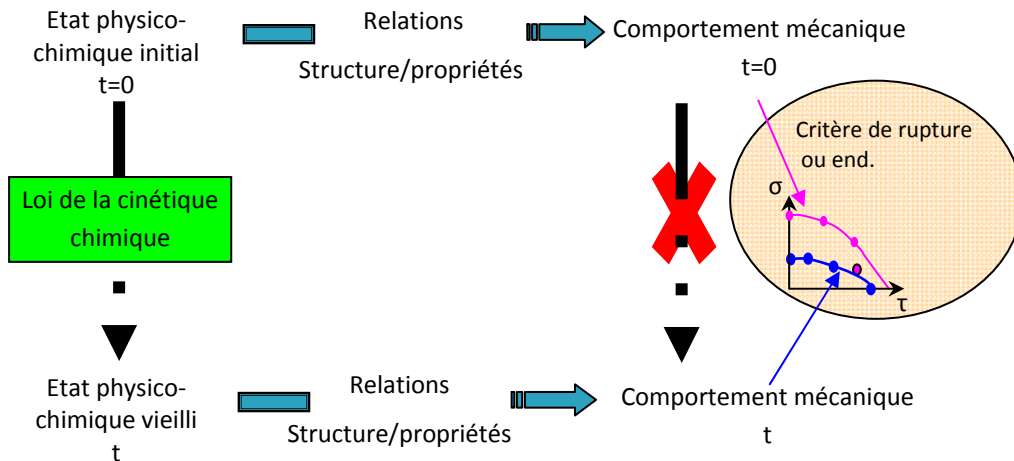


Figure 1 : Démarche scientifique pour prédire la durée de vie des assemblages collés

Dans cette démarche, une approche multi-échelles est envisagée afin d'apporter une meilleure compréhension des phénomènes. L'état physico-chimique de l'adhésif doit être défini précisément à l'état initial et à différents temps de vieillissement, pour plusieurs conditions de vieillissement. Par état physico-chimique (ou structural), on entend la taille des mailles du réseau tridimensionnel (densité de réticulation), la présence ou non de chaînes pendantes et la composition chimique. L'objectif est de déterminer une loi cinétique décrivant l'évolution chimique de l'adhésif au cours de son vieillissement. A partir de cette loi, il est envisagé de déterminer une concentration critique en un groupement chimique à partir de laquelle, une chute des propriétés de l'adhésif apparaît. C'est ce qui a pu être réalisé par Ganem¹¹ en modélisant le vieillissement hydrolytique de vinylesters et en étudiant l'amorçage des fissures dans le matériau. Néanmoins, dans cette étude, le temps d'induction avant fissuration et le temps d'hydrolyse sont proches, mais pas identiques. Ce qui indique qu'il est nécessaire d'avoir une connaissance précise des relations structure/propriétés pour pouvoir lier l'évolution chimique d'un adhésif à son comportement mécanique. Dans le cas des assemblages collés, il faut de plus, connaître l'influence des interactions adhésif/métal sur le comportement mécanique du joint adhésif. Ainsi, des analyses microscopiques sont nécessaires pour faire le lien entre des événements chimiques et des mesures macroscopiques de la tenue d'un assemblage.

L'originalité de la démarche présentée sur la figure 1 est d'avoir une compréhension des phénomènes à l'échelle locale du joint adhésif. Le comportement mécanique est mesuré à l'échelle de la structure, mais dans cette étude, il est envisagé de définir des critères de rupture ou d'endommagement à l'échelle du joint, en utilisant un outil de corrélation d'images et une modélisation des tests mécaniques appropriée.

Le plan de ce mémoire se décompose en 4 parties :

- A. Une bibliographie qui présente les spécificités de la formulation des colles de structure choc, telle que la BETAMATE 1480R et un rappel sur les théories de l'adhésion. Cette partie a pour vocation d'établir un état de l'art pluridisciplinaire sur le vieillissement des assemblages collés, de manière à comprendre comment le vieillissement peut influencer les propriétés physico-chimiques de l'adhésif, l'interface adhésif/substrat et la tenue mécanique de l'assemblage.
- B. Une seconde partie est consacrée à la description des matériaux utilisés et aux techniques expérimentales développées pour répondre au sujet. Une attention particulière a été portée sur la compréhension des cinétiques et mécanismes de réticulation afin de caractériser au mieux l'état physico-chimique initial de l'adhésif dans l'assemblage collé.
- C. Une étude préliminaire du vieillissement de l'adhésif seul est effectuée afin d'analyser les effets de la diffusion de l'eau dans la masse de l'adhésif. Un schéma représentatif de l'état structural de l'adhésif après vieillissement est proposé.
- D. La dernière partie est consacrée à l'étude du vieillissement hygrothermique des assemblages collés et à l'établissement d'une relation entre l'évolution des propriétés mécaniques et les variations de l'état structural de l'adhésif. Les phénomènes de vieillissement à l'interface adhésif /acier galvanisé sont aussi considérés.

Partie A

Etude bibliographique

L'étude bibliographique est composée d'une description de la formulation des adhésifs de structure, en particulier des systèmes époxy-dicyandiamide (DDA) dont est composé l'adhésif étudié (BM 1480R), et des effets du vieillissement hygrothermique sur ceux-ci. Ensuite, l'assemblage collé sera considéré en exposant les phénomènes supplémentaires liés au vieillissement des interfaces. Par ailleurs, les tests mécaniques nécessaires à l'évaluation du comportement mécanique des assemblages collés sont présentés. Enfin, un constat est réalisé sur les modèles de prédiction de la durée de vie disponibles pour les assemblages.

I- Les assemblages de structure à base de résine époxy

I-1. Adhésifs époxy

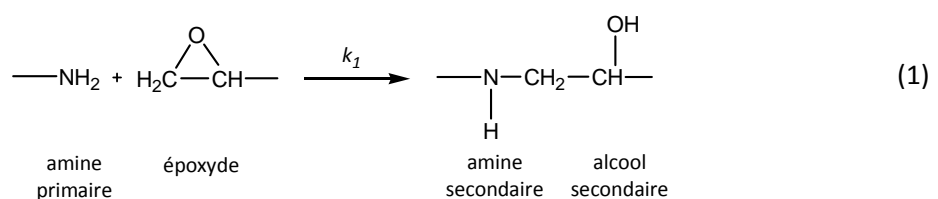
I-1.1. Réticulation et particularités du système DGEBA/DDA

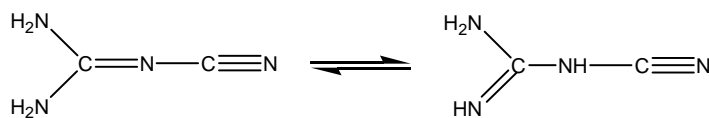
La réticulation des résines époxy par des amines diffère de celle des anhydrides. Alors que pour la réaction de réticulation avec des durcisseurs amines, il s'agit de réactions de polyaddition conduisant à la formation d'alcool, pour les durcisseurs anhydrides il s'agit d'une polyaddition conduisant à la formation de groupes esters^{12,13}.

Selon l'agent de réticulation, les propriétés finales du réseau époxy sont différentes. Quand le durcisseur est une amine aliphatique, le procédé de réticulation a fréquemment lieu à température ambiante, mais il peut être lent et incomplet ; en conséquence, le réseau obtenu a une faible température de transition vitreuse. Néanmoins, tout ceci dépend de la cinétique du procédé de réticulation qui est gouvernée par la réactivité de l'amine et l'emploi éventuel d'un catalyseur¹⁴. La réticulation avec des amines aromatiques permet l'obtention d'assemblages collés de meilleure qualité et d'adhésifs dont la température de transition vitreuse est plus élevée, mais requiert des températures de cuisson plus importantes¹⁵. Les résines époxy commerciales sont regroupées en deux classes : les époxy classe 120 et les époxy classe 180 selon leur température de réticulation, qui est égale respectivement à 120°C et 180°C. Les résines époxy réticulées avec une amine aromatique font généralement partie de la classe 180.

- *Réaction des fonctions amines :*

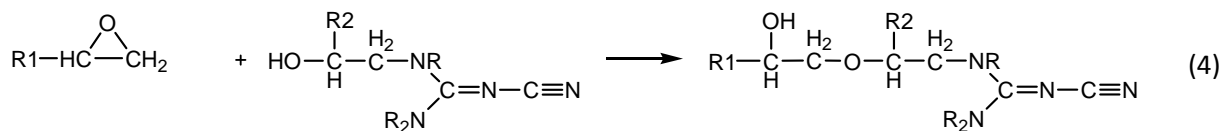
La réticulation des groupes époxy par des amines primaires se déroule suivant différentes réactions, dont les vitesses relatives influencent la structure du réseau formé¹³. La réaction d'un groupe époxy avec une amine primaire produit un alcool secondaire et une amine secondaire, selon la réaction (1)^{17,16}.





De ce fait, la réticulation a lieu à température élevée et débute généralement avant le point de fusion du DDA (213°C) par diffusion et solubilisation progressive de ce durcisseur dans le DGEBA. Il existe un gradient de diffusion du DDA dans le DGEBA, car de plus en plus de molécules de DDA se fixent par liaisons chimiques aux oligomères. Ceci a pour conséquence une distribution plus ou moins hétérogène du degré de réticulation selon la distribution et la taille des particules de DDA.

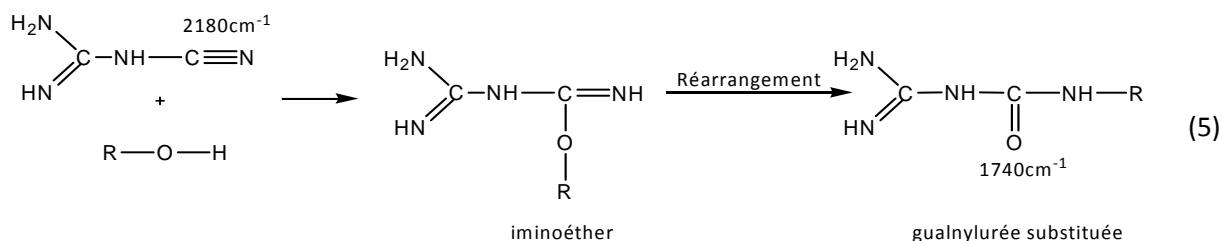
Comme décrit précédemment, la première étape de la réticulation est la réaction entre N-H et le cycle époxy qui donnent naissance à des groupements hydroxyles secondaires. Ces derniers peuvent encore réagir pour former des groupes éther à haute température ($T > 170^\circ\text{C}$) selon la réaction (4)²¹.



La suite du mécanisme de réticulation est propre au système DGEBA/DDA puisqu'il consiste en la consommation des groupes nitriles du DDA, à haute température. Sur les spectres infrarouge, ceci se traduit par une disparition de la bande nitrile vers 2180 cm^{-1} , alors qu'un fort pic carbonyle apparaît vers 1740 cm^{-1} ²⁰.

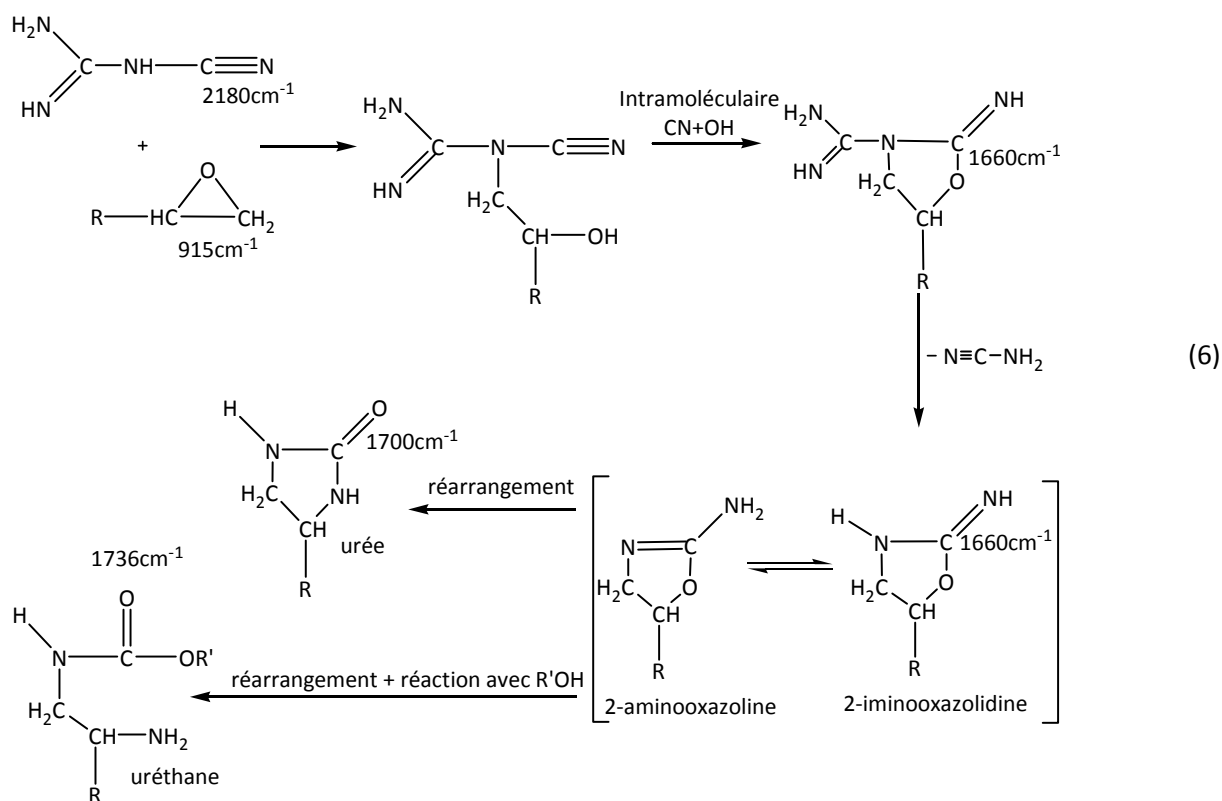
Un accord général apparaît sur le fait que les groupements nitriles réagissent avec les groupes hydroxyles pour former un nouveau nœud de réticulation ; toutefois, plusieurs variantes du mécanisme sont proposées.

Saunders et al²². proposent qu'un groupe hydroxyle s'ajoute à un groupe nitrile pour former un iminoéther, qui ensuite se réarrange sous la forme d'une guanyle-urée substituée, réaction (5). Ceci expliquerait l'apparition du pic carbonyle. Cette réaction peut tout aussi bien être intermoléculaire, formant une liaison de réticulation, ou intramoléculaire, formant une structure cyclique. L'hypothèse d'une réaction intermoléculaire est plus probable selon Saunders²², Gundjian²⁰ et Lin²³.

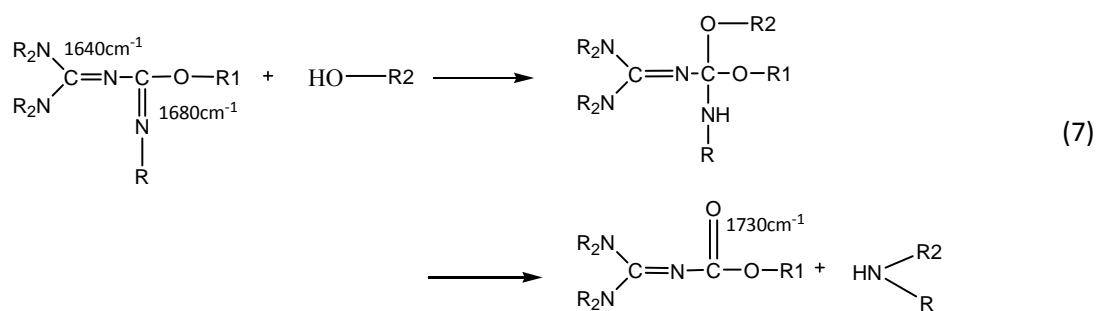


Zahir²⁴ est lui plus favorable à un mécanisme intramoléculaire, comme celui indiqué par la réaction (6), qui entraîne la perte de cyanamide pour former des cycles tautomériques de 2-iminooxazolidine et de 2-aminooxazoline. Ces cycles sont identifiés par une bande à 1660 cm^{-1} qui correspond aux

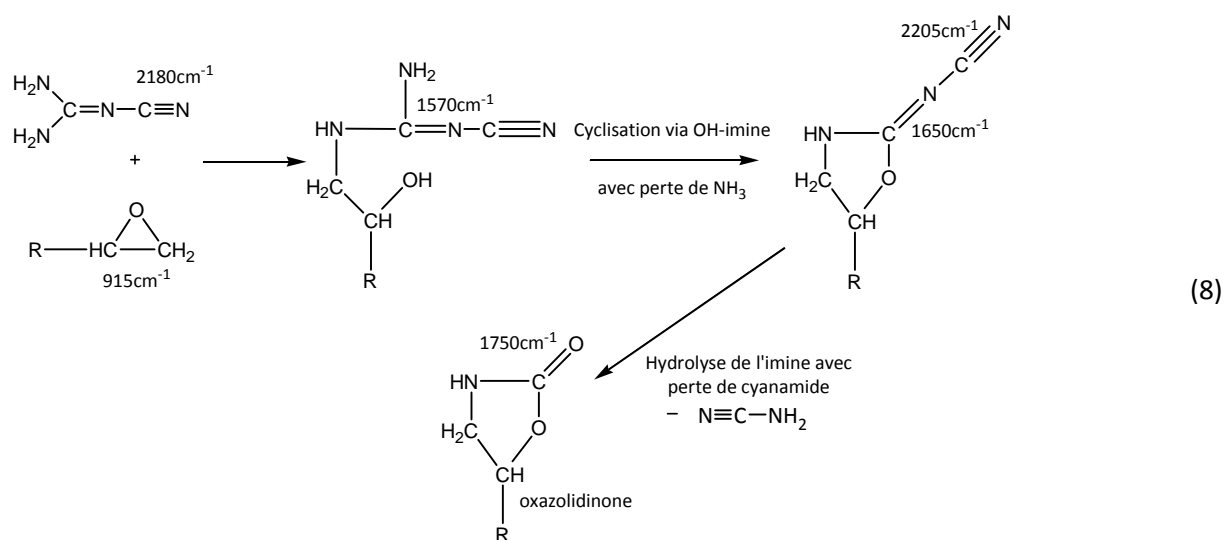
liaisons C=N. Un autre pic à 1700 cm^{-1} a été attribué aux groupes urée formés soit par réarrangement des structures cycliques mentionnées, soit par la réaction intermoléculaire proposée par Saunders. Le pic carbonyle à 1736 cm^{-1} apparaissant à haute température est attribué à des liaisons uréthane, formées par ouverture des cycles qui réagissent avec les groupes hydroxyles.



Dans l'étude d'une résine époxy DGEBA/DDA, réticulée à chaud (température de réticulation de 180°C , sans catalyseur), D.Fata et W.Possart²¹ considèrent que les liaisons formant le réseau sont de 3 sortes. Elles correspondent aux produits des réactions d'addition de l'amine sur le cycle oxirane, d'éthérisation des époxydes avec des groupes hydroxyles et à la réaction spécifique des groupements nitrile du DDA avec les groupes hydroxyles. Pour cette dernière réaction, un mécanisme intermoléculaire ainsi que l'addition intramoléculaire proposée par Zahir sont considérés, la conclusion étant la formation d'un iminoéther. Cet iminoéther est identifié par la bande d'absorption à 1680 cm^{-1} . Par un intermédiaire instable, il peut réagir avec un autre groupe hydroxyle pour donner des dérivés d'ester, à qui la bande à 1730 cm^{-1} est assignée, et une autre amine secondaire. Cette réaction décrite par l'équation (7) est très lente car une quantité considérable d'iminoéther est encore présente dans le système époxy à la fin de la réticulation.



Gilbert et al.²⁵ suggèrent un mécanisme différent dans lequel le groupe hydroxyle s'ajoute sur la liaison C=N du DDA avec une perte d'ammoniaque pour former un cycle iminoxazolidine à 5 membres, réaction (8). Le groupement imine est ensuite hydrolysé par l'eau présente dans le système pour produire un uréthane cyclique à 5 membres (2-oxazolidinone), ce qui donne lieu à un pic infrarouge à 1740-1760 cm⁻¹. Cette étape est corroborée par Guandjian et al.²⁰ qui observent une diminution du taux de fonctions imines avec l'augmentation du pic à 1750 cm⁻¹. De plus, ce pic étant asymétrique il est supposé la formation de deux types de groupements ester à 1740 cm⁻¹ et à 1760 cm⁻¹. La disparition des groupements nitriles est aussi expliquée en termes d'hydrolyse.



Le mécanisme proposé par Pfitzmann et al.²⁶ combine différents aspects des mécanismes de Zahir et Gilbert²⁵. En accord avec Zahir, ils postulent la formation des cycles tautomères oxazoline et oxazolidine, mais qui selon eux, seraient cependant formés par réaction directe des cycles époxy avec une des liaisons C=N du tautomère carbodiimine du DDA. Le pic à 1740 cm⁻¹ est dû comme pour Gilbert²⁵, à l'hydrolyse de l'oxazolidine pour former l'oxazolidinone.

Enfin, Grenier-Loustalot et al.²⁷, ont attribué comme Saunders, le pic à 1740 cm⁻¹ aux fonctions urée, formées lors de la réaction des groupes nitriles avec les hydroxyles, alors que Sprouse et al.²⁸ estiment que l'augmentation de ce pic est due à la thermo-oxydation de l'échantillon.

Le catalyseur utilisé pour activer la réticulation peut aussi favoriser un mécanisme de réticulation plutôt qu'un autre. D.Caille et al.¹⁴ indiquent que l'utilisation d'un catalyseur comme l'imidazole dans un mélange DGEBA/diisocyanate favorise l'homopolymérisation des cycles époxy et la formation des hétérocycles oxazolidinone à une température de réticulation bien plus basse qu'une amine tertiaire. Cependant, aucune différence de la quantité d'isocyanurate et d'oxazolidinone formés n'est révélée sur les spectres infrarouge des matériaux après réticulation complète. Ceci signifie que ces cycles se forment à plus basse température, mais ne sont pas en quantité plus importante dans le réseau polymère final. M.F. Grenier-Loustalot et al.²⁷ comparent l'action de deux catalyseurs, une amine tertiaire (BDMA) et une urée trisubstituée (monuron), sur la réticulation d'une résine DGEBA/DDA. Alors que la benzyldiméthylamine (BDMA) auto accélère les réactions d'homopolymérisation des groupements époxydes par catalyse anionique, le monuron, aidé par la présence du DDA, se dissocie en diméthylamine et p-chlorophénylisocyanate. La diméthylamine formée attaque le groupement époxyde et de la même manière, la fonction isocyanate entraîne la terminaison des chaînes par formation d'oxazolidinones.

I-1.2. Les adhésifs de structure chocs : formulation et propriétés

Les colles de structure époxy présentent de nombreux atouts, mais le développement de ces colles pour des liaisons de sécurité dans la structure des voitures, par exemple, ont amené les chercheurs à développer de nouvelles formulations qui permettent d'augmenter leur ductilité. La plus grande avancée dans ce domaine est survenue dans les années 70 avec l'introduction d'élastomères à base de butadiène par Goodrich. Aujourd'hui, cette amélioration est obtenue par modification du réseau macromoléculaire en introduisant des élastomères ou des thermoplastiques dans la matrice, en formant des réseaux interpénétrés, voire la combinaison de plusieurs de ces procédés. Ces procédés se distinguent aussi par leur mise en œuvre qui consiste soit à mélanger deux phases miscibles qui se sépareront lors de la réticulation : approche miscible/non miscible ; soit à mélanger deux phases non miscibles comme un copolymère bloc à la structure prédéfinie et une résine époxy. Outre ces additifs, la formulation d'un adhésif se compose toujours de charges minérales qui ont un rôle tout aussi important sur l'amélioration des propriétés de l'adhésif.

Les colles de structure, nommées chocs, présentent une amélioration de la résistance à la traction, de la résistance au choc et de la tenue en fatigue sans pour autant modifier leurs propriétés de base²⁹. L'ajout d'additifs fait généralement évoluer le comportement visco-élastique des résines époxy vers un comportement élasto-visco plastique. Le caractère élasto-viscoplastique d'un joint adhésif structural peut être identifié par un chargement cyclique (avec une charge croissante) des assemblages collés³⁰.

I-1.2.a) Ajout de charges minérales

Les charges sont souvent des silicates, comme par exemple, le kaolin³¹ (silicate d'aluminium hydraté), la montmorillonite³² (silicate d'aluminium et de magnésium hydraté), le talc³³ (silicate de magnésium dihydroxylé), la wollastonite³³ (silicate de calcium), des billes de verres. Il peut aussi s'agir de carbonates de calcium ou d'alumine hydratée ...etc. La taille et la géométrie de ces charges sont des facteurs importants qui déterminent leur force d'adhésion avec la matrice et en conséquence les propriétés mécaniques du matériau.

Les silicates sont souvent utilisés pour augmenter la rigidité et la résistance aux chocs des adhésifs. La préparation de nanocomposites époxy DGEBA – feuilles de silicates exfoliés en utilisant du NMA (anhydride nadique de méthyle) comme durcisseur indique une augmentation de 58% du module réel E' des composites contenant 4% en volume de silicate à l'état vitreux, et une augmentation de 450% à l'état caoutchoutique, en comparaison avec la résine époxy non chargée³².

Le kaolin est une charge couramment utilisée dans les résines et a une influence directe sur les paramètres de réticulation tels que le temps de gel, le temps de réticulation et la température au maximum du pic exothermique³¹. Tous ces paramètres diminuent avec l'introduction de kaolin de granulométrie 1-15 μm . Ceci peut être attribué à la mobilité moléculaire réduite des espèces réactives par la présence et la réactivité du kaolin. En outre, l'ajout de kaolin augmente la contrainte à la rupture, le module de Young E du matériau et diminue l'allongement à la rupture. La rupture est de type fragile. Si le kaolin est introduit en concentration trop importante, les propriétés mécaniques sont diminuées à cause d'une agglomération des charges et d'une décohésion des particules de la matrice. Les mécanismes de rupture du matériau composite se font par déformation plastique localisée et arrêt de fissure.

S. Joannès³³ indique que dans la colle de rigidité BETAMATE™ 1044, composée d'une matrice époxy, d'un alliage de thermoplastiques et de charges minérales que sont le talc et la wollastonite, la fissure se propage à travers les charges de talc qui ont peu de cohésion et donc s'ouvrent sous la contrainte appliquée. Ceci augmente le nombre de ruptures cohésives.

Le taux de charges à introduire dans une même matrice pour obtenir des propriétés mécaniques similaires est différent selon la nature de la charge considérée. Par exemple, pour obtenir un module de cisaillement de 16,3 MPa pour des assemblages collé aluminium/époxy, il faut introduire 14 phr de fin mica ou 60 phr de talc à la matrice époxy³¹.

Par ailleurs, la taille, la géométrie et l'orientation des charges ont une influence sur les propriétés de renforcement de la matrice adhésive. Khalili et al.³⁴ ont étudié l'influence de poudre de verre microscopique et l'orientation de fibres de verre continues sur les propriétés mécaniques de joints composites. Des tests de traction-cisaillement indiquent que l'orientation des fibres en relation avec

la direction de chargement a une influence importante sur la résistance mécanique des joints simple recouvrement, en particulier sur la contrainte et la déformation à rupture et donc, sur sa ductilité. Une orientation des fibres de verre à 0° conduit aux maxima de résistance et de ductilité (+ 136% par rapport à la matrice). Contrairement aux fibres de verre, la poudre de verre a une influence considérable sur la rigidité du joint (jusqu'à + 19% par rapport à la matrice) mais négligeable sur la déformation à rupture. Le joint est ainsi plus fragile avec ce type de renforcement.

I-1.2.b) Introduction de particules d'élastomères ou de thermoplastiques

L'ajout d'élastomères ou de thermoplastiques dans un adhésif pour en modifier les propriétés aux chocs est basé sur le même type de processus^{35,37}. L'élastomère ou le thermoplastique est introduit avant polymérisation comme un liquide miscible mélangé à la résine époxy-durcisseur non cuite. L'incompatibilité des 2 phases et l'augmentation de la masse moléculaire lors de la réticulation de l'adhésif doivent pouvoir entraîner leur séparation et la dispersion des particules d'additif dans la matrice. Les caractéristiques de la séparation de phase dépendent ainsi de la compétition entre la vitesse du processus de séparation de phase et la cinétique de la réticulation. A terme, les propriétés de l'adhésif choc dépendent des paramètres de réticulation, de la quantité d'additif introduit et de ses caractéristiques.

- *Les élastomères*

Les élastomères utilisés pour augmenter la résistance aux chocs des résines époxy sont les polyvinylformal, polyvinylbutyral, polyéthylène chlorosulfatés, et en particulier les copolymères de polybutadiène et d'acrylonitrile avec soit une fonction amine (ATBN), soit une fonction carboxyle (CTBN) représentée en figure 2 ou encore une fonction hydroxyle (HTPB) pour les groupes terminaux³⁶.

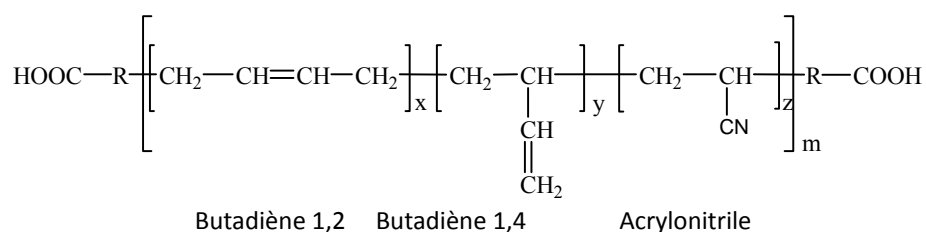


Figure 2 : Formule développée du CTBN

La masse moléculaire de l'élastomère est d'environ 3000 g.mol⁻¹ et il contient des groupes fonctionnels qui peuvent se lier de façon covalente avec la phase époxy³⁷. Cette adhésion interfaciale élastomère/époxy doit être suffisamment forte pour permettre un bon transfert des contraintes lors de la déformation des particules d'élastomères. Le diamètre des particules d'élastomère varie

généralement de 0,5 à 5 μm et la fraction volumique d'élastomère dans la matrice est de 5 à 30%^{37,38}. Ainsi, l'augmentation de ductilité par introduction d'élastomères dépend de la compatibilité élastomère/époxy, la taille des particules, leur géométrie et taux aussi bien que de leur résistance mécanique intrinsèque³⁹.

Des analyses Infrarouge d'un système DGEBA/ATBN/polyaminoimidazoline ont révélé l'apparition d'une réaction chimique entre l'élastomère et le DGEBA qui entraîne une diminution de la température de transition vitreuse de l'adhésif³⁶. L'introduction d'élastomères dans la matrice époxy diminue la densité de réticulation du réseau puisqu'ils occupent des centres réactionnels lors de la cuisson de l'adhésif^{38,40}. La diminution de la contrainte à la rupture, en traction, avec l'augmentation du taux d'élastomères peut donc s'expliquer par une diminution de la rigidité du réseau tridimensionnel^{38,40}. Par ailleurs, les diminutions de la contrainte et du module en flexion sont dues à la présence des particules d'élastomères qui ont un faible module par rapport au module de la matrice époxy. Des analyses par spectroscopie mécanique d'un mélange DGEBA/ 3',4'-epoxycyclohexane carboxylate de 3,4 epoxy cyclohexylmethyl, indiquent que plus le taux de CTBN est élevé, plus le module réel est faible³⁸.

L'étude d'un adhésif époxy-anhydride cyclique-HTPB par R. Thomas⁴⁰ indique que les propriétés du matériau, c'est dire la contrainte à rupture en traction, l'énergie de rupture (G_{IC}) et la ténacité (K_{IC}), sont optimum pour un taux en HTPB de 10 phr. Au-delà de ce taux d'élastomère, pour lequel les particules de caoutchouc sont dispersées uniformément dans la matrice, la taille des particules est beaucoup plus importante et les mécanismes de propagation de fissure sont différents. Une autre particularité de ce système est que l'HTPB est moins miscible à la résine époxy que le CTBN par exemple, de ce fait, ces particules d'élastomère ont un effet plastifiant quasi nul. L'HTPB agit comme flexibilisant (allongeur de chaîne) par une réaction chimique entre les fonctions alcool terminales et le durcisseur, ou entre les fonctions alcool et le cycle époxy. Ces réactions conduisent à une augmentation de la ténacité en raison de l'augmentation de la mobilité des chaînes⁴¹ et du degré d'enchevêtrements entre la résine et l'élastomère⁴².

Les propriétés physiques des particules d'élastomères peuvent différer selon leur composition. Pour un adhésif époxy modifié avec du CTBN, plusieurs études démontrent que le taux d'acrylonitrile est déterminant pour la morphologie de la résine époxy modifiée^{37,43}. Plus le taux d'acrylonitrile est important dans le CTBN, plus la phase caoutchoutique est miscible avec une résine époxy et la séparation de phase a lieu plus tardivement lors de la polymérisation. Bobby Russell et al.³⁷ ont observé de plus grandes tailles de particules de CTBN pour un taux d'acrylonitrile de 10%, par rapport à un taux de 18% ; par contre pour ce dernier taux, une plus grande fraction volumique en particules était atteinte. Par ailleurs, la meilleure résistance au choc est obtenue lorsque le module

de Young du CTBN ne dépasse pas 6,2 MPa. Donc, si une augmentation de la fraction volumique en particules suffit généralement à améliorer la résistance aux chocs de la résine, il est parfois nécessaire que les particules d'élastomères elles-mêmes aient un module de Young relativement bas. Enfin les paramètres du procédé de réticulation (temps, température) sont des facteurs clé dans l'obtention des propriétés optimales du matériau. Comme dans le cas des charges minérales, Chikhi³⁶ a remarqué qu'une fois la résine époxy modifiée par l'ajout d'un élastomère, tel que l'ATBN, tous les paramètres de réactivité sont diminués : temps de gel, temps de réticulation et la température au maximum du pic exothermique. La grande réactivité des groupes terminaux de l'ATBN avec les cycles époxy fait diminuer le temps de gel³⁶. L'ajout de 12,5 phr d'ATBN fait varier la résistance aux chocs Izod d'un facteur 3,5 et le facteur d'intensité de contrainte K_{Ic} de 0,91 à 1,49 MPa.m^{1/2}. Pour les propriétés adhésives, la résistance en traction cisaillement varie de 9 à 16 MPa par ajout de 5 phr d'ATBN³⁶.

De manière générale, la concentration en élastomère influence les propriétés de l'adhésif jusqu'à une certaine valeur critique de concentration. L'allongement à la rupture augmente, les contraintes à rupture en traction et en compression et les modules d'élasticité diminuent³⁹. La résistance aux chocs augmente ainsi que le pourcentage de prise en eau, comme l'a montré McEwan et al.⁴⁴ pour un adhésif époxy-CTBN qui contient des groupements polaires d'acrylonitrile pouvant facilement se lier à l'eau.

Kinloch⁴⁵ et Yee & Pearson ont observé que la propagation d'une fissure dans une résine modifiée par des élastomères entraîne la cavitation des particules de caoutchoucs ou la décohésion à l'interface caoutchouc/matrice ou/et la formation de multiples déformations plastiques localisées amorcées par les particules de caoutchouc. Ces phénomènes expliqueraient l'augmentation de la résistance aux chocs des résines époxy modifiées avec des élastomères.

Ces phénomènes sont déclenchés par différents types de concentration de contraintes dans et autour des particules d'élastomères⁴⁵. Ces concentrations de contraintes sont liées aux différents modules de Young et coefficient de Poisson présents dans le matériau biphasique. Les contraintes hydrostatiques en traction entraînent en pointe de fissure, une dilation des particules d'élastomères (blanchiment de l'adhésif) et des cavitations rapides^{38,40}. Par ailleurs, les particules d'élastomères produisent des tensions triaxiales (ou concentration de contraintes de Von Mises) dans la matrice époxy qui augmentent localement le volume libre et ainsi, génèrent une déformation plastique de celle-ci^{38,45}.

Lors de la rupture d'un adhésif époxy modifié par des nodules d'élastomère, il apparaît une percolation des particules autour des chaînes de polymères de la matrice qui améliore au final la

dissipation des contraintes entre les différentes phases au cours de la propagation de fissure. Ce phénomène s'est traduit par une augmentation du facteur d'intensité de contrainte critique K_{Ic} lors de tests de propagation de fissure dans un système comprenant un mélange de DGEBA, 3',4'-epoxycyclohexane carboxylate 3,4 epoxy cyclohexylmethyl et de copolymère butadiène-acrylonitrile à terminaison carboxyle (CTBN)³⁸. La surface de rupture de cet adhésif avec 10% en poids de CTBN est présentée sur la figure 3. D'autre part, les particules de caoutchouc colmatent par des ponts la fissure lorsqu'elle se propage à travers le matériau, figure 3. Ainsi, elles empêchent ou ralentissent la croissance de la fissure jusqu'à une taille catastrophique qui entraînerait la rupture totale. L'augmentation de la ductilité est due à la quantité d'énergie élastique stockée dans les particules de caoutchouc pendant l'étirement.

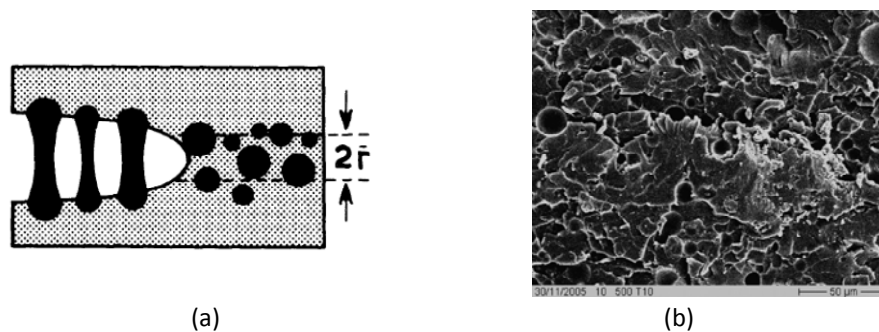


Figure 3 : (a) Représentation schématique de la région proche de la pointe de la fissure dans le composite époxy-caoutchouc indiquant l'étirement des particules d'élastomères entre les surfaces de la matrice rompue⁴⁶. (b) Observation au microscope électronique à balayage d'une surface de rupture d'un adhésif époxy-CTBN (10wt%)³⁸.

Kunz et Beaumont⁴⁶ ont établi un modèle analytique de la résistance au choc des composites époxy-particules d'élastomères. Dans cette étude, il n'y a pas de mise en évidence de la présence de microvides ou de déformation plastique dans la matrice, mais la dissipation irréversible d'énergie par les particules d'élastomère pendant la rupture est quantifiée.

Ce modèle prédit donc que la contrainte de déchirure de la particule augmente si sa taille augmente. Ainsi, la contribution des particules à la ductilité devrait augmenter avec leur fraction volumique et leur énergie de séparation (déchirure) mais serait très peu dépendante de la taille des particules.

Plusieurs modèles par éléments finis ont été proposés pour décrire ces mécanismes de déformation. Le plus connu est le modèle axisymétrique, de nature élastique, développé à l'origine par Guild⁴⁷. Un autre modèle aussi répandu est celui de Huang et Kinloch⁴⁸ qui est un modèle 2D en déformation plane permettant d'analyser les champs de contraintes autour des particules d'élastomères dispersées dans l'adhésif époxy modifié, où la matrice époxy a été modélisée soit comme un matériau élastique, soit comme un matériau élasto-plastique. Ce dernier modèle prédit une concentration de contraintes plus grande à l'intérieur de la matrice époxy en comparaison au modèle axisymétrique. Cependant, un modèle à deux dimensions ne peut pas modéliser précisément les

mécanismes de cavitation ou décohésion des particules d'élastomères et la croissance d'une déformation plastique dans la matrice⁴⁰. Un modèle plus précis a été élaboré par Guild et Kinloch⁴⁷ en analysant une « cellule représentative » du matériau, c'est-à-dire une « cellule » sphérique contenant une simple sphère d'élastomère. Le but était de développer un modèle représentatif des effets qu'ont les propriétés des particules d'élastomères sur la distribution des contraintes au sein de l'adhésif. A l'aide de ce modèle, l'importance des différents micro-mécanismes de rupture et l'ordre dans lequel ils ont lieu, sont mis en évidence. Ce sont d'ailleurs les propriétés physiques intrinsèques des particules d'élastomère qui influencent le comportement à la rupture dans le matériau. Les élastomères de faible module de compressibilité K donnent lieu à des contraintes hydrostatiques faibles, ce qui ne favorise pas le mécanisme de cavitation ou décohésion. Par contre de grands modules de compressibilité des élastomères auront tendance à augmenter les contraintes internes qui favorisent la cavitation et à diminuer les contraintes de Von Mises dans la matrice époxy. Dans ce cas, la cavitation des particules d'élastomère aura donc lieu avant le phénomène de déformation plastique. Cependant, une fois que les premiers microvides apparaissent, les contraintes de Von Mises augmentent fortement et en conséquence, la déformation plastique de l'époxy devient rapidement un élément important pour le mécanisme de rupture.

Il est à noter que l'introduction d'une phase élastomérique augmente la résistance aux chocs en régime quasi-statique. Néanmoins, à grandes vitesses, telles que celles appliquées lors des tests de résistances aux chocs, une forte diminution du taux de restitution de l'énergie, G_{IC} , est observée et s'accompagne d'une transition du comportement du joint adhésif de ductile à fragile. Ceci s'explique par une diminution³⁹ voire une suppression du phénomène de cavitation⁴⁹. Dans une étude d'assemblages de structure, Blackman⁵⁰ a mis en place des tests DCB et TDCB pour étudier la fissuration de l'adhésif à des vitesses de sollicitation de 1 mm/min à 15 m/s. Il propose un modèle isotherme adiabatique pour expliquer les phénomènes de stick-slip observés à grandes vitesses de fissuration et la chute de G_{IC} (- 40%). Ce modèle est basé sur le mécanisme physique qui considère que l'inaptitude de l'adhésif à rapidement évacuer l'énergie générée localement en bout de fissure entraîne les réductions de G_{IC} . La chaleur générée par la déformation plastique n'a pas suffisamment de temps pour diffuser à travers le polymère. Une relation a pu être établie entre l'évolution de G_{IC} et l'inverse de la racine carrée du temps, entre le début du chargement et l'amorce de la croissance de fissure.

Souvent, la formulation des adhésifs est complexe et comporte aussi bien des élastomères que des charges, sachant que les charges sont la plupart du temps utilisées pour diminuer les coûts, mais aussi pour apporter des propriétés rhéologiques qui facilitent l'application de l'adhésif sur les

substrats. Une des avancées récentes est la combinaison des effets d'un élastomère et de l'introduction de nanoparticules de silice pour augmenter encore l'allongement à la rupture des adhésifs chocs tout en conservant un haut module de rigidité^{51,52}.

- *Les thermoplastiques*

L'addition de thermoplastiques, à haute température de transition vitreuse et haut module de Young, dans des thermodurcissables est une alternative à l'utilisation de particules d'élastomères ; elle est largement reconnue pour augmenter la résistance aux chocs des réseaux époxy fragiles sans diminution significative des propriétés telles que la température de transition vitreuse, le module d'élasticité et la résistance chimique, variations qui sont les points faibles des élastomères. Plusieurs études ont été menées sur des alliages époxy contenant des thermoplastiques tels que les polyétherimides (PEI)^{55,53}, les polycarbonates, les poly éther ou oxyde de 2,6-diméthyl-1,4-phénylène (PPE ou PPO)⁵⁶ et les poly(ether sulphone) (PES)⁵⁴.

Dans des systèmes DGEBA/PEI avec un durcisseur dicyandiamide, le taux critique de PEI est de 20% en poids, au-delà de cette concentration le facteur d'intensité de contrainte critique diminue⁵⁵. Pour des concentrations en PEI de 0% à 20%, K_{Ic} augmente de 0,8 à 1,9 MPa.m^{-1/2} et la morphologie du matériau est particulière. Le module est augmenté sans que la température de transition soit modifiée. Les mélanges d'époxy di- et trifonctionnels, qui ont une plus faible densité de réticulation et ainsi une plus grande ductilité, sont plus aptes à être renforcés aux chocs que les mélanges contenant des époxy tétrafonctionnels.

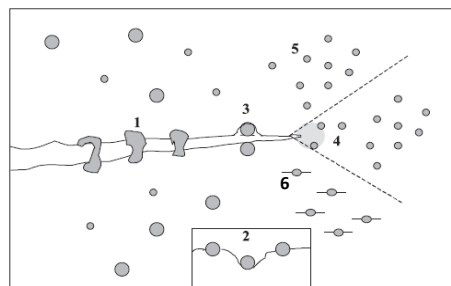


Figure 4 : Schéma représentatif des mécanismes de résistance aux chocs envisagés pour les époxy modifiés par des thermoplastiques : (1) pontage de fissure (2) arrêt de fissure (3) déviation de la direction de fissure initiale (4) déformation de particule entraînant des bandes de cisaillement (5) déformation plastique des particules (6) microfissure.⁵⁶

Lors de la rupture, plusieurs mécanismes, présentés sur la figure 4, responsables de la résistance aux chocs des résines époxy modifiées par des thermoplastiques sont mis en jeu ; ce sont le pontage de fissure avec les particules thermoplastiques rigides, l'arrêt de fissure, la déformation de particules induisant des bandes de cisaillement, la déviation de la fissure par rapport à sa direction initiale⁵⁷.

Néanmoins, l'influence de tous ces mécanismes sur les propriétés de résistance au choc de ces résines époxy modifiées n'est pas bien comprise⁵⁷.

La quantification de l'énergie de rupture pour ces mécanismes est encore très ambiguë et se base généralement sur les modèles établis pour les systèmes époxy/élastomères ou les composites époxy/verre.

I-1.2.c) L'ajout d'additifs de microstructure prédéfinie

Malgré l'amélioration de la ductilité des adhésifs époxy par l'introduction d'élastomères ou de thermoplastiques, quelques inconvénients subsistent tels que la diminution des propriétés thermiques et parfois mécaniques³⁵, la dépendance de la morphologie de l'époxy modifié à la cinétique de réticulation⁵⁸. Afin de palier ces inconvénients, une autre méthode de modification des polymères thermodurcissables est proposée. Elle consiste à disperser un polymère non miscible dont la forme est prédéfinie (poudre, latex) dans la matrice époxy. Bécu-Longuet et al.³⁵ proposent d'utiliser des particules core-shell composées d'un cœur de poly(butylacrylate) et d'une écorce de groupements époxy fonctionnalisant du poly(méthylméthacrylate). Les propriétés du matériau final sont définies par l'état de dispersion et la taille des particules (0,2 μm - 0,4 μm) dans la matrice prépolymère avant réticulation. Par cette technique, une légère diminution du module de Young est observée et surtout une augmentation de la capacité de l'adhésif à se déformer plastiquement. D'autres recherches^{58, 59, 60} indiquent l'utilisation de copolymères, di-blocs ou tri-blocs, qui ont une microstructure bien définie et qui persiste après réticulation de la résine époxy. Ces microstructures ont la forme de micelles sphériques, de vésicules ou de micelles en forme de filets (*wormlike micelles*). Wu et al.⁵⁹ indiquent que l'addition de 5% en masse de PBO-PEO (poly (n-butylène oxide)-b-poly(éthylène oxide)) augmente la ductilité d'un adhésif époxy d'un facteur 19, avec une faible diminution du module de Young et que la plus grande ductilité est obtenue pour une morphologie de micelles en forme de filets. Les copolymères SBM (styrène-butadiène-méthacrylate) et MAM (PMMA-poly(butylacrylate)) élaborés par Arkema sont capables de s'auto-assembler naturellement en sous-structures hiérarchisées à l'échelle nanométrique⁶⁰. Des phases ductiles à l'échelle nanométrique sont ainsi obtenues, cependant, la taille des phases élastomériques dépend de la chimie de la résine. Un ajout de 10phr d'un copolymère SBM (E20) dans une résine DGEBA permet d'atteindre un facteur d'intensité de contrainte $K_{Ic} = 3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-2}$; pour l'ajout d'une même quantité de MAM, $K_{Ic} = 2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-2}$, ce qui est du même ordre de grandeur que valeurs de K_{Ic} obtenues pour des époxy modifiés par du CTBN. L'étendue de la zone de déformation plastique est plus importante pour l'adhésif DGEBA/E20.

I-1.2.d) Formation de réseaux interpénétrés

L'interpénétration ou enchevêtrement des chaînes polymères augmente la compatibilité ce qui signifie une diminution du degré de séparation de phase⁶¹. Cette compatibilité entre phases est susceptible d'augmenter certaines propriétés mécaniques des matériaux dont la résistance aux chocs et/ou l'amortissement des vibrations⁶². Les RIP, réseaux interpénétrés de polymères sont définis comme le mélange intime de deux (ou plus) polymères réticulés dans lequel un réseau est formé en présence d'un autre. Les RIP peuvent être formés aussi bien par polymérisation simultanée ou par polymérisation séquentielle. Idéalement, l'interpénétration a lieu seulement par des liaisons de réticulation physique alors qu'un mélange se fait à une échelle moléculaire aussi longtemps qu'aucune liaison covalente n'existe entre les différents polymères⁶². Les résines époxy peuvent être associées à différents polymères tels que les polyuréthanes, le bismaléimide, les polyesters insaturés, les polyacrylates, polyimides pour former ces RIP.

Les propriétés mécaniques de réseaux interpénétrés composés de bismaléimide modifié d'uréthane (UBMI) et partiellement greffé à une résine époxy par des agents de greffage ont été étudiées par K.H. Hsieh⁶³. Deux types d'agent de greffage sont considérés. Ce sont des polyuréthanes soit à base de PU(PBA) poly(butylène adipate), soit des PU(PPG) poly(oxypropylène)polyols. Il ressort de cette étude que la contrainte à rupture augmente avec une augmentation du pourcentage d'agent de greffage et d'UBMI. Cependant comme dans le cas des adhésifs modifiés par des élastomères, cette tendance s'annule lorsque la concentration en UBMI atteint une valeur critique. Le maximum de contrainte est atteint lorsque la contribution de l'effet d'interpénétration s'équilibre avec le caractère souple des segments de polyuréthanes. Les agents de greffage produisent des microstructures aux morphologies différentes, selon le type de polyols utilisé dans la formation du polyuréthane. Ceci conduit à une grande résistance aux chocs des RIP à base de PU(PBA) qui présentent une meilleure compatibilité de phase, donc une microstructure homogène. Par contre, l'énergie d'adhérence G_{IC} est plus faible pour les RIP à base de PU(PBA) que ceux à base de PU(PPG), qui présentent une morphologie biphasique où les particules d'UBMI sont dispersées dans la matrice époxy.

Les mécanismes de rupture proposés pour des RIP composés d'un prépolymère polyuréthane et d'une résine époxy sont la cavitation interne des particules de prépolymère et la formation de zones de plasticité localisée⁶⁴.

L'adhésif étudié, BM 1480R de la compagnie DOW, repose sur cette technique d'amélioration des propriétés chocs. En effet, la formulation de l'adhésif est composée d'un réseau interpénétré d'élastomères : un prépolymère polyuréthane et une résine époxy-CTBN (la formulation de l'adhésif est détaillée en partie B). D'après R. Müllhaupt⁶⁵, l'augmentation de la ductilité et de la résistance

mécanique de la résine époxy sont apportées par la synergie de ce mélange d'élastomères. Cette synergie est obtenue grâce à la compatibilité des deux élastomères. Le degré de comptabilité peut être augmenté si les deux polymères contiennent des groupements réactifs qui peuvent co-réticulés, pour former une microphase ayant des réseaux interpénétrés. Le mécanisme de la réaction est présenté sur la figure 5. J. Bishopp⁶⁶ propose qu'une décomposition spinodale lors de la réticulation mène à la formation de phases co-continues de polymères, avec des tailles de particules de l'ordre du nanomètre. La figure 6 présente la microstructure de cet adhésif époxy modifié.

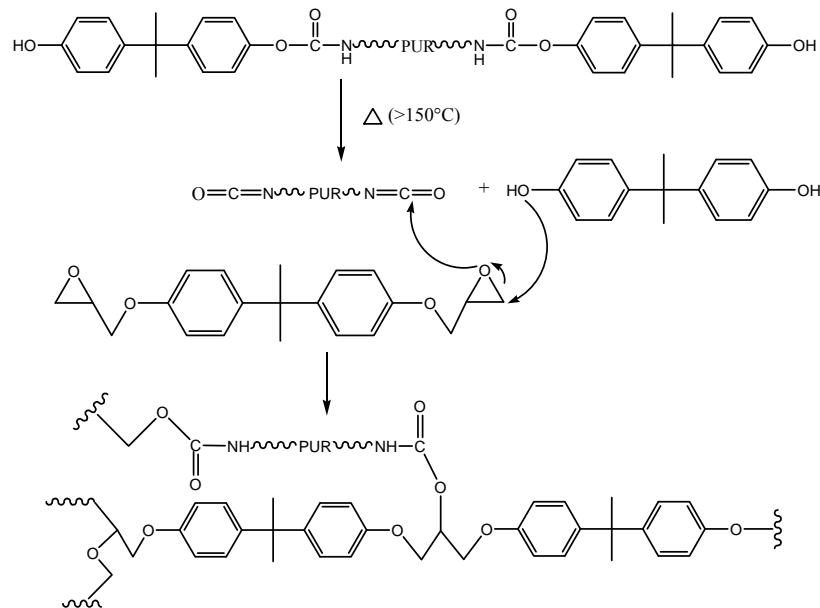


Figure 5 : Schéma du mécanisme réactionnel entre un additif époxy/CTBN et un polyuréthane bloqué par un composé phénolique.

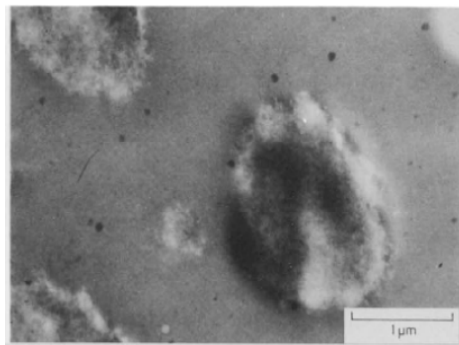


Figure 6 : Microstructure d'un adhésif époxy modifié par des réseaux interpénétrés époxy-CTBN/polyuréthane.

Conclusion :

Les mécanismes de réticulation des époxy par le DDA sont complexes et conduisent à des états structuraux divers dépendant du cycle de cuisson utilisé, de la nature du catalyseur...

Deux grands procédés sont utilisés aujourd'hui pour formuler des adhésifs à fonction choc : soit par une approche miscible-non miscible, soit par une approche non miscible-non miscible. L'inconvénient majeur de l'approche miscible-non miscible, tel que l'introduction de particules de CTBN, est la

dépendance de la morphologie de l'époxy modifié à la cinétique de réticulation. Ainsi, l'introduction de copolymères bloc à la structure prédéfinie semble être une voie de développement plus intéressante. De plus, la possibilité d'avoir une phase ductile à l'échelle nanométrique permet d'améliorer significativement les propriétés chocs.

I-2. L'assemblage collé

L'assemblage collé étudié est le suivant : acier galvanisé G10/10 – adhésif choc BETAMATE 1480R – acier galvanisé G10/10. La dénomination G10/10 signifie que l'acier est revêtu d'une couche de zinc de 10 μm par face. Dans cette partie, sont rapportées la description des aciers et de leurs revêtements, puis un récapitulatif sur l'importance du rôle de l'interface ou/et de l'interphase dans les mécanismes d'adhésion.

I-2.1. Les aciers et leurs revêtements

Le choix du substrat est une composante primordiale dans l'élaboration d'assemblages collés. La nature, les propriétés ainsi que le traitement de surface du substrat influencent les performances d'adhésion de la colle sur lui-même. Les tôles d'acier utilisées dans la caisse en blanc ne nécessitent pas de traitement de surface, ce qui ne serait d'ailleurs pas économique, car les époxy réticulés à chaud disponibles ont une bonne adhésion sur les surfaces d'acier huilées. Il est par contre nécessaire de limiter la quantité d'huile à moins de 3-4 g.m^{-2} pour éviter notamment le glissement des adhésifs non cuits. Même si la plupart des aciers ne demande pas de traitement de surface, les alliages haute qualité doivent être prétraités par une abrasion au corindon ou une oxydation².

La nature du revêtement utilisé est importante pour les propriétés d'adhésion. Le revêtement le plus courant dans l'industrie automobile est la galvanisation⁶⁷. L'acier HR60 utilisé pour l'élaboration des assemblages collés de l'étude est un acier laminé à chaud, galvanisé, « skin-passé » et huilé.

Le procédé de galvanisation⁶⁷ en continu consiste à recouvrir de zinc un métal ferreux, principalement l'acier, par immersion dans un bain de zinc fondu à 450°C environ. Au cours de l'immersion, il se produit entre les deux métaux une réaction conduisant à une diffusion du zinc dans le fer. Il en résulte la formation de couches d'alliages intermétalliques qui vont dépendre de la composition exacte du bain. L'acier ainsi revêtu est alors refroidi ce qui permet au revêtement riche en zinc de se solidifier. Bien que la galvanisation à chaud soit généralement classée dans les revêtements de zinc pur, une faible quantité d'aluminium est ajoutée au bain de zinc fondu. Le bain de zinc contient ainsi de 0,1 à 0,3% en masse d'aluminium afin d'inhiber la croissance des alliages FeZn fragiles. Une couche d'inhibition Fe-Al est ainsi formée à l'interface revêtement zinc/acier⁶⁸. L'aluminium étant insoluble dans le zinc solide, une ségrégation est constatée aux joints de grains durant la solidification. Une couche d'oxyde d'aluminium est alors formée provenant de l'oxydation

de l'aluminium qui remonte en surface à travers les joints de grain. Ensuite, le métal est skin-passé ; L'intérêt du skin-pass est métallurgique et facilite la mise en forme par emboutissage. Cette opération permet d'imposer une rugosité à la surface et crée un léger allongement. La surface de l'acier est ainsi composée de plateaux et vallées : les plateaux sont des zones planes composées d'oxydes d'aluminium plus ou moins hydroxylés alors que les vallées font réapparaître du zinc en surface⁶⁹. Le rapport atomique Al/Zn pour un acier galvanisé est proche de 2 en extrême surface (épaisseur de 2 à 6 nm) et dépend de l'orientation des grains de zinc⁶⁹. La surface est également huilée. Une schématisation de la composition de surface d'un acier galvanisé est donnée en figure 7. Par ailleurs la chimisorption d'un acide oléique est plus importante lorsque le rapport Al/Zn en surface diminue⁶⁹. Ceci indique que les liaisons entre un composé organique et l'aluminium sont moins fortes qu'avec le zinc. Les propriétés d'adhésion peuvent par ailleurs évoluer selon la durabilité du revêtement considéré. Il semble donc important d'évoquer les phénomènes de corrosion. Suite à un cycle de corrosion composé d'une période d'1 heure en immersion dans une solution saline 0,05 M NaCl (ou Na₂SO₄) et 7h de séchage à 60% HR (à 293 K et 313 K), les produits de corrosion d'un acier galvanisé ont pu être déterminés⁷⁰. Il s'agit des oxydes ZnO, ZnCl₂·4Zn(OH)₂, Zn₅(CO₃)₂(OH)₆, α-FeOOH, β-FeOOH et δ-FeOOH dans l'environnement chloré et seulement de ZnSO₄ hydraté en présence de sulfate.

D'autres études^{68,71,72} de corrosion d'aciers aux revêtements à base de zinc mettent en évidence la formation de ces oxydes et hydroxydes de zinc, ainsi que des variations de durabilité des aciers selon la composition du revêtement, notamment les pourcentages d'aluminium et d'adjuvants. Un revêtement composé seulement de zinc s'avère moins résistant à la corrosion dans une solution saline (1 N NaCl) qu'un revêtement Al-Zn⁷³.

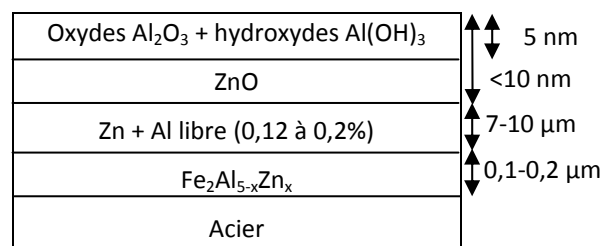


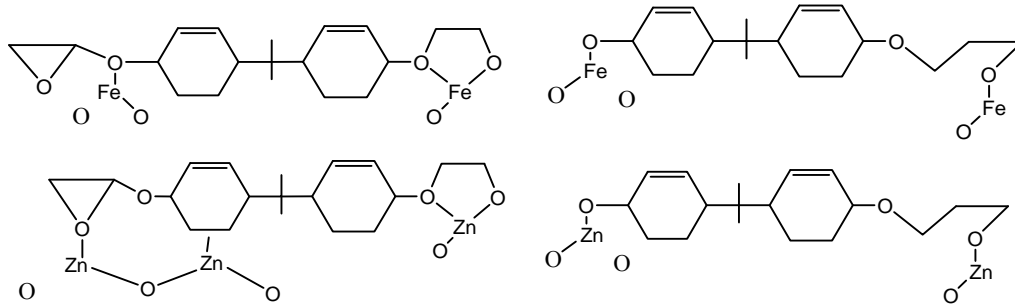
Figure 7 : Schéma représentatif de la composition de surface d'un acier revêtu d'une couche de galvanisation^{69,68}.

I-2.2. Le rôle de l'interphase ou/et interface

La bonne adhésion d'un assemblage collé dépend de la compatibilité entre un adhésif et un substrat donné, de leurs interactions qui généralement ont lieu sur les quelques micromètres depuis leur interface. L'évolution de ces interactions joue souvent un rôle important sur la tenue dans le temps

des assemblages collés. Dans ce paragraphe, quelques points notables sur la formation des interphases aux interfaces adhésif époxy/métal sont présentés.

Le mécanisme d'adsorption de la DGEBA sur l'acier, présenté ci-dessous, met en évidence les interactions entre un acier nu ou un revêtement à base de zinc et une résine époxy DGEBA à chaud (200°C, 10 min)⁷⁴:



Szumilo^{75,76} montre, par IRRAS et XPS, que la réactivité interfaciale entre un substrat zinc et un époxyde est conditionnée par deux paramètres. D'une part, les sites actifs pour la chimisorption des époxydes sont des ions zinc en positions de défauts, en relation avec des propriétés acides de Lewis les plus fortes. D'autre part, l'ouverture du cycle époxyde est aussi conditionnée par le groupe fonctionnel rattaché. Ainsi, celui-ci peut augmenter ou diminuer l'activité du cycle (Figure 8). Or sur des substrats préparés avec un traitement par solvants ou un traitement alcalin, les sites actifs sont moins nombreux et la surface est donc moins réactive.

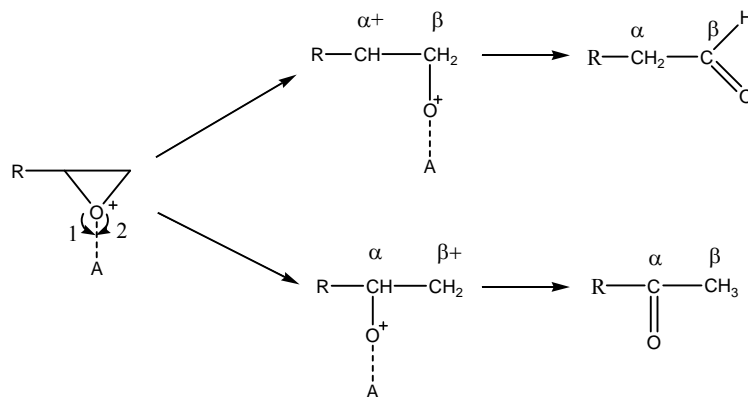


Figure 8 : Schéma de chimisorption et de l'isomérisation d'un époxyde sur une surface de zinc^{75,76}.

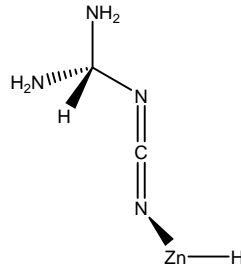
Le processus d'isomérisation des époxydes engendre la formation d'aldéhyde et de cétone. Il comprend une phase d'adsorption et d'ouverture du cycle oxirane puis de désorption avec un réarrangement du DGEBA. De plus, Szumilo^{75,76} a montré que les hydroxydes métalliques de surface pouvaient être des inhibiteurs de corrosion.

Outre les interactions DGEBA/métal, Arayasantiparb et al.⁷⁷ a mis en évidence une ségrégation du durcisseur à l'interface d'un système époxy DGEBA / PACM20 (bis p-(aminocyclohexyl) méthane) et d'un aluminium oxydé par anodisation à l'acide phosphorique. L'analyse de l'interphase par spectroscopie de perte d'énergie électronique et par microscopie électronique à balayage en transmission, a permis de suivre spatialement l'évolution de sa composition. En l'occurrence, l'interphase a une épaisseur de 90 ± 15 nm. Au sein de cette interphase, la concentration volumique en PACM20 dans la résine époxy varie, de 25% au contact de l'adhésif massif à 80% au contact de l'oxyde. D'autres recherches⁷⁸ supposent aussi une ségrégation du durcisseur amine à l'interface polymère/métal pour expliquer la solidification tardive de films époxy (20 nm - 5 μ m), dont la Tg après réticulation complète est plus faible que pour un adhésif dont l'épaisseur est d'un millimètre. A. Meiser et al.⁷⁹ indiquent que les espèces métalliques dissoutes (supposément des complexes amines-métal) dans la résine époxy modifient la formation du réseau sur une faible interphase (50 nm pour l'aluminium et 1000 nm pour le cuivre) et parfois les cinétiques de vieillissement. La composition de l'interphase et ses propriétés mécaniques peuvent par conséquent, avoir des effets non négligeables sur la nature du transfert de charge entre l'adhésif et le substrat et sur la durabilité du collage⁸⁰.

La formation de complexes entre le zinc et le DDA mais aussi la formation de complexes entre le DGEBA et le zinc ont été confirmés par des analyses de films minces de polymères DGEBA et DDA sur de l'acier galvanisé⁸¹. Les complexes organométalliques se forment par coordination lors de la diffusion des ions métalliques vers le mélange liquide qui réagissent avec les groupes amines du durcisseur. Une interphase d'épaisseur assez importante se forme puisque les complexes organométalliques réagissent aussi avec le DGEBA.

Pour des adhésifs époxy/amine déposés sur un substrat de titanium, P. Montois⁸² conclue comme S. Bentajine⁸¹, qu'une microstructure différente de l'adhésif massif se forme dans l'épaisseur de l'adhésif lorsqu'une interphase est formée. La formation de cette interphase dépend du cycle de cuisson (t, T°C), du temps de contact liquide/solide à température ambiante avant le cycle de cuisson⁸³ et de la viscosité de l'adhésif. La comparaison des Tg de l'adhésif massif et sur substrat Ti laisse supposer que le système le plus visqueux est susceptible de freiner la migration des espèces organométalliques, changeant progressivement la nature et/ou la densité du réseau polymère.

Des études infrarouge de l'interface DDA/zinc ont mis en évidence une éventuelle réduction du DDA par réaction avec le zinc métallique⁸⁴. De cette hypothèse, Holubka et Ball⁸⁵ ont mis en évidence, par des calculs théoriques, la formation d'un composé de type carbodiimide entre le DDA et le zinc. D'après eux, ce composé est le plus stable qui puisse se former et sa structure est présentée ci-dessous :



Dans le cas étudié, l'interface adhésif époxy/acier galvanisé est assez complexe car une couche d'huile est appliquée sur la tôle pour faciliter la mise en œuvre. L'huile doit présenter un bon mouillage sur la tôle et avec l'adhésif employé pour ne pas dégrader le collage. Il y a deux procédés impliqués dans l'élimination de l'huile lors de l'adhésion métal/métal, présentés en figure 9, qui sont le déplacement d'une partie de l'huile par l'adhésif et l'élimination de l'autre partie de l'huile par absorption⁸⁶.

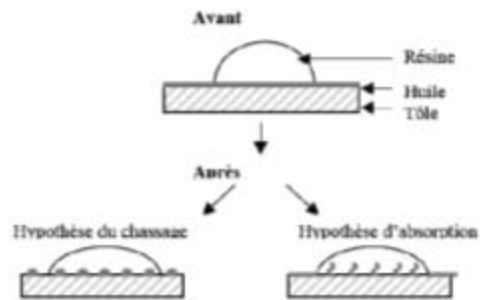


Figure 9 : Procédés d'élimination de l'huile au cours de la réticulation⁸⁶.

M. Greiveldinger^{87, 88} a considéré ces deux phénomènes dans son étude infrarouge de l'interphase d'un système collé modèle substrat/huile/adhésif. L'huile Quaker et un adhésif composé de l'époxy Epikote 828 EL (Shell) et de dicyandiamide sont déposés sur un cristal ATR qui sert de substrat, en remplacement de l'acier normalement présent dans les structures automobiles. Une cellule ATR chauffante a été développée pour suivre l'évolution du système au cours de la réticulation de l'adhésif. La couche d'huile varie entre 1 et 2 g.m⁻², ceci ne modifiant pas les mécanismes et cinétiques de réticulation. Cette étude révèle que le chassage thermodynamique est négligeable comparé à celui de la diffusion de l'huile dans l'adhésif. L'importance relative de ces deux phénomènes dépend fortement de la contribution polaire de l'énergie libre de surface de l'huile. La formulation de l'adhésif et le comportement dual de l'huile jouent sur les paramètres de diffusion. L'huile Quaker étudiée diffuse majoritairement sur plusieurs centaines de micromètres, dont une partie minérale de l'huile sur 150-200 μm et l'essentiel de la partie polaire sur 200-300 μm. Par ailleurs, une minorité correspondant aux esters de l'acide oléique demeure dans les premiers micromètres de l'interphase. Si l'adhésif comporte une charge comme la wollastonite, le même assemblage collé présente une interphase exempte de charges dont l'épaisseur correspond

approximativement à celle de la couche initiale d'huile. La wollastonite contrôle donc la diffusion de l'huile et évite aussi un retour d'huile lors du refroidissement. En effet, pour l'adhésif non chargé, un phénomène de retour d'huile (additifs et esters de l'acide oléique) vers l'interphase est observé lors du refroidissement, après réticulation⁸⁸.

Il apparaît que la réticulation est un phénomène consécutif à celui de la diffusion de l'huile qui a lieu dans les premières minutes de cuisson (l'huile diffuse en moins de 11 minutes de la surface vers l'adhésif, entre 60 et 140°C) et est dans ce cas limité par la viscosité de l'adhésif⁸⁷. La présence d'huile a plusieurs conséquences dont, une dissolution plus rapide du durcisseur dicyandiamide dans le prépolymère DGEBA, la formation d'un film précurseur de l'adhésif au-delà des limites macroscopiques de la goutte et une modification de la cinétique d'étalement de l'adhésif. La compatibilité du système adhésif/huile dépend donc de la viscosité de l'adhésif, des charges, de la solubilité et de la réticulation.

Dans une étude⁸⁹ d'assemblages aluminium/adhésifs époxy, il a été montré que l'huile présente sur les tôles était totalement absorbée par l'adhésif et qu'en conséquence la viscosité de cet adhésif en était localement modifiée. La concentration locale maximale en huile ayant été estimée à 5% en masse, implique que l'huile reste totalement piégée par le réseau polymère après réticulation. Cette étude indique aussi les différents paramètres sur lesquels l'huile joue un rôle:

- Plastification de la colle et présence d'un gradient de propriétés dans l'épaisseur du joint dépendant des cinétiques de réticulation et de diffusion de l'huile dans la colle.
- Vitesse de diffusion de l'eau dans la colle plastifiée, exposée à un milieu salin ou non.
- Nature des interactions adhésif/aluminium et modification des transferts de charges.
- Mouillabilité adhésif/aluminium.

Cette étude indique que les propriétés mécaniques de l'assemblage collé ne sont pas modifiées par la présence d'huile. De même, après différents tests de vieillissement, l'influence de l'huile sur les propriétés à rupture de l'assemblage collé n'est pas suffisamment notable pour conclure sur le bienfait éventuel de sa présence.

Conclusion :

L'acier galvanisé G10/10 est composé sur une épaisseur de 10nm d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , d'oxyde de zinc ZnO puis, sur 10 μm de zinc métallique. La corrosion d'un tel substrat conduit à la formation de plusieurs oxydes de zinc. Si les liaisons ou interactions établies à l'interface entre l'adhésif et le substrat sont modifiées au cours de la mise en service de l'assemblage collé, ceci peut entraîner une altération de la force d'adhésion et changer leur tenue mécanique dans le temps.

Les études menées sur les interfaces époxy-amine/zinc indiquent une ségrégation du durcisseur qui mène à la formation d'une interphase de microstructure différente, dont la croissance dépend du cycle de cuisson, de la viscosité de l'adhésif, du temps de latence avant réticulation. L'élimination de l'huile recouvrant l'acier galvanisé a principalement lieu par diffusion dans l'adhésif et modifie plusieurs paramètres, sans altérer le processus de réticulation qui lui est successif.

Ainsi, les phénomènes d'interphases et interface sont susceptibles de modifier les cinétiques de diffusion de l'eau dans le joint adhésif, par comparaison avec un adhésif massif.

II-Vieillessement des assemblages collés

Le développement des adhésifs dans les structures d'engins ne peut se faire sans connaître les effets du vieillissement sur leurs propriétés. Plusieurs facteurs environnementaux ainsi que l'application de contraintes peuvent être à l'origine du vieillissement d'un assemblage. De nombreuses études menées sur des assemblages aluminium/ époxy dans le domaine aéronautique ont révélé que non seulement l'eau, la chaleur pouvaient détériorer ce joint, mais aussi des produits comme les carburants... Doyle et al.⁹⁰ en étudiant la durabilité de joints époxy/aluminium exposés à 7 fluides différents, à 65°C, ont observé plusieurs phénomènes à l'origine de cette dégradation, généralisables à la majorité des systèmes adhésif époxy/métal. Ils indiquent que dans des environnements aqueux, la dégradation est le résultat d'une plastification de la résine, d'une diminution de la température de transition vitreuse (Tg) suite à la pénétration de l'eau et d'une corrosion du substrat. Les effets combinés du gonflement, de la baisse de la Tg et de la croissance de la couche d'oxyde accentuent la fissuration de l'adhésif et contribuent à une pénétration plus importante de l'eau et à terme, à la rupture du joint adhésif. Dans des solvants non polaires, tels que l'essence ou un fluide hydraulique, le gonflement et la plastification de la résine sont les mécanismes responsables de la baisse de résistance mécanique du joint adhésif. Le dichlorométhane est le composé ayant l'effet le plus endommageant sur l'assemblage collé car il entraîne une dégradation chimique de l'adhésif.

II-1. Facteurs environnementaux favorisant le vieillissement et tests associés

Il est conseillé d'exposer les assemblages collés testés aux différentes conditions environnementales ou de contraintes auxquelles ils peuvent être confrontés au cours de leur mise en service. Parmi ces conditions, peuvent être citées⁹¹ :

- Le vieillissement thermique statique ou l'exposition à des températures négatives.
- L'exposition à une atmosphère humide (notamment chaud/humide)
- L'immersion dans l'eau à température ambiante ou élevée
- Les vieillissements cycliques gel/dégel et sec/humide.

- L'immersion dans une solution saline ou l'exposition à un brouillard salin, en continu ou intermittent.
- L'exposition à des contraintes mécaniques combinées à une atmosphère favorisant le vieillissement.
- L'exposition à des solvants, des solutions acides et alcalines et enfin, à des huiles ou de l'essence.

Le type de vieillissement choisi doit mettre en œuvre au mieux, les facteurs environnementaux qui sont réellement déterminants pour le système étudié, sachant que la température et le taux d'humidité sont des facteurs prédominants. En l'occurrence, pour les assemblages collés acier/adhésif époxy étudiés, les facteurs environnementaux jugés comme potentiellement néfastes à la tenue du joint sont l'eau, la température et le sel.

L'application de contraintes mécaniques⁹² a été démontrée comme étant un facteur qui accélérerait les mécanismes de vieillissement de l'assemblage collé en milieu humide, chaud ou salé. Cependant l'action simultanée d'une contrainte mécanique avec un milieu chaud humide sur le vieillissement est relativement complexe à exploiter car il est difficile de juger la contribution spécifique de chaque facteur sur le vieillissement.

Les tests de vieillissement accéléré sont souvent sujets à controverse, notamment à cause de la faible connaissance de leur validité par rapport aux tests de vieillissement naturel^{91,93}. Les tests accélérés ont tendance à surestimer la réduction des propriétés d'adhésion dans l'assemblage collé, avec des conséquences négatives sur le dimensionnement des assemblages collés et sur leur performance. En effet, un joint surdimensionné peut par exemple amener à utiliser une épaisseur de colle ou de tôle trop élevée, ce qui ne favorise pas l'allègement du véhicule qui est l'objectif de base du développement des colles de structure, d'où l'intérêt de choisir des méthodes de vieillissement bien adaptées au système et les plus représentatives possibles du vieillissement naturel.

Ashcroft, Digby et Shaw²⁹ ont comparé des tests de vieillissement accéléré et naturel ; ils concluent qu'il n'y a pas de corrélation simple entre les joints vieillis dans différents environnements. Ils estiment que les tests accélérés permettent au mieux d'éliminer les adhésifs susceptibles de mal se comporter dans des conditions de forte humidité et d'indiquer ceux qui sont capables d'atteindre de bonnes performances.

Selon Broughton⁹¹, l'environnement le plus néfaste dans le monde peut être représenté par une humidité relative de 85% et une température de 60°C. Tout en sachant que le maximum d'humidité relative qui peut être atteint est de 96% et qu'en Europe, l'atmosphère ambiante correspond généralement à une température de 23°C et un taux d'humidité relative de 50%.

Broughton et Mera⁹¹ proposent un test de vieillissement accéléré en 3 étapes qui selon eux, trouve son intérêt dans la modélisation mathématique de la diffusion de l'eau pour chaque étape du test de vieillissement. Dans une première étape, le matériau est exposé à l'humidité relative maximum disponible (96%) jusqu'à ce que la concentration d'eau à l'équilibre atteigne le niveau correspondant aux conditions d'humidité/température les plus basses. La deuxième étape consiste à exposer le matériau à un taux d'humidité relative plus bas (par exemple 15% HR), ce qui correspond donc à une étape de séchage, pour enlever l'excès d'eau sur les couches de surface extérieures. La dernière étape utilise un taux d'humidité relative correspondant au niveau final désiré (c'est-à-dire 84% HR). Ainsi, la distribution est homogénéisée à travers toute l'épaisseur du matériau.

D'autres critiques à l'encontre des tests de vieillissement sous conditions sévères sont l'éventuel déclenchement de mécanismes de dégradation qui ne sont pas représentatifs du vieillissement naturel et une possible non linéarité des phénomènes quand la température est proche ou supérieure à la température de transition vitreuse⁹⁶. Il n'existe pas de méthode simple pour déterminer la durabilité sur le long terme des assemblages collés à partir des tests accélérés²⁹.

Certains tests empiriques sont utilisés en milieu industriel. Leur description ainsi que quelques résultats sont rapportés en Annexes 1 et 6.

II-2. L'eau et ses mécanismes de diffusion

L'eau est un des facteurs principaux agissant sur le vieillissement des adhésifs, d'une part parce que l'eau présente une grande permittivité (fortes paires d'ions contribuent aux forces interfaciales) mais aussi parce qu'elle a une grande tension de surface (ceci agit sur la formation de liaisons faibles entre l'adhésif et le substrat métallique)⁹³. Le principal effet macroscopique de la pénétration de l'eau dans un assemblage collé est la chute importante des propriétés mécaniques, c'est-à-dire des contraintes à la rupture et des modules d'élasticité en cisaillement et en traction.

Les résines époxy totalement réticulées présentent souvent une certaine fragilité et sont sensibles à la prise en eau, ce qui limite leur application dans des environnements humides¹⁹. La diffusion de l'eau dans des joints époxy/métal se fait au sein de l'adhésif lui-même, à travers les pores et fissures par capillarité, mais aussi par l'interphase adhésif/métal⁹⁴. Ce processus est accéléré par la température car la diffusion de l'eau dans les adhésifs structuraux obéit à la loi d'Arrhenius⁹³. La modification des propriétés de l'adhésif par la pénétration d'eau dans l'adhésif est souvent considérée de moindre importance, par comparaison avec celle induite par l'infiltration d'eau au niveau des interfaces⁹³. Ces pertes d'adhésion aux interfaces polymère/métal peuvent parfois être minimisées en appliquant un traitement de surface adéquat au métal (anodisation, silanes...).

Les conséquences de la pénétration de l'eau dans un assemblage collé sont donc abordées en considérant, dans un premier temps, sa diffusion dans l'adhésif et dans un second temps, à l'interface. Auparavant, la notion de concentration critique en eau pour les assemblages collés est explicitée.

En considérant le taux d'humidité relative (HR) du milieu de vieillissement, le taux maximum d'absorption ou la concentration critique en eau w_{\max} est définie par la relation suivante :

$$w_{\max} = k(\text{HR})^n$$

Avec k et n , des constantes dépendant de la nature du polymère et variant pour les polyépoxydes de 0,049 à 0,066 pour k et de 1 à 1,8 pour n .

Cette concentration critique en eau définit une limite au dessus de laquelle apparaît l'affaiblissement des propriétés. Kinloch, Gledhill et Shaw⁹⁵ ont expérimenté la tenue d'assemblages collés bout à bout composés d'un adhésif époxy à base de DGEBA et réticulé par le 2-éthylhexanoate de 2,4,6-tri(diméthylamino)-phénol. Les conditions de vieillissement prévoyaient une variation de la température de 20 à 90°C pour les tests en immersion et maintenaient une température de 20°C pour les tests en atmosphère humide (55% HR). Par une approche de la mécanique de la rupture, il a été observé que la résistance des joints est affaiblie par immersion dans l'eau et qu'une fissure apparaît pour une concentration critique en eau absorbée de 1,35%^{93,96}.

Pour des joints simple recouvrement d'un système adhésif époxy/aluminium, Brewis et Comyn⁹⁶ ont eux déterminé une concentration critique en eau de 1,45% (soit la concentration en eau à l'équilibre pour le joint vieilli à 50°C et 65% HR). L'adhésif considéré est une résine époxy de type DGEBA réticulée par du 1,3-diaminobenzène et ses propriétés d'absorption d'eau n'indiquent pas d'humidité relative critique comme pour les joints. Ceci laisse supposer que l'affaiblissement de l'assemblage collé au-delà d'une humidité critique de 65% HR a lieu à l'interface aluminium/adhésif époxy, soit par affaiblissement des interactions adhésif/substrat (forces de Van der Waals, par exemple), soit par hydratation de la couche d'oxydes. Une combinaison de ces deux phénomènes est aussi envisageable. La valeur de cette concentration critique en eau peut s'expliquer par l'apparition d'une discontinuité des phénomènes à l'interface, comme l'hydratation des sels. Le sel absorbe l'eau jusqu'à son taux d'hydratation maximum. Une fois ce processus terminé, l'eau ne pourra plus être captée par les sels et sera libre d'engendrer la dégradation de l'interface.

Enfin, Sylvain Popineau⁹⁷ définit la concentration critique en eau pour un assemblage aluminium/adhésif époxy comme étant la concentration en eau au dessous de laquelle il n'y a pas suffisamment de liaisons secondaires interfaciales rompues pour permettre la rupture interfaciale des joints, dimensionnés pour des tests de clivage en coin. Cette concentration critique en eau est aussi de l'ordre de 1% (exactement 1,1%). Il est à noter que cette hypothèse peut ne pas être valable

pour des prétraitements de la surface métallique par des agents de couplage tels que les silanes pour lesquels des liaisons covalentes M-O-Si se forment à l'interface polymère/métal⁹⁸.

Bowditch conteste cette notion de concentration critique en eau et est sceptique vis-à-vis de la notion d'une concentration seuil⁹⁹. Dans certaines circonstances, il est possible d'observer que l'affaiblissement attribuable à une dégradation interfaciale par l'eau est contrebalancé par un renforcement du joint adhésif dû à la diminution des contraintes internes par l'infiltration d'eau dans la couche d'adhésif. Il existe donc, dans ce cas, une concentration d'équilibre en eau en dessous de laquelle la force d'adhésion du joint n'est pas affectée par l'eau.

II-2.1. Diffusion dans l'adhésif

La mesure de l'évolution de la masse d'eau absorbée par un adhésif lors de son vieillissement peut être réalisée en mesurant les variations de masse d'un film immergé. La courbe obtenue permet de déterminer le coefficient de diffusion D et la concentration d'eau à l'équilibre m_e ⁹³.

La diffusion de l'eau au sein d'un assemblage collé et en particulier au sein de l'adhésif, peut se décomposer selon trois étapes principales :

- Une pénétration des premières molécules d'eau dans le polymère. Elles se lient aux sites polaires, avec lesquels elles ont une forte interaction, en cassant les liaisons secondaires. Il est à noter que les résines époxy ne présentent que très peu de volume libre 0,72%, et la plupart des molécules d'eau pénétrant dans un tel réseau sont liées par liaisons hydrogène aux fonctions polaires de la résine époxy⁹. Le phénomène de plastification est donc principalement causé par l'eau liée, qui est en concentration très importante dans les réseaux époxy composés de groupes très polaires comme les hydroxyles, amines ou carboxyles¹⁹.
- Une fois que tous les sites polaires ou presque sont liés aux molécules d'eau, un plateau est atteint. Le réseau est au maximum de plastification.
- L'eau qui pénètre ensuite dans le réseau polymère se loge dans les microvolumes formés par le gonflement et la relaxation du réseau. Ces molécules d'eau n'ont que peu d'interaction avec le polymère puisqu'elles sont sous la forme d'agrégats. Lors de cette dernière étape, les propriétés mécaniques ne sont pas modifiées par rapport à la seconde étape¹⁰⁰.

Lors du vieillissement d'une résine époxy DGEBA modifiée avec des élastomères et comportant des charges minérales dans une solution d'eau déminéralisée, il a été montré que l'absorption d'eau pouvait se résumer en 2 étapes²⁸. La première étape d'absorption d'eau suit la loi de Fick et est attribuée au procédé de saturation de la matrice époxy. Cette première étape d'absorption a lieu

jusqu'à un taux d'absorption en eau de 4,3% en fraction massique et mène à la plastification de la résine. Au-delà de ce taux, l'eau se loge dans les microcavités formées lors du procédé de vieillissement et ne modifie pas le spectre mécanique de la résine. La force motrice pour la seconde étape d'absorption est la pression osmotique. Après séchage, la température de transition vitreuse ne revient pas à sa valeur initiale car une quantité d'eau résiduelle (~1%) est piégée dans le matériau. La seconde étape d'absorption n'est pas observée lors d'un vieillissement en immersion dans une solution saline (5% NaCl (w/w))²⁸. La résine époxy, qui a un rôle de membrane, n'est pas perméable au soluté et la solution saline étant plus concentrée en ions que les poches formées lors de la dégradation hydrolytique du réseau époxyde, l'eau ne peut pas diffuser à travers la résine époxy pour équilibrer les concentrations. Il y a un phénomène d'osmose inverse qui limite l'absorption d'eau à un taux de 4,1% (en masse).

II-2.1.a) Lois de diffusion de l'eau

Pour modéliser la diffusion de l'eau dans les adhésifs époxy, la loi de Fick est insuffisante. En effet ce modèle ne rend pas compte des cas de diffusion anormale qui correspondent par exemple à un comportement linéaire de la prise en eau en fonction du temps (la loi de Fick indique une variation linéaire en fonction de la racine carrée du temps) ou à une vitesse de désorption plus rapide que l'absorption. De plus, à haute température et fort taux d'humidité relative, ce qui peut correspondre à des conditions de vieillissement accéléré, le modèle fickien n'est plus valable. Il existe une température limite au dessus de laquelle la diffusion de l'eau dérive du modèle classique monophasique de Fick, vers un modèle biphasique de type Langmuir⁹¹.

C'est ainsi que le modèle de Carter et Kibler¹⁰³ a été adapté à la description des phénomènes de diffusion de l'eau dans des adhésifs structuraux époxy. Ce modèle repose sur le modèle de Langmuir à 2 phases qui considèrent l'existence d'eau « libre » et d'eau « liée ».

Ces deux modèles cinétiques de la diffusion de l'eau (Fick et Langmuir) ne sont plus applicables dans le cas de dégradation irréversible de l'adhésif. Les coefficients de diffusion de l'eau dans des systèmes époxy-amines sont relativement faibles et varient entre $5 \cdot 10^{-14}$ et $2 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, à 25°C⁹.

- *Loi de Fick*¹⁰¹

Le procédé le plus simple de diffusion de l'eau est une pénétration libre du diffusant sans interaction avec le polymère. Il est possible dans ces conditions d'appliquer la première loi de Fick sur le transfert de matière qui définit un flux de diffusion j proportionnel au gradient de concentration d'eau $\text{grad}(C)$:

$$j = -D \cdot \text{grad}(C)$$

où D correspond au coefficient de diffusion de l'eau à travers le solide et $\text{grad}(C) = \partial C / \partial x$.

La seconde loi de Fick est valable pour les phénomènes de sorption et correspond à la variation de la quantité d'espèces dans un volume, c'est-à-dire au bilan des flux entrant et sortant. La variation globale de matière au sein du milieu s'écrit :

$$\frac{dM}{dt} = \iiint_V \frac{\partial C}{\partial t} d\tau = - \iint_S \vec{j} \cdot d\vec{S} = - \iiint_V \text{div}(\vec{j}) d\tau$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(\overrightarrow{D \cdot \text{grad} C})$$

Dans l'hypothèse d'une diffusivité indépendante de l'espace, la seconde loi de Fick peut s'écrire en coordonnées cartésiennes :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right]$$

Cette équation différentielle complexe peut se calculer pour des géométries et des conditions aux limites bien définies. Par exemple, avec $C(x,t)=0$; $C(0, t>0)=C_0$; $C(e, t>0)=C_0$, avec e , l'épaisseur de l'échantillon et C_0 , la concentration initiale. Ainsi, pour une plaque d'épaisseur e , dont les dimensions surfaciques sont grandes comparées à l'épaisseur e de manière à supposer la diffusion à une seule dimension (dans le sens de l'épaisseur), initialement sèche et plongée dans un environnement d'humidité relative HR%, à la température T , pendant un temps t , l'utilisation des transformées de Laplace permettent d'écrire l'évolution du profil de concentration $C(x,t)$ avec les conditions limites citées ci-dessus :

$$C(x,t) = C_\infty \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{e}\right) \exp\left(-\frac{D\pi^2}{e^2}(2n+1)^2 t\right) \right]$$

Puis, à partir des profils de concentration, il est aisé par intégration de cette concentration, de remonter à la masse totale de fluide ayant diffusé dans le solide à un instant t . Cette solution analytique a été proposé par Crank et évalue le rapport entre la teneur en diffusant (M_t) et la teneur à saturation (M_∞)

$$M(t) = \iiint_V C dx dy dz = S \int_0^e C dx$$

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

Aux temps courts, cette expression devient :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{e} \sqrt{\frac{D}{\pi} t}$$

pour $M \leq 0,5M_\infty$

Alors que pour des prises en eau importantes :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2}{e^2} t\right) \quad \text{pour } M \geq 0,5M_\infty$$

La tangente de la courbe $\frac{M_t}{M_\infty} = f\left(\sqrt{\frac{t}{e}}\right)$ permet de déterminer le coefficient de diffusion si la prise en diffusant ne dépasse pas 60%. (Partie linéaire de la courbe $M=g(\sqrt{t})$).

Dans le cas des assemblages collés, la diffusion de l'eau ne pas être considéré comme unidimensionnelle. Un modèle se basant sur la loi de Fick a été proposé par Brewis et al.¹⁰² afin de considérer une diffusion 2D de l'eau dans les joints adhésifs. Ce modèle sera détaillé dans la partie B.

- *Modèle de Langmuir et Carter & Kibler*

Lorsque l'augmentation de masse est représentée en fonction de la racine carrée du temps de vieillissement, la première portion linéaire de la courbe, qui peut être très bien décrite par la loi de Fick, se transforme à des temps plus longs en une partie linéaire de pente plus faible, mais non nulle⁹⁷. Carter et Kibler¹⁰³ suggèrent alors un modèle de diffusion incluant la présence d'eau sous deux formes (libre et liée) et considèrent en conséquence les lois de Fick avec une source locale de matière q :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(D \overrightarrow{\text{grad}C}) - q$$

q correspond au taux de matière se déplaçant de la phase libre à la phase liée.

En considérant, γ (respectivement β) la probabilité par unité de temps (en s^{-1}) pour les molécules libres (respectivement liées) de devenir liées (respectivement libres) et, C et U les concentrations en eau des phases libres et liées respectivement, q peut s'exprimer de la façon suivante :

$$q = \frac{\partial U}{\partial t} = \gamma C - \beta U$$

Pour $n(t)$ molécules d'eau libre et $N(t)$ molécules liées par unité de volume à un temps t, à l'équilibre ou à saturation (∞), on a⁹⁷ :

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

Dans le cas d'un système unidimensionnel (grande plaque fine), avec les approximations adéquates, pour le cas β et $\gamma \ll K$ où $K = \pi^2 D / (2\delta)^2$ et D est le coefficient de diffusion, à la position z (origine : plan milieu $-\delta < z < +\delta$) et au temps t dans un échantillon d'épaisseur 2δ , on a^{97,103} :

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

$$\text{et } N(z,t) = n_{\infty} \gamma e^{-\beta t} \left\{ \frac{e^{\beta t}}{\beta} - \frac{1}{\beta} + \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \times \left[\frac{e^{-(\kappa(2n+1)^2 - \beta)t} - 1}{\kappa(2n+1)^2 - \beta} \right] \cos\left(\frac{\pi(2n+1)z}{2\delta}\right) \right\}$$

A n'importe quel temps t , le nombre total de molécules d'eau par unité de volume à la position z est $N_v(z,t) = n(z,t) + N(z,t)$. Ensuite, la concentration locale relative de molécules d'eau par unité de volume à la position z est $N_v(z,t)/N_v$ où N_v est le nombre total de molécules d'eau par unité de volume à saturation (temps $t = \infty$).

Pour des temps courts t , avec $N(t)$ le nombre total de molécules d'eau dans l'épaisseur du polymère,

e, par unité de section perpendiculaire à z (ie $N(t) = \int_{-\delta}^{+\delta} N_v(z,t) dz$), et N sa valeur à saturation, on a ^{97,103}:

$$\frac{N(t)}{N} \cong \frac{4}{\pi^{3/2}} \left(\frac{\beta}{\beta + \gamma} \right) \sqrt{\kappa t}$$

Pour des temps longs d'exposition :

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

Il en résulte un « pseudo équilibre », d'après Carter et Kibler¹⁰³ qui correspond à un faible aplatissement de la courbe d'absorption. Ce qui n'apparaît pas pour la théorie de Fick. Le rapport $N(t)/N$ est cohérent avec le « pseudo équilibre » du taux d'humidité relative qui apparaît pour des temps moyens. La valeur du pseudo équilibre est tel que :

$$\frac{N(t_{\text{pseudo équilibre}})}{N} = \frac{\beta}{\beta + \gamma}$$

Ainsi, dans le modèle de Carter et Kibler^{97,103}, une partie de la diffusion de l'eau correspond à une compétition entre des phénomènes de relaxation et de transfert de l'eau d'une phase à l'autre. La diffusion de l'eau libre est généralement bien plus rapide que la relaxation. Pour de faibles épaisseurs, il est donc possible de saturer la phase libre avant que la diffusion de la phase liée ne débute. Mais ceci n'est plus vrai pour des épaisseurs d'échantillons importantes.

II-2.1.b) Conséquences de la diffusion de l'eau dans l'adhésif époxy^{104,94}

La prise en eau des adhésifs époxy au cours d'un vieillissement humide conduit d'une part à des dégradations réversibles (plastification et gonflements) et d'autre part à des dégradations irréversibles (dégradations chimiques du polymère due à des réactions d'hydrolyse).

Dans les phénomènes réversibles, le plus important est la plastification. L'eau occasionne la rupture des interactions secondaires responsables de la cohésion du matériau et provoque la plastification de

l'adhésif. En conséquence, la diminution du module de Young et du seuil de plasticité ainsi que l'augmentation de la déformation à la rupture sont observées. Cet effet plastifiant de l'eau sur l'adhésif induit une mobilité moléculaire accrue qui a pour conséquence une diminution de la température de transition vitreuse du polymère. La nouvelle température de transition vitreuse peut être estimée par la loi de Fox-Flory¹⁰⁴, en considérant m_w la fraction massique de l'eau et m_p la fraction massique du polymère :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{m_p}{T_g(p)} + \frac{m_w}{T_g(w)}$$

Ou selon la théorie des volumes libres en utilisant l'équation de Kelly Bueche^{105, 106} :

$$T_g = \frac{\alpha_p V_p T_g(p) + \alpha_w (1 - V_p) T_g(w)}{\alpha_p V_p + \alpha_w (1 - V_p)}$$

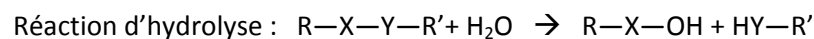
L'équation de Fox-Flory sous-entend que l'eau est intimement liée à la résine époxy et n'existe pas sous la forme de gouttelettes ou de clusters isolés.

La diminution de la température de transition vitreuse par plastification de l'adhésif lors d'un vieillissement hygrothermique a pu être mise en évidence par spectrométrie mécanique¹⁰⁵. Les spectres présentent un dédoublement du pic de $\tan(\delta)$ qui peut être interprété par la présence de deux phases, dont l'une est plastifiée.

L'autre phénomène réversible majeur est le gonflement de l'adhésif. Celui-ci entraîne des problèmes de stabilité dimensionnelle⁹⁴. Des contraintes mécaniques en traction à cœur et en compression en surface se développent et bien que transitoires, peuvent conduire à un endommagement physique (parfois irréversible). Le gonflement d'un polymère époxy par absorption d'eau peut atteindre jusqu'à 10% de son volume initial⁹⁴. Par ailleurs, ce phénomène de gonflement est d'autant plus faible que l'adhésif époxy a une plus grande densité de réticulation.

La diffusion de l'eau dans l'adhésif augmente la mobilité moléculaire et par conséquent, peut entraîner une post-réticulation des adhésifs faiblement réticulés. Les espèces réactives n'ayant pas encore réagi peuvent se recombiner¹⁰⁷.

Les conséquences irréversibles d'une pénétration de l'eau dans un adhésif sont l'hydrolyse et le lessivage.



L'hydrolyse a lieu entre des molécules d'eau et des groupes polaires du réseau polymère avec lesquelles elles ont de fortes affinités. L'hydrolyse provoque donc des coupures de chaînes dans le réseau tridimensionnel de l'adhésif et à terme elles diminuent fortement les propriétés mécaniques

du matériau¹⁰⁴. Cependant le phénomène d'hydrolyse n'est généralement pas observé pour des adhésifs époxy-amine (excepté les époxy-DDA).

Le lessivage, moins courant que l'hydrolyse, consiste en un départ des molécules d'adjuvants présents à la surface de l'adhésif et à une diffusion de celles-ci du cœur de l'adhésif vers la surface.

II-2.1.c) Particularités de la résine DGEBA/DDA

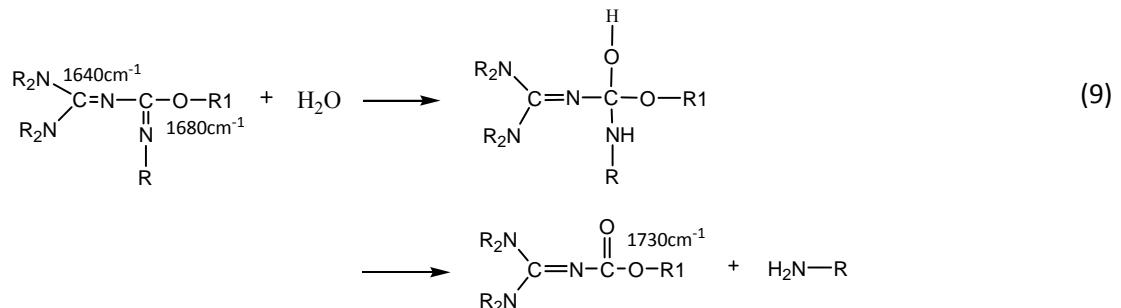
Le vieillissement hygrothermique d'un adhésif DGEBA/DDA conduit à une modification de son spectre infrarouge, notamment l'apparition d'une bande à environ 1730-1746 cm^{-1} . L'interprétation de cette bande reste encore discutée, comme l'indique une étude FTIR avant et après vieillissement d'une résine époxy DGEBA/DDA modifiée avec un élastomère et des charges minérales²⁸. Le vieillissement consiste en une immersion dans l'eau distillée à 65°C ou dans une solution de NaCl à 5% (w/w). Le type de vieillissement n'a pas eu d'influence majeure sur l'allure du spectre IR après vieillissement hygrothermique. Pour cette analyse, la bande à 1509 cm^{-1} est prise comme bande de référence et correspond au cycle aromatique de la DGEBA. Après vieillissement, il y a une diminution de l'intensité des bandes à 2190 cm^{-1} , 1690 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} , toutes caractéristiques du DDA. Cette diminution d'intensité des bandes du DDA révèle une disparition du durcisseur qui n'a pas réagi dans le système. Le point marquant de cette analyse est une augmentation de la bande d'absorbance à 1746 cm^{-1} .

Le vieillissement thermique à 60°C d'un système époxy DGEBA/DDA, réticulé à 180°C et ayant une température de transition vitreuse de 171°C n'engendre pas de changement chimique significatif, contrairement à un vieillissement hygrothermique par immersion dans de l'eau distillée à 60°C²¹.

Lors de ce vieillissement hygrothermique, la T_g initiale de 171°C est abaissée à 105°C en 35 jours ce qui est une diminution relativement importante par rapport à celle d'autres systèmes époxy qui n'est que de 20-30°C. Une seconde transition vitreuse se développe à cause de la plastification du réseau. Selon les auteurs, la microstructure du réseau serait modifiée de façon analogue à celle observée dans le cas du vieillissement thermique. En effet, même s'il n'y a pas de modification chimique lors du vieillissement thermique, une seconde transition vitreuse apparaît dont la température augmente avec le temps de vieillissement (T_{g2} est de 114°C au bout de 108 jours) et qui correspond à une nouvelle phase amorphe dans le réseau vitreux hétérogène. La séparation de phase, menée par une incompatibilité thermodynamique, est réversible à des températures supérieures à T_g . Lors de ce vieillissement thermique, la microstructure du système époxy est donc considérablement modifiée. En effet, au début de la séparation de phase, les segments les plus mobiles s'arrangent dans les régions faiblement réticulées avec leur propre mobilité coopérative, qui est plus grande que celle

dans la matrice fortement réticulée. L'augmentation de cette mobilité coopérative fait apparaître une T_{g2} , bien en dessous de T_g . La compacité des segments mobiles dans cette seconde phase augmente progressivement au cours du vieillissement, des segments moins mobiles sont intégrés et T_{g2} se déplace vers des valeurs plus élevées. D'autres auteurs^{108,109} proposent le modèle cœur-peau pour expliquer ces deux T_g après vieillissement hygrothermique, à savoir la co-existence d'une peau partiellement séchée durant l'essai DSC (T_{g1}) et un cœur pleinement plastifié (T_{g2}).

La prise en eau de la résine atteint 5,18% après 116 jours d'immersion sans qu'un palier de saturation soit atteint. Les analyses gravimétriques indiquent un taux résiduel d'eau d'environ 1%, lié irréversiblement au réseau. Les auteurs supposent une diminution de la densité de réticulation à la suite de réactions d'hydrolyse, qu'ils appellent de façon impropre « plastification irréversible ». Seules les liaisons de réticulation de type iminoéther seraient coupées. En effet, la prise en eau de 1% en masse, soit 0,055 mol / 100 g d'époxy se rapproche bien de la quantité de groupements iminoéther dans le réseau totalement réticulé (0,078 mol / 100 g). Par ailleurs, ces observations sont renforcées par les analyses infrarouge qui indiquent la croissance d'une bande à 1730 cm^{-1} pendant le vieillissement hygrothermique, alors que la bande du groupement iminoéther à 1680 cm^{-1} diminue. Il est supposé que l'eau réagit sur les doubles liaisons C=N adjacentes au noeud de réticulation selon la réaction (9) ; cette réaction est connue sous le nom d'hydrolyse de la base de Schiff et a lieu à faible température.



Suite à une augmentation de l'absorbance à 1740 cm^{-1} d'un système DGEBA/DDA après vieillissement dans de l'eau à 70°C , De Nève et Shanahan²⁸ ont aussi suggéré un mécanisme d'addition de l'eau sur la double liaison C=N, suivi d'une ouverture de cycle et de la formation d'un groupe carboxylique. Ils déduisent de même, que cette réaction est similaire à l'addition catalysée par une base d'une fonction alcool -OH, proposée par Zahir.

Cette hypothèse ne pourrait pas s'appliquer dans le cas où le mécanisme de Gilbert est avancé pour expliquer le mécanisme de réticulation. En effet, l'eau déjà présente lors de la réticulation empêche la formation des produits de réticulation de type iminoéther. Les groupements imines auront déjà réagi avec les molécules d'eau, plus mobiles que les groupements hydroxyles, pour former des groupements carbonyles et une amine primaire.

Xiao et al.¹¹⁰ ont observé une augmentation de l'absorbance à 1736 cm^{-1} sur les spectres des produits de lessivage, en les comparant à ceux d'une résine modèle (DGEBA/DDA) non vieillie. Leurs analyses XPS sur ce système n'indiquant pas de présence de fonction carboxyles COOH, ils ont assigné ce pic à la formation de groupements carbonyles. Il est à noter qu'à 1736 cm^{-1} , le groupement fonctionnel peut aussi être assigné à des carboxyles d'esters. L'étude sur le gonflement d'une résine DGEBA/DDA menée par Xiao et al.¹¹¹ confirment le caractère irréversible des changements de la structure moléculaire, suite à un vieillissement hygrothermique (et plus particulièrement à haute température, 90°C). En effet, le phénomène de gonflement n'est pas complètement réversible puisque le volume des échantillons après vieillissement et séchage, est plus important que le volume avant vieillissement.

La pénétration de l'eau au sein de l'adhésif ne peut pas expliquer à elle seule la perte rapide des propriétés physiques de l'assemblage collé, d'autant plus qu'aux temps courts de vieillissement, la prise en eau est faible et réversible⁹⁴. Ainsi, plusieurs études se sont concentrées sur les mécanismes de diffusion de l'eau à l'interface métal/polymère^{9,80}.

II-2.2. Diffusion à l'interface

Comme souligné précédemment, la diffusion de l'eau à l'interface peut être beaucoup plus rapide que dans l'adhésif isolé¹⁹, entraînant un endommagement prématuré de l'assemblage collé. La diffusion plus importante de l'eau dans les interphases ou aux interfaces peut s'expliquer par la présence de nombreux groupements hydrophiles qui joueraient le rôle d'accélérateur de diffusion^{81,112}.

Les mesures gravimétriques n'étant pas suffisamment précises sur les assemblages collés, le coefficient de diffusion peut être estimé à partir des variations de module élastique engendrées par la pénétration de l'eau. A partir de cette considération, Zanni-Deffarges et al.⁸ rapportent que le coefficient de diffusion est beaucoup plus grand dans les joints que dans l'adhésif époxy considéré. Ce phénomène d'accélération de la diffusion s'explique en invoquant un processus de diffusion capillaire à la ligne triple substrat oxydé/adhésif humide/adhésif sec^{8,94}. J. Cognard, propose quant à lui, un mécanisme d'endommagement par l'eau des assemblages collés en quatre phases. Dans un premier temps, l'eau diffuse dans l'adhésif et se lie aux sites polaires ; puis se condense dans les pores et à l'interface où se situent souvent des défauts de collage (bulles d'air). L'eau réagit avec le substrat métallique et dissout les oxydes métalliques; une pression osmotique importante se développe alors dans l'interphase. Les vacuoles d'eau coalescent pour former des agrégats jusqu'à rupture totale de l'interface substrat/adhésif⁹.

Les phénomènes de dégradation pouvant intervenir à l'interface acier galvanisé/époxy sont principalement des délaminations anodique et cathodique. Ces phénomènes sont en compétition et leur contribution à la dégradation de l'assemblage collé est plus ou moins importante selon les conditions hygrothermiques du milieu. L'étude XPS d'assemblages collés constitués d'un adhésif époxy monocomposant réticulé avec un durcisseur dicyandiamide et d'une tôle d'acier revêtu (soit d'un revêtement électrophosphaté, soit d'un revêtement galvanisé de 10 µm d'épaisseur) a été réalisée pour déterminer les mécanismes de dégradation dans deux milieux de vieillissement différents (immersion à 90°C et cataplasme humide)¹¹³. La préparation de ces joints inclut le dégraissage de l'acier par de l'acétone et un dimensionnement classique de joint simple recouvrement (12,5 mm x 25 mm) avec une épaisseur de l'adhésif dans l'assemblage collé de 0,2 mm. Il ressort de cette étude que pour les deux types d'acier, la rupture de l'assemblage collé après vieillissement hygrothermique a lieu dans une couche des produits de corrosion du zinc, qui se situe à proximité de l'interface adhésif/acier. La dégradation des joints époxy/acier est connue pour se produire par dissolution anodique du substrat métallique, notamment grâce aux travaux détaillés de Dickie et al¹¹⁴ sur des aciers nus et galvanisés. Par ailleurs, Guimon¹¹³ observe que la dégradation des joints dont le substrat est de l'acier électrophosphaté est moins rapide que celle de joints sur un substrat d'acier galvanisé. Il a ainsi identifié que pour les aciers galvanisés, un autre mécanisme accélère la dégradation du joint. C'est la corrosion intergranulaire qui a lieu sur toute la surface. La pénétration de l'eau à l'intérieur du joint adhésif cause la dissolution de la couche de phosphates en commençant par les bords du joint pour l'acier électrophosphaté, alors que pour l'acier galvanisé, a lieu la dissolution des oxydes d'aluminium sur toute l'interface métallique. L'aluminium est peu soluble dans le zinc et a un fort potentiel d'oxydation, ce qui explique sa présence à la surface du matériau (12,5% d'aluminium pour 6,1% de zinc pour cette étude). L'analyse XPS de la surface d'un acier galvanisé non vieilli met donc en évidence une composition surfacique constituée de ZnO, Zn métal et Al₂O₃. Les oxydes d'aluminium sont préférentiellement dissous lors des tests de vieillissement par pénétration de l'eau. Les oxydes d'aluminium et de zinc sont amphotères et les intervalles de pH dans lesquels ils sont peu solubles sont respectivement 3-9 et 6-12. Les oxydes d'aluminium sont donc sensibles à la présence de résidus du durcisseur dicyandiamide dans l'adhésif (le pH d'une solution aqueuse de dicyandiamide est de 9-9.5) ou tout autre groupement amine. Le milieu alcalin formé à l'interface acier/adhésif favorise donc la transformation de la couche protectrice de Al₂O₃ contre la corrosion du zinc, en Al(OH)⁴⁻ soluble¹¹³.

Dans les zones proches des bords du joint, très corrodées, les différents dérivés du zinc observés par analyse XPS après vieillissement sont principalement du ZnO, puis du Zn(OH)₂, du ZnCl₂ ou un

complexe entre le zinc et le dicyandiamide. C'est dans ces zones où se situent les produits de corrosion du zinc qu'a lieu la rupture de l'assemblage collé.

Kinloch et al.¹¹⁵ ont étudié la propagation de fissure dans des joints adhésifs de structure dans un environnement aqueux. Dans cette étude, des assemblages mixtes ou non d'aluminium et d'acier nu sont étudiés avec un adhésif époxy renforcé aux chocs par un élastomère. Les tôles de métal ont subi différents prétraitements que sont l'abrasion et le dégraissage ou abrasion, dégraissage et application d'un primaire silane. Il apparaît clairement dans cette étude que les mécanismes de dégradation ont une contribution différente selon que le test mécanique ait lieu après 12 h de conditionnement en atmosphère humide (55% HR) ou en immersion. En effet à 55%HR, la dégradation de l'assemblage collé se fait clairement par dissolution anodique du métal et se traduit par une présence de fer à la surface de l'adhésif. Cette re-déposition des produits de corrosion à la surface de l'adhésif est considéré comme un phénomène post-rupture. Pour le vieillissement en immersion, l'utilisation des ions calcium (Ca^{2+}) comme marqueur permet de prouver que l'activité électrochimique, due à une délamination cathodique, est responsable des ruptures plus nombreuses. En effet le taux de carbone en surface des tôles d'acier est augmenté, alors que celui du fer diminue après vieillissement en immersion. Des cellules cathodiques d'environ 100 μm ont pu être cartographiées par des expériences ToF-SIMS dans la zone d'amorçage de la rupture et ont permis d'expliquer le mécanisme de délamination, figure 10. En pointe de fissure, la délamination cathodique consiste donc en une réduction de l'eau et de l'oxygène, avec un apport d'électrons, en ions hydroxyles. Les ions hydroxyles agressifs sont capables de pénétrer entre l'adhésif et le métal et conduisent à un affaiblissement des liaisons interfaciales. Cet affaiblissement favorise la poursuite du processus de dissolution anodique du fer.

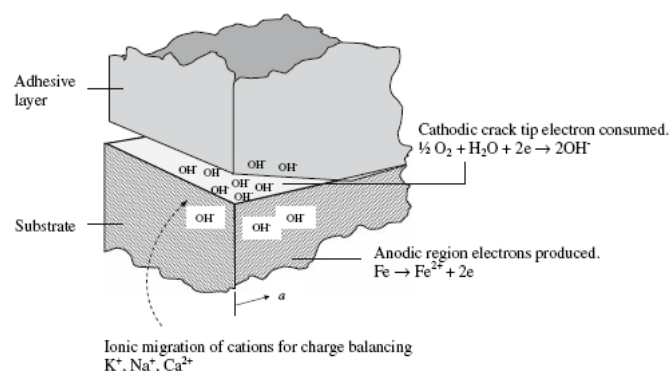


Figure 10 : Représentation schématique du mécanisme de décohésion cathodique qui est responsable de la rupture des joints immergés dans l'eau. La réduction cathodique de l'eau en bout de fissure produit des ions hydroxyles qui provoquent la perte d'adhésion à l'interface. Les électrons requis pour cette réaction sont produits dans un premier temps au niveau d'un site anodique adjacent où la dissolution du métal a lieu¹¹⁵.

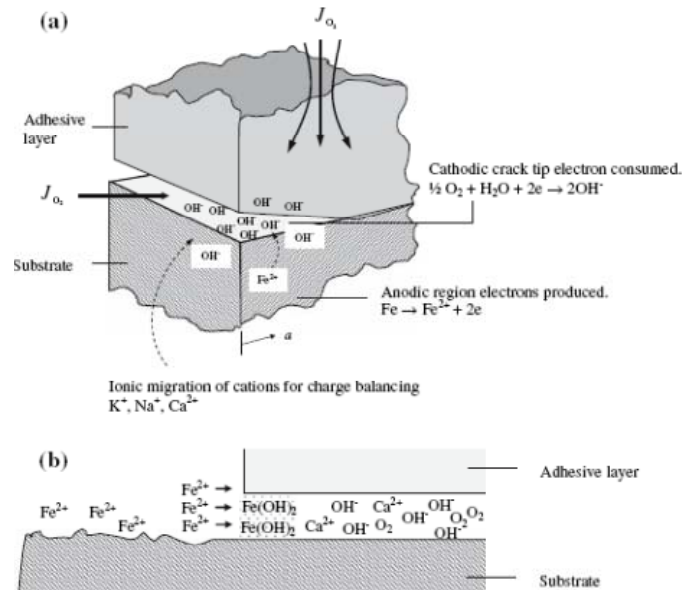


Figure 11 : Représentation schématique des facteurs influençant l’apport d’oxygène dans le développement des crevasses. (a) au début de la rupture, l’oxygène arrive en bout de crevasse et se propage le long de la surface du métal et aussi dans la direction normale à celle de la propagation de la fissure pour développer une crevasse petite mais suffisamment importante en coin d’échantillon. (b) le coin de la crevasse peut ainsi être bloqué par les produits de corrosion et de ce fait avoir un effet disproportionné sur la cinétique de rupture¹¹⁵.

Les mécanismes de décohésion cathodique sont évidemment plus rapides que le déplacement hydrodynamique qui a lieu lors de la rupture dans un environnement d’humidité relative donnée. L’apport d’oxygène dans les crevasses est l’étape cinétique contrôlant la production des ions hydroxydes. La figure 11 présente les phénomènes intervenant dans la diffusion de l’oxygène pour un assemblage collé mixte (aluminium/acier) ou acier et en conséquence dans la cinétique de rupture. Il est à noter que pour ces assemblages mixtes, la rupture a lieu du côté de l’acier, car du côté de la tôle d’aluminium, un film de passivation est présent et limite fortement la corrosion.

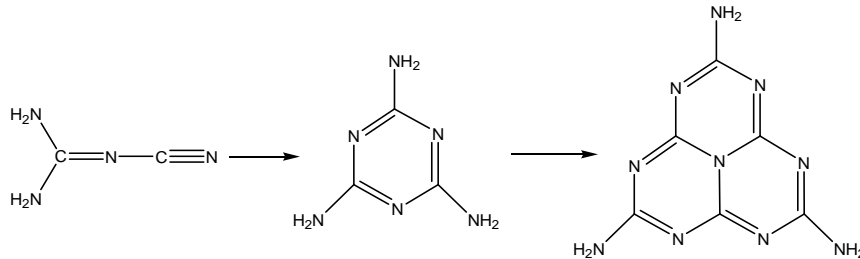
Par cette même technique de marquage (avec un cation Mg^{2+}), Fitzpatrick et Watts¹¹⁶ ont mis en évidence ce phénomène de délamination cathodique pour des assemblages acier galvanisé/époxy, vieillis en immersion.

II-3. Le facteur température

La cinétique de dégradation des adhésifs époxy est influencée par la température de vieillissement et en particulier le comportement de l’adhésif varie selon que la température de vieillissement se situe en dessous ou au dessus de la température de transition vitreuse¹¹⁷. Pour $T > T_g$, une nouvelle liaison acide apparaît à 1716 cm^{-1} , sur le spectre infrarouge d’une résine époxy DGEBA/DDA classique,

vieillie en cataplasme humide. Ces fonctions acides peuvent provenir d'une réaction d'hydrolyse au niveau du DDA ou de réarrangements rendus possibles par l'état caoutchoutique de l'époxy.

Au delà d'une température de 170°C, la dégradation d'un agent durcisseur comme le dicyandiamide peut avoir lieu selon la réaction suivante :



Les groupements nitriles disparaissent par réarrangement pour former une structure mélamine, ceci a aussi été démontré par Grenier-Loustalot et Pfitzmann^{26,27}.

Dans le cas de l'étude du facteur température sur le vieillissement de l'assemblage collé, les propriétés en masse de l'adhésif époxy sont plus affectées que celles de l'interphase ou du substrat¹¹⁸. Une oxydation de l'adhésif suivie de réactions de coupures de chaînes induit la dégradation de l'adhésif⁸⁹.

II-4. Influence d'un milieu salin (NaCl)

Fay et Maddison¹¹⁹ ont étudié la durabilité de joints acier prétraité/ adhésif époxy monocomposant renforcé, soumis à un brouillard salin (5% NaCl à 35°C selon la norme ASTM B-117) pendant, 7, 14, 28 et 56 jours d'exposition. A l'issue de ce test (après 56 jours), le comportement des joints se révèle bien différent selon le prétraitement de l'acier. La résistance mécanique résiduelle des assemblages collés dont les substrats sont dégraissés et huilés est respectivement de 18% et 21% et tous ces joints présentent une rupture adhésive. La durabilité des joints sur l'acier huilé est donc faible, par comparaison avec celle de joints sur des aciers ayant subi un prétraitement (silane, abrasion..). Toutefois, l'absence de dépôt d'huile sur l'acier n'améliore pas significativement les performances de l'assemblage collé.

Le vieillissement d'une résine époxy EPON 828 réticulée avec du DICY¹²⁰, a été étudié en immersion. L'immersion en solution saline à 50°C a un effet plus néfaste que l'immersion dans l'eau distillée sur le module de flexion de la résine. De plus, la contrainte de cisaillement mesurée dans les assemblages collés (époxy EPON 828-DICY/acier) diminue avec le temps d'exposition et présente aussi une baisse plus prononcée lors du vieillissement en solution saline. Cette observation peut s'expliquer par la diffusion de NaCl à l'interface adhésif époxy/acier où pourraient avoir lieu des réactions redox ou électrochimiques menant à la dissolution des couches d'oxydes. En effet,

l'électrolyte présent au voisinage du métal est modifié et cela entraîne des délaminations cathodique et/ou anodique.

Conclusion :

La propagation de l'eau dans les adhésifs époxy-DDA peut entraîner la plastification du réseau polymère (baisse de Tg), un gonflement qui peut engendrer des contraintes importantes et donc, un endommagement irréversible. Pour ce système, une hydrolyse des liaisons imines est observée et le mécanisme de la réaction se décrit par un mécanisme d'hydrolyse de la base de Schiff. Cela conduit à l'apparition de groupements carbonyles dans le réseau polymère.

La diffusion de l'eau à l'interface adhésif/acier galvanisé conduit à une délamination anodique du substrat métallique, ainsi qu'à une délamination cathodique. La contribution de ces phénomènes dépend des conditions hygrométriques du milieu. Un vieillissement en immersion favorise la délamination cathodique. Un pH alcalin à l'interface adhésif/acier galvanisé favorise la dissolution de la couche d'oxydes d'aluminium protectrice et par conséquent la formation d'oxydes de zinc qui engendre une rupture des assemblages. Un pH alcalin pourrait facilement être observé pour les systèmes DGEBA/DDA dans le cas d'un adhésif sous réticulé ou avec excès de durcisseur qui migrerait vers l'interface. Des phénomènes de lessivage du DDA non réagi ont d'ailleurs pu être observés lors de vieillissement de joint adhésif en immersion.

L'eau salée engendre une diminution des propriétés mécaniques plus importante qu'une eau déminéralisée. Cela est dû aux phénomènes de corrosion car l'endommagement osmotique sur l'adhésif lui-même est limité (c'est-à-dire que le pourcentage d'eau à l'équilibre est moins élevé).

III-Tests mécaniques

La tenue mécanique d'une structure est généralement caractérisée à partir d'essais destructifs qui permettent d'établir des lois de comportement des matériaux et de comprendre dans quelles circonstances une structure rompt. Afin de mettre en évidence tous les phénomènes liés à la rupture d'un assemblage collé, différentes échelles d'observation doivent être considérées.

A une échelle macroscopique, le comportement global d'une structure peut être défini à partir d'une courbe contrainte-déformation, obtenue à partir d'un essai de traction. Cependant, le fait de définir le comportement fragile, ductile, plastique... d'une structure ne permet pas de comprendre quels sont les phénomènes qui en sont à l'origine.

Une analyse des matériaux à l'échelle microscopique s'avère nécessaire pour déterminer de quelle manière une(des) fissure(s) peut(peuvent) s'amorcer, se propager et pour évaluer l'endommagement. Ces observations de la microstructure mettent notamment en évidence les

phénomènes de striction, l'apparition de cavités, les décollements charge/matrice... phénomènes physiques qui parfois eux aussi, trouvent leur origine à une échelle encore plus petite, nanométrique. L'importance des changements d'échelle doit ainsi être prise en considération dans le choix des tests qui détermineront la tenue mécanique des assemblages collés, au cours de leur vieillissement.

Deux grands types d'approches existent :

- les tests mécaniques permettent d'étudier la fissuration, en provoquant une fissure qui sollicitera une zone particulière de l'assemblage collé. La tenue mécanique est alors principalement caractérisée par une variation de la longueur ou de la vitesse de propagation de la fissure au cours du temps de vieillissement.
- les tests mécaniques sollicitent la structure dans son ensemble, jusqu'à la rupture. Alors, il est possible de caractériser différents phénomènes comme l'endommagement, la plasticité...qui peuvent évoluer au cours d'un vieillissement hygrothermique.

Les paragraphes suivants ont pour objectif de présenter ces deux approches et d'identifier celle qui sera la plus adaptée à la détermination de la tenue mécanique de l'assemblage collé étudié.

III-1. Etude de la fissuration

La durabilité d'un assemblage collé peut être prédite en utilisant les informations liées à la vitesse de rupture qui est fonction de la vitesse à laquelle le matériau considéré peut dissiper l'énergie²⁹. La relation existant entre l'énergie élastique libérée par unité d'extension de fissure G (ou taux de restitution d'énergie) et le facteur d'intensité de contrainte K peut s'écrire comme suit :

$$G = \frac{K^2}{E^*}$$

avec E^* égal à E , le module de Young dans le cas d'une contrainte plane, et à $E/(1-\nu^2)$ dans le cas d'une déformation plane. La même relation peut être donnée entre l'énergie de rupture G_c et la valeur critique du facteur d'intensité de contrainte K_c .

Les ordres de grandeurs de ces énergies de rupture dans des assemblages collés vont de quelques J/m^2 à des dizaines de kJ/m^2 ou plus. Les techniques utilisées pour améliorer la résistance aux chocs d'assemblages collés permettent d'augmenter la ductilité des systèmes vitreux ou fragiles d'un ordre de grandeur ou plus. Cependant, des expositions à des conditions environnementales sévères peuvent conduire à une perte précipitée de cette ductilité¹²¹.

Les fissures peuvent se propager selon trois modes de rupture, figure 12, que sont le clivage (mode I), le cisaillement longitudinal (mode II) et le cisaillement transversal (mode III).

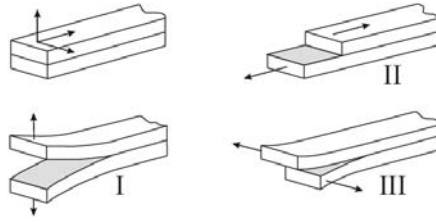


Figure 12 : Représentation des différents modes de rupture

En mode I, le facteur d'intensité de contrainte K_I s'exprime sous la forme suivante :

$$K_I = \alpha\sigma\sqrt{\pi a}$$

Avec α un facteur multiplicatif fonction de la géométrie et σ la contrainte appliquée à l'infini (loin de la fissure). Plus la longueur de la fissure (a) augmente, plus K_I est grand. Lorsque K_I atteint la valeur critique correspondant à la ténacité du matériau K_{Ic} , la propagation se poursuit de façon catastrophique.

Les tests se différencient par le mode de sollicitation de l'assemblage collé et par la géométrie, mais tous permettent à terme de connaître soit la contrainte à la rupture, soit le taux critique de restitution de l'énergie, G_c . Le taux critique de restitution de l'énergie G_c , tout comme le facteur d'intensité de contrainte critique K_c sont considérés comme des propriétés intrinsèques au matériau, bien qu'ils puissent dépendre de²⁹ :

- la vitesse de sollicitation,
- la température,
- d'autres facteurs environnementaux,
- du mode de rupture,
- de l'épaisseur du joint adhésif,
- des propriétés du substrat.

Les tests de la mécanique de la rupture sollicitent principalement les interfaces des assemblages collés. Pour les collages forts, il s'agit principalement de tests de clivage, torsion et flexion¹²². Des tests de pelage sont parfois entrepris lorsque les matériaux étudiés le permettent. Les tests les plus faciles à mettre en œuvre sont les tests de clivage dont le célèbre test de clivage en coin de Boeing, le test DCB (double cantilever beam) ou TDCB (tapered cantilever beam) qui correspondent à une sollicitation des substrats dans la direction normale à leur surface principale¹²³.

III-1.1. Test de clivage en coin

Le test de clivage en coin de Boeing ou autre est très utilisé lors de tests de durabilité dans différents milieux de vieillissement et pour caractériser la résistance interfaciale des assemblages collés⁸⁹. Il consiste à enfoncez un coin dans un joint composé de deux plaques de substrat plan (figure 13) et à

placer ce joint dans une atmosphère agressive, après avoir atteint un équilibre. Ensuite la propagation de la fissure est mesurée en fonction du temps et l'évolution de la longueur de cette fissure caractérise la durabilité du collage. Plus la longueur de fissure est grande, plus la durée de vie du joint adhésif est faible. Cependant, pour des ruptures cohésives de l'adhésif dans le joint et non interfaciales, les tests de clivage ne permettent pas de connaître l'adhérence, ni sa durabilité.

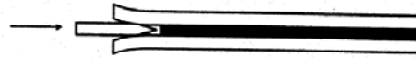


Figure 13 : Schéma d'un test de clivage en coin⁹¹

III-1.2. Test en mode I : DCB, TDCB

Contrairement au test de clivage en coin où le déplacement est imposé, le test DCB est un test à force imposée¹²⁴. La propagation de la fissure dépend simultanément de la force imposée et du vieillissement ce qui conduit à faire subir à l'éprouvette (figure 14) une série de chargements et de déchargements, lors du test. Le déplacement de l'ouverture du joint et la charge appliquée sont enregistrés pour déterminer le taux de restitution de l'énergie critique en mode I, G_I .

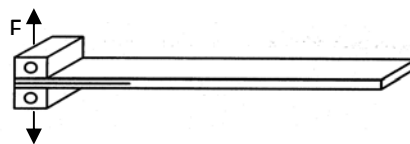


Figure 14 : schéma d'une éprouvette DCB (Double Cantilever Beam)⁹¹

Les tests DCB et TDCB sont considérés comme les tests de mesure de l'énergie de rupture les plus précis et les plus performants, même s'ils ont un certain coût et ne sont pas faciles à mettre en œuvre¹²⁴. Ils permettent aussi de mesurer à la fois la résistance à l'amorçage de la rupture et la résistance à la propagation de la fissure, ainsi que l'adhérence. Ces mesures peuvent être effectuées avant vieillissement et après vieillissement hygrothermique ou être conduites in situ dans un environnement hygrothermique en utilisant une chambre d'immersion sur la machine d'essais mécaniques. Ce sont donc des essais accélérés qui peuvent aider à prédire la durée de vie des assemblages collés.

Kinloch et al.¹¹⁵ dans leur étude de la propagation de fissure d'assemblages collés dans des environnements aqueux, ont utilisé le test TDCB pour déterminer l'énergie d'adhérence G_c .

L'énergie d'adhérence peut être décrite selon la relation suivante :

$$G_c = \frac{P_c^2}{2b} \cdot \frac{dC}{da}$$

- Où
- P_c : force appliquée critique pour la propagation de fissure
 - a : longueur de la fissure
 - b : largeur de l'éprouvette
 - C : la complaisance ($C=y/P$ avec y le déplacement et P , la charge appliquée).

Plusieurs vitesses de déplacement ont été utilisées, entre 0,005 à 10 mm/min, et l'épaisseur du joint de colle est de 0,4mm. Lors des tests, la vitesse de déplacement est constante et l'évolution de la longueur de la fissure est mesurée par une caméra. Plusieurs types de vieillissement sont appliqués à des assemblages collés composés d'un adhésif époxy modifié par des particules d'élastomères et d'un substrat d'acier, d'aluminium ou des deux (le substrat est soit dégraissé, soit traité par un silane). Ces vieillissements sont réalisés à différents taux d'humidité relative ou en immersion dans l'eau, à 21°C. Pour ces différents tests de vieillissement, le tracé de G_c en fonction de la vitesse de propagation de la fissure indique 3 régions distinctes de comportement à la rupture, figure 15.

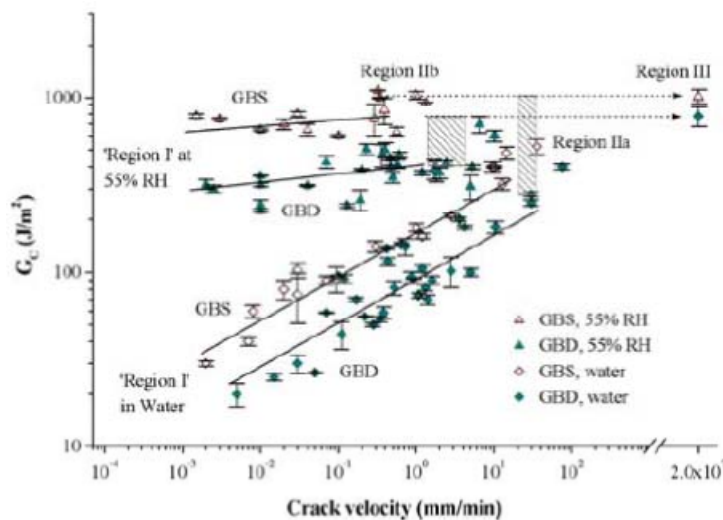


Figure 15 : Evolution de l'énergie d'adhérence G_c , en fonction de la vitesse de propagation pour des joints aciers ayant subi un prétraitement avec application d'un silane (GBS) ou un dégraissage (GBD). Les tests sont menés à $21 \pm 1^\circ\text{C}$, à 55% HR ou en immersion. (Les lignes continues et en pointillées se terminant par une flèche indiquent qu'aucun résultat n'a pu être obtenu dans cet intervalle à cause du type de propagation, passant d'un état stable à un état instable)¹¹⁵.

Pour la région I, où de faibles vitesses de propagation de fissure sont mesurées (de 10^{-3} à 10 mm/min), la fissure se propage de façon stable le long de l'interface substrat/adhésif époxy. Le comportement de l'assemblage collé dans cette région est indépendant du traitement de surface (nu ou silane) appliqué au substrat et du substrat lui-même, sauf dans le cas d'un vieillissement en immersion dans l'eau. Il s'avère que l'énergie d'adhérence est très peu dépendante de la vitesse de

propagation de la fissure, ce qui s'explique par la nature viscoélastique de l'adhésif époxy étudié. La valeur de l'adhérence mesurée dans un milieu aqueux est relativement faible par rapport à celle mesurée dans un milieu relativement sec (55% HR).

Pour la région III, à de grandes vitesses de déplacement la propagation de fissure fait toujours apparaître le phénomène de stick-slip (i.e « adhérence-glissement » qui est un phénomène de mouvement saccadé) et majoritairement une rupture cohésive dans la couche d'adhésif à environ 20 km/h. La valeur de G_c est relativement grande (100 J.m^{-2}) et indépendante des conditions du test de vieillissement (immersion, 55% HR). L'indépendance de G_c vis-à-vis du test de vieillissement dans cette région s'explique par une propagation de la fissure qui croît plus rapidement que les molécules d'eau ne sont capables d'atteindre le bout de la fissure.

La région II enfin, est une région de transition où l'instabilité de la propagation de la fissure entraîne le passage d'une rupture interfaciale à une rupture cohésive, pour des vitesses de déplacement croissantes.

Il est à noter que si une couche de silane est appliquée en traitement de surface, l'adhérence augmente dans les régions I et III (l'effet est majeur dans la région I).

De ce constat sur l'évolution de l'adhérence G_c en fonction de la vitesse de propagation de fissure et du type de vieillissement pour des assemblages collés acier/adhésifs époxy, ressort la possibilité d'expliquer le phénomène de perte d'adhérence suite à un vieillissement en immersion. Celui-ci peut en effet s'expliquer selon la théorie du travail thermodynamique d'adhésion. Le travail d'adhésion est modifié en présence d'un autre liquide et s'écrit :

$$W_{al} = \gamma_{al} + \gamma_{ls} - \gamma_{as}$$

γ_{al} et γ_{ls} sont les énergies libres aux interfaces adhésif/eau et métal/eau. Si la valeur du travail d'adhésion est négative, alors le système n'est pas stable et peut se dissocier. Les valeurs du travail d'adhésion pour les assemblages collés époxy/aciers sont de 291 mJ/m^2 à l'air libre et de -255 mJ/m^2 dans l'eau¹¹⁵. Ces valeurs indiquent que les molécules d'eau sont en effet susceptibles d'attaquer et de dégrader l'interface époxy/oxyde métallique.

Cependant, cette expression du travail thermodynamique d'adhésion n'est vérifiée que pour des conditions d'équilibre, et lorsque le paramètre temps n'intervient pas dans les relations. Il est donc difficile de prédire la durabilité d'un assemblage collé par cette technique d'autant plus, qu'elle ne prend pas en compte la contrainte mécanique qui accélère la dégradation du joint¹²⁴. Enfin, l'approche thermodynamique ne considère que des interactions secondaires entre l'adhésif et le substrat, ce qui est très limitatif puisque des liaisons covalentes peuvent exister, notamment avec l'application d'un primaire d'adhésion.

Les tests DCB ont été utilisés par Andersson et Biel¹²⁵ pour décrire la relation complète contrainte - élongation $\sigma(w)$ pour des adhésifs structuraux sollicités en pelage. L'adhésif BM XW-1044 étudié est constitué d'un alliage époxy/thermoplastiques qui compose la matrice et de différentes charges minérales d'une taille de 4-10 μm . C'est un adhésif de structure à fonction rigidité. La méthode est basée sur le concept d'équilibre des forces énergétiques agissant sur l'éprouvette. Lorsque celui-ci est atteint, la vitesse de dissipation de l'énergie peut être mesurée en fonction de la déformation à l'extrémité de la couche d'adhésif. L'avantage des éprouvettes DCB dans ce cas, est d'avoir un état de contrainte non uniforme. Ceci permet d'éviter des ruptures catastrophiques puisque les microfissures ne se développent pas de manière homogène dans la couche d'adhésif ou plus précisément dans la zone d'endommagement. Malgré ceci, les expériences montrent que le test DCB n'est pas totalement stable. Pour l'adhésif étudié, la relation contrainte-élongation $\sigma(w)$ obtenue est présentée sur la figure 16. La longueur de la zone d'endommagement s'est avérée très sensible à la forme de la courbe $\sigma(w)$ et en particulier à la partie descendante. Cette zone d'endommagement est quatre à dix fois plus grande avec un acier se déformant élastiquement par rapport à celui se déformant plastiquement.

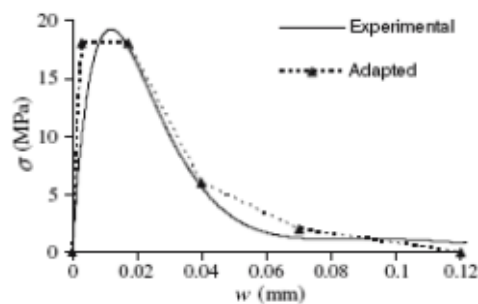


Figure 16 : Représentation de la relation $\sigma(w)$ obtenue d'un résultat expérimental et d'une approximation utilisée pour les simulations. Vitesse de déplacement appliquée : $0,01 \text{ mm.s}^{-1}$ ⁹¹.

L'aire sous cette courbe permet de déterminer l'énergie de rupture de l'assemblage collé. Celle-ci varie le long de la couche d'adhésif, ce qui est probablement dû à la structure hétérogène du matériau qui engendre différents modes de rupture. Elle est ainsi estimée à 700 J.m^{-2} et la contrainte à rupture est de 20 MPa. D'autres études de pelage dans un microscope électronique à balayage menées par Andersson¹²⁶ sur cet adhésif permettent de comprendre l'origine de ces variations d'énergie de rupture. Les microfissures sont en fait amorcées au niveau des charges minérales. Puis, ces microfissures coalescent avec les autres fissures situées près d'autres charges minérales pour former une fissure macroscopique. Comme les charges minérales et la matrice ont des rigidités différentes, la contrainte fluctue au sein de la couche d'adhésif. Il s'avère que la colle BM 1044 a aussi été étudiée par d'autres auteurs³³ et que les charges minérales qui composent cet adhésif sont principalement du talc et de la wollastonite. Ils concluent également que la rupture du joint s'amorce

au niveau des charges et que leur présence dans la formulation de l'adhésif permet d'obtenir plus de ruptures cohésives sans pour autant améliorer les propriétés mécaniques.

III-1.3. Test en mode II et modes mixtes

Les tests DCB et TDCB ne permettent d'obtenir que l'énergie de rupture en mode I. En mode II, il existe aussi différents tests. Le plus répandu est le test ENF (End Notched Flexure)¹²⁷ qui consiste à solliciter une éprouvette DCB en flexion trois points (figure 17). Des variantes de ces tests existent pour solliciter l'assemblage sous différents modes de rupture, tels que MMF (mixed mode flexure), CLS (Crack Lap Shear)⁹¹. Cependant, ils sont considérés comme insuffisamment étudiés pour donner des résultats précis du critère de rupture car ils dépendent de trop nombreux facteurs géométriques et physiques¹²⁴.

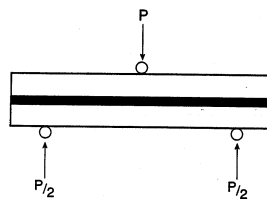


Figure 17: Schéma d'un test ENF (End Notched Flexure)⁹¹

III-2. Etude du comportement mécanique jusqu'à rupture

Contrairement à l'étude de la fissuration qui s'appuie sur des critères énergétiques globaux pour décrire la propagation de la fissure existante, la mécanique de l'endommagement intervient au niveau des matériaux afin de déceler l'amorçage et le développement de zones endommagées.

L'endommagement d'un assemblage collé peut être défini comme sa détérioration plus ou moins progressive due à l'apparition et à la propagation de diverses dégradations¹²⁸. Ces dégradations peuvent être par exemple des microfissures ou des micro-vides. Un endommagement est provoqué par l'état de contrainte local et il s'amorce généralement à partir de défauts résultant de la mise en œuvre (hétérogénéités, micro fissures, micro vides...).

Plusieurs tests mécaniques permettent de solliciter une structure de façon homogène ou quasi homogène jusqu'à rupture. Le plus utilisé dans l'automobile est l'essai de traction-cisaillement sur des joints simple recouvrement. Par ailleurs, le test Arcan est intéressant pour définir le comportement d'un assemblage soumis à des sollicitations diverses, ce qui est le cas d'un assemblage collé en service. Le potentiel de ces tests, pour évaluer la tenue mécanique d'un assemblage collé soumis à un environnement sévère, est abordé dans les paragraphes suivants.

III-2.1. Tests avec des joints simple ou double recouvrement

Le test de cisaillement plan, simple recouvrement, figure 18, est un test simple et rapide, très utilisé dans l'industrie. Cependant, il provoque des déformations importantes du substrat (effort de flexion

important) et rend complexe l'analyse mécanique. Les concentrations de contrainte de cisaillement sont très importantes sur les bords des joints ; pour limiter ces effets, les bords des joints sont souvent biseautés ou conçus avec des débordements à 45°¹²⁹. Des études menées par Adams et al.¹³⁰ sur des joints simple recouvrement, indiquent qu'un débordement à 45° crée des assemblages collés plus résistants en traction que les assemblages collés avec une section droite, en particulier lorsque l'épaisseur de l'adhésif augmente. Curieusement, même le joint double recouvrement entraîne une déformation des substrats pendant l'essai¹²⁴.

Ceci est globalement dû au fait qu'il est techniquement difficile d'assurer une symétrie parfaite de l'échantillon. De plus, quand bien même elle serait assurée, l'histoire de la déformation et de l'endommagement peuvent différer d'un bras à l'autre de l'échantillon du fait de la variation statique de la microstructure engendrant des seuils et des cinétiques d'endommagement différents dans les deux bras. Ceci devrait provoquer alors, à l'échelle macroscopique, une dissymétrie globale de la déformation. Ceci peut être corrigé par l'utilisation d'un guidage.

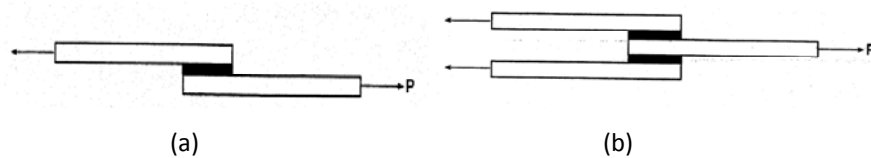


Figure 18 : Représentations des joints simple recouvrement (a) et double recouvrement (b)⁹¹.

Les déformations plastiques aussi bien de l'adhésif que des substrats ne sont pas négligeables⁸⁹. Ce qui amène d'ailleurs Adams et al.¹³⁰ à stipuler que lorsque le substrat dépasse son seuil de plasticité, la valeur de rupture d'un assemblage est liée à sa déformation plastique et que la prédiction de la charge à la rupture peut être simplement obtenue en calculant la déformation plastique initiale du substrat. Le test simple recouvrement est en conséquence un test plus adapté pour des mesures comparatives que pour une analyse précise des propriétés de l'assemblage collé. Pour atteindre ce dernier objectif, une méthodologie permettant de faire des mesures locales et combinant les mesures expérimentales au calcul par éléments finis serait nécessaire.

Néanmoins, le test de traction-cisaillement sur des joints simple recouvrement étant le plus utilisé dans l'industrie automobile, Grant et al.¹³⁰ ont récemment mené une série de tests et d'analyses par éléments finis sur ce type de joint. L'adhésif de structure étudié est un adhésif époxy choc monocomposant de Permabond ESP110, avec 30% de poudre d'aluminium. Le substrat est de l'acier à faible taux de carbone couramment utilisé dans la caisse en blanc d'une voiture dont l'épaisseur de tôle est de 0,95 mm. Avant assemblage, l'acier est dégraissé et abrasé.

L'objectif des analyses par éléments finis (EF) est d'étudier l'intensité et les directions des sollicitations et contraintes pour différentes géométries afin de comprendre la rupture. A cette fin, plusieurs paramètres du test varient tels que le type de sollicitation, la longueur de recouvrement, l'épaisseur de l'adhésif, le débordement de l'adhésif. Les résultats EF sont extrêmement sensibles au raffinement de la maille, ce qui rend crucial le choix de la taille des mailles pour la précision des calculs. De plus, l'aire analysée se réduit au bord de la région de recouvrement, car c'est a priori la zone d'amorçage de la rupture.

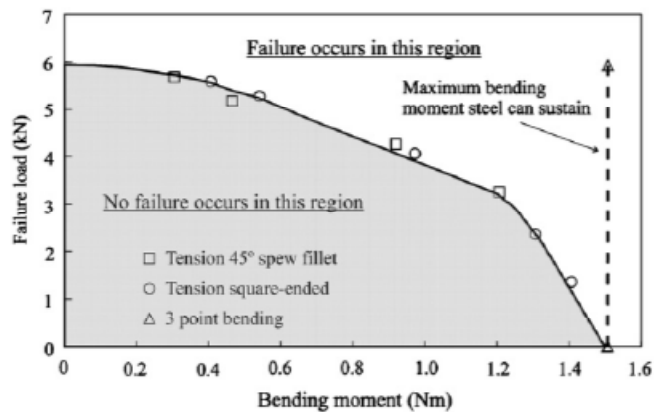


Figure 19 : Enveloppe de rupture pour des joints simple recouvrement constitué d'une tôle d'acier et d'un adhésif ESP110. Toute combinaison de charge et moment de flexion au dessus de l'enveloppe entraîne la rupture du joint, et toute combinaison à l'intérieur signifie que le joint ne rompra pas. Les limites sont définies par les relations entre le moment de flexion et la charge à la rupture qui peuvent être déduits des combinaisons adhésif/adhérent, et du moment de flexion maximum qui peut être supporté par le substrat¹³⁰.

Cette étude aboutit à l'établissement d'un critère de rupture basé sur les relations entre la force de traction et le moment de flexion appliqués au joint adhésif (figure 19). Une autre étude¹³¹ montre que cette enveloppe de rupture est aussi applicable à d'autres types de joints (joints en T) et environnements (température). Lorsque la température augmente (90°C) ou diminue (-40°C), l'enveloppe de rupture se déplace, respectivement, vers les valeurs élevées ou faibles de la charge et du moment de flexion.

On remarquera que dans cette étude l'acier se déforme plastiquement, ce qui ne permet pas de connaître la déformation critique de l'adhésif. En outre, Adams et al. ont pu observer que selon le mode de sollicitation considéré, la force d'adhésion peut dépendre de l'épaisseur du joint adhésif. Lorsque l'épaisseur de l'adhésif augmente (de 0,1 à 3 mm), le moment de flexion reste constant dans le test de sollicitation à 3 points, alors que lors d'une sollicitation en traction, le moment de flexion augmente et en conséquence l'assemblage collé est moins résistant. La raison pour laquelle la force du joint adhésif diminue lorsque l'épaisseur de l'adhésif augmente est toujours controversée. Certains auteurs ont montré que cet effet pouvait s'expliquer par des sollicitations de l'interface qui

augmenteraient, lorsque l'épaisseur du joint de colle augmente, mais il n'y a pas d'explication physique claire¹³⁰.

L'effet de l'épaisseur sur la réponse mécanique de l'assemblage collé pourrait aussi dépendre des propriétés microstructurales de l'adhésif. J.L. Lataillade¹³² dans son étude sur la résistance aux chocs de résines époxy modifiées avec du CTBN par des tests sur barre d'Hopkinson mentionne que, selon la quantité d'adhésif présent entre les deux substrats métalliques, la température de réticulation in-situ diffère de la température de consigne du four. Dans le cas de faibles épaisseurs de liaisons collées, le substrat influence le procédé de séparation de phase et le durcissement de l'adhésif. L'évolution de la microstructure de l'adhésif se traduit alors par une variation des températures de transition vitreuse des phases époxy et caoutchoutique formées. Les températures de transition vitreuse de la phase caoutchoutique (CTBN) ne sont pas très différentes pour des épaisseurs de liaison collée entre 0,2 mm et 0,5 mm, par contre cette température de transition vitreuse est deux fois plus grande pour une épaisseur de 1 mm (T_g passe de -17°C pour 1 mm à -40°C pour 0,2 mm). Pour ce qui est de la phase époxy, la température de transition vitreuse diminue avec la diminution d'épaisseur de la liaison collée mais pas autant que pour la phase caoutchoutique. Ceci a pour conséquence, une variation de la vitesse de dissipation de l'énergie dans les assemblages collés selon l'épaisseur de colle. Quelque soit le mode de rupture, les plus grandes vitesses de dissipation de l'énergie sont obtenues pour des épaisseurs de liaison adhésive de 0,5 mm et de substrat de 0,67 mm.

III-2.2. Test de sollicitations mixtes : Arcan

Le test Arcan, figure 20, est un test souvent plébiscité lorsqu'il s'agit de faire une analyse de la réponse d'un assemblage collé à des sollicitations mixtes. Le montage est généralement constitué de deux demi-disques en acier réunis par une éprouvette collée parallélépipédique. Les disques sont percés de trous qui vont permettre de définir l'angle de sollicitation. Selon cet angle, différents états de contraintes biaxiales peuvent être obtenus. Sous une vitesse de charge constante, l'extensomètre fixé sur l'éprouvette permet de relever l'allongement ou le cisaillement de l'assemblage au voisinage du joint de colle. L'inconvénient majeur de ce test est l'alignement puisque la moindre rotation de l'éprouvette entraîne des erreurs de mesure importantes.

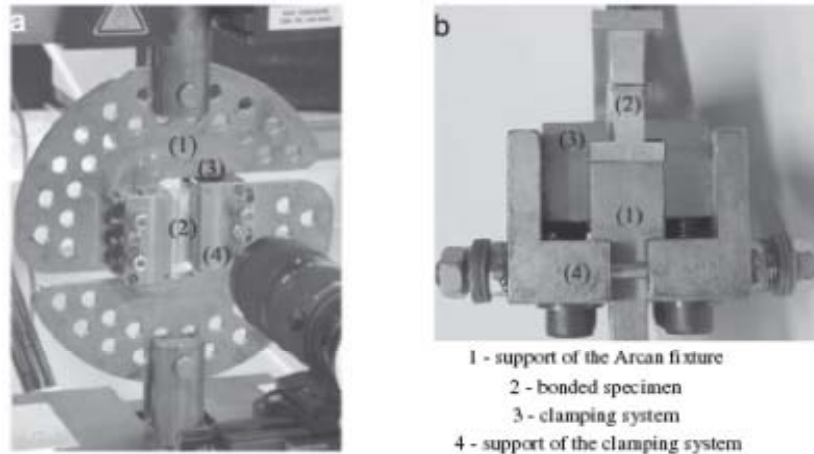


Figure 20 : Montage du test Arcan¹³⁵

Ainsi dans l'étude des assemblages collés, le calcul des contraintes est obtenu directement à partir de la mesure de la force maximale, mais les modules de cisaillement et surtout de traction sont déterminés à partir d'une modélisation par éléments finis du montage Arcan. Les épaisseurs de colle (0,3 mm) ainsi que les déformations sont très faibles, ce qui rend les mesures imprécises et n'offre finalement qu'une étude comparative. Cependant, cette étude même comparative a permis à O.Mario¹³³ d'étudier l'évolution de la force d'adhésion des assemblages collés acier ou aluminium avec un adhésif de structure en fonction de diverses conditions de vieillissement hygrothermique.

Il est à noter que l'épaisseur des substrats utilisés pour les tests Arcan, qui est de l'ordre de 6 mm, est assez éloignée des épaisseurs réelles des tôles dans une caisse en blanc automobile.

La difficulté de modéliser la rupture pour des joints simple recouvrement a poussé l'équipe de J.Cognard¹³⁴ à mettre en place des essais Arcan apportant des données plus fiables, sous diverses sollicitations. Les améliorations apportées concernent donc principalement la limitation des effets de bords par conception d'un bec, d'une préparation des bords adaptée (à 45° par exemple) et la maîtrise de la répartition des contraintes dans le joint de colle. Il existe une zone plastique à l'interface adhésif/substrat, près des bords libre de l'adhésif où la rupture est amorcée, ce qui rend primordial la limitation des effets de bords qui peuvent mener à une analyse incorrecte du comportement de l'adhésif. Ces effets de bord ont aussi été le sujet d'une analyse numérique par éléments finis¹³⁵ afin de connaître l'influence du substrat. En effet, le paramètre majeur qui gouverne la réponse, est le rapport des modules de Young des deux matériaux d'un assemblage collé (adhésif et substrat). Les effets de bords sont plus importants pour l'acier que pour l'aluminium dans le cas des tests Arcan. Il est à noter que cette tendance varie selon le test considéré. Par exemple, pour le test TAST (Thick adherend static test – test sur adhérent épais), l'observation contraire est obtenue. L'essai TAST permet d'analyser le comportement d'un joint adhésif dans un assemblage collé en cisaillement et est plus adapté à l'analyse du vieillissement des adhésifs¹³⁵.

Ainsi quelque soit le test de la mécanique de l'endommagement considéré, quelques paramètres jouent un rôle primordial sur la réponse mécanique. Hormis le raffinement et la précision qu'il faut apporter au maillage par éléments finis pour modéliser le comportement et l'endommagement des matériaux, il faut savoir que la nature même des matériaux et de la structure sollicitée peuvent influencer la réponse mécanique. Trois paramètres sont régulièrement cités :

- La géométrie des bords d'assemblages,
- Le seuil de plasticité du substrat par rapport à celui de l'adhésif,
- L'épaisseur du joint adhésif.

Test	Fissuration			Comportement mécanique jusqu'à rupture	
	Clivage en coin	DCB, TDCB	ENF, MMF	Joint simple recouvrement	Montage Arcan
Mode de sollicitation	Mode I, déplacement imposé	Mode I, force imposée	Mode II, mixte	cisaillement, flexion	sollicitations mixtes, traction, cisaillement
Paramètres mesurés	G_I , a, K	G, résistances à l'amorçage et à la rupture	G, a, K	σ, τ , d à rupture et seuil	
Lieu de rupture	Proche de l'interface adhésif /adhérent			Inconnu	
Avantages	Résistance interfaciale	Précis, performant		Mesures comparatives	Répartition des contraintes plus uniforme
	Faciès de rupture non déformé				
Inconvénients	Pas adapté aux ruptures cohésives	Coût, mise en œuvre, pas très stable	Dépendance aux facteurs géométriques et physiques	Déformations du substrat, analyse méca. complexe, effets de bords	Alignement du montage, effets de bords

Tableau 1 : Récapitulatif des principaux tests mécaniques cités.

III-3. Visualisation de l'endommagement de la microstructure

Au cours du vieillissement des assemblages collés, lorsque le test de tenue mécanique n'oriente pas la direction de la propagation de fissure, un déplacement de la localisation de la rupture est souvent observé. La rupture peut aussi bien avoir lieu dans l'adhésif, dans le substrat ou dans la zone interfaciale¹³⁶. Dans le cas d'assemblages polymère/métal, la rupture qui initialement a lieu dans le polymère (rupture cohésive) a tendance à se déplacer vers l'interface jusqu'à obtenir une rupture adhésive après un certain temps de vieillissement⁹². Si le lieu de rupture ne peut pas être anticipé, il est difficile de concevoir le joint pour ce mode de rupture.

L'observation des faciès de rupture dans un premier temps est donc primordiale pour caractériser la rupture. Mais le faciès de rupture n'est que le résultat final de la rupture. Ce qui est nécessaire pour interpréter physiquement une courbe contrainte-déformation donnant un renseignement

macroscopique sur l'endommagement de la structure, c'est de comprendre à quel moment et où se déclenche l'amorce de fissure, comment elle se propage, pour donner le faciès de rupture observé.

Filmer l'essai mécanique devient alors un outil très appréciable pour disséquer en « temps réel » les événements ayant lieu au sein du joint adhésif, lors de sa mise sous contrainte.

Court et al¹³⁶ ont par exemple, développé une analyse d'images vidéo afin de détecter l'amorçage et la propagation de fissure pour différents échantillons d'un joint composé d'un substrat en PMMA et d'un adhésif acrylique bi-composant, vieillis à 40°C, 95%HR. La corrélation des images vidéo avec les courbes contrainte/déplacement obtenues par des essais de traction en mode II de joints simple recouvrement indique que l'endommagement de la section collée s'amorce et croît à des chargements bien inférieurs au chargement à rupture.

L'utilisation d'un outil comme la corrélation d'images (principe détaillé en Partie B, §IV-5) a permis à M.P. Moutrille¹³⁷ de suivre la déformation d'un adhésif de structure époxy dans un joint composite/aluminium et de calculer des champs de déplacements à travers l'adhésif dont l'épaisseur varie de 0,25 à 4 mm. Cette étude permet de conclure que la contrainte de cisaillement diminue lorsque la distance à partir du bord libre de l'adhésif augmente et de déterminer le module de cisaillement in situ. Ce module diminue lorsque la contrainte de cisaillement augmente et révèle ainsi le comportement non linéaire de l'adhésif.

Il serait ainsi possible de déterminer l'endommagement local d'un adhésif dans un espace relativement confiné puisque certains joints ont une épaisseur de 0,25 mm, à condition de choisir avec précaution les paramètres de corrélation et de filtration.

D'autres travaux ont mis en évidence que la corrélation d'images est aussi bien adaptée que d'autres techniques (extensomètres, jauges), à la mesure des champs de déplacements ou de déformations ; aussi bien dans le cas de faibles déformations sur des joints minces de brasure céramique¹³⁸ que dans le cas de grandes déformations des matériaux polymères¹³⁹ par exemple. Ainsi, la corrélation d'images génère des mesures locales des grandeurs mécaniques permettant des échelles de zones d'observation comparables à celles des techniques de caractérisation de la microstructure¹³⁹.

III-4. Modélisations de la rupture d'un joint adhésif

Le développement de matériaux complexes et encore plus, l'assemblage de ces matériaux apportent de nouveaux défis à la modélisation des sous-ensembles d'une caisse en blanc. Il n'y a pas de codes de conception communs ou de méthodes fiables pour prédire la résistance des joints adhésifs, ce qui est d'ailleurs un des facteurs limitant leur développement comme technique d'assemblage dans les structures industrielles. Cependant, les possibilités offertes par le collage sont relativement larges et ont poussé le développement de modèles adaptés à cette technique.

Le mode de rupture dans les assemblages structuraux consiste généralement à une amorce et propagation de fissures dans la zone interfaciale des éléments collés, menant au développement d'une rupture par ouverture et séparation. Le concept de zone cohésive pour simuler ces ruptures a été proposé par Barenblatt (1962) et Dugdale (1960) et a été utilisé pour la première fois dans un modèle par éléments finis par Hillerborg (1976)¹⁴⁰.

Depuis, ce concept s'est largement répandu et a subi plusieurs améliorations pour répondre aux comportements variés des adhésifs (ductile, fragile...)¹⁴¹. Une des raisons de son succès est probablement sa flexibilité et son approche phénoménologique des processus microscopiques complexes qui mènent à une diminution progressive des forces de cohésion et à la formation de surfaces libres de tension. En effet, le modèle de zone cohésive (CZM) ou modèle interfacial s'appuie sur les phénomènes observés en pointe de fissure tels que l'apparition de microfissures, la croissance de cavités ou le développement de zones de plastification. Contrairement aux paramètres requis pour appliquer la mécanique de la rupture linéaire, cette zone cohésive appelée aussi *Fracture Process Zone* (FPZ), n'a pas besoin d'être petite devant l'échelle de la structure. Pour des assemblages collés de structure et en particulier dans l'automobile, les dimensions mises en jeu sont relativement faibles. Il a été montré expérimentalement que pour des tests de pelage la longueur de la zone d'endommagement était du même ordre de grandeur que l'épaisseur du substrat et que dans le cas de tests de cisaillement, la longueur de la zone d'endommagement était même plus grande que cette épaisseur de substrat¹²⁵.

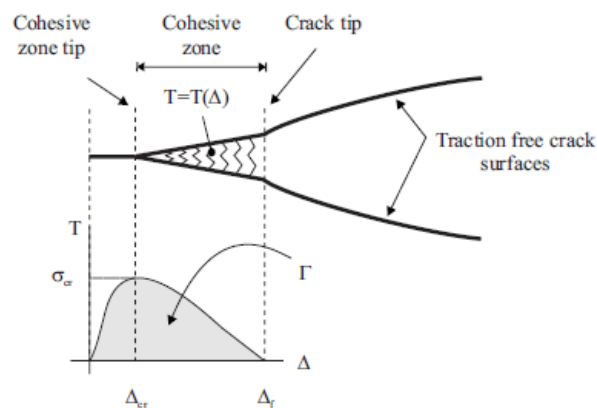


Figure 21 : Concept du CZM¹⁴². Représentation de la zone cohésive et d'une loi de traction-séparation décrivant les étapes successives de la rupture.

Le modèle de zone cohésive est ainsi utilisé pour modéliser l'amorçage et la propagation de fissure et se décrit à partir d'une loi de traction-séparation (figure 21).

D'autres approches existent pour modéliser l'endommagement progressif d'un matériau^{140,143}. La « liaison interne virtuelle » (virtual internal bond) qui représente la matière comme un réseau aléatoire de points continus discrets connectés qui peuvent incorporer la plasticité. Le modèle de

Gurson¹⁴⁴ qui est basé sur la croissance d'un pore dans un matériau élasto-plastique. Les inconvénients de ces deux méthodes sont le grand nombre de paramètres matériaux qu'il faut implémenter et le fait que ces paramètres peuvent être influencés par des effets de dimensions et de maille. Le modèle de la mécanique de l'endommagement continu qui est de nature phénoménologique est aussi utilisé. Dans ce cas, l'endommagement est introduit comme une variable d'état qui affecte la réponse macroscopique. Peu de paramètres sont nécessaires pour ce modèle mais les effets de taille et géométrie peuvent être importants.

Ainsi la détermination des paramètres de modélisation est un point non négligeable quelque soit le modèle mécanique considéré. Pour le CZM, les paramètres matériaux requis sont les énergies de dissipation ou d'adhérence critiques en mode I et II (G_{Ic} , G_{IIc}), les contraintes critiques du matériau (σ_c , τ_c), et éventuellement les déplacements à rupture (d_f) et au saut critique de décohésion (d_0). Les modules (δK) peuvent aussi être considérés au lieu des déplacements, pour chaque position d'endommagement (δ). Le processus de rupture est ainsi modélisé en termes d'une relation contrainte-déplacement local. Le travail local effectué est l'aire sous la courbe et correspond à l'énergie d'adhérence G_c . Le déplacement final est celui en bout de fissure et il est équivalent au déplacement nécessaire pour ouvrir la fissure d_f . Le processus peut aussi être défini via le maximum de contrainte dans la zone cohésive σ_c . La forme de la courbe peut varier selon la raideur apparente initiale et selon la partie descendante de la courbe correspondant à l'adoucissement de la structure. Parmi les formes des lois de traction-séparation présentées pour les adhésifs de structure^{140,145}, celles du trapèze et du triangle peuvent être citées (figure 22).

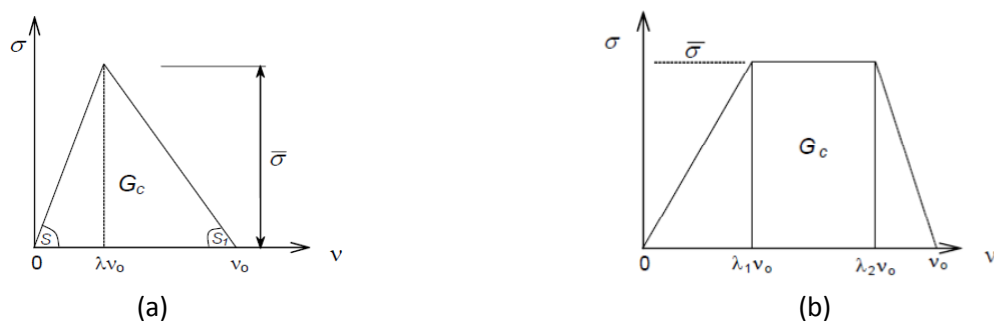


Figure 22 : Représentation des lois de traction-séparation de forme triangulaire (a) et de forme trapézoïdale, correspondant respectivement au comportement moyennement ductile/fragile et ductile d'un matériau¹⁴¹.

Les paramètres cohésifs sont généralement déterminés à partir de tests de la mécanique de la rupture par méthode inverse^{145,141}. Il est préférable d'utiliser cette méthode pour éviter les incertitudes. En effet, les propriétés mécaniques (contrainte, déplacement, énergie à rupture) déterminées pour un adhésif massif sont des propriétés moyennes qui ont une signification physique différente de celle déterminée pour la fine couche d'adhésif au sein d'un assemblage, où les déformations transverses sont limitées¹⁴¹. Le test DCB est utilisé pour l'énergie en mode I, ENF pour

le mode II ou les tests MMF, ADCB pour l'énergie en mode mixte. Les paramètres de résistances sont déterminés à partir de tests uni-axiaux en tension ou en cisaillement.

Une fois cette identification effectuée, les paramètres définissant les éléments cohésifs peuvent être appliqués à la modélisation par éléments finis d'une rupture dans un autre test comme le test de traction-cisaillement d'un joint simple recouvrement¹⁴⁶.

L'application du modèle CZM a souvent été positive dans la littérature. Cependant, les joints adhésifs sont sujets aux concentrations de contraintes à travers l'épaisseur de l'adhésif, ce qui implique que même pour une rupture cohésive, la propagation a généralement lieu hors du plan médian de l'adhésif. Quand une connaissance rigoureuse du chemin de fissure est nécessaire, les modèles d'endommagement cohésifs présentent donc certaines limitations¹⁴¹.

L'alternative aussi bien proposée par Moura et al.¹⁴¹ que Crocombe et al.¹⁴³ est d'utiliser un modèle d'endommagement continu qui permet de caractériser la FPZ sans connaître a priori le chemin de fissure et d'éviter les problèmes liés à la dépendance des mailles lors des analyses de configuration avec des champs de contraintes singulières. Ce modèle permet d'établir une corrélation entre l'augmentation de l'endommagement et la diminution de la raideur à un point matériel donné pour un élément plan solide. En considérant un paramètre de déformation à rupture du matériau, Moura et al. ont pu évaluer l'effet de l'épaisseur de l'adhésif sur la caractérisation de la rupture. A partir de tests DCB, quelque soit l'épaisseur de l'adhésif dans un joint époxy/aluminium (0,1-0,5mm), la courbe $G_I=f(a_e)$ (avec a_e la longueur de fissure équivalente) atteint toujours un même plateau. Il n'y aurait donc pas de raison mécanique à la variation d'énergie d'adhérence couramment observée en fonction de l'épaisseur d'un adhésif ; Une autre observation est la variation de la pente initiale. Plus l'épaisseur de l'adhésif est faible, plus la pente et la FPZ sont petites ; ceci signifie que le temps de propagation pour atteindre une même énergie G_I est plus grand.

Crocombe et al. ont quant à eux mis en exergue l'avantage d'un degré d'endommagement des éléments finis à partir de ce modèle en considérant, contrairement à Moura, un déplacement à rupture plutôt qu'une déformation. Lors de la simulation de tests de traction-cisaillement de joints simple recouvrement époxy/alu-composite, une évolution graduelle de l'endommagement dans le joint est observée, ce qui est physiquement plus réaliste.

D'autres modélisations, plus complexes que les lois cohésives, ont une approche multi-échelles pour la modélisation de l'endommagement de fines couches, qui présentent une microstructure hétérogène¹⁴⁷. Ce type de modélisation peut s'avérer intéressante pour prédire les propriétés macroscopiques des adhésifs de structure composés d'une matrice époxy et d'une phase élastomère où la propagation de fissure peut s'effectuer par micro cavitation.

Conclusion :

En considérant les deux analyses mécaniques possibles, il est envisagé d'utiliser des tests mécaniques qui permettent de solliciter la structure entièrement jusqu'à la rupture, sachant que la rupture d'un joint est souvent dû à des sollicitations complexes et non à une sollicitation unique de l'interface. En choisissant cette orientation, il est nécessaire de compléter l'étude par une visualisation adéquate de l'endommagement du joint adhésif. Toute donnée concernant l'amorce, la propagation de fissures doit être enregistrée afin d'interpréter au mieux le comportement mécanique du joint adhésif. Par ailleurs, il faut pouvoir déterminer quels sont les paramètres mécaniques qui reflètent au mieux la perte de tenue mécanique d'un assemblage collé au cours du vieillissement hygrothermique.

Par ailleurs, les tests de fissuration seraient utiles pour implémenter des modèles de zones cohésives afin de simuler le comportement du joint adhésif (G , K , contraintes). Néanmoins, en première approximation, il est possible d'utiliser des données qui s'appuient sur une étude du comportement mécanique de l'adhésif massif. Ainsi il est envisagé d'utiliser une méthode inverse, en comparant des résultats expérimentaux sur la structure et une simulation CZM à partir de propriétés de l'adhésif massif, pour déterminer des critères de rupture ou/et d'endommagement à l'échelle du joint adhésif.

L'inconvénient d'un modèle CZM est qu'il suppose une rupture cohésive proche de l'interface, or, le vieillissement hygrothermique de joints adhésifs conduit souvent à un déplacement de la localisation de la rupture (de cohésive à adhésive).

Lors de la conception des assemblages collés, une attention particulière doit être portée sur le choix des caractéristiques de l'acier galvanisé. Il est souhaitable d'éviter tout phénomène de plasticité.

IV- Les approches prédictives de la durée de vie

Plusieurs approches peuvent être envisagées pour prédire la tenue dans le temps d'assemblages collés. Outre l'approche thermodynamique citée précédemment (cf. § III-1.2.), il existe les approches expérimentales comme celles de J.Cognard et de D.W. Levi et al. mais aussi toutes les études impliquant la mécanique de la rupture qui ont pour but d'estimer la vitesse de propagation d'une fissure.

J.Cognard¹²⁴ propose de calculer la durée de vie d'un joint adhésif à partir de la diminution de la résistance mécanique d'assemblages collés dont le substrat est un acier inoxydable, soumis à une atmosphère agressive (40°C et 90% d'humidité). Il utilise des tests de clivage pour évaluer le travail d'adhésion W_s lors de la propagation de fissure de longueur initiale a . En considérant que la résistance à la traction σ est proportionnelle à la racine carrée du travail d'adhésion, il est possible de relier la perte de résistance mécanique au cours du temps au travail d'adhésion :

$$\frac{W_s(t)}{W_0(t)} = \left[\frac{\sigma_t}{\sigma_0} \right]^2$$

Le tracé de $\lg(W_s)$ en fonction de $\lg(t)$ permet ensuite d'évaluer la durée de vie de l'assemblage collé considéré. En l'occurrence pour l'étude de Cognard : $W_s = 275.t^{-0,27}$, ce qui signifie que le joint perd 2/3 (cette valeur correspond à l'exposant 0,27) de sa résistance initiale au bout d'une année d'exposition en atmosphère tropicale (40°C, 90% HR).

D.W. Levi et al.¹²⁴ ont eux, par contre, considéré la superposition température-humidité-contrainte pour des assemblages collés (substrat aluminium) sollicités en cisaillement afin d'établir un modèle prédictif de la tenue de ce joint. Le temps à la rupture t_f est ainsi déterminé par extension d'une loi d'Arrhenius décrivant le comportement mécanique de l'assemblage collé considéré soumis à un environnement combinant les influences des paramètres température – humidité – contrainte :

$$\lg(t_f) = C - \lg T + \frac{E_a}{2,3RT} - b \frac{\sigma}{T}$$

Avec b et C des constantes ; E_a , l'énergie d'activation ; R, la constante des gaz parfaits ; T, la température absolue; σ la contrainte appliquée.

Toutes ces approches basées sur l'application de la loi d'Arrhenius à des critères mécaniques ne sont pas satisfaisantes car fondamentalement cette loi cinétique ne s'applique qu'à des réactions chimiques.

Par ailleurs une méthode simple d'extrapolation de la durée de vie a été utilisée par Eichhorn et consiste à tracer la force résiduelle en cisaillement en fonction du temps d'immersion pour chacune des températures considérées⁹². Cette résistance mécanique résiduelle est mesurée suite à l'application d'une charge statique sur des joints simple recouvrement composés de substrats d'acier et d'un adhésif époxy monocomposant. Il est à noter, qu'il existe toujours des contraintes résiduelles dans un joint adhésif réticulé. Ces contraintes résiduelles apparaissent lors des étapes de refroidissement après polymérisation. Elles ont pour origine des phénomènes physiques (retrait de l'adhésif lors du passage à l'état solide vitreux), thermiques (différence de coefficient de dilatation de l'adhésif et du substrat) et mécaniques (résultante de la pression exercée lors du collage). L'intensité de ces contraintes peut atteindre jusqu'à 80MPa et ces contraintes sont responsables de la déformation des substrats. Les contraintes résiduelles se concentrent sur les premiers microns de la zone interfaciale et accélèrent ainsi les processus de dégradation des joints.

S. Popineau⁹⁷ propose un modèle pour estimer l'énergie d'adhérence au cours d'un vieillissement en immersion. La cinétique de dégradation du joint époxy/aluminium étudié étant gouvernée par la diffusion de l'eau dans le polymère, il établit une corrélation entre l'évolution du type de rupture

observé (cohésive-adhésive) et le modèle de diffusion de Carter-Kibler. L'énergie d'adhérence est ainsi définie comme la somme des énergies locales de trois régions aux états de dégradation différents : une région où l'eau n'a pas encore diffusé dans l'adhésif ($G=G_0$), une seconde région où la concentration en eau atteint les volumes élémentaires mais n'est pas suffisante pour mener à une rupture interfaciale et une dernière région où la concentration en eau dans les volumes élémentaires de l'adhésif à l'interface époxy/aluminium est plus grande qu'une concentration critique, ce qui conduit à une rupture interfaciale ($G=G_{\infty}$).

De plus en plus d'approches numériques et fiabilistes des critères de limites d'emploi et de durée de vie se développent aujourd'hui pour palier aux insuffisances de l'approche expérimentale¹²⁴. Dans ce cas, ce sont des techniques d'analyse numérique, des outils mathématiques, statistiques ou probabilistes qui permettent de prédire la durée de vie d'un assemblage collé.

Les analyses numériques sont déjà très utilisées pour la conception des joints adhésifs. Les modèles analytiques ne suffisent pas toujours à résoudre des problèmes complexes et dans ce cas, il faut faire appel à des codes de calcul qui permettent de simuler le comportement d'un bon nombre de joints adhésifs : distribution non linéaire des contraintes et des déformations, géométries complexes, comportement élastoplastique et viscoplastique, analyses dynamiques...

Crocombe et al.¹⁴⁸ ont récemment décrit une méthodologie pour modéliser la dégradation environnementale des assemblages collés, celle-ci est représentée schématiquement sur la figure 23. Il s'agit d'une méthodologie en trois étapes, dont la première consiste à modéliser le transport de l'humidité à travers le joint afin de déterminer le profil de concentration de l'humidité à travers le joint en fonction du temps.

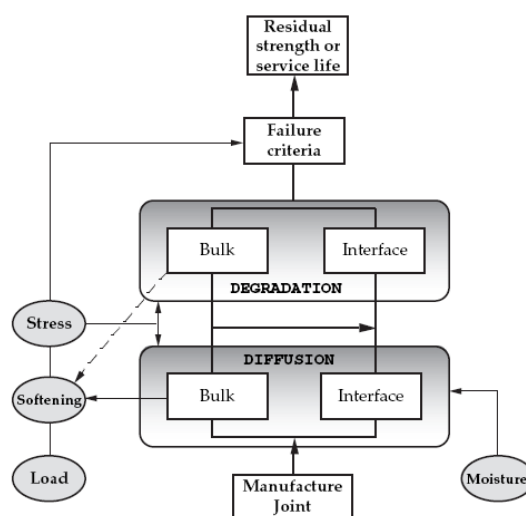


Figure 23 : Schéma décrivant les étapes nécessaires à la prédiction de la durée de vie d'assemblages collés, selon Crocombe¹⁴⁸.

La contrainte transitoire « déformation-mécanique-hygrothermique » résultant de la combinaison des effets hygrothermiques et de la charge appliquée est ensuite évaluée. La dernière étape consiste à incorporer le processus d'endommagement pour modéliser la rupture progressive du joint et donc pouvoir prédire les contraintes résiduelles ou la durée de vie du joint. Deux types de modélisation sont utilisés pour décrire l'endommagement progressif : le modèle de zone cohésive pour lequel la rupture dans l'adhésif est localisée le long de l'interface et le modèle d'endommagement continu, où la rupture a lieu à travers le matériau. Ce dernier modèle a été utilisé par Hua et Crocombe¹⁴³ pour prédire la dégradation environnementale de joints simple recouvrement constitués d'un substrat aluminium ou composite et d'un adhésif époxy ductile. Ces joints sont exposés à une atmosphère à 50°C et 96% HR ; la concentration d'eau à l'équilibre pour les assemblages collés aluminium/époxy est de 3,9% et la diffusion de l'eau suit la loi de Fick. Tous ces paramètres permettent à partir des contraintes résiduelles mesurées lors de tests de flexion en mode mixte (MMF) de valider les prédictions numériques de la durée de vie des joints obtenues par les modélisations 2D et 3D. En l'occurrence, il y a un bon accord entre les valeurs expérimentales et celles calculées pour ce système adhésif.

M. Bordes et al.⁷ ont aussi développé un outil pour prédire le comportement à long terme de joints adhésif époxy/acier vieillis en immersion dans l'eau de mer. Comme le modèle de Crocombe et al.¹⁴³, ce modèle repose sur le couplage entre la description de la cinétique de diffusion de l'eau et les propriétés mécaniques. Une analyse par éléments finis permet de déterminer l'état de contrainte dans un joint simple recouvrement pour différentes conditions de vieillissement. Cependant, l'interprétation des données s'avère difficile du fait du déplacement du maximum de contraintes au cours du vieillissement pour ce type de test. En effet, le mode de rupture évolue d'une rupture cohésive superficielle vers une rupture adhésive. L'état de contrainte dans la zone interfaciale ayant certainement une influence sur la rupture de ces joints, une meilleure connaissance des propriétés de l'interface serait nécessaire pour la modélisation. De ce fait, l'étude se poursuit sur un test Arcan qui présente initialement un profil de contraintes plus uniforme. Aux différentes conditions de vieillissement, les enveloppes de rupture des contraintes seuil et à rupture sont construites pour prédire la rupture du joint adhésif. Des expériences supplémentaires seraient nécessaires pour décrire de manière plus précise le comportement du joint adhésif sous des sollicitations plus complexes qu'à 0°, 45° et 90°. L'éprouvette Arcan est modélisée pour un chargement en traction avec le logiciel Comsol Multiphysics, où la diffusion de l'eau est prise en considération. Le but est de déterminer le chargement ou la contrainte appliquée pour laquelle, une première déformation plastique est observée dans l'assemblage. Il en découle que la première plastification apparaît au

centre du joint. Un bon accord expérience/simulation est trouvé sur la diminution de la contrainte seuil en fonction du temps de vieillissement.

Cette étude⁷ montre bien qu'il reste encore des améliorations à apporter aux modèles couplés pour prendre en considération tous les mécanismes complexes liés au vieillissement des assemblages, telles que les dégradations dans la région interfaciale (corrosion, gonflement...). De manière générale, l'analyse numérique apporte une bonne prédiction des contraintes résiduelles sur le long terme, mais ne s'applique qu'à des joints soumis à des conditions constantes de vieillissement. Pour l'instant il n'existe pas de modélisation des processus réversibles de vieillissement¹⁴³.

Une autre façon d'aborder le sujet, est de considérer que les décollements dans un assemblage collé dépendent la plupart du temps d'une évolution chimique de l'adhésif, dont l'origine ne peut pas être définie par les critères macroscopiques couramment utilisés¹⁴⁹. De ce fait la prédiction de la durée de vie d'un matériau est réalisée en utilisant la loi d'Arrhenius qui peut s'appliquer aux événements chimiques élémentaires. Dans cette méthode, le matériau est soumis à l'influence de conditions hygrométriques sévères qui accélèrent les modifications de l'état structural de l'adhésif, ce qui implique de modifier les constantes de vitesse des processus mis en jeu sans en altérer la nature, ni les mécanismes. Ceci limite la gamme de températures d'étude à des températures proches de celles rencontrées en service. La détermination d'un critère de fin de vie (par exemple concentration critique de certains groupes fonctionnels), en relation avec les paramètres physiques modifiés lors du processus de vieillissement, est nécessaire pour déterminer la durée de vie de l'assemblage.

Les lois de la cinétique chimique, comme la loi d'Arrhenius, sont souvent utilisées pour caractériser le comportement de matériaux massifs, au cours de leur dégradation. Une étude par spectroscopie mécanique (DMA) en multi-fréquences a été utilisée par Karbahri¹⁵⁰ pour évaluer les modifications du comportement de composites verre E-glass/vinylester, soumis à un vieillissement hygrothermique. Le vieillissement hygrothermique des vinylester conduit à une hydrolyse (irréversible) des chaînes macromoléculaires. La mesure de la température de transition vitreuse est effectuée à partir du pic du facteur de perte, $\tan\delta$, à plusieurs fréquences. En appliquant le principe de superposition temps-température et la loi d'Arrhenius, Karbahri a pu déterminer l'énergie d'activation apparente du phénomène de relaxation, à la transition vitreuse. L'évolution de la température de transition vitreuse et par conséquent, l'énergie d'activation de la relaxation, permet de caractériser la fragilisation et la dégradation irréversible du composite au cours du vieillissement. Ganem¹¹ a étudié le vieillissement hydrolytique de vinylesters. En utilisant un modèle cinétique simple, des constantes cinétiques de premier ordre sont déterminées et directement reliées à la réactivité intrinsèque des esters. La fin de vie de ces vinylester peut être caractérisée par plusieurs

critères : début de fissuration, diminution de la concentration des esters par analyse infrarouge, perte de masse. Cette étude indique que le temps d'induction avant fissuration du matériau est lié à sa stabilité chimique, mais il n'existe pas de corrélation évidente entre ce temps et le temps d'hydrolyse caractéristique des liaisons esters.

Pour les adhésifs composés d'une matrice époxy et d'un durcisseur dicyandiamide, il n'existe pas de modèle cinétique d'hydrolyse créé à partir de la concentration critique en une fonction chimique. Le système est très complexe. Néanmoins, Xiao et al.¹⁵¹ ont mis en place un modèle qui prend en compte la perte de masse due à la dégradation hydrolytique d'un adhésif DGEBA/DDA, soumis à vieillissement en immersion, à 90°C. Dans ce modèle, ils supposent que la dégradation de la résine est principalement causée par l'hydrolyse et que la diffusion d'eau suit la loi de Fick. A partir d'une étude gravimétrique et de l'analyse des produits de lessivage par infrarouge, ils ont pu simuler l'évolution de la masse molaire entre nœuds en fonction du temps de vieillissement $M_c = f(t)$. En considérant un réseau tridimensionnel initialement composé de groupements oxazoline, qui forme un nœud de réticulation liant trois chaînes, Xiao et al. déduisent que la masse molaire des groupements lessivés est de l'ordre de 385g.mol^{-1} . La simulation de l'augmentation de M_c donne des valeurs de M_c après vieillissement, en accord avec les valeurs déterminées expérimentalement.

Conclusion :

L'objectif de l'étude est d'établir des relations entre la tenue mécanique d'un assemblage acier galvanisé/époxy et l'évolution de l'état physico-chimique de l'adhésif au cours d'un vieillissement hygrothermique. A terme, cette étude doit pouvoir apporter des indications quant à l'optimisation des modèles de prédiction de la durée vie actuels.

D'une part, il est possible de lier l'évolution de la structure chimique des matériaux polymères (en particulier ceux subissant une hydrolyse), à leur dégradation mécanique. D'autre part, des modèles basés sur la diffusion de l'eau et la répartition des contraintes mécaniques dans un assemblage collé existent. L'intérêt serait de pouvoir identifier des corrélations entre ces études.

Plusieurs difficultés sont régulièrement citées lorsqu'il s'agit de prédire la durée de vie des assemblages collés : prendre en compte les notions de gradients, aussi bien de la concentration en eau que la présence d'interphases ; analyser « simultanément » tous les phénomènes de dégradations ; lier des tests accélérés à un vieillissement naturel ; prendre en considération la diffusion de l'eau à l'interface et l'évolution de la localisation de la rupture.

Partie B

Matériaux et méthodes expérimentales

Ce chapitre a pour but de décrire les matériaux constituant l'assemblage collé et de présenter les techniques expérimentales mises en place pour étudier et caractériser le vieillissement des assemblages collés. Compte tenu de la complexité de la formulation de l'adhésif 1480R, et plus particulièrement du système DGEBA/DDA, une étude de la réticulation est entreprise afin de caractériser au mieux l'état structural initial de l'adhésif. Le tableau 2 présente les paramètres qui seront mesurés afin d'établir des corrélations entre l'évolution de la structure chimique de l'adhésif et la tenue mécanique des assemblages.

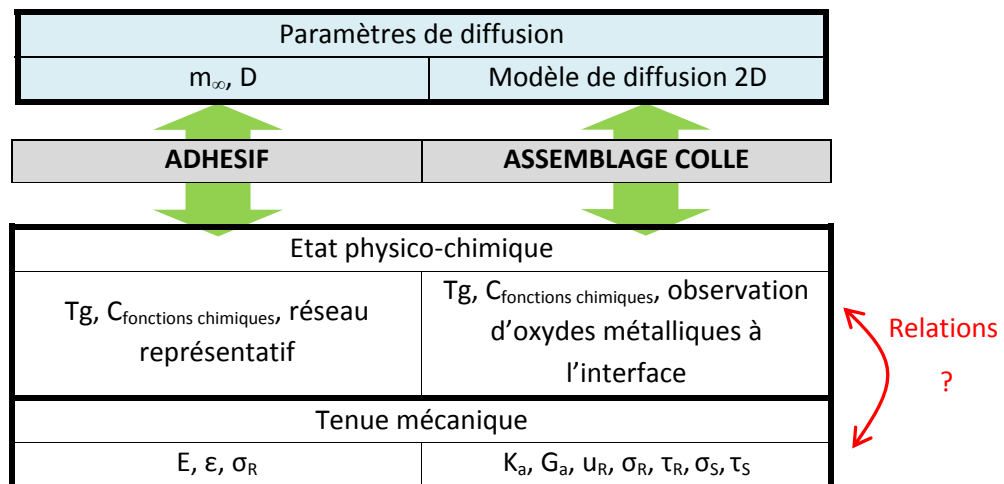


Tableau 2 : Récapitulatif des paramètres mesurés pour déterminer des relations entre l'évolution de la structure chimique de l'adhésif et la tenue mécanique de l'assemblage au cours du vieillissement hygrothermique.

I- Matériaux

L'assemblage collé étudié est composé d'un adhésif de structure choc, fourni par la compagnie DOW automotive, et d'un acier galvanisé représentatif de ceux utilisés pour les pièces de tôlerie dans les usines PSA Peugeot Citroën.

I-1. L'adhésif BM1480R

L'adhésif de structure provenant de la gamme BETAMATE, est l'adhésif BM1480R. Les caractéristiques techniques fournies par DOW sont reportées en Annexe 2. La formulation de l'adhésif bien que non explicitement détaillée par le fournisseur s'appuie sur le brevet US 2008/0009589¹⁵² et a fait l'objet d'une analyse complète dans les laboratoires de PSA Peugeot Citroën. Les résultats de ces analyses sont reportés en Annexe 3.

Dans l'état de connaissance actuel, l'adhésif est composé de:

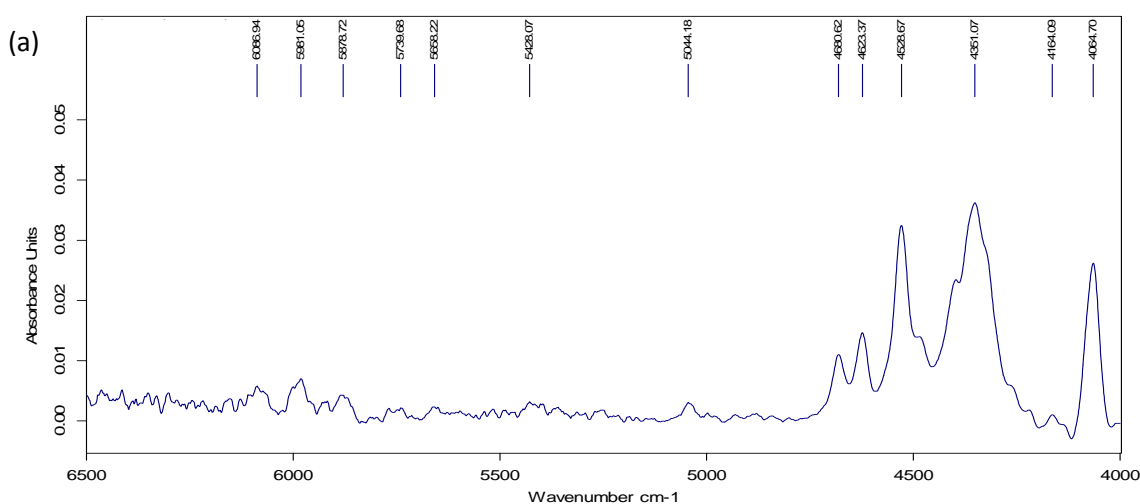
- une résine époxy, le diglycidyle éther de Bisphénol A (DGEBA)
- un durcisseur : le dicyandiamide (DDA)

- un prépolymère polyuréthane : un polyéthylène glycol ou polybutylène glycol à terminaisons isocyanates bloquées par un aromatique comprenant une ou des fonctions hydroxyles ou amines libres.
- un copolymère époxy-élastomère, un butadiène à terminaisons carboxyliques (CTBN)
- des charges : silice, carbonates de calcium hydrogénés et probablement un peu d'alumine hydratée.
- un catalyseur.

Les propriétés de résistance aux chocs (tenue, allongement à rupture) sont apportées par la synergie des réseaux interpénétrés de polyuréthane et de l'additif époxy-CTBN^{65,66}.

I-1.1. Identification par FTIR de la formulation de l'adhésif BM1480R

Les spectres infrarouge et proche infrarouge de l'adhésif cru sont présentés sur la figure 24. A l'aide de la littérature^{88, 153}, chaque bande spectrale est attribuée à la vibration de liaison composant la structure de l'adhésif. Le récapitulatif de ces attributions est listé dans le tableau 3.



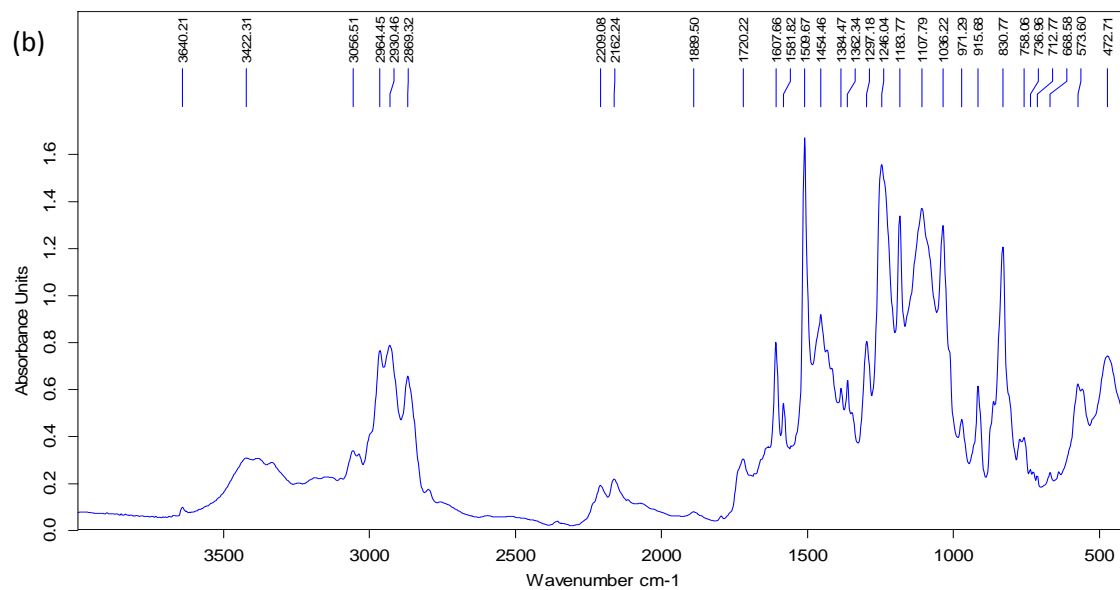


Figure 24: Spectres de l'adhésif cru dans les régions (a) du proche infrarouge [6500-4000 cm^{-1}] et (b) de l'infrarouge [4000-650 cm^{-1}]

ν (cm^{-1})	Fonction chimique	ν (cm^{-1})	Fonction chimique	ν (cm^{-1})	Fonction chimique
6087	ν_{CH_2} terminal époxy	2965	ν_{NH} DDA, ν_{CH} méthyl asym.	1384	δ_{CH_3}
5981	ν_{CH} phényl	2930	ν_{CH_2} , ν_{CH}	1297	$\nu_{\text{C-O}}$, δ_{OH^+} , δ_{CH} aromatique
5044	ν_{NH_2}	2870	ν_{CH_3} , $\nu_{\text{CH}_2\text{-O}}$	1246	$\nu_{\text{C-O-C}}$ aromatique
4623	ν_{CH} phényl + phényl conjugué	2235	ν_{CN} CTBN	1184	δ_{CH} aromatique
4528	ν_{CH_2} époxy + ν_{CH_2} époxy Harmonique de 916cm^{-1}	2209-2163	ν_{NCN} DDA	1108	$\nu_{\text{C-O-C}}$ éther
3644	ν_{OH} charge	1737	ν_{COO} ester	1036	δ_{CH} aromatique
3422	ν_{NH}	1722	ν_{COO} ester/CTBN	971	$\delta_{\text{C-O-C}}$ aromatique
3381	ν_{OH}	1608	$\nu_{\text{C-C}}$ aromatique	916	$\nu_{\text{C-O-C}}$ cycle époxy
3339	ν_{NH}	1509	$\nu_{\text{C-C}}$ aromatique	831	δ_{CH} , ν_{CH} aromatique
3057	ν_{CH_2} époxy asym. + ν_{CH} aromatique	1454	δ_{CH_2} carbone/éther	758	δ_{CH} aromatique

Tableau 3: Table de correspondance des bandes spectrales de l'adhésif 1480R cru.

Le copolymère époxy-CTBN est identifié par la présence des bandes à 2235 cm^{-1} et 1722 cm^{-1} , attribuables respectivement aux liaisons nitriles et aux liaisons C=O des groupements ester¹⁵⁴. La figure 25 présente un schéma représentatif du prépolymère époxy-CTBN¹⁵⁵.

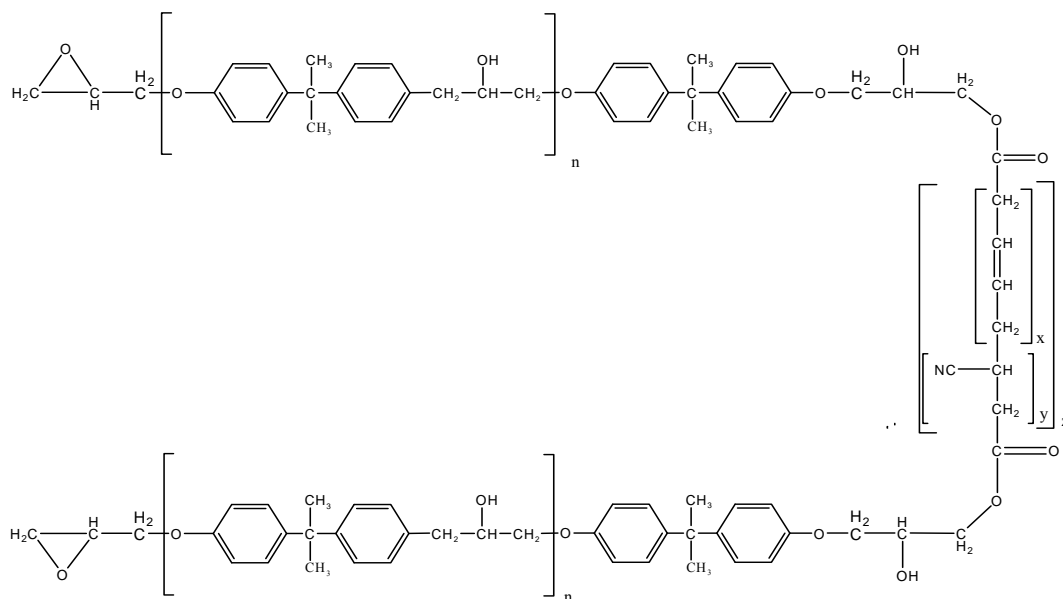
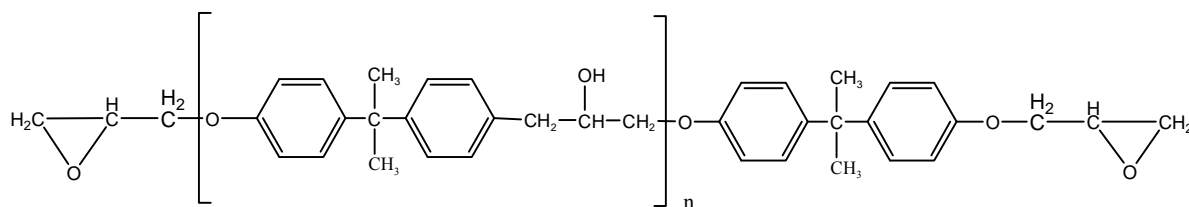


Figure 25¹⁵⁵ : Schéma représentatif d'un prépolymère époxy-CTBN

La présence d'un prépolymère polyuréthane dans le milieu réactionnel est difficilement identifiable par infrarouge. On peut néanmoins remarquer qu'il existe un doublet à $3339\text{-}3425\text{ cm}^{-1}$ attribuable à la vibration de liaisons NH et un épaulement à 1737 cm^{-1} ($\text{O}(\text{C}=\text{O})$) qui peuvent être caractéristiques des liaisons uréthane formées entre les terminaisons isocyanate et un agent bloquant.

I-1.2. Détermination du taux d'époxydes

L'adhésif BM 1480R est principalement constitué d'une matrice époxy, le DGEBA et le dicyandiamide (DDA) en tant que durcisseur. Une analyse thermogravimétrique réalisée par le laboratoire PSA indique un taux de charges minérales de 14,2%. Le rapport en masse DGEBA/DDA est estimé à 95/5. La résine époxy introduite dans la formulation de l'adhésif BM1480R est un produit commercial de DOW Chemicals : DERTM 330. La fiche technique de ce produit reporte un taux d'époxyde compris entre $5,4$ et $5,68\text{ mol.kg}^{-1}$ (ASTM D-1652). En considérant que le degré de polymérisation du DGEBA est égal à $n=0,1$, le calcul théorique indique un taux d'époxyde de $5,42\text{ mol.kg}^{-1}$.



Un dosage acido-basique est réalisé sur l'adhésif afin de déterminer expérimentalement ce taux d'époxyde. Selon la méthode pyridine/HCl, une réaction d'hydrochlorination avec les cycles époxy forme les chlorhydrates correspondant¹⁵⁶ (figure 26). La quantité d'acide chlorhydrique n'ayant pas

réagi est ensuite dosée par une solution basique, en l'occurrence une solution de soude. Le protocole est schématisé en figure 26.

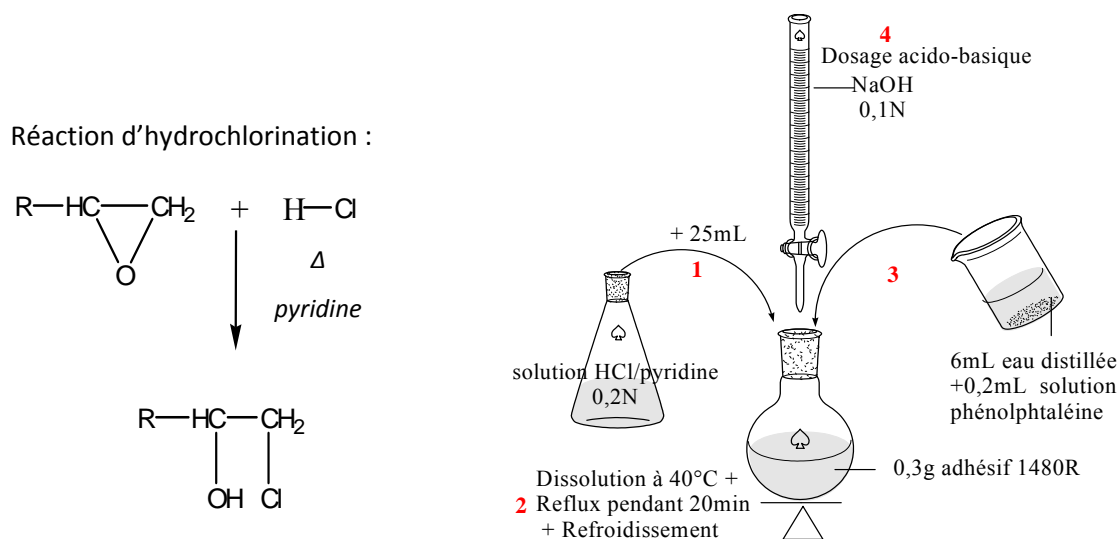


Figure 26 : Schématisation du protocole de dosage du taux d'époxyde par la méthode HCl/pyridine

La concentration en cycle époxy est déterminée, par l'équation suivante :

$$EGC \text{ (mol. kg}^{-1}\text{)} = \frac{n_{\text{HCl}}^{\text{ayant réagi}}}{m_{\text{adhésif}} \times 0,858} = \frac{[\text{HCl}] \times V_{\text{HCl}}^{\text{pipette}} - [\text{NaOH}] \times V_{\text{NaOH}}^{\text{Burette}}}{m_{\text{adhésif}} \times 0,858}$$

Le taux d'époxyde (EGC = epoxy group content) est exprimé par kg de résine DGEBA/DDA, c'est-à-dire par kg d'adhésif sans charge. Sur 3 dosages effectués, le taux d'époxyde est déterminé comme étant de 5,7 mol.kg⁻¹. Ce résultat est cohérent avec les données obtenues sur l'EGC du DER™ 330, il correspond à la valeur haute de l'intervalle.

I-2. Le substrat : acier galvanisé

L'acier utilisé pour élaborer l'assemblage collé doit avoir une résistance suffisamment importante pour éviter de dépasser sa limite d'élasticité lors des essais mécaniques. Les tôles choisies ont donc une épaisseur de 1,76 mm et une nuance d'acier appelée HR60, dont les caractéristiques mécaniques sont les suivantes :

Nuance	épaisseur	R _{p0,2%} (MPa) Long	R _m (MPa) Long	A% ISO 20x80
HR60	<3 mm	460-530	560-640	≥17

Tableau 4 : Caractéristiques mécaniques de l'acier HR60 selon la norme PSA B53 3325. R_p (0,2%) : Limite d'élasticité. R_m : Limite à la rupture/résistance à la traction.

La composition chimique de l'acier a été analysée dans les laboratoires de PSA Peugeot Citroën, par spectrométrie d'étincelles. Les résultats sont présentés en Annexe 6.

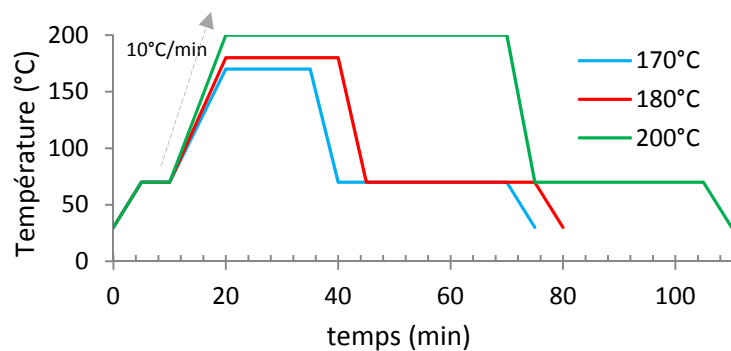
Ces tôles sont revêtues d'une couche de galvanisation de 10 µm d'épaisseur sur chaque face. Ce revêtement a été choisi car il est le plus couramment utilisé à l'heure actuelle dans les usines de PSA.

II-Elaboration des éprouvettes

II-1. Assemblages collés

Parmi les 3 cycles de cuisson existants pour les adhésifs de structure chez PSA (norme B74 0200), la cuisson appliquée aux assemblages est la cuisson moyenne, à 180°C. Ces cycles en étuve sont présentés dans le graphique suivant.

- Cycle mini. : 170°C, 15 min
- Cycle moyen : 180°C, 20 min
- Cycle max. : 200°C, 55 min



La réticulation est réalisée dans une étuve SECASI (150/40) pilotée par le logiciel Sirpac 2000. L'alignement et l'épaisseur des éprouvettes sont maintenus constants lors de la cuisson grâce à un support métallique et des vis spécialement conçus pour la réalisation de ces éprouvettes.

Avant de réaliser l'assemblage, la zone à encoller est protégée d'un scotch puis, les stérigmes d'acier galvanisé sont passés en bain cataphorèse à l'usine de Poissy. L'acier galvanisé est ainsi mieux protégé face à une éventuelle corrosion lors des essais de vieillissement ; la présence de ce phénomène pouvant rendre complexe l'exploitation des résultats. Une étape de dégraissage/regraissage a ensuite lieu selon la méthode d'essai PSA D59 1160 afin de recouvrir la zone à encoller d'une couche d'huile de $2,0 \text{ g.m}^{-2} \pm 0,5 \text{ g.m}^{-2}$.

II-1.1. Essais de cisaillement (notés « *essai S* » : *Shear*)

Les éprouvettes réalisées pour ce test mécanique (figure 27) sont similaires à celles de la méthode d'essais PSA D41 1108, utilisée pour mesurer la résistance en traction/cisaillement de joints collés. Cependant, afin d'avoir une sollicitation en cisaillement pur, c'est-à-dire aucune flexion de l'éprouvette, celles-ci sont renforcées de chaque côté des stérigmes. Une plaque d'acier de mêmes nature et épaisseur est collée à l'éprouvette avec l'adhésif de structure à base époxy, A420 (Hunstman).

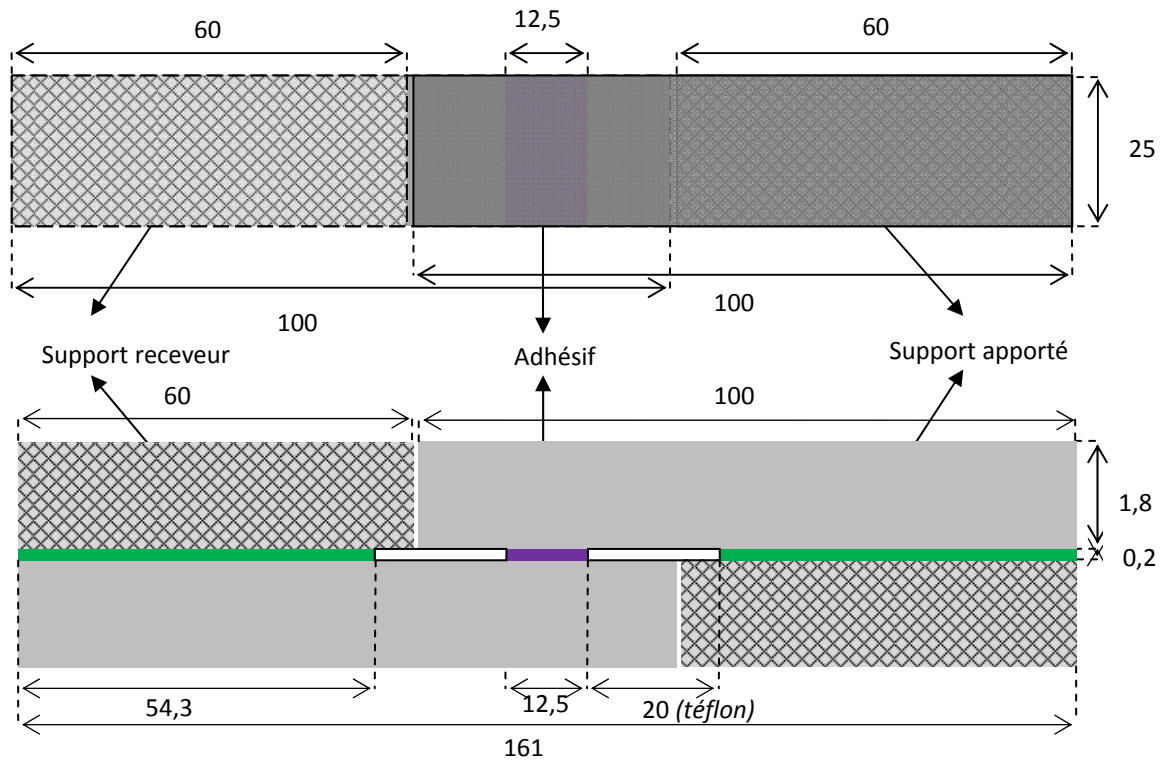


Figure 27 : Schéma d'une éprouvette simple recouvrement pour essais de cisaillement. En haut : vue de dessus, échelle 1 :1. En bas : vue de côté, échelle 1:1 dans la longueur, échelle 10:1 dans l'épaisseur.

Dans le cas des échantillons vieillis, les « renforts » ne sont ajoutés qu'après le vieillissement de l'éprouvette afin de ne pas engendrer d'incertitude supplémentaire. La réticulation de l'adhésif A420 a lieu à température ambiante pendant 48 h. Les dimensions de la section collée sont de 12,5 x 25 mm² et l'épaisseur du joint de colle est définie à l'aide de cales en téflon de 0,2 mm d'épaisseur.

II-1.2. Essai en traction (notés « essai T », Tensile)

Afin de solliciter l'assemblage collé en traction, un montage Arcan est utilisé. Celui-ci impose l'utilisation d'éprouvettes composées de stérigmes d'acier de dimension 25 x 25 mm² (figure 28).

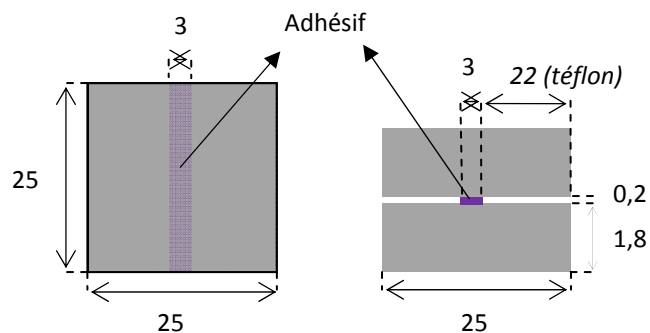


Figure 28 : Schéma d'une éprouvette pour essai de traction. A gauche : vue de dessus, échelle 1 :1. A droite : vue de côté, échelle 1:1 dans la longueur, échelle 5:1 dans l'épaisseur.

Les dimensions de la section collée sont de 3 x 25 mm² et l'épaisseur du joint de colle est définie à l'aide de cales en téflon de 0,2 mm d'épaisseur.

II-2. Eprouvettes haltères

Les éprouvettes haltères d'adhésif massif (figure 29) sont réalisées selon les dimensions indiquées dans la norme NF EN ISO 527-2 pour les éprouvettes de type 5A, excepté que l'épaisseur des éprouvettes est de 1 mm (au lieu de 2 mm). Ce choix a été effectué pour se rapprocher de l'épaisseur du joint de colle (0,2 mm) dans l'assemblage.

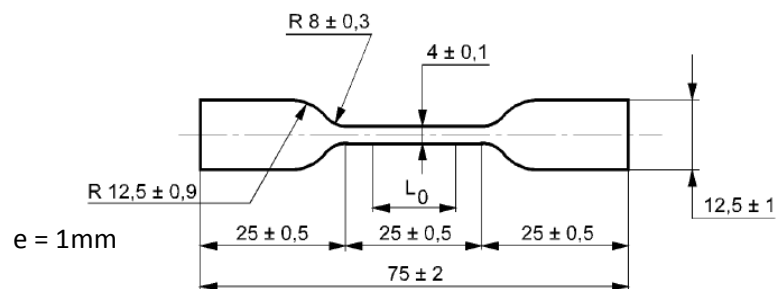


Figure 29 : Schéma d'une éprouvette haltère

La préparation des éprouvettes consiste à déposer l'adhésif 1480R entre deux plaques d'aluminium, où se situe un moule en téflon sur lequel la forme des éprouvettes a été inscrite. Les plaques d'aluminium ainsi que l'adhésif sont préchauffés à 70°C pendant 10-15 min afin de faciliter la dépose et de réduire les défauts. Une couche d'agent démoulant (Watershield ZYVAX) est déposée avant préchauffage sur les plaques d'aluminium pour permettre le démoulage. Le programme de cuisson en étuve est piloté par le logiciel Celsius. Deux cycles de cuisson ont été utilisés, l'objectif étant d'approcher au mieux le taux de réticulation (caractérisé par la Tg) et l'état structural (caractérisé par FTIR) de l'adhésif dans l'assemblage collé :

<u>Cuisson 1</u>			<u>Cuisson2</u>		
30 → 70°C	5 min	Montée en température	30 → 180°C	40 min	Montée en température
70 → 70°C	5 min	Isotherme	180 → 180°C	24 min	Isotherme
70 → 200°C	10 min	Montée en température	180 → 30°C	90 min	Refroidissement
200 → 200°C	30 min	Isotherme			
200 → 70°C	5 min	Refroidissement			
70 → 70°C	30 min	Isotherme			
70 → 30°C	5 min	Refroidissement			
	+			+	
<u>Post-cuisson 1</u>			<u>Post-cuisson 2</u>		
2 h à T=210°C sous une cloche à vide			1 h 30 à T=190°C dans une étuve à vide		

En imposant une température de consigne de 200°C, l'étuve programmable Memmert chauffait réellement entre 170°C et 200°C pendant 30 min (soit 180°C en moyenne). Les conditions d'élaboration des éprouvettes ont par conséquent été modifiées de manière à ce que l'étuve suive le programme de cuisson imposé (cuisson 2). Par ailleurs, avec la post-cuisson 1, sous une cloche à vide Prolabo, un côté de l'échantillon était en contact direct avec la plaque chauffante, ce qui laisse supposer une éventuelle inhomogénéité de l'échantillon.

III- Caractérisation de la réticulation

Les mécanismes de réticulation par le dicyandiamide, proposés dans la littérature, sont divers et dépendent des températures d'élaboration, notamment du cycle de montée en température. Une étude de la réticulation a par conséquent été réalisée afin d'approcher au mieux l'état structural de l'adhésif avant vieillissement.

III-1. Techniques expérimentales spécifiques à la caractérisation de la réticulation

III-1.1. Infrarouge

La réaction de réticulation de l'adhésif BM1480R peut être suivie par spectroscopie infrarouge. Pour cela, une cellule chauffante (Eurolabo) équipée d'un système de refroidissement et d'un thermocouple, est insérée dans le spectrophotomètre Brücker IFS28. Les variations de la structure chimique de l'adhésif sont suivies par transmission dans les régions de l'infrarouge entre [4000 - 600 cm^{-1}] et du proche infrarouge [6500 - 4000 cm^{-1}].

L'adhésif est déposé soit entre deux fenêtres de KBr (Eurolabo) pour l'analyse infrarouge, soit entre deux lames de verre optique (Menzel #5, 22 x 32 mm) pour le proche-infrarouge. L'épaisseur est maintenue constante grâce à une entretoise en téflon de 0,05 mm d'épaisseur. Le spectre de référence de l'adhésif cru est acquis à une température de 70°C. Puis, une montée en température d'environ 10°C/min permet d'atteindre les températures de réticulation étudiée : 170°C, 180°C, 200°C. Lors de la réticulation, 10 spectres sont accumulés toutes les 40 s, avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} . Le temps de réticulation est d'environ 100 min.

La concentration des groupements chimiques, c , est déterminée à partir de la loi de Beer-Lambert $A=\epsilon lc$. Le coefficient d'extinction molaire, ϵ , ne variant pas et la résine étudiée ne présentant pas de retrait majeur, la longueur du trajet optique l , peut être considérée comme constante. Il est toutefois préférable d'avoir un étalon interne pour comparer les différentes expériences. En l'occurrence, les bandes à 1607 cm^{-1} et 4619 cm^{-1} , caractéristiques des vibrations des cycles aromatiques, sont prises comme bande de référence respectivement en infrarouge et proche-infrarouge.

III-1.2. DSC

L'analyse calorimétrique différentielle permet aussi de suivre l'avancement de la réaction de réticulation pour différentes températures de cuisson. L'instrument utilisé est une DSC Q1000 (TA instrument), dans laquelle est déposée une capsule de référence hermétique en aluminium et une capsule contenant 10-15 mg de l'adhésif 1480R cru. Les mesures s'effectuent sous atmosphère d'azote et la calibration de l'appareil est réalisée à l'indium. La vitesse de chauffe pour la détermination de l'exothermie de la réaction est fixée à 2°C/min et la plage de température à [-70°C, 250°C]. Les mesures de transition vitreuse sont effectuées entre -70°C et 200°C ou 30°C et 200°C, à une vitesse de chauffe de 5°C/min.

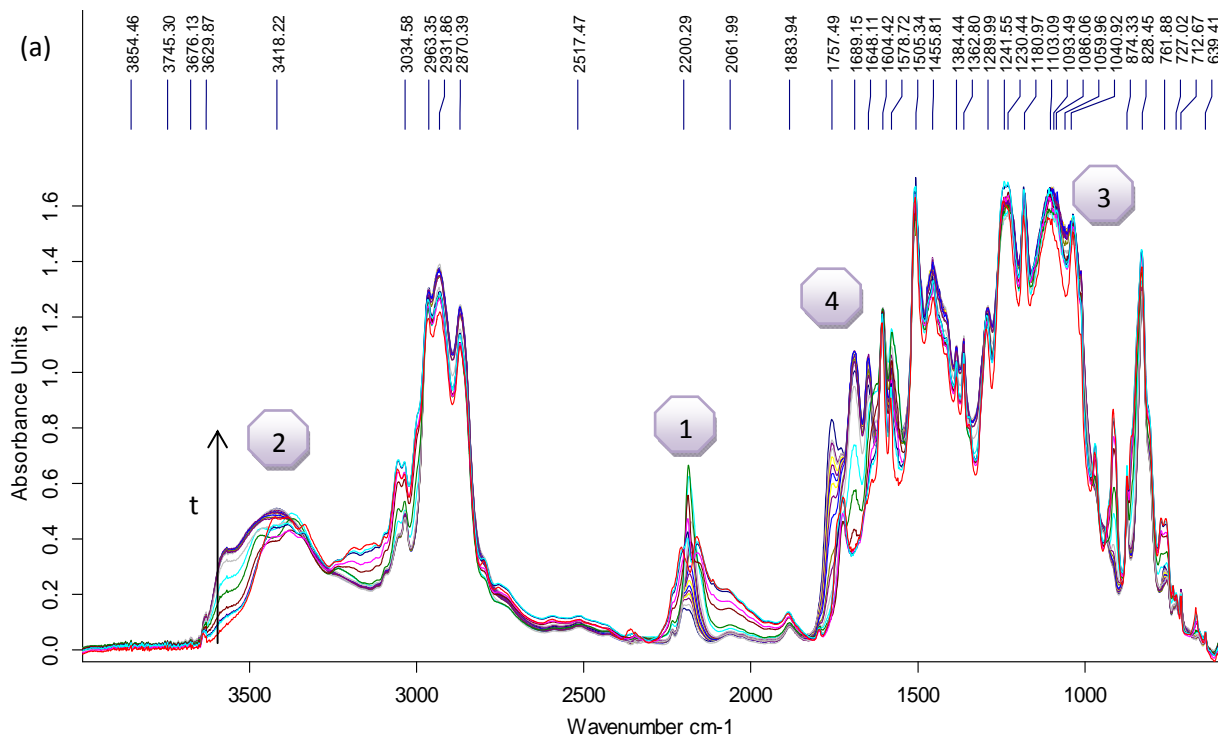
III-2. Etude de la réticulation de l'adhésif

La réticulation de l'adhésif BM1480R est tout d'abord décrite pour une réticulation isotherme, à 180°C. Puis, les variations de mécanismes et de cinétiques de réticulation pour les 3 cycles de cuisson PSA (présentés en B-§ II-1) sont étudiées par analyses infrarouge et calorimétrique. Cette étude permet à terme de caractériser l'état structural initial de l'adhésif, massif et dans l'assemblage collé.

III-2.1. Approche phénoménologique

III-2.1.a) Analyse FTIR d'une réticulation isotherme de l'adhésif BM 1480R, à 180°C.

Une série de spectres infrarouge de l'adhésif BM1480R a été enregistrée lors de sa réticulation isotherme à 180°C, pendant 100 min. Quelques spectres sont présentés sur la figure 30 afin de rendre compte de l'évolution de la structure chimique de l'adhésif au cours de sa réticulation.



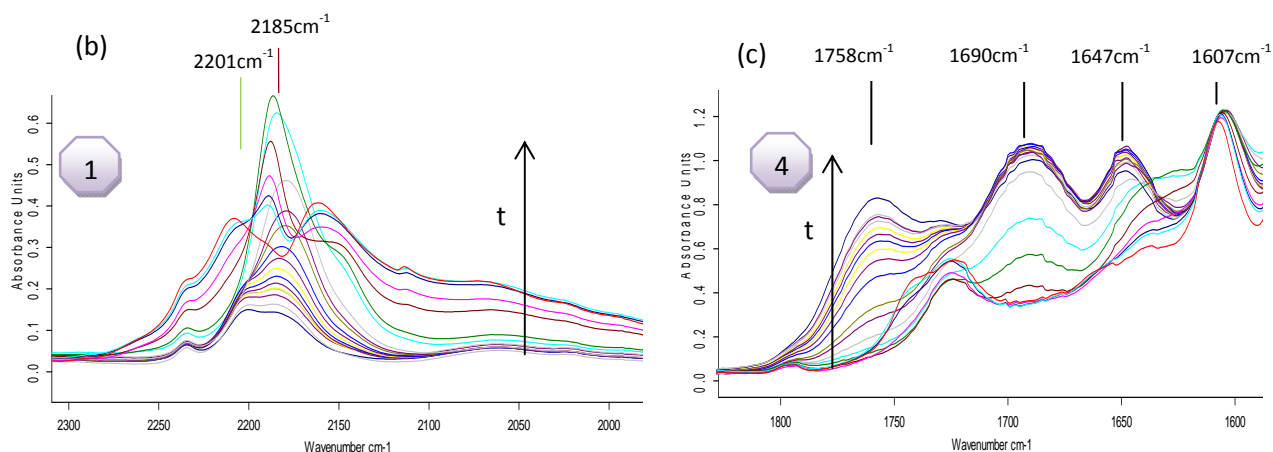


Figure 30 : (a) Spectres infrarouge de l'adhésif 1480R à différents temps d'une réticulation isotherme à 180°C. Spectre initial (—), final (—). (b) zoom sur la zone des nitriles [2300-2150 cm^{-1}]. (c) zoom sur la zone des C=O, C=N, CN-H [1800-1600 cm^{-1}]

L'intensité des bandes à 2206 cm^{-1} et 2163 cm^{-1} , **zone 1**, caractéristiques des fonctions nitriles du DDA diminue assez rapidement au profit de la formation d'un seul pic large à 2185 cm^{-1} . Cette transition de 2 pics à un seul peut être due à la présence de plusieurs mésomères du DDA dans le milieu réactif. L'intensité du pic des nitriles à 2185 cm^{-1} diminue ensuite constamment. Cette diminution met en évidence la présence d'un pic à 2201 cm^{-1} , qui peut être caractéristique de cyandiamide dégagé par des réarrangements du réseau polymère²⁵.

Les bandes caractéristiques des fonctions hydroxyles (-OH) et amines (-NH), **zone 2**, subissent des variations qui mènent à la formation d'un pic large centré à 3418 cm^{-1} . Une bande à 3570 cm^{-1} attribuable à la formation de fonctions OH associées apparaît et augmente au cours de la réticulation.

A 916 cm^{-1} , la bande caractéristique des vibrations du cycle époxy, **zone 3**, diminue continuellement dès le début de la cuisson et disparaît au bout d'environ 20min. Les variations d'absorbance de ce pic permettent de suivre la vitesse d'ouverture des cycles époxy.

Dans la région [1760 - 1630 cm^{-1}], **zone 4**, plusieurs points sont à constater :

- L'apparition d'un doublet à 1653 - 1647 cm^{-1} (C=NR) qui peut être attribué à la formation de groupements imine substitués dans le polymère^{20,27,157}.
- Le pic apparaissant à 1690 cm^{-1} peut être attribué à des liaisons imines monosubstituées (C=NH) d'un groupement iminoéther (O-C=NH)²¹.
- La formation d'un groupement carbonyle (C=O) se manifeste par l'apparition d'une bande à 1758 cm^{-1} . Cette bande est supposée correspondre à la 2-oxazolidinone^{20,27,157}. Son intensité ne cesse de croître jusqu'à la fin de la réticulation.
- L'augmentation de l'intensité d'une bande à 1730 cm^{-1} peut être caractéristique de la formation de fonctions urée^{21,22}, soit sous forme cyclique, soit sous forme de guanylurée par

déplacement d'un équilibre céto-énolique sur les groupements O-C=NH (1690 cm^{-1}). Il n'est pas impossible que cette bande corresponde à des fonctions uréthanes.

- Un épaulement apparaît lors de la montée en température à 1630 cm^{-1} puis, son intensité diminue au cours de la réticulation. Cette bande peut être assignée à la déformation de liaisons amines (N-H) du DDA²⁰.

Afin de mieux rendre compte des évolutions de quelques unes de ces bandes au cours de la réticulation, la variation de leurs absorbances est tracée en fonction du temps sur la figure 31.

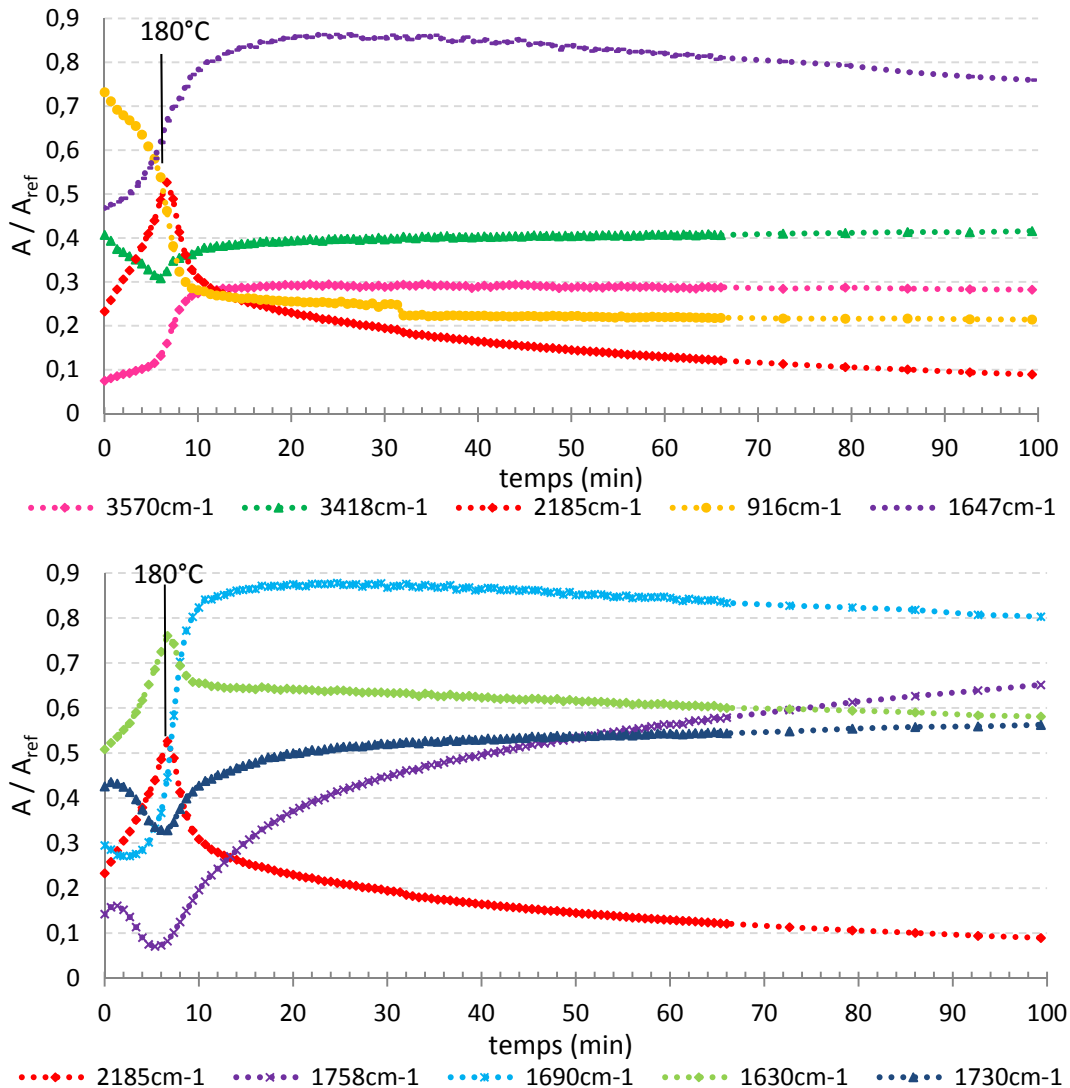


Figure 31 : Variations de l'absorbance des bandes spectrales à 3570 cm^{-1} , 3418 cm^{-1} [ligne de base : $3660\text{--}2307\text{ cm}^{-1}$]; 2185 cm^{-1} [ligne de base : $2287\text{--}1828\text{ cm}^{-1}$]; 1758 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} , 1690 cm^{-1} , 1647 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} et 916 cm^{-1} [ligne de base : $1809\text{--}648\text{ cm}^{-1}$] pour une réticulation isotherme de l'adhésif BM 1480R à 180°C.

La température de consigne pour la réticulation n'est atteinte qu'au bout de 7min de montée en température. Pendant cette montée en température, la diminution des absorbances des bandes des cycles époxy (916 cm^{-1}), des fonctions NH (3418 cm^{-1}) et l'augmentation de la bande des fonctions hydroxyles (3570 cm^{-1}) indiquent l'ouverture des cycles époxy. Dans le même temps, l'intensité des

bandes des amines (1630 cm^{-1}) et des nitriles (2185 cm^{-1}) du dicyandiamide augmente. Cela renforce l'hypothèse d'une conversion de certaines formes du dicyandiamide en alkyl dicyandiamide. Les variations d'absorbance aux longueurs d'ondes de 1730 cm^{-1} et 1758 cm^{-1} lors de la montée en température peuvent être liées à la présence du prépolymère isocyanate dans la résine époxy. En effet, la diminution d'intensité de ces bandes ainsi que la disparition de l'épaule à 1737 cm^{-1} , assigné à des liaisons ester, suggèrent la libération de l'agent bloquant.

Lorsque la température de réticulation est stable à 180°C , la forte diminution de l'absorbance du pic des cycles époxy (916 cm^{-1}) s'accompagne d'une diminution importante de l'absorbance des bandes nitriles (2185 cm^{-1}) et des amines (1630 cm^{-1}). Les cycles époxy s'ouvrent par réaction avec les fonctions amines du DDA et mènent, ainsi, à la formation de plusieurs groupements chimiques dans le réseau tridimensionnel. Cela se manifeste par une augmentation de l'absorbance des bandes à 1690 cm^{-1} , 1647 cm^{-1} , caractéristiques de groupements iminoéthers, et de la bande à 3570 cm^{-1} caractéristique de groupements hydroxyles. Dans le même temps, la réaction des fonctions nitriles avec les fonctions hydroxyles du milieu réactif mène à une augmentation de l'intensité des bandes à 1730 cm^{-1} et 1758 cm^{-1} , caractéristiques des urées formées et de la 2-oxazolidinone.

Alors que la plupart des bandes atteignent une valeur d'absorbance stable après 20min de réticulation, les bandes à 1758 cm^{-1} , 1690 cm^{-1} , 1647 cm^{-1} et 2185 cm^{-1} continuent d'évoluer de manière non négligeable. L'absorbance de la bande des nitriles continue de diminuer mais avec une pente plus faible que lors de la consommation des cycles époxy ; l'intensité des bandes des imines qui avait atteint un palier diminue, alors que celle de la bande de l'oxazolidinone à 1758 cm^{-1} continue d'augmenter. Il est à noter que même au bout de 100min de réticulation, les absorbances de ces quatre bandes évoluent continuellement. Les mesures d'absorbance à 1630 cm^{-1} et 1730 cm^{-1} sont moins précises car ces bandes n'apparaissent pas comme des pics distincts. Bien que leur évolution semble se poursuivre, il est difficile de savoir si cette variation d'absorbance est significative en fin de réticulation.

Ainsi, après l'ouverture des cycles époxy, la structure du réseau polymère continue d'évoluer suite à des réarrangements^{20,21,22,27}. Ces réactions de réarrangement semblent avoir une cinétique relativement lente en comparaison à la réaction d'ouverture des cycles époxy. Ce dernier constat incite à comparer l'état physico-chimique de l'adhésif après les 3 cycles de cuisson PSA (présentés au §II-1), par analyses infrarouge et DSC.

III-2.1.b) Analyse FTIR-ATR de l'adhésif réticulé selon les cycles de cuisson PSA

A l'aide de l'appareil DSC, l'adhésif est réticulé selon les trois cycles de cuisson PSA puis, analysé par FTIR-ATR (technique présentée au §B-IV-1). Le tableau 5 récapitule les bandes spectrales de l'adhésif

réticulé et les spectres infrarouge obtenus sont présentés sur la figure 32. Les bandes infrarouge à 1758 cm^{-1} et 1730 cm^{-1} ne sont pas identifiables en FTIR-ATR, mais une large bande apparaît à 1747 cm^{-1} , qui est de ce fait, attribuée à des liaisons C=O de groupements oxazolidinone ou urées. L'intensité de cette bande (1747 cm^{-1}) est bien plus importante pour l'adhésif réticulé à 200°C (3,7 fois plus intense qu'à 170°C). Cette augmentation du pic des liaisons C=O est aussi observée, dans une moindre proportion, entre la cuisson à 170°C et 180°C et elle s'accompagne d'une diminution du pic des nitriles à 2185 cm^{-1} . Alors que les intensités des bandes à 1682 cm^{-1} et 1651 cm^{-1} sont relativement similaires à 170°C et 180°C , elles diminuent fortement à 200°C .

$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Fonction chimique	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Fonction chimique	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Fonction chimique
3646	ν_{OH} charge (Ca(OH)_2)	1747	$\nu_{\text{C=O}}$ oxazolidinone, urée	1295	$\nu_{\text{C-O}}$, δ_{OH} , δ_{CH}
3355	ν_{OH} associé, ν_{NH} libre	1682	$\nu_{\text{C=NH}}$ imine	1232	$\nu_{\text{C-O-C}}$ aromatique
3036	ν_{CH_2} , ν_{CH} aromatique	1651	$\nu_{\text{C=N}}$ imine, δ_{NH} DDA	1180	δ_{CH} aromatique
2961	ν_{NH} DDA, ν_{CH} méthyl asym.	1606	$\nu_{\text{C-C}}$ aromatique	1100	$\nu_{\text{C-O-C}}$ éther
2925	ν_{CH_2}	1507	$\nu_{\text{C-C}}$ aromatique	1035	δ_{CH} aromatique
2864	ν_{CH_3} , $\nu_{\text{CH}_2\text{-O}}$	1454	δ_{CH_2} carbone/éther	826	δ_{CH} , ν_{CH} aromatique
2177	ν_{CN} DDA	1383	δ_{CH_3}	757	δ_{CH} aromatique

Tableau 5 : Table de correspondance des bandes spectrales de l'adhésif 1480R réticulé, analysé par FTIR-ATR.

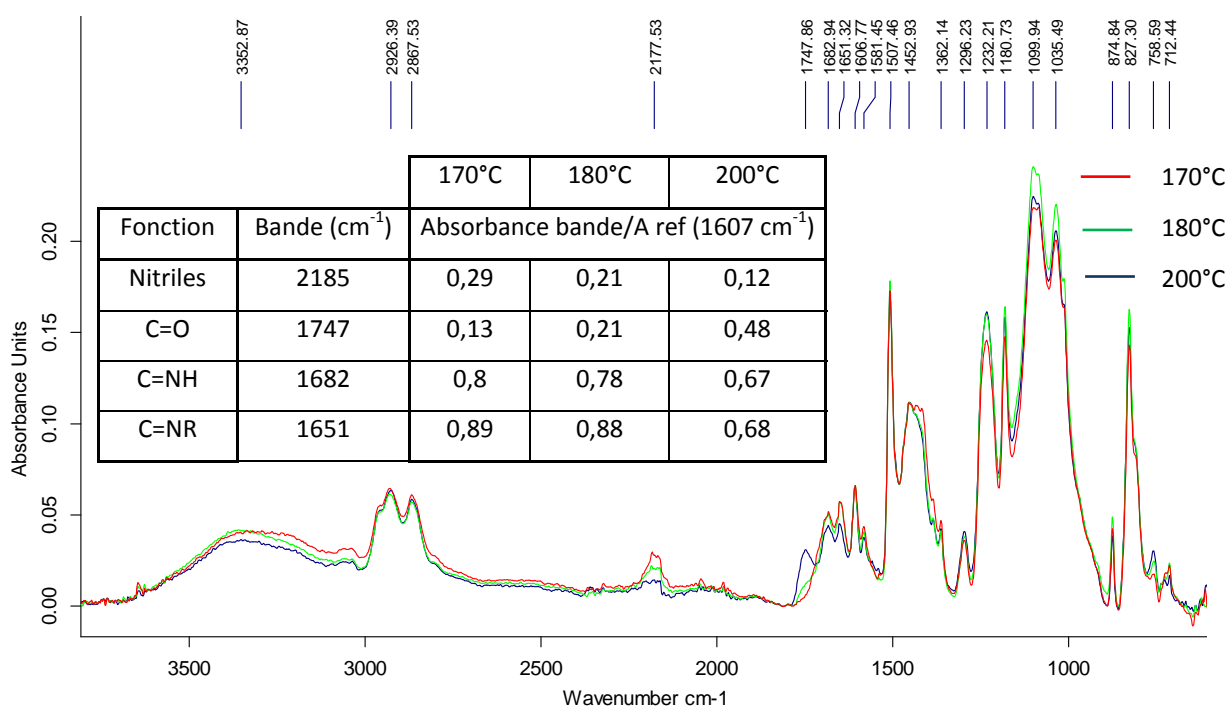


Figure 32 : Spectres FTIR-ATR de l'adhésif réticulé à 170°C (—), 180°C (—) et 200°C (—). La ligne de base est prise entre 2256 cm^{-1} et 2126 cm^{-1} pour le pic des nitriles ; entre 1784 cm^{-1} et 1325 cm^{-1} pour les autres.

Plus la réticulation de l'adhésif est longue et a lieu à haute température, plus les réarrangements conduisant à la formation de groupements oxazolidinones sont favorisés. Les mécanismes mis en jeu dans la réticulation du système DEGEBA/DDA semblent dépendre de la température. En conséquence, les cycles de cuisson ne mènent pas un même état structural de l'adhésif.

III-2.1.c) Analyse calorimétrique

En moyennant les résultats obtenus sur 3 échantillons, l'enthalpie de la réaction de réticulation mesurée par DSC est de 313 J.g^{-1} (figure 33), avec une température au maximum du pic exothermique de 152°C . Lors de la montée en température, une transition vitreuse est observée à une température de -26°C qui est caractéristique de la transition vitreuse du polymère DGEBA. L'adhésif réticulé présente quant à lui, une température de transition vitreuse infinie de 125°C .

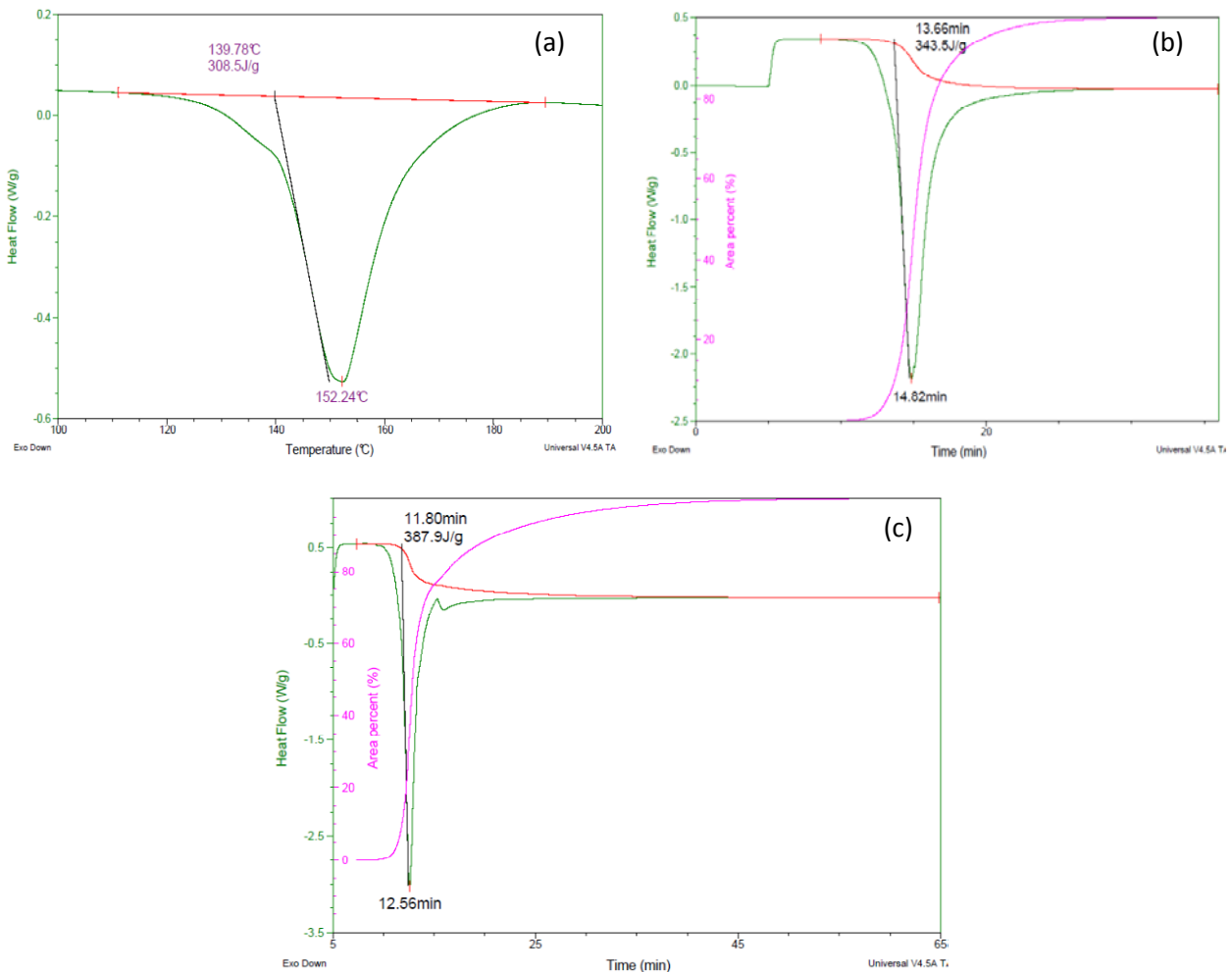


Figure 33: (a) Pic exothermique de la réaction de réticulation avec une vitesse de chauffe de $2^\circ\text{C}/\text{min}$; (b) Thermogrammes de la réticulation de l'adhésif 1480R selon les cycles de cuisson à 180°C (b) et à 200°C (c).

Par ailleurs, la réticulation de l'adhésif selon les 3 cycles de cuisson appliqués aux adhésifs de structure chez PSA Peugeot Citroën est étudiée. Les thermogrammes des cuissons à 180°C et 200°C

sont présentés sur la figure 33, le thermogramme de la cuisson à 170°C étant similaire à celui de la cuisson à 180°C. A 200°C, un second pic exothermique apparaît à la suite du pic principal de la réaction de réticulation. Celui-ci est de faible intensité, mais représente tout de même une étape de la réticulation qui a lieu moins rapidement que l'étape principale. Ce second pic est supposé correspondre aux réactions de réarrangements menant à la formation d'oxazolidinone et/ou d'urées (1747 cm⁻¹). Cette hypothèse est déduite de l'analyse FTIR-ATR d'un échantillon totalement réticulé et d'un échantillon ayant subi une trempe à un instant intermédiaire entre les deux pics exothermiques.

Les températures de transition vitreuse de l'adhésif réticulé selon les cycles de cuisson PSA, à 170°C, 180°C et 200°C sont respectivement de 110°C, 108°C et 116°C et le maximum du pic exothermique est atteint après un temps t respectivement égal à 16 min, 14 min et 13 min. La température de transition vitreuse plus élevée pour la cuisson à 200°C renforce l'hypothèse d'un plus grand nombre de réarrangements dans la structure du réseau polymère, pour cette cuisson.

III-2.2. Approche cinétique

L'avancement de la réaction de réticulation a été suivi par analyses FTIR et DSC aux températures des cycles de cuisson PSA (170°C, 180°C, 200°C).

- Etape d'ouverture des cycles époxy : analyse FTIR

Le suivi par spectrophotométrie infrarouge est réalisé lors de la réticulation isotherme de l'adhésif dans une cellule chauffante, en analysant l'évolution de la bande des cycles époxy. Le taux d'avancement de la réaction, α_e , vis-à-vis de la consommation des cycles époxy peut être calculé à un temps t, selon l'équation suivante :

$$\alpha_e = 1 - \frac{[H]_t^{epoxy} / [H]_t^{réf}}{[H]_{t=0}^{epoxy} / [H]_{t=0}^{réf}} \quad H : \text{hauteur de la bande considérée}$$

Dans la région infrarouge [4000 cm⁻¹-600 cm⁻¹], cette bande se situe à 916 cm⁻¹. Son harmonique dans la région du proche infra-rouge se situe à 4925 cm⁻¹. L'évolution de l'absorbance de la bande des cycles époxy à 916 cm⁻¹ est mesurable comme l'indique la figure 35, cependant il n'est pas possible de prendre les extrémités du pic comme références pour la ligne de base étant donné que ceux-ci varient en fin de réticulation (figure 34). De ce fait la hauteur du pic mesurée inclut un fond continu. Les paramètres d'intégration pour la bande à 916cm⁻¹ sont compris entre [919-916 cm⁻¹] et pour la ligne de base entre [1809-648 cm⁻¹].

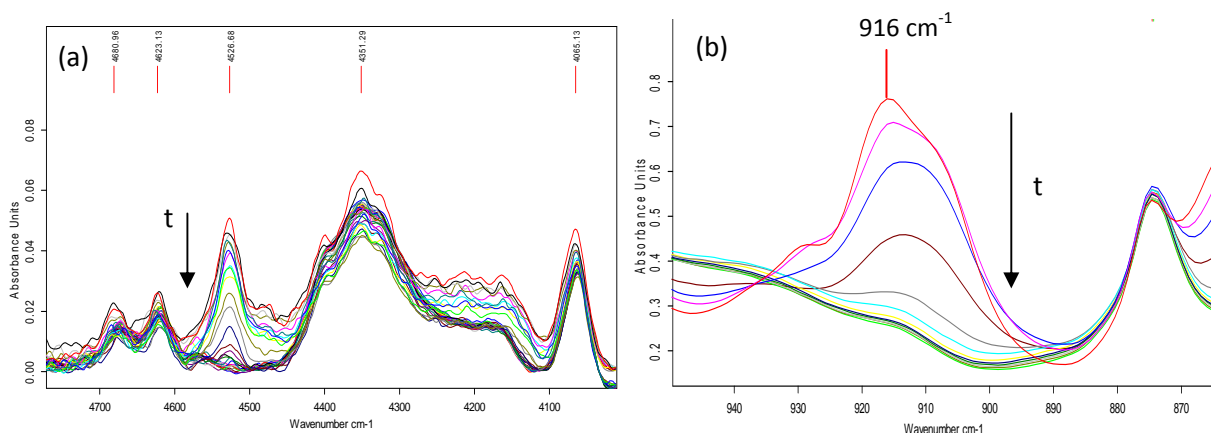


Figure 34 : Série de spectres visualisant le pic caractéristique des cycles époxy en proche-infrarouge (a) et en infrarouge (b) au cours d'une réticulation isotherme de l'adhésif BM 1480R à 180°C.

Plusieurs études remettent en cause l'analyse du pic à 916 cm^{-1} pour déterminer l'avancement de la réticulation des résines époxy ^{153,158}. Il est plus aisé de mesurer l'évolution de l'absorbance du pic des cycles époxy à 4925 cm^{-1} , qui a une allure plus gaussienne et une ligne de base mieux définie. Les paramètres d'intégration pour cette bande à 4925 cm^{-1} sont compris entre [$4529\text{-}4520\text{ cm}^{-1}$] et pour la ligne de base entre [$4627\text{-}4612\text{ cm}^{-1}$].

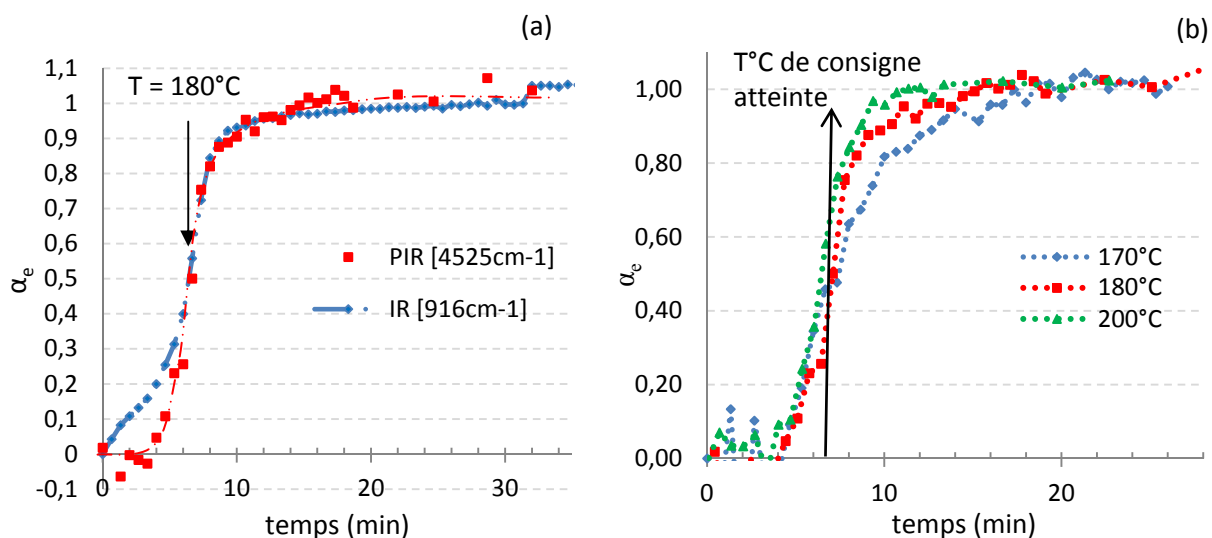


Figure 35 : (a) Comparaison des courbes $\alpha_e=f(t)$ tracées à partir des variations de hauteurs de la bande des cycles époxy dans les régions du proche infrarouge (4525 cm^{-1}) et de l'infrarouge (916 cm^{-1}), pour une réticulation à 180°C . (b) Courbes $\alpha_e=f(t)$ tracées à partir des variations de hauteurs de la bande époxy à 4525 cm^{-1} pour des réticulations isothermes de l'adhésif à 170°C , 180°C et 200°C .

Lorsque la température de consigne est atteinte, pour une réticulation à 180°C , les courbes du taux d'avancement, α_e , obtenues par analyse infrarouge et proche infrarouge se superposent. Par la suite, ces courbes atteignent un plateau indiquant que la réaction est limitée par la diffusion des fonctions

réactives portées par les segments de chaîne. L'allure de ces courbes ne diffère que pour un taux d'avancement inférieur à 0,5. Donc, quelle que soit l'analyse considérée, le temps nécessaire à la consommation totale des cycles époxy est identique.

L'analyse PIR de l'avancement de la réaction sur la figure 35, indique que l'ouverture des cycles époxy est plus rapide à la température de cuisson la plus élevée. Une fois la température de consigne atteinte, le taux d'avancement de 1 est atteint après un temps t égal à 12 min, 9 min et 4 min pour des températures respectives de 170°C, 180°C et 200°C. Il est à noter que lorsque la température de consigne est établie, le taux d'avancement de la réaction est déjà de l'ordre de 0,4-0,6. La réaction d'ouverture des cycles époxy est donc activée à une température inférieure à la température de cuisson.

- « Ouverture des cycles époxy + réarrangements » : analyse DSC

Par une analyse calorimétrique, le taux d'avancement de la réticulation « in situ », α , à un temps t est déterminé mathématiquement par une intégration de l'aire du pic exothermique (figure 33) en appliquant la relation suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH/dt}{\Delta H_0} \quad \text{soit,} \quad \alpha_t = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_0}$$

où ΔH_0 est l'enthalpie totale et ΔH_t est l'enthalpie au temps t .

Le taux d'avancement calculé par cette analyse DSC permet de considérer la réaction de réticulation dans son intégralité. Les courbes $\alpha=f(t)$ pour les trois cycles de cuisson (170°C, 180°C, 200°C) sont présentées sur la figure 36.

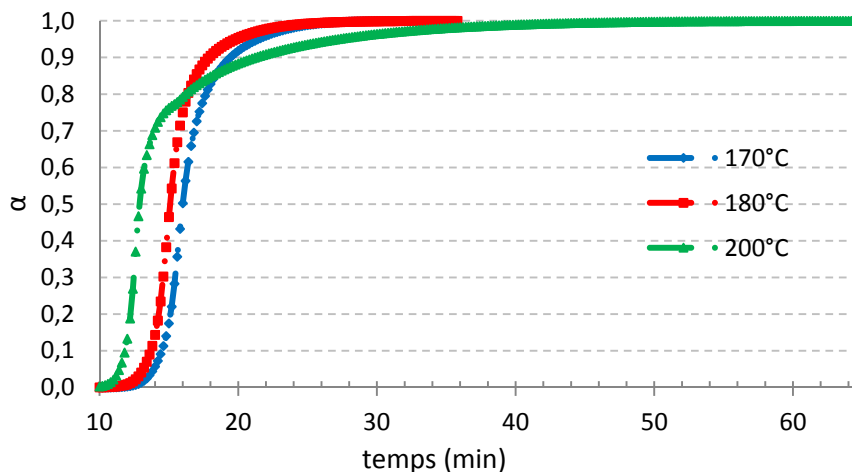


Figure 36 : Taux d'avancement de la réaction de réticulation en fonction du temps pour des cuissons selon les cycles PSA à 170°C, 180°C, 200°C. Le taux d'avancement est calculé à partir d'une analyse calorimétrique.

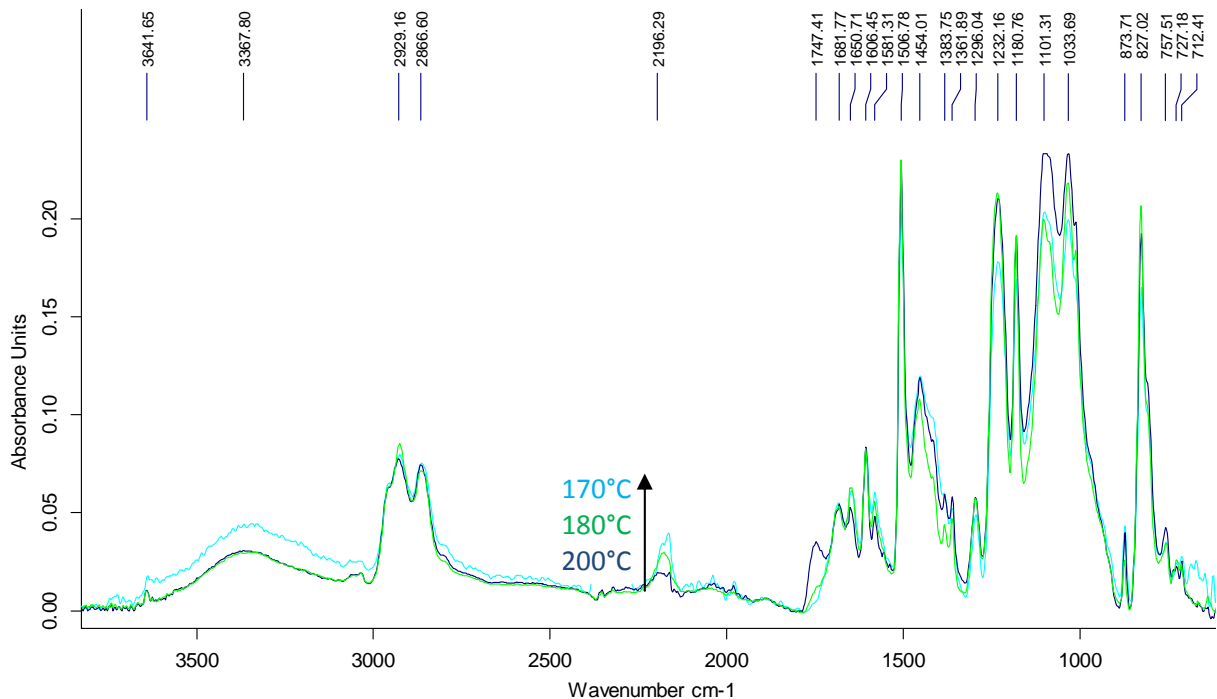
Les températures de consignes sont atteintes après ~ 15 min de cuisson. A ce temps, $t = 15$ min, le taux d'avancement de la réaction est déjà plus ou moins élevé selon la température de cuisson considérée. Le taux d'avancement atteint même une valeur proche de 0,8 pour la cuisson à 200°C.

Dès que la température de consigne est atteinte, le temps pour atteindre un taux d'avancement de 1 est de 12 min, 11 min et 29 min pour des températures de réticulation respectivement de 170°C, 180°C, 200°C. Pour le cycle de cuisson à 200°C, le temps nécessaire pour atteindre un taux d'avancement de 1 est beaucoup plus important que celui calculé en PIR. Considérant le temps de réaction déterminé en PIR ($t = 4$ min), le taux de réticulation de l'adhésif après les réactions d'ouverture des cycles époxy est proche de 90% ($t = 15 + 4$ min). La réticulation complète ($\alpha = 1$) ne serait, par conséquent, obtenue qu'après de nombreuses réactions secondaires successives, ou simultanées, aux réactions d'ouverture des cycles époxy. Pour les cycles de cuisson à 170°C et 180°C, les temps nécessaires à l'obtention d'un taux d'avancement égal à 1 par mesure DSC sont similaire à ceux déterminés par PIR. Ceci signifie que la réticulation se termine sans que l'énergie apportée par le système soit suffisante pour engendrer des réarrangements importants du réseau polymère. La cinétique des réarrangements est lente par comparaison avec celle d'ouverture des cycles époxy, pour ces températures. En considérant que l'état structural obtenu après une cuisson à 200°C correspond à celui d'un adhésif totalement réticulé, l'état structural obtenu pour les cuissons à 170°C, 180°C correspondrait à celui d'un adhésif dont le taux de réticulation est compris entre 90-100%.

III-3. Caractérisation des assemblages collés

Des assemblages de section collée 12,5 x 25 mm² sont cuits selon les 3 cycles de cuisson PSA. Les spectres infrarouge de l'adhésif dans ces assemblages sont présentés sur la figure 37.

Comme lors des expériences de réticulation de l'adhésif 1480R dans des capsules DSC, il y a une nette variation de l'absorbance des bandes des nitriles (2185 cm⁻¹), des carbonyles (1747 cm⁻¹) et des imines (1651 cm⁻¹, 1682 cm⁻¹) selon le cycle de cuisson considéré. Les valeurs relatives des absorbances pour ces deux essais sont d'ailleurs similaires, bien que légèrement plus faibles pour les assemblages collés. La formation de groupements oxazolidinones, urées et la consommation des groupements nitriles sont toujours favorisées pour une cuisson à 200°C. La mesure de la température de transition vitreuse de l'adhésif dans l'assemblage, après les différents cycles de cuisson, n'indique pas autant de variations que pour le spectre IR. En effet, pour des réticulations à 170°C et 180°C, la Tg est de 112°C. Elle n'est guère plus élevée pour une réticulation à 200°C, puisque Tg (200°C) = 114°C.



		170°C	180°C	200°C
Fonction	Bande (cm ⁻¹)	Absorbance bande/A _{réf} (1607cm ⁻¹)		
Nitriles	2185	0,28	0,24	0,12
C=O	1747	0,08	0,16	0,37
C=NH	1682	0,67	0,68	0,58
C=NR	1651	0,73	0,72	0,66

Figure 37 : Spectres infrarouge de l'adhésif dans des assemblages ayant subi une réticulation selon le cycle de cuisson à 170°C (—), 180°C (—) et 200°C (—). Tableau : Absorbances relatives des bandes caractéristiques à 2185 cm⁻¹ [ligne de base : 2244-2132 cm⁻¹]; 1747 cm⁻¹, 1682 cm⁻¹ et 1651 cm⁻¹ [ligne de base : 1784-1323 cm⁻¹].

Ne pouvant tester l'effet de tous les cycles de cuisson sur les vieillissements hydrothermiques étudiés, il a été choisi de se référer à une cuisson moyenne, à 180°C, pour la réticulation des assemblages. L'objectif est de représenter au mieux l'état structural de l'adhésif dans les assemblages d'une caisse en blanc en sortie d'usine.

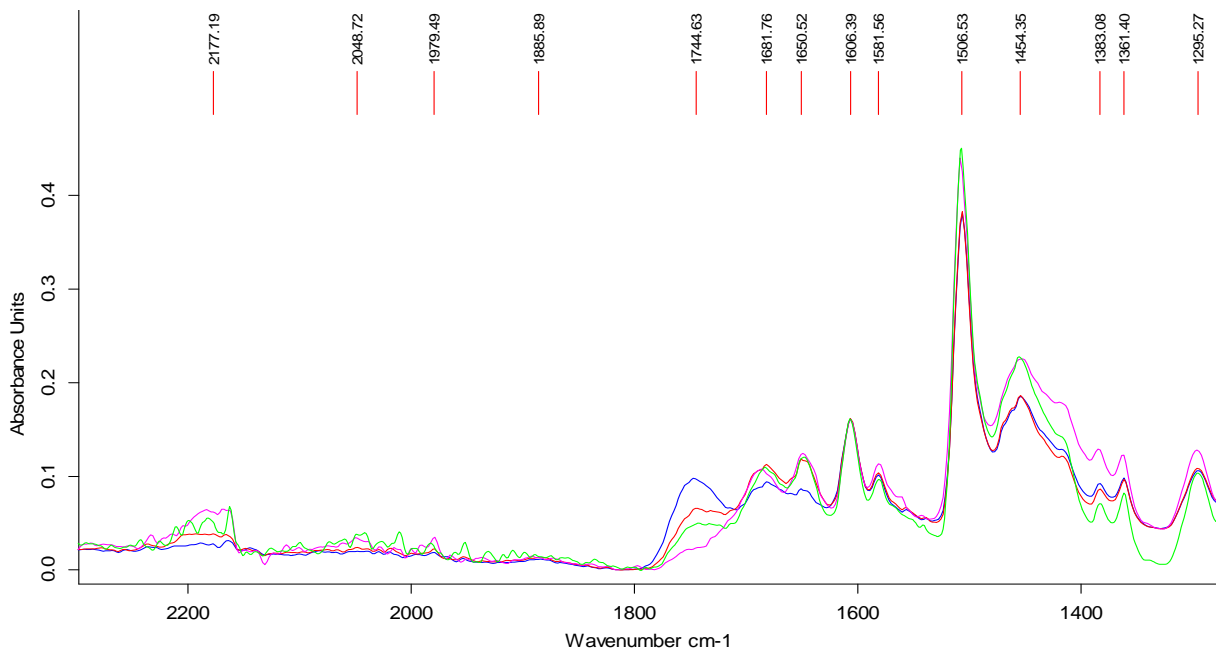
Deux sections collées d'assemblages sont considérées : 12,5 x 25 mm² et 3 x 25 mm². Les spectres infrarouges de l'adhésif de ces assemblages, réticulé selon le cycle de cuisson à 180°C, se superposent quasi parfaitement.

Cependant, la T_g de l'adhésif est légèrement plus basse pour l'assemblage de faible section collée : T_g=110°C pour s = 3 x25 mm² et T_g =112°C pour s = 12,5 x 25 mm². La géométrie de l'assemblage joue donc légèrement sur l'état structural initial de l'adhésif.

III-4. Caractérisation des éprouvettes haltères

Pour la réticulation des éprouvettes haltères, se pose la question de savoir si le cycle de cuisson imposé aux assemblages collés permettra d'obtenir des éprouvettes d'adhésif massif avec un état structural initial similaire.

La réticulation des éprouvettes haltères suivant le cycle de cuisson des assemblages collés ne permet pas d'atteindre la T_g des assemblages collés puisque celle-ci n'est que de 108°C . Une post-cuisson est donc nécessaire. Par ailleurs, le vieillissement d'un adhésif massif qui ne serait pas complètement réticulé pose le souci de savoir si les phénomènes possiblement observés seront dus à un effet exclusif du vieillissement hygrothermique ou à un effet combiné de post-réticulation et de vieillissement. Ce problème a souvent été décrit dans la littérature à propos du vieillissement hydrolytique^{11, 159} des matériaux composites à matrice vinylester ou polyester mais la difficulté majeure est d'obtenir des échantillons qui soient tous strictement dans le même état structural avant vieillissement. Dans le cas contraire, la conséquence est une dispersion plus ou moins élevée des résultats des analyses physicochimique et mécanique.



Longueur d'onde (cm^{-1}) :	A/Aref				T_g ($^\circ\text{C}$)
	2188	1747	1682	1651	
assemblage collé	0,24	0,16	0,68	0,72	112 ± 1
cuisson 1 + post-cuisson 1	0,21	0,3	0,68	0,74	121 ± 2
cuisson 2 + post-cuisson 2	0,14	0,41	0,7	0,72	119 ± 1
cuisson 2 + 1h30 post-cuisson à 210°C	0,07	0,62	0,56	0,49	125 ± 2

Figure 38 : Spectres infrarouges des éprouvettes après la cuisson 1 + post-cuisson 1 (—), la cuisson 2 + post-cuisson 2 (—), la cuisson 2 + 1 h 30 post-cuisson à 210°C (—), dans l'assemblage collé (—) pour la zone d'intérêt $[2300-1275\text{cm}^{-1}]$. Tableau : Absorbances relatives des bandes à 2188cm^{-1} [ligne de base : $2244-2132\text{cm}^{-1}$]; 1747cm^{-1} , 1682cm^{-1} et 1651cm^{-1} [ligne de base : $1784-1323\text{cm}^{-1}$] et T_g de l'adhésif après différentes cuissons.

La figure 38 présente les spectres IR de l'adhésif pour l'assemblage (12,5 x 25 mm²), une éprouvette réticulée selon la cuisson 1 + post-cuisson 1, une éprouvette réticulée selon la cuisson 2 + post-cuisson 2 et une éprouvette réticulée selon la cuisson 2 mais avec une post-cuisson d'1 h 30 à 210°C dans une étuve à vide (au lieu de 190°C). Les intensités des bandes d'absorption les plus importantes des quatre échantillons, ainsi que la valeur de Tg sont récapitulées dans le tableau de cette figure 38. Bien que la température de transition vitreuse infinie (125°C) soit atteinte pour une éprouvette haltère post-cuite à 210°C, son état structural est assez différent des autres échantillons. Les éprouvettes réticulées selon la cuisson 1 + post-cuisson 1 et la cuisson 2 + post-cuisson 2 ont des spectres infrarouge similaires et assez proches du spectre de l'adhésif dans l'assemblage à en juger par l'absorbance des bandes à 1682 cm⁻¹ et 1651 cm⁻¹. L'absorbance de la bande de l'oxazolidinone et/ou des urées à 1747 cm⁻¹ est deux fois plus élevée pour l'adhésif massif, ce qui est en accord avec une valeur de Tg un peu plus élevée (119-121°C).

Dans un souci de représentativité de l'état structural initial de l'adhésif dans l'assemblage collé, une réticulation des éprouvettes haltères selon la cuisson 1 + post-cuisson 1 ou la cuisson 2 + post-cuisson 2 a été jugée plus satisfaisante qu'une cuisson 2 + post-réticulation à 210°C, malgré les contraintes soulevées par l'étude du vieillissement d'un adhésif « sous-réticulé ».

III-5. Bilan

L'étude de l'adhésif BM 1480R indique que la réticulation de la résine DGEBA/DDA se déroule en 2 étapes majeures que sont l'attaque des cycles époxy par les fonctions amines et hydroxyles, puis la réaction des fonctions nitriles du DDA. La première étape du mécanisme de réticulation est activée à partir de 150°C et comprend principalement les réactions d'ouverture des cycles époxy, relativement rapides (moins de 15 min) dès que les températures de cuisson considérées (170°C, 180°C, 200°C) sont atteintes. L'ouverture des cycles époxy a lieu par réaction avec les amines primaires et secondaires du dicyandiamide et par réaction avec les groupements hydroxyles de la chaîne époxy^{20,21}. Ces réactions mènent à la formation de groupements hydroxypropyle éther (bandes –OH à 3570 cm⁻¹). Dans un second temps, lorsque la température ou le temps de réticulation est suffisamment important, la diminution de la bande infrarouge à 2185 cm⁻¹ indique la réaction des groupements nitriles du dicyandiamide avec les groupements hydroxyles formés. Cette réaction engendre la formation de plusieurs groupements chimiques, qui se matérialisent principalement par une augmentation des bandes infrarouge à 1647 cm⁻¹, 1690 cm⁻¹, 1730 cm⁻¹, 1758 cm⁻¹.

Les bandes à 1647 cm⁻¹ et 1690 cm⁻¹ indiquent la formation de groupements iminoéthers dans le réseau polymère. L'attribution des bandes à 1730 cm⁻¹ et 1758 cm⁻¹ est toujours discutée dans

littérature. La dernière étude à ce sujet est d'ailleurs récente et utilise la spectrométrie de photoélectrons X¹⁶⁰. De par l'absence d'un pic à 289,7 eV sur les spectres XPS des adhésifs DGEBA/DDA étudiés, Gaukler¹⁶⁰ élimine la possibilité d'une réaction des iminoéthers avec des fonctions hydroxyles du réseau polymère pour former des uréthanes. Néanmoins, pour le système étudié ici et considérant le fort déplacement de la bande à 1758 cm⁻¹ (ou 1747 cm⁻¹ en FTIR-ATR), celle-ci a été attribuée à des groupements oxazolidinones. La bande à 1730 cm⁻¹ (ou 1747 cm⁻¹ en FTIR-ATR) est attribuée à la formation d'urées, provenant des réarrangements de groupements iminoéthers cycliques ou linéaires. Toutefois, cette bande dont l'absorbance augmente surtout en début de réticulation peut aussi être assignée à des groupements uréthane s'ils proviennent de réactions entre les groupements isocyanates du prépolymère thermoplastique et les fonctions hydroxyles du DGEBA⁶³. Les fonctions isocyanates peuvent aussi réagir avec les fonctions amines du dicyandiamide, vis-vis desquelles elles ont une plus grande réactivité, pour former des urées^{64, 161}. Tous les groupements possiblement formés avec le prépolymère thermoplastique ont des bandes d'absorption se situant à des longueurs d'onde de 1730-1750 cm⁻¹^{63,64,161}. Cette région est aussi celles où les produits de la réticulation du système DGEBA/DDA ont des bandes d'absorption. Il est par conséquent difficile de déterminer l'influence de ce prépolymère dans la construction du réseau tridimensionnel. Par ailleurs, il est à noter que la bande des isocyanates (2270 cm⁻¹) qui devrait se manifester suite au retrait de l'agent bloquant par chauffage n'est pas toujours visible, car la vitesse de diffusion du prépolymère peut être plus lente que les vitesses de réaction du groupement isocyanate avec les groupements amines ou hydroxyles¹⁶¹.

L'étude de l'adhésif BM 1480R met aussi en évidence la formation d'un réseau tridimensionnel différent selon les paramètres temps, température du cycle de cuisson, ce qui a pu aussi être observé par Hong¹⁵⁷. Le cycle de cuisson des assemblages à 200°C engendre un état structural de l'adhésif particulièrement différent de ceux à 170°C et 180°C. Cela se manifeste notamment par une forte augmentation de l'intensité de la bande des liaisons C=O (urées, oxazolidinone) et une diminution de celles des groupements iminoéthers. L'augmentation de la température de cuisson favorise des chemins réactionnels différents et mène à une variation des quantités de groupements chimiques formés.

Comme cela a pu être observé sur les premiers spectres infrarouge de la réticulation de l'adhésif à 180°C, la réticulation du système DGEBA/DDA débute par la conversion de la cyanamide en alkyl dicyandiamide. Cette étape est thermiquement activée. Le dicyandiamide ayant un point de fusion de l'ordre de 210°C, plus la température de réticulation est élevée, plus sa diffusion et sa solubilité sont facilitées dans la résine époxy^{20, 27}. Il est utile de rappeler que la fonctionnalité du DDA n'est pas

de 4, mais elle dépend du cycle de cuisson et de la nature du catalyseur²⁷. Les réactions de réarrangements qui interviennent en plus grand nombre pour un cycle de cuisson à 200°C peuvent donc s'expliquer par une réactivité accrue du dicyandiamide lorsque la température de cuisson s'approche de 210°C. Lorsque la température de cuisson s'éloigne de 210°C, les réarrangements ont lieu mais à des temps de cuisson beaucoup plus longs. En effet, la vitesse de disparition des groupements nitriles (2185 cm^{-1}) pour une réticulation à 180°C laisse supposer que la cinétique des réactions de réarrangement est lente par comparaison avec la cinétique des réactions d'ouverture des cycles époxy.

Les variations de structure, liées aux différents cycles de cuisson, se traduisent aussi par une dispersion des valeurs de températures de transition vitreuse pour l'adhésif massif et pour l'assemblage collé. En effet, les Tg observées évoluent de 108°C à 125°C pour l'adhésif massif (épaisseur = 1 mm). Les écarts sont moindres pour les assemblages collés puisque la Tg varie entre 110°C-114°C. La valeur plus faible de Tg dans les assemblages collés peut s'expliquer par la présence du substrat et la plus faible épaisseur d'adhésif (0,2 mm)¹³², mais aussi par la présence d'huile qui tend à plastifier l'adhésif⁸⁹. Il est aussi possible qu'une ségrégation du durcisseur à l'interface⁷⁸ et la réaction de fonctions amines avec l'oxyde modifiant localement la stœchiométrie⁸³ de la réaction époxy/DDA. Ceci conduirait à la formation d'un gradient dans l'adhésif et à une diminution globale de Tg.

Le fait de travailler sur un assemblage industriel nécessite de se référer à un assemblage collé qui est représentatif de ce qui peut être trouvé en sortie d'usine. Ainsi, l'état structural de l'adhésif réticulé par une cuisson moyenne à 180°C a été jugée le plus représentatif de l'état de l'adhésif avant vieillissement.

En conclusion de cette étude, un schéma représentatif du réseau tridimensionnel formé est proposé sur la figure 39.

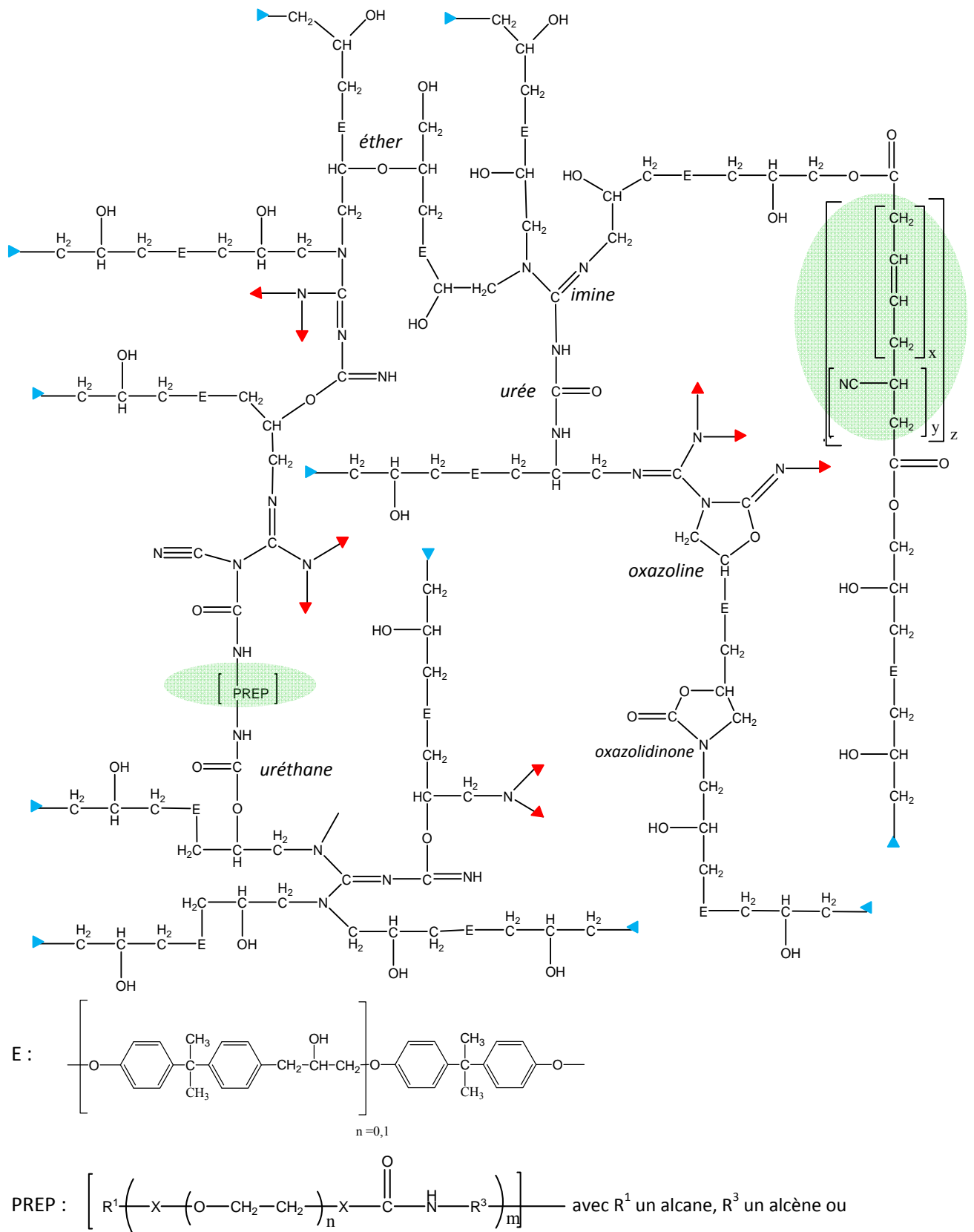


Figure 39 : Schéma représentatif du réseau tridimensionnel de l'adhésif 1480R après réticulation.

Afin d'étudier les mécanismes et l'évolution du vieillissement des assemblages collés, plusieurs techniques expérimentales sont envisagées. L'objectif est de lier l'état structural de l'adhésif à la tenue mécanique de l'assemblage, à un instant t du vieillissement hygrothermique. Les analyses réalisées et la description du comportement de l'adhésif vis-vis de l'absorption d'eau sont développées dans les paragraphes suivants.

IV-Techniques d'analyses physico-chimiques et microscopiques

Toutes les analyses physico-chimiques réalisées sur les assemblages collés sont effectuées après les essais mécaniques. Les essais mécaniques sont menés 48 h après la sortie d'enceinte climatique des assemblages collés. Pendant ces 48 h, les éprouvettes sont conservées à température ambiante et 50%HR.

IV-1. Analyse spectrophotométrique Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR-ATR)

L'étude par FTIR de l'adhésif réticulé permet d'obtenir des informations sur son évolution chimique au cours du vieillissement. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Brücker IFS28 équipé d'un détecteur DTGS, d'une source Globar et d'une séparatrice en KBr. La technique de réflexion totale atténuée (ATR) est choisie pour analyser les éprouvettes haltères ou l'adhésif dans les assemblages collés. Le cristal à travers lequel le faisceau infrarouge est réfléchi est du diamant.

Les mesures sont effectuées sur une gamme de longueurs d'onde de $[4000-600 \text{ cm}^{-1}]$, avec une accumulation de 128 spectres et une résolution spectrale de 4 cm^{-1} .

L'analyse des différents spectres comprend une correction de la ligne de base. Pour le suivi et la comparaison des évolutions de l'absorbance des différentes bandes de vibration au cours des vieillissements, il est choisi de prendre comme référence une bande correspondant aux vibrations des cycles aromatiques à 1607 cm^{-1} .

Comme il sera indiqué par le modèle de diffusion de l'eau 2D adopté (cf § VI-2), la saturation de l'adhésif dans les joints simple recouvrement de section collée $12,5 \times 25 \text{ mm}^2$ n'est pas atteinte avant 5000 h de vieillissement. Il existe par conséquent un gradient de concentration dans le plan du joint adhésif qui évolue au cours du temps de vieillissement. Concernant les assemblages de section collée $3 \times 25 \text{ mm}^2$, la saturation du joint est atteinte beaucoup plus rapidement, de ce fait, les gradients de concentration sont plus rapidement atténués. En considérant seulement la diffusion dans la largeur du joint, l'allure du profil de concentration de l'eau dans le joint est présentée sur la figure 40. Afin d'éviter une fluctuation importante des mesures, les analyses ATR sont réalisées à environ 3 mm des bords du joint et sur 3 éprouvettes différentes de manière à avoir une valeur moyenne de la concentration en groupements chimiques dans le joint adhésif. En outre, les assemblages collés sont

conditionnés avant les mesures IR, au moins 72 heures à température ambiante et 50%HR. La présence d'un gradient a pu être mise en évidence en comparant un point d'analyse à 3 mm du bord et un autre, à l'extrémité du joint, figure 40.

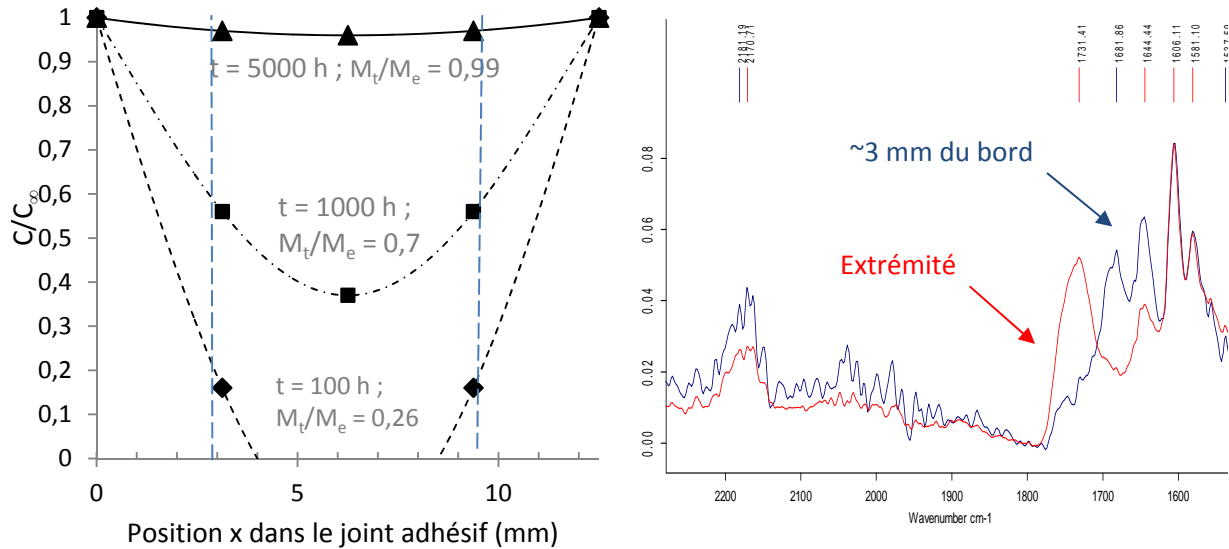


Figure 40 : Profil de concentration de l'eau dans la largeur (12,5 mm) d'un joint adhésif vieilli à 70°C, 75% HR ($D = 3,1.10^{-12} \text{ m}^2.s^{-1}$) pour $t = 100$ h, 1000 h et 5000 h. Le taux de saturation du joint calculé par le modèle 2D est indiqué pour chaque temps de vieillissement considéré. (b) Spectres infrarouge d'un joint adhésif vieilli 192 h à 70°C, 75% HR en se positionnant sur l'extrémité du joint et à 3 mm du bord.

L'analyse de ce gradient sur les faciès de rupture par ATR pointé (en mode mapping) a été envisagée, cependant la topographie des faciès ne permet pas d'avoir un contact constant (variation d'épaisseur analysée). Il serait nécessaire de consacrer plus de temps pour optimiser cette analyse, car des mesures de la progression locale des spectres infrarouge, sur la largeur de joint simple recouvrement, existent dans la littérature. En effet, Gaukler¹⁶² a pu mettre en évidence, par μ -ATR FTIR, un gradient de concentration important de 0 à 2,5 mm du bord d'un joint adhésif de 12,5 mm de largeur. Pour cette étude, le vieillissement des assemblages adhésif (DGEBA-DDA)/acier était mené en immersion à 60°C pendant 10 semaines.

IV-2. Analyse calorimétrique différentielle (MDSC)

La DSC modulée (MDSC) permet la séparation du signal du flux thermique en ses composants thermodynamiques et cinétiques, suite à l'application d'une modulation sinusoïdale lors de la montée en température. En dissociant ainsi les phénomènes réversibles et irréversibles, la température de transition vitreuse des échantillons vieillis peut être déterminée en un seul passage. L'instrument utilisé est une DSC Q1000 (TA Instrument) dans laquelle est déposée une capsule de référence en aluminium standard et une capsule contenant 5-10 mg de l'échantillon à analyser. Les

mesures s'effectuent sous atmosphère d'azote et la calibration de l'appareil est réalisée avec de l'indium et du saphir. Les paramètres appliqués sont une oscillation du signal de $\pm 1^\circ\text{C}$ sur une période de 80 s ; La vitesse de chauffe est fixée à $2^\circ\text{C}/\text{min}$ sur une plage de température comprise entre $[0^\circ\text{C}-150^\circ\text{C}]$.

Le thermogramme obtenu exprime l'évolution du flux de chaleur (mW) en fonction du temps et/ou de la température. Le phénomène de transition vitreuse est observé sur le thermogramme du flux de chaleur réversible. La température de cette transition (T_g) est mesurée par la méthode des tangentes. Deux éprouvettes sont analysées pour chaque temps et conditions de vieillissement.

IV-3. Microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse chimique (EDX)

L'observation microscopique des faciès de rupture, obtenus après des tests de cisaillement guidé est réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage HITACHI 4800.

Les paramètres du faisceau sont généralement les suivants pour cette observation : Tension d'accélération : 0,8 kV ; Courant d'émission : 7 μA .

Afin de déterminer la nature chimique de certaines particules qui composent l'adhésif réticulé, une analyse élémentaire EDX est réalisée. A cet effet, l'échantillon est métallisé à l'or sous vide avec une tension d'accélération de 5 kV, un courant de 5 mA, pendant 2 min. Pour cette observation, les paramètres du faisceau sont les suivants : Tension d'accélération : 8 kV ; Courant d'émission : 10 μA .

V-Tests mécaniques

V-1. Spectroscopie mécanique (DMA)

Les essais DMA s'effectuent sur un appareil Netzsch à l'aide d'un montage de flexion 3 points avec appuis encastrés. Le système est refroidi à l'azote. La montée en température est réalisée entre -70°C et 200°C , à une vitesse de $3^\circ\text{C}/\text{min}$. La fréquence d'oscillation est de 1 Hz et l'échelle de la déformation appliquée est de 60 μm . Les échantillons testés sont les éprouvettes haltères dont l'élaboration a été décrite précédemment.

V-2. Essais de traction sur l'adhésif massif

L'objectif des essais de traction est d'obtenir des données sur la contrainte à rupture, l'allongement à rupture ainsi que sur le module de Young de l'adhésif BM 1480R. L'appareil utilisé est la machine de traction INSTRON 5881 agrémentée d'une cellule de 1 kN et d'un extensomètre, dont le déplacement est de 1 mm et la longueur de référence $L_0 = 10$ mm. Les éprouvettes disposées dans un dessiccateur sont placées dans la salle de mesure au minimum 24 h avant l'essai. La vitesse de traction est de

1 mm/min. Le module de Young E est calculé par régression linéaire selon la norme ISO 527-1, entre 0,05% et 0,25% de déformation. 6 éprouvettes sont testées pour chaque temps de vieillissement.

V-3. Test de sollicitation des assemblages en cisaillement

Les essais de cisaillement sont effectués sur une machine de traction à grande vitesse Schenk Hydroplus VHS, dont la capacité maximale est de 50 kN. Les essais sont réalisés en conditions statiques, à une vitesse de 10^{-4} m.s⁻¹. Le montage est doté d'un système de guidage qui permet de limiter la flexion de l'éprouvette et ainsi, considérer que l'éprouvette est uniquement sollicitée en cisaillement. D'autre part, un ruban adhésif revêtu d'un film téflon est appliqué sur l'éprouvette et sur le guidage afin de limiter les frottements entre ces deux parties.

Une caméra FASTCAM-APX RS High-speed video camera system, dotée d'un objectif SIGMA EX macro 105 mm (1 :2.8D) et de deux bagues allonges Nikon (8 mm et 14 mm), est placée en face de l'éprouvette afin de suivre localement la rupture. Les images enregistrées sont ensuite traitées par un algorithme de corrélation d'images (Correli) pour déterminer le déplacement local du joint de colle. Le programme Correli v7 est lancé à partir du logiciel Matlab 7.1. La force et le déplacement global de l'éprouvette, mesuré à l'aide d'un laser, sont enregistrés au cours de l'essai par un oscilloscope numérique ADC-212 de Pico Technology. 5 éprouvettes sont testées pour chaque temps et conditions de vieillissement.

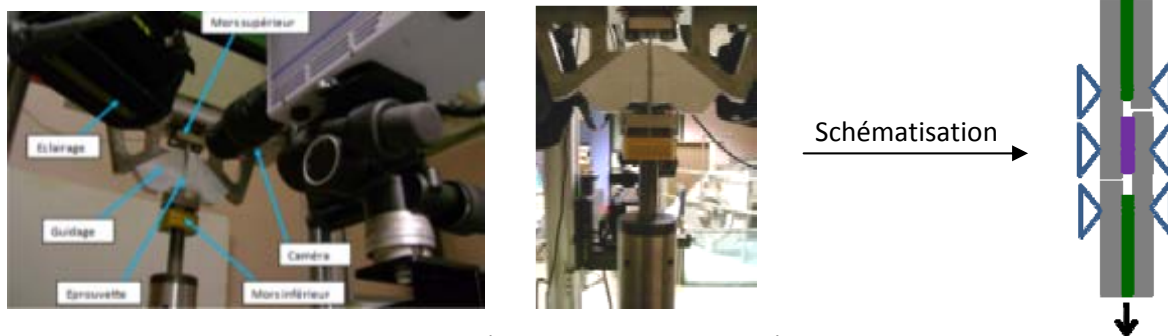


Figure 41 : Montage de l'essai de cisaillement guidé, essai S.

V-4. Test de sollicitation des assemblages en traction

Les assemblages 25 x 25 mm², élaborés selon le mode opératoire décrit précédemment, sont collés sur des embases trapézoïdales à l'aide d'une colle de structure époxy bi-composant, Araldite 420 (Hunstman). Cet adhésif bi-composant a l'avantage de réticuler à température ambiante et est suffisamment robuste pour ne pas se déformer en traction lors des essais de sollicitation des assemblages testés. On remarquera que pour que cette dernière condition soit respectée, les dimensions de la section collée pour les essais de traction sont environ 4 fois plus petites que pour les essais de cisaillement. La durée de réticulation choisie pour l'adhésif Araldite 420 est de 48 h.

Le montage Arcan est mis en place dans les mors de la machine de traction à grande vitesse Schenk Hydroplus VHS et l'alignement du montage est réglé par des contrepoids. L'éprouvette est ensuite insérée dans son emplacement. Le mode opératoire suivi est le même que pour les essais de cisaillement (vitesse de traction : 10^{-4} m.s^{-1} , suivi des déplacements par caméra et laser).

6 éprouvettes sont testées pour chaque temps et conditions de vieillissement.

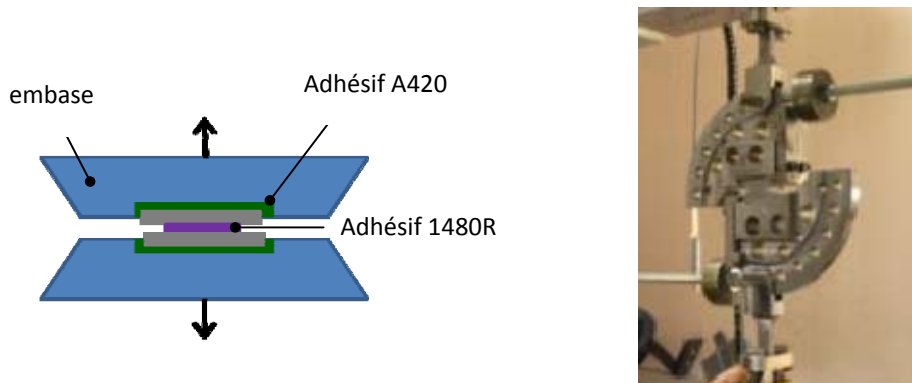


Figure 42 : (a) Schéma d'une éprouvette collée sur des embases et (b) Montage Arcan pour essais de traction.

V-5. Outil de corrélation d'images

La corrélation d'images est une technique d'analyse qui permet de déterminer le champ de déplacement entre deux instants d'acquisition d'une image¹³⁸. Les images enregistrées par la caméra au cours des essais, codées en 16 bits, sont analysées par un programme sous Matlab développé par F. Hild, appelé Correli. Ce programme permet la construction d'une grille virtuelle de corrélation ou ROI de taille $m \times n$ sur l'image du joint de colle. Le déplacement en chaque point de la ROI correspond à la valeur moyenne du déplacement d'une « imagette », appelée ZOI (Zone of Interest).

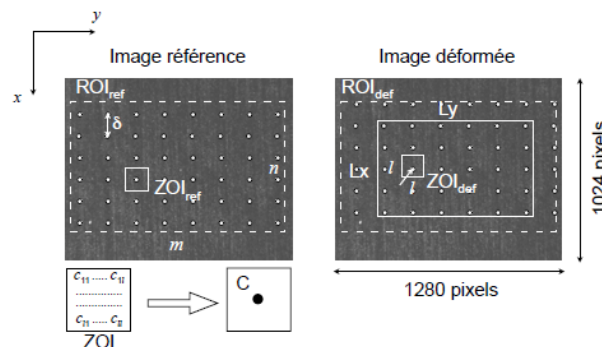


Figure 43 : Schéma représentatif du principe de corrélation d'images¹³⁸.

Chaque ZOI a une taille $l \times l$ pixel et est déplacé de ΔP pixels sur la grille de corrélation. Le déplacement ΔP de la ZOI a une valeur soit égale à l , soit égale à $l/2$. Chaque ZOI est définie par un niveau de gris c_{ij} . L'image du joint de colle doit présenter suffisamment de variations de niveaux de gris afin que les ZOI considérées puissent être appariées avant et après déplacement. Le champ de

déformations est calculé à partir du gradient du champ de déplacement sur une jauge de taille $L_x \times L_y$ avec $l < L_x < m$ et $l < L_y < n$, telle que représentée en figure 43¹³⁸.

La première image de l'essai est appelée, image de référence. En utilisant un algorithme de type Lagrange (Correli GD), le déplacement des ZOI est calculé en comparant les images déformées à cette image de référence.

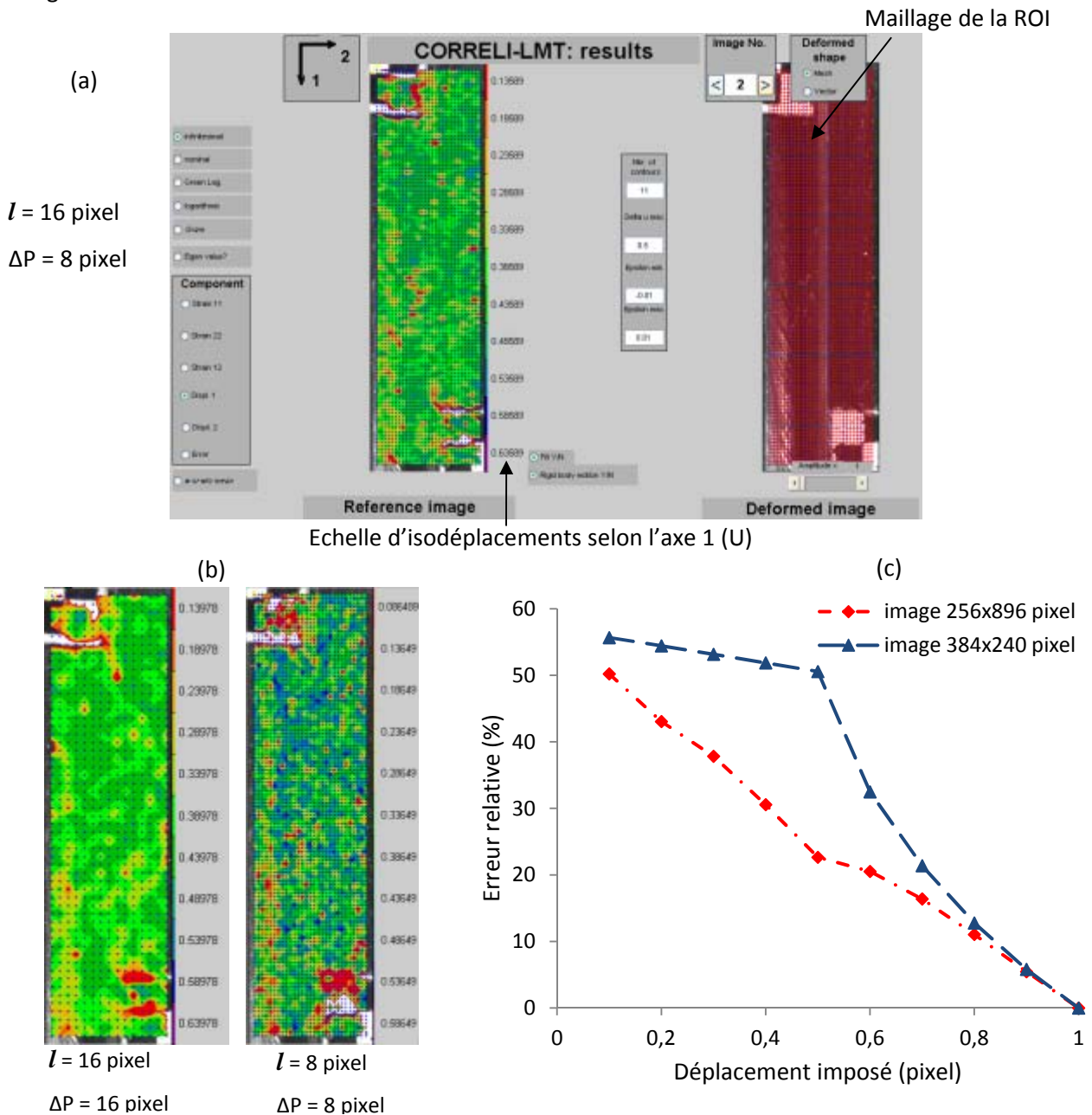


Figure 44 : (a) Image déformée suite à un déplacement imposé de 0,5 pixel par rapport à l'image de référence 256 x 896 pixel. Analyse Correli effectuée avec une taille de $l(\text{ZOI}) = 16$ pixel et $\Delta P = 8$ pixel. (b) Même image déformée, mais avec des tailles de ZOI et de ΔP de 16 ou 8 pixel. (c) Evolution de l'erreur relative sur le déplacement calculé par Correli pour une colonne proche du bord du joint de colle avec une taille de ZOI $l = 16$ pixel et $\Delta P = 8$ pixel, en fonction d'un déplacement imposé entre 0 et 1 pixel.

Un calcul d'erreur a été effectué, figure 44, sur des images de référence (384 x 240 pixel et 256 x 896 pixel) afin de déterminer les paramètres l et ΔP optima pour mesurer le déplacement selon l'axe U (axe vertical), aux bords du joint de colle. Pour cela, un déplacement de quelques dixièmes de pixel est imposé sur une image. L'erreur correspond à la différence entre cette valeur de déplacement imposé et le déplacement mesuré par le programme Correli.

Il s'avère que plus la taille des ZOI est faible, plus l'erreur sur la mesure est élevée. Cependant, la taille du joint de colle (0,2 mm d'épaisseur), avec l'objectif disponible, ne permet pas de choisir une taille de ZOI trop importante. Une taille de ZOI de 8 pixel est cependant trop petite pour avoir une répartition homogène des champs de déplacement. Les paramètres retenus sont donc, une taille de ZOI de 16 pixel et un déplacement de ZOI de 8 pixel.

Pour les tests en cisaillement d'assemblages collés vieillis, le déplacement a pu être mesuré soit à partir du déplacement du vérin hydraulique de la machine de traction, soit à partir d'un faisceau laser placé proche des mors, soit par analyse du déplacement des bords du joint de colle par corrélation d'images. La figure 45 indique que le déplacement à rupture mesuré par corrélation d'images est bien plus faible que celui mesuré par un faisceau laser, et encore plus, que celui mesuré par le vérin hydraulique. En effet pour un déplacement à rupture de l'ordre de 0,1 mm par corrélation d'images, le déplacement mesuré par le vérin est de l'ordre de 1mm et celui du laser de 0,4 mm. La mesure de la différence de déplacements précisément entre les deux bords du joint de colle, par corrélation d'images, permet d'avoir une information bien plus locale et qui s'abstient des erreurs dues à des glissements dans les mors, par exemple.

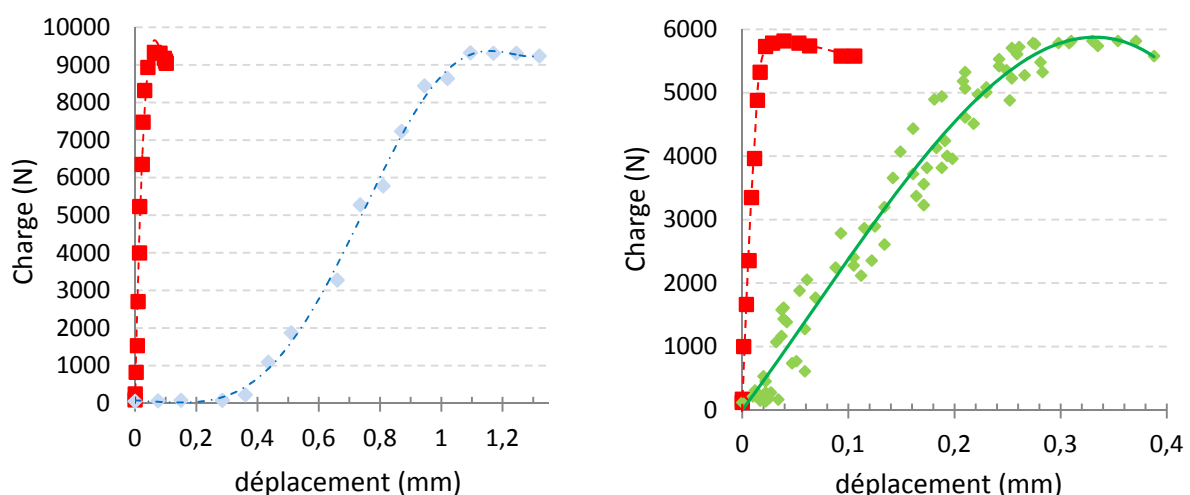


Figure 45 : (a) Comparaison du déplacement mesuré par corrélation d'images (—) et celui du vérin hydraulique (—) pour un essai sur un joint simple recouvrement vieilli 192 h à 70°C, 75%HR. (b) Comparaison du déplacement mesuré par corrélation d'images (—) et celui mesuré par un faisceau laser (—) placé proche des mors, sur un joint simple recouvrement vieilli 720 h à 60°C, 95%HR.

V-6. Méthodologie d'exploitation des résultats

Dans ce paragraphe, la méthodologie suivie pour exploiter les résultats bruts obtenus par la corrélation d'images et les mesures de force est présentée. Un essai de cisaillement (S) est pris pour exemple, la démarche étant identique pour les essais de traction (T).

Tout d'abord, le déplacement relatif entre les deux bords du joint adhésif (Δu) est déterminé par corrélation d'images pour toutes les positions x , dans la largeur du joint. Le résultat d'un essai est présenté sur la figure 46.

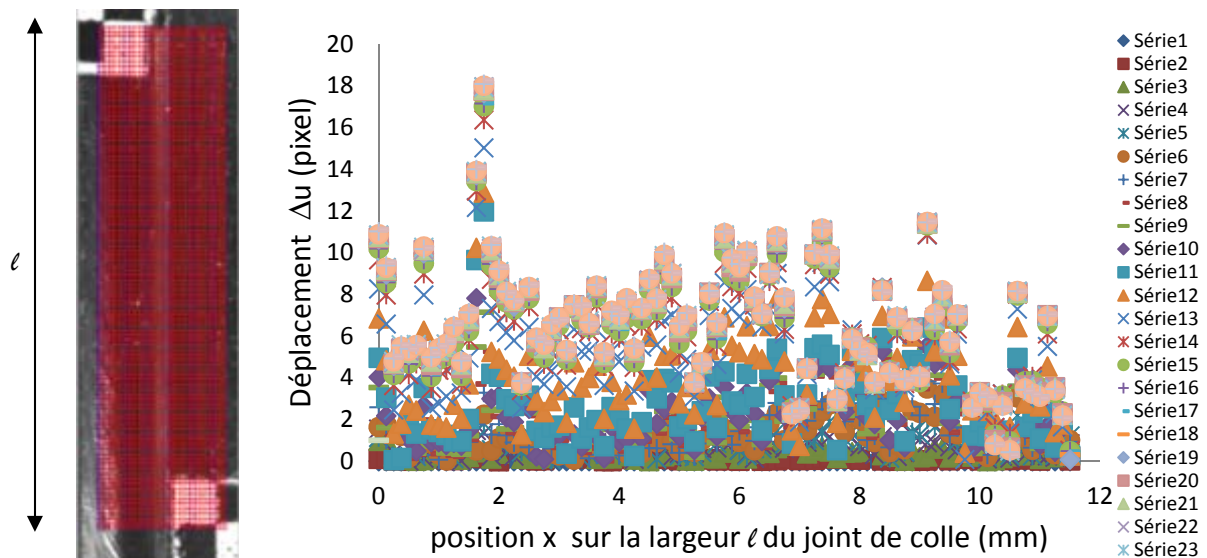


Figure 46: Image d'un joint, de largeur ℓ vieilli 192 h à 70°C, 75%HR, superposé de la ROI Correli et analyse de déplacement entre les deux bords de ce joint pour un essai de cisaillement.

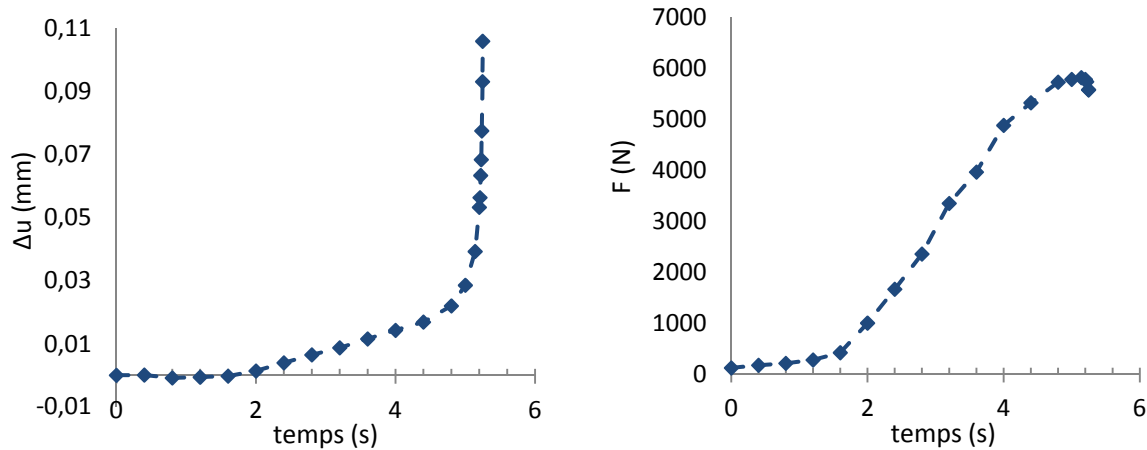
A partir du graphique présentant le déplacement Δu , en pixel, en fonction de la position x dans la largeur du joint, pour différentes images (qui correspondent aux séries 1 à 27), il est possible de faire une moyenne du déplacement Δu sur la zone du joint la plus intéressante. Pour cet essai, la moyenne peut être calculée à partir des valeurs mesurées sur l'ensemble du joint. Des damiers placés de part et d'autre du bord du joint permettent de faire la conversion d'unités pixel \leftrightarrow millimètres.

En faisant correspondre les images à une valeur de temps, le tracé de $\Delta u = f(t)$ devient évident.

A partir des données de l'oscilloscope, une courbe de la force globale en fonction du temps est tracée. En mettant en relation les courbes $\Delta u = f(t)$ et $F = f(t)$, le tracé de $F = f(\Delta u)$ est obtenu, c'est-à-dire, l'évolution d'un critère de mesure macroscopique en fonction du déplacement local dans le joint de colle (figure 47). Les courbes de la contrainte en fonction du déplacement relatif $\Delta u/e$, noté u/e , sont les courbes exploitées par la suite pour déterminer plusieurs paramètres caractérisant la tenue mécanique de l'assemblage au cours du vieillissement : contrainte à rupture (τ_R , σ_R), la

contrainte au seuil de non linéarité (τ_s , σ_s), le déplacement local à rupture (u_R), la raideur apparente (K) et l'énergie d'adhérence apparente (G_a)

Le fait de diviser la mesure de déplacement par l'épaisseur du joint de colle permet de standardiser les mesures en s'affranchissant d'une erreur liée aux variations de cette épaisseur. Bien que celle-ci soit calibrée par une bande en téflon, des variations de l'ordre de 0,05 mm peuvent être observées.



Passage de Force à contrainte en divisant par la section collée
+ Passage de Δu à $\Delta u/e$ en divisant par l'épaisseur du joint

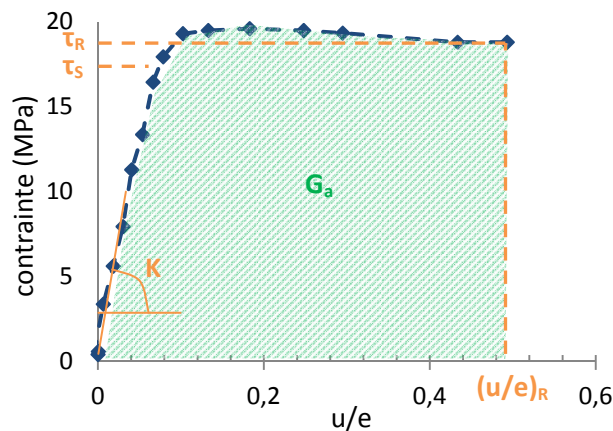


Figure 47 : Schéma représentatif de la démarche pour obtenir les courbes contrainte-déplacement local.

VI-Détermination des paramètres d'absorption d'eau

Les paramètres d'absorption d'eau pour l'adhésif BM 1480R sont déterminés à partir de mesures de prise en eau sur des films et des éprouvettes haltères. Ces mesures sont réalisées dans des environnements, aux conditions hygrométriques représentatives de celles qu'il est possible de rencontrer dans la caisse en blanc d'un véhicule. Le test de vieillissement, le cataplasme humide, effectué en entreprise pour ce type de joint adhésif, consiste à envelopper des éprouvettes dans un coton humide à 70°C. La température des tests est choisie proche cette température de 70°C : 50°C à 80°C. Les taux d'humidité relative étudiés varient sur une large gamme comprise entre 45 et 95%.

VI-1. Mesures de prise en eau et coefficient de diffusion

VI-1.1. Mesures de prises en eau par DVS

Des mesures gravimétriques sur des films d'adhésifs, d'une épaisseur de 200 à 300 μm , ont été réalisées en utilisant un appareil de mesure dynamique DVS (Dynamic Vapor Sorption). L'appareillage DVS est composé d'une microbalance de type Cahn placée dans une enceinte dont la température et le degré d'hygrométrie sont régulés. Pour différentes conditions hygrothermiques, les prises de masses à saturation sont les suivantes :

		% Prise en eau		
		temps (h)	720	+ 1080
% HR (en moy.)		45 %	75 %	85 %
Température (°C)	50°C	0,76	1,66	2,28
	60°C	0,89	1,78	2,30
	70°C	2,39	3,49	4,35

Tableau 6 : Prises en eau totale de films d'adhésif BM 1480R, pour chaque température et palier d'hygrométrie considéré.* + 1800 h pour $T = 50^\circ\text{C}$.

La prise en eau augmente bien avec une élévation de la température de conditionnement, en particulier à partir de 70°C , et avec l'augmentation du taux d'humidité relative.

VI-1.2. Mesures de prises en eau sur des éprouvettes haltères et coefficients de diffusion

Des éprouvettes haltères sont séchées sous vide à 70°C jusqu'à masse sèche, puis placées dans une enceinte climatique SECASI SLH 100 ou SLH 60. Quatre conditions de température et d'humidité relative sont testées : 60°C , 95%HR ; 70°C , 95%HR ; 70°C , 75%HR ; 80°C , 55%HR. Les éprouvettes sont ensuite pesées à intervalles de temps réguliers sur une balance de précision Mettler AE200, de précision relative 10^{-4} .

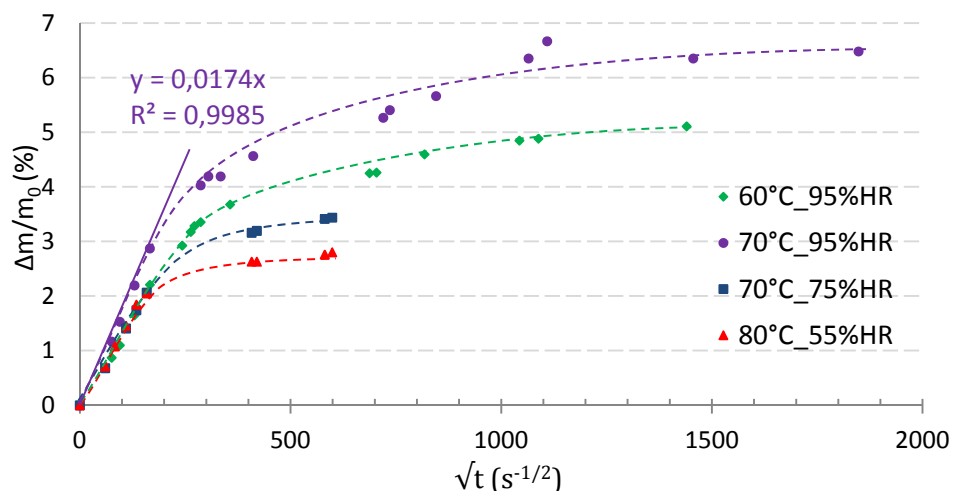


Figure 48 : Courbes $\Delta m/m_0 = f(\sqrt{t})$ décrivant l'évolution de la prise en eau des éprouvettes haltères pour les conditions hygrothermiques testées.

La prise en eau des éprouvettes est tracée en fonction de la racine carrée du temps pour les différentes conditions d'hygrométrie, figure 48. La prise en eau variant linéairement avec la racine carrée du temps aux temps faibles de vieillissement, la loi de Fick peut être appliquée pour déterminer les coefficients de diffusion de l'eau dans l'adhésif aux différentes conditions d'hygrométrie.

$$D \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)} = \frac{\pi e^2}{16} \left(\frac{M_t}{M_e} \right)^2 \frac{1}{t} = \frac{\pi e^2}{16} \times \frac{(\text{pente})^2}{(M_e)^2}$$

Avec :

e : épaisseur de l'éprouvette (m)

M_t : prise de masse à un temps t (s), M_t = (m_t-m₀)/m₀

M_e : prise de masse à l'équilibre, M_e = (m_e-m₀)/m₀

Le tableau 7 récapitule ces résultats.

Conditions hygrothermiques	M _e (%)	D (m ² .s ⁻¹)
60°C + 95%HR	5,10 ± 0,06	1,49. 10 ⁻¹² ± 0,02. 10 ⁻¹²
70°C + 95%HR	6,7 ± 0,3	2,1. 10 ⁻¹² ± 0,1. 10 ⁻¹²
70°C + 75%HR	3,41 ± 0,03	3,1. 10 ⁻¹² ± 0,5. 10 ⁻¹²
80°C + 55%HR	2,795 ± 0,007	4,0. 10 ⁻¹² ± 0,5. 10 ⁻¹²

Tableau 7 : Pourcentage d'eau à l'équilibre et coefficients de diffusion de l'eau pour les éprouvettes haltères

A 70°C et 75%HR, le pourcentage de prise en eau à saturation sur des éprouvettes haltères est identique à celui obtenu à partir des expériences DVS sur des films d'adhésif; il est de 3,5%. Un même taux de saturation est atteint, indépendamment de l'épaisseur de l'échantillon considéré (1 mm ou 0,2 mm). Les coefficients de diffusion calculés sont en accord avec ceux observés dans la littérature^{28,163}.

VI-2. Modèle de diffusion 2D

Dans les assemblages collés, l'eau diffusant par les 2 bords du joint, selon les axes x et y, un modèle de diffusion bidimensionnel (2D) doit être considéré (figure 49). Le modèle 2D qui est appliqué fut proposé par Brewis et Comyn¹⁰². Pour un joint simple recouvrement, la diffusion de l'eau doit être considérée selon un axe x, correspondant à la longueur de recouvrement, et selon un axe y, correspondant à la largeur de recouvrement. Le substrat étant imperméable, il n'y a pas de diffusion selon l'axe de l'épaisseur z.

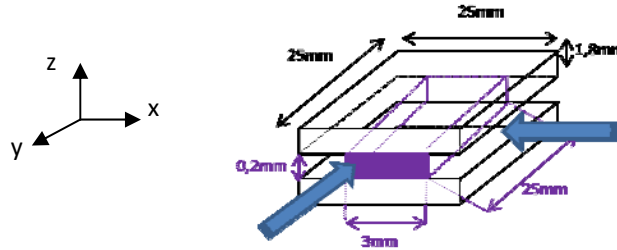


Figure 49 : Schéma représentatif de la diffusion d'eau dans un joint

Comyn a ainsi exprimé la quantité d'eau dans un joint à un instant t par :

$$\frac{M_t}{M_e} = 1 - \left(1 - \frac{M_x}{M_e}\right) \left(1 - \frac{M_y}{M_e}\right)$$

M_t : Masse d'eau absorbée dans le joint

M_x : masse d'eau absorbée dans la longueur de recouvrement ($L=25\text{mm}$)

M_y : masse d'eau absorbée dans la largeur de recouvrement ($L=12,5\text{mm}$)

Et

$$\frac{M_{t,x}}{M_e} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{8}{(2n+1)^2 \times \pi^2} \right] \exp \left[\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{L^2} \right]$$

En appliquant la relation de Fick ci-dessus pour un nombre n suffisant ($n = 10$), il est possible de connaître le temps t pour lequel le joint est saturé¹⁶⁴. Il est à noter que ce modèle ne prend pas en considération les phénomènes de diffusion capillaire à l'interface métal/adhésif, ceux-ci sont négligés.

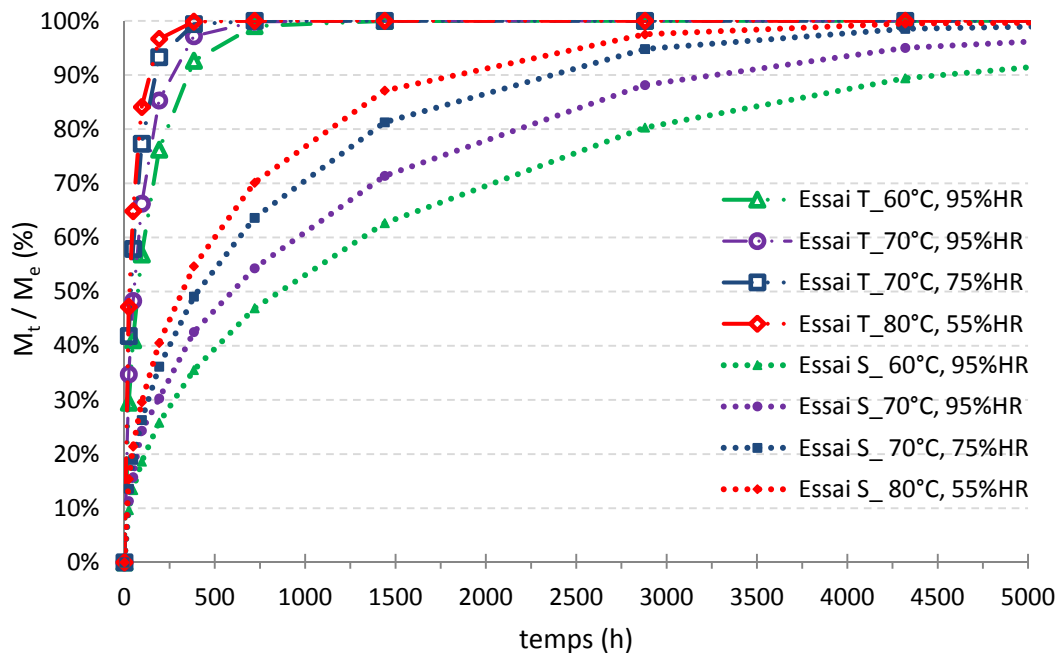


Figure 50 : Taux de saturation en eau, M_t/M_e , des assemblages collés en fonction du temps de vieillissement pour les différentes conditions hygrothermiques.

Les courbes $M_t/M_e = f(t)$ de la figure 50 permettent de se rendre compte que les assemblages utilisés pour les essais T, de section collée $3 \times 25 \text{ mm}^2$, atteignent leur taux de saturation maximum très rapidement, en moins de 500h. En comparaison, les assemblages de section $12,5 \times 25 \text{ mm}^2$ utilisés pour les essais S ne sont même pas totalement saturés au bout de 5000 h de vieillissement. L'utilisation d'un modèle 2D est donc primordiale afin de comparer les essais mécaniques.

VII-Vieillessement hygrothermique

Le vieillissement des assemblages collés est réalisé dans quatre conditions d'hygrothermie qui permettent d'accélérer les phénomènes tout en restant dans des gammes de températures et degrés d'hygrométrie susceptibles d'être observées pendant la mise en service. En effet, la caisse en blanc d'un véhicule, en particulier les zones où l'adhésif de structure est susceptible d'être appliqué, peut être soumise à des températures allant de -30°C à 80°C .

Les conditions de vieillissements considérées sont donc :

- 60°C , 95%HR
- 70°C , 75%HR
- 70°C , 95%HR
- 80°C , 55%HR

Les vieillissements sont réalisés dans des enceintes climatiques SECASI SLH 60 et SLH 100 pendant 6 mois. Afin de connaître le comportement de l'adhésif massif, des éprouvettes haltères sont mises en vieillissement sous deux conditions hygrothermiques : 70°C , 75%HR et 70°C , 98%HR.

Des mesures gravimétriques sont réalisées sur ces éprouvettes en sortie d'enceinte et après un séchage sous vide à 70°C et ce, jusqu'à masse constante des échantillons. Aussi bien pour les assemblages collés que pour les éprouvettes haltères, des prélèvements réguliers d'échantillons sont effectués pour les caractérisations physico-chimique et mécanique.

Ce chapitre sur les matériaux et méthodes expérimentales a permis de décrire plus précisément la méthodologie utilisée pour caractériser le vieillissement des assemblages collés acier galvanisé/époxy, aussi bien d'un point de vue physico-chimique que mécanique. L'étude de la réticulation de l'adhésif BM 1480R rend compte de la complexité du système étudié et a permis d'établir un protocole de réticulation, pour l'adhésif massif et l'assemblage collé, adapté au contexte industriel. Plusieurs phénomènes sont susceptibles de se superposer lors du vieillissement hygrothermique de l'assemblage collé (hydrolyse, post-réticulation, délamination...). Afin de déterminer les phénomènes de vieillissement propre à l'adhésif, une étude préliminaire de l'évolution de l'adhésif massif soumis à un environnement chaud, humide est nécessaire.

Partie C

Vieillissement hygrothermique de l'adhésif massif

L'étude du vieillissement de l'adhésif massif a pour but de déterminer quelles sont les conséquences irréversibles de la température et de la pénétration de l'eau sur la structure chimique de l'adhésif et sur ses propriétés mécaniques. L'adhésif étudié étant composé d'un réseau interpénétré d'élastomères, il est intéressant de savoir si celui-ci a un effet sur le comportement classiquement observé pour un adhésif DGEBA/DDA. Le vieillissement hygrothermique des éprouvettes haltères d'adhésif massif a été réalisé à 70°C, 75% HR, en enceinte climatique pendant 8 mois. Une étude complémentaire du vieillissement thermique des éprouvettes est menée en étuve à 70°C afin de comprendre l'influence des paramètres humidité, température. L'analyse des eaux de vieillissement est effectuée à partir d'un vieillissement d'éprouvettes à 70°C, 98% HR.

I-Etude gravimétrique

L'étude gravimétrique consiste à étudier les courbes de prise de masse de l'adhésif massif ($e = 1 \text{ mm}$) après une période de vieillissement à 70°C, 75% HR, suivie ou non d'une étape de séchage. A 70°C, 75% HR, le coefficient de diffusion de l'eau dans l'adhésif est $D = 3,1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

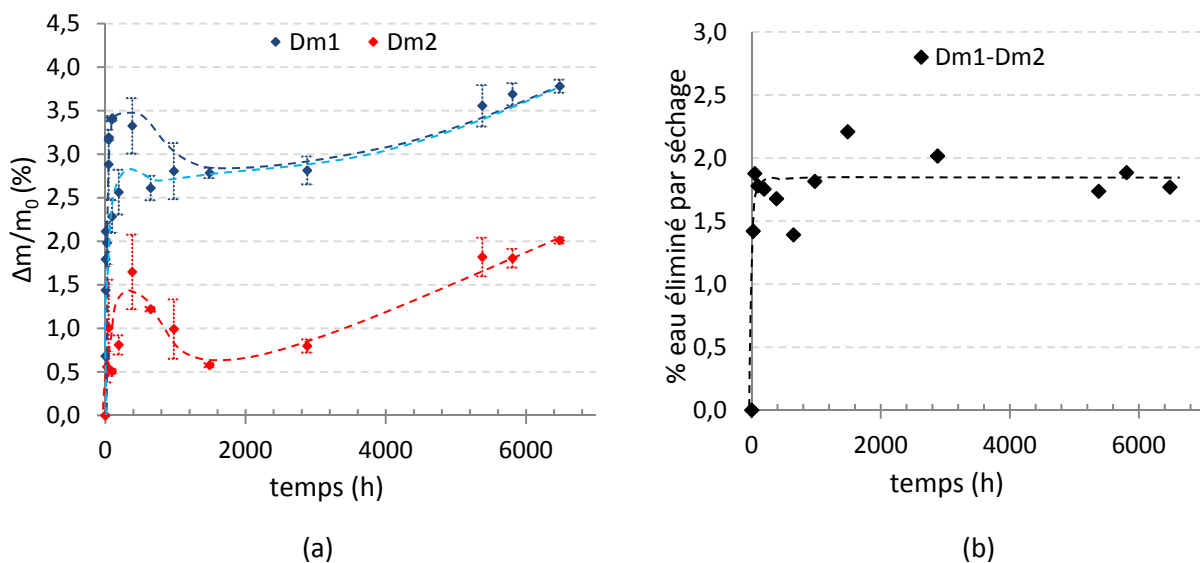


Figure 51 : (a) Prise en eau de l'adhésif en fonction du temps à partir des mesures de masse en sortie d'enceinte (Dm1) et après séchage (Dm2) ; (b) Pourcentage d'eau éliminée par séchage en fonction du temps de vieillissement (Dm1-Dm2).

Les courbes d'absorption présentant le rapport $\Delta m/m_0$ en fonction du temps en figure 51, indiquent une évolution linéaire pendant 100 h environ, correspondant au comportement décrit par la loi de Fick. Malgré la répétition des expériences sur des éprouvettes haltères réticulées selon la cuisson 1 + post-cuisson 1, à des périodes différentes, la prise de masse en sortie d'enceinte, Dm1, sur les 700 premières heures de vieillissement indique toujours une certaine dispersion. Une éventuelle hétérogénéité au sein du matériau pourrait être envisagée à cause du système de post-cuisson sous

cloche à vide qui laisse une surface de l'échantillon en contact avec la plaque. Cependant, la prise de masse d'éprouvettes haltère réticulées selon la cuisson 2, avec une post-cuisson en étuve à vide, est également de 3,5% après 97 h de vieillissement.

L'augmentation, puis la diminution de prise de masse après 384 h de vieillissement peuvent être considérées comme le résultat de l'extraction de petites molécules de dicyandiamide non réagi. De nombreuses études sur le vieillissement hydrolytique de polyesters montrent que la variation de masse passe par un maximum puis redécroit en raison de la diffusion puis de l'extraction de petites molécules ou résidus d'hydrolyse¹⁶⁵. D'après l'étude de G. Camino¹⁶⁶, cette variation de masse peut être due à un lessivage de produits d'hydrolyse ou de charges. Les polymères chargés sont sensibles à la micro-cavitation²⁸, il est possible que des micro-poches d'eau se forment entre les charges et la matrice époxy. Le durcisseur DDA non réagi est peu soluble dans la DGEBA et diffuse dans ces micro-poches d'eau. Un flux d'eau se produit entre le milieu extérieur (atmosphère humide) et les micro-poches d'eau de façon à ce que le potentiel chimique de l'eau dans l'atmosphère et dans les micro-poches s'équilibre. Cela a pour effet une augmentation momentanée de l'absorption d'eau par un effet de pression osmotique²⁸. Le DDA diffuse vers la surface de l'éprouvette et est extrait par les gouttes d'eau condensées à la surface du matériau. Après le maximum de sorption, une décroissance de la variation de masse est observée.

A 2000 h de vieillissement, la prise de masse augmente de nouveau et semble pouvoir augmenter de manière exponentielle. Après 6500 h de vieillissement à 70°C, 75% HR la prise de masse est d'environ 3,7%. Cette augmentation de prise de masse à long terme est observée pour tous les polymères sensibles aux réactions d'hydrolyse, polyesters, vinylester etc... Pour l'adhésif BM 1480R, la faible évolution des spectres infrarouge à long terme (figures 52 - 53) suggère une poursuite de l'hydrolyse des liaisons imines produisant une amine primaire et une cétone (l'analyse permettant de proposer un tel mécanisme d'hydrolyse sera présentée au §II). Chaque acte d'hydrolyse produit la greffe d'une mole d'H₂O et la prise de masse de 18 g. Il est aussi possible que l'eau se greffe aux charges du matériau (notamment le carbonate de calcium) par formation de complexes de coordination.

La courbe de prise en masse après séchage, Dm2, a la même allure que la courbe Dm1. Un maximum de 1,5% est atteint à 384 h, puis la prise de masse diminue fortement. Dm2 subit une seconde croissance à partir de 2000 h de vieillissement qui mène à un pourcentage d'eau dans le réseau polymère de 2% environ, soit une concentration en eau par kg d'adhésif de 1,1 mol.kg⁻¹.

La courbe du pourcentage d'eau éliminée par séchage indique qu'en moyenne, 1,7% de l'eau contenue dans l'échantillon peut être éliminé par séchage, sous vide à 70°C pendant 67 h.

II-Evolution de la structure chimique

II-1. Vieillissement hygrothermique à 70°C, 75% HR

Les spectres infrarouge des éprouvettes haltères vieilles à 70°C, 75% HR sur des durées de 0 à 5760 h, sont présentés sur la figure 52. Le spectre infrarouge de l'adhésif massif évolue au cours du vieillissement hygrothermique et particulièrement dans l'intervalle de longueurs d'onde [1800 cm^{-1} – 1600 cm^{-1}].

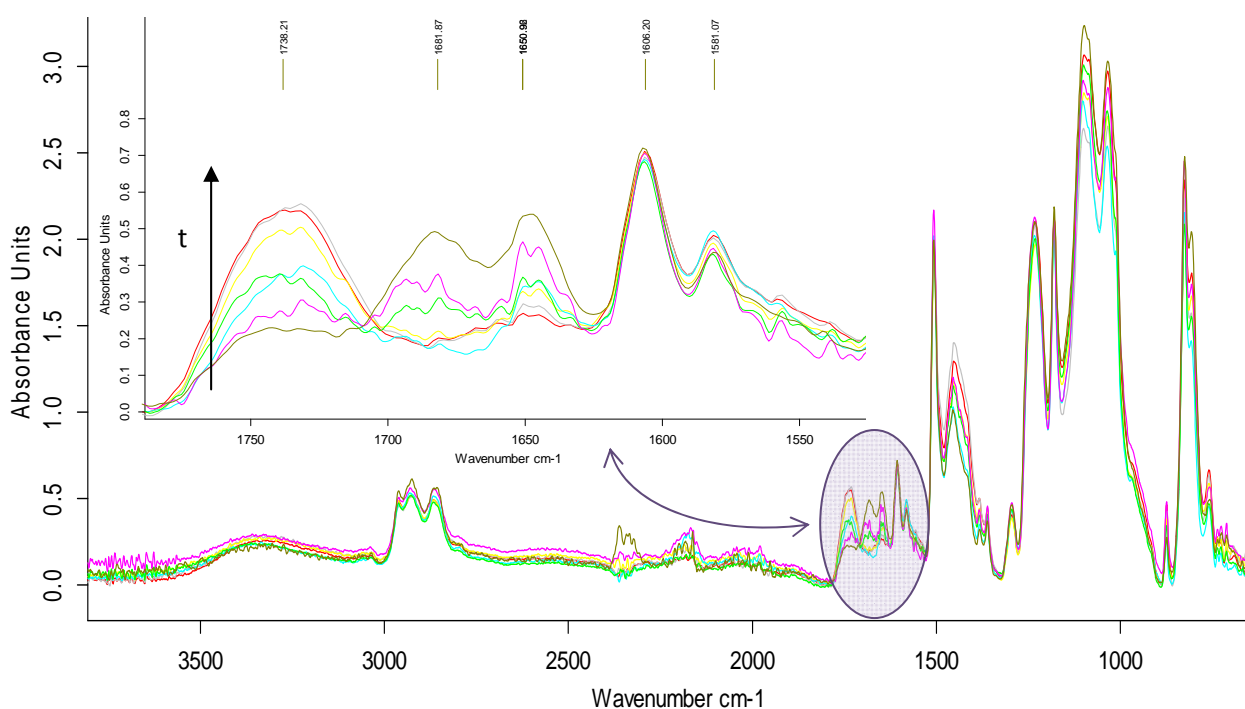


Figure 52 : Spectres infrarouge de l'adhésif 1480R à différent temps t d'un vieillissement hygrothermique à 70°C, 75% HR. $t = 0$ h (---), $t = 4$ h (---), $t = 96$ h (---), $t = 384$ h (---), $t = 648$ h (---), $t = 2880$ h (---), $t = 5760$ h (---).

Une disparition progressive de la bande d'absorption des groupements iminoéthers à 1682 cm^{-1} est observée pendant 96 h de vieillissement. Le doublet des fonctions imines, identifié par la bande à 1650 cm^{-1} , subit aussi une forte diminution initiale d'intensité qui se poursuit à long terme mais très faiblement. A long terme, une large bande de faible intensité se forme autour de cette longueur d'onde et les mesures deviennent difficiles. Le vieillissement hygrothermique induit aussi une forte augmentation de l'absorption d'une bande à 1732 cm^{-1} , que l'on peut attribuer à la formation de groupements carbonyles C=O. Globalement, la bande des fonctions nitriles du DDA à 2180 cm^{-1} diminue d'intensité au cours du vieillissement. Cependant, la hauteur du pic évolue un peu aléatoirement, dans les conditions expérimentales choisies. Le nombre de spectres accumulé est insuffisant pour conduire à une bonne résolution de ce pic.

Les variations de l'absorbance relative des bandes à 1732 cm^{-1} , 1682 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} sont tracées en fonction du temps en figure 53, ainsi que celle de la bande des fonctions amines et hydroxyyles à 3350 cm^{-1} . Les bornes d'intégration des bandes d'intérêt sont listées dans le tableau 8.

Nombre d'ondes (cm^{-1})	3350	1732	1682	1650	1607
Limite haute de la ligne de base (cm^{-1})	3672	1783	1783	1783	1783
Limite basse de la ligne de base (cm^{-1})	3011	1323	1323	1323	1323
Limite haute du pic (cm^{-1})	3391	1737	1685	1654	1620
Limite basse du pic (cm^{-1})	3304	1727	1678	1648	1590

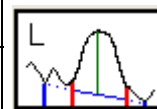


Tableau 8 : Bornes des lignes de base et des pics pour les mesures d'absorbances des bandes d'intérêt du spectre infrarouge de l'adhésif massif et de l'adhésif de l'assemblage collé.

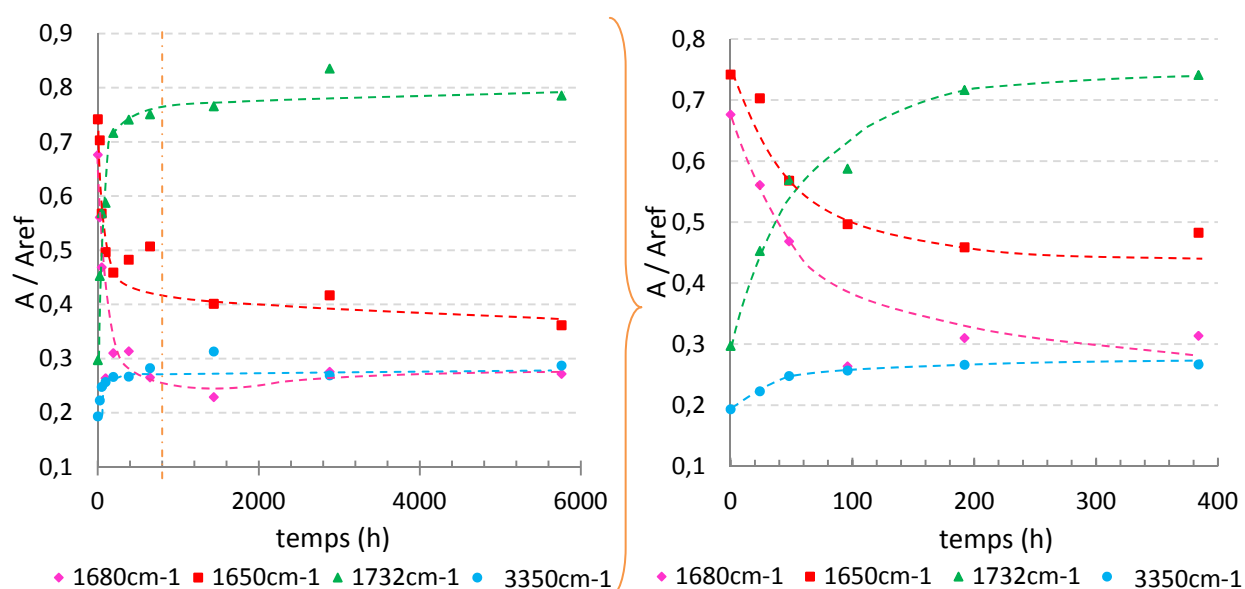


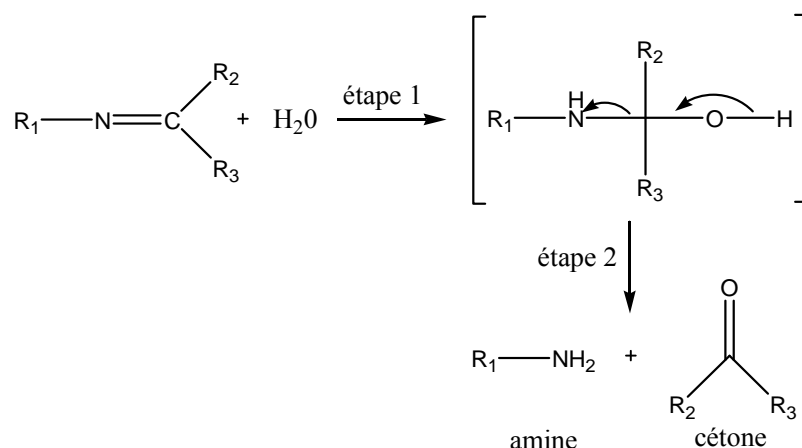
Figure 53: Absorbance relative des bandes à 3350 cm^{-1} , 1732 cm^{-1} , 1682 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} , en fonction du temps de vieillissement à 70°C , 75% HR.

Les variations majeures des bandes étudiées ont lieu au cours des 192 premières heures de vieillissement à 70°C , 75% HR. Sur 96 h de vieillissement, la bande des groupements iminoéthers diminue fortement avant de disparaître et la bande des fonctions -OH, -NH augmente légèrement jusqu'à atteindre un palier. La bande des fonctions imines à 1650 cm^{-1} semble diminuer aussi rapidement que la bande des fonctions carbonyles à 1732 cm^{-1} augmente. Au-delà de 192 h, ces deux bandes continuent leur progression à une vitesse beaucoup moins importante.

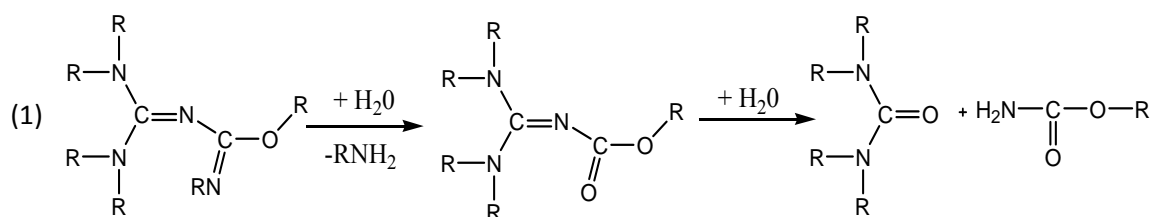
L'absorbance de la bande des liaisons C=O initialement située à 1747 cm⁻¹ augmente au cours du vieillissement, mais dans des proportions moins importantes que la bande à 1732 cm⁻¹. De nouveaux groupements carbonyles autre que l'oxazolidinone se forment au cours du vieillissement.

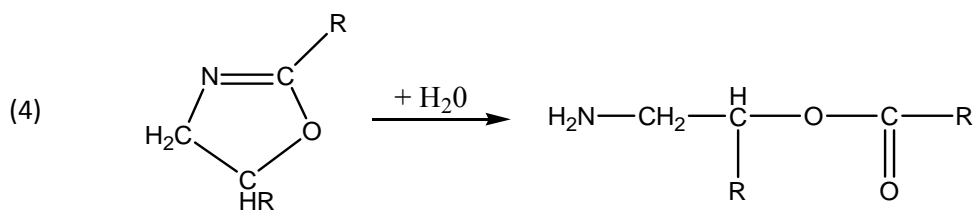
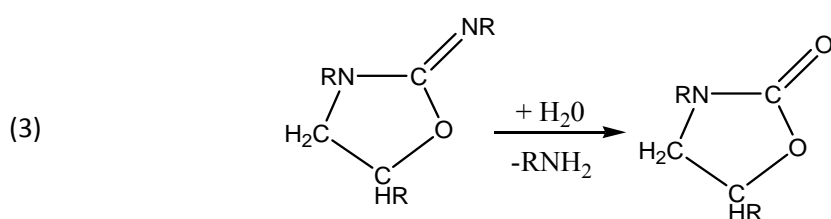
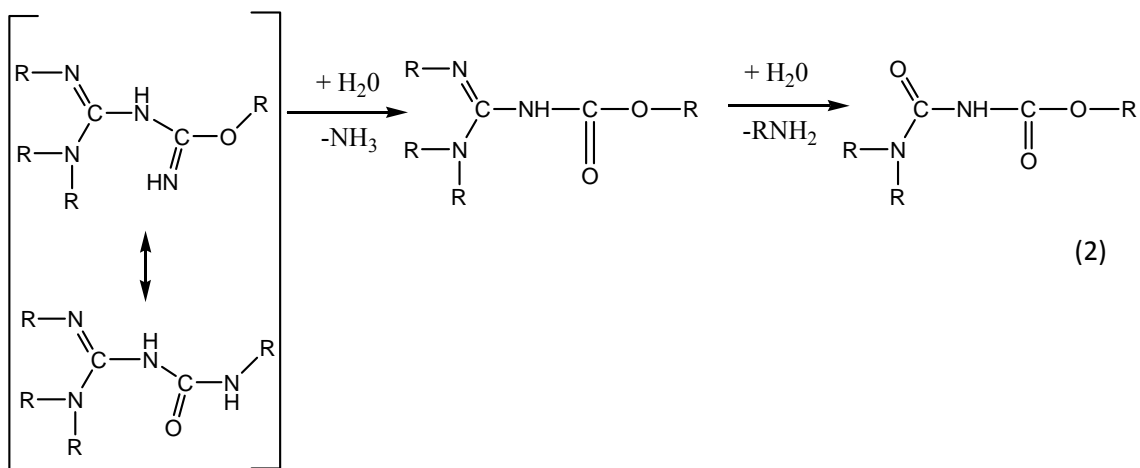
Le vieillissement hygrothermique de l'adhésif massif à 70°C, 75% HR engendre une modification de son état structural. Les variations majeures de l'état de structural ont lieu à court terme (0 - 400 h). Ces variations s'expliquent par l'hydrolyse des groupements iminoéthers et imines et par la formation de nouveaux groupements carbonyles, amines ou hydroxyles. La disparition des fonctions nitriles laisse supposer soit une extraction du durcisseur qui n'a pas réagi, ce qui est en bon accord avec l'allure des courbes gravimétriques, et/ou la poursuite de réactions entre les fonctions nitriles et les groupements hydroxyles du réseau polymère¹¹⁰.

L'hydrolyse des imines est décrite par Suzuki et al.¹⁶⁷ dans le cadre de l'utilisation d'imines comme durcisseur latent d'adhésif époxy bi-composant. Il propose la réaction d'hydrolyse suivante donnant lieu à la formation de fonctions cétone.



Par ailleurs, l'hydrolyse des fonctions imines est aussi proposée par Gaukler et al.¹⁶² afin d'expliquer les modifications de l'état structural des adhésifs époxy-dicyandiamide au cours d'un vieillissement hygrothermique. Les réactions d'hydrolyse pouvant être supposées pour le système étudié sont les suivantes :





II-2. Analyse des eaux de vieillissement

Des éprouvettes haltères sont mises en vieillissement dans un bac hermétique où elles sont maintenues proches de la surface d'une eau déminéralisée, soit à ~ 98% HR. Au bout d'1 an de vieillissement dans une étuve à 70°C, l'eau du bac est récupérée puis évaporée au rotavapor (sous vide, à 50°C). Le résidu d'évaporation est ensuite séché et dissout dans du THF pour être déposé sur une pastille de KBr. L'analyse de ce résidu donne le spectre infrarouge de la figure 54.

Le spectre infrarouge du résidu est principalement composé des bandes caractéristiques du durcisseur dicyandiamide, notamment, les fonctions nitriles à 2198-2157 cm^{-1} . Les bandes à 1644 cm^{-1} , 1556 cm^{-1} , 2960 cm^{-1} supposent la présence de fonctions imines, amines ou amides. Plusieurs bandes (1556, 1505, 1305, 1183, 1057, 823 cm^{-1}) sont caractéristiques du DGEBA. La large bande à 3401 cm^{-1} laisse supposer la présence de fonctions hydroxyles (-OH) ou amines (-NH).

L'analyse de ce résidu met en évidence le lessivage ou l'extraction de plusieurs groupements chimiques au cours du vieillissement hygrothermique. Les produits extraits sont de la dicyandiamide, possiblement des produits d'hydrolyse sous forme d'oligomères.

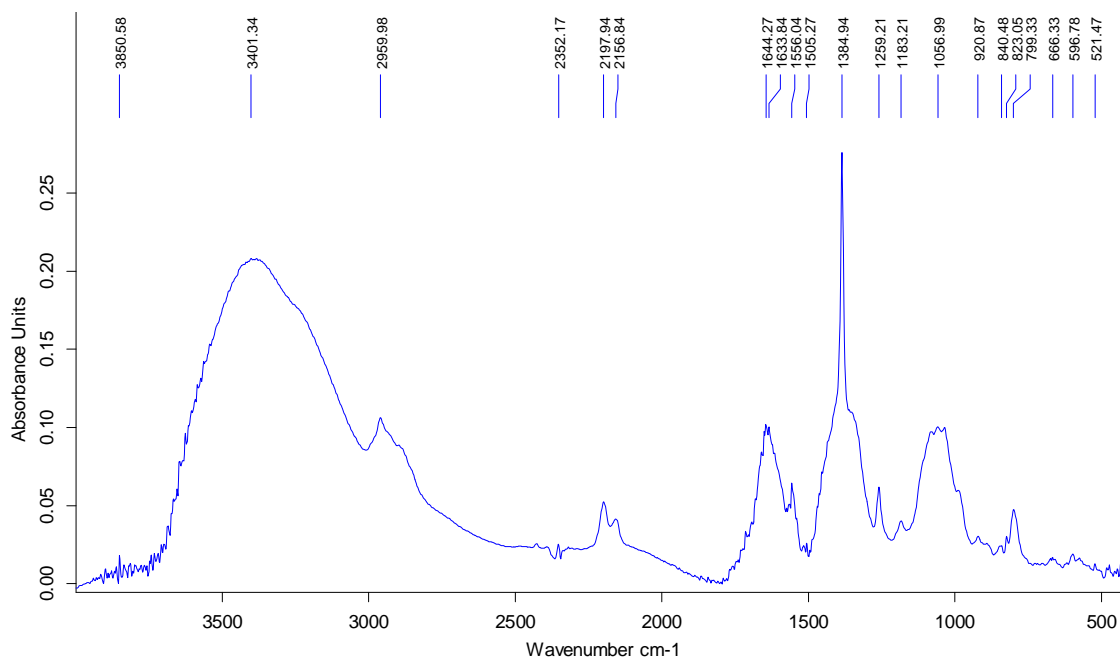
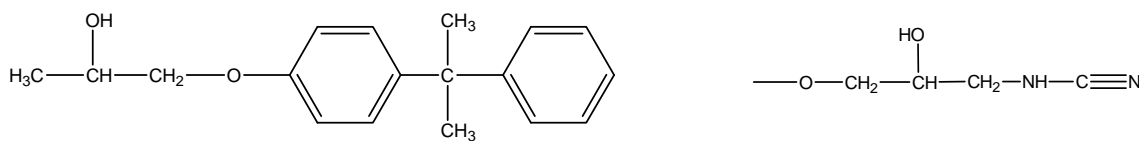


Figure 54 : Spectre infrarouge du résidu des eaux de vieillissement

E. Vauthier et al.¹⁶⁸ reportent que le lessivage d'amas de dicyandiamide constitue une perte de masse de 0,14% du poids initial d'un composite verre-époxy, lors d'un vieillissement hygrothermique à 90°C, en immersion. Cette perte de masse est relativement faible comparé à celle observée (1%), mais il est à noter d'une part que les éprouvettes sont « sous réticulées » en début de vieillissement, ce qui n'est pas le cas de l'étude ci-dessus et d'autre part, d'autres produits que le DDA ont pu être extraits du réseau polymère. Deux structures de produits lessivés ont été proposées par Xiao et al.¹⁵¹ dans leur étude du vieillissement hydrolytique d'une résine DGEBA/DDA :



Il est remarquable de voir que les fonctions chimiques identifiées dans le résidu étudié ci-dessus, peuvent tout à fait correspondre à ces structures.

II-3. Vieillissement thermique à 70°C

L'influence du vieillissement thermique sur l'état structural de l'adhésif a été exploitée en conditionnant des éprouvettes haltères d'adhésif massif dans une étuve à 70°C. Les spectres infrarouges des éprouvettes après 0 h, 192 h et 984 h de vieillissement thermique sont présentés en figure 55, ainsi que les variations d'absorbances relatives des bandes d'intérêts dans le tableau 9.

Par comparaison avec le vieillissement hygrothermique, le vieillissement thermique à 70°C n'engendre pas de variations majeures de la Tg et du spectre infrarouge et plus particulièrement des bandes à 3350 cm⁻¹, 2180 cm⁻¹, 1732 cm⁻¹, 1682 cm⁻¹, 1650 cm⁻¹. Quelques bandes se sont néanmoins déplacées. Le maximum de la bande des carbonyles initialement centré à 1747 cm⁻¹ avant vieillissement se situe à 1732 cm⁻¹ après 984 h de vieillissement, le maximum de la bande des groupements C=NH se déplace de 1682 cm⁻¹ vers 1690 cm⁻¹.

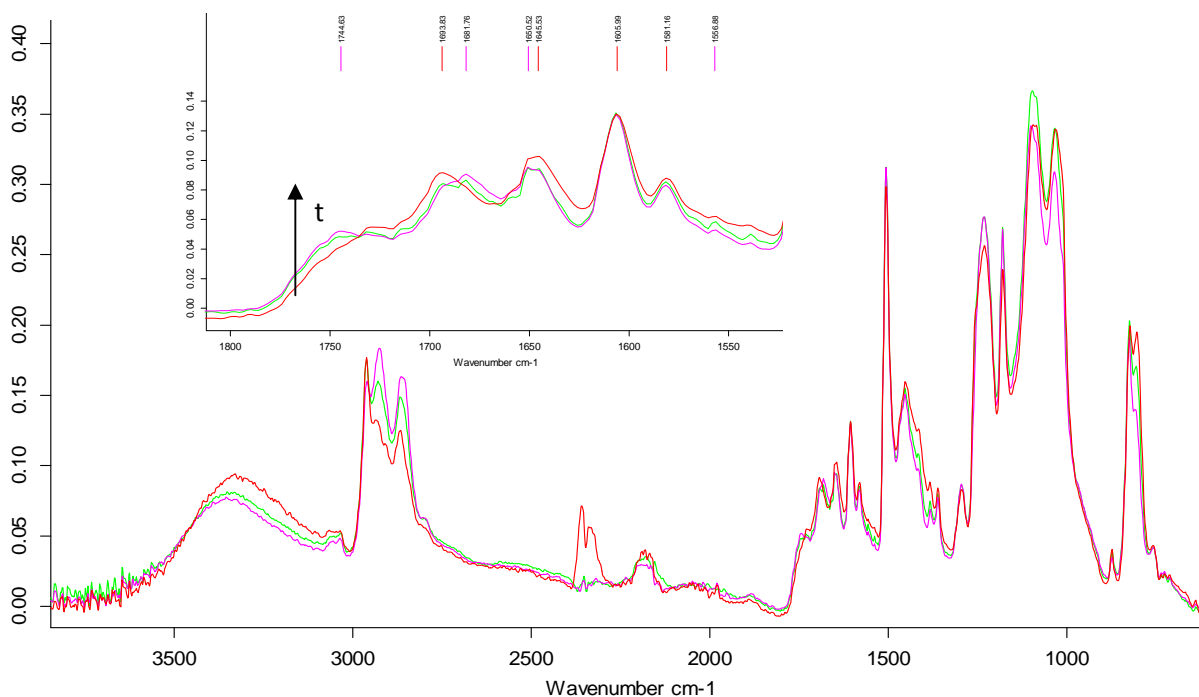


Figure 55: Spectres infrarouges d'éprouvette haltère après un temps t de vieillissement thermique à 70°C : t=0 h (---), t=192 h (---), t=984 h (---).

Bande (cm ⁻¹)	3350	2180	1732	1682	1650	
temps (h)	A/A _{ref}					Tg (°C)
0	0,48	0,14	0,39	0,7	0,72	119±1
192	0,48	0,14	0,41	0,67	0,72	118±2
672	0,53	0,18	0,47	0,68	0,74	120±4
984	0,59	0,23	0,45	0,68	0,78	—

Tableau 9 : Evolution de l'absorbance relative des bandes à 3350 cm⁻¹, 2180 cm⁻¹, 1732 cm⁻¹, 1682 cm⁻¹, 1650 cm⁻¹ au cours d'un vieillissement thermique à 70°C.

L'absence de variation de l'état structural indique qu'il n'y a pas de post-réticulation de l'adhésif à 70°C (dans l'intervalle de temps analysé). Les modifications de l'état structural observées lors du vieillissement hygrothermique de l'adhésif à 70°C, 75% HR sont une conséquence de la pénétration

de l'eau dans le réseau polymère. La plastification de l'adhésif peut permettre à elle seule des réarrangements menant à une augmentation de la densité de réticulation, en raison de l'augmentation de la mobilité moléculaire.

III-Evolution de la Tg

La température de transition vitreuse de l'adhésif est mesurée par MDSC, après vieillissement des éprouvettes haltères à 70°C, 75% HR et séchage sous vide à 70°C. L'évolution de la température de transition vitreuse en fonction du temps est présentée en figure 56.

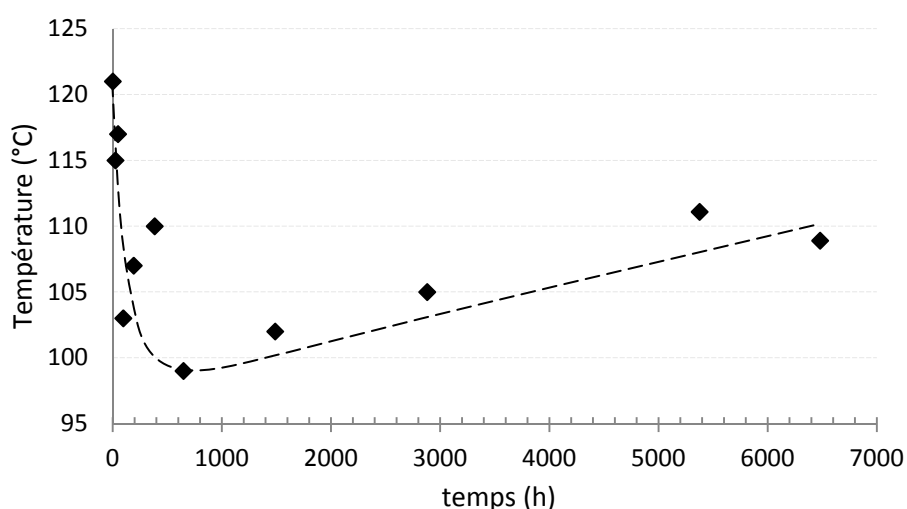


Figure 56 : Evolution de la Tg de l'adhésif BM 1480R au cours d'un vieillissement hydrothermique à 70°C, 75% HR.

La température de transition vitreuse de l'adhésif réticulé selon la cuisson 1 + post-cuisson 1 est initialement de 121°C. Cette température chute très rapidement au cours du vieillissement et de manière significative ; pour $t = 96$ h, la chute de Tg est de 18°C. Alors qu'un palier semble atteint après 648 h de vieillissement, la Tg tend à augmenter sur le long terme.

Cette évolution en deux temps de la Tg indique que plusieurs phénomènes a priori irréversibles modifient les propriétés structurales du réseau polymère. La chute de la température de transition vitreuse peut s'expliquer par des coupures de chaînes. L'augmentation de Tg peut être reliée au lessivage d'oligomères qui rend le réseau plus homogène à long terme. Il ne faut pas exclure l'hypothèse de réactions de réarrangements conduisant à une augmentation de la densité de réticulation. En effet, la pénétration de l'eau plastifie le réseau, abaisse la température de transition vitreuse, augmente la mobilité moléculaire et des réarrangements peuvent se poursuivre entre les fonctions soit préexistantes et non réagies, soit issues de l'hydrolyse des liaisons imines (formation d'amines primaires).

IV-Evolution des propriétés mécaniques

IV-1. Spectroscopie mécanique

Les analyses DMA présentées sur la figure 57 ont été réalisées, après séchage, sur des éprouvettes haltères non vieilles et sur des éprouvettes vieilles 4320 h à 70°C, 98% HR. Ces analyses permettent de déterminer les températures de transition vitreuse à partir des mesures du facteur de perte $\tan\delta$ et du module de perte E'' . Le tracé du module réel E' informe sur la position du plateau caoutchoutique. Les températures de transition vitreuse sont variables selon la grandeur considérée.

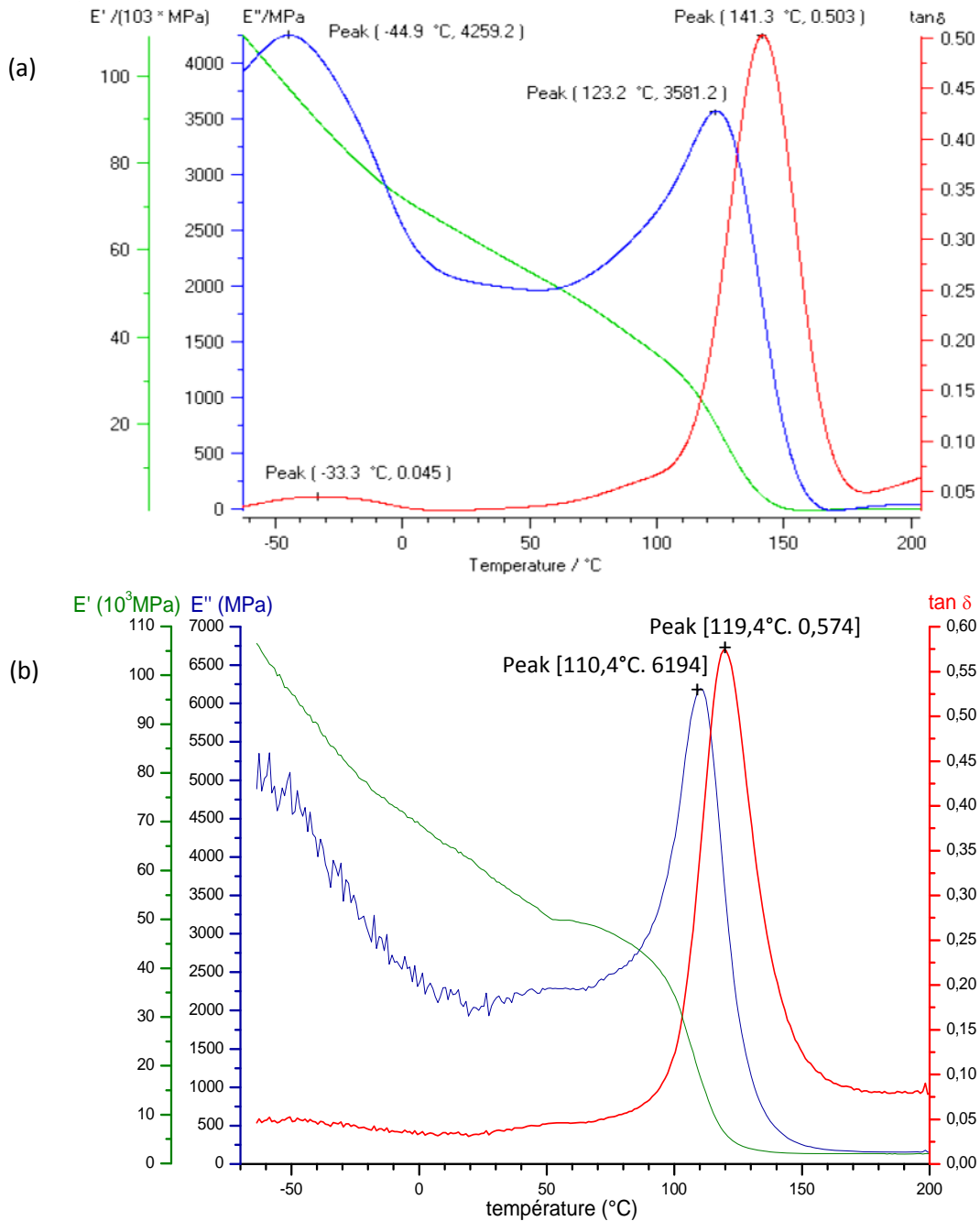


Figure 57: Analyses DMA d'éprouvettes haltères en flexion trois points (a) avant vieillissement, (b) après 6 mois de conditionnement à 70°C, 95%HR. Montée en température à 3°C/min de -70°C à 200°C avec une fréquence $f = 1$ Hz.

Pour les éprouvettes non vieilles, l'analyse des pics de $\tan\delta$ indique que la température de transition vitreuse du réseau époxy réticulé est de 141°C. Un second pic à $T_\beta = -33^\circ\text{C}$ peut être attribué à une transition secondaire β du réseau polymère¹⁶³. En considérant la courbe de E'' , $T_\beta = -45^\circ\text{C}$ et la $T_g = 123^\circ\text{C}$. Les mesures de T_g obtenues à partir du module de perte, E'' , sont plus proches des valeurs mesurées par DSC.

Après vieillissement, les températures de transition vitreuse diminuent dans des proportions plus ou moins importantes selon la grandeur considérée. A partir de l'évolution du facteur de perte $\tan\delta$, une forte diminution de T_g de 22°C est observée. La T_g mesurée à partir de la courbe de E'' est de 110°C, soit une diminution de 13°C. Cette valeur de T_g est encore une fois, en accord avec les valeurs de T_g mesurées par DSC pour des temps longs de vieillissement (figure 56).

Le maximum du pic de $\tan\delta$ est déplacé vers de plus faibles valeurs de température après vieillissement. Ce qui est en accord avec la baisse de T_g observé par DSC et les réactions d'hydrolyse proposées. La hauteur du pic de $\tan\delta$ reflète l'énergie dissipée par le frottement des chaînes macromoléculaires¹⁶⁹. Le maximum de $\tan\delta$ augmente de 0,50 à 0,57 et la largeur à mi-hauteur du pic diminue de 30°C à 24°C, ce qui traduit une homogénéité accrue du réseau macromoléculaire. La poursuite des réarrangements qui diminuent le nombre de chaînes pendantes et le lessivage de la dicyandiamide et d'oligomères sont responsables de cette évolution.

Une analyse DMA effectuée au laboratoire PCL de PSA Peugeot Citroën est présentée en *Annexe 4*. Elle a été réalisée sur des éprouvettes d'adhésif BM 1480R après un vieillissement en cataplasme humide, sans période de séchage. A partir de cette analyse, un dédoublement du pic de $\tan\delta$ est observé, ce qui est caractéristique de la plastification de la résine époxy. Le fait de ne voir qu'un seul pic après séchage des échantillons vieillis à 70°C, 98% HR indique que la plastification est un phénomène réversible. La diminution de T_g observée sur ces échantillons séchés est bien la conséquence d'une modification irréversible des propriétés structurales du réseau époxy.

IV-2. Essais de traction

Des essais de traction à une vitesse de 1 mm/min sont effectués sur des éprouvettes haltères vieilles à 70°C, 75% HR, puis séchées. Les essais sont réalisés sur une machine de traction INSTRON 5881 avec un extensomètre. Ces essais permettent de suivre l'évolution des propriétés mécaniques de l'adhésif (E , ϵ_r , σ_r) au cours du vieillissement hygrothermique, figure 58.

Sur les 192 premières heures de vieillissement, la déformation à rupture diminue et l'enveloppe de rupture constituée par les points (σ_R , ϵ_R) se superpose à la courbe de traction initiale ; une faible

diminution de la contrainte à rupture est aussi observée. Le module de Young reste relativement stable sur cette période compte tenu de l'incertitude de la mesure.

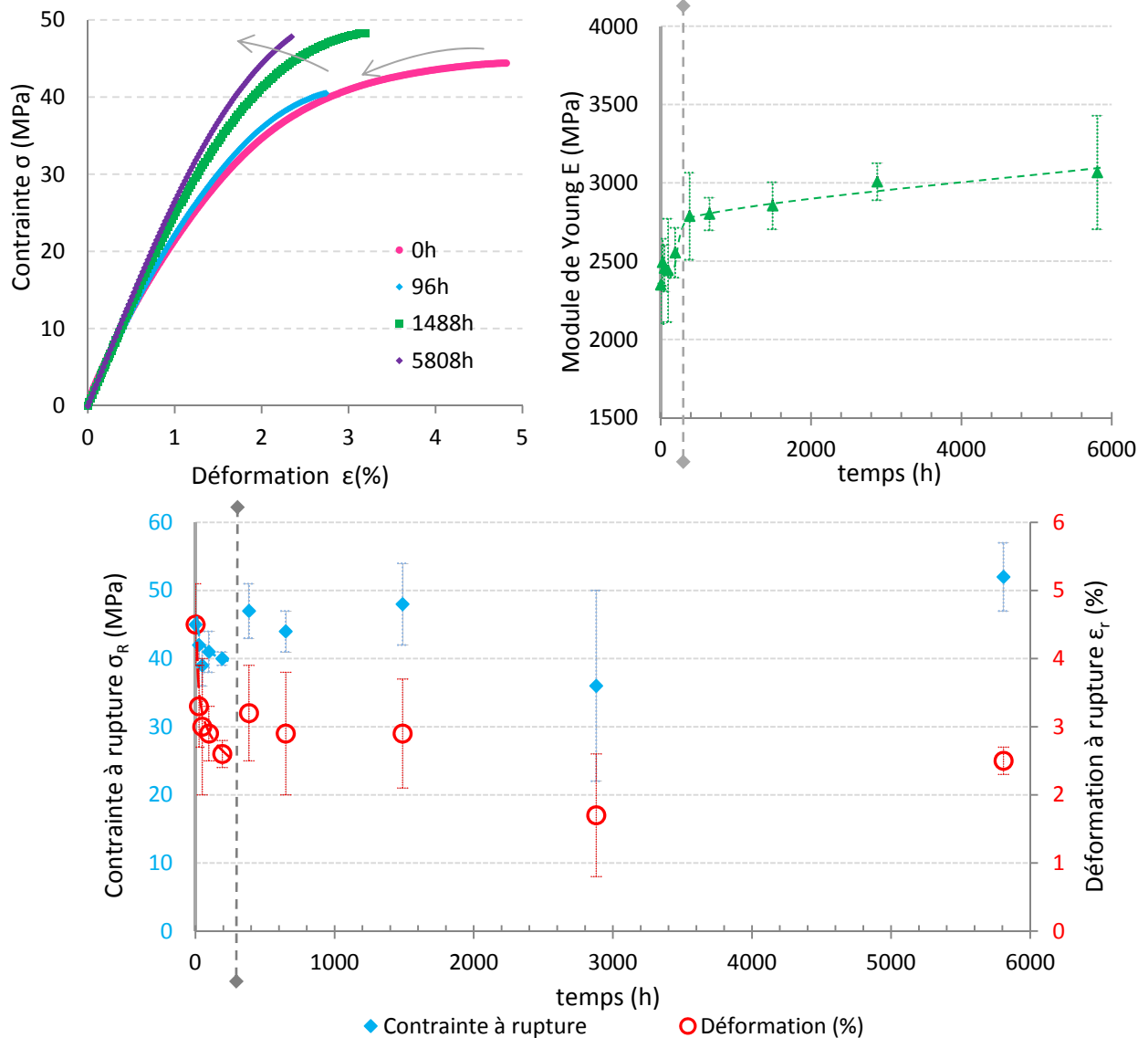


Figure 58 : (a) Courbes de traction des éprouvettes haltère de l'adhésif BM 1480R après 0 h, 96 h, 1488 h et 5808 h de vieillissement hygrothermique à 70°C, 75% HR. (b) Evolution du module de Young (E) en fonction du temps de vieillissement. (c) Evolution de la contrainte et de la déformation à rupture en fonction du temps de vieillissement.

Au-delà de 192 h, les propriétés mécaniques évoluent différemment. La contrainte à rupture et le module de Young E augmentent. De l'état initial à 8 mois de vieillissement le module de Young E évolue de 2400 MPa à 3000 MPa, soit une augmentation de 25%. Etant donnée la dispersion des valeurs, la variation de la déformation à rupture est difficile à évaluer. Elle semble néanmoins osciller autour d'une valeur fixe de 2,5%. Le lessivage d'espèces non réagies, DDA, oligomères, peut expliquer les variations observées, mais pas la poursuite de réarrangements conduisant à une augmentation de la densité de réticulation. Ces réarrangements font baisser le nombre de chaînes

pendantes responsables de l'anti-plastification du réseau et cela devraient se traduire par une diminution du module d'élasticité.

V- Bilan et discussion

L'étude du vieillissement hygrothermique de l'adhésif massif révèle un comportement de l'adhésif différent selon la période de temps considérée.

Aux temps courts de vieillissement, une augmentation linéaire de la prise en eau est observée, conforme à un comportement fickien du matériau. Une partie de l'eau absorbée est greffée au polymère à la suite des réactions d'hydrolyse ou fixée aux charges minérales par des interactions fortes puisque le pourcentage d'eau après séchage augmente aussi en fonction du temps. En effet, l'analyse infrarouge révèle une hydrolyse des liaisons imines ($C=NR$, $C=NH$). Ce qui se traduit aussi par une chute de la température de transition vitreuse d'environ $18^{\circ}C$. Comme l'indique la figure 59, il existe une relation relativement linéaire entre la diminution de T_g et la consommation des groupements iminoéthers (bande IR à 1682 cm^{-1}).

Ces variations de l'état structural de l'adhésif ont des conséquences sur les propriétés mécaniques de l'adhésif massif. L'adhésif devient plus fragile. La perte des propriétés mécaniques peut aussi être induite par la formation de cavités liées la pénétration de l'eau à l'interface charge/matrice ou à l'extraction de produits.

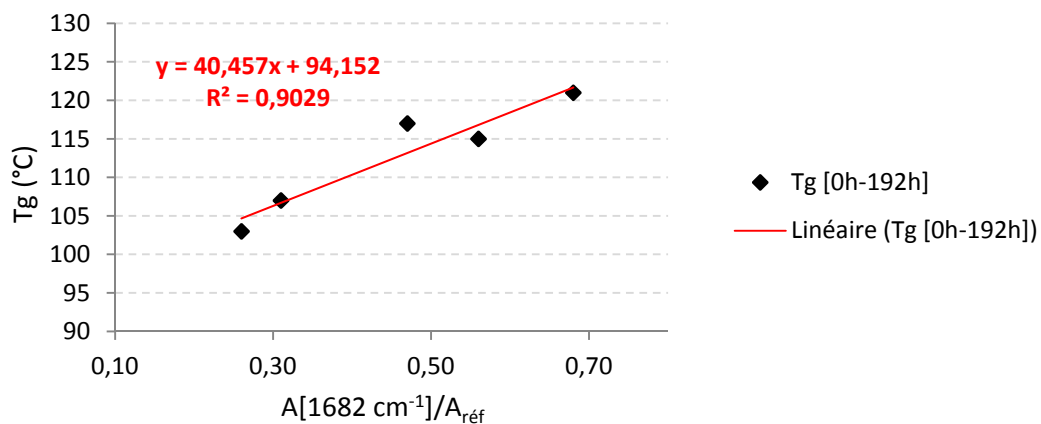


Figure 59: Relation entre la T_g et l'absorption de la bande des iminoéthers à 1682 cm^{-1} .

A long terme, la prise en eau avant et après séchage des éprouvettes augmente fortement. La greffe de molécules d'eau par hydrolyse des imines et la formation de complexes de coordination entre les molécules d'eau et les charges sont supposées. L'analyse du pic de $\tan\delta$ par DMA met en évidence la formation d'un réseau plus homogène à long terme, ce qui est probablement la conséquence de la poursuite de réarrangements conduisant à une augmentation de la densité de réticulation, et d'un lessivage du dicyandiamide et d'oligomères. Cette interprétation permet aussi d'expliquer l'augmentation de T_g observée et l'augmentation sensible des propriétés mécaniques (contrainte à

rupture, module de Young). A partir de l'état structural décrit en partie B et les observations apportées par l'étude du vieillissement de l'adhésif massif, un schéma représentatif du réseau tridimensionnel après vieillissement peut être proposé, figure 60.

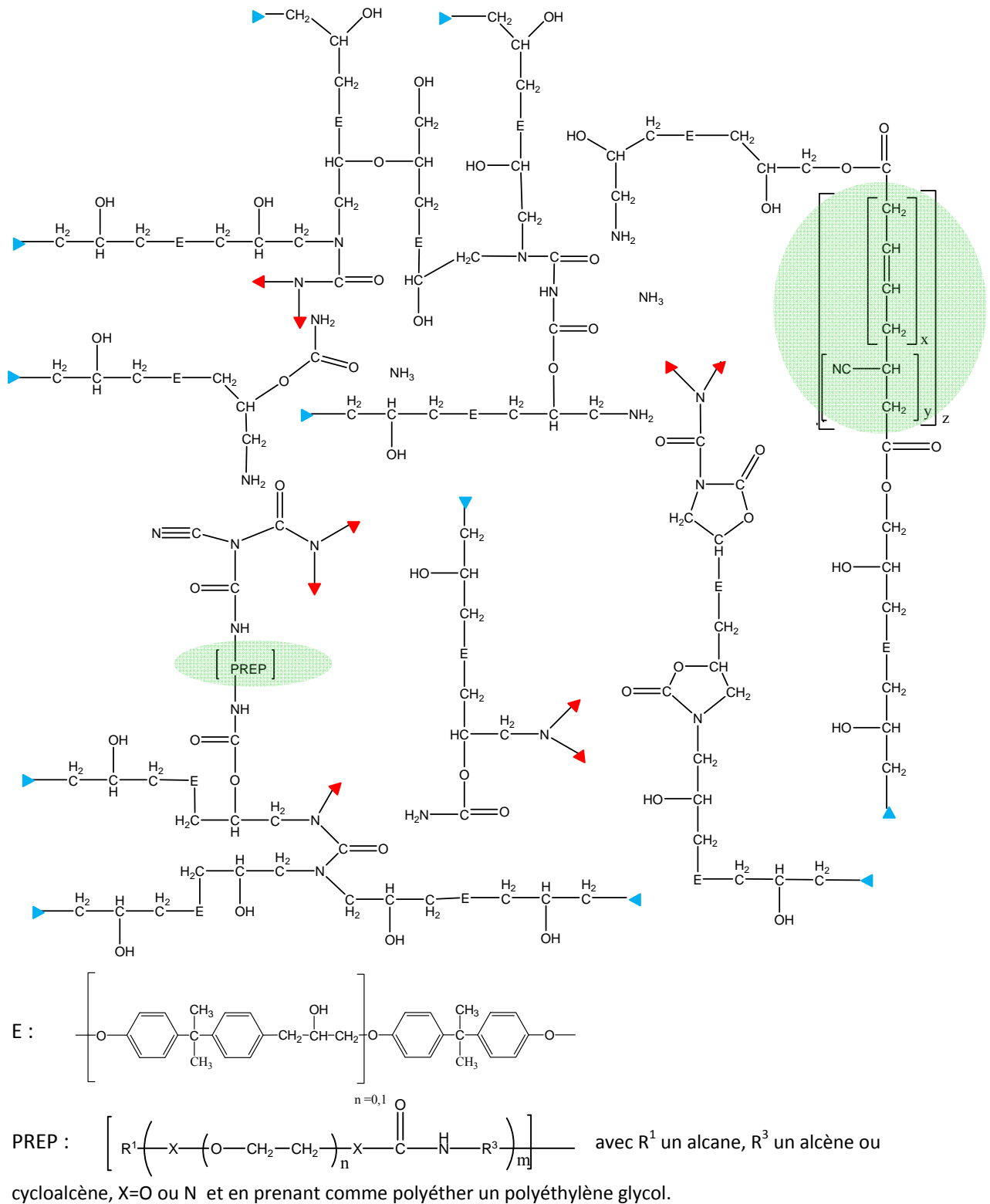


Figure 60 : Schéma représentatif du réseau tridimensionnel de l'adhésif BM 148OR après vieillissement hydrothermique.

Partie D

Vieillissement hygrothermique des assemblages collés

L'étude du vieillissement hygrothermique des assemblages collés est considéré selon deux points de vue : physico-chimique et mécanique. L'étude physico-chimique de l'adhésif dans l'assemblage est nécessaire, car ses caractéristiques peuvent être différentes de celles de l'adhésif massif. Cela a déjà pu être observé sur des adhésifs comportant des charges de talc qui rendait le matériau anisotrope dans l'assemblage¹³³ ou si une interphase de microstructure différente se forme à l'interface adhésif/substrat^{8, 80, 112}. Par ailleurs, contrairement aux échantillons d'adhésif massif, les assemblages collés ne subissent aucun séchage préalable avant les analyses physico-chimiques et mécaniques. Les assemblages collés sont seulement conditionner à température ambiante, pendant 48h (entre la sortie des enceintes climatiques et la réalisation des essais mécaniques). L'évolution des propriétés de l'adhésif dans les assemblages collés, ainsi que la tenue mécanique de ceux-ci est évaluée en fonction du temps de vieillissement, mais aussi du taux de saturation en eau des joints. Cette dernière variable permet de comparer les essais réalisés en traction et cisaillement, pour lesquels les assemblages collés sont de sections différentes. Enfin, des corrélations seront proposées entre l'évolution physico-chimique de l'adhésif et le comportement mécanique de l'assemblage.

I- Etude physico-chimique

I-1. Evolution de l'état structural

Les variations de l'état structural de l'adhésif BM 1480R dans l'assemblage sont suivies par FTIR-ATR pour les différentes conditions de vieillissement considérées : 60°C, 95% HR ; 70°C, 75% HR ; 70°C, 95% HR ; 80°C, 55% HR. Il est utile de rappeler que les mesures FTIR-ATR sont réalisées à 3 mm du bord du joint adhésif et ne permettent pas de rendre compte d'une progression locale des modifications chimiques de l'adhésif.

I-1.1. Evolution des concentrations en groupements chimiques en fonction du temps

Le spectre infrarouge de l'adhésif dans l'assemblage varie de manière similaire quel que soit le vieillissement hygrothermique considéré et quelles que soient les dimensions de la section collée. L'évolution du spectre infrarouge de l'adhésif dans l'assemblage est présentée sur la figure 61, pour un vieillissement hygrothermique à 70°C, 75% HR.

Plusieurs variations de l'état structural lors du vieillissement hygrothermique sont à noter :

- Une augmentation d'une bande à 1732 cm^{-1} , caractéristique de fonctions carbonyles
- Augmentation de la bande des fonctions hydroxyles, amines à 3365 cm^{-1}
- Diminution de l'intensité des doublets à $1694\text{-}1682\text{ cm}^{-1}$ et $1650\text{-}1645\text{ cm}^{-1}$, caractéristiques des groupements C=NH et C=NR.
- Diminution de la bande des fonctions nitriles du dicyandiamide à 2180 cm^{-1} et déplacement du maximum de cette bande vers 2160 cm^{-1} .

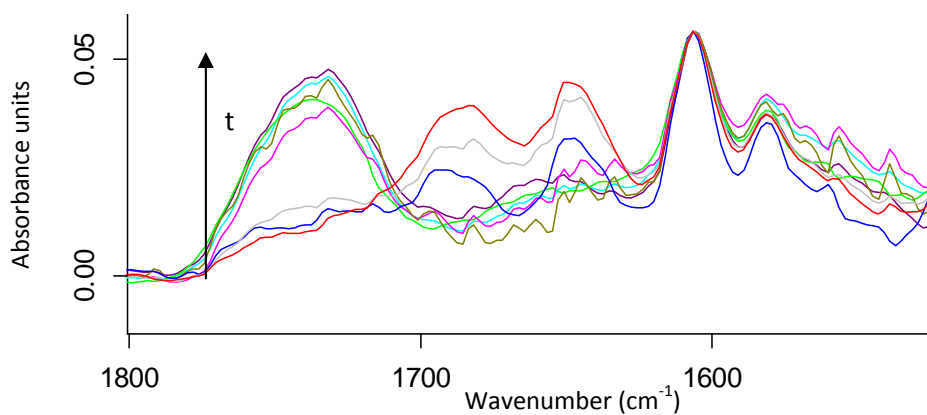
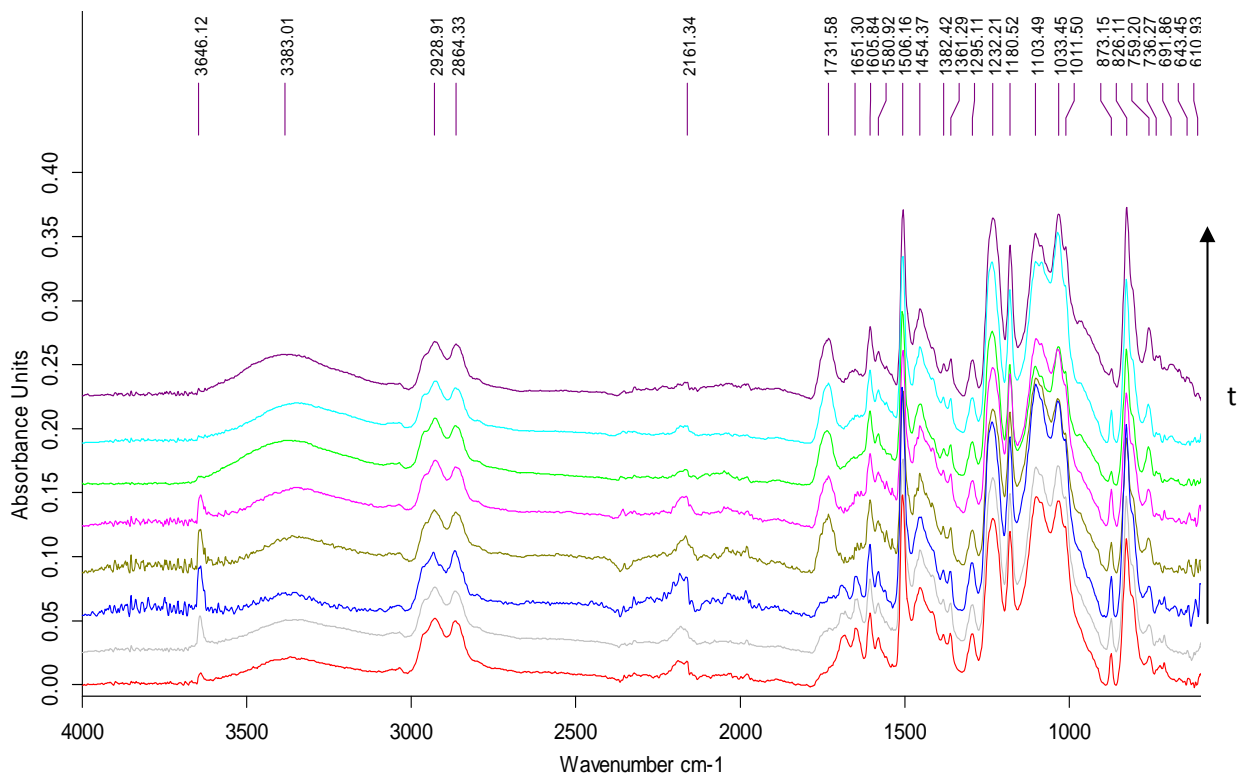


Figure 61 : Spectres infrarouge de l'adhésif BM 1480R dans l'assemblage de section collée 3 x 25 mm² entre 0 h-2880 h de vieillissement hygrothermique à 70°C, 75% HR.

Qualitativement, les variations de l'état structural de l'adhésif dans l'assemblage sont identiques à celles de l'adhésif massif. Les réactions de vieillissement proposées pour l'adhésif massif ainsi que le réseau tridimensionnel après vieillissement hygrothermique, décrivent donc aussi le comportement de l'adhésif au sein de l'assemblage collé. L'hydrolyse des imines induit la formation de groupements carbonyles et, des réactions des fonctions nitriles mènent à des réarrangements du réseau polymère. Cette hydrolyse est accompagnée d'un lessivage du DDA non réagi et d'oligomères.

Afin de quantifier l'évolution de l'état chimique de l'adhésif dans l'assemblage, les rapports de la concentration d'un groupement chimique donné à un temps t de vieillissement sur la concentration initiale, C/C_0 , sont tracés pour les bandes d'intérêt : 1732 cm^{-1} , 1682 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} , 2180 cm^{-1} , 3365 cm^{-1} . En considérant la concentration en fonction aromatique (1607 cm^{-1}) constante

$$(C_{\text{réf}}=C_{\text{réf}_0}=\text{cste}) : \quad \frac{C}{C_0} = \frac{A/A_{\text{réf}}}{A_0/A_{\text{réf}_0}}$$

La concentration en fonction carbonyles à 1732 cm^{-1} augmente de manière non négligeable au cours du temps, comme l'indique la figure 62. Un léger temps d'induction semble apparaître pour les grandes sections collées. La concentration relative en fonctions carbonyle augmente en deux temps avec une vitesse élevée jusqu'à 720 h de vieillissement pour les sections $12,5 \times 25\text{ mm}^2$ et, 384 h pour les sections $3 \times 25\text{ mm}^2$. Au-delà de ces temps, la concentration en fonctions carbonyle continue d'augmenter mais à une vitesse beaucoup plus faible. Il existe par conséquent une activité chimique dans le réseau polymère à long terme.

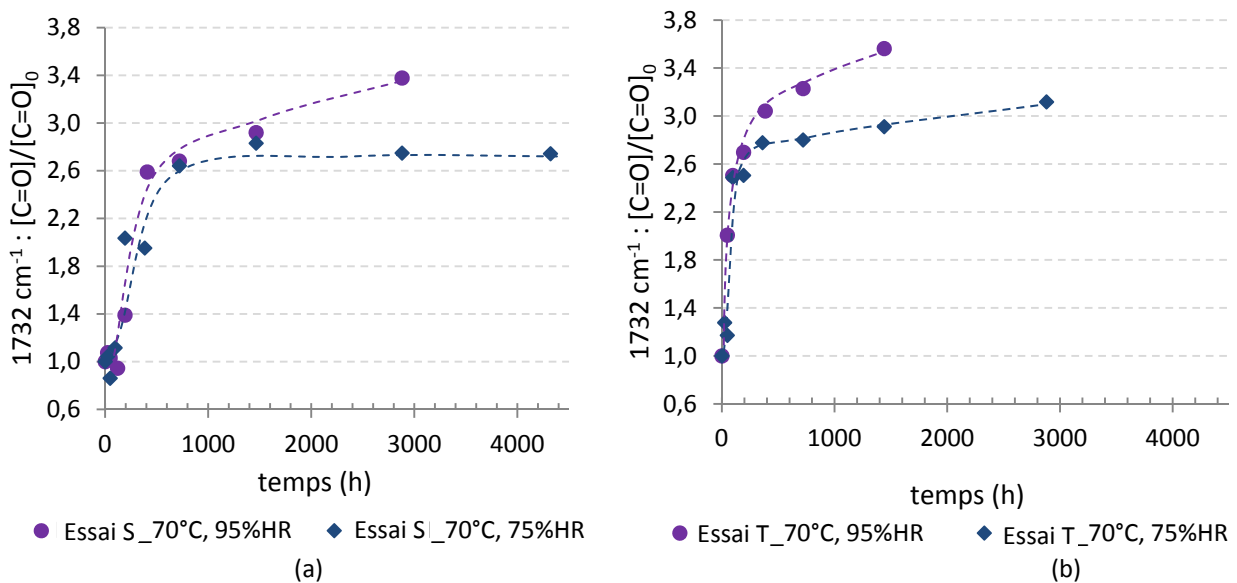


Figure 62 : Evolution de $[1732\text{ cm}^{-1}] / [1732\text{ cm}^{-1}]_0$ pour des assemblages (a) $12,5 \times 25\text{ mm}^2$ et (b) $3 \times 25\text{ mm}^2$.

La concentration relative en fonctions -OH, -NH augmente avec le temps de vieillissement et évolue en deux temps comme la concentration en carbonyles (*Annexe 5*). Sur la figure 63, la consommation des fonctions nitrile du dicyandiamide semble fortement favorisée par une température élevée. La diffusion étant un phénomène thermiquement activé, les réactions de lessivage du dicyandiamide peuvent être plus rapides à haute température.

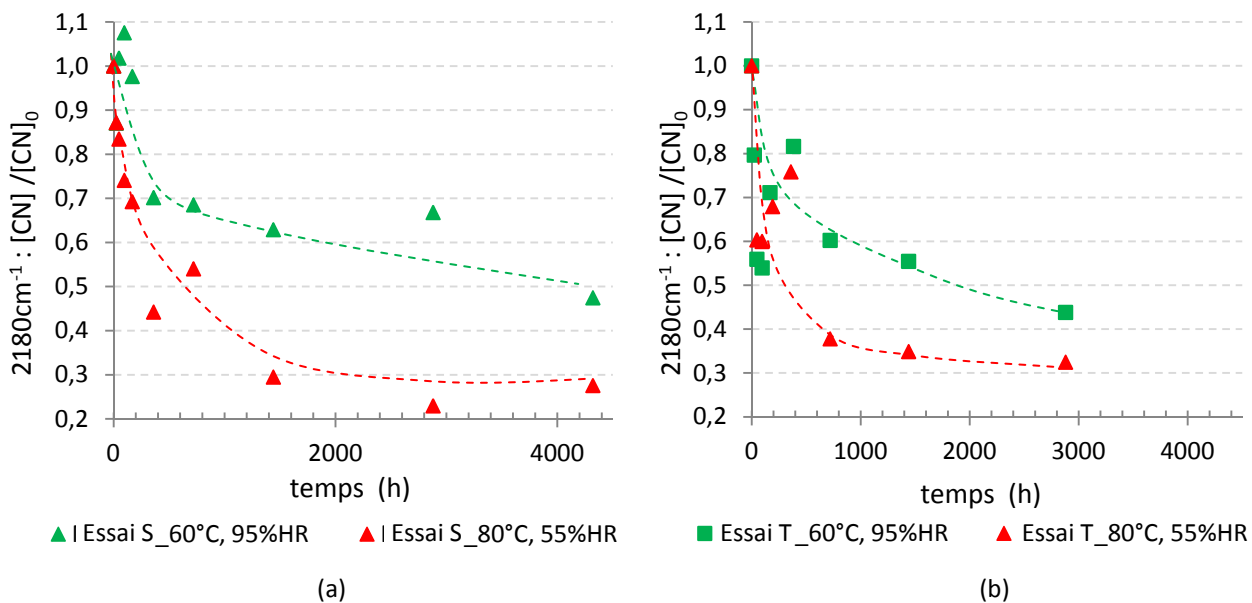


Figure 63: Evolution de $[2180\text{ cm}^{-1}] / [2180\text{ cm}^{-1}]_0$ pour des assemblages (a) 12,5 x 25 mm² et (b) 3 x 25 mm².

L'évolution de la concentration relative en fonctions imine (1650 cm^{-1}) est présentée sur la figure 64, pour des vieillissements à 60°C, 95% HR et 80°C, 55% HR. Quelle que soit la condition hygrothermique considérée, la consommation des fonctions imines a principalement lieu pendant un temps $t = 720\text{ h}$ pour les sections 12,5 x 25 mm² et $t = 384\text{ h}$ pour les sections 3 x 25 mm². Au-delà de cette période, le rapport C/C_0 tend à augmenter, sauf pour les échantillons de section collée 12,5 x 25 mm², vieillis à 70°C, 95% HR et 60°C, 95% HR. Cette augmentation à long terme s'explique par la formation d'une large bande sur la gamme de longueurs d'onde 1660-1650 cm^{-1} . L'évolution de la bande des groupements iminoéthers à 1682 cm^{-1} est similaire à cette bande des imines.

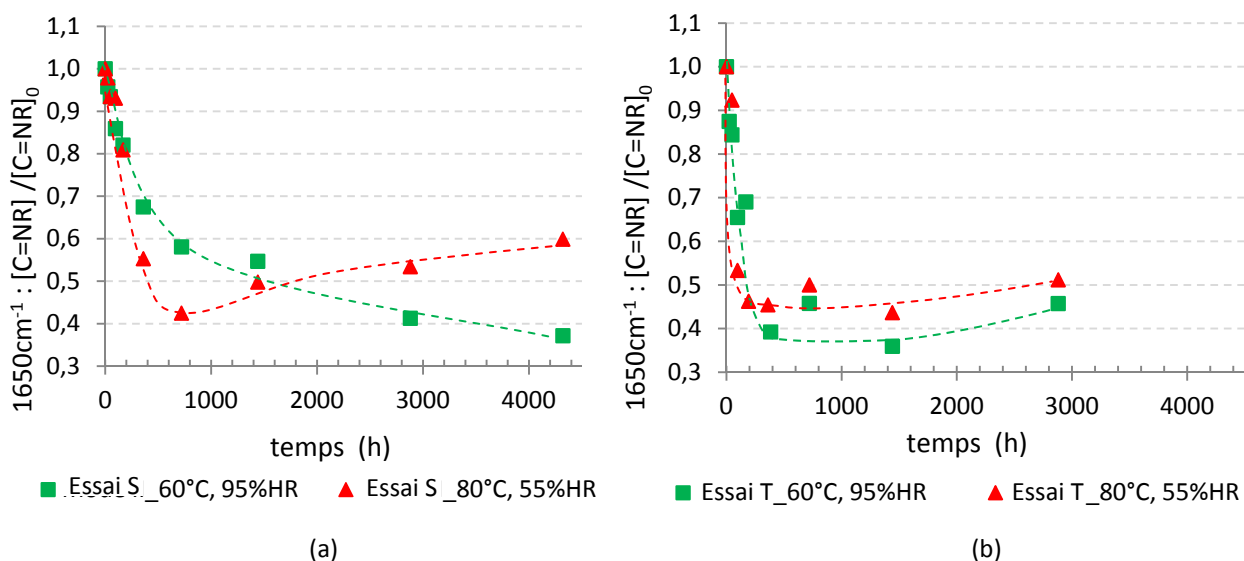


Figure 64 : Evolution de $[1650\text{cm}^{-1}] / [1650\text{cm}^{-1}]_0$ pour des assemblages (a) 12,5x25mm² et (b) 3x25mm².

Une constante de vitesse globale de consommation des fonctions imines peut être calculée à partir de la partie linéaire de la courbe $[1650 \text{ cm}^{-1}]/[1650 \text{ cm}^{-1}]_0 = Kt+1$. (figure 64). La cinétique des réactions chimiques de vieillissement est contrôlée par la vitesse de diffusion de l'eau au sein du joint adhésif. Donc, afin de valider le modèle de diffusion 2D, cette constante K peut être rapporté à la vitesse de saturation du joint. La vitesse de saturation du joint est estimée en traçant la tangente à la courbe $\%M_t/M_e=f(t)$ (figure 50) dans l'intervalle de temps considéré pour les réactions chimiques. Les résultats sont reportés dans le tableau 10.

Dimensions	conditions	K ($\times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$)	$v_{\text{saturation}}$ ($\times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$)	Rapport
12,5x25mm ²	60°C, 95%HR	-1,0	0,9	-1,11
	70°C, 95%HR	-1,2	1,1	-1,09
	70°C, 75%HR	-0,7	1,3	-0,54
	80°C, 55%HR	-1,2	1,4	-0,86
3x25mm ²	60°C, 95%HR	-3,6	3,7	-0,97
	70°C, 95%HR	-5,8	4,3	-1,35
	70°C, 75%HR	-3,8	4,8	-0,79
	80°C, 55%HR	-4,2	5,0	-0,84

Tableau 10 : Comparaison des vitesses globales de consommation des fonctions imines pour les différentes sections collées.

Quelle que soit la dimension de section collée considérée, les rapports $K/v_{\text{saturation}}$ sont similaires pour une condition hygrothermique donnée, l'erreur est de 10%. Le modèle de diffusion 2D utilisé estime donc correctement la saturation du joint puisqu'une valeur similaire du rapport $K/v_{\text{saturation}}$ est obtenue pour des sections collées de dimensions différentes. Par ailleurs, les vitesses de consommation des fonctions imines sont plus élevées à 80°C, 55% HR et 70°C, 95% HR, ce qui classe ces deux conditions hygrothermiques comme étant les plus sévères pour l'adhésif.

Le modèle de diffusion 2D étant validé, il est possible d'évaluer les variations de la structure chimique en fonction des paramètres de diffusion d'eau dans le joint (pourcentage de saturation M_t/M_e et pourcentage d'eau absorbée).

I-1.2. Evolution des concentrations en groupements chimiques en fonction des paramètres de diffusion d'eau

Sur la figure 65, l'évolution de la concentration en groupements carbonyles en fonction du taux de saturation du joint indique que pour des taux inférieurs à ~25%, la formation de groupements carbonyles est apparemment nulle ou trop faible pour être détectée par FTIR-ATR. Il en est de même pour l'apparition des groupements hydroxyles, amines (*Annexe 5*). En traçant l'évolution de la concentration en groupements carbonyles en fonction du pourcentage d'eau absorbée, en figure 66,

il est possible d'identifier ce pourcentage d'eau critique à partir duquel, une augmentation significative des espèces formées est observée. Ce pourcentage d'eau est approximativement de 1,2%. Entre 25% et 60% de saturation pour les grandes sections collées et plutôt 80% pour les petites sections, la concentration en groupements carbonyles augmente significativement, et de manière linéaire. Lorsque la saturation du joint est atteinte pour les assemblages 3 x 25 mm², la concentration en groupements carbonyle continue d'augmenter.

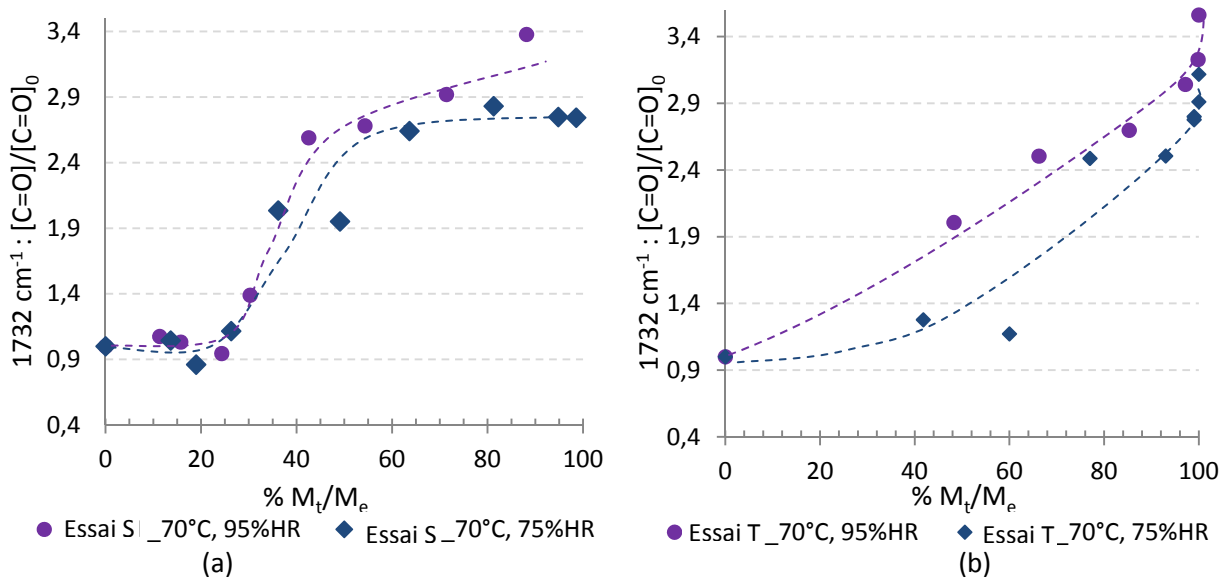


Figure 65 : Evolution de $[1732 \text{ cm}^{-1}] / [1732 \text{ cm}^{-1}]_0$ en fonction du taux de saturations des joints (a) 12,5 x 25 mm² et (b) 3 x 25 mm².

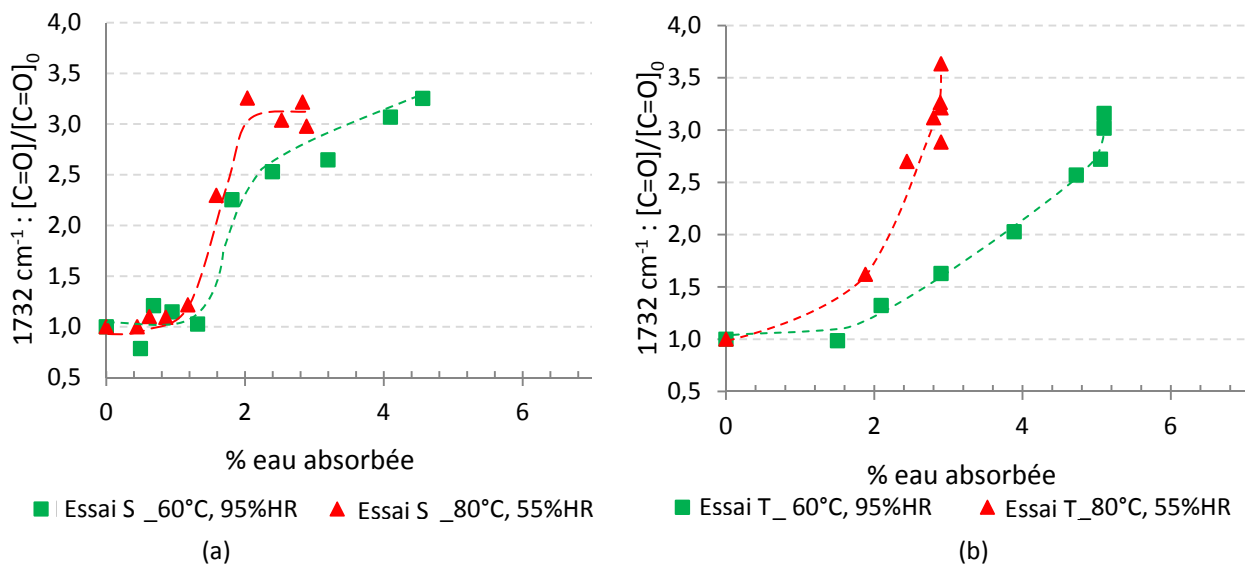


Figure 66 : Evolution de $[1732 \text{ cm}^{-1}] / [1732 \text{ cm}^{-1}]_0$ en fonction du pourcentage d'eau absorbée dans des assemblages de section collé (a) 12,5 x 25 mm² et (b) 3 x 25 mm².

De même que la concentration en fonctions carbonyles à 1732 cm⁻¹, la concentration en groupements C=NH évolue de manière pseudo-linéaire entre 25-60% de saturation du joint, figure 67, pour toutes les conditions hygrothermiques. Contrairement à l'évolution des espèces formées

(carbonyles, amines), il n'existe pas de concentration critique en eau nécessaire pour observer une diminution de la concentration en espèces consommées (groupements iminoéthers, imines, nitriles) (*Annexe 5*). Cependant, la diminution de la concentration en fonction imines est faible pour $M_t/M_e < 25\%$, par comparaison à celle observée entre 25-60% de saturation en eau.

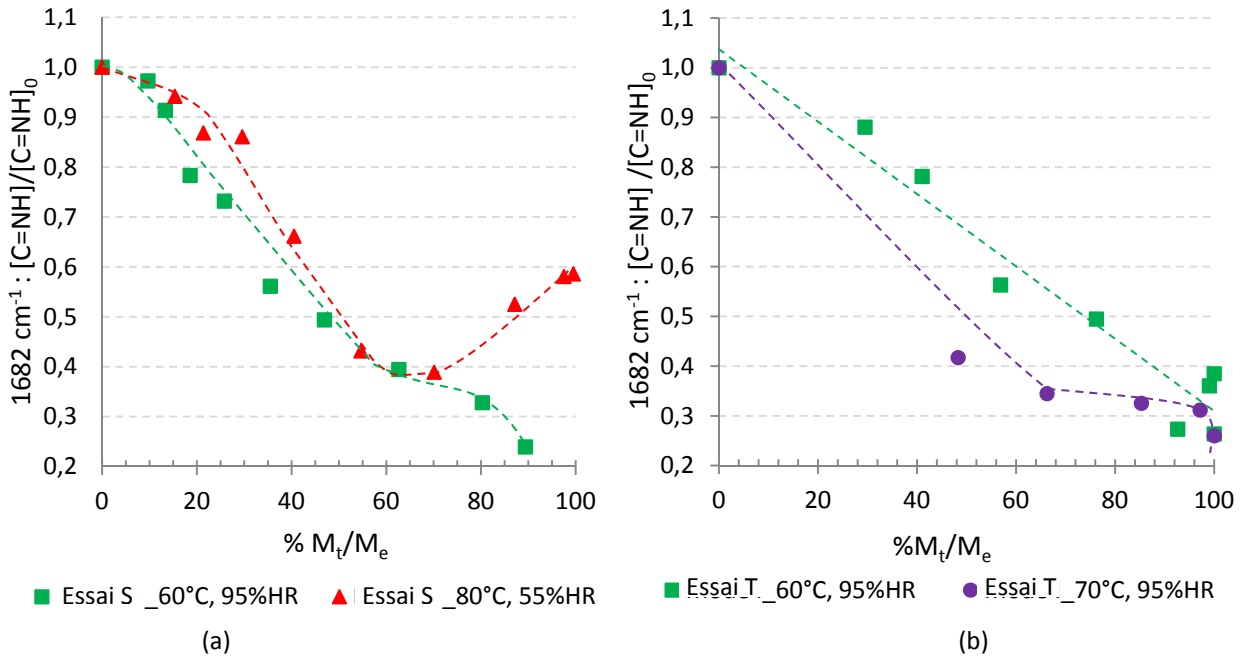


Figure 67 : Evolution de $[1682 \text{ cm}^{-1}] / [1682 \text{ cm}^{-1}]_0$ en fonction du taux de saturations des joints (a) $12,5 \times 25 \text{ mm}^2$ et (b) $3 \times 25 \text{ mm}^2$.

I-2. Evolution de la Tg

La température de transition vitreuse est initialement de 112°C et 110°C , respectivement, pour des assemblages de section collée $12,5 \times 25 \text{ mm}^2$ et $3 \times 25 \text{ mm}^2$. La courbe $T_g = f(t)$, en figure 68, indique une chute d'environ 15°C de la Tg au cours du vieillissement hygrothermique. Cette diminution a lieu rapidement, car le minimum de Tg est atteint en moyenne à $t = 384 \text{ h}$ pour les assemblages $12,5 \times 25 \text{ mm}^2$ et $t = 192 \text{ h}$ pour les assemblages $3 \times 25 \text{ mm}^2$. A long terme une augmentation sensible de la Tg est observée. Cette augmentation vers $T_g = 100^\circ\text{C}$ est plus significative pour les assemblages de petite section, pour lesquels la saturation en eau est atteinte plus rapidement.

La plastification du réseau polymère et les réactions d'hydrolyse des groupes imines entraînant la coupure de segments de chaîne, donc une diminution de la densité de réticulation dans le réseau polymère, sont à l'origine de cette diminution de la Tg. L'augmentation de la Tg à long terme peut être interprétée de la même manière que pour l'adhésif massif, c'est-à-dire par la poursuite de réarrangements conduisant à une augmentation de la densité de réticulation et le lessivage des molécules de dicyandiamide et d'oligomères qui rendent le réseau plus homogène.

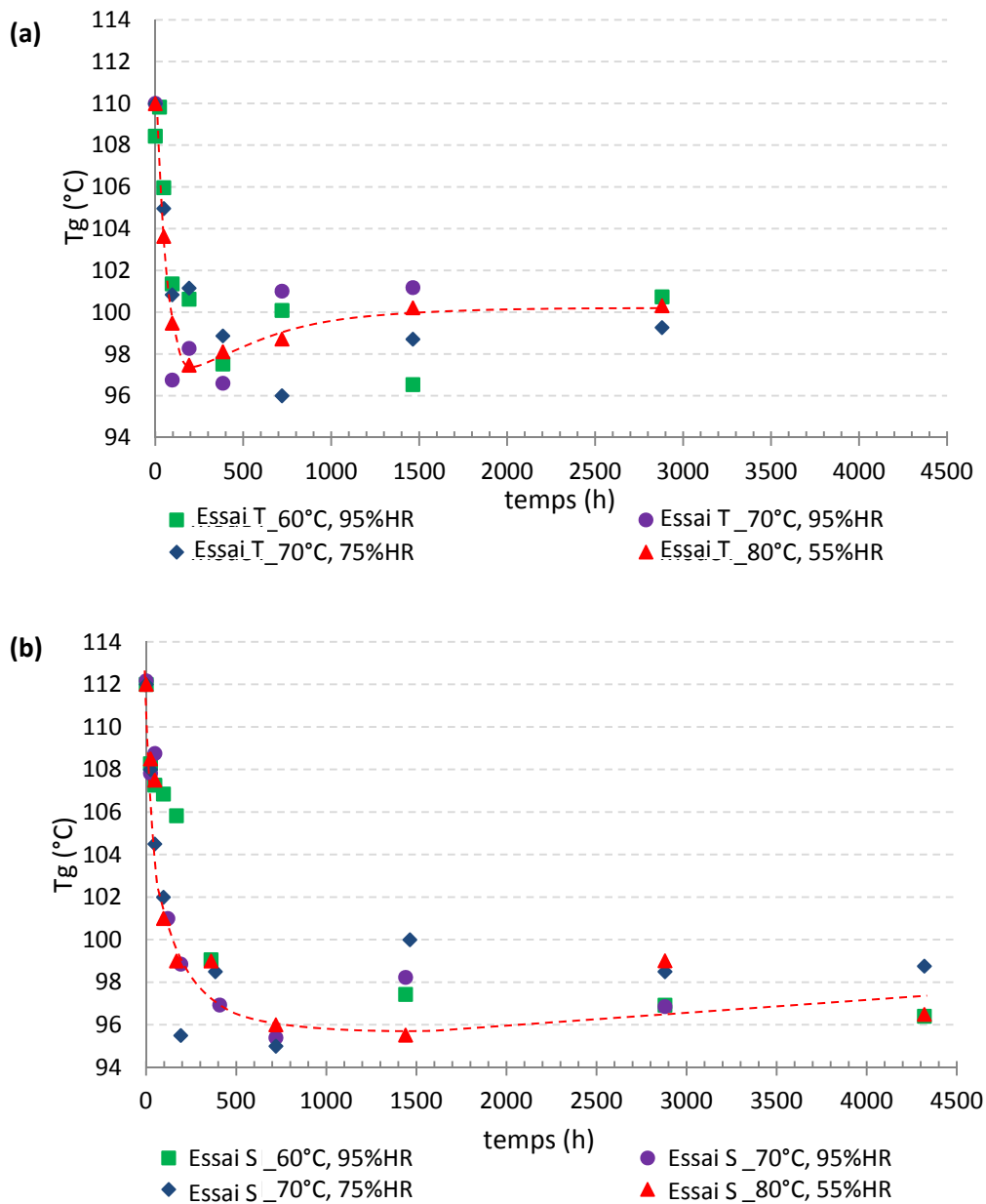


Figure 68 : Evolution de la Tg au cours du vieillissement des assemblages de section collée (a) 3x25mm² et (b) 12,5x25mm².

Supposant la chute de Tg liée à la coupure de segments de chaînes, il est intéressant de savoir s'il existe une relation directe entre la Tg et la consommation des groupements C=NH ou/et C=NR. Pour cela, les variations de Tg sont tracées en fonction de la concentration relative en groupements C=NH (1682 cm⁻¹) sur la figure 69.

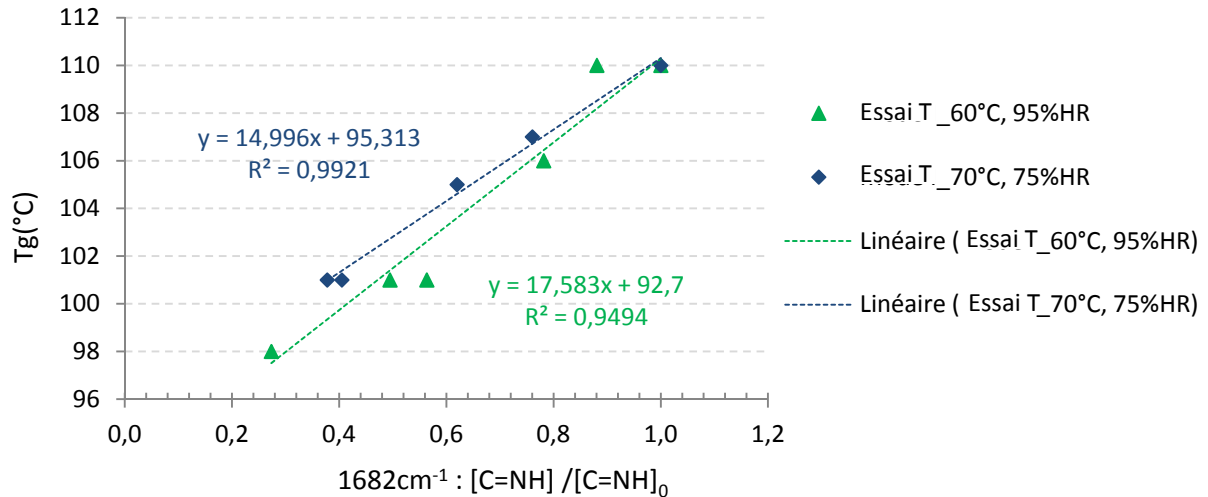


Figure 69 : Evolution de la Tg en fonction de la concentration en groupements carbonyles à 1682 cm⁻¹ pour des assemblages 3 x 25 mm² vieillissés à 60°C, 95% HR (---) et 70°C, 75% HR (---).

De même que pour l'adhésif massif, la Tg évolue linéairement avec la diminution de la concentration relative en groupements iminoéther, pour des assemblages 3 x 25 mm². Il en est de même en fonction de la concentration en imines (C=NR). Outre le phénomène de plastification réversible, la chute de Tg semble donc liée à l'hydrolyse de ces liaisons dans le réseau polymère.

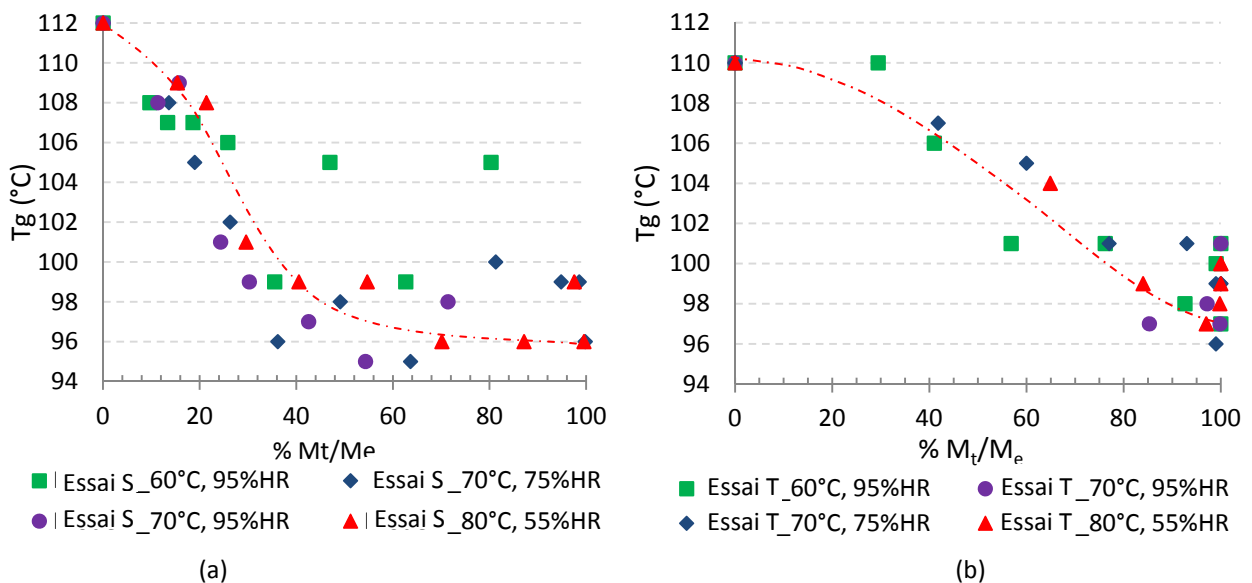


Figure 70 : Evolution de la Tg en fonction du taux de saturation en eau des joints, M_t/M_e , pour des assemblages de section collée (a) 3x25mm² et (b) 12,5x25mm².

L'évolution de la Tg en fonction du taux de saturation, sur la figure 70, est similaire à celle de la concentration en fonctions imine (figure 67). Le tracé de $T_g = f(M_t/M_e)$ indique que la Tg diminue lentement jusqu'à 20% de saturation avant de chuter significativement, quelle soit la dimension de la section collée considérée.

I-3. Comparaison des tests accélérés à un vieillissement naturel

L'état structural de l'adhésif BM 1480R dans des assemblages ayant subi un vieillissement accéléré est comparé à l'état structural de l'adhésif BM 1480 dans des assemblages d'une BMW série 5, vieillie naturellement pendant 5 ans. L'adhésif BM 1480 a une formulation similaire à l'adhésif BM 1480R. Cependant afin de répondre aux exigences des constructeurs automobiles français, la viscosité du produit a été modifiée en ajustant la nature et la quantité de charges.

Les cycles de réticulation utilisés chez BMW pour ce type d'assemblages collés sont :

- 25 min à 175°C
- 15 min à 160°C + retour à température ambiante + 25 min à 175°C.

Ces cycles de cuisson sont proches du cycle de cuisson moyen utilisé pour la réticulation des assemblages collés étudiés. Il est donc supposé que les spectres infrarouges initiaux des adhésifs sont proches dans la région d'intérêt [$1600-1800\text{ cm}^{-1}$]. Après ouverture d'assemblages de la caisse en blanc de la BMW, en plusieurs positions, des analyses IR-ATR et MDSC ont pu être réalisées sur l'adhésif.

La figure 71 présente les spectres infrarouges de l'adhésif prélevé au niveau du longeron intérieur et du tunnel. Ces spectres sont comparés à ceux de l'adhésif BM 1480R dans l'assemblage étudié ($12,5 \times 25\text{ mm}^2$), à $t = 0\text{ h}$ et $t = 1480\text{ h}$ de vieillissement à 70°C , 75% HR.

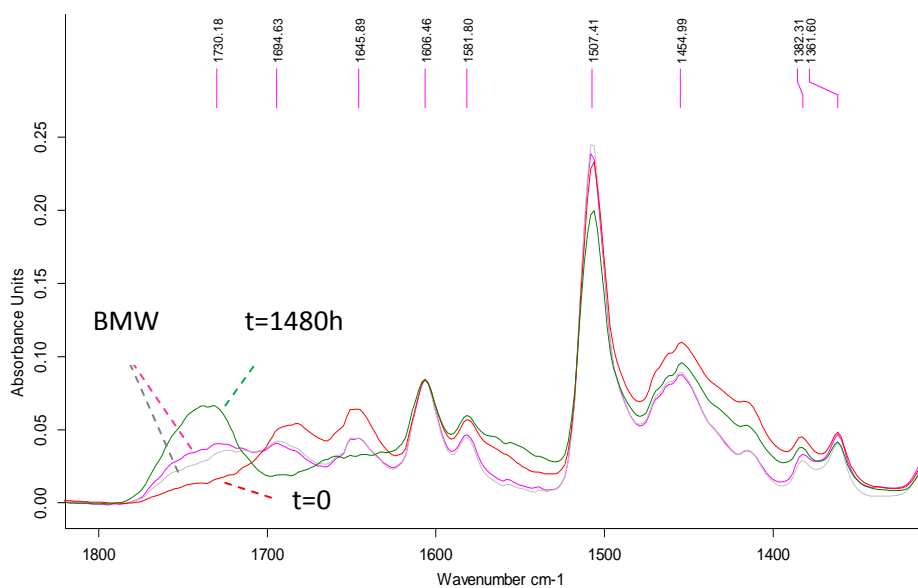


Figure 71 : Spectres infrarouge de l'adhésif BM 1480 au niveau du longeron intérieur (---), du tunnel (---) et de l'adhésif BM 1480R pour $t = 0\text{ h}$ (---) et $t = 1480\text{ h}$ de vieillissement à 70°C , 75% HR (---).

Les spectres infrarouges de l'adhésif BM 1480 présentent les mêmes bandes spectrales que celles de l'adhésif BM 1480R. L'intensité des bandes dans la région $1800-1600\text{ cm}^{-1}$ varie selon la position du prélèvement dans la caisse en blanc. L'étude en [Annexe 6](#) révèle que la zone la plus critique vis-à-vis du vieillissement est le tunnel (axe central du plancher liant l'avant à l'arrière de la caisse). Lorsque

l'intensité de la bande à 1732 cm^{-1} est plus importante, l'intensité de la bande à 1695 cm^{-1} est plus faible. Un vieillissement hygrothermique en enceinte climatique semble donc avoir engendré les mêmes variations de la structure chimique de l'adhésif, que celles observées ci-dessus pour un vieillissement naturel des assemblages collés. La T_g des échantillons est de 97°C - 101°C . L'état structural de l'adhésif vieilli à 70°C , 75% HR qui pourrait correspondre au mieux à l'état de vieillissement naturel observé sur la BMW, serait celui obtenu pour des temps compris entre 96 h et 192 h.

Dans la caisse en blanc de la BMW, l'adhésif est appliqué soit sur de l'aluminium, soit sur de l'acier galvanisé. La composition et la rigidité des aciers sont différentes de la composition de l'acier HR60. De ce fait, il n'est pas possible de comparer la tenue mécanique des assemblages étudiés à celle des éprouvettes découpées dans la caisse de la BMW (*Annexe 6*).

I-4. Bilan

L'étude des variations de la structure chimique de l'adhésif au cours du vieillissement hygrothermique des assemblages collés indique que les modifications observées sont semblables à celles observées pour le vieillissement de l'adhésif massif. Une baisse de la température de transition vitreuse de 15°C est observée suite à la plastification et l'hydrolyse des liaisons imines.

Une étude supplémentaire, par μ -spectroscopie Raman, serait intéressante pour identifier une éventuelle évolution de la structure chimique de l'adhésif dans l'épaisseur de l'assemblage collé. En effet, une ségrégation du DDA a pu se produire à l'interface époxy/acier galvanisé et il serait intéressant d'en avoir la confirmation. Par ailleurs, il serait intéressant de savoir si la concentration en fonctions carbonyles est homogène dans l'épaisseur ou plus forte à l'interface métal-polymère. Cela permettrait de savoir si les réactions d'hydrolyse débutent à l'interface adhésif/métal, en raison d'une diffusion capillaire. Une étude récente de A. Meiser¹⁷⁰ sur l'étude des interphases époxy/métal de joints adhésifs vieillis en atmosphère humide et sèche, indique que les réactions chimiques, contrôlées par la diffusion, débutent à l'interface du métal et s'étendent comme un gradient jusqu'à $50\text{ }\mu\text{m}$ dans l'adhésif époxy.

En fonction du taux de saturation du joint en eau, l'état structural de l'adhésif évolue pseudo-linéairement pour des taux compris entre 20-60%. La formation des groupements carbonyles, amines et hydroxyles est significative dès lors qu'un pourcentage d'eau critique est absorbé par le joint, celui-ci étant de $\sim 1,2\%$.

L'étude du vieillissement naturel de l'adhésif BM 1480 met en évidence des variations de son état physico-chimique similaires à celles observées lors du vieillissement en enceinte climatique de

l'adhésif BM 1480R. Cette expérience permet de conforter l'utilisation de tests accélérés pour comprendre les effets d'un vieillissement hygrothermique sur l'adhésif étudié.

II- Etude mécanique

II-1. Analyse des courbes des essais de traction (T) et cisaillement (S)

Les courbes de traction suivent globalement une même évolution, quelque soit la condition hygrométrique considérée. De ce fait, seules les courbes de traction enregistrées pour un vieillissement à 70°C, 75% HR sont présentées en figure 72. Pour chaque temps de vieillissement, 5 éprouvettes sont testées en cisaillement et 6 éprouvettes en traction, seul l'essai le plus représentatif est présenté ici.

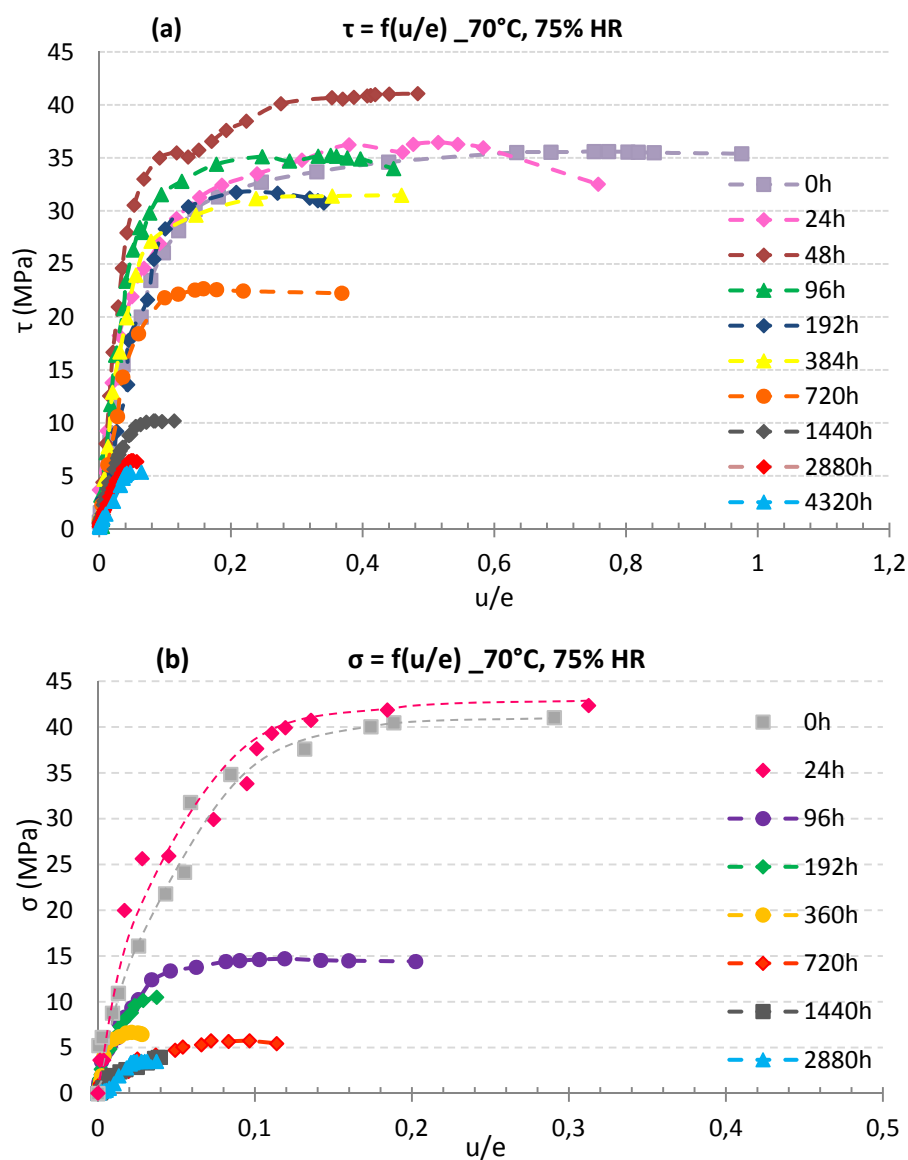


Figure 72 : Courbes de traction « représentatives » obtenues à partir (a) d'une sollicitation en cisaillement des assemblages collés, pour des temps de vieillissement compris entre 0 h et 4320 h à 70°C, 75% HR ; (b) d'une sollicitation en traction des assemblages collés, pour des temps de vieillissement compris entre 0 h et 2880 h à 70°C, 75% HR.

Plusieurs paramètres peuvent être analysés à partir de ces courbes de traction, tels que la contrainte et le déplacement à rupture, la rigidité apparente de l'assemblage qui est déterminée par la pente à l'origine de la courbe, la contrainte au seuil. La contrainte au seuil est définie comme le maximum de contrainte observée sur la partie élastique linéaire. L'aire sous les courbes est calculée par la méthode des trapèzes afin de déterminer l'énergie d'adhérence apparente, G_a . Les caractéristiques mécaniques qualifiées « d'apparente » correspondent à des données qui sont relatives à la structure sollicitée. De ce fait, elles ne peuvent pas être qualifiées de module de Young ou d'énergie d'adhérence critique qui sont des grandeurs relatives au joint adhésif. Pour obtenir les valeurs de E , G_{Ic} , G_{IIc} , une modélisation numérique des essais mécaniques est nécessaire.

La saturation du joint en eau étant atteinte plus rapidement pour les éprouvettes sollicitées en traction qu'en cisaillement, l'évolution des courbes de traction pour les essais T est plus rapide. Cependant, les variations sont similaires. Aux faibles temps de vieillissement, de 0 h à 192 h pour les essais S et de 0 h à 24 h pour les essais T, la principale variation de la courbe de traction concerne le déplacement à rupture. En effet, le déplacement à rupture diminue fortement, sans pour autant observer une variation importante de la contrainte à rupture. L'adhésif perd son caractère ductile et devient plus fragile. Dans un second temps, les contraintes à rupture et au seuil diminuent fortement, avec une variation plus ou moins importante du déplacement à rupture. En effet, une augmentation du déplacement à rupture peut parfois être observée pour certaines conditions de vieillissement. Comme l'indique la figure 73, cela est dû à la propagation stable de fissures au bord du joint, responsable de la diminution de la surface résistante.

A long terme, le déplacement à rupture tend fortement vers la valeur de déplacement au seuil, donc vers un comportement fragile de l'assemblage qui peut être lié à la formation d'une rupture adhésive (cf §II-5).

Le vieillissement hygrothermique de l'assemblage collé conduit aussi à une diminution de la rigidité apparente. En cisaillement, la rigidité apparente est initialement de l'ordre de 500 MPa et diminue principalement après 720 h de vieillissement jusqu'à une valeur de ~200 MPa.

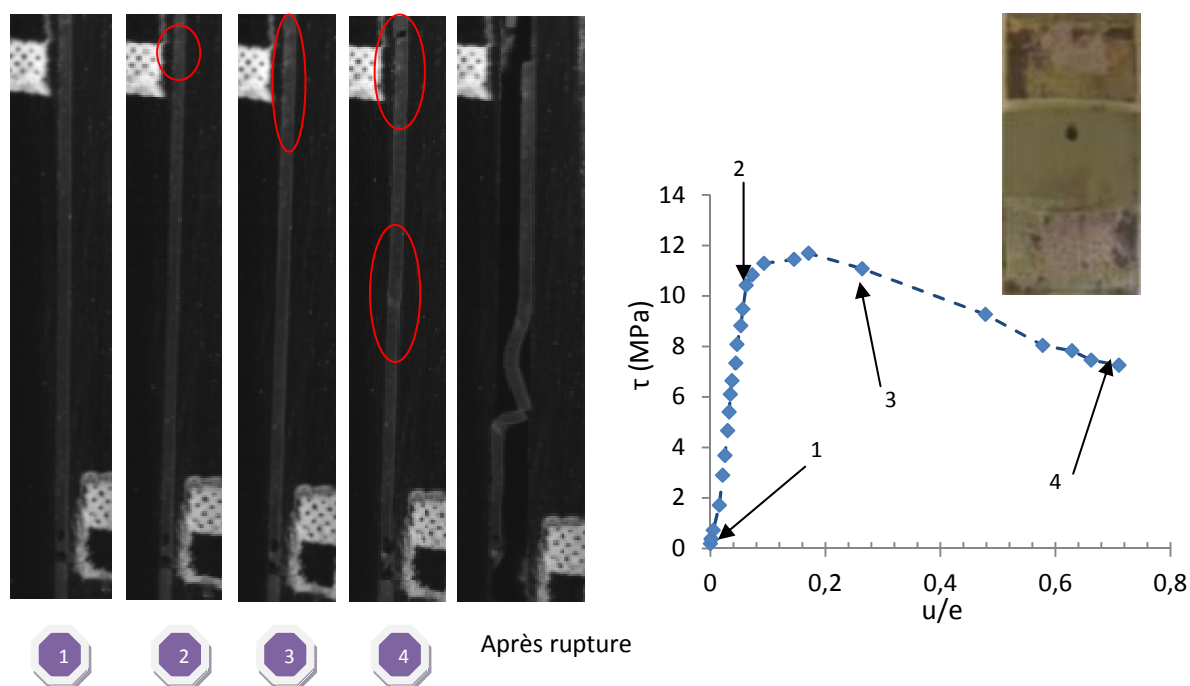


Figure 73 : Cas particulier d'une courbe de traction avec une propagation stable de fissures au bord du joint. Images du joint adhésif enregistrées au cours de l'essai S (échelle 6:1) et faciès de rupture (mixte) de cet assemblage vieilli 720 h à 80°C, 55% HR.

Les contraintes à rupture et au seuil, le déplacement à rupture et l'énergie d'adhérence apparente semblent être des paramètres qui ont une variation non négligeable au cours du vieillissement hygrothermique des assemblages. Ce sont donc des paramètres que l'on peut supposer fiables pour caractériser la tenue mécanique des assemblages. Toutefois, les mesures de la rigidité apparente pour des temps courts de vieillissement sont dispersées et ne permettent pas de se prononcer clairement sur l'évolution de celle-ci. De ce fait, l'influence du vieillissement sur la tenue mécanique de l'assemblage ne peut pas être qualifiée dans cette étude par un indicateur tel que la rigidité apparente.

II-2. Evolution des caractéristiques mécaniques au cours du vieillissement

Les caractéristiques mécaniques dont l'évolution est rapportée dans ce paragraphe sont la contrainte à rupture et l'énergie d'adhérence apparente. Les variations des autres paramètres mécaniques sont présentées en *Annexe 7*. Pour toutes les conditions hygrothermiques étudiées, l'évolution de la contrainte à rupture en fonction du temps est présentée sur la figure 74.

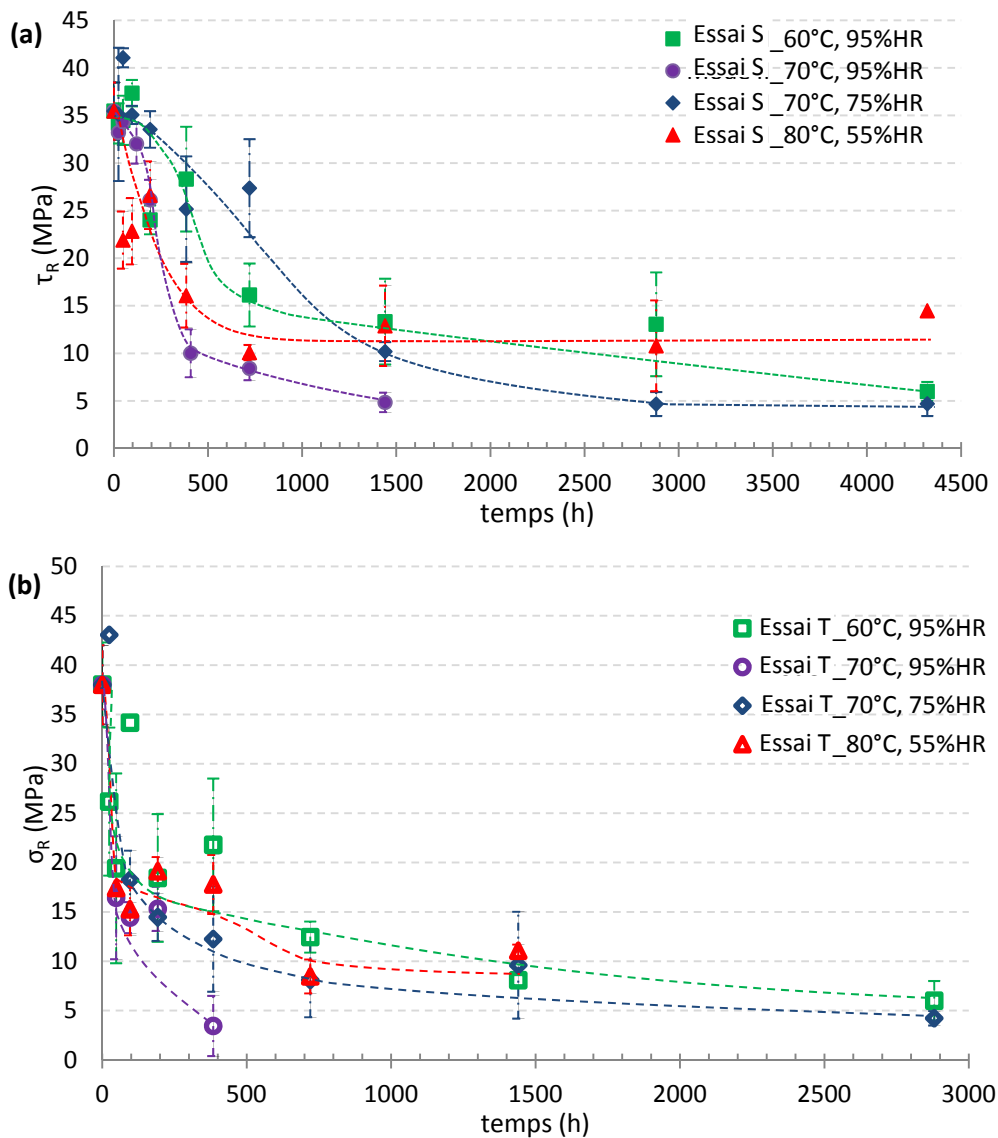


Figure 74 : Evolution de la contrainte à rupture au cours d'un vieillissement hydrothermique en enceinte climatique à 60°C, 95% HR (---); 70°C, 95% HR (---); 70°C, 75% HR (---); 80°C, 55% HR (---) pour les **(a)** essais S et **(b)** essais T.

La contrainte à rupture chute considérablement au cours du vieillissement. En cisaillement, la vitesse de diminution de la contrainte à rupture est importante jusqu'à des temps $t = 384$ h, $t = 720$ h, $t = 1440$ h respectivement pour un vieillissement à 70°C, 95% HR ; 80°C, 55% HR et 60°C, 95% HR ; 70°C, 75% HR. Ensuite la vitesse est beaucoup plus faible, voire nulle pour un vieillissement à 80°C, 55% HR. La contrainte à rupture en traction diminue très fortement pendant les 96 premières heures, quelque soit la condition hydrothermique considérée. Elle continue de diminuer par la suite avec une vitesse plus ou moins importante selon la condition hydrothermique considérée. Au-delà de 384 h, à 70°C, 95% HR, les assemblages collés rompent avant même d'effectuer l'essai mécanique, soit à la suite de l'étape de polissage, soit lors du positionnement de l'éprouvette dans les mors.

Les valeurs de contrainte à rupture en fin de vieillissement, pour les essais S et T sont similaires et égales à ~ 5 MPa. Seule la contrainte à rupture à 80°C, 55% HR est proche de 10 MPa, même à long terme. Cela est certainement lié au faible taux d'humidité relative qui limite certains phénomènes de vieillissement (telle que la corrosion du substrat).

En comparant, l'évolution de la contrainte à rupture pour une même température de vieillissement, 70°C, la différence de pente observée indique une vitesse de chute de la contrainte à rupture plus grande avec un taux d'humidité relative plus important. Par ailleurs, des vieillissements à même taux d'humidité relative, 95%, indique un ralentissement de la chute de la contrainte à rupture pour la température la plus faible. Il est ainsi vérifié que la perte des propriétés mécaniques est bien favorisée par une augmentation de la température et du degré d'humidité relative dans le milieu environnant.

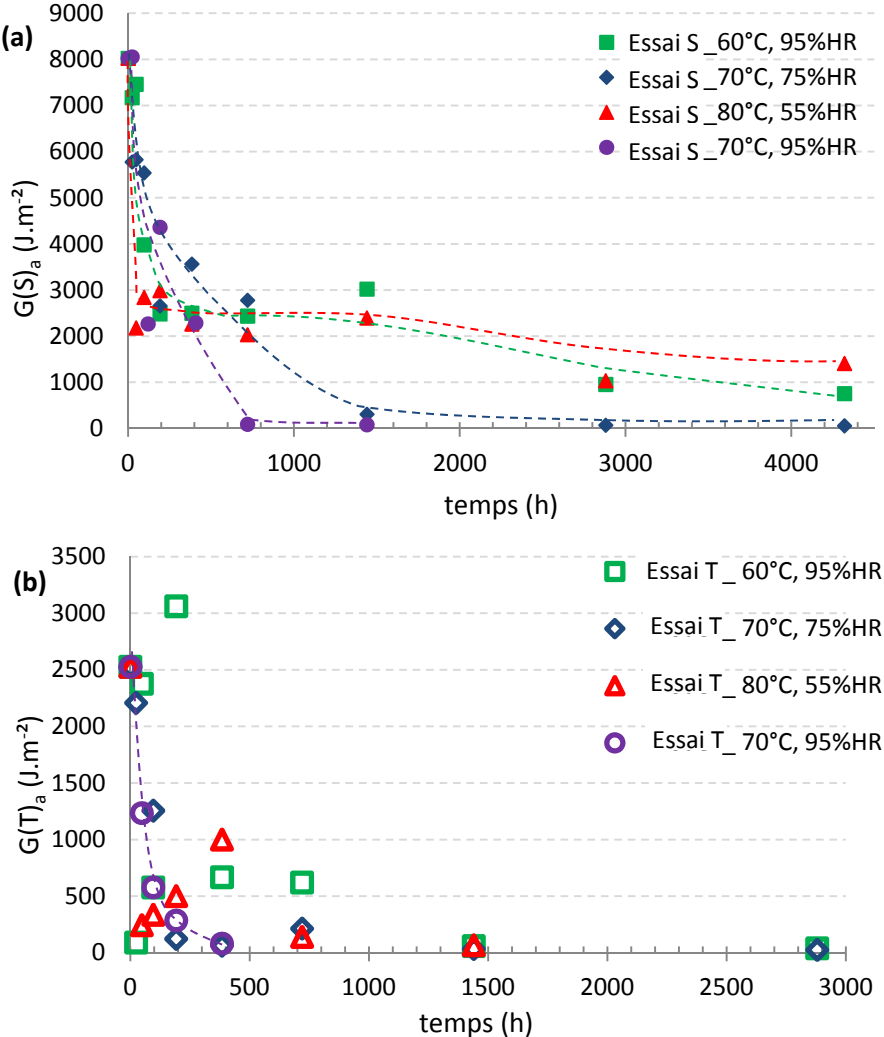


Figure 75 : Evolution de l'énergie d'adhérence au cours d'un vieillissement hygrothermique en enceinte climatique à 60°C, 95% HR (---) ; 70°C, 95% HR (---) ; 70°C, 75% HR (---) ; 80°C, 55% HR (---) pour les (a) essais S et (b) essais T.

L'évolution de l'énergie d'adhérence apparente en fonction du temps de vieillissement est présentée sur la figure 75. Compte tenu des écart-types importants, l'énergie d'adhérence G_a reportée dans les graphes est celle calculée à partir des courbes de traction représentatives (figure 72 et [Annexe 7](#)).

L'énergie G diminue au cours du vieillissement hygrothermique. En cisaillement, l'évolution de l'énergie d'adhérence est similaire à 60°C, 95% HR et 80°C, 55% HR. Il existe une forte diminution jusqu'à 384 h de vieillissement de 8000 J.m⁻² à 2500 J.m⁻², puis une seconde diminution apparaît après 1440 h menant l'énergie d'adhérence à une valeur de 1000 J.m⁻². Dans le cas des vieillissements à 70°C, 75% HR et 70°C, 95% HR, la diminution d'énergie d'adhérence est continue et atteint une valeur inférieure à 50 J.m⁻². Comme attendue, la chute d'énergie d'adhérence est plus rapide pour un taux d'humidité relative de 95% HR que pour un taux de 75% HR.

En traction, l'énergie d'adhérence pour un assemblage collé non vieilli est de 2500 J.m⁻². Cette énergie d'adhérence diminue principalement lors des 192 premières heures de vieillissement et atteint une valeur assez faible (<150 J.m⁻²), quelque soit la condition hygrothermique.

Par comparaison avec la contrainte à la rupture, l'énergie d'adhérence est un critère qui chute beaucoup plus rapidement au cours du vieillissement hygrothermique. Cela peut s'expliquer par l'allure du déplacement à rupture dont dépend le calcul de G_a ([Annexe 7](#)). En effet, le déplacement à rupture diminue considérablement avant d'observer une variation significative de la contrainte à rupture.

II-3. Réversibilité des propriétés mécaniques

Le questionnement sur la réversibilité des phénomènes observés est légitime. En effet, plusieurs conséquences du vieillissement hygrothermique des adhésifs époxy sont réversibles, tel que la plastification du réseau polymère¹⁶³. Aucun séchage poussé n'étant appliqué après la sortie d'enceinte des éprouvettes, il est nécessaire de savoir si un recouvrement de la tenue mécanique des assemblages est possible. Pour cela une expérience a été menée sur trois éprouvettes simple recouvrement 12,5 x 25 mm². Ces éprouvettes ont subi un cycle de vieillissement de 384 h à 80°C, 55% HR, puis sont mises en séchage sous vide pendant 150 h, à 70°C. Ces éprouvettes sont ensuite soumises à une sollicitation en cisaillement. La tenue mécanique et les propriétés physico-chimiques de ces assemblages sont comparées aux propriétés des assemblages ayant subi un vieillissement de 384 h à 80°C, 55% HR, sans période de séchage. Les résultats sont présentés dans le tableau 11.

Type d'éprouvettes	τ_{Rupture} (MPa)	τ_{Max} (MPa)	Tg (°C)	Spectre infrarouge	% rupture adhésive (%)
vieillies	16 ± 3	19 ± 3	99	identique	47
vieillies + séchées	18 ± 5	20 ± 4	98		50

Tableau 11 : Comparaison des propriétés mécaniques et physico-chimiques d'assemblages vieillies à 80°C, 55% HR pendant 384 h avec ou sans séchage à 70°C, sous vide pendant 150 h.

Les propriétés mécaniques et physico-chimiques de l'assemblage collé sont identiques avant et après séchage dans les conditions choisies. Il n'y a aucun recouvrement, même partiel des propriétés initiales de l'assemblage. Les modifications observées peuvent par conséquent être considérées comme irréversibles.

Le laps de temps de 48 h après sortie d'enceinte, à température ambiante, semble donc suffisant pour que les tests mécaniques s'effectuent sur un matériau « stable ».

II-4. Evolution des caractéristiques mécaniques en fonction des paramètres de diffusion d'eau

Les modèles de prédiction de la durée de vie des assemblages collés sont souvent présentés comme un couplage entre les propriétés de diffusion de l'eau dans le joint et sa tenue mécanique^{7, 97, 143}. Il est donc intéressant d'observer les éventuelles relations entre ces paramètres. L'évolution des paramètres mécaniques retenus sont analysés dans ce paragraphe en fonction du taux de saturation du joint et éventuellement du pourcentage d'eau absorbée. Le taux de saturation et le pourcentage d'eau sont calculés pour chaque temps de vieillissement à partir du modèle de diffusion 2D dans le joint adhésif.

II-4.1. Evolution des contraintes en fonction du %Mt/Me et du pourcentage d'eau absorbée

L'évolution de la contrainte à rupture est tracée en fonction du taux de saturation du joint adhésif sur la figure 76, pour les deux modes de sollicitation à 60°C, 95% HR et 80°C, 55% HR.

Quel que soit le mode de sollicitation de l'assemblage, les courbes de la contrainte à rupture en fonction du taux de saturation du joint tendent à être similaires pour une condition hygrothermique donnée. Entre 20% et 80% de saturation, la contrainte à rupture diminue de manière pseudo-linéaire avec l'augmentation du pourcentage d'eau dans le joint, pour toutes les conditions hygrométriques. Comme l'indiquent les essais T, la contrainte à rupture continue d'évoluer à saturation (100%). Ce constat met en évidence que la chute des propriétés mécaniques de l'assemblage collé ne peut pas s'expliquer seulement par la saturation du joint en eau.

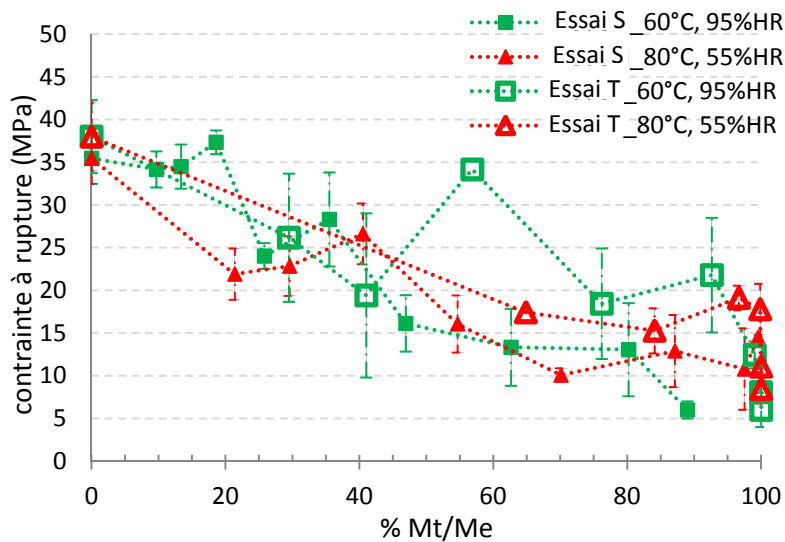


Figure 76: Evolution de la contrainte à rupture pour les essais S et T, en fonction du taux de saturation du joint en eau pour les conditions d'hygrométrie de 60°C, 95% HR et 80°C, 55% HR.

Il semblerait que la contrainte à rupture subit une réelle diminution seulement lorsque qu'un taux de saturation ou un pourcentage d'eau critique est atteint dans le joint. Jusqu'à 20% de saturation, la contrainte à rupture diminue faiblement et dès que $M_t/M_e > 20\%$, le phénomène s'accélère. Il devient alors intéressant de connaître l'évolution de la contrainte à rupture en fonction du pourcentage d'eau absorbée. La figure 77 présentant cette évolution indique l'existence d'une concentration en eau critique au-delà de laquelle la contrainte à rupture chute.

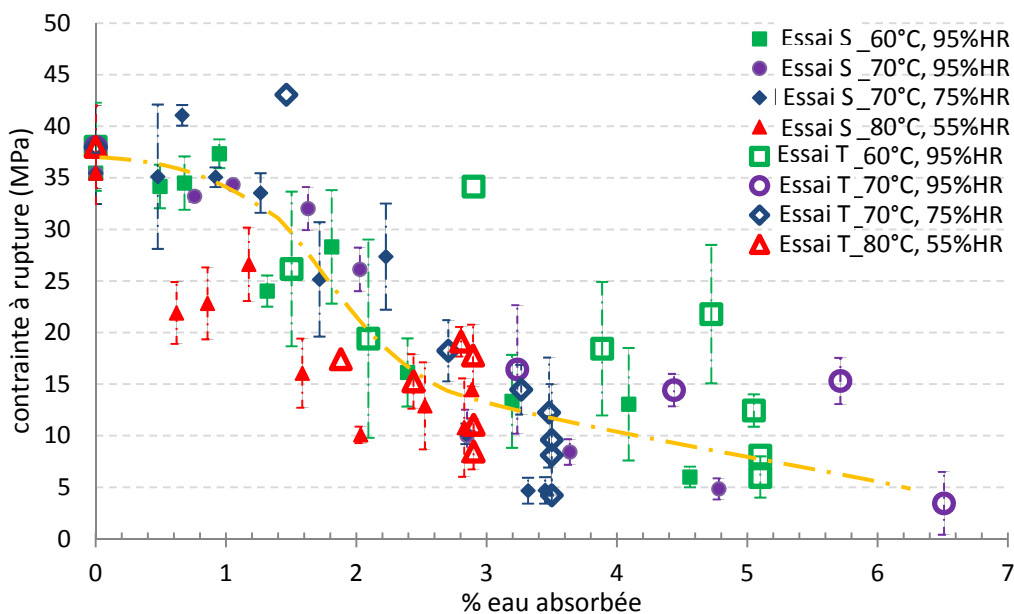


Figure 77: Evolution de la contrainte à rupture pour les essais S et T, en fonction du pourcentage d'eau absorbée pour les quatre conditions d'hygrométrie considérées.

Cette concentration varie légèrement selon la condition d'hygrothermie considérée, et est de l'ordre de 1-1,4%. La chute de la contrainte à rupture a principalement lieu pour des pourcentages en eau compris entre 1 et 3%. En effet, quelle que soit la condition hygrométrique considérée, il semblerait que, sur cet intervalle, la contrainte à rupture diminue approximativement de 35 MPa à 15 MPa, soit d'environ 35%. Pour des pourcentages d'eau absorbée plus élevés, les propriétés continuent d'évoluer.

L'évolution de la contrainte au seuil en fonction du taux de saturation, figure 78, est similaire à celle de la contrainte à rupture. Pour une condition d'hygrométrie donnée, les courbes tracées semblent mieux se superposer que dans le cas des contraintes à rupture. La contrainte au seuil stagne aussi autour de sa valeur initiale pour de faibles taux de saturation, excepté à 80°C, 55% HR (*Annexe 7*).

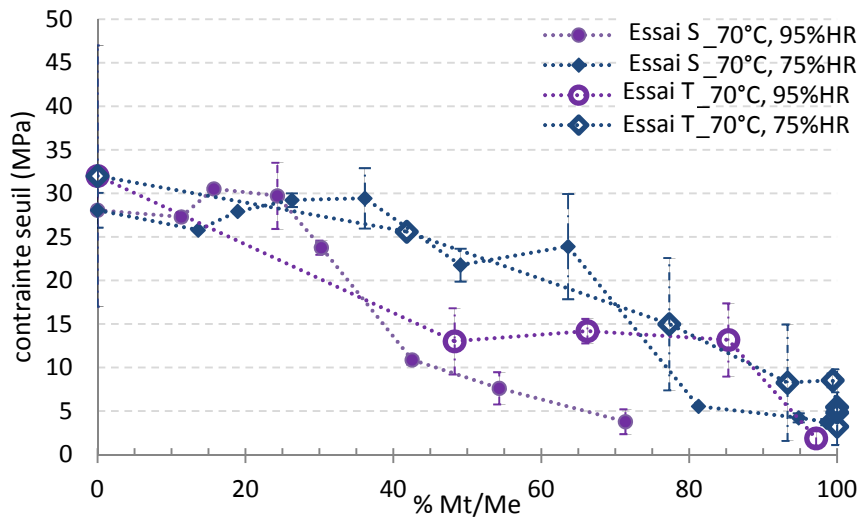


Figure 78 : Evolution de la contrainte au seuil pour les essais S et T, en fonction du taux de saturation en eau des assemblages pour les quatre conditions hygrothermiques (a) 60°C, 95% HR ; 80°C, 55% HR et (b) 70°C, 95% HR ; 70°C, 75% HR.

II-4.2. Evolution de G_a en fonction de $\%M_t/M_e$

L'évolution de l'énergie d'adhérence apparente en fonction du taux de saturation des joints en eau est tracée sur la figure 79 pour les essais de cisaillement.

Les courbes $G_a=f(\%M_t/M_e)$ ont toutes la même allure. De 0 à ~20-40% de saturation, l'énergie d'adhérence critique diminue considérablement de 8000 à 2500 J.m⁻². Cela peut s'expliquer par l'évolution du déplacement à rupture qui diminue significativement pour des taux de saturation inférieurs à 50% (figure 80). Ensuite, G_a est relativement stable sur un intervalle de taux de saturation plus ou moins important. Plus le taux d'humidité relative est important, plus ce palier est court. Une seconde chute de l'énergie d'adhérence a lieu à des taux compris entre 45 et 90%, selon la condition hygrothermique considérée.

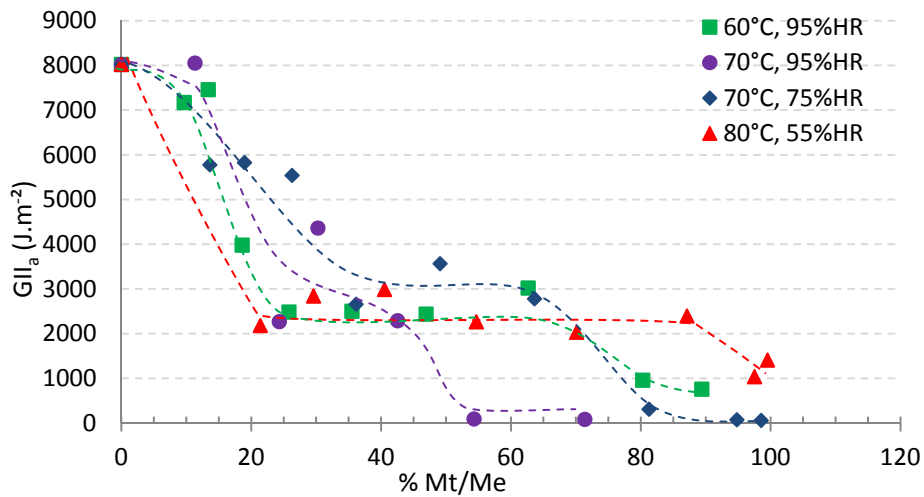


Figure 79 : Evolution de l'énergie d'adhérence G_{IIa} en cisaillement, en fonction du taux de saturation du joint.

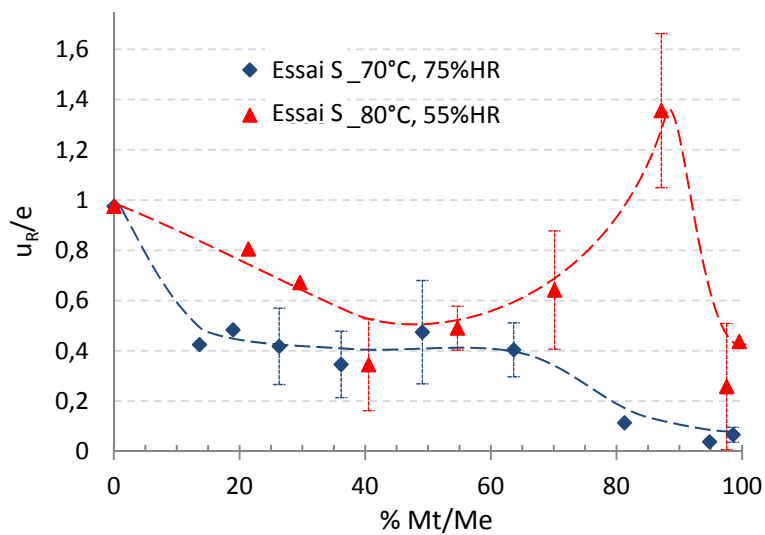


Figure 80 : Evolution du déplacement relatif à rupture u_R/e en traction, en fonction du taux de saturation du joint.

Malheureusement peu de données expérimentales sont disponibles à partir des essais de traction pour définir précisément l'évolution de l'énergie d'adhérence G_a en fonction du taux de saturation (*Annexe 7*). Néanmoins, G_a diminue de 2500 J.m^{-2} à une valeur quasi nulle lorsque le joint est totalement saturé. En considérant les expériences réalisées à 70°C , $75\% \text{ HR}$ et 70°C , $95\% \text{ HR}$, une variation linéaire de l'énergie d'adhérence en fonction du taux saturation peut être envisagée.

II-5. Caractérisation des faciès de rupture

II-5.1. Caractérisation macroscopique

Partant de la théorie du maillon faible, lorsque la rupture est cohésive, il est possible de considérer que la zone affaiblie par un vieillissement hygrothermique est l'adhésif. Si la rupture est adhésive, il

est alors considéré que c'est l'interface entre l'acier galvanisé et l'adhésif qui est le plus affectée. Pour les assemblages acier galvanisé/adhésif BM 1480R, un déplacement de la localisation de la rupture est observé quel que soit le mode de sollicitation considéré (S, T). Comme en témoignent les faciès de rupture sur la figure 81, la rupture initialement cohésive devient adhésive. La zone de plus faible cohésion à long terme, est donc l'interface. Le pourcentage de rupture adhésive est évalué macroscopiquement.

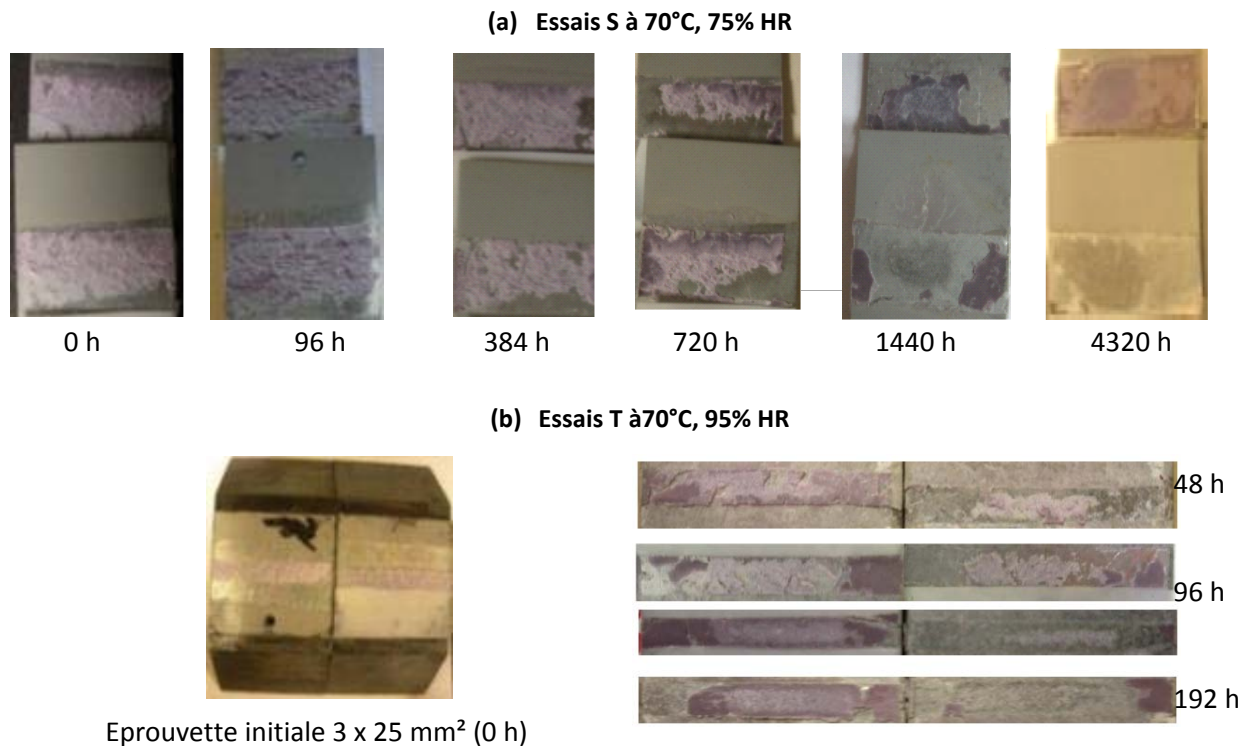


Figure 81 : (a)Faciès de rupture des joints 12,5 x 25 mm², sollicités en cisaillement, pour différents temps de vieillissement à 70°C, 75% HR. (b) Faciès de rupture des joints 3 x 25 mm², sollicités en traction, pour différents temps de vieillissement à 70°C, 95% HR.

Pour un vieillissement hygrothermique donné, l'évolution du pourcentage de rupture adhésive en fonction du temps, sur la figure 82, est globalement indépendant du type d'essai (S, T). Ceci peut paraître surprenant car les dimensions des sections collées sont différentes selon l'essai considéré. La section collée est quatre fois plus petite pour les essais T que S, ce qui implique une saturation en eau de l'adhésif plus rapide pour les essais T. La diffusion de l'eau à l'interface ou du moins les phénomènes interfaciaux semblent avoir une cinétique propre, qui est différente de la cinétique de diffusion de l'eau dans l'adhésif¹⁶⁴.

Plus le taux d'humidité relative est important, plus la vitesse de formation d'une zone de rupture adhésive croît rapidement. A même taux d'humidité relative, une température élevée accélère le phénomène. A 80°C, 55%HR, la rupture totalement adhésive n'est pas atteinte, même à long terme.

Ce qui peut expliquer l'observation d'une contrainte à rupture plus élevée à long terme, pour les éprouvettes vieilles dans ces conditions.

L'affaiblissement de l'interface contribue donc à la perte de tenue mécanique de l'assemblage.

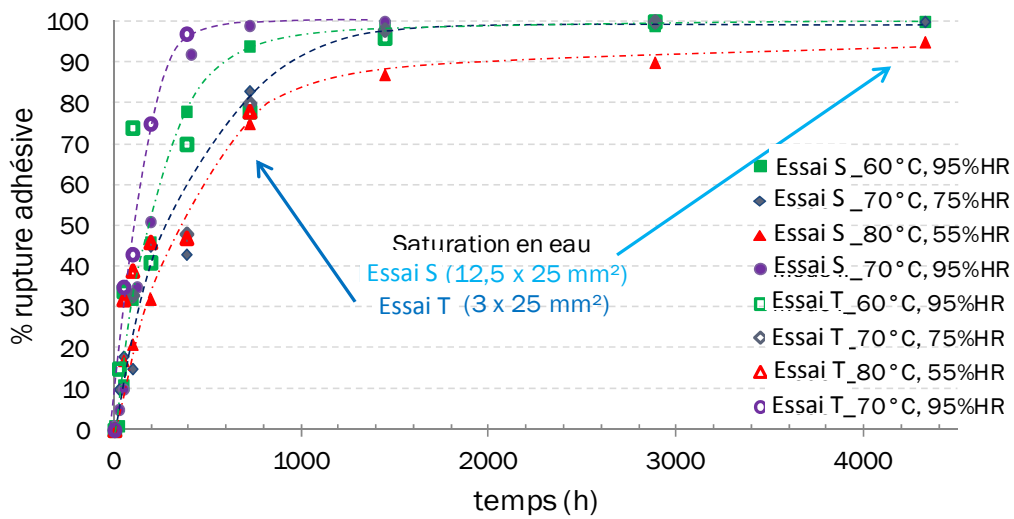


Figure 82 : Evolution du pourcentage de rupture adhésive en fonction du temps pour des assemblages collés sollicités en cisaillement (S) et traction (T), dans les quatre conditions d'hygrométrie.

II-5.2. Caractérisation microscopique

Les observations au microscopique électronique à balayage sont réalisées sur les faciès de rupture de joints simple recouvrement, 12,5 x 25 mm² sollicités en cisaillement, pour différents temps de vieillissement.

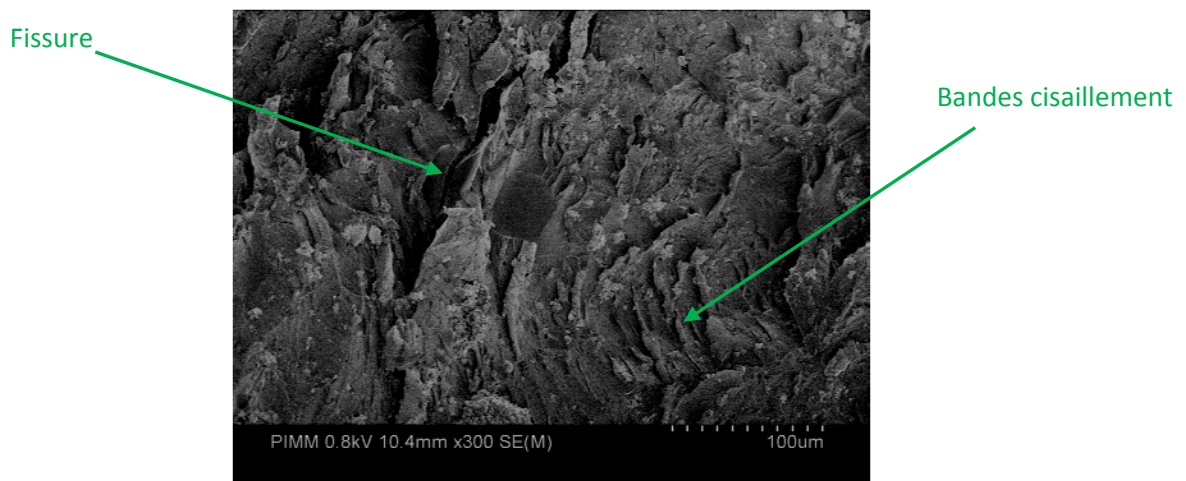


Figure 83 : Zone de rupture cohésive pour un échantillon vieilli 48 h, à 70°C et 75% HR.

Sur un échantillon peu vieilli (figure 83), pour lequel la rupture a lieu majoritairement au sein de l'adhésif, il est possible d'observer des bandes de cisaillement, ainsi que des zones de fissures. La figure 84 met en évidence la décohésion d'un amas de charges, telles que les carbonates hydrogénés de calcium, phénomène qui s'accroît avec le temps de vieillissement.

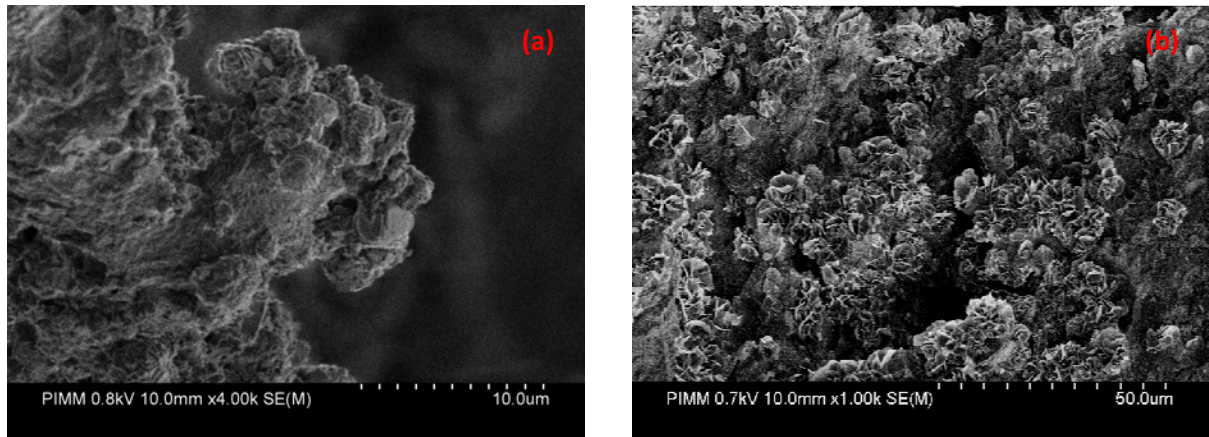


Figure 84 : (a) Détachement d'un amas de charges sur le faciès de rupture d'un échantillon vieilli 720 h à 70°C, 75% HR (zone de rupture cohésive). (b) Oxydes ou hydroxydes de zinc à la surface de l'adhésif dans un assemblage vieilli 1440 h à 70°C, 75% HR.

Pour un échantillon vieilli 720 h à 70°C, 75% HR, une zone de rupture adhésive existe sur les bords de l'éprouvette. Cette zone de rupture adhésive est relativement plane et un léger dépôt blanc peut y être observé. Une analyse élémentaire (figure 85) permet de confirmer la présence de l'élément zinc à la surface de l'adhésif et sur la tôle en contact de l'adhésif. Il existe aussi une faible quantité de l'élément aluminium sur ces deux surfaces. La rupture a donc eu lieu dans une zone de faible cohésion riche en hydroxyde de zinc et carbonates de zinc. D'autres analyses seraient nécessaires pour confirmer la nature de ces hydroxydes.

Sur le faciès d'un échantillon vieilli 1440 h à 70°C, 75% HR, la présence de particules d'oxydes de zinc est encore plus visible. D'une part à l'œil nu avec le dépôt blanc se formant à l'interface métal/adhésif, d'autre part, l'observation microscopique met en évidence la croissance de ces oxydes sous forme de « pétales », figure 84.

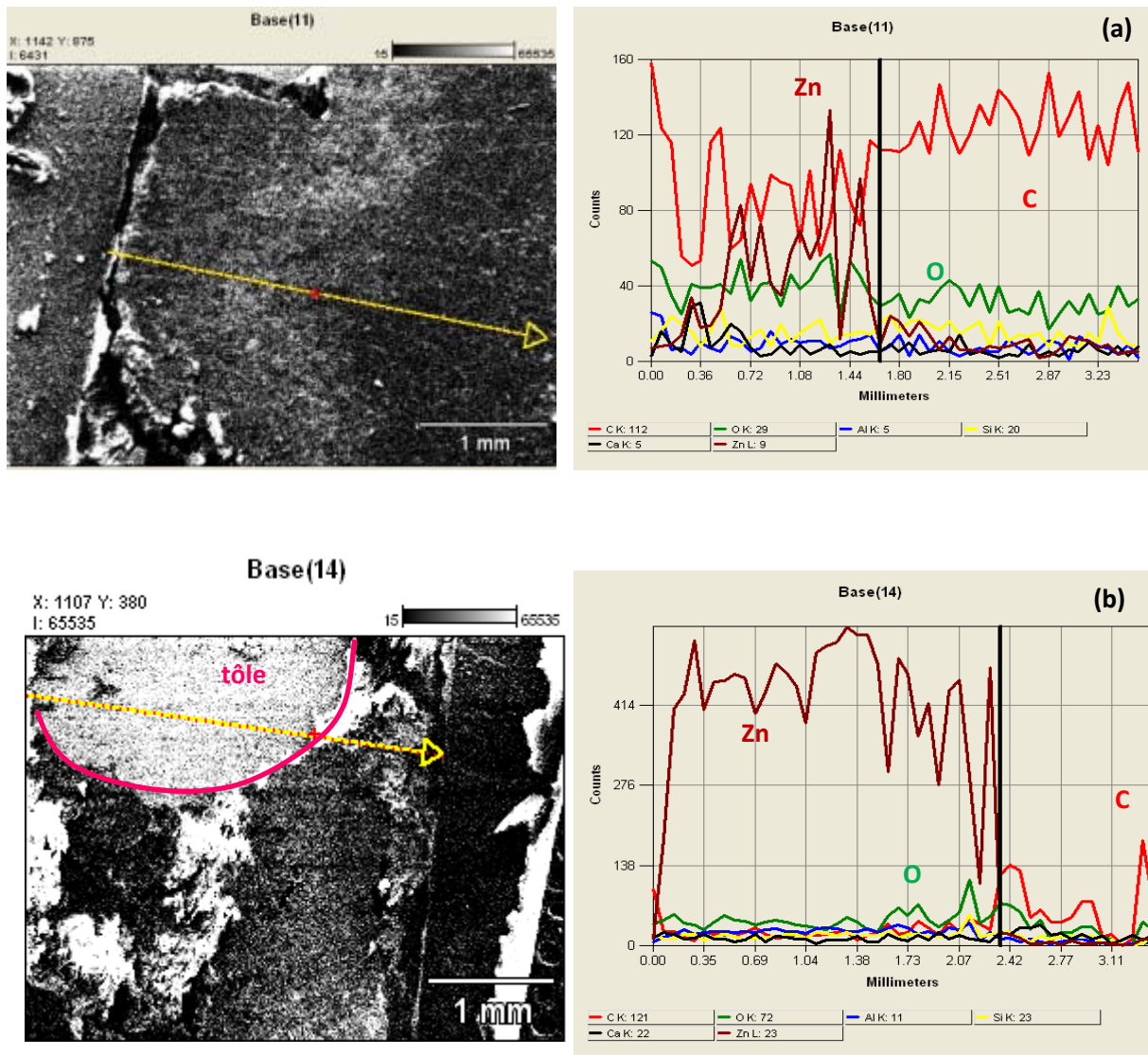


Figure 85 : Images MEB prises en bordure d'éprouvette. (a) (à gauche) Image d'une zone de rupture adhésive, côté adhésif, pour un joint vieilli 1 mois à 70°C, 75% HR. La flèche indique la zone analysée par EDX. (à droite) Résultat de l'analyse EDX effectuée en surface de l'adhésif. (b) (à gauche) Image d'une zone de rupture mixte, tôle/adhésif, pour un joint vieilli 1 mois à 70°C, 75% HR. (à droite) Résultat de l'analyse EDX.

II-6. Bilan

La diffusion de l'eau au sein de l'adhésif et à l'interface adhésif/acier galvanisé mène à une dégradation de la tenue mécanique de l'assemblage. Les essais de cisaillement et traction réalisés sur les assemblages collés au cours de leur vieillissement hygrothermique mettent en évidence :

- A court terme, une chute relativement rapide du déplacement à rupture. A long terme, ce paramètre varie de façon non monotone.
- une diminution de la contrainte à rupture
- une diminution de la contrainte au seuil
- une chute de l'énergie d'adhérence apparente.

L'énergie d'adhérence critique et le déplacement à rupture sont des paramètres qui chutent un peu plus rapidement que les contraintes à rupture et au seuil. La mise en relation des paramètres de diffusion de l'eau dans l'adhésif avec l'évolution des caractéristiques mécaniques met en évidence certaines corrélations.

Dépendant des conditions hygrométriques, il existe une concentration critique en eau absorbée de l'ordre de 1-1,4%, à partir de laquelle les contraintes au seuil et à rupture diminuent. Cette valeur est proche des valeurs observées dans la littérature pour des joints époxy^{92,97}. Il semblerait néanmoins que pour la température maximale testée (80°C) ce seuil n'existe pas ou est très faible. Dès que la concentration critique est atteinte, les contraintes à rupture et au seuil diminuent pseudo-linéairement avec le pourcentage de saturation en eau du joint. Ce caractère linéaire s'applique autant aux essais S que T.

Lorsque le joint adhésif est à saturation, tous les critères mécaniques considérés continuent d'évoluer. A fort taux de saturation du joint en eau, cette déviation de la linéarité de la contrainte à rupture a déjà été observée par Kinloch et al.⁹². Elle a été attribuée à l'intervention de phénomènes d'interfaces. La formation d'oxydes de zinc observée à l'interface acier galvanisé/adhésif BM 1480R permet de s'approprier cette hypothèse.

Les études physico-chimiques et mécaniques menées sur les assemblages collés mettent en relief les effets du vieillissement hygrothermique sur leurs propriétés. Ce type de vieillissement engendre aussi bien des variations de l'état physico-chimique de l'adhésif qu'une modification des propriétés mécaniques. L'objectif à ce stade est de définir quelles peuvent être les relations entre ces différents paramètres.

III-Corrélations entre les analyses physico-chimiques et mécaniques

L'étude indépendante des propriétés physico-chimiques et mécaniques soit en fonction du temps, soit des paramètres de diffusion d'eau dans le joint, permet d'identifier les propriétés de l'assemblage collé influencées par le vieillissement. Bien que les phénomènes observés aient une évolution continue, il est possible de décomposer le vieillissement hygrothermique des assemblages acier galvanisé/époxy en trois étapes, selon le pourcentage de saturation du joint.

- 1^{ère} étape : %M_t/M_e < 20%

Cette étape se caractérise par les points suivants :

- Les concentrations en carbonyles, hydroxyles, amines sont relativement stables.
- Les concentrations en fonctions imine, iminoéther, nitrile diminuent.
- Le déplacement à rupture et l'énergie d'adhérence apparente diminuent.

- La Tg diminue de 2 à 6°C, selon la dimension de la section collée considérée.
- Le pourcentage de rupture adhésive est inférieur à 50%

La combinaison de ces paramètres indique l'amorce de coupures de segments de chaîne dans le réseau polymère qui sont dues à l'hydrolyse de liaisons C=NH et C=NR. Ces coupures conduisent à une fragilisation, autrement dit une perte de ductilité de l'adhésif, donc de l'assemblage. Le taux de saturation étant inférieur à 20%, le gradient de diffusion de l'eau est important. La concentration en eau est élevée sur les bords du joint adhésif et quasi-nulle au centre. L'affaiblissement de l'assemblage collé concerne principalement les bords du joint adhésif. P. Calvez¹⁷¹ a d'ailleurs mis en évidence sur des assemblages acier galvanisé/époxy choc (DGEBA-DDA) que la perte d'adhérence débute par l'hydrolyse de l'adhésif et de l'interface dans les zones de fortes contraintes du joint adhésif, c'est-à-dire aux bords.

- 2^{ème} étape : $20\% < M_t/M_e < 70\%$

Au cours de cette seconde étape, l'activité chimique et la chute de la tenue mécanique de l'assemblage sont importantes. Elles se traduisent par :

- Une diminution de la concentration en fonctions imine et nitrile
- Une augmentation significative de la concentration en fonctions carbonyle mais aussi hydroxyle, amine.
- Une forte diminution de la Tg.
- Une diminution pseudo-linéaire des contraintes au seuil et à rupture en traction et cisaillement.
- Une stabilité relative de l'énergie d'adhérence apparente.
- Une progression du pourcentage de rupture adhésive : le pourcentage de rupture adhésive devient supérieur à 50%, sauf pour les assemblages 3 x 25 mm² où %RA ~ 30-40%.
- Une décohésion accentuée à l'interface charge/matrice : microcavitation.

La progression de l'eau dans le joint adhésif favorise les réactions d'hydrolyse. Cela entraîne une perte importante de la tenue mécanique de l'assemblage collé et se traduit par la chute des contraintes au seuil et à rupture. La progression du pourcentage de rupture adhésive indique que la corrosion du substrat est un phénomène qui devient de plus en plus actif.

- 3^{ème} étape : $M_t/M_e > 70\%$

La troisième étape concerne le vieillissement à long terme, caractérisé par :

- Une faible augmentation de la concentration en fonctions carbonyle et hydroxyle, amine.
- Une seconde chute de la contrainte à rupture, de l'énergie d'adhérence apparente, du déplacement à rupture.

- Une rupture adhésive majoritaire
- Une couche notable de produits de corrosion à base de zinc.

A long terme, les phénomènes d'interface semblent gouverner le comportement de l'assemblage collé. Même s'il existe toujours des réactions chimiques au sein de l'adhésif, la rupture adhésive de l'assemblage indique que l'interface est la zone de plus faible cohésion. La formation progressive de produits de corrosion du zinc en est la cause. Cela résulte en une nouvelle chute des propriétés mécaniques. Plus le taux d'humidité est important, plus les phénomènes de corrosion sont accélérés et contribuent à la perte précipitée des propriétés mécaniques de l'assemblage collé.

En conséquence de cette analyse, l'évolution des propriétés mécaniques, en particulier de la contrainte à rupture, peut être représentée par le schéma de la figure 86, en fonction de la progression de l'eau au sein du joint adhésif (taux de saturation).

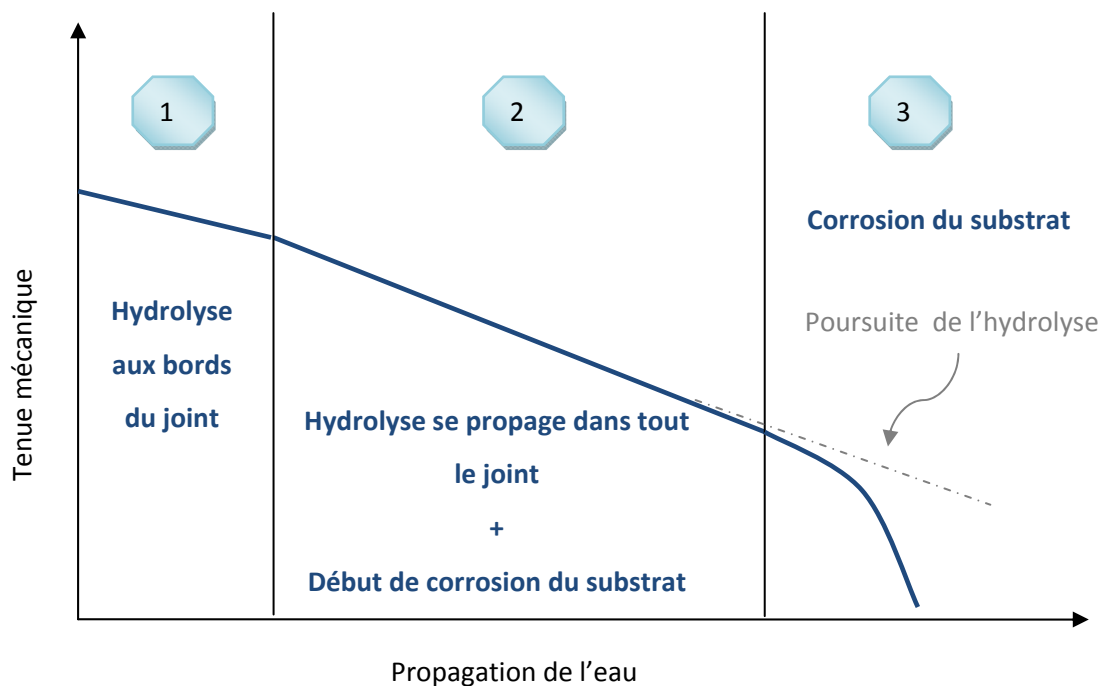


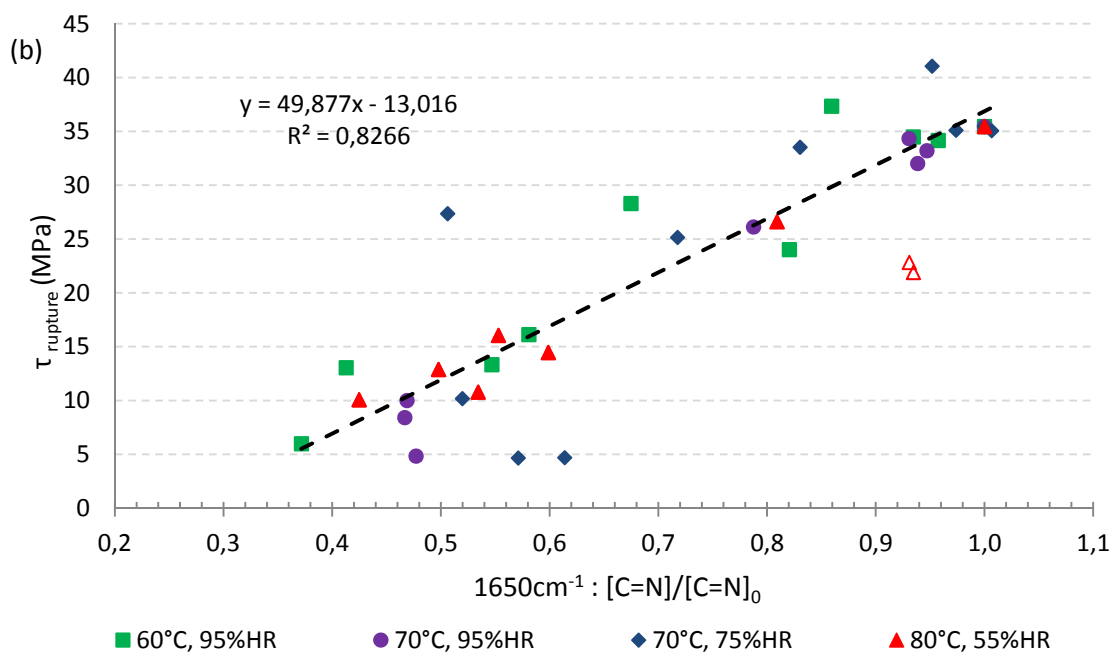
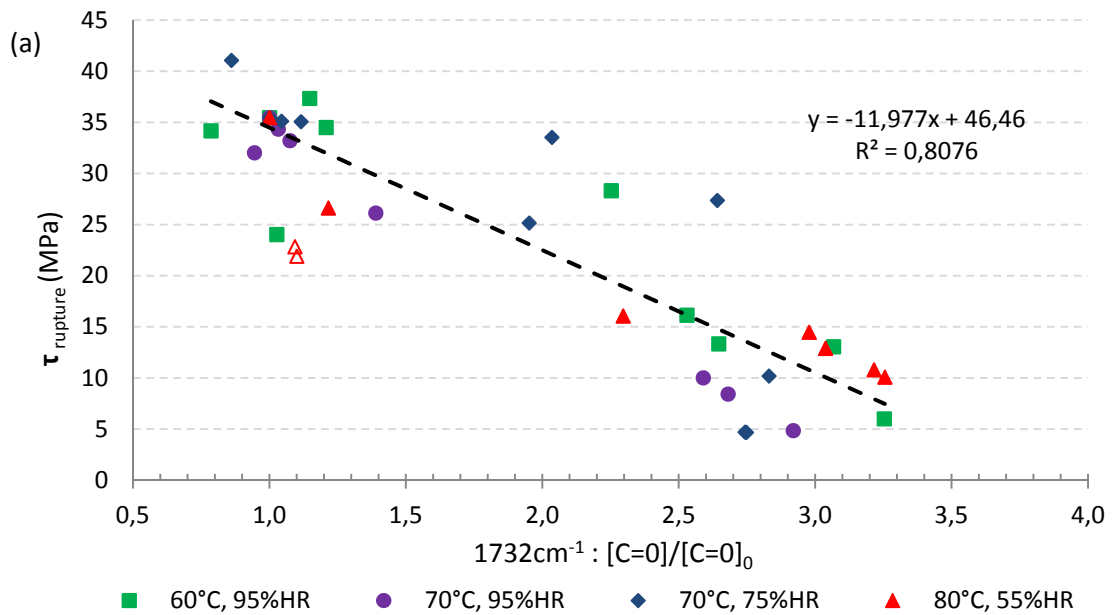
Figure 86 : Schéma représentatif de l'évolution de la tenue mécanique de l'assemblage collé acier galvanisé/époxy au cours d'un vieillissement hygrothermique.

Ainsi, il existe une certaine correspondance entre l'évolution chimique de l'adhésif au cours d'un vieillissement hygrothermique et les variations de propriétés mécaniques. Il est par conséquent naturel de chercher une relation qui puisse lier ces paramètres. Les contraintes au seuil et à rupture semblent être les paramètres mécaniques qui sont les plus susceptibles de dépendre de l'évolution de l'état physico-chimique de l'adhésif. En effet, les évolutions des contraintes à rupture et au seuil et, les variations de la concentration en certains groupements chimiques sont linéaires, vis-à-vis du taux saturation en eau du joint, entre 20 et ~ 70%.

III-1. Evolution de la contrainte à rupture vs C/C₀, pour les essais S et T

III-1.1. Evolution de la contrainte à rupture, en cisaillement (S)

La plupart des groupements chimiques évoluant au cours du vieillissement hydrothermique, une relation relativement linéaire peut être observée entre l'évolution de la contrainte à rupture τ_R et les variations de concentrations relatives de ces groupements. Le degré de précision est évalué à partir du coefficient de régression linéaire.



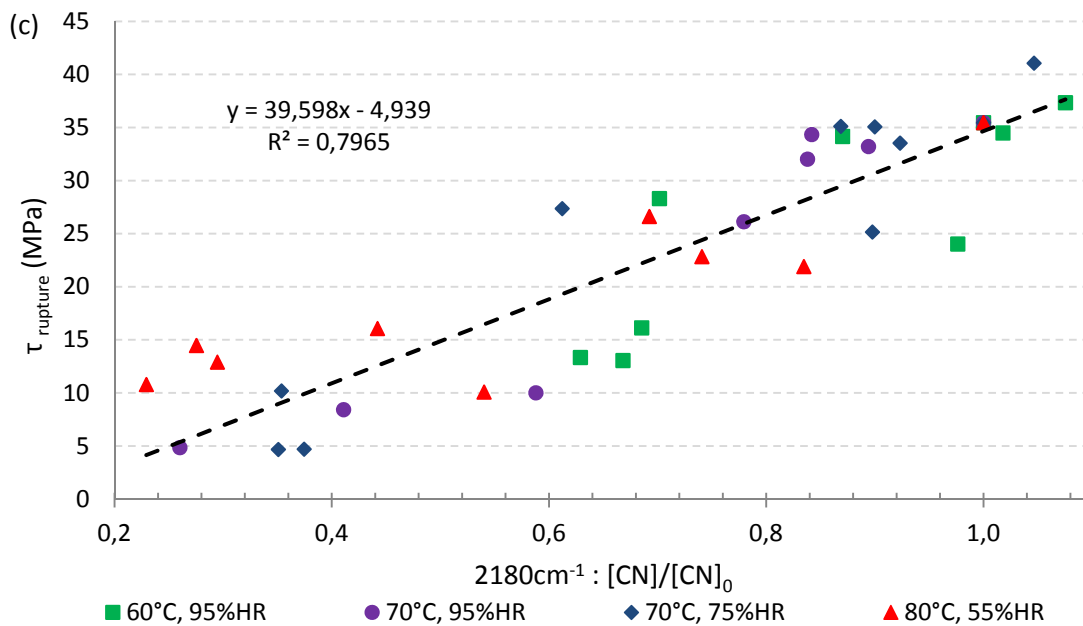


Figure 87 : Evolution de la contrainte à rupture en fonction de la concentration relative en (a) groupements carbonyles, (b) groupements imines et (c) groupements nitriles.

L'évolution de τ_R en fonction de la concentration relative en groupements carbonyle (figure 87) ou, en fonction de la concentration relative en fonctions imines (1650 cm^{-1}), permet de tracer des droites maîtresses indépendantes des conditions hygrothermiques considérées. Néanmoins, une dispersion des points (vis-à-vis de cette droite) est observée pour des temps longs de vieillissement, correspondant à des concentrations relatives en fonctions carbonyles élevées ou en fonction imines faibles. Ce point peut s'expliquer par un artefact du rôle de l'interface métal/polymère.

Malgré une dispersion plus importante des points de mesure, une relation linéaire peut aussi être observée pour les variations de la contrainte à rupture en fonction de la concentration relative en fonctions nitriles.

III-1.2. Evolution de la contrainte à rupture, en traction (T)

La vitesse de saturation étant rapide pour les essais T, la quantité de données expérimentales est réduite par rapport aux essais S. Cependant, la relation entre la contrainte à rupture et la concentration relative en groupements chimiques variant au cours du vieillissement s'avère aussi linéaire. La dispersion des données étant néanmoins importante pour certains essais, seul ceux réalisés à 70°C, 95% HR et 70°C, 75% HR sont pris en considération pour de tracer une droite maîtresse suffisamment précise. En figure 88, les équations des droites liant σ_R et la concentration relative en groupement imines et carbonyles sont similaires à celles déterminées pour les essais S. Ce résultat valide la corrélation qui existe entre un paramètre mécanique comme la contrainte à rupture

et les variations de l'état chimique de l'adhésif, au cours du vieillissement hygrothermique des assemblages.

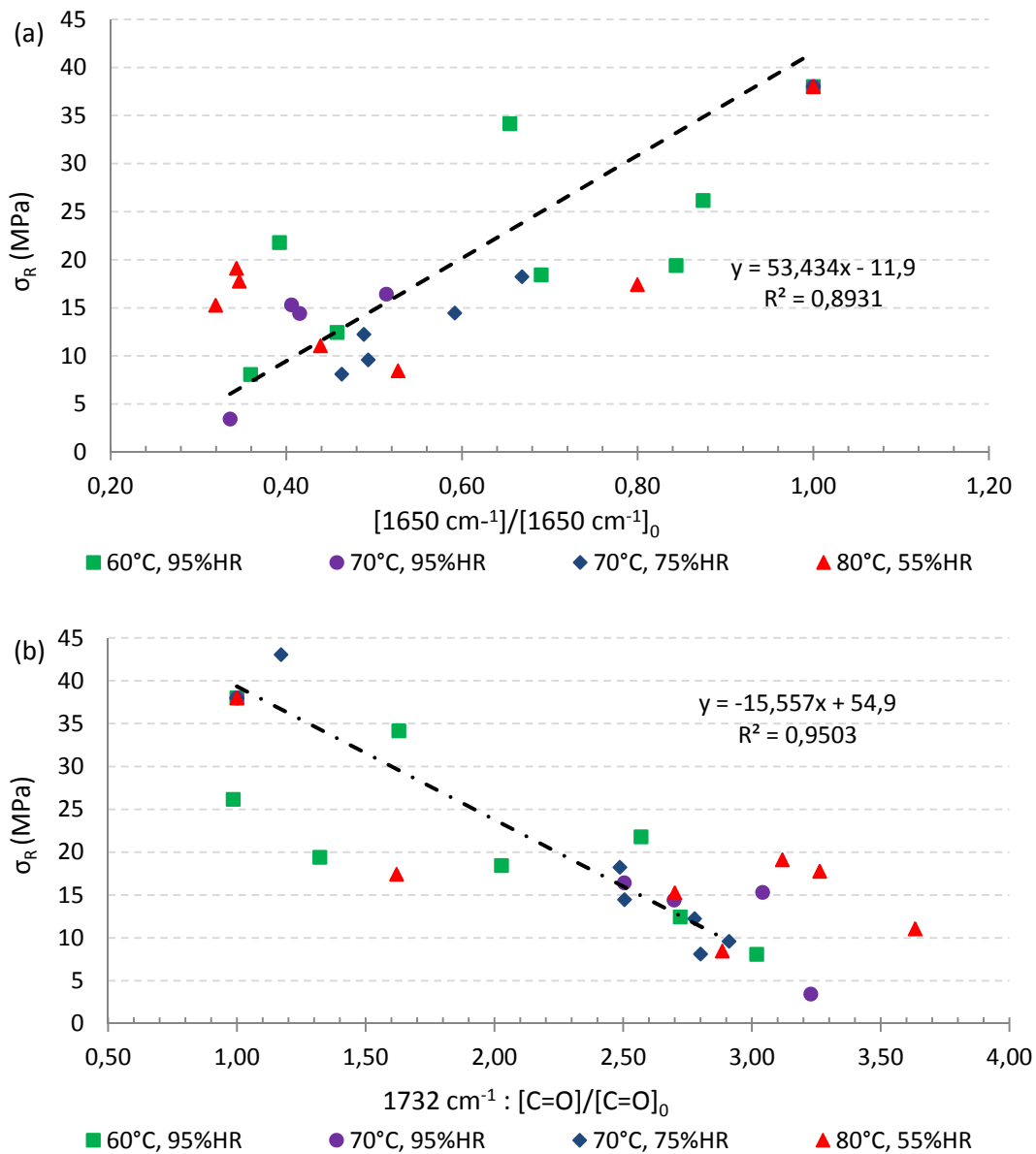


Figure 88 : Evolution de la contrainte à rupture en traction, en fonction de la concentration relative en fonctions (a) imine et (b) carbonyle.

III-2. Evolution de la contrainte seuil vs C/C_0 , en cisaillement et traction

La contrainte seuil aussi bien pour les essais S et T, semble avoir une évolution linéaire en fonction de la concentration relative en groupements chimiques, tel que les fonctions carbonyles (1732 cm^{-1}). Néanmoins, comme l'indique la figure 89, la précision de la droite tracée est moins importante que pour celle obtenue à partir de la contrainte à rupture.

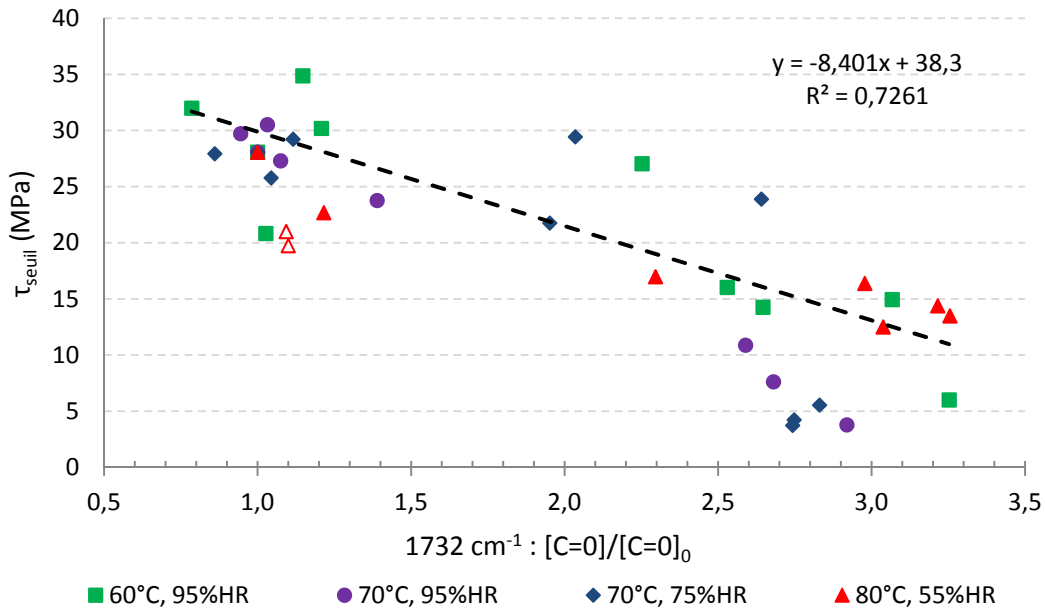


Figure 89 : Evolution de la contrainte seuil en fonction de la concentration relative en groupements carbonyle.

III-3. Evolution de l'énergie d'adhérence vs C/C_0 , pour les essais de cisaillement

L'énergie d'adhérence apparente diminue fortement sans que la concentration en fonctions carbonyle fluctue, de ce fait il est difficile de prédire l'évolution de G_a en fonction de ce paramètre chimique. Comme il a pu être constaté, l'évolution de l'énergie d'adhérence est très sensible à la perte de ductilité de l'adhésif. Cette perte de ductilité a lieu dès que les bords du joint adhésif sont affectés par l'hydrolyse.

En considérant, la concentration relative en fonctions imine, il est déjà plus aisé de tracer une courbe maîtresse (figure 90). L'énergie d'adhérence apparente diminue fortement pour des concentrations relatives en fonction imines de 1 à 0,9. Ensuite, G_a tend à diminuer linéairement avec la chute de la concentration en fonction imines. A plus long terme, les valeurs très faibles d'énergie d'adhérence peuvent être attribuées à l'apparition d'une zone de faible cohésion à l'interface adhésif/métal.

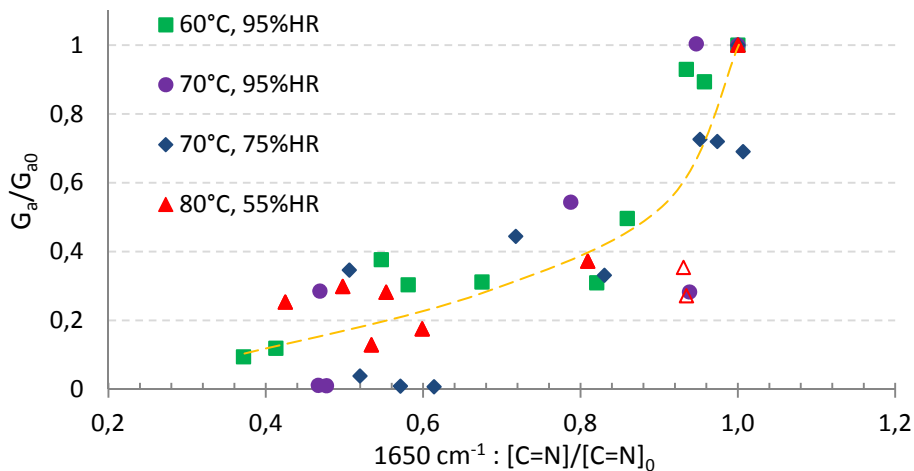


Figure 90 : Evolution de l'énergie d'adhérence en fonction de la concentration en groupements imine.

III-4. Enveloppes de rupture

Les enveloppes de rupture $\langle \sigma_R \rangle - \langle \tau_R \rangle$ sont tracées sur les figures 91 et 92. La concentration relative en groupements imines (C=N) varie entre 1 et 0,35, celle en groupements carbonyles entre 1 et 3,5. Pour des valeurs de contraintes faibles (<10 MPa), l'enveloppe de rupture est plus facilement décrite par la concentration en fonctions carbonyle, qui ne présente pas de palier dans son évolution. Les enveloppes de rupture tracées permettent pour une concentration en fonctions imine ou carbonyle de connaître la tenue mécanique de l'assemblage, représentée par la contrainte à rupture.

La rupture dans un joint adhésif a le plus souvent lieu sous un mode de sollicitations mixte¹⁷². Il est alors supposé que les enveloppes de rupture peuvent être prédites à partir d'un critère en contrainte quadratique, pour chaque état chimique de l'adhésif :

$$\left(\frac{\sigma_R}{\sigma_{R,critique}} \right)^2 + \left(\frac{\tau_R}{\tau_{R,critique}} \right)^2 = 1$$

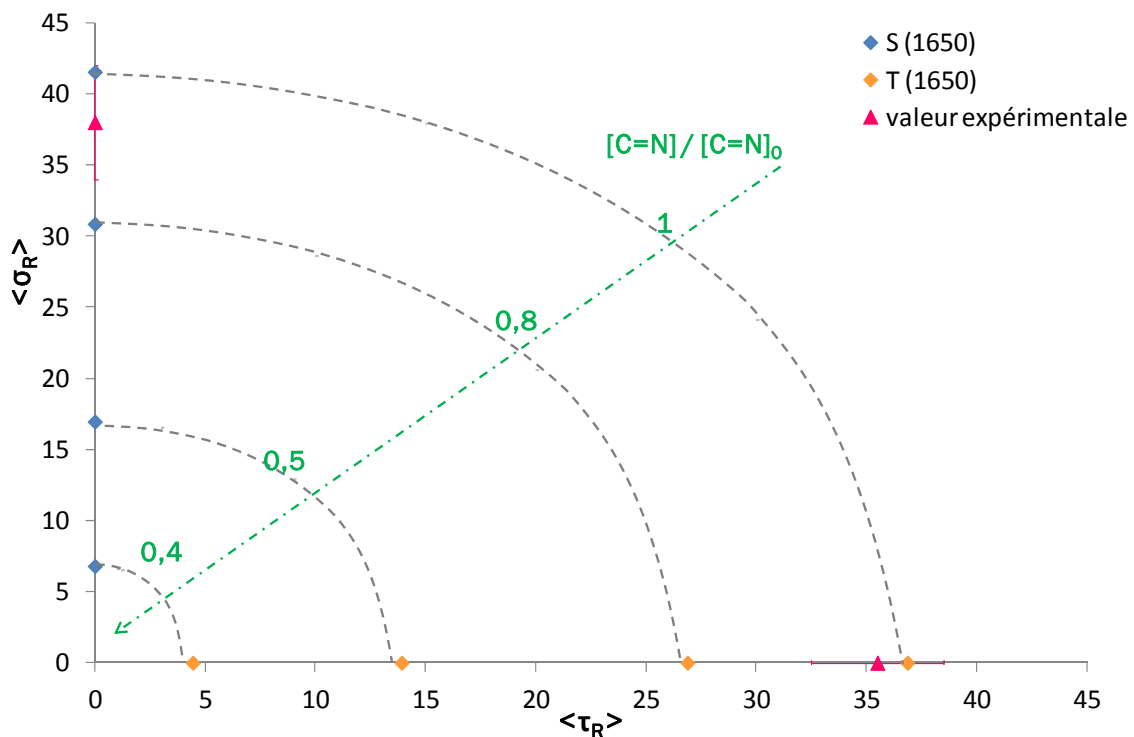


Figure 91 : Enveloppes de rupture pour un vieillissement suivi à partir de la concentration relative en fonction imines (1650cm^{-1}). $\sigma_R = 53,4 [C=N]/[C=N]_0 - 11,9$ et $\tau_R = 49,9[C=N]/[C=N]_0 - 13,0$.

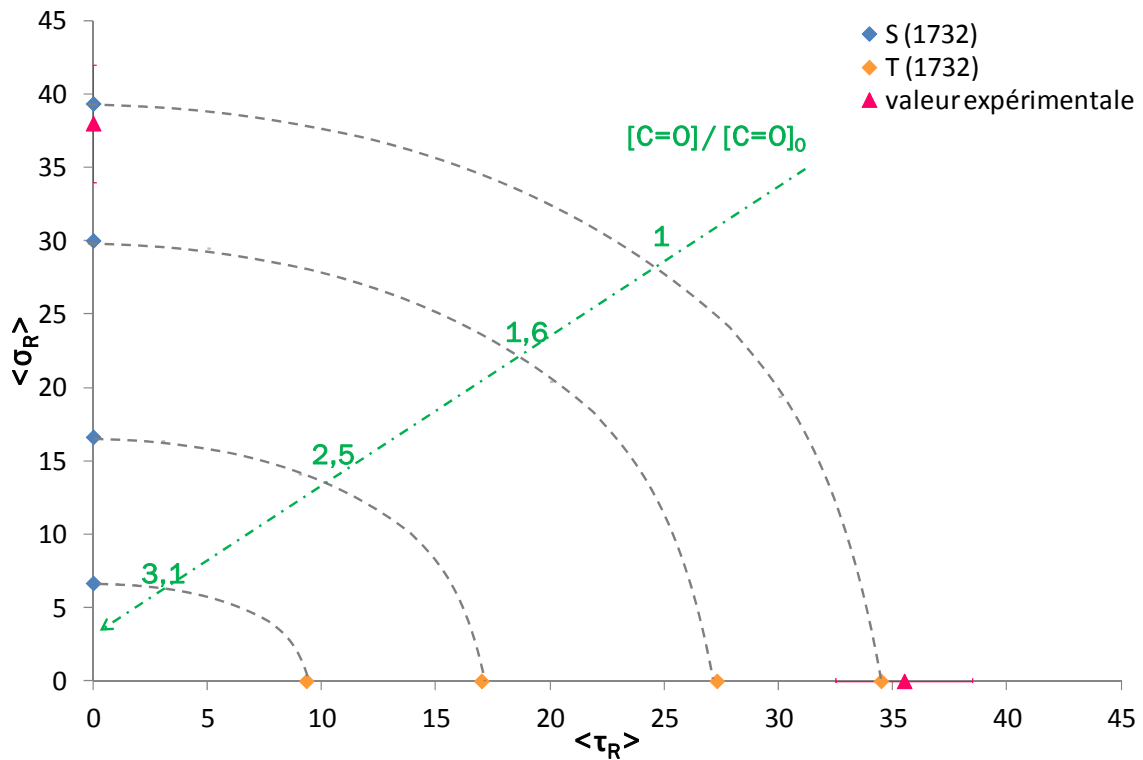


Figure 92 : Enveloppe de rupture pour un vieillissement suivi à partir de la concentration relative en fonction carbonyles (1732cm^{-1}). $\sigma_R = -15,6[\text{C}=\text{O}]/[\text{C}=\text{O}]_0 + 54,9$ et $\tau_R = -11,9[\text{C}=\text{O}]/[\text{C}=\text{O}]_0 + 46,5$.

Le comportement de l'assemblage collé semble homothétique, c'est-à-dire, que les valeurs de contrainte à rupture en cisaillement et traction sont similaires pour un état chimique donné.

Des expériences complémentaires à différents degrés de sollicitation seraient nécessaires pour décrire plus précisément le comportement de l'assemblage sous des sollicitations plus complexes. Des essais de sollicitation à 45° , pour différents états de vieillissement, sont en cours afin d'identifier plus précisément la loi sur les critères de rupture.

III-5. Bilan

Une relation linéaire est mise en évidence entre la contrainte à rupture et les concentrations relatives en fonctions chimiques variant au cours du vieillissement hygrothermique. La contrainte au seuil tend aussi vers cette relation linéaire vis-à-vis de l'état chimique de l'adhésif.

Cette corrélation permet donc de stipuler que la chute des propriétés mécaniques de l'assemblage collé considéré est une conséquence directe des variations de l'état structural de l'adhésif. Ces changements ont pour origine l'hydrolyse des fonctions imine ($\text{C}=\text{NH}$, $\text{C}=\text{NR}$) au sein du réseau polymère et mènent à la formation de groupements carbonyle. En se référant aux enveloppes de

rupture tracées, il est possible d'estimer la tenue mécanique d'un assemblage acier galvanisé/adhésif BM 1480R à partir du spectre infrarouge de l'adhésif.

Bien que l'évolution des enveloppes soit considérée identique quelles que soient les conditions hygrothermiques considérées, il est toutefois nécessaire de modérer ce propos. En effet, une dispersion des valeurs de contraintes à rupture est observée autour des droites maîtresses pour des temps longs de vieillissement ; les écarts entre les valeurs de contraintes à rupture sont de l'ordre de 5 MPa et non négligeables. La tenue mécanique à long terme serait prédite plus précisément si les cinétiques de tous les phénomènes de vieillissement intervenant dans l'assemblage étaient prises en compte. La cinétique de formation des produits de corrosion du zinc serait par exemple nécessaire.

Par ailleurs, il serait intéressant d'estimer les gradients de concentrations chimiques aussi bien dans l'épaisseur que dans le plan du joint adhésif, car des grandeurs mécaniques comme l'énergie d'adhérence apparente semblent très sensibles à ces paramètres.

CONCLUSIONS

L'objectif de cette étude était d'apporter une meilleure compréhension du vieillissement des assemblages collés acier galvanisé/époxy. Pour cela, la méthodologie mise en place consiste à analyser simultanément les propriétés physico-chimiques de l'adhésif époxy/dicyandiamide et la tenue mécanique des assemblages. Ainsi, une relation pseudo-linéaire a été établie entre les variations de la structure chimique de l'adhésif BM 1480R et la diminution de la contrainte à rupture des assemblages, au cours du vieillissement hygrothermique.

Une démarche multi-échelles a été déployée afin de relier des paramètres macroscopiques et nanométriques. Le comportement du joint adhésif est décrit localement grâce à l'utilisation de tests mécaniques adaptés et à des observations fines des faciès de rupture.

Le vieillissement hygrothermique de l'adhésif massif induit par la propagation de l'eau au sein de l'adhésif, entraîne l'hydrolyse des fonctions imine du réseau polymère et mène à la formation de liaisons carbonyle, a priori des fonctions urée et uréthane. Cette hydrolyse du réseau polymère a pour conséquence une baisse de la température de transition vitreuse et un affaiblissement des propriétés mécaniques de l'adhésif (déformation et contrainte à rupture). A long terme, la formation d'un réseau plus homogène, observée par la diminution de la largeur à mi-hauteur du pic de $\tan\delta$, semble être la conséquence de réactions chimiques de réarrangements et d'un lessivage des molécules de dicyandiamide et d'oligomères.

Les réactions d'hydrolyse proposées pour expliquer la dégradation de l'adhésif massif peuvent s'appliquer à l'adhésif dans l'assemblage, aucune différence notable entre les spectres infrarouge de l'adhésif dans l'assemblage et massif n'a été observée. Néanmoins, des analyses complémentaires par μ -spectroscopie Raman par exemple, seraient nécessaires pour indiquer la présence ou non d'une interphase de microstructure différente de l'adhésif massif, dans l'épaisseur du joint adhésif.

De part la complexité de l'état structural initial de l'adhésif, il est difficile de définir des chemins réactionnels précis lors du vieillissement hygrothermique. La modélisation cinétique des réactions de vieillissement est néanmoins envisageable. Des constantes cinétiques de consommation des fonctions imines ou de formation des fonctions carbonyles peuvent être calculées en prenant des valeurs de coefficient d'extinction moyen pour ces types de liaisons ($\epsilon_{(C=N)} = 5-880 \text{ kg.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{(C=O)} = 300-600 \text{ kg.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)¹⁷³. La concentration en fonctions aromatiques (bande à 1607 cm^{-1} _ $\epsilon = 240 \text{ kg.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)¹⁷⁴ peut être déterminée en utilisant des films de différentes épaisseurs.

Outre les réactions d'hydrolyse, la microstructure de l'adhésif est modifiée par la propagation de l'eau à l'interface charge/matrice époxy. La décohésion des charges, comme le carbonate de calcium hydrogéné, est susceptible de participer à la chute des propriétés mécaniques de l'assemblage. Le phénomène de gonflement n'a pas été mesuré dans cette étude. Mais il est fort probable qu'un gonflement du réseau époxy et du réseau interpénétré d'élastomères existe. Cela peut aussi entraîner la formation de cavités et augmenter la prise en eau de l'adhésif. Dans l'assemblage collé, le gonflement de l'adhésif pourrait conduire à de fortes contraintes internes et favoriserait la perte des propriétés mécaniques.

Un déplacement progressif de la localisation de la rupture au cours du vieillissement hygrothermique indique la formation d'une zone de faible cohésion à l'interface adhésif /acier galvanisé. La vitesse de dégradation de l'interface est d'autant plus importante que le taux d'humidité relative est élevé. La propagation de l'eau entraîne donc une dissolution anodique et/ou cathodique des oxydes métalliques en surface de l'acier galvanisé, mise en évidence par la formation d'une couche de produits de corrosion du zinc. Pour les dimensions de sections collées étudiées, la rupture adhésive tend à apparaître après les modifications importantes du réseau polymère. Néanmoins, elle contribue à la diminution des propriétés mécaniques à long terme.

Tous les indicateurs qualifiant la tenue mécanique des assemblages collés (contraintes à rupture et au seuil, déplacement à rupture, énergie d'adhérence apparente) diminuent au cours du vieillissement hygrothermique. Le caractère ductile du joint adhésif est notamment très rapidement affecté par la propagation de l'eau.

En mettant en relation l'évolution des phénomènes physico-chimiques avec la perte des propriétés mécaniques de l'assemblage, plusieurs relations sont ressorties. Tout d'abord, l'existence d'une concentration critique en eau à partir de laquelle, les contraintes au seuil et à rupture commencent à évoluer. Cette concentration critique ($\sim 1,2\%$) correspond aussi à l'augmentation significative de la quantité de fonctions carbonyles dans le réseau polymère et à la chute importante de T_g . Les critères en contraintes se sont avérés être les paramètres mécaniques ayant une variation proche de celle de l'état chimique de l'adhésif. En effet, une relation linéaire peut être établie entre la diminution de la contrainte à rupture et l'évolution de la concentration en groupements imine (1650 cm^{-1}) et carbonyle (1732 cm^{-1}).

A partir des corrélations entre la contrainte à rupture et l'évolution de la concentration en fonctions imines et carbonyles, des enveloppes de rupture ont pu être tracées. Ces enveloppes de rupture

permettent d'estimer le comportement à rupture de l'assemblage acier galvanisé/époxy sous des sollicitations mixtes, pour un état structural de l'adhésif vieilli. Des essais de sollicitation de l'assemblage collé à 45° sont en cours afin de définir plus précisément une loi sur les critères de rupture, définissant l'allure de l'enveloppe.

La contrainte à rupture utilisée pour la construction de ces enveloppes reste encore un critère global. Une modélisation des essais mécaniques est donc nécessaire pour définir une loi de comportement pour le joint adhésif. Dans cette optique, les essais mécaniques ont été réalisés de manière à exprimer un critère global, une contrainte, en fonction d'un critère local, le déplacement. Ainsi, il existe une donnée d'entrée relative au joint adhésif pour la modélisation de son comportement. La modélisation des essais de cisaillement sous Abaqus 6.9 est une perspective de cette étude (figure 93). Un début de modélisation a cependant été amorcé. Pour cela, l'adhésif est représenté par une couche d'éléments cohésifs, décrits par une loi de traction-séparation. Par une méthode inverse, une identification des paramètres mécaniques de l'adhésif devrait être obtenue. Pour l'instant, une seule couche d'éléments cohésifs est envisagée, ce qui limite la description du comportement de l'adhésif à des temps de vieillissement où la rupture est cohésive.

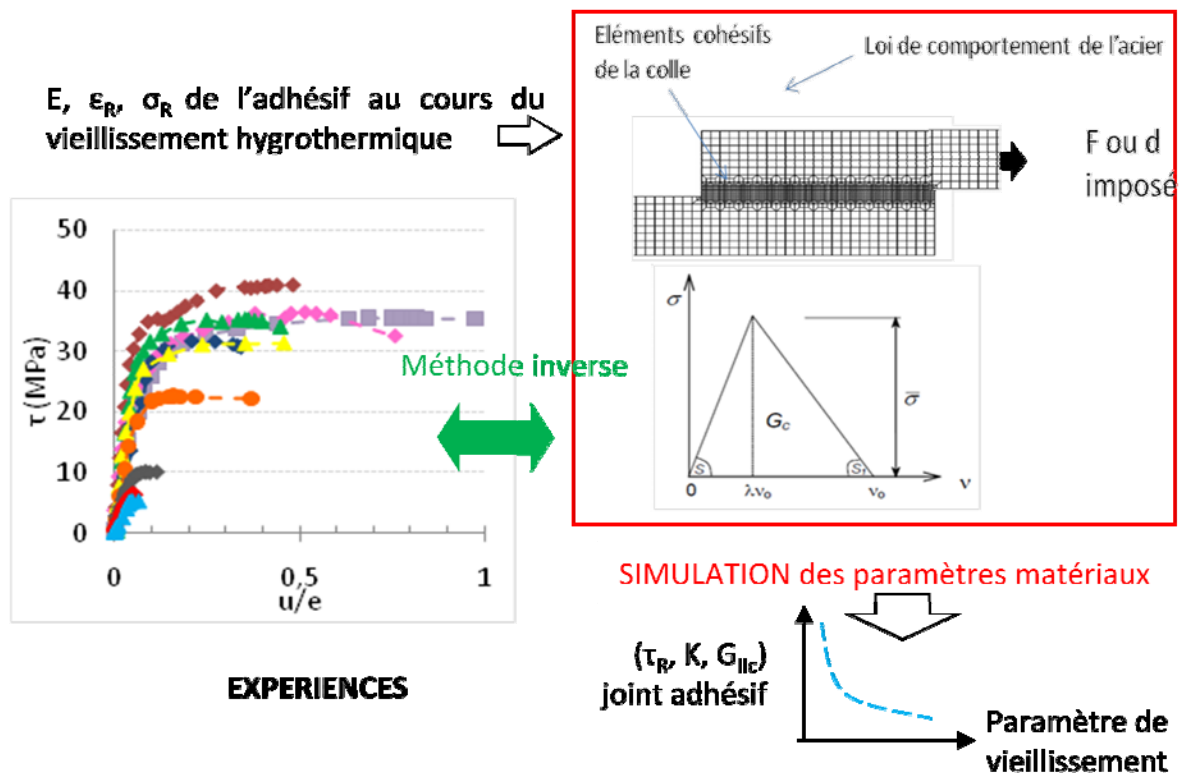


Figure 93 : Schéma du principe de la modélisation envisagée

Cette étude a permis de mettre en évidence que la chute des propriétés mécaniques d'un assemblage collé acier galvanisé/adhésif époxy-dicyandiamide est directement lié à l'évolution chimique de l'adhésif au cours du vieillissement hygrothermique. Il ressort aussi que la cinétique de formation des oxydes métalliques semble indépendante de la cinétique d'hydrolyse du réseau polymère. Plus les dimensions de la section collée seront importantes (c'est-à-dire, la vitesse de saturation du joint lente), plus les phénomènes d'interface seront susceptibles de se superposer aux variations de l'état physico-chimique de l'adhésif. Ainsi pour modéliser le vieillissement hygrothermique des assemblages collés étudiés et estimer leur durée de vie, les paramètres à prendre en compte sont :

- La vitesse de saturation en eau du joint adhésif (gradient de concentration)
- La cinétique des réactions d'hydrolyse
- La cinétique de formation des produits de corrosion du substrat
- La modélisation du comportement mécanique du joint adhésif sous des sollicitations à 0°, 45°, 90°.

L'utilisation d'un logiciel tel que ComsolMultiphysics serait nécessaire pour lier les paramètres physico-chimiques (concentration en fonctions chimiques, Tg) aux paramètres mécaniques (contrainte à rupture, contrainte au seuil, énergie d'adhérence, déplacement à rupture).

Il est à noter que ce modèle ne prendrait en compte que les phénomènes irréversibles pouvant intervenir dans le réseau polymère. Par ailleurs, la cinétique des réactions d'hydrolyse dépend de l'état structural initial de l'adhésif et il a été montré que selon les conditions de réticulation, l'état structural initial pouvait évoluer, notamment les concentrations en fonctions nitrile, imine et iminoéther. Une étude complémentaire de l'évolution de différents états physico-chimiques initiaux au cours du vieillissement hygrothermique serait nécessaire pour évaluer les cinétiques d'hydrolyse. Cette étude complémentaire permettrait d'estimer la durée de vie des assemblages collés quelque soit leur position dans la caisse en blanc d'un véhicule et de dimensionner les assemblages pour le cas le plus critique. Une idée des variations de l'état physico-chimique de l'adhésif et de l'interface pour des assemblages collés ayant subi des cycles de cuisson différents est apportée en Annexe 1 par les études infrarouge d'assemblages collés vieillis en cataplasme humide, malgré le côté très empirique de ce test.

Bibliographie

- [1] L. Peroni, M. Avalle, G. Belingardi. Comparison of the energy absorption capability of crash boxes assembled by spot-welded and continuous joining techniques. *International Journal of Impact Engineering*. 36 (2009) 498-511.
- [2] RD Adams. *Adhesive Bonding. Science, technology and applications*. Chapter 16: Automobiles (K. Dilger). Adams R.D (Ed.). GBR : Woodhead Publishing (2005) 355-385.
- [3] A. F. Santos, H. Wiebeck, R. M. Souza, C. G. Schön. Instrumented indentation testing of an epoxy adhesive used in automotive body assembling. *Polymer Testing*. 27 (2008) 632-637.
- [4] L. Greve, F. Andrieux. Deformation and failure modelling of high strength adhesives for crash simulation. *Int. J. Fract.* 143 (2007) 143-160.
- [5] D. Morin, G. Haugou, . Bennani, F. Lauro. Identification of a new failure criterion for toughened epoxy adhesive. *Engineering Fracture Mechanics*. 77 (2010) 3481-3500.
- [6] S. Burr, A. Lutz, D. Symietz. Crash durable structural adhesives – Fatigue and durability evaluation of a 7 Series car body. *FISITA World Automotive Congress* (2008). 363-376.
- [7] M. Bordes, P. Davies, J-Y. Cognard, L. Sohier, V. Sauvart-Moynot, J. Galy. Prediction of long term strength of adhesively bonded steel/epoxy joints in sea water. *Int. J. of Adhes. Adhes.* 29 (2009) 595-608.
- [8] M.P.Zanni-Deffarges, M.E.R. Shanahan. Diffusion of H₂O into an epoxy adhesives: comparison between bulk behaviour and adhesive joints. *Int. J. Adhes. Adhes.* 15 (1995) 137-142.
- [9] J. Cognard. *Science et technologie du collage*. Ed. PPUR presses polytechniques et universités romandes. Chapitre 8 : Durée de vie des joints collés (2000) 253-295.
- [10] C.L. Soles, A. F. Yee. A discussion of the molecular mechanisms of moisture transport in epoxy resins. *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*. 38 (2000) 792-802.
- [11] M. Ganem, B. Mortaigne, V. Bellenger, J. Verdu. Hydrolytic ageing of vinyl ester materials. Part 1. Ageing of prepolymers and model compounds. *Polym. Networks Blends*. 4 (1994) 87-92.
- [12] J.P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R.J.J. Williams. *Thermosetting polymers*. Ed. Marcel Dekker Inc. (2002).
- [13] J.P. Pascault, R.J.J. Williams. *Epoxy polymers : New materials and innovations*. Ed. Wiley-VCH. (2010).
- [14] D. Caille, J.P. Pascault, L. Tighzert. Reaction of a diepoxide with a diisocyanate in bulk. (I. Use of a tertiary amine catalyst / II. Use of an imidazole or a blocked isocyanate catalysts). *Polymer bulletin*. 24 (1990) 23-(30-31)-38.
- [15] RD Adams. *Adhesive bonding science, technology and applications*. Chapter 2 What are adhesives and sealants and how do they work? (J. Comyn). Adams R.D. (Ed.). GBR : Woodhead Publishing (2005) 23-51.
- [16] I.T Smith. The mechanism of the crosslinking of epoxide resins by amines. *Polymer*. 2 (1961) 95-108.
- [17] Lee H. and Neville K. *Handbook of epoxy resins*. Chapitre 5. Ed. Mc graw-Hill, New-York (1982).
- [18] A.C. Grillet, J. Galy, J-P. Pascault, I. Bardin. Effets of the structure of the aromatic curing agent on the cure kinetics of epoxy networks. *Polymer*. 30 (1989)2094-2103.
- [19] S.G. Prolongo. Comparative study on the adhesive properties of different epoxy resins. *Int. J. Adhes.*26,125-132 (2006).
- [20] M.Gundjian, K.C. Cole. Effect of Copper on the Curing and Structure of a DICY-Containing Epoxy Composite System. *Journal of Applied Polymer Science*. 75 (2000) 1458-1473.
- [21] D. Fata, W. Possart. Aging behaviour of a Hot-Cured Epoxy System. *Journal of Applied Polymer Science*. 99 (2006) 2726-2736.
- [22] T.F. Saunders, M.F. Levy, J. F. Serino. Mechanism of the tertiary amine - catalyzed dicyandiamide cure of epoxy resins. *Journal of Polymer Science: Part A-1*. Vol.5. (1967) 1609-1617

-
- [23] Y.G. Lin. Formation et caractérisation d'un réseau époxyde. Effet renforçant d'une interphase élastomère entre une charge et ce réseau. Thèse de doctorat. INSA Lyon. (1986)
- [24] S.A. Zahir. The mechanism of the cure of epoxide resins by cyanamide and dicyandiamide. *Adv. Org. Coat. Sci. Technol.* 4 (1982) 83-101.
- [25] M.D Gilbert, N.S Schneider, W.J MacKneight. Mechanism of the dicyandiamide/epoxyde reaction. *Macromolecules.* 24 (1991) 360-369.
- [26] A. Pfitzmann, E. Fliedner, M. Fedtke. Curing of epoxy resins with dicyandiamide : NIR and IR investigation of isolated main products. *Polym Bull.* 32 (1994) 311-317.
- [27] M-F. Grenier-Loustalot, M-F Bente, P. Grenier. Réactivité du dicyandiamide vis à vis des groupements O- et N-époxydes. 2-cinétiques et mécanismes de réaction des systèmes mono et difonctionnels en absence et présence de fibre. *P. Eur. Polym. J.* 29(1993) 689-704.
- [28] K.I. Ivanova et al. Hygrothermal aging of rubber modified and mineral filled dicyandiamide cured DGEBA epoxy resin. I. Diffusion behaviour. *Journal of Applied Polymer Science*, vol 82 (2001) 3468-3476.
- [29] RD Adams. *Adhesive Bonding. Science , technology and applications.* Chapter 1: History of adhesive bonding (P.A Fay). Adams R.D (Ed.). GBR : Woodhead Publishing (2005) 3-22
- [30] J.Y. Cognard, P. Davies, L. Sohier, R. Créac'hacdec. A study of the non linear behavior of adhesively bonded composite assemblies. *Composite Structures.* 76 (2006) 34-46.
- [31] S. Fellahi, N. Chiki, M. Bakar. Modification of epoxy resin with kaolin as toughening agent. *Journal of Applied Polymer Science.* 82 (2000) 861-878.
- [32] W.B. Xu. W-B Xu, S-P Bao, S-J Shen, G-P Hang, Pi-S He. Curing kinetics of epoxy resin-imidazole-organic montmorillonite nanocomposite determined by differential scanning calorimetry. *Journal of Applied Polymer Science.* 88 (2003) 2932-2941.
- [33] S. Joannès, J. Renard, V. Gantchanko. The role of talc particles in a structural adhesive submitted to fatigue loadings. *International Journal of Fatigue.* 32 (2010) 66-71.
- [34] SMR Khalili. A. Shokuhfar, S.D. Hoseini, M. Bidkhorji, S. Khalili, R.K. Mittal. Experimental study of the influence of adhesive reinforcement in lap joints composite structures subjected to mechanical loads. *Int. J. Adhes. Adhes.* 28 (2008) 436-444.
- [35] L. Bécu,-Longuet, A. Bonnet, C. Pichot, H. Sautereau, A. Maazouz. Epoxy networks toughened by core-shell particles : influence of the particle structure and size on the rheological and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science.* 72 (1999) 849-858.
- [36] N. Chikhi, S. Fellahi, M. Bakar. Modification of epoxy resin using reactive liquid (ATBN) rubber. *European Polymer Journal* 38 (2002) 251-264.
- [37] B. Russell, R. Chartoff. The influence of cure conditions on the morphology and phase distribution in a rubber modified epoxy resin using scanning electron microscopy and atomic force microscopy. *Polymer* 46 (2005) 785-798.
- [38] G. Tripathi, D. Srivastava. Studies on the physico-mechanical and thermal characteristics of blends of DGEBA epoxy, 3,4 epoxy cyclohexylmethyl, 3',4'-epoxycyclohexane carboxylate and carboxyl terminated butadiene co-acrylonitrile (CTBN). *Materials Science and Engineering A.* 496 (2008) 483-493.
- [39] M. Abadyan, V. Khademi, R. Bagheri, H. Haddadpour, M.A. Kouchkzadeh, M. Farsadi. Use of rubber modification technique to improve fracture-resistance of hoop wood composites. *Material and Design.* vol. 30. Issue 6 (2009) 1976-1984.
- [40] R. Thomas, D. Yumei, H. Yuelong, Y. Le, P. Moldenaers, Y. Weimin, T. Czigany, S. Thomas. Miscibility, morphology, thermal, and mechanical properties of a DGEBA based epoxy resin toughened with a liquid rubber. *Polymer* 49 (2008) 278-294.
- [41] R.A. Pearson, A.F Yee. Toughening Mechanisms in Elastomer-Modified Epoxies. Part 3: The Effect of Cross-Link Density. *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 2571-2580.
- [42] H. Harani, S. Fellahi, M. Bakar. Toughening of epoxy resin using hydroxyl-terminated polyesters. *Journal of Applied Polymer Science.* 71 (1999) 29-38.

-
- [43] D. Verchère, H. Sautereau, J.P. Pascault, S.M. Moschiar, C.C. Riccardi, R.J.J. Williams. Miscibility of epoxy monomers with carboxyl-terminated butadiene-acrylonitrile random copolymers. *Polymer*. 30 (1989) 107-115.
- [44] I. McEwan, R.A. Pethrick, S.J. Shaw. Water absorption in a rubber-modified epoxy resin ; carboxy terminated butadiene acrylonitrile-amine cured epoxy system. *Polymer*. 40 (1999) 4213-4222.
- [45] AJ Kinloch. Adhesives in engineering. Proceedings of the I Mech E. Part G. Journal of aerospace engineering. 211 (1997) Number 5.
- [46] S.Kunz-Douglass, P.W.R.Beaumont, M.F. Ashby. A model for the toughness of epoxy-rubber particulate composites. *Journal of Materials Science* 15 (1980) 1109-1123.
- [47] F.J. Guild, A.J. Kinloch. Modelling the properties of rubber-modified epoxy polymers. *Journal of Material Science* 30 (1995) 1689- 1697.
- [48] Y Haung, AJ Kinloch. Modelling of the toughening mechanisms in rubber-modified epoxy polymers. Part I Finite element analysis studies. *Journal of Material Science* 27 (1992) 2753-2762.
- [49] J. Du, M.D. Thouless, A.F. Yee. Effect of rate on crack growth in a rubber-modified epoxy. *Acta mater*. 48 (2000) 3581-3592.
- [50] B.R.K. Blackman, A.J. Kinloch, F.S. Rodriguez Sanchez, W.S. Teo, J.G. Williams. The fracture behavior of structural adhesives under high rates of testing. *Engineering Fracture Mechanics*. 76 (2009) 2868-2889.
- [51] A.J. Kinloch, J.H. Lee, A.C. Taylor, S. Sprenger, C. Eger, D. Egan. Toughening structural adhesives via nano- and micro-phase inclusions. *The Journal of Adhesion*. 79 (2003) 867-873.
- [52] Jun Ma, M-S. Mo, X-S. Du, P. Rosso, K. Friedrich, H-C. Kuan. Effect of inorganic nanoparticles on mechanical property, fracture toughness and toughening mechanism of two epoxy systems. *Polymer* 49 (2008) 3510-3523.
- [53] E. Girard-Reydet, V. Vicard, J.P. Pascault, H. Sautereau. Polyetherimide-modified epoxy networks : influence of cure conditions on morphology and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 65 (1997) 2433-2445.
- [54] A.J. Kinloch, M.L. Yuen, S.D. Jenkins. Thermoplastic-toughened epoxy polymers. *Journal of Materials Science* 29 (1994) 3781-3790.
- [55] D.J Hourston, J.M Lane, H.X Zhang. Toughening of epoxy resin with thermoplastics : 3. An investigation into the effects of composition on the properties of epoxy resin blends. *Polymer International*. 42 (1997) 349-355.
- [56] R.A. Pearson, A.F.Yee. Toughening mechanisms in thermoplastic-modified epoxies : 1. Modification using poly(phenylene oxide). *Polymer*. 34 (1993) 3658-3670.
- [57] M.Rutnakornpituk. Thermoplastic toughened epoxy networks and their toughening mechanisms in some systems. *Naresuan university Journal*.13 (1) (2005) 73-83.
- [58] J.M. Dean, P.M. Lipic, R.B. Grubbs, R.F. Cook, F.S. Bates. Micellar structure and mechanical properties of block copolymer-modified epoxies. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 39 (2001) 2996-3010.
- [59] J. Wu, Y. S. Thio, F. S. Bates. Structure and properties of PBO-PEO diblock copolymer modified epoxy. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Chemistry*. 43 (2005) 1950-1965.
- [60] R.M. Hydro, R.A. Pearson. Epoxies toughened with triblock copolymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 45 (2007) 1470-1481.
- [61] N. Chikhi, S. Fellahi, M. Bakar. Modification of epoxy resin using reactive liquid (ATBN) rubber. *European Polymer Journal* 38 (2002) 251-264.
- [62] H. Kishi, A. Nagao, Y. Kobayashi, S. Matsuda, T. Asami, A. Murakami. Carboxyl terminated butadiene acrylonitrile rubber/epoxy polymer alloys as damping adhesives and energy absorbable resins. *Journal of Applied Science*. 105 (2007) 1817-1824.
- [63] K.H.Hsieh, J.L.Han, C.T.Yu, S.C.Fu.Graft interpenetrating polymer networks of urethane-modified bismaleimide and epoxy (I) : Mechanical behavior and morphology. *Polymer*. 42 (2001) 2491-2500.
- [64] H.Harani, S.Fellahi, M.Bakar. Toughening of epoxy resin using synthesized polyurethane prépolymère based on hydroxyl-terminated polyesters. *Journal of Applied Polymer Science*.70 (1998) 2603-2618.
- [65] R. Müllhaupt. Flexibility or toughness? The design of thermoset toughening agents. *CHIMIA International Journal of Chemistry*. 44 (1990) 43-52.

-
- [66] J.A. Bishopp. The chemistry and properties of a new generation of toughened epoxy matrices. *Int. J. Adhesion and Adhesives*. 12 (1992) 178-184.
- [67] S. Maeda. Surface chemistry of galvanized steel sheets relevant to adhesion performance. *Progress in Organic Coatings*. 28 (1996) 227-238.
- [68] A.R. Marder. The metallurgy of zinc-coated steel. *Progress in Materials Science* 45 (2000) 191-271.
- [69] J.-M. Maigne, V. Vaché and M. Repoux. Surface chemistry and reactivity of skin passed hot dip galvanized coating. *Rev. Met. Paris*. 1 (2009) 41-47.
- [70] G. A. El-Madhy, A. Nishikata, T. Tsuru. Electrochemical corrosion monitoring of galvanized steel under cyclic wet-dry conditions. *Corrosion Science* 42 (2000) 183-194.
- [71] B. Chico, D. de la Fuente, E. Almeida, M. Morcillo, J.A. Gonzalez, E. Otero. Lap-joint corrosion of precoated materials for building applications. *Surface & Coatings Technology*. 190 (2005) 65-74.
- [72] E. Almeida, M. Marcillo. Lap-joint corrosion of automotive coated materials in chloride media. Part1- Electrogalvanized steel. *Surface & Coatings Technology*. 124 (2000) 169-179.
- [73] F.Hana, N. Nassif. Factors affecting the quality of hot-dip-galvanized steel sheets. *Surfaces technology*. 21 (1984) 27-37.
- [74] M. Nakazawa, G.A. Somarjai. Coadsorption of water and selected aromatic molecules to model the adhesion of epoxy resins on hydrated surfaces of zinc oxide and iron oxide. *Appl. Surf. Sci.* 84 (1995) 309-323.
- [75] C. Szumilo. Etude par spectroscopie vibrationnelle de l'interaction de molécules organiques (époxydes, anhydrides, acides) avec des substrats de zinc polycristallins. Thèse de doctorat à l'Université Pierre et Marie Curie. Paris VI. (1994).
- [76] C. Szumilo, P. Dubot, D. Verchère, H. Hocquaux, M. Rei Vilar, P. Dumas. Interaction of epoxide molecules on chemically modified zinc surfaces by vibrational spectroscopy. 3rd International Conferendce on Adhesion and Surface analysis. Loughborough University of Technology. UK (1994).
- [77] D. Arayasantiparb, S. Mc Knight, M. Libera. Compositional variation within the epoxy/adherend interphase. *J. Adhesion. Sci. Technol.* 15 (2001) 1463-1484..
- [78] W. Possart, J-K. Krüger, C. Wehlack, U. Müller, C. Petersen, R. Bactavachalou, A. Meiser. *C.R. Chimie* 9 (2006) 60-79.
- [79] A.Meiser, C. Kübel, H. Schäfer, W. Possart. Electron microscopic studies on the diffusion of metal ions in epoxy-metal interphases. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 30(2010) 170-177.
- [80] A.J. Kinloch, M.S.G. Little, J.F. Watts. The role of interphase in the environmental failure of adhesive joints. *Acta Mater.* 48 (2000) 4543-4553.
- [81] S. Bentadjine, R. Petiaud, A.A. Roche, V. Massardier. Organo-metallic complex characterization formed when liquid epoxy-diamine mixtures are applied onto metallic substrates. *Polymer* 42 (2001) 6271-6282.
- [82] P. Montois, V. Nassiet, J. A. Petit, Y. Baziard. Viscosity effect on epoxy-diamine/metal interphases. Part I: Thermal and thermomechanical behaviour. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. 26 (2006) 391-399.
- [83] M. Aufray, A. A. Roche. Is gold always chemically passive? Study and comparison of the epoxy-amine/metals interphases. *Applied Surface Science*. 254 (2008) 1936-1941.
- [84] R.O. Carter, R.A. Dickie, J. W. Holubka, N.E. Lindsay. Infrared studies of interfacial reactions of dicyandiamide on zinc. *Ind. Eng. Chem. Res.* 28 (1989) 51-57.
- [85] J. W. Holubka, J. C. Ball. Molecular modeling of reduction reactions of dicyandiamide on zinc: a theoretical study of epoxy adhesive/ galvanized steel adhesion. *J. of Adhesion Science and Technology*. 4 (1990) 443-452.
- [86] M. Debski, MER Shanahan and J. Schultz. Mechanisms of contaminant elimination by oil-accomodating adhesives. Part II : A model of the process involved. *Int. J. Adhes. Adhes.* 6 (1986) July-No3.
- [87] M.Greiveldinger, M.E.R. Shanahan, D. Jacquet, D. Verchère. Oil-covered substrates: a model study of the evolution in the interphase during cure of an epoxy adhesive. *J. Adhesion*. 73 (2000) 179-195.
- [88] M. Greiveldinger. Mécanisme d'adhésion sur tôles grasses et tenue mécanique en milieu humide. Thèse de Doctorat. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (2000).

-
- [89] E. Chipot. Mécanismes d'adhésion et de vieillissement d'assemblages collés. Thèse de doctorat à l'Université de Haute-Alsace (2002).
- [90] G. Doyle, R.A. Pethrick. Environmental effects on the ageing of epoxy adhesive joint. *Int. J. Adh. Adh.* 29(2009) 77-90.
- [91] WR Broughton and RD Mera. NPL Report CMMT(A)61. Review of durability test methods and standards for assessing long term performance of adhesive joints. 1997
- [92] A.J. Kinloch. Durability of structural adhesives. Introduction. Ed. A.J. Kinloch. Applied Science Publishers, London and New York (1983) 18-35.
- [93] RD Adams. Adhesive Bonding. Science, technology and applications. Chapter 6: Environmental (durability) effects (J. Comyn). Adams R.D (Ed.). GBR : Woodhead Publishing (2005) 123-142.
- [94] J-A.Petit, Y. Baziard, V. Nassiet, B. Hassoune-Rhabbour. Durabilité des assemblages collés. Etude. *Techniques de l'Ingénieur*. BM 7 666. (2005).
- [95] R.A. Gledhill, A.J. Kinloch, S.J. Shaw. A model for predicting joint durability. *The journal of Adhesion*. 11 (1980) 3-15.
- [96] D.M. Brewis, J. Comyn et al. The effect of humidity on the durability of aluminium-epoxide joints. *Int. J. Adhes. Adhes.* 10 (1990) 247-253.
- [97] S. Popineau, M.E.R Shanahan. Simple model to estimate adhesion of structural bonding during humid ageing. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 26 (2006) 363-370.
- [98] M-L. Abel, R.P. Digby, I.W. Fletcher, J.F. Watts. Evidence of specific interaction between γ -glycidoxypropyltrimethoxylane and oxidized aluminium using high-mass resolution ToF-SIMS. *Surf. Interface Anal.* 29 (2000) 115-125.
- [99] M.R.Bowditch. The durability of adhesive joints in the presence of water. *Int. J. Adhesion and adhesives*. Vol 16 (1996) 73-79.
- [100] P.Nogueira, C. Ramirez, A.Torres, M.J. Abad, J.Cano, J.Lopez, I.Lopez-Bueno, L.Barral.Effect of water sorption on the structure and mechanical properties of an epoxy resin system. *Journal of Applied Polymer Science*. 80 (2001) 71-80.
- [101] P.Bonniau, A.R. Bunsell. Water Absorption by glass fibre reinforced epoxy resin. *Composite Structures*.Ed. I.H. Marshall. *App. Sci. Pol.*(1981)92-105
- [102] D.M. Brewis, J. Comyn and J.L. Tegg. *Int. J. Adhesion and Adhesives* (1980) 35-39.
- [103] H.G. Carter, K.G. Kibler. Langmuir-type model for anomalous moisture diffusion in composite resins. *J. Composite materials*. 12 (1978) 118-130.
- [104] T.G. Fox, P.J. Flory. The glass temperature and related properties of polystyrene. Influence of molecular weight. *Journal of Applied Polymer Science*. 14 (1954) 315-319.
- [105] F.N. Kelley, F. Bueche. Viscosity and glass transition temperature relation for polymer-diluent systems. *Journal of Applied Polymer Science*. 50 (1961) 549-556.
- [106] KI Ivanova, RA Pethrick, S. Affrossman. Investigation of hydrothermal ageing filled rubber toughened epoxy resin using dynamic mechanical thermal analysis and dielectric spectroscopy. *Polymer* 41 (2000) 6787-6796.
- [107] C.Bockenheimer, D.Fata, W.Possart. New aspects of aging in epoxy networks. II-Hydrothermal aging. *Journal of Applied Polymer Science*. 91 (2004) 369-377.
- [108] J P. Soulier, R. Berruet, A. Chateauminois, B. Chabert, R. Gauthier. Interaction of fibre-reinforced epoxy composites with different salt water solutions including isotonic liquids. *Polymer Communications*. 29 (1988) 243-246.
- [109] K.I. Ivanova, R.A. Pethrick, S. Affrossman. Hygrothermal aging of rubber modified and mineral filled dicyandiamide cured DGEBA epoxy resin. II.Dynamic Mechanical Thermal Analysis. *Journal of Applied Polymer Science*. 82 (2001) 3477-3485.
- [110] G.Z.Xiao, M. Delamar, M.E.R. Shanahan. Irreversible interactions between water and DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal aging. *Int. J. Appl. Polym. Sci.* 65 (1997) 449-458.

-
- [111] G.Z. Xiao, M.E.R. Shanahan. Swelling of DGEBA/DDA epoxy resin during hydrothermal ageing. *Polymer*. 39 (1998) 3253-3260.
- [112] S-G. Hong, J-S. Tsai. The effect of metal surfaces on the adsorption and degradation behavior of an epoxy/amidoamine system. *Macromol. Mater. Eng.* 276/277 (2000) 59-65.
- [113] MF Guimon et al. Application of X-ray photoelectron spectroscopy to the study of degradation mechanisms of epoxy-bonded joints of zinc coated steel. *Applied Surface Science* 108 (1997) 149-157.
- [114] R.A. Dickie, J.W. Holubka, J.E. Devries. Interfacial chemistry of corrosion-induced bond degradation for epoxy/dicyandiamide adhesive bonded to cold-rolled and galvanized steels. *J. Adhesion Sci. Technol.* 4 (1990) 57-67.
- [115] A.J. Kinloch, C.F. Korenberg, K.T. Tan, J.F. Watts. Crack growth in structural adhesive joints in aqueous environments. *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 6353-6370.
- [116] M.F. Fitzpatrick, J.F. Watts. Adhesive bonding of hot-dipped galvanised steel: use of ToF-SIMS for forensic analysis of failed joints. *Surface and Interface Analysis*. 27 (1999) 705-715.
- [117] D. Cardot. Vieillessement accéléré type cataplasme humide de colles structurales : étude à différentes températures. Synthèse de stage PSA. 24/08/2000.
- [118] C. Bockenheimer, D. Fata, W. Possart. New aspects of ageing in epoxy network. I- Thermal ageing. *Journal of Applied Polymer Science*. 91 (2004) 361-368.
- [119] P. A. Fay, A. Maddison. Durability of adhesively bonded steel under salt spray and hygrothermal stress conditions. *Int. J. Adhes. Adhes.* 10 (1990) 179-186.
- [120] M.K. Lian. Study of durability of epoxy bonded joints in aqueous environments. Thèse de doctorat. Université de l'Institut Polytechnique de Virginie. (1998).
- [121] RD Adams. Adhesive Bonding. Science, technology and applications. Chapter 9: Fracture mechanics of adhesive bonds (D.A. Dillard) Adams R.D. (Ed.). GBR : Woodhead Publishing (2005) 189-208.
- [122] J. Cognard. Science et technologie du collage. Ed. PPUR presses polytechniques et universités romandes. Chapitre 3 : Mesure des propriétés d'un joint collé (2000) 92.
- [123] L.J. Hart Smith. A peel-type durability test coupon to assess interfaces in bonded, co-bonded, and co-cured composite structures. *Int. J. Adhes. Adhes.* 19 (1999) 181-191.
- [124] J-A. Petit, Y. Baziard, V. Nassiet, B. Hassoune-Rhabbour. Durabilité des assemblages collés. Approche prédictive. *Techniques de l'ingénieur BM 7 667*. (2006).
- [125] T. Andersson, A. Biel. On the effective constitutive properties of a thin adhesive layer loaded in peel. *Int. J. Frac.* 141 (2006) 227-246.
- [126] K. Salomonsson, T. Andersson. Modeling and parameter calibration of an adhesive layer at the meso level. *Mechanics of Materials*. 40 (2008) 48-65.
- [127] B.R.K. Blackmann, A.J. Kinloch, M. Paraschi. The determination of the mode II adhesive fracture resistance, G_{IIc} , of structural adhesive joints: an effective crack length approach. *Engineering Fracture Mechanics*. 72 (2005) 877-897.
- [128] Bernard Gineste. Assemblages de structures en matériaux composites par stratification d'un élément de liaison : caractérisation de l'endommagement. Thèse de doctorat. Ecole centrale de Nantes. (1993).
- [129] Péchiney Rhenalu. Flat rolled products. Le collage de l'aluminium. (1992) pages 28-37.
- [130] L.D.R. Grant, R.D. Adams, Lucas F.M. da Silva. Experimental and numerical analysis of single-lap joints for automotive industry. *Int. J. Adhes. Adhes.* 29 (2009) 405-413.
- [131] L.D.R. Grant, R.D. Adams, Lucas F. M. da Silva. Effect of the temperature on the strength of adhesively bonded single lap and T joints for the automotive industry. *Int. J. of Adhes. Adhes.* 29 (2009) 535-542.
- [132] J.L. Lataillade, D. Grapotte, F. Cayssials. The impact resistance of CTBN-modified epoxy adhesive joints. *Journal de Physique IV. Colloque C8, supplément au Journal de Physique III*. 4 (1994) 771- 776.
- [133] O. Mario. Etude du vieillissement des assemblages structuraux acier/aluminium : influence de l'environnement sur le dimensionnement. Thèse de doctorat à l'Ecole des Mines de Paris (2007).

-
- [134] J.Y. Cognard, P. Davies, B. Gineste, L. Sohier. Development of an improved adhesive test method for composite assembly design. *Composite Science and Technology*. 65 (2005) 359-368.
- [135] J.Y. Cognard, R. Créac'hacdec, L. Sohier, P. Davies. Analysis of the non linear behaviour of adhesives in bonded assemblies. Comparison of TAST and Arcan tests. *Int.J. Adhes. Adhes.* 28 (2008) 393-404.
- [136] R.S. Court, M.P.F. Sutcliffe, S.M. Tavakoli. Ageing of adhesively bonded joints_fracture and failure analysis using video imaging techniques. *Int. J. Adhes. Adhes.* 21 (2001) 455-463.
- [137] M.-P. Moutrille, K. Derrien, D. Baptiste, X. Balandraud, M. Grédiac. Through-thickness strain field measurement in a composite/aluminium adhesive joint. *Composites: Part A* 40 (2009) 985-996.
- [138] M. Puyo-Pain, F. Hild, J. Lamon. Méthodes de mesures de champs et d'identification des propriétés élastiques par corrélation d'images numériques. *Revue des Composites et Matériaux Avancés*. 15 (2005) 19-31.
- [139] L. Chevalier, Y. Marco. Applications de la mesure de champs à la caractérisation uniaxiale ou multiaxiale des matériaux polymères. *Rhéologie*. 6 (2004) 45-53.
- [140] W. Brocks, A. Cornec and I. Scheider. *Comprehensive structural integrity*. Vol 3. Numerical and computational methods. Chap. 3.03. Computation Aspects of non linear fracture mechanics. Ed in-chief: I. Milne, R.O. Richie, B. Karihaloo. (2003) 155-158.
- [141] M. F. S. F. De Moura, J.P.M. Gonçalves, J.A.G. Chousal, R.D.S.G. Campilho. Cohesive and continuum mixed-mode damage models applied to the simulation of the mechanical behavior of bonded joints. *Int. J. Adhes. Adhes.* 28 (2008) 419-426.
- [142] M. Alfano, F. Furguele, L. Pagnotta, G. H. Paulino. Analysis of fracture in aluminium joints bonded with a bi-component epoxy adhesive. *Journal of testing and Evaluation*. 39 (2011) Issue 2.
- [143] Y. Hua, A.D. Crocombe, M.A. Wahab, I.A. Ashcroft. Continuum damage modelling of environmental degradation in joints bonded with EA9321 epoxy adhesive. *Int. J. Adhes. Adhes.* 28 (2008) 302-313.
- [144] A.L. Gurson. Continuum theory of ductile rupture by void nucleation and growth: Part I _ Yield criteria and flow rules for porous ductile media. *Journal of Engineering Materials and Technology*. 99 (1977) 2-15.
- [145] B.R.K. Blackmann, H. Hadavinia, A. J. Kinloch, J. G. Williams. The use of a cohesive zone model to study the fracture of fibre composites and adhesively-bonded joints. *Int. J. of Fract.* 119 (2003) 25-46.
- [146] A. M. G. Pinto, A. G. Magalhães, R. D. S. G. Campilho, M.F.S.F. de Moura, A. P. M. Baptista. Single-Lap Joints of similar and dissimilar adherends bonded with an acrylic adhesive. *The Journal of Adhesion*. 85 (2009) 351-376.
- [147] K. Matous, M. G. Kulkarni, P. Geubelle. Multiscale cohesive failure modeling of heterogeneous adhesives. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 56 (2008) 1511-1533.
- [148] L.F.M. da Silva. Modeling of Adhesively Bonded Joints. Chapter 8: Environmental Degradation (A.D. Crocombe, I.A. Ashcroft, M.M. Abdel Wahab). A. Öchsner (eds). Springer Verlag Berlin Heidelberg (2008) 225-241.
- [149] Lettre du CNEP N°23. Vers une évaluation en conditions d'essais accélérés de la sécurité des collages. Janvier 2007.
- [150] V.M. Karbhari, Q. Wang. Multi-frequency dynamic mechanical thermal analysis of moisture uptake in E-glass/vinylester composites. *Composites Part B : Engineering*. 35 (2004) 299-304.
- [151] G.Z. Xiao, M.E.R. Shanahan. Water absorption and desorption in an epoxy resin with degradation. *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*. 35 (1997) 2659-2670.
- [152] Lutz et al. Process for applying a streamable epoxy adhesive. US 2008/0009589 A1. Jan. 10, 2008.
- [153] N. Poisson, G. Lachenal, H. Sautereau. Near- and mid-infrared spectroscopy studies of an epoxy reactive system. *Vibrational Spectroscopy*. 12 (1996) 237-247.
- [154] G. Tripathi, D. Srivastava. Effect of carboxyl-terminated poly(butadiene-co-acrylonitrile) (CTBN) concentration on thermal and mechanical properties of binary blends of diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) epoxy resin. *Materials Science and Engineering A443* (2007) 262-269.

-
- [155] V.D. Ramos, H.M.da Costa, V.L.P. Soares, R.S.V. Nascimento. Modification of epoxy resin: a comparison of different types of elastomer. *Polymer Testing*. 24 (2005) 387-394.
- [156] S. Siggia. *Quantitative Organic Analysis*. 3rd Ed. Wiley. New-York. (1967) 242.
- [157] S-G. Hong, C-S. Wu. DSC and FTIR analysis of the curing behaviors of epoxy/DICY/solvent open systems. *Thermochimica Acta*. 316 (1998) 167-175.
- [158] L. Li, Q. Wu, S. Li, P. Wu. Study of the infrared spectral features of an epoxy curing mechanism. *Applied Spectroscopy*. 62 (2008) 1129-1136.
- [159] L.L. Sorbrinho, M. Ferreira, F.L. Bastian. The effects of water absorption on an ester vinylester resin system. *Materials Research*. 12 (2009) 353-361.
- [160] J. Ch. Gaukler, O. Devriendt, P. Marino, J.F. Watts, W. Possart. Curing processes of epoxy-dicyandiamide adhesives affected by an accelerator. WCARP IV. Arcachon, France. (2010) 26-30 Septembre.
- [161] A. Kieffer, A. Hartwig. Interphase reaction of isocyanates with epoxy resins containing functional groups of different reactivity. *Macromol. Mater. Eng.* 286 (2001) 254-259.
- [162] J. Ch. Gaukler, P. Fehling, W. Possart. Thermo-oxidative and hydrothermal ageing of epoxy-dicyandiamide adhesive in bonded stainless steel joints. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 5 (2009) 012002.
- [163] B. De Nève, M.E.R. Shanahan. Effects of humidity on an epoxy adhesive. *Int. J. Adh. and Adh.* 12 (1992) 191-196.
- [164] K. Nakamura, T. Maruno, S. Sasaki. Theory for the decay of the wet shear strength of adhesion and its application to metal/epoxy/metal joints. *Int. J. Adhesion and Adhesives*. 7 (1987) 97-102.
- [165] H.P. Abeyasinghe, W. Edwards, G. Pritchard, G.J. Swampillai. Degradation of crosslinked resins in water and electrolyte solutions. *Polymer*. 23 (1982) 1785-1790.
- [166] G. Camino, A. Ya Polishchuk, M.P. Luda, M. Revellino, R. Blancon, J.J. Martinez-Vega. Water ageing of SMC composite materials : a tool for material characterization. *Polymer Degradation and Stability*. 61 (1998) 53-63.
- [167] K. Suzuki, N. Matsu-ura, H. Horii, Y. Sugita, F. Sandia, T. Endo. Diethyl ketone-base imine as efficient latent hardener for epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science*. 83 (2002) 1744-1749.
- [168] E. Vauthier, A. Chateauinois, T. Baille. Hygrothermal ageing and durability of unidirectional glass-epoxy composites. *Proceeding of ICCM-10, Whistler, B.C., Canada, August 1995*.
- [169] G. Xian, V. M. Karbhari. Segmental relaxation of water-aged ambient cured epoxy. *Polymer Degradation and Stability*. 92 (2007) 1650-1659.
- [170] A. Meiser, W. Possart. Epoxy-metal interphases: chemical and mechanical aging. *The Journal of Adhesion*. 87 (2011) 313-330.
- [171] P. Calvez, S. Bistac, M. Brogly, J. Richard, D. Verchère. Mechanisms of interfacial degradation of epoxy adhesive/galvanized steel assemblies : relevance to durability. *Journal of Adhesion (2011) In Press*.
- [172] R.D.S.G. Campilho, M.F.S.F. de Moura, J.J.M.S. Domingues. Modelling single and double-lap repairs on composite materials. *Composites Science and Technology*. 65 (2005) 1948-1958.
- [173] V.A. Matyshak, O. V. Krylov. Problems of quantitative spectroscopic measurements in heterogeneous catalysis : molar absorption coefficients of vibrations in absorbed substances. *Kinetics and Catalysis*. 43 (2002) 391-407
- [174] V. Bellenger, J. Verdu, J. Francillette, P. Hoarau. Photo-oxidation of epoxy model compounds. *Polymer Communications*. 47 (1986) 279-281.

VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE D'UN ASSEMBLAGE ACIER GALVANISE / ADHESIF EPOXY : EVOLUTION DE LA TENUE MECANIQUE EN FONCTION DE L'ETAT PHYSICO-CHEMIQUE DE L'ADHESIF

RESUME : Pendant le vieillissement hygrothermique d'assemblages collés pour l'industrie automobile, plusieurs phénomènes se superposent, avec différentes cinétiques : dégradation de l'adhésif, tenue de l'interphase polymère/métal et son hydrolyse, corrosion du substrat. Tous ces phénomènes intervenant au cours du vieillissement hygrothermique d'un assemblage acier galvanisé/adhésif époxy-dicyandiamide, sont d'origine physico-chimique. La propagation de l'eau au sein de l'assemblage est certes à l'origine de ces événements, mais ce sont bien les cinétiques des réactions chimiques qui vont gouverner la vitesse de perte des propriétés mécaniques de l'assemblage collé. Une démarche multi-échelles a ainsi été déployée afin d'avoir une compréhension des phénomènes de vieillissement à l'échelle locale du joint adhésif. Cette étude met en évidence que la chute des propriétés mécaniques (contraintes à rupture et au seuil, déplacement à rupture, énergie d'adhérence apparente) est directement liée à l'évolution chimique de l'adhésif et à long terme, à la corrosion du substrat. L'évolution chimique de l'adhésif a pour origine majeure l'hydrolyse de liaisons imines du réseau polymère, facilitée par la plastification de l'adhésif. Ainsi, une relation pseudo-linéaire a été établie entre les variations de la structure chimique de l'adhésif BM 1480R et la diminution de la contrainte à rupture des assemblages. Des enveloppes de rupture sont tracées et permettent d'estimer le comportement à rupture de l'assemblage acier galvanisé/époxy sous des sollicitations mixtes, pour un état structural de l'adhésif vieilli.

Mots clés : assemblage collé, époxy-dicyandiamide, vieillissement hygrothermique, comportement au cisaillement et en traction.

HYDROTHERMAL AGEING OF A GALVANIZED STEEL / EPOXY ADHESIVE JOINT: HOW THE JOINT MECHANICAL BEHAVIOUR CAN BE RELATED TO THE ADHESIVE PHYSICO-CHEMICAL VARIATIONS ?

ABSTRACT: During hydrothermal ageing of bonded assemblies for automotive industry, several phenomena overlap, with various kinetics: adhesive degradation, polymer/metal interphase strength and its hydrolysis, substrate corrosion. All these phenomena, occurring over the hydrothermal ageing of a galvanized steel/ epoxy-dicyandiamide adhesive joint, have a physico-chemical background. Thus water spread into assemblies is at the beginning of these events, notwithstanding, chemical reactions kinetics is the one which will rule the speed of adhesive joints mechanical properties decline. A multi-scale approach has been set up to have a better understanding of ageing phenomena at the local scale of the adhesive joint. This study highlights that the loss of mechanical properties is directly related to the adhesive chemical evolution and at long term, to the substrate corrosion. The chemical evolution of the adhesive has for major origin, the hydrolysis of imine bonds in the polymer network, assisted by the adhesive plasticization. Then, a pseudo-linear relationship has been established between the variations of the adhesive BM 1480R chemical structure and the decrease of the ultimate stress in assemblies. For a physico-chemical state of the aged adhesive, failure envelopes are plotted and allow to estimate the galvanized steel/epoxy adhesive joint mechanical behaviour at failure, under mixed-modes of loading.

Keywords : bonded assemblies, epoxy-dicyandiamide, hydrothermal ageing, shear and tensile behaviour.