

Caractérisation et modélisation de l'adhérence dans les assemblages collés

Jean-Baptiste Sauvage

► To cite this version:

Jean-Baptiste Sauvage. Caractérisation et modélisation de l'adhérence dans les assemblages collés. Génie chimique. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2016. Français. NNT: 2016MULH9553. tel-01509896

HAL Id: tel-01509896 https://theses.hal.science/tel-01509896

Submitted on 18 Apr 2017 $\,$

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Thèse

Présentée à

L'Université de Haute Alsace

École Doctorale : Physique et chimie-physique (ED 182)

Par Jean-Baptiste Sauvage

Pour obtenir le grade de docteur Spécialité : « Chimie des matériaux »

Caractérisation et modélisation de l'adhérence dans les assemblages collés

Directeur de thèse : M. Michel NARDIN, IS2M (Université de Haute Alsace) Co-directrice : Mme Maëlenn AUFRAY, CIRIMAT (Université de Toulouse)

Soutenue le : 18 octobre 2016 Devant le jury composé de :

Mme Valérie NASSIET	Professeur à l'ENI de Tarbes	Rapporteur
M. Stéphane MÉO	Professeur à Polytech Tours	Rapporteur
M. Vincent ROUCOULES	Professeur de l'UHA	Examinateur
M. Jean-Pierre JEANDRAU	Docteur au CETIM de Saint-Étienne	Examinateur
Mme Maëlenn AUFRAY	Maître de conférences de l'INP-ENSIACET	Co-directrice
M. Michel NARDIN	Directeur de recherche CNRS	Directeur
Mme Dominique POQUILLON	Professeur à l'INP-ENSIACET	Invité
M. Pierre CHALANDON	Ingénieur au CETIM de Saint-Étienne	Invité

Résumé :

Cette thèse porte sur le développement d'un essai mécanique pour la caractérisation de l'adhérence d'une colle à un substrat. L'enjeu est d'étudier les différentes méthodes de la caractérisation de l'adhérence dans les assemblages collés et de pouvoir modéliser le comportement associé. La première partie de la thèse consiste en une étude bibliographique des essais mécaniques permettant de caractériser l'adhérence. Ceux-ci sont classés en distinguant les essais en propagation et ceux en initiation de rupture. Cet état de l'art fait ressortir l'intérêt de l'utilisation de l'essai de flexion 3 points et de butt joint pour cette étude. La seconde partie de la thèse présente les différents matériaux utilisés et les différents traitements de surface permettant de faire varier l'adhésion des adhésifs au substrat. La troisième partie présente le cœur de ces travaux de thèse qui est l'essai de flexion 3 points. L'étude montre que cet essai de flexion 3 points permet, avec les adhésifs de l'étude, d'initier systématiquement une rupture adhésive localisable à la surface du substrat. Une approche énergétique a permis de déterminer un critère d'adhérence indépendant des paramètres physiques des matériaux et des dimensions de l'éprouvette. D'autre part, il a été montré que plus l'épaisseur du substrat est fine, plus les résultats de mesure de l'adhérence sont précis. Enfin, une quatrième partie s'attèle à la modélisation numérique par la méthode des éléments finis. Les résultats obtenus montrent que la contrainte d'ouverture en mode I est celle qui initie la rupture. En conclusion, l'essai de flexion 3 points permet de mesurer l'énergie d'initiation de rupture adhésive.

<u>Mots-clefs</u> : Assemblages collés, collage, adhérence, rupture adhésive, flexion 3 points, colle époxyde, modélisation assemblages collés, éléments finis.

Abstract:

This thesis deals with the development of a mechanical test for the characterization of the practical adhesion of an adhesive to a substrate. The aim is to study the different methods of characterization of the adhesive strength in bonded joints and to model the associated behaviour. The first part of the thesis consists of a bibliographic study of the mechanical tests to characterize this adhesive strength. These tests are classified by distinguishing them in propagation or in initiation of rupture. This state of the art demonstrates the advantage of using the 3-point bending and the butt joint tests for this study. The second part of the thesis presents the different materials and the various surface treatments used to vary the adhesion of adhesives to the substrate. The third part presents the core of this thesis work which is the 3-point bending test. The study shows that this 3-point bending test leads systematically to initiate a localizable adhesive rupture on the surface of the substrate, at least for the adhesives used in our study. An energy approach of the test allows to determine an adhesion criterion independent of the physical parameters of the materials and dimensions of the specimen. On the other hand, it has been shown that the thinner the substrate, the more precise the results of the adhesive strength. Finally, a fourth part is devoted to numerical modelling by the finite element method. The results obtained show that opening constraint in mode I is that which controls the rupture. In conclusion, the 3-point bending test clearly allows to measure the energy of the adhesive rupture initiation.

<u>Keywords</u>: Bonded assemblies, bonding, adherence, adhesive failure, 3-point bending, epoxy adhesive, modelling bonded assemblies, finite elements

Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit sont l'aboutissement de trois années de travail intenses au sein de deux laboratoires que sont l'IS2M de Mulhouse et le CIRIMAT de Toulouse. Cependant, la réussite de ce travail n'est pas seulement due à la quantité d'heures passées dessus, mais aux nombreuses personnes qui m'ont aidée, conseillées et soutenues durant ce projet de recherche. Je tiens donc à remercier l'ensemble des personnes ayant mis en place ce projet de recherche multipartenaire, notamment grâce à la collaboration et au financement du CETIM ainsi que des laboratoires de l'IS2M et du CIRIMAT.

Je remercie en tout premier lieu mon directeur de thèse : Michel NARDIN, pour son soutien, ses grandes connaissances scientifiques dans de nombreux domaines et les différentes discussions très instructives que nous avons eus sur la façon de refaire le monde.

Un très grand merci à Maëlenn AUFRAY, ma codirectrice de thèse, pour ses conseils, ses idées sur le projet, les heures de relecture et surtout pour avoir supporté pendant un an et demi mes ronchonnements quotidiens.

Je réserve une place toute particulière à Dominique POQUILLON, qui n'était pas prévu initialement dans le projet et qui a participé activement aux travaux et m'a beaucoup aidée sur de nombreux points durant cette thèse. Sans compter son formidable travail sur la modélisation numérique ainsi que la relecture du manuscrit.

Merci à Virginie AUGER et Jean-Pierre JEANDRAU du CETIM d'avoir porté ce projet de thèse au sein du CETIM permettant de le financer. Une attention toute particulière à Pierre CHALANDON qui est arrivé en cours de route et sans qui cette thèse n'aurait pas forcément été la même.

Évidemment, je tiens à remercier les membres du jury d'avoir été présents à ma soutenance. Merci à Valérie NASSIET pour son grand intérêt pour le projet, et d'avoir accepté d'être rapporteur de la thèse. Merci à Stéphane MÉO, pour m'avoir enseigné tant de choses durant mon école d'ingénieur, et d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse.

Enfin, je souhaite remercier tous ceux qui ont été là au quotidien, doctorants, permanents, amis : Baptiste, Alicia, Sophie, Antoine, Matthieu, Kevin, Simon (les Simon), Frédérique, Wajdi, Arnaud, Siham, Sofia, Samuel, Fouzi, Pierre-Luc, Maxime, Jean, Sylvie, Louisa, Fabienne, Caroline et tous les autres.

Bien sûr, je n'oublie pas ma famille, notamment mon père et ma mère pour leur soutien tout au long de ma thèse, mais également pour mon éducation et pour le temps qu'ils m'ont consacré à me soutenir durant ma scolarité pour que je réussisse.

Enfin, une attention toute particulière à Audrey, ma future femme et qui m'a épaulé du mieux qu'elle pouvait durant les trois années de thèse, qui m'a vu dans toute sorte d'états et qui a su trouver les mots pour m'aider à tenir dans les moments les plus difficiles. C'est, principalement, grâce à elle que ce travail a pu aboutir.

Maintenant, je vais faire des remerciements un peu particuliers, car ils sont adressés aux enseignants qui m'ont tant appris durant mon cursus scolaire. Je pense aux enseignants de Polytech Tours, mon école d'ingénieur : Stéphane MEO, Florian LACROIX, Gaëlle BERTON, Florent CHALON et tous ceux que je ne cite pas ici pour la qualité de leur enseignement. Les équipes pédagogiques du Lycée Henri Brisson qui font un travail formidable et notamment les enseignants du bac professionnel modelage qui m'ont encouragé et donné confiance en moi pour aller toujours plus loin. C'est pour cela que je leur adresse un très grand merci et notamment à Monique FAYOLLE, Marc DIETRICH, Jean-Luc NOBLET, et enfin à un grand monsieur : Didier CHAGNON à qui je dois beaucoup et qui nous a quitté trop tôt. Je n'oublie pas mes enseignants de BTS : Gabriel BOUDIGUES et M. COBEL.

Pour terminer, je souhaite remercier toutes les personnes qui consacrent leur vie à la recherche et/ou à l'enseignement, qui donnent leur temps et parfois leur santé pour que ce monde aille un peu plus dans le sens de la raison et de la connaissance. Bien, qu'il y ait encore du chemin à faire et qu'il soit parsemé d'embûche, j'aime à croire qu'un jour l'humanité arrive à faire en sorte que la science, la raison et l'humanisme soient les valeurs qui nous guident.

Table des matières

Introduction générale :	1
I. État de l'art du collage	7
i. Le collage : de la chimie à la mécanique	7
i.1. Histoire	7
i.2. Les adhésifs	8
i.3. Les traitements de surface	10
i.4. Les phénomènes d'adhésion et mise en œuvre des adhésifs	10
i.5. La rupture d'adhérence	13
ii. Les essais mécaniques d'adhérence des assemblages collés	14
ii.1. Les essais de propagation de rupture	15
ii.2. Les essais d'initiation de rupture	20
ii.3. Choix des essais adaptés à notre étude	25
iii. La modélisation	28
iii.1. La modélisation analytique	28
iii.2. La modélisation analytique des essais d'adhérence	29
iii.3. Modélisation numérique et la méthode des éléments finis	30
iii.4. La modélisation numérique par la méthode des éléments finis des assemblages	: collés 32
iv. Conclusion	33
II. Matériaux et procédés de caractérisations	37
II. Matériaux et procédés de caractérisations i. Introduction	 37 37
 II. Matériaux et procédés de caractérisations i. Introduction ii. Les méthodes d'analyses et de caractérisations 	 37 37 37
 II. Matériaux et procédés de caractérisations i. Introduction ii. Les méthodes d'analyses et de caractérisations <i>ii.1. Les essais mécaniques</i> 	 37 37 37 <i>37</i>
 II. Matériaux et procédés de caractérisations i. Introduction ii. Les méthodes d'analyses et de caractérisations <i>ii.1. Les essais mécaniques</i> a. L'essai de joint en bout ou butt joint 	37 37 37 37 37
 II. Matériaux et procédés de caractérisations i. Introduction ii. Les méthodes d'analyses et de caractérisations <i>ii.1. Les essais mécaniques</i> a. L'essai de joint en bout ou butt joint b. L'essai de flexion 3 points 	37 37 37 37 37 41
 II. Matériaux et procédés de caractérisations	37 37 37 37 37 41 46
 II. Matériaux et procédés de caractérisations	37 37 37 37 37 41 46 47
 II. Matériaux et procédés de caractérisations	37 37 37 37 37 41 46 47 47
 II. Matériaux et procédés de caractérisations	37 37 37 37 37 41 46 47 47 48
 II. Matériaux et procédés de caractérisations i. Introduction ii. Les méthodes d'analyses et de caractérisations <i>ii.1. Les essais mécaniques</i> a. L'essai de joint en bout ou butt joint b. L'essai de flexion 3 points c. L'essai de traction <i>ii.2. Stéréomicroscopie optique</i> <i>ii.3. Le rugosimètre interférométrique</i> <i>ii.4. La méthode de la goutte sessile</i> <i>ii.5. La microscopie à force atomique</i> (AFM) 	37 37 37 37 41 46 47 47 48 50
 II. Matériaux et procédés de caractérisations	37 37 37 37 37 41 46 47 47 48 50 51
 II. Matériaux et procédés de caractérisations	37 37 37 37 37 41 46 46 47 48 50 51
 II. Matériaux et procédés de caractérisations	37 37 37 37 37 41 46 47 47 48 50 51 51 52
 II. Matériaux et procédés de caractérisations i. Introduction ii. Les méthodes d'analyses et de caractérisations <i>ii.1. Les essais mécaniques</i> a. L'essai de joint en bout ou butt joint b. L'essai de flexion 3 points c. L'essai de traction <i>ii.2. Stéréomicroscopie optique</i> <i>ii.3. Le rugosimètre interférométrique</i> <i>ii.4. La méthode de la goutte sessile</i> <i>ii.5. La microscopie à force atomique (AFM)</i> <i>ii.6. L'analyse mécanique dynamique (DMA)</i> <i>ii.7. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)</i> <i>ii.8. La spectroscopie à balayage électronique (MEB</i>) 	37 37 37 37 37 41 46 47 47 48 50 51 51 52 52
 II. Matériaux et procédés de caractérisations i. Introduction ii. Les méthodes d'analyses et de caractérisations ii. 1. Les essais mécaniques a. L'essai de joint en bout ou butt joint b. L'essai de flexion 3 points c. L'essai de traction ii.2. Stéréomicroscopie optique ii.3. Le rugosimètre interférométrique ii.4. La méthode de la goutte sessile ii.5. La microscopie à force atomique (DMA) ii.6. L'analyse mécanique dynamique (DMA) ii.7. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ii.8. La spectroscopie à balayage électronique (MEB) ii.10. La spectrométrie de photoélectrons par rayon X (XPS) 	37 37 37 37 37 41 46 47 48 50 51 51 52 52 53
 II. Matériaux et procédés de caractérisations	37 37 37 37 37 41 46 46 47 48 50 51 51 52 52 53 53
 II. Matériaux et procédés de caractérisations i. Introduction ii. Les méthodes d'analyses et de caractérisations <i>ii.1. Les essais mécaniques</i> a. L'essai de joint en bout ou butt joint b. L'essai de flexion 3 points c. L'essai de traction <i>ii.2. Stéréomicroscopie optique</i> <i>ii.3. Le rugosimètre interférométrique</i> <i>ii.4. La méthode de la goutte sessile</i> <i>ii.5. La microscopie à force atomique (AFM)</i> <i>ii.6. L'analyse mécanique dynamique (DMA)</i> <i>ii.7. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)</i> <i>ii.8. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)</i> <i>ii.10. La spectrométrie de photoélectrons par rayon X (XPS)</i> <i>iii.1. Caractéristiques, données techniques et traitements de surface</i> 	37 37 37 37 41 42 42 42 41 41 42 42 42 <t< td=""></t<>

iii 3 Caractérisation de surface	58
	50
a. Topographie	ور دع
D. Goutte sessile	
iv. 2. Connectéries chimiente	00
IV.2. Caracterisation chimique	71
III. Les essais d'adhérence	79
i. L'essai de traction en bout	79
i.1. Introduction	79
i.2. Résultats de l'essai	79
i.3. Discussion des résultats	
ii. L'essai de flexion 3 points	82
ii.1. Introduction	
ii.2. Résultats des essais de flexion 3 points	
ii.3. Initiation de rupture adhésive	
ii.4. Approche énergétique de l'essai de flexion 3 points	104
ii.5. Discussion des résultats	122
iii. Conclusion sur les essais d'adhérence	124
IV. La modélisation par éléments finis	129
i. Introduction et présentation du code de calcul CAST3M	129
ii. Développement des modèles et résultats	130
iii. Étude des paramètres influents	140
iii.1. Position du point d'application de la force par rapport aux appuis	140
iii.2. Forme du congé à l'interface substrat adhésif	142
iii.3. Conclusion partielle	150
iv. Comparaison du modèle numérique aux résultats des essais	150
iv.1. L'approche utilisant les forces à rupture issues des résultats expérimenta	ux . 151
iv.2. L'approche par les modèles d'évolution d'éneraie analytique	159
iv.3. Discussion des résultats	162
v. Conclusion sur la modélisation numérique	
V Conclusions et perspectives	171
Bibliographie	
Annovac	ر / ۲ 107
	102

Introduction générale :

L'élaboration de structures multi-matériaux doit répondre aujourd'hui aux nouvelles exigences des marchés concernant le "produire propre", c'est-à-dire réduire les consommations énergétiques et les coûts de production via l'allègement des structures et la simplification de leur conception, tout en favorisant l'intégration de fonctions supplémentaires (techniques, écologiques, esthétiques) pour rendre les produits plus innovants et différenciés. Dans ce cadre, l'assemblage par collage est une technologie d'une extrême pertinence, qui permet d'assembler des matériaux très différents, et donc, in fine, de réduire la masse des structures. Cependant, des verrous importants limitent encore son développement. Les verrous scientifiques concernent notamment les difficultés à maîtriser les mécanismes d'adhésion aux interfaces colle/support, ainsi qu'à prendre en compte les propriétés physico-chimiques et mécaniques de ces interfaces dans le dimensionnement du joint collé et sa tenue dans le temps. Notons, en outre, le peu de mise au point ou d'optimisation, à l'heure actuelle, d'assemblages collés démontables facilitant leur réparation et le recyclage en fin de vie. Une certaine quantité de données pour la modélisation de ces assemblages fait également défaut pour leur utilisation dans des systèmes complexes. Ainsi, les problématiques autour de la conception et la modélisation des assemblages collés feront l'objet de ce mémoire.

Ce travail de thèse s'articule autour de plusieurs pôles de recherches que sont : le Centre Technique des Industries de la Mécanique (CETIM) de Saint-Étienne, l'Institut des Sciences des Matériaux de Mulhouse (IS2M) et le Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) de Toulouse. Il a été réalisé au sein de l'IS2M et du CIRIMAT. Ces différentes entités font partie d'instituts CARNOT ; ces instituts sont des structures de recherche développant la recherche partenariale au bénéfice de l'innovation des entreprises et des acteurs socioéconomiques.

Le CETIM, qui a financé ces travaux, est un acteur essentiel dans le développement des activités liées à la recherche et au développement dans le domaine de la mécanique en France ; ce, afin d'apporter des moyens et des compétences aux entreprises. Il participe activement à l'innovation technologique grâce à des partenariats avec les milieux scientifiques et la diffusion de l'information.

L'IS2M est un laboratoire de recherche pluridisciplinaire sur les matériaux dépendant du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) et de l'université de Haute-Alsace. Cet institut aborde un large éventail d'axes de recherche fondamentaux et appliqués, depuis la conception ou l'optimisation de matériaux et nanomatériaux jusqu'à leur valorisation industrielle. Toutes les échelles sont considérées depuis la molécule, au cluster de quelques atomes, à la nanoparticule,

1

jusqu'au matériau massif. Dans le cadre de la présente étude, ses compétences portent plus spécifiquement sur la chimie/physique des surfaces et interfaces.

Le CIRIMAT est un laboratoire de l'université de Toulouse. C'est une unité mixte de recherche du CNRS, de l'université Paul Sabatier de l'Institut National Polytechnique de Toulouse où sont conduites des recherches concernant toutes les grandes familles de matériaux (métaux et alliages, céramiques, polymères, composites) depuis leur conception, jusqu'à leur comportement en service. En particulier, les thèmes de recherche de l'équipe Surface, Réactivité, Protection, concernent la réactivité des surfaces, des interfaces et des systèmes à fort rapport surface/volume.

Ces trois partenaires se sont réunis autour d'un objectif commun : **la caractérisation et la modélisation de l'adhérence dans les assemblages collés**. Le projet consiste à réaliser une étude permettant de comprendre le phénomène de rupture de l'adhérence, ainsi qu'à développer des modèles numériques. Ces modèles serviront de base pour l'utilisation industrielle d'assemblages collés dans des systèmes complexes qui sont actuellement écartés. Les principaux freins au collage proviennent du fait, entre autres, de la difficulté à prévoir leur comportement dans ces systèmes. À ce jour, la technologie des assemblages par collage n'est pas jugée assez mature pour être utilisée sur des systèmes critiques et complexes. On leur préfère, encore, les assemblages traditionnels (vissés, boulonnés, rivetés) voire mixtes.

L'objectif du projet est donc de déterminer un critère caractérisant l'adhérence, grâce à des essais mécaniques permettant d'obtenir une rupture adhésive et de la localiser. Ces essais seront également modélisés afin d'en comprendre la mécanique et d'en déduire le critère caractérisant l'adhérence.

Ce manuscrit se divise en quatre chapitres qui résultent du travail réalisé lors des trois années de thèse.

 $\sim \sim \sim$

Dans le premier chapitre sont présentés :

- un historique du collage ainsi que les principaux phénomènes qui participent à l'assemblage par adhésion de deux pièces ;
- un état de l'art des essais mécaniques des assemblages collés permettant de caractériser les structures suivant les contraintes qu'elles subissent ;
- le choix des essais à réaliser ;
- une présentation succincte de l'approche par calcul éléments finis.

Le second chapitre présente :

- les matériaux étudiés lors de la thèse ;
- les méthodes de préparation des éprouvettes pour les essais mécaniques ;

• les méthodes utilisées pour la caractérisation physico-chimique de surface et les comportements mécaniques des matériaux.

Le troisième chapitre développe :

- les essais mécaniques pour caractériser l'adhérence des assemblages ;
- les protocoles expérimentaux de préparation des surfaces, et de la mise en œuvre des adhésifs.

Dans le quatrième chapitre est présenté :

• la modélisation des essais d'adhérence par la méthode des éléments finis et la comparaison des résultats de simulations avec les données expérimentales.

En conclusion, la comparaison des résultats expérimentaux et numériques et par conséquent, la pertinence de la modélisation, sont analysées et discutées. Enfin, les perspectives à envisager pour l'approfondissement des travaux et du développement des modèles numériques sont présentées.

Chapitre I

État de l'art du collage

« L'homme est poussé par le besoin de savoir. »

Robert OPPENHEIMER

I. État de l'art du collage

i. Le collage : de la chimie à la mécanique

i.1. Histoire

La technique du collage remonte à plusieurs millénaires : on retrouve les premières fabrications vers 8000 av. J-C (même si certaines traces peuvent faire remonter l'utilisation d'adhésif à plus de 35 000 ans). Des outils ont été retrouvés tels que : des flèches, des hachoirs ou des couteaux (Figure I.1), où de la bétuline (extrait du bouleau) est utilisée pour coller les deux parties, et cela dans les régions du Proche-Orient (en Judée) et en Basse-Égypte, mais également en Europe.



Figure I.1 Couteaux collés datant de 5150 ans av. J-C.[1]

De nombreuses substances sont utilisées comme adhésif au cours du Néolithique telles que le bitume, mais également les résines de conifères, de pistachiers, de bouleaux, d'acacias ou encore des protéines animales telles que le blanc d'œuf ou la caséine. En Égypte, 2 000 ans av. J-C., la gomme arabique sert à maintenir les pigments des ornements de sarcophages, mais également des papyrus. Dans la mythologie grecque, Dédale est l'inventeur de la colle, au même titre que la hachette et le fil à plomb. De l'autre côté de l'Atlantique, les civilisations précolombiennes (Aztèques, Olmèques, Mayas, etc.) utilisent le caoutchouc dans de nombreuses applications. Celuici fut importé par les Espagnols en Europe au XVI^e siècle.

Mais c'est au XV^e siècle, avec l'essor de l'imprimerie, que l'utilisation des colles s'accroît. En effet, la fabrication de papier nécessite des quantités de colle importantes et la qualité du papier en dépend grandement. C'est également à cette période que des charges telles que le talc ou le kaolin sont ajoutées aux colles influant ainsi sur l'opacité du papier et son imperméabilité.

Au XIX^e siècle, les colles évoluent de manière importante avec deux découvertes : celle du naphta (Charles Macintosh, 1823), qui est le solvant idéal du caoutchouc, et la découverte de la vulcanisation par le soufre (Charles Goodyear, 1840), permettant ainsi l'apparition des colles caoutchouc en 1845.

La Deuxième Guerre mondiale a permis le développement de la recherche, permettant de fabriquer des colles synthétiques afin de remplacer les substances naturelles. Les années 40 voient

l'apparition de la colle silicone, du polyuréthane et du polyisocyanate qui furent utilisés dans l'assemblage de structure d'avion : les premiers adhésifs structuraux étaient nés.

Puis dans les années 50 sont créés : les époxydes, les colles anaérobies et les cyanoacrylates développés par la société Loctite. La décennie suivante voit l'élaboration des polyimides, colles qui résistent à des températures de 350°C et qui sont utilisées dans l'industrie spatiale, ainsi que les premières colles biocompatibles.

De nos jours, d'importants progrès ont été réalisés sur les différentes familles de colles, et ont donné la diversité de colles que nous connaissons actuellement (cyanoacrylates, silicones, résines PVC, élastomères, époxydes, etc.). Cet historique n'est pas exhaustif et est tiré du livre de *Barquins* [1].

L'utilisation des colles dans l'industrie est de plus en plus importante, notamment pour des questions d'allègement des structures par le remplacement des assemblages traditionnels (rivetage, vissage, boulonnage), pour sa rapidité de mise en œuvre, son adaptabilité en fonction des matériaux, sa capacité d'absorption de vibrations, de diverses isolations (phonique, thermique, électrique).

i.2. Les adhésifs

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, il existe un nombre important d'adhésifs, qu'ils soient naturels (sève, blanc d'œuf ...) ou synthétiques (silicones, polyuréthane ...), dans lesquels il est possible d'ajouter des charges organiques, métalliques ou minérales comme le talc ou les nanotubes de carbone, afin d'en modifier les propriétés mécaniques.

Dans les adhésifs synthétiques, existent également deux classes différentes :

- les adhésifs à mise en œuvre chimique qui nécessitent une réaction chimique ; ce sont les thermodurcissables comme les époxydes, les polyuréthanes, les phénoliques, les silicones ;
- les adhésifs à mise en œuvre physique dont le caractère adhésif correspond à un changement d'état physique (évaporation d'un solvant, solidification); ce sont les thermoplastiques comme le caoutchouc, les vinyliques, les acryliques, les polyesters;
- les PSA (*Pressure Sensitive Adhesives*) qui sont mis en œuvre par pression ont un pouvoir adhésif instantané et sont composés de polyacrylates, les polysiloxanes, les polydiènes, les styrènes-butatdiène.

L'une des définitions qui différencie les adhésifs structuraux et non structuraux, présente les adhésifs non structuraux comme étant ceux à base d'élastomère et de thermoplastique et qui ont des propriétés mécaniques faibles. On les retrouve principalement dans les applications domestiques comme adhésif de faible cohésion.

Quant aux adhésifs structuraux, ce sont ceux qui ont une forte résistance mécanique (>20 MPa en traction-cisaillement) dans les assemblages [2]. La famille des adhésifs structuraux est composée : des polyépoxydes, des polyuréthanes, des acryliques et des phénoliques.

Dans le cadre des travaux de thèse, les adhésifs polyépoxydes ont été choisis, car ils sont les principaux représentants des adhésifs structuraux dans l'industrie. Ces adhésifs ont été développés au début des années 50 et sont maintenant employés dans de nombreux domaines allant de la santé aux transports [3–5]. Les adhésifs polyépoxydes sont utilisés sur de nombreux substrats (bois, métaux, verre, plastique) et sont également utilisés comme matrice pour des composites. Ils peuvent avoir une résistance mécanique importante. De plus, leurs propriétés peuvent être maîtrisées en utilisant différents additifs. Les adhésifs polyépoxydes se présentent sous la forme mono ou bi composants et peuvent réticuler avec différents durcisseurs :

- amine aliphatique ;
- amine aromatique ;
- anhydride.

La Figure I.2 présente la réaction entre une amine et le groupement époxyde qui se produit lors de la polymérisation.



Figure I.2 Réaction de polymérisation entre le groupement époxyde et le groupement amine [127]

Les polyépoxydes, comme la majorité des adhésifs polymères, ont un comportement viscoélastique et leurs propriétés varient en fonction de la température, des fréquences de sollicitions mécaniques, et même du cycle de polymérisation. Le principal paramètre pilotant les différentes propriétés des polymères est la température de transition vitreuse, notée Tg. Ce paramètre correspond à la température à laquelle des chaînes macromoléculaires commencent à se mouvoir en sein du réseau de polymère. Cette transition ne se fait pas de manière instantanée et dépend des conditions de mise œuvre du polymère (cycle de polymérisation, fréquence de sollicitations). Il est possible d'observer des relaxations secondaires liées à des mobilités locales des chaînes ou d'une partie des chaînes.

i.3. Les traitements de surface

Le choix de l'adhésif est une composante importante dans la tenue d'un assemblage collé et dépend fortement de la nature du substrat ainsi que du type de contraintes que subit la structure. Dans de nombreux cas, un traitement de surface est nécessaire afin de préparer le substrat à l'assemblage, il permet de nettoyer la surface, augmenter l'énergie libre de surface et/ou d'augmenter l'ancrage mécanique. Cela dépend de la théorie de l'adhésion qui est estimée importante. La composition chimique de la surface est également un élément qui permet d'augmenter l'adhésion de la colle au substrat en favorisant la création de liaisons chimiques. La préparation des surfaces peut être faite principalement de trois manières : soit en appliquant un traitement mécanique, soit avec un traitement chimique, soit encore par traitement physique (plasma, corona).

Les traitements mécaniques permettent de supprimer les couches de pollutions diverses et d'augmenter la rugosité de la surface, diverses méthodes sont couramment appliquées : ponçage, sablage, grenaillage. Il est souvent nécessaire d'éliminer les résidus de ces traitements.

Les traitements chimiques sont les traitements les plus utilisés en préparation de surface pour le collage. L'un des plus simples à mettre en œuvre est le dégraissage. Il consiste à une élimination des matières et des poussières présentes à la surface de la pièce à coller grâce à un solvant. Le décapage, quant à lui, permet d'éliminer les matières polluantes présentes à la surface du matériau qui peuvent être liées de manière plus intime à la surface, les plus communs pour les métaux étant les oxydes. Les produits les plus utilisés pour le décapage chimique sont les acides et les bases. Enfin des traitements dits de « conversions », consistant en la création d'une nouvelle couche sur le substrat peuvent être utilisés pour préparer les surfaces avant collage. Les traitements les plus connus pour les métaux sont : la phosphatation, l'oxydation anodique, la chromatation, etc. L'utilisation de primaires d'adhésion est également répandue afin d'augmenter l'adhésion des adhésifs pour l'assemblage des pièces de structure.

Il est aussi nécessaire de maîtriser la géométrie du joint de colle afin d'éviter les zones de concentration de contraintes. La durabilité d'un assemblage collé est également fortement dépendante des conditions de mise en œuvre lors de l'assemblage [6], mais aussi de celles de son environnement [7,8]. La surface, quant à elle, fait intervenir diverses théories de l'adhésion avec les différents traitements de surface.

i.4. Les phénomènes d'adhésion et mise en œuvre des adhésifs

L'adhésion est un phénomène physico-chimique qui se produit lors de la mise en contact de deux matériaux et reste un phénomène mal compris.

Il faut différencier l'adhésion de l'adhérence [9] :

- L'adhésion est l'ensemble des phénomènes physico-chimiques qui se produisent lorsque l'on met en contact intime deux matériaux. Les différentes théories de l'adhésion prévoient l'établissement de liaisons ou d'interactions spécifiques.
- L'adhérence est la force ou l'énergie nécessaire pour séparer deux matériaux réunis par une surface commune.

Plusieurs théories, dans différents domaines, ont été proposées pour expliquer l'adhésion. Il n'existe donc pas un modèle unique pour expliquer ce phénomène.

Une des premières théories de l'adhésion est la théorie de l'ancrage mécanique qui a été développée par Mac Bain à partir de 1926 [10]. Dans cette théorie, l'idée est de considérer que l'adhésion provient d'un ancrage physique de l'adhésif dans les aspérités présentes à la surface du substrat. La pénétration de l'adhésif dans les porosités du substrat dépend de plusieurs facteurs, notamment de la tension superficielle et de la viscosité du liquide ainsi que de l'énergie de surface du substrat et de la taille des porosités. Il en résulte un ancrage mécanique entre les deux substrats par l'intermédiaire de l'adhésif. Cette théorie n'est applicable que dans le cas où le substrat présente une surface rugueuse et que l'adhésif mouille correctement la surface. Dans le cas d'une surface parfaitement lisse, cette théorie n'est pas applicable et l'explication de l'adhésion nécessite d'autres théories.

Une autre théorie est la théorie électrique développée par *Deryaguin* [11,12]. À la surface de couches d'oxydes à caractère ionique, les hétérogénéités chimiques et les défauts de surface aboutissent à la formation de charges électrostatiques. Le système revêtement/substrat est alors assimilé à un condensateur plan dont les armatures seraient les deux couches électriques formées au contact des deux surfaces. Cependant, cette théorie n'a pas été confirmée par d'autres études [13].

La théorie de la diffusion a été proposée par *Voyuskii* [14]. Elle s'applique aux matériaux polymères compatibles, en particulier à l'autohésion (la capacité d'un matériau à adhérer à luimême), lors du contact de deux matériaux de même nature, comme le caoutchouc. Dans cette théorie, l'adhésion résulte de l'interdiffusion des molécules ou des chaînes d'un des polymères dans l'autre. L'interface entre les deux matériaux disparaît au profit d'une interphase, dont les propriétés physico-chimiques varient continûment, depuis les propriétés du premier matériau jusqu'à celles du second. Cette adhésion est contrôlée par les phénomènes de diffusion, c'est pourquoi elle implique la compatibilité des matériaux.

La théorie thermodynamique, aussi appelée théorie du mouillage, a été initiée par *Schonhorn* et *Sharpe* [15,16]. Selon cette théorie, l'adhésion est attribuée aux forces intermoléculaires (liaisons de type Van der Waals,) existantes à l'interface. Ces liaisons

intermoléculaires sont faibles et non dirigées. Elles ont un champ d'action de l'ordre des distances intermoléculaires. De ce fait, pour qu'elles s'établissent, il est nécessaire de créer un bon contact entre les deux surfaces, le polymère doit parfaitement mouiller le substrat. L'apparition de cette théorie a entraîné de nombreuses modifications dans le milieu des adhésifs, car elle a mis en évidence l'importance de la structure et de la composition physico-chimique des surfaces des matériaux mis en contact (comme la théorie rhéologique décrite plus loin). Parmi ces modifications, nous pouvons noter l'apparition des traitements de surface, des primaires d'adhésion et la modification chimique des adhésifs qui ont pour but d'augmenter le nombre de sites actifs par rapport au substrat.

La théorie chimique a été proposée par *Buchan* et *Rae* [17]. L'adhésion est basée ici sur la formation de liaisons chimiques iono-covalentes. Ces liaisons sont parmi les plus fortes : elles assurent aux assemblages collés une résistance à la rupture importante et une meilleure durabilité, contrairement aux liaisons type Van der Waals. La distance d'interaction entre atomes (0,15 à 0,24 nm) impose ainsi un contact intime entre les deux matériaux.

La théorie rhéologique ou des « facteurs multiplicatifs » est l'une des plus récentes, développée par Gent et Schultz et étudiée par De Gennes [18–21] ; elle s'appuie principalement sur la théorie thermodynamique. Elle relie l'énergie de fracture d'adhérence au travail thermodynamique d'adhésion en prenant également en compte les dissipations locales interfaciales et les dissipations volumiques des matériaux.

Une étude réalisée par *Bikerman* [22], souvent présentée par abus de langage comme la théorie de l'adhésion des couches de plus faible cohésion, montre que les forces interfaciales sont plus toujours plus importantes que la force de cohésion des couches des composants de l'assemblage. La rupture aurait donc lieu systématiquement dans la couche où la force de cohésion est la plus faible.

Après avoir tenté de comprendre comment l'adhésion des colles fonctionnait, il est important d'essayer de comprendre comment l'assemblage de structure par collage peut être le meilleur possible. La Figure I.3 présente les principales géométries permettant l'assemblage de deux pièces par collage. La structure joint en bout, ce que l'on ferait instinctivement, est la plus mauvaise en matière de résistance. Il semble donc nécessaire pour l'assemblage d'utiliser des techniques particulières afin d'obtenir la meilleure résistance possible de l'assemblage collé.

On s'orientera donc vers des assemblages à recouvrement ou biseautés afin d'obtenir une meilleure résistance aux contraintes mécaniques [23]. De plus, il existe des assemblages mixtes [24], c'est-à-dire utilisant à la fois la technique du collage et les techniques plus traditionnelles de l'assemblage structural que sont le vissage, le rivetage, etc.

(a) recouvrement simple avec large surface de recouvrement : bon
(b) recouvrement simple biseauté (contraintes plus faibles aux extrémités) : très bon
ⓒ biseauté : très bon
(d) joint en bout (casse facilement) : très mauvais INTERDIT
couvre-joint simple : moyen
(f) double recouvrement : très bon
(g) double recouvrement biseauté : excellent
(b) double recouvrement : très bon
i i i i i i i i i i i i i i i i i i i
 joint à mi-épaisseur (onéreux à réaliser) : très bon

Figure I.3 Différentes techniques d'assemblages par collage [6]

i.5. La rupture d'adhérence

Il existe plusieurs manières pour un joint de colle de rompre dans un assemblage collé :

- La rupture cohésive dans l'adhésif ou dans le substrat intervient lorsque les caractéristiques mécaniques de l'adhésif ou du substrat sont moins importantes que celles de l'interface adhésif/substrat. La zone de rupture apparaît au sein du matériau et la rupture cohésive dans le substrat est plus rare pour les substrats métalliques.
- La rupture adhésive intervient lorsque la rupture a lieu au niveau de l'interface adhésif/substrat.

Les deux types de rupture sont présentés sur la Figure I.4 et sont représentatifs des ruptures que l'on obtient avec les essais mécaniques sur les adhésifs.



Figure I.4 Types de rupture des assemblages collés

Dans le monde industriel, la rupture adhésive est souvent considérée comme une preuve d'un collage non maîtrisé et peu reproductible, ce qui n'est pas forcément le cas. Les valeurs de contraintes d'une rupture adhésive peuvent être suffisamment élevées pour justifier de son utilisation.

Dans notre projet, qui vise à caractériser et à modéliser l'adhérence, il est nécessaire d'obtenir une rupture adhésive car c'est l'interface colle/substrat que l'on étudie.

ii. Les essais mécaniques d'adhérence des assemblages collés

Les essais mécaniques sont une composante importante de la caractérisation des assemblages collés, car ils permettent d'en tester la robustesse et de simuler les contraintes qu'ils peuvent subir lors de leur utilisation sur des structures industrielles, et donc d'en décrire le comportement. La répétition des essais mécaniques permet également d'estimer la fiabilité d'un assemblage avec une approche statistique, ce qui est utile compte tenu des dispersions qui peuvent être obtenues sur les résultats.

Un grand nombre d'essais ont été développés, chacun ayant des particularités propres à son utilisation tant pour ce qui concerne les colles que les substrats. Une telle diversité nécessite donc d'analyser la littérature.

Il y a deux approches concernant la résistance mécanique des assemblages collés. La première consiste à s'intéresser aux contraintes que subit le joint de colle (τ et σ) : de nombreux essais mécaniques ont été développés pour tester les joints de colle dans de nombreuses configurations de contraintes pures ou mixtes. La seconde approche se base sur la mesure de l'énergie de rupture et de propagation de rupture. Généralement, la fissure est initiée par un défaut présent dans les matériaux ou au niveau de l'interface et suit le chemin de résistance mécanique le plus faible.

La mécanique d'essai varie en fonction des contraintes utilisées (Figure I.5¹), afin d'obtenir une caractérisation la plus complète possible de l'assemblage collé. Les trois modes de rupture peuvent être utilisés simultanément dans certains types d'essais et sont :

- le clivage ou mode I ;
- le cisaillement longitudinal ou mode II ;
- le cisaillement transverse ou mode III.



Figure I.5 Les trois modes de rupture¹

Ce qui est présenté dans les parties suivantes est un état de l'art des tests d'adhérence des assemblages collés. Il faut savoir que beaucoup d'entre eux ont été développés et utilisés à l'origine comme des essais de délaminage ou de fracture des matériaux composites.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, ayant pour objectif d'obtenir une caractérisation de l'adhérence, il est impératif d'avoir un ou des tests permettant une rupture adhésive. De plus, cette rupture adhésive devra pouvoir être localisée sur les éprouvettes après l'essai.

ii.1. Les essais de propagation de rupture

Dans ce paragraphe sont présentés les essais d'adhérence des assemblages collés en propagation de rupture. Néanmoins certains de ces essais peuvent être également utilisés en initiation de rupture.

L'un des principaux essais utilisés pour la caractérisation de l'adhérence des adhésifs est le pelage. Sa simplicité de mise en œuvre et son utilisation très répandue dans l'industrie en font un essai réputé pour étudier la propagation de la rupture. Il convient principalement à la mesure du pelage d'une bande flexible sur un substrat rigide. Il consiste à appliquer une force sur un substrat flexible collé sur un substrat rigide afin de décoller le substrat flexible (Figure I.6). Les contraintes

¹ Wikimedia https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Modes_de_rupture.JPG?uselang=fr Auteur : Christian Dumontier, Licence : Creative Commons

générées par cet essai sont localisées en extrémité du joint de colle : elles sont maximales au bord du joint de colle [25]. Couramment, l'essai de pelage est appliqué suivant trois angles [26] :

- angle Θ faible ; •
- angle Θ à 90° (ISO 8 510-1) pour des substrats peu flexibles ;
- angle Θ à 180° (ISO 8 510-2) pour des substrats flexibles.

L'effort de pelage produit des sollicitations complexes en mode I et II qui dépendent principalement de l'angle utilisé [27]. Il permet d'obtenir l'énergie de fracture du joint. Différentes approches ont été développées pour expliquer les contraintes à l'œuvre lors de l'essai [28-30].



Figure I.6 Essai de pelage [26]

Une variante de cet essai, appelé test de l'ampoule (Figure I.7), a été conçue par Dannenberg en 1961 [31]. Le test consiste en l'injection d'un fluide incompressible sous l'adhésif par l'intermédiaire d'un conduit dans le substrat afin de réaliser un décollement. Ce décollement peut également être réalisé par l'insertion d'une tige qui vient appliquer une force directement sur la couche mince d'adhésif. Le test de l'ampoule (blister test) produit des sollicitations mixtes en mode I et mode II [28,32]. Ce test peut être aussi effectué en appliquant une contrainte supplémentaire à la cloque d'adhésif (Figure I.8) imposant ainsi des efforts plus importants au niveau de la zone de délamination adhésif/substrat mais permettant de conserver un angle de pelage relativement constant [33-35].



Figure I.7 Essai ampoule

Figure I.8 Essai ampoule contraint [13]

L'essai DCB (Double Cantilever Beam) est utilisé pour déterminer l'énergie de fracture d'un joint d'adhésif structural (norme ISO 25 217 : 2009). Il permet également d'évaluer la résistance à la propagation de fissure de pré-fissuration en mode I (Figure I.9) [36–40]. Ce test a l'avantage de s'appliquer aux matériaux rigides dans le cadre d'un assemblage structural. Les éprouvettes DCB peuvent être utilisées avec des substrats composites ou métalliques ayant un joint d'adhésif relativement fin. Il consiste à réaliser une éprouvette composée de deux poutres de substrat collées par l'adhésif à tester (Figure I.9). Une pré-fissure est amorcée sur le côté de l'éprouvette où la charge va être appliquée, par l'ajout d'un film en PTFE dans le joint de colle lors de la fabrication de l'éprouvette puis en propageant légèrement la fissure avec un coin après « durcissement » de l'adhésif. Cet essai permet d'obtenir une énergie de propagation de fissure avec différentes approches de calcul [5,40].

L'éprouvette type TDCB (*Tapered Double Cantilever Beam*) peut être utilisée pour les mêmes objectifs que l'éprouvette DCB (Figure I.10). Les principales différences se situent dans le type de matériaux utilisés. Avec une éprouvette TDCB, des adhésifs beaucoup plus résistants peuvent être utilisés, sans avoir de déformation plastique des substrats ayant un module d'élasticité faible, mais permet également d'avoir une énergie de rupture indépendante de la longueur de fissure [41,42].

L'essai ADCB (*Asymetric Double Cantilever Beam* Figure I.11) est une variante de l'essai DCB permettant d'avoir une sollicitation en mode mixte (mode I + mode II). Tout comme l'essai DCB, deux poutres substrats sont collées, l'une étant plus épaisse que l'autre permettant ainsi d'obtenir un mode II de rupture en plus du mode I. L'essai consiste à créer une zone d'amorce de fissure et de la propager en appliquant un effort au niveau de la zone de chargement [37,43].



Figure I.10 Éprouvette TDCB [44]



Figure I.11 Éprouvette ADCB [37]

D'autres essais utilisent les éprouvettes types DCB, comme l'essai SCB (*Splited Cantilever Beam*) qui permet d'obtenir une sollicitation en mode III [45], ou sa version modifiée le MSCB, permettant de pallier certains problèmes comme l'apparition de modes I et II parasites [46]. Il existe également le WTCB qui est une éprouvette DCB, mais dont la largeur s'accroît le long de l'éprouvette [39].

L'essai de clivage en déformation (wedge test), appelé également test en coin Boeing, est un essai de clivage de rupture en mode I utilisant des éprouvettes de type DCB (Figure I.12). Cet essai consiste à imposer une déformation à l'éprouvette en insérant un coin de hauteur *h* au niveau du joint, afin de propager une fissure. Lorsque le coin pénètre au niveau du joint, l'adhésif se fissure et la fissure se propage jusqu'à ce que l'énergie de fracture devienne égale à l'énergie d'insertion du coin [47–49].



Figure I.12 Essai de clivage en coin [50]

Il existe d'autres essais s'appuyant sur les éprouvettes DCB. L'essai ENF (*End Notched Flexure*) est un essai de rupture en mode II et il en existe plusieurs types :

- flexion 3 points (ENF) ;
- flexion quatre points (4-ENF) ;
- flexion avec encastrement, ELS (End Loaded Split);
- flexion sur éprouvette TENF (*Tapered End Notched Flexure*) [51].

Les deux principaux essais ENF restent ceux en flexion 3 points (Figure I.13) et en flexion 4 points (Figure I.14). L'essai ENF consiste à soumettre une éprouvette type ayant une pré-fissure à un moment de flexion par l'intermédiaire de 3 ou 4 appuis. On obtient ainsi une rupture pure en mode II permettant de caractériser l'assemblage structural [52–55].



Figure I.13 Essai ENF [131]

Figure I.14 Essai 4-ENF [132]

L'essai ESL est un essai proche de l'essai ENF [54,56–58], si ce n'est que les conditions de mise en œuvre de l'éprouvette sont modifiées puisque cette dernière est encastrée à son extrémité n'ayant pas de pré-fissure et l'effort est appliqué à l'ensemble des deux bras afin de réaliser une rupture en mode II (Figure I.15).

Il existe des variantes de cet essai, notamment le MMELS [59,60] (*Mixed Mode End-Loaded Split*) ou FRMM (*Fixed-Ratio Mixed Mode*) qui lui s'approche plus de l'essai DCB (Figure I.16). Cette variante consiste, tout comme l'essai ELS, à bloquer la partie non pré-fissurée et à appliquer un effort de traction sur l'un des bras de la poutre jusqu'à la rupture au niveau du joint d'adhésif. L'une des poutres a une épaisseur moins importante que l'autre, obtenant ainsi une éprouvette asymétrique permettant de réaliser un mode de rupture mixte (mode I+II), tout comme l'éprouvette ADCB.

L'essai MMB (*Mixed Mode Beam*) est un mélange entre l'essai DCB standard et l'essai ENF en flexion 3 points permettant d'effectuer la fissuration en mode mixte I et II (comme pour l'essai ADCB précédemment). Cet essai requiert un système plus complexe que les autres essais de clivage pour sa mise en œuvre (Figure I.17). Il fait sa première apparition dans la littérature en 1990 [61]. Il existe d'autres essais s'appuyant sur la base ENF comme le PENF (*Prestressed End Notched Flexure*) qui permet une rupture en mode mixte II et III [62], ou le STB (*Shear-Torsion-Bending*) qui permet d'allier les 3 modes de rupture [63].



Figure I.15 Essai ESL [58]



Figure I.16 Essai MMESL [133]



Figure I.17 Essai MMB [61]

ii.2. Les essais d'initiation de rupture

Dans ce paragraphe sont présentés les essais d'adhérence des assemblages collés en initiation de rupture.

L'un des essais d'initiation de rupture parmi les plus utilisés dans l'industrie est l'essai à simple recouvrement. Il consiste au collage de plaques de substrat par l'adhésif à tester, sur lesquelles une force de traction est appliquée jusqu'à rupture du joint d'adhésif en mode II (Figure I.18) [64–66]. Au niveau de l'impact géométrique (dimensionnement) de l'éprouvette, seule la longueur de recouvrement influence les caractéristiques de l'assemblage.

Dans le cadre idéal, l'éprouvette doit travailler en mode de rupture II (cisaillement), ce qui est loin d'être le cas en réalité. Lors de la sollicitation, un moment de flexion est induit du fait de la non-colinéarité des forces sur l'éprouvette d'essai, ce qui entraîne une déformation importante de l'éprouvette lors de l'essai et par conséquent la non-conformité du mode de rupture pure souhaité (Figure I.18). Cet effet est dû au principe de mécanique qui dit que lorsqu'un solide est soumis à deux forces, celles-ci sont opposées d'intensités identiques et colinéaires. La rotation induite dépend en grande partie des propriétés du substrat (rigidité) et de l'adhésif [67].

Pour résoudre ce problème lié à la géométrie de l'éprouvette, plusieurs types d'éprouvettes ont été proposés : éprouvettes à double recouvrement (Figure I.20-a) ou quadruple recouvrement [68] (Figure I.20-b). Ces types d'éprouvettes permettent de mieux contrôler la répartition des forces au sein de l'éprouvette, même s'il existe encore des défauts d'alignement qui peuvent engendrer des asymétries au niveau de l'essai [69,70]. Il existe également un essai de recouvrement simple modifié appelé TAST (*Thick Adherend Shear Test*, norme ISO 4 587 : 2003). L'objectif de cette modification était de supprimer les déformations liées à l'essai simple recouvrement en utilisant des substrats plus épais et une configuration d'assemblage différente [71] (Figure I.19).



Figure I.18 Déformation de l'éprouvette de l'essai à simple recouvrement [134]



Figure I.19 Éprouvette pour le test TAST [39]



Figure I.20 Montage des éprouvettes à double (a) et quadruple recouvrement (b) [12]

Dans l'optique de mieux caractériser l'interface ou l'interphase, l'essai de flexion 3 points a été développé en utilisant une éprouvette seulement composée d'un substrat et d'un bloc d'adhésif. Le principe est simple : on exerce l'effort sur l'éprouvette jusqu'à la délamination de l'adhésif du substrat (Figure I.21 et Figure I.22). De cette façon, l'essai évite les effets de contraintes liés à l'assemblage et se concentre uniquement sur une interface unique adhésif/substrat [72,73]. De plus, cet essai permet d'avoir une initiation de rupture adhésive [74,75].



Figure I.21 Essai de flexion 3 points [72]



Figure 1.22 Décollement lors de l'essai de flexion 3 points [72]

L'essai de traction en bout, butt joint ou pull off [72] (Figure I.23) se compose de deux cylindres collés par l'adhésif à tester bout à bout concentriquement. Il consiste simplement à mesurer la contrainte pour laquelle la rupture apparaît au niveau du joint. Cet essai a l'avantage d'être d'être normalisé (ISO 6 922-1987), et de s'appuyer sur des principes mécaniques simples. Le principal problème de cet essai est la fabrication des éprouvettes. En effet, l'alignement des cylindres doit être parfait pour éviter les zones de concentrations de contraintes ou des défauts de géométrie du joint [50,74,76–78]. Il existe une variante de l'essai de traction en bout qui consiste en un pion collé sur une plaque du substrat à tester. Cette version de l'essai est utilisée massivement dans l'industrie grâce à des kits prêts à l'emploi faciles à exploiter.



L'essai de torsion annulaire (Figure I.24) se compose de deux cylindres coaxiaux collés bout à bout. Un couple de torsion est appliqué

Figure I.23 Essai butt joint [77]

sur l'un des cylindres jusqu'à la rupture du joint d'adhésif [79]. À partir du moment de torsion, on

peut déterminer la contrainte de cisaillement. Cet essai est normalisé ISO 11 003-1 : 2001. D'après *Cognard* [50], tout comme pour l'essai butt joint, les défauts d'alignements rendent les résultats de mesures problématiques. De plus, la littérature concernant cet essai est très peu fournie.

L'essai SST (*Shear Strength Torsion* Figure I.25) est une version modifiée de l'essai annulaire précédent : dans cet essai l'un des cylindres est remplacé par une plaque sur laquelle est collé l'autre cylindre. Un moment de torsion est appliqué au cylindre jusqu'à la rupture du joint d'adhésif. Par rapport à l'essai précédent, d'après *Cognard* [50], l'essai SST donne de meilleurs résultats.



Figure I.24 Essai de torsion annulaire [50]

Figure I.25 Essai SST [50]

L'essai de déchaussement (Figure I.26) a été développé pour permettre la mesure d'adhérence avec des substrats fragiles (céramique). Plus globalement, cet essai peut être utilisé avec la plupart des composants des assemblages structuraux collés. L'éprouvette d'essai se compose d'un cylindre de substrat entouré d'une couronne d'adhésif coulée à même le substrat. L'éprouvette est ensuite maintenue dans la machine d'essai par la couronne d'adhésif. Le chargement s'effectue au centre du cylindre de substrat via une demi-sphère, créant ainsi un contact ponctuel avec le cylindre permettant un chargement strictement uniaxial de l'éprouvette d'essai. Cet essai permet de solliciter l'interface substrat/adhésif en mode mixte I et II. Tout comme pour l'essai de flexion 3 points, la rupture se situe à l'interface [80,81].



Figure I.26 Éprouvette de l'essai de déchaussement [81]

L'essai ARCAN tire son nom de son inventeur (*M. Arcan* [82]) qui l'a conçu en 1978, afin d'obtenir des contraintes planes uniformes au sein des matériaux composites, notamment en cisaillement pur, tout en évitant les concentrations de contraintes dans certaines zones. De nos jours, l'essai ARCAN a évolué (Figure I.27) afin d'être adapté aux assemblages collés pour pouvoir les solliciter en cisaillement pur, mais également en sollicitations mixtes (traction et cisaillement) [71,83,84].



Figure I.27 Essai ARCAN [84]

L'ensemble de ces essais montre bien que la mesure de l'adhérence d'un collage n'est pas une chose facile. Et nombre de personnes ont essayé de trouver des paramètres pouvant correspondre au mieux à la caractérisation des structures collées. Le Tableau 1 présente un récapitulatif des différents essais d'adhérence avec leur mode de rupture, ainsi que leurs divers avantages et inconvénients. Après cette présentation des différents essais les plus utilisés dans la littérature, il est nécessaire de choisir ceux les plus adaptés pour répondre aux objectifs de ces travaux de thèse.

Nom de l'essai	Norme	Initiation Propagation	Mode de rupture	Avantages	Inconvénients
Pelage	ISO 8 510-1 ISO 8 510-2 ISO 11 339	Propagation	Mode I et II	-Simplicité de mise en œuvre -Concentration de contrainte au niveau de l'interface -Contrôle de la vitesse de propagation	-Limité à de fines épaisseurs d'adhésif flexible -Utilisation d'une bande pelable
Ampoule	-	Propagation	Mode I et II	-Concentration de contraintes au niveau du front de délamination	-Fabrication des éprouvettes -Adhésif flexible
DBC/TDCB	ISO 25 217	Propagation	Mode I	 Fabrication simple des éprouvettes Suivi de la propagation de rupture 	-Déflexion des poutres à prendre en compte

Tableau 1 : Récapitulatif des essais mécaniques de mesure de l'adhérence des assemblages collés

ADCB	-	Propagation	Mode I et II	-Fabrication simple des éprouvettes -Suivi de la propagation de rupture	-Possible déformation plastique de la poutre mince
Clivage en coin	ISO 15 107	Propagation	Mode I	-Fabrication simple des éprouvettes -Reproductibilité	-Limité aux adhésifs rigides
ENF 3 et 4 points	_	Propagation	Mode II	-Fabrication simple des éprouvettes	-Déflexion importante de la poutre à prendre en compte -Difficulté de mesure de la propagation de rupture
ESL/MMELS	-	Propagation	Mode I et II	-Fabrication simple des éprouvettes -Mode mixte	-Essai complexe à réaliser -Déflexion importante de la poutre
ММВ	-	Propagation	Mode l et ll	-Fabrication simple des éprouvettes	-Montage complexe -Difficulté de mesure de la propagation de rupture
Recouvrement	ISO 4 587	Initiation	Mode II	 Facile à réaliser Utilisation industrielle Littérature abondante 	-Mécanique complexe -Possible déformation plastique du substrat
Flexion 3 points	ISO 14 679	Initiation	-	-Facile à réaliser -Caractérisation de l'interface	-Ne caractérise pas l'assemblage structural
Butt joint	ISO 6 922 ASTM D 4 541	Initiation	Traction	-Facile à réaliser -Utilisation industrielle	-Peu reproductible -Défaut d'alignement
Torsion/SST	ISO 11 003	Initiation	Cisaillement	-Essai en torsion	-Peu reproductible -Défaut d'alignement -Machine de torsion
Déchaussement	-	Initiation	Cisaillement	-Simple à mettre en œuvre -Cisaillement pur	-Ne caractérise pas l'assemblage structural
ARCAN	-	Initiation	-Traction -Cisaillement -Mixte	-Possibilité de mode mixte	-Banc d'essai important -Défaut d'alignement

ii.3. Choix des essais adaptés à notre étude

Présenté dans l'introduction générale, l'un des objectifs de cette thèse est de pouvoir caractériser l'adhérence. Pour cela, il est nécessaire de choisir des essais permettant d'obtenir une rupture adhésive et de la localiser. Il est en effet impossible de caractériser l'adhérence, de manière quantitative, lorsque la rupture se fait de manière cohésive dans le substrat ou l'adhésif. Il est également nécessaire d'avoir une mécanique de rupture simple afin de la modéliser et d'être le plus reproductible possible. L'essai de recouvrement, par exemple, bien que très utilisé comme essai comparatif, n'est pas maîtrisé dans sa mécanique qui reste difficile à appréhender. Dans ces conditions, obtenir un critère d'adhérence paraît compliqué. Le choix des essais à mener doit se faire en prenant en compte l'ensemble de ces critères.

Dans l'état de l'art des essais mécaniques de caractérisation des assemblages collés, la majorité d'entre eux ont été déjà bien étudiés, avec plusieurs théories associées (pelage, DCB, recouvrement, etc. [26,28,40,64,69,85]). Ils s'intéressent en majorité à la propagation de la rupture d'un point de vue énergétique et non pas à son initiation comme le montre le Tableau 1.

Cependant, plusieurs essais peuvent être intéressants pour l'étude : le premier est l'essai de flexion 3 points. Développé dans les années 80 par *Roche* [72], cet essai s'oriente davantage vers la caractérisation de l'interface entre l'adhésif et le substrat que vers celle de l'assemblage structural. Cela est dû au fait que l'éprouvette n'est pas un assemblage de type sandwich comprenant substrat/adhésif/substrat, mais uniquement un plot d'adhésif sur un substrat. La caractérisation de l'adhérence se fait en fléchissant le substrat jusqu'au décollement du plot d'adhésif (Figure 1.22). Historiquement l'essai de flexion 3 points avait été développé pour caractériser l'adhérence des peintures, le plot d'adhésif servant de raidisseur et assurant la fonction mécanique d'arrachement de la peinture du substrat (Figure 1.28). La fabrication du plot d'adhésif se fait en coulant l'adhésif dans un moule en silicone [86]. La géométrie du plot est susceptible d'avoir une influence sur le comportement mécanique de l'éprouvette lors de l'essai. Lors de la réalisation de l'éprouvette, un congé de raccordement est présent entre le substrat et le plot d'adhésif (Figure 1.29). Ces particularités géométriques de l'éprouvette seront donc étudiées avec attention.



Figure I.28 Géométrie de l'éprouvette de l'essai de flexion 3 points, à gauche avec un revêtement, à droite sans revêtement.



Figure I.29 Congé de raccordement entre le plot d'adhésif et le substrat

L'utilisation de cet essai pour la caractérisation de l'adhérence des adhésifs n'a pas été beaucoup étudiée, mais des résultats intéressants en sont ressortis, notamment le fait que cet essai puisse permettre une rupture adhésive du plot d'adhésif sur le substrat et surtout qu'elle soit localisable sur l'éprouvette. Cette rupture adhésive a été montrée par *Roche* et *Bouchet* [74,75] lors de différents travaux sur l'essai (Figure I.30) ainsi que par *Golaz et al* [87].



Figure I.30 Rupture adhésive de l'essai de flexion 3 points et propagation de la rupture [75].

Lors de l'essai la force et la flèche sont suivies pour une vitesse de sollicitation constante comme le montre la Figure I.31. On peut alors noter une force et une flèche à rupture. L'aire sous la courbe est également un résultat à prendre en compte, car elle représente l'énergie apportée au système lors de l'essai. La rupture de l'adhérence se distingue facilement par une chute de la force et un retour à la courbe caractéristique du substrat seul. L'influence de la flèche n'a pas été étudiée dans les différentes publications, le travail de thèse portera donc également sur l'impact qu'a la flèche sur la mécanique de l'essai.

Cependant, l'essai de flexion 3 points est dépendant du substrat (matériau et épaisseur), car la force mesurée à rupture est fonction de l'épaisseur de celui-ci. Une épaisseur plus importante de substrat augmente la rigidité de l'éprouvette et, par conséquent, la force nécessaire pour obtenir la rupture de l'adhérence [74]. Il est donc nécessaire de s'affranchir de l'épaisseur du substrat pour obtenir un critère caractérisant l'adhérence de l'adhésif.



Figure I.31 Courbe caractéristique de l'essai de flexion 3 points. **1** : Pente maximale, **2** : force maximale, **3** : déformation maximale, **4** : propagation de la rupture, **5** : Aire sous-tendue de la courbe d'une éprouvette collée et celle du substrat seul [86].

Un autre essai qui a été retenu pour le projet est l'essai de traction en bout ou essai butt joint. Tout comme l'essai à simple recouvrement, il est très fréquemment utilisé dans l'industrie. La rupture peut être adhésive ou cohésive en fonction de l'adhésif et du niveau d'adhérence. Néanmoins, la localisation de la zone de rupture ne semble pas possible ou du moins très difficile. La propagation de la rupture, quant à elle, peut se faire de manière adhésive ou cohésive [71,88,89].



Figure I.32 Zone de rupture de l'essai butt joint [89]

De plus, la mécanique simple de l'essai permet de réaliser une première approche analytique en traction en postulant que le joint de colle se déforme en suivant une loi de Hooke, ce qui permet de déterminer une première loi de comportement de l'essai et ensuite de développer un modèle plus adapté. Par la suite, une modélisation par la méthode des éléments finis a permis une meilleure compréhension de la mécanique de l'essai et des différents paramètres [77,90]. Il est déjà établi que les effets de bords jouent un rôle majeur dans la mécanique de la rupture lors de l'essai. L'essai butt joint est normalisé (ISO 6 922-1987). L'objectif de la thèse est de pouvoir déterminer un critère caractérisant l'adhérence, pour cela il a été décidé de modifier l'essai butt joint afin de localiser la zone d'initiation de rupture tout comme sur l'essai de flexion 3 points. Cette zone, d'après la littérature, ne semble faire que quelques millimètres carrés ; le diamètre de tige de l'essai butt joint est diminué à quelques millimètres de diamètre. Ce diamètre étant petit, les tiges seront collées sur une plaque du substrat à tester (Figure I.33). On s'approche donc de la norme ASTM D 4541, mais
également de l'essai SST qui donne de meilleurs résultats en torsion. On peut donc espérer de bons résultats également avec cette version modifiée de l'essai butt joint.



Figure I.33 Comparaison du butt joint modifié (à gauche) et de l'essai de flexion 3 points (à droite). En vert : l'adhésif, en rouge : la zone d'initiation de rupture attendue, en bleu : la tige de traction pour l'essai butt joint

iii. La modélisation

La détermination d'un critère d'adhérence passe obligatoirement par la modélisation du comportement des différents constituants de l'assemblage lors de l'essai. La modélisation permet d'en comprendre le comportement mécanique et d'adapter l'essai en fonction des résultats. Cette modélisation peut se faire de deux manières différentes : la modélisation analytique et la modélisation numérique. Ces approches sont présentées dans les paragraphes suivants.

iii.1. La modélisation analytique

Une première approche des systèmes physiques est la modélisation analytique : elle cherche à s'approcher de la structure ou du phénomène étudié avec le modèle le plus simple et complet possible. La modélisation analytique se base sur la résolution mathématique d'équations de comportement directement issues de la théorie. Le modèle retenu est dépendant de l'environnement dans lequel on se situe : par exemple le théorème de Castigliano en résistance des matériaux, l'équation d'Euler en mécanique des fluides, etc. Une fois le modèle choisi en fonction de l'environnement, il ne reste plus qu'à définir les conditions aux limites et résoudre les équations afin d'en trouver une solution analytique. Le modèle peut être amené à évoluer en fonction des résultats expérimentaux afin de le faire coïncider au plus près de la réalité. La principale difficulté est de représenter la réalité complexe et empirique des résultats expérimentaux avec une théorie parfois simplifiée.

Malgré cette démarche parfois imprécise et dépendante de nombreux facteurs, la modélisation analytique permet souvent d'avoir une première approche pour « théoriser » les résultats expérimentaux. Elle est, en outre, en général plus rapide et moins coûteuse à mettre en œuvre que les approches numériques qui requièrent des calculs plus complexes à mettre en œuvre.

Le modèle analytique permet souvent d'obtenir une visualisation simplifiée du comportement du phénomène étudié et de donner les directions à prendre pour une modélisation plus poussée comme une modélisation numérique par éléments finis.

iii.2. La modélisation analytique des essais d'adhérence

La modélisation analytique des essais d'adhérence s'appuie principalement sur les principes de la mécanique standard des milieux continus et de résistance des matériaux. De très nombreux essais d'adhérence utilisent des éprouvettes de type DCB (*Double Cantilever Beam*) qui sont assimilables à une poutre. Une poutre, pour la modélisation mécanique, est un corps dont l'une des dimensions est bien plus grande que les deux autres et qui est engendré par une surface (Σ), variable ou non, translatée le long d'un axe appelé fibre moyenne (Figure I.34) [91,92].



Figure I.34 Modèle d'une poutre [92]

La théorie mécanique associée aux poutres, afin de déterminer leurs comportements, a été développée par Euler, Bernouilli et Navier au XVIIIe et XIXe siècle [93]. Les hypothèses de cette théorie sont : l'homogénéité et l'isotropie des matériaux, la continuité des propriétés mécaniques d'un matériau et un comportement purement élastique (loi de Hooke généralisée). Elle est seulement applicable dans le cadre de petites déformations. Le principe de cette théorie est de relier les efforts internes avec les efforts extérieurs imposés en tenant compte des conditions aux limites (pivot, encastrement, appui simple).

La théorie des poutres présentée précédemment n'est pas parfaite, car elle ne prend pas en compte les déformations liées à l'effort tranchant et une version améliorée a donc été développée par Timoshenko pour inclure l'effort tranchant [94].

Une autre théorie pour modéliser analytiquement l'adhérence des assemblages collés est d'utiliser le critère de rupture de *Griffith* de critère de rupture. Celui-ci se base sur le fait que la rupture se fait au niveau de défauts microscopiques présents au sein du matériau [95]. De nombreux essais d'adhérence utilisent cette approche comme critère de rupture en réalisant une pré-fissure au niveau du joint.

On se rend bien compte, avec ces deux théories, que l'approche analytique dans la modélisation du comportement des assemblages collés est loin d'être une chose aisée et nécessite l'adaptation des modèles à des structures complexes bi-composant. On constate dans la littérature

que les différentes théories ont subi des modifications importantes pour représenter la mécanique de l'essai [36,51,52,60,96–98]. La modélisation analytique reste très utilisée dans le domaine du collage comme première approche. Néanmoins, l'utilisation croissante des simulations numériques et en particulier du calcul par éléments finis tend à offrir une alternative attractive aux approches analytiques.

iii.3. Modélisation numérique et la méthode des éléments finis

Comme pour les approches analytiques la modélisation numérique suppose de disposer de lois de comportement des matériaux et de définir des conditions aux limites. Elle permet sur un domaine donné de résoudre numériquement des équations aux dérivées partielles. Elle repose sur une discrétisation spatiale en « éléments » d'un modèle continu : cette approche a été développée par *Turner, Clough, Martin* et *Topp* en 1956 [99]. La discrétisation entraîne une approximation du modèle continu et consiste à calculer les contraintes et les déformations en nombre finis de points du modèle. Plus le nombre d'éléments qui composent le modèle est important (la finesse du modèle), plus la modélisation est précise, mais demande davantage de temps de calcul (Figure I.35).



Figure I.35 Finesse du maillage. **a** : grossier, **b** : moyen, **c** : fin

La méthode de discrétisation en éléments finis permet une approximation simple des variables inconnues des équations aux dérivées partielles en des équations algébriques plus faciles à calculer. La résolution de ces équations se fait grâce aux continuités des déplacements, déformations et contraintes aux points de jonction des éléments appelés « nœuds ». Un autre intérêt de la méthode de calcul par éléments finis est de pouvoir résoudre des problèmes non linéaires et non stationnaires. Il existe de nombreux logiciels de calculs basés sur la méthode des éléments finis : NASTRAN, CASTEM, ABAQUS, ANSYS, ASTER, etc.

La découpe du modèle continu en modèle discret se fait suivant des formes classiques correspondant aux différents domaines dimensionnels (1, 2 ou 3 dimensions). Typiquement en 3 dimensions, on retrouve : tétraèdres, hexaèdres et prismes, qui sont définis en plus par le type de courbes ou surfaces qui définissent leur frontière : linéaire, quadratique, cubique et par extension le nombre de nœuds qui composent l'élément (Figure I.36²).



Figure I.36 Éléments utilisés pour la modélisation 3D²

Ces différentes formes d'éléments et leurs types de frontières vont influer fortement sur la qualité du maillage et sur les résultats des calculs. Tout l'art consiste à choisir les bons paramètres afin de définir un maillage qui correspond au mieux à la structure de l'objet modélisé et de minimiser les approximations induites par la méthode. La méthode des éléments finis est appliquée dans de nombreux domaines : simulation de crash test dans l'automobile, écoulement de fluide dans des conduites, l'évolution des températures au sein d'une structure, etc.

Au cours des travaux de thèse, la méthode des éléments finis a été utilisée pour modéliser les essais et comprendre leur fonctionnement, mais également pour comprendre l'importance des différents paramètres dimensionnels des éprouvettes.

² Wikimedia https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Types_elements_volumiques.svg?uselang=fr, Auteur : Christophe Dang Ngoc Chan, Licence : Creative Commons

iii.4. La modélisation numérique par la méthode des éléments finis des assemblages collés

L'application de la modélisation par éléments finis aux assemblages collés est courante dans l'étude des essais d'adhérence [100]. Elle permet de comprendre l'évolution des contraintes et déformations au sein de la structure et regarder plus finement le comportement du joint d'adhésif notamment au niveau de l'interface colle/substrat. La modélisation du substrat se fait de manière traditionnelle (suivant le dimensionnel choisi : 2D ou 3D), avec des éléments adaptés à ce que l'on souhaite obtenir. Néanmoins, le maillage est souvent affiné au niveau des zones de singularité géométrique, des interfaces et à l'endroit de la rupture lorsque celle-ci est prévisible lors de l'essai. Le modèle de comportement mécanique du substrat est généralement élastique et isotrope (sauf dans le cas des composites).

Pour l'adhésif, les modèles développés sont parfois plus poussés, même si dans la majorité des cas le comportement élastique isotrope est privilégié. Le point important pour la modélisation par éléments finis du joint de colle est le maillage qui doit comporter suffisamment d'éléments pour donner des résultats fins sur son comportement [36,78,100–102]. Néanmoins, certains utilisent un comportement élasto-plastique isotrope pour l'adhésif afin de prendre en compte l'ensemble des phénomènes à l'interface et le comportement non-linéaire qu'il peut avoir (théorie rhéologique) [103].

Une autre approche pour modéliser le joint d'adhésif consiste à utiliser un modèle éléments finis de zones cohésives (CZM) [104,105]. Ces modèles permettent de prendre en compte les phénomènes d'amorçage de fissure et de propagation et de les localiser avec précision. Cependant ils ont plusieurs inconvénients majeurs qui sont :

- la nécessaire détermination préalable d'une loi de comportement énergétique associée à l'initiation et la propagation de rupture qui peut être complexe ;
- les temps de calcul importants qu'ils imposent.

Ils sont actuellement et principalement utilisés dans l'étude du délaminage des composites. Mais comme beaucoup d'études et d'avancées dans le domaine des composites, les modèles de zone cohésive commencent à être appliqués et étudiés pour l'étude de l'adhérence des assemblages collés [42,106]. Les principales grandeurs étudiées pour les assemblages collés sont les contraintes critiques dans les différents modes d'ouverture.

Dans notre étude, les essais choisis ont déjà été modélisés par la méthode des éléments finis par différents auteurs. L'essai de flexion 3 point a été étudié par Bouchet [96,107] qui a développé un modèle analytique prenant en compte l'interphase entre l'adhésif et le substrat mais également un modèle numérique par éléments finis montrant que la contrainte d'ouverture est celle qui contribue majoritairement à rupture. Les données pour la modélisation étaient celles des résultats expérimentaux à partir de différents types de substrat. Cependant, cette modélisation, réalisée en 2000, ne détaillait pas l'ensemble des composantes du tenseur des contraintes lors de l'essai. Il sera donc nécessaire et intéressant de réaliser une nouvelle modélisation de l'essai avec des moyens plus récents et en étudiant l'ensemble des composantes du tenseur des contraintes de l'essai.

L'essai butt joint, quant à lui, a été très étudié et modélisé [77,78,90]. Il a été montré, grâce à ces différentes études, que la rupture s'initiait sur les bords des tiges. Néanmoins, l'essai butt joint qui a été modifié dans nos travaux pour répondre aux besoins du projet devra être étudié dans sa nouvelle configuration.

iv. Conclusion

Cet état de l'art montre que la mesure et la caractérisation de l'adhérence ne sont pas des choses faciles. De très nombreux essais ont été développés afin de tester les assemblages collés dans de nombreuses configurations. Dans l'idée de pouvoir mesurer l'adhérence à partir d'une initiation de rupture adhésive, les travaux de thèse s'appliqueront à étudier une version modifiée du butt joint, ainsi que l'essai de flexion 3 points qui permet déjà cette initiation. Une modélisation numérique avec la méthode des éléments finis sera effectuée afin de comprendre la mécanique des essais et de déterminer un critère de rupture – tenue en adhérence.

Chapitre II

Matériaux et procédés de caractérisations

« La liaison fortuite des atomes est l'origine de tout ce qui est. » Démocrite

II. Matériaux et procédés de caractérisations

i. Introduction

Dans ce chapitre seront abordées les méthodes de caractérisation et de préparation des matériaux ainsi que leur mise en œuvre. Pour ces travaux de thèse, il a été décidé de travailler avec des substrats en alliage d'aluminium et des adhésifs époxydes. Le collage étant une méthode d'assemblage qui nécessite la préparation des surfaces à coller, il a été fait le choix de traitements de surface chimique qui seront également présentés dans ce chapitre.

La première partie du chapitre décrit les méthodes associées aux différents essais mécaniques d'adhérence choisis dans le chapitre précédent, ainsi que les principes généraux des méthodes de caractérisation utilisées.

S'ensuivra une présentation des substrats, des adhésifs poly-époxydes et des résultats des essais de caractérisation effectués (tant physique, mécaniques que chimique).

ii. Les méthodes d'analyses et de caractérisations

ii.1. Les essais mécaniques

a. L'essai de joint en bout ou butt joint

Dans le chapitre précédent, le choix des essais s'est fait en fonction des objectifs à atteindre : pour cela l'un des essais choisis est l'essai butt joint. Cependant, cet essai doit être modifié pour être adapté aux objectifs.

Les principaux objectifs sont de pouvoir localiser l'initiation de la rupture et d'avoir une rupture adhésive. Comme expliqué dans le premier chapitre de ce manuscrit, l'essai butt joint a été modifié pour essayer de répondre à ces principaux objectifs. Initialement, l'essai butt joint est conçu de la manière suivante : deux cylindres du substrat à tester sont collées l'une à l'autre bout à bout avec l'adhésif à tester, puis un effort de traction est appliqué aux tiges jusqu'à la rupture.

L'inconvénient majeur de cet essai est l'absence de localisation de de l'initiation de rupture [78,89]. Pour pallier ce défaut, il a été fait le choix de diminuer le diamètre de la tige afin que l'initiation de la rupture se fasse sur la totalité de la surface et donc de pouvoir la localiser. L'objectif est de pouvoir comparer la contrainte obtenue lors de la rupture adhésive pendant l'essai butt joint avec celle obtenue lors de l'essai de flexion 3 points car les zones d'initiations auraient des tailles comparables.

Pour répondre à ces critères, l'essai butt joint a été adapté et ne comporte plus qu'une tige cylindrique d'un diamètre de 3, 4, 5 ou 6 mm qui est collée sur une tôle du substrat à étudier (Figure II.1). Plusieurs diamètres de tige ont été testés afin d'étudier l'influence que pouvait avoir l'aire de

la surface collée sur la zone d'initiation de rupture. Le diamètre de la tige doit être plus grand ou du même ordre de grandeur que celle-ci. Des méplats sont usinés sur le haut des tiges afin de faciliter l'accrochage dans les mors de la machine d'essai. Le substrat, quant à lui, est sous la forme de disque de diamètre 50 mm. L'épaisseur du joint d'adhésif est de 0,2 mm.



Figure II.1 Principe de l'essai butt joint modifié

Pour coller la tige sur le substrat, un moule en silicone est utilisé. Ce moule est obtenu à partir d'une éprouvette où l'adhésif est remplacé par du ruban adhésif double face. La tige est positionnée au centre grâce à un tracé sur le disque de substrat. Puis, le modèle d'éprouvette est placé dans un récipient et le silicone est coulé pour obtenir le moule permettant la fabrication des éprouvettes. Cette fabrication se déroule de la manière suivante et est schématisé sur la Figure II.2. :

- 1. Le disque de substrat subit son traitement de surface (voir la partie concernant les substrats plus loin dans ce chapitre) ;
- 2. Le disque est disposé à l'intérieur du moule en silicone ;
- 3. Un certain volume d'adhésif est déposé à la micropipette (fonction du diamètre de tige) pour obtenir une épaisseur de 0,2 mm sur le disque à l'intérieur du moule en silicone ;
- 4. La surface de la tige à coller est légèrement mouillée avec de l'adhésif et introduite délicatement dans le moule en silicone ;
- 5. La tige est enfoncée dans le moule jusqu'à venir en contact avec l'adhésif et une légère pression est exercée avec le doigt afin de forcer le mouillage de la colle sur le substrat et la tige ;
- 6. Le cycle de polymérisation de l'adhésif est appliqué (voir la partie sur les adhésifs plus loin dans ce chapitre) ;
- 7. Une fois l'adhésif polymérisé, le moule en silicone est retiré délicatement le long de la tige.



Figure II.2 Principe de fabrication de l'éprouvette de butt joint, les numéros correspondent aux étapes décrites dans le texte

Après le démoulage, les éprouvettes sont stockées pendant 24 heures dans la salle d'essai à température et hygrométrie contrôlées. La Figure II.3 présente une coupe du moule avec l'éprouvette.



Figure II.3 Photographie d'une coupe de la fabrication de l'éprouvette de butt joint

Une fois la géométrie et la méthodologie de fabrication des éprouvettes réalisées, il a fallu développer un système pour que les éprouvettes puissent être testées sur une machine de traction standard. Les essais butt joint ont dû être réalisés sur une machine de traction INSTRON 4505 équipé d'une cellule de 10 kN avec le logiciel TestXpert. C'est pour cette machine que l'outillage suivant a été conçu.

L'outillage se compose d'un support équipé d'un système de bridage. Le support est usiné d'après le plan en annexe. Il comporte un système de fixation par goupillage adapté au système présent sur la machine d'essai. Le support comporte une découpe aux dimensions du disque de substrat, une encoche permet de retirer le disque de substrat après l'essai, trois trous permettent la mise en place de bride pour le maintien de l'éprouvette sur le support durant l'essai (Figure II.4 et Figure II.5).



Figure II.4 Modèle numérique du support et d'une partie du bridage avec le disque de substrat



Figure II.5 Éprouvette de butt joint dans le support avec bridage

Ce système pour l'essai butt joint est monté sur la machine d'essai (Figure II.6). Du côté du capteur est installé un mors à serrage manuel rotulé afin de compenser les éventuels défauts d'alignement liés au montage et la fabrication des éprouvettes.

Lors de l'essai, la force et le déplacement de la traverse sont enregistrés toutes les 0,1 s. Les données sont reportées sur un graphique comportant en abscisse l'allongement en % et en ordonné la force en Newton. L'essai se termine lorsqu'il y a une rupture complète entre la tige et le substrat. La vitesse d'essai est de 0,5 mm/min. Cette vitesse correspond à une vitesse de sollicitation de l'adhésif de l'ordre de 4,2.10⁻² s⁻¹.



b. L'essai de flexion 3 points

Figure II.6 Montage de l'essai de butt joint sur la machine d'essai

L'essai de flexion 3 points a été développé par *Roche* dans les années 80 [72]. La particularité de cet essai est qu'il ne consiste pas en un assemblage sandwich comme il est de coutume dans les essais d'adhérence des assemblages collés. Il consiste en un plot d'adhésif collé sur le substrat. Cet essai a été choisi, car il permet d'obtenir une rupture adhésive et de visualiser la zone d'initiation de la rupture.

L'adhérence du système est testée en réalisant un essai de flexion 3 points jusqu'à sa rupture, le plot d'adhésif se décolle alors du substrat (Figure II.7 et Figure II.8).



Figure II.7 Principe de l'essai de flexion 3 points. P : force de flexion [86]



Figure II.8 Rupture du plot d'adhésif sur l'essai de flexion 3 points. P : force de flexion, d : flèche [86]

L'essai de flexion 3 points est normalisé ISO 14 679-2009. La norme décrit les dimensions des éprouvettes et leur méthode de fabrication (Figure II.9).



Figure II.9 Dimensions en mm de l'éprouvette de flexion 3 points, e est l'épaisseur du substrat [86]

Dans le cadre de l'étude, un système d'emporte-pièce a été utilisé afin de découper les substrats aux dimensions préconisées par la norme (Figure II.10) :

- Longueur : 50 mm ± 0,1 mm
- Largueur : 10 mm ± 0,1 mm
- Épaisseur : celle du substrat ± 0,2 mm

Le plot d'adhésif, quant à lui, doit avoir les dimensions suivantes :

- Longueur : 25 mm ± 0,05 mm
- Largeur : 5 mm ± 0,05 mm
- Hauteur : 4 mm ± 0,1 mm



Figure II.10 Système d'emporte-pièce pour la découpe des substrats

Le reste de la fabrication suit la méthodologie préconisée par la norme. Le dispositif de fabrication est constitué de trois éléments principaux (Figure II.11) :

- Une plaque inférieure qui accueille le substrat ;
- Une entretoise en silicone qui permet de couler les plots d'adhésifs ;
- Une plaque de fixation qui maintient l'entretoise en silicone contre la plaque inférieure.



Figure II.11 Principe de fabrication des éprouvettes de flexion 3 points. 1 : Fixation par boulons, 2 : Plaque de fixation, 3 : Adhésif, 4 : Substrat, 5 : Plaque inférieure, 6 : entretoise en silicone [86]

Les éprouvettes sont fabriquées de la manière suivante :

- 1. Le substrat aluminium est découpé à l'emporte-pièce sous la forme de plaquette ;
- 2. Les plaquettes d'aluminium subissent un traitement de surface afin de les préparer au collage ;
- 3. Les plaquettes sont disposées sur la plaque inférieure, recouverte de l'entretoise silicone. La plaque de fixation est ensuite vissée à la plaque inférieure, maintenant ainsi l'entretoise en silicone (Figure II.11) ;
- 4. L'adhésif est déposé dans l'entretoise en silicone à l'aide d'une seringue, le volume déposé

est de 0,5 ml afin d'obtenir des plots aux dimensions de la norme ;

- 5. L'adhésif est polymérisé suivant son cycle de polymérisation ;
- 6. Les éprouvettes sont démoulées délicatement en prenant garde à ne pas engendrer de contrainte au niveau de l'interface adhésif/substrat.

Les éprouvettes sont conservées à température ambiante pendant 24 h dans le local de la machine d'essai. La Figure II.12 montre le démontage du moule de fabrication des éprouvettes de flexion 3 points avec les différentes parties.



Figure II.12 Photos du moule pour obtenir les éprouvettes de flexion 3 points. (a) le moule vissé avec l'entretoise en silicone. (b) la partie supérieure du moule est démontée et avec l'entretoise en silicone bien visible. (c) l'entretoise en silicone est enlevée et les éprouvettes sont accessibles.

Les essais de flexion 3 points ont été réalisés sur une machine de traction de la société INSTRON modèle 3365, équipée d'un module de flexion 3 points et d'un capteur de force de 500 N ± 0,1 N. La machine n'étant pas équipée d'un extensomètre adapté pour le suivi des déplacements de l'essai de flexion 3 points, le suivi est effectué par un système optique en prenant des photographies à intervalle régulier avec un intervallomètre. Cet intervalle peut être adapté en fonction de la durée de l'essai. Le déplacement de la traverse n'est utilisé qu'à titre indicatif pour les essais, car dépendant de la rigidité de la machine et de l'éprouvette. Le système optique est composé d'un appareil photographique Canon[®] EOS 6D équipé d'un objectif de macro MP-E 65 mm f/2.8 1-5x de la société Canon également. Afin de réaliser au mieux le suivi optique, un mouchetis est réalisé sur le côté de l'éprouvette (Figure II.13). Ce mouchetis permet de suivre l'évolution des déplacements de l'éprouvette image par image. Le logiciel ImageJ est utilisé pour traiter les images et obtenir les données de déplacement. Le déclenchement de la machine d'essai et de l'appareil photo étant indépendant, les données sont corrélées manuellement après les essais. L'essai se déroule jusqu'à rupture complète de l'assemblage du plot sur le substrat.



Figure II.13 Mouchetis sur le côté d'une éprouvette d'alliage d'aluminium 2024 et d'épaisseur de 1,6 mm

La norme donne des préconisations sur la distance entre appui de l'essai, mais également sur les dimensions des appuis (Figure II.14). Dans les travaux présentés ici, la distance entre appuis utilisée est de 35 mm. Ce choix a été fait, car les appuis ont un diamètre de 10 mm, dimension supérieure à la norme (6 mm), ce qui a obligé à augmenter la distance entre appuis pour pouvoir faire passer le plot des éprouvettes entre eux.



Figure II.14 Préconisation sur l'essai d'après la norme [86]

Le déroulement de l'essai s'effectue en suivant le protocole décrit ci-après. :

- L'éprouvette est placée sur le module de flexion et positionnée manuellement au centre du dispositif (Figure II.15);
- Le système d'applications de la force est positionné en contact (F=0,5 N) avec l'éprouvette (Figure II.15) ;
- 3. L'essai est déclenché sur la machine et en parallèle sur l'appareil photo via l'intervallomètre ;



Figure II.15 Positionnement de l'éprouvette d'alliage d'aluminium 1050. L'écartement entre appui est de 35 mm

4. L'essai se termine lorsque la rupture entre l'adhésif et le substrat est complète.

Cet essai permet d'obtenir la force et le déplacement à rupture de l'éprouvette ainsi que cela a été décrit dans le chapitre précédent (Figure I.31). Un point intéressant de cet essai est le comportement de la propagation de la rupture ; la force décroit jusqu'à revenir à la courbe

force/déplacement obtenue avec le substrat seul, dès que le plot d'adhésif est décollé. Il est donc possible, en plus d'avoir l'initiation de la rupture adhésive, d'analyser éventuellement le comportement en propagation de la fracture.

c. L'essai de traction

L'essai de traction est le plus fréquemment utilisé pour déterminer certaines caractéristiques mécaniques et certains comportements des matériaux. Il consiste à placer une éprouvette du matériau à tester entre deux mors d'une machine de traction et de tirer jusqu'à sa rupture. Il permet d'obtenir une sollicitation simple de contrainte uni-axiale sur une éprouvette standardisée à vitesse constante. Cette éprouvette est directement obtenue dans le matériau à tester et représente un échantillon massique de celui-ci. Il existe de nombreuses normes associées à l'essai de traction et donc autant de formes d'éprouvettes pour les différents types de matériaux (ISO 3 167, ISO 527-2, ISO 6 892, ASTM D638, etc.). L'essai de traction permet de déterminer certaines caractéristiques intrinsèques du matériau comme : le module d'élasticité longitudinale *E* (assimilé au module de Young) en MPa ou GPa suivant le matériau, la limite d'élasticité *R*_e ou σ_e , qui correspond à la contrainte maximale que peut supporter le matériau avant d'entrer dans sa zone de déformation plastique (déformation irréversible) ou encore la résistance limite à la traction *R*_m ou σ_m , qui caractérise la contrainte maximale du matériau.

Les essais ont été réalisés sur une machine INSTRON 4505 équipée d'une cellule de 100 kN d'un système d'extensomètre par suivi optique et de la suite logiciel TestXpert. L'ensemble des échantillons a été testé à une vitesse de 0,5 mm/min (ce qui correspond à une vitesse de sollicitation de 4,2.10⁻⁴ s⁻¹) et à température ambiante. Les éprouvettes pour les différents matériaux sont de types H1 d'après la norme AFNOR T51-034 (ISO 6 892-1) présenté sur la Figure II.16. Cette forme d'éprouvette a été utilisée pour les adhésifs polyépoxydes et les substrats en alliage d'aluminiums. De plus chaque échantillon a été mesuré avant essai afin de déterminer les caractéristiques dimensionnelles de la section sollicitée. Au minimum, cinq éprouvettes ont été testées pour chacun des matériaux.



Types d' éprouvettes	L	A	В	E	F	с	G	R	R'
H I H 2 (*) H 3 (*)	20 20 10	$\begin{array}{c} 25 \pm \ 0.5 \\ 25 \pm \ 0.5 \\ 17 \pm \ 0.5 \end{array}$	$6 \pm 0,1$ $4 \pm 0,1$ $4 \pm 0,1$	1,5à3 1,5à3 1,5à3	$ \begin{array}{r} 110 {}^{+20}_{0} \\ 75 \pm 2 \\ 50 \pm 2 \end{array} $	25±1 12,5±1 8,5±1	25 ±0,1 12,5±0,1 8,5±0,1	14 ± 0,1 8 ± 0,3 7,5± 0,3	$\begin{array}{rrrr} 25 & \pm & 0,3 \\ 12,5 \pm & 0,3 \\ 10 & \pm & 0,3 \end{array}$

Figure II.16 Type d'éprouvette H d'après la norme [135]

Certains essais de traction ont également été réalisés sur une machine INSTRON 3367 sans extensomètre avec le logiciel BlueHill™. Le déplacement de la traverse a été utilisé pour mesurer les déplacements, ce qui est moins précis.

ii.2. Stéréomicroscopie optique

La stéréomicroscopie optique est une technique permettant de visualiser des objets de petite taille en les grossissant par un système optique afin de le rendre visible par l'œil. Dans le cadre des travaux de thèse, les systèmes de grossissement optique ont été utilisés pour étudier la surface des éprouvettes après rupture afin de visualiser la zone d'initiation d'amorçage de la rupture et de pouvoir la mesurer. Une loupe binoculaire du CIRIMAT, Wild Makroskop M420 de la société Leica, a été utilisée avec un grossissement adapté (x 32) à la mesure souhaitée.

ii.3. Le rugosimètre interférométrique

Le rugosimètre interférométrique permet d'étudier des surfaces de quelques dizaines de μm^2 à plusieurs mm². Le principe de la mesure du relief est basé sur un faisceau de lumière blanche qui est envoyé sur la surface à analyser via des objectifs, de type Mirau, dont la fonction est de séparer la lumière. Ce phénomène génère alors des images en franges d'interférences.

Pour mesurer l'amplitude du relief, les objectifs de ce microscope sont solidaires d'un translateur piézo-électrique dont le déplacement est contrôlé par un microcalculateur. Les franges d'interférences se déplacent avec le mouvement du translateur et elles sont enregistrées pour

chacune des positions verticales de l'objectif par des détecteurs matriciels : à chacune de ces positions, il correspond des images (x, y) en franges d'interférences. Un algorithme adapté traduit ces images en variations de relief (Figure II.17³).



Le rugosimètre interférométrique

Figure II.17 Principe de fonctionnement du rugosimètre interférométrique³

La rugosité des échantillons a été mesurée à l'aide d'un interféromètre optique MetreoPro, Zygo New View 100 équipé d'un objectif x10. Cette méthode a permis d'obtenir la rugosité arithmétique des surfaces des substrats aluminium. Les échantillons sur lesquels ont été réalisées les mesures font 10 x 50 mm et cinq zones ont été étudiées aléatoirement. Les dimensions de ces zones font 0,72 x 0,54 mm.

ii.4. La méthode de la goutte sessile

La méthode de la goutte sessile, dans le domaine de la mouillabilité, est une technique qui consiste à déposer une goutte de liquide sur une surface à étudier pour en déterminer l'énergie de surface en mesurant l'angle que fait la goutte de liquide avec la surface. Cet angle est dépendant de la nature du solide, mais également du milieu gazeux dans lequel se trouve l'échantillon à analyser. Ce sont les interactions aux interfaces entre les différents milieux (solide/liquide/gazeux) qui détermine l'angle de contact permettant de calculer ensuite l'énergie de la surface. Pour un système solide-liquide, l'équilibre du mouillage peut être défini par le profil d'une goutte déposée sur une surface solide plane (Figure II.18). Les indices S, L et G font référence respectivement aux phases

³CNRS : <u>http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doschim/imgArt/cheveux/che_1.html</u> auteur : Roberto VARGIOLU, Hassan ZAHOUANI, Cyril PAILLER-MATTEI, LTDS

solide, liquide et gazeuse et la combinaison de deux de ces indices correspond à l'interface concernée.



Figure II.18 Mouillage partiel, le liquide forme une goutte sur l'échantillon

L'équation de Young [108] reliant les tension et énergie de surface γ du liquide et du solide au point de contact triple à l'angle de contact à l'équilibre θ , s'écrit :

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cdot \cos\theta \tag{1}$$

Le terme γ_{LG} est l'énergie interfaciale liquide/gaz, γ_{SG} l'énergie interfaciale solide/gaz et γ_{SL} représente l'énergie libre de surface du substrat après adsorption de vapeur provenant du liquide et est sensiblement inférieure à l'énergie libre de surface γ_S du solide dans le vide. La différence entre ces deux énergies est définie comme la pression d'étalement de la vapeur sur le solide.

D'un point de vue thermodynamique, la relation de Dupré [109,110] permet d'exprimer l'énergie réversible d'adhésion W_{SL} aux interfaces solide-liquide, en accord avec l'équation (1) et en négligeant la pression d'étalement, selon :

$$W_{SL} = \gamma_{SG} + \gamma_{LG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG} \cdot (1 + \cos \theta)$$
(2)

Fowkes [111] a proposé que l'énergie libre de surface \mathbf{y} d'une entité donnée soit représentée par la somme des contributions des différents types d'interactions (van der Waals, liaison hydrogène, interactions acide-base, ...). Il a été suggéré que \mathbf{y} peut être exprimée à l'aide de deux termes seulement : un terme dispersif (exposant \mathbf{d}) dû aux interactions de London et un terme nondispersif ou polaire (exposant \mathbf{p}), représentant toutes les forces non-dispersives incluant les interactions de Debye et de Keesom ainsi que les interactions acide-base, selon :

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \tag{3}$$

Fowkes a montré que la part dispersive de l'énergie réversible d'adhésion W_{SL}^d entre un solide et un liquide est égale à deux fois la moyenne géométrique des composantes dispersives de l'énergie de surface de ces deux entités :

$$W_{SL}^d = 2 \cdot (\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d)^2 \tag{4}$$

Par analogie avec l'analyse de Fowkes, Owens et Wendt, puis Kaelble et Uy [112,113] ont suggéré que la part non-dispersive des interactions s'exprime aussi comme la moyenne géométrique des composantes non-dispersives (polaires) de l'énergie de surface des deux matériaux, bien qu'il n'y ait aucune raison théorique pour représenter toutes les interactions non-dispersives de cette manière. Ainsi, le travail d'adhésion total W_{SL} entre le solide et le liquide devient :

$$W_{SL} = 2 \cdot (\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d)^{1/2} + 2 \cdot (\gamma_s^p \cdot \gamma_L^p)^{1/2}$$
(5)

Par un choix judicieux de liquides polaires et apolaires et en mesurant leurs angles de contact sur un solide donné, il est alors possible de déterminer l'énergie de surface de ce solide, ainsi que les composantes dispersive et polaire de cette énergie de surface, à l'aide des relations précédentes. Dans les essais de mouillabilité effectués sur les substrats, deux liquides ont été utilisés et sont répertoriés avec leur caractéristique dans le Tableau 2 [114,115]. Ils ont été déposés sur le substrat en goutte de volume de 2 μ L, un minimum de 8 mesures d'angle est réalisé. Les dimensions des échantillons utilisés pour les essais de mouillabilité sont de 35 x 35 mm.

Liquide	γ ^d (mJ/m²)	γ ^ρ (mJ/m²)
Eau	21,8	51
α-Bromonaphtalène	43,7	0

Les caractérisations de l'énergie de surface par mouillabilité ont été effectuées à l'aide d'un goniomètre DSA 100 de la société Krüss avec le logiciel conçu également par cette société.

ii.5. La microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique permettant la visualisation à l'échelle nanométrique de la topologie d'une surface et de certaines de ses propriétés (mécanique, électrique, etc.). L'AFM se base sur l'interaction entre les atomes de la surface à analyser et ceux de la pointe d'une sonde nanométrique fixée à l'extrémité d'un micro levier flexible. L'interaction entre les atomes déforme le levier, cette déflexion est mesurée grâce à un faisceau laser qui est réfléchi sur le levier et capté par une photodiode. Il existe trois méthodes de mesure avec l'AFM :

- Le mode contact, qui utilise les forces répulsives des atomes ;
- Le mode contact intermittent (Tapping), qui consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence de résonnance ;
- Le mode sans contact, qui utilise les forces attractives entre les atomes.

L'AFM a été utilisé pour l'étude topologique des surfaces de substrat et la détermination de la rugosité. Le matériel utilisé est un AFM Nanoscope IIIa de la société Brüker. La méthode de mesure utilisée est celle du Tapping. Les images obtenues ont été traitées avec le logiciel libre Gwyddion.

ii.6. L'analyse mécanique dynamique (DMA)

L'essai DMA a été utilisé pour caractériser le comportement viscoélastique des adhésifs polymérisés et déterminer les grandeurs : module de conservation E', module de perte E'' et la tangente de l'angle de perte **tan δ**. La machine utilisée est une DMA VA4000 de la société METRAVIB et les données sont recueillies et analysées avec le logiciel Dynatest. Les échantillons ont été analysés à une fréquence de 10 Hz en traction et sur une plage de température de -25°C à 185°C. Les dimensions utilisées doivent correspondre au minimum à une longueur de 20 mm, une épaisseur de 1 mm et une largeur de 4 mm.

ii.7. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse thermique. Elle se base sur la différence d'évolution de chaleur entre une référence (généralement un creuset vide) et l'échantillon à étudier qui sont reliés par un thermocouple et placés dans un four. Cette technique permet d'obtenir les transitions de phases d'un polymère :

- la température de transition vitreuse (T_g) ;
- les températures de fusion (*T_f*) et de cristallisation (*T_c*) ;
- les enthalpies de réaction (ΔH).

Les analyses sont réalisées sous gaz inerte (dans notre cas de l'azote) pour éviter toutes réactions avec l'atmosphère du four. Pour les essais, les analyses ont été réalisées sur deux machines différentes :

- DSC 1 de Mettler Toledo avec le logiciel Stare[®] avec une plage de température de -100 °C à 190 °C avec une vitesse de 10 °K/min et deux passages en montée et en descente de température ;
- DSC 204 de Netzsch avec le logiciel Netzsch Proteus[®] de -100°C à 180°C avec une vitesse de 10 °K/min et deux passages en montée et en descente de température.

Les échantillons pèsent un minimum de 10 mg et sont testés dans des capsules d'aluminium avec un couvercle percé. Pour la détermination de la **Tg**, il a été choisi d'utiliser la température en « *onset* », qui correspond à l'intersection entre la tangente au point d'inflexion et la ligne de base.

ii.8. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons moléculaires, de déterminer la nature chimique des matériaux analysés. Cette technique permet d'obtenir les spectres d'absorption vibrationnelle de l'échantillon analysé dans le rayonnement infrarouge. L'échantillon est soumis à un faisceau infrarouge sur une large gamme de fréquences. Lorsque l'une des fréquences du faisceau correspond à celle de vibration d'une liaison moléculaire ou d'un groupe chimique, le rayonnement est absorbé et donc l'intensité du rayonnement réfléchi diminue. Ainsi, un matériau composé de plusieurs types de liaisons chimiques tel un polymère va donner un certain nombre de pics d'absorption infrarouge correspondant chacun à des transitions vibrationnelles de liaisons ou groupe chimiques. De plus, il existe plusieurs modes de vibrations pour une liaison chimique. Cette technique a été utilisée pour la caractérisation des matériaux polymères et l'étude de la zone de rupture sur les substrats. Pour ces analyses deux appareils ont été utilisés :

- IFS66/S du constructeur Brüker avec le logiciel Opus ;
- Spotligth 400 du constructeur Perkin Elmer.

Les mesures ont été réalisées dans différents modes : transmission, réflexion microscope et réflexion totale atténuée (ATR avec un cristal diamant) dans les longueurs d'onde du moyen infrarouge (nombres d'ondes 400 à 4000 cm⁻¹) et du proche infrarouge (4000 à 7000 cm⁻¹). Les cartographies infrarouges ont été réalisées sur le Spotligth 400. La précision est de 4 cm⁻¹ pour 16 scans.

ii.9. La microscopie à balayage électronique (MEB)

La microscopie à balayage électronique est une technique de microscopie à haute résolution basée sur l'interaction électron-matière. Un faisceau d'électrons (quelques dizaines de kilovolts) balaye la surface de l'échantillon à analyser, qui réémet alors différentes particules et rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger et rayons X. La réception de ces différentes particules et rayonnements par des détecteurs adaptés permet de construire une image de la surface de l'échantillon.

Les électrons secondaires sont des électrons peu liés à leur atome sont éjectés par l'énergie apportée par le faisceau d'électrons principal. Étant faiblement énergétiques, ces électrons proviennent de la couche de surface du matériau (inférieure à 10 nm).

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons du faisceau ayant interagi avec le noyau de l'atome, ils ont donc un niveau énergétique plus important que les électrons secondaires. Ils sont

ensuite réémis et analysés par le détecteur. Du fait de leur niveau énergétique plus important, les électrons rétrodiffusés sont émis d'une plus grande profondeur que les électrons secondaires (10 à 50 nm).

Les électrons d'Auger et les rayons X, quant à eux, proviennent de la désexcitation d'un atome ayant été ionisé par le faisceau d'électrons. Les rayons X émis par la désexcitation de l'atome peuvent être analysés par spectroscopie par sélection d'énergie (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS). L'énergie des rayons X émis par les atomes de la surface dépendent de leur nature chimique par conséquent il est possible de connaître les atomes présents en surface grâce à l'intensité des rayons X qu'ils émettent.

Deux MEB ont été utilisés pour les analyses. Le premier est un QUANTA 400 de la société FEI, le deuxième est un VEGA 3 de la société TESCAN. Les analyses ont été effectuées avec les électrons secondaires et rétrodiffusés. Les analyses chimiques des surfaces ont été réalisées avec le module EDS Xflash detector 410-M fabriqué par Brüker.

ii.10. La spectrométrie de photoélectrons par rayon X (XPS)

La spectrométrie photoélectronique par rayon X sert à déterminer la composition chimique d'un échantillon de manière quantitative sur une profondeur de quelques dizaines d'Angströms (de 50 à 70 Å). Cette technique de spectrométrie se base sur l'effet photoélectrique. Des rayons X monochromatiques sont utilisés pour ioniser les atomes à la surface de l'échantillon entraînant l'émission de certains électrons de cœur (effet photoélectronique) qui sont ensuite caractérisés par leur énergie cinétique. L'énergie cinétique des électrons émis dépend de l'énergie de liaison de ces électrons sur leur orbitale atomique, donc de la nature des atomes desquels ils proviennent. En analysant l'énergie de ces électrons et en les comptant (en termes de courant électrique), il est possible de déterminer la nature et la quantité des éléments présents dans une zone superficielle de quelques nanomètres d'épaisseurs à la surface des matériaux. De surcroît, l'environnement chimique des atomes de surface peut être aussi déterminé à l'aide d'une analyse haute résolution. Dans le cadre de l'étude, l'XPS utilisé est un SES-2002 de la société SCIENTA.

iii. Les substrats aluminium, alliages 1050 et 2024

iii.1. Caractéristiques, données techniques et traitements de surface

Dans le cadre des travaux de thèses, les matériaux ont été choisis en fonction des demandes des différents partenaires du projet et des possibilités qu'ils offraient.

C'est dans cette optique que deux alliages d'aluminium ont été retenus : l'alliage 1050 et l'alliage 2024. Ces deux alliages ont des compositions suffisamment éloignées pour réaliser des essais comparatifs afin de connaître l'influence possible des éléments d'additions. De plus, l'alliage d'aluminium 2024 est utilisé de manière importante dans l'aéronautique, tandis que l'alliage d'aluminium 1050 est un alliage d'aluminium quasiment pur ne présentant que peu d'élément d'addition et donc qui a été utilisé comme référence.

Les substrats proviennent de 2 fournisseurs différents. Le premier est Goodfellow [116] qui a fourni l'alliage d'aluminium 1050 d'une épaisseur de 2 mm et l'alliage d'aluminium 2024 d'épaisseurs 3 mm et 1,6 mm sous forme de tôles de 300 x 300 mm. Kaiser Aluminium a fourni l'aluminium 2024 d'épaisseur 1 mm sous forme de tôle de 1500 x 2500 mm. Ces différentes tôles sont obtenues par laminage.

L'aluminium 1050 est un alliage de la série 1000 avec un pourcentage d'aluminium d'environ 99,5 % (Tableau 3). Il est principalement utilisé dans l'industrie pour l'alimentation, l'électroménager, le bâtiment, la chaudronnerie et l'emboutissage du fait de sa faible zone élastique permettant de le déformer, de sa bonne soudabilité et de sa capacité d'anodisation (Tableau 4).

Tableau 3 : Composition de l'alliage d'aluminium 1050 en % massique [116]

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Autre	AI
0,25	0,40	0,05	0,05	0,05	0,07	0,05	0,03	99,50

Tableau 4 : Propriétés de l'alliage d'aluminium 1050

Soudabilité	Anodisation	Conductibilité thermique	Usinabilité	Résistance à la corrosion
Très bonne	Très bonne	Bonne	Mauvaise	Bonne

Les caractéristiques mécaniques habituellement attribuées à cet alliage sont présentées dans le Tableau 5, avec *E* le module de Young, *v* coefficient de poisson, *Re* la limite élastique, *Rm* résistante limite à la traction et *A* l'allongement à rupture.

Tableau 5: Caractéristiques mécaniques de l'alliage d'aluminium 1050

E (GPa)	v	R _e (MPa)	R _m (Mpa)	A (%)	Masse volumique (kg/m ³)
69	0,33	100-120	130-140	6-9	2700

L'aluminium 2024 a un pourcentage maximum d'aluminium d'environ 93 % et présente du cuivre comme principal élément d'addition : c'est la caractéristique des alliages aluminium de la série 2000. Il est principalement utilisé dans l'industrie aéronautique, automobile et l'armement du fait de sa bonne usinabilité, de sa résistance mécanique ainsi que son potentiel d'anodisation (Tableau 7). Les caractéristiques mécaniques habituellement attribuées à cet alliage sont présentées dans le Tableau 8.

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Cr	ті	Autre	Al
0,5	0,5	3,8-4,9	0,30-0,9	1,2-1,8	0,25	0,1	0,15	0,15	90,7 - 93

Tableau 6 : Composition de l'alliage d'aluminium 2024 en % massique [116]

Tableau 7 : Propriétés de l'alliage d'aluminium 2024

Soudabilité	Anodisation	Conductibilité thermique	Usinabilité	Résistance à la corrosion
Mauvaise	Moyenne	Bonne	Excellente	Mauvaise

Tableau 8 : Caractéristiques mécaniques de l'alliage d'aluminium 2024

E (GPa)	v	R _e (MPa)	R _m (MPa)	A (%)	Masse volumique (kg/m ³)
72	0,33	300-350	450-500	8-15	2790

Les caractéristiques de composition sont celles données par le fournisseur du matériau Goodfellow (Tableau 3 et Tableau 6). Le reste des données est issu des bases de connaissances de métallurgistes et de mécaniciens fournissant ces matériaux ou travaillant avec. L'alliage d'aluminium 2024 utilisé a subi un traitement thermique de type T3 qui consiste en une trempe, suivi d'un écrouissage, puis d'une maturation. L'alliage d'aluminium 1050 ne subit pas de traitement thermique particulier.

Ces deux alliages d'aluminium diffèrent par leur composition chimique et donc par les phases, les précipités en présence. Ils sont utilisés comme substrat pour les essais d'adhérence de butt joint et de flexion 3 points. Dans ce cadre, plusieurs traitements de surface ont été appliqués afin de modifier l'adhésion des colles sur le substrat. Ce sont les traitements les plus utilisés dans la préparation des surfaces avant collage. Les traitements de surface se sont limités à des traitements chimiques et sont présentés dans le paragraphe suivant.

Le premier des traitements de surface est un dégraissage au solvant acétone (C_3H_6O). Ce traitement a pour but de dégraisser la surface et d'enlever les impuretés pouvant être présentes. L'acétone a l'avantage d'être un solvant qui solubilise efficacement de nombreuses matières organiques. Dans les travaux de thèse, après leur découpe, les substrats sont dégraissés dans un bain d'acétone sous ultrasons pendant 5 minutes puis séchés à atmosphère ambiante.

Le deuxième traitement de surface utilisé est un traitement à base d'acide chlorhydrique. Les acides et les bases sont des traitements très utilisés sur les métaux afin de le décaper. Il est courant dans l'industrie aéronautique d'utiliser des traitements à base de mélange de différents acides (nitrique + sulfurique par exemple) ou de base permettant un décapage alcalin⁴. Les acides permettent de dissoudre la couche d'oxyde présente à la surface des métaux. Cette couche se forme à nouveau lorsque le métal se trouve en contact avec l'atmosphère [117]. Le décapage chimique à l'acide permet d'avoir une nouvelle couche d'oxyde à la surface du substrat. Le décapage à l'acide chlorhydrique (HCl) se fait en milieu aqueux à une concentration de 3,7 % en volume d'acide chlorhydrique. La solution est préparée à partir d'acide chlorhydrique concentré à 37 % fourni par la société Sigma-Aldrich. La dilution de l'acide s'effectue dans de l'eau ultra-pure d'une résistivité de 18,2 M Ω .cm (milliQTM) obtenue avec le système Millipore Direct-Q3 de la société Merk Millipore. Avant de traiter les substrats avec l'acide chlorhydrique, ils sont dégraissés à l'acétone en suivant la procédure précédente. Le temps de traitement dépend du substrat ; l'aluminium 1050 est traité pendant 10 minutes en étant immergé dans la solution, l'aluminium 2024 est, quant à lui, traité pendant 5 minutes. Cette différence de traitement est due à la réactivité plus importante de l'aluminium 2024 dans la solution d'acide chlorhydrique. Les substrats sont nettoyés après traitement avec de l'eau ultra-pure.

Le troisième traitement est à base d'organosilane. Le greffage de silane est connu comme traitement de surface permettant d'améliorer l'adhésion des colles en permettant l'établissement de pontages covalents entre la surface d'un substrat présentant des groupes hydroxyles et un polymère tel que le polyépoxyde. De nombreux silanes sont disponibles et ont été utilisés dans la littérature [89,118,119]. Dans les travaux présentés ici, le silane utilisé est le 3-aminopropyltriethoxysilane (C₉H₂₃NO₃Si) pur à 99 % fourni par Sigma-Aldrich (Figure II.19 ⁵).



Figure II.19 Molécule d'aminopropyltriethoxysilane⁵

Le traitement des substrats avec le silane nécessite un prétraitement. Les substrats ont donc subi le premier traitement acétone, puis le traitement à l'acide chlorhydrique et sont enfin traités avec le silane. Le traitement silane s'effectue en milieu aqueux (ce qui permet une hydrolyse préalable des groupements éthoxyle) à une concentration de 1 % en volume. Le temps de traitement est de 24 heures. Après traitement, les substrats sont rincés avec de l'eau ultra-pure.

⁴ Documents internes Airbus

⁵ Wikimedia <u>https://commons.wikimedia.org/wiki/File:APTES.svg</u>, auteur : Edgar181, licence : Creative Commons, au : 18/05/2016

Ces différents traitements de surface ont pour objectif de faire varier le niveau d'adhésion des adhésifs et par conséquent le niveau d'adhérence qui est mesuré. Cette variation de l'adhérence doit permettre de déterminer un critère de caractérisation de l'adhérence.

iii.2. Mesure du module en traction et autres caractérisations mécaniques

La première étape de la caractérisation des substrats est de vérifier leurs caractéristiques mécaniques et en particulier le module de Young, indispensable à la modélisation de l'essai de flexion 3 points. Pour cela, des essais de tractions ont été effectués permettant d'obtenir : E, R_e , A_e , R_m , R_r et A_r . Les essais de traction ont été effectués avec les paramètres présentés au paragraphe II.ii.1.c.

Pour le substrat aluminium 1050 de Goodfellow, les résultats des essais de traction obtenus sont présentés dans le Tableau 9 et la courbe contrainte/déformation caractéristique obtenue lors de la traction à température ambiante d'une éprouvette est illustré sur la Figure II.20. Huit éprouvettes d'une épaisseur de 2 mm ont été testées.



Tableau 9: Résultats des essais de traction sur l'aluminium 1050

Figure II.20 Courbe de traction de l'alliage d'aluminium 1050 selon le protocole défini au II.ii.1.c. Essai réalisé dans le sens perpendiculaire au sens du laminage

Les résultats sont conformes à ce qui était attendu. Cependant le module de Young est plus faible que celui de 69 GPa disponible dans la littérature.

Le substrat aluminium 2024 de Goodfellow a été testé de la même façon avec 12 éprouvettes d'une épaisseur de 3 mm. Les résultats des essais de tractions sont présentés dans le Tableau 10 et une courbe contrainte/déformation caractéristique de ces essais reportés sur la Figure II.21.

Comme pour l'aluminium 1050, les résultats de l'aluminium 2024 sont conformes aux données présentes dans la littérature.



Tableau 10 : Résultats des essais de traction sur l'aluminium 2024

 0
 100

 50

 0
 5
 10
 15
 20
 25

 Déformation (%)

Figure II.21 Courbe de traction de l'alliage d'aluminium 2024 selon le protocole défini au II.ii.1.c. Essai réalisé dans le sens perpendiculaire au sens du laminage

Dans la configuration de l'essai de flexion 3 points retenue, et selon l'épaisseur du substrat, les contraintes à l'interface dépendront de la rigidité en flexion de ce substrat, car c'est lui qui « impose » la déformation à l'interface. D'autre part, les limites élastiques des substrats ne doivent pas être atteintes pour les substrat. L'essai de traction n'étant pas le plus adapté pour obtenir le module de Young du matériau, pour l'aluminium 2024, celui a été aussi déterminé par méthode vibrationnelle par la société Aurock (54 Rue Gustave Eiffel, Pépinière ALBISIA, 81000 ALBI). Les résultats ont donné un module de Young de 68 GPa à 20 °C, ce qui est conforme aux résultats de traction et à la littérature.

iii.3. Caractérisation de surface

Une étude nécessaire lorsqu'il est question d'adhérence des colles est l'étude de la surface des matériaux à coller, afin d'en déterminer les caractéristiques topographique, chimique et énergétique.

a. Topographie

La première étude topographique a été réalisée avec un AFM sur les substrats aluminium 1050 et 2024 de Goodfellow. Des zones d'un échantillon de 40 x 40 mm dégraissé à l'acétone ont été étudiées. Les images AFM obtenues sur l'aluminium 1050 montrent que la surface de l'échantillon présente de nombreuses rainures profondes parfaitement linéaires et parallèles qui sont dues à la méthode de fabrication par laminage. Par contre, d'autres rainures transverses et irrégulières sont également présentes et peuvent être dues au transport et au stockage de la tôle (Figure II.22). Les rainures dues au laminage sont parsemées de nombreuses particules qui sont probablement dues à l'oxydation de l'aluminium, car elles restent présentes après nettoyage à l'acétone sous bain à ultrasons.



Figure II.22 Image AFM de l'alliage d'aluminium 1050 Goodfellow

Le profil de la rugosité a été étudié perpendiculairement à la direction du laminage. Le calcul de la rugosité arithmétique (\mathbf{R}_{a}) a été réalisé sur plusieurs images AFM prises à différents endroits de l'échantillon (Figure II.23). La rugosité arithmétique moyenne obtenue est \mathbf{R}_{a} =0,12 µm. Cette valeur se situe dans le domaine de rugosité habituelle des tôles laminées (0,5 µm> \mathbf{R}_{a} >0,03 µm). La même étude a été réalisée sur l'aluminium 2024, permettant de déterminer une rugosité arithmétique moyenne \mathbf{R}_{a} = 0,042 µm (Figure II.24).



Figure II.23 Profil de rugosité du substrat en alliage d'aluminium 1050 Goodfellow



Figure II.24 Profil de rugosité du substrat en alliage d'aluminium 2024 Goodfellow

Afin de vérifier la rugosité des surfaces, un interféromètre optique a été utilisé. Il permet de mesurer la rugosité sur des surfaces plus importantes et donc de calculer une rugosité arithmétique moyenne plus représentative. L'ensemble des substrats a été testé : 1050 et 2024 de Goodfellow et le 2024 de Kaiser Aluminium. Le premier échantillon étudié est le substrat d'alliage d'aluminium 1050. Le profil de rugosité d'une zone est représenté sur la Figure II.25.



Figure II.25 Profil de rugosité de l'aluminium 1050 Goodfellow

La valeur moyenne de la rugosité arithmétique obtenue est de 0,18 μ m ± 0,01 μ m, ce qui se rapproche de la valeur mesurée avec l'AFM pour l'aluminium 1050. Le même procédé a été appliqué à l'aluminium 2024 de Goodfellow d'épaisseur 1,6 mm. La valeur moyenne de la rugosité arithmétique obtenue est de 0,09 μ m ± 0,01 μ m, ce qui est de l'ordre de grandeur des résultats obtenus avec l'analyse AFM. Pour l'aluminium 2024 de Kaiser Aluminium, la valeur moyenne de la rugosité arithmétique obtenue est de 0,38 μ m ± 0,04 μ m, nettement plus importante que pour l'alliage 2024 de Goodfellow.

La grande disparité des rugosités observées entre les différents substrats peut être un élément déterminant dans l'explication des résultats qui seront obtenus avec les différents essais d'adhérence, dans la mesure où la théorie mécanique de l'adhésion (paragraphe I.i.4) peut être impliquée dans de tels cas.

b. Goutte sessile

Les deux alliages d'aluminium de Goodfellow (1050 et 2024) ont été étudiés par la technique de goutte sessile permettant de déterminer leur énergie de surface après un nettoyage à l'acétone et une attaque HCl.

La première partie de l'étude de mouillabilité a été réalisée sur le substrat 1050 avec un dégraissage à l'acétone et l'attaque HCl pendant 10 minutes. Les liquides utilisés sont l'eau distillée (Figure II.26) et l' α -bromonaphtalène (Figure II.27) avec un minimum de 8 mesures chacun. Les résultats des angles obtenus avec les deux liquides sont répertoriés dans le Tableau 11.



Figure II.26 Mouillage de l'aluminium 1050 (acétone) avec de l'eau



Figure II.27 Mouillage de l'aluminium 1050 (acétone) avec l'α-bromonaphtalène

Tableau 11 : Résultats de mouillabilité avec dégraissage acétone et attaque HCl de l'alliage d'aluminium 1050 de
Goodfellow

Liquides	Angle moyen acétone	Angle moyen HCl
Eau	83,4 ° ± 2,7 °	61,5 ° ± 5,3 °
α-bromonaphtalène	38,5 ° ± 5,6 °	27,9 ° ± 2,7 °

En appliquant les différentes théories présentées dans le paragraphe sur la goutte sessile de ce chapitre (II.ii.4), une composante dispersive de l'énergie de surface de l'aluminium $\gamma_S^d = 32.5 mJ/m^2$ et une composante polaire de l'énergie d'interaction avec l'eau de $W_{SL}^p = 25.5 mJ/m^2$ sont obtenues, pour le dégraissage à l'acétone. Ces valeurs peuvent être considérées comme faibles concernant un métal et s'approchent plus de celles des polymères qui se situent entre 20 et 50 mJ/m² [120], alors que celle des métaux sont censées être supérieures ou égales à 50 mJ/m². La mouillabilité étant une technique d'extrême surface on peut supposer que la couche superficielle de l'aluminium n'est ni métallique, ni un oxyde, mais majoritairement une couche de contamination hydrocarbonée. Les résultats avec l'attaque HCl montrent une évolution significative par rapport au simple dégraissage à l'acétone. En effet, on obtient $\gamma_S^d = 39.5 mJ/m^2$ et l'énergie d'interaction polaire avec l'eau $W_{SL}^p = 48.4 mJ/m^2$. L'attaque à l'acide chlorhydrique permet d'augmenter la mouillabilité de la surface.

La même procédure a été appliquée sur l'aluminium 2024. Les résultats des angles après dégraissage à l'acétone et l'attaque HCl sont présentés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Résultats de mouillabilité avec dégraissage acétone et attaque HCl de l'alliage d'aluminium 2024 de Goodfellow

Liquides	Angle moyen acétone	Angle moyen HCl
Eau	106,5 ° ± 4,8 °	69,2 ° ± 7 °
α-bromonaphtalène	44,2 ° ± 6,2 °	26,7 ° ± 5,6 °

Pour l'énergie de surface de l'alliage d'aluminium 2024 de Goodfellow, on obtient $\gamma_S^d = 2.7 \ mJ/m^2$ et l'énergie d'interaction polaire avec l'eau $W_{SL}^p = 0 \ mJ/m^2$. Le résultat de la composante dispersive de la surface est proche de celui obtenu sur l'alliage d'aluminium 1050. Par contre la composante polaire d'interaction avec l'eau est nulle, la surface est donc hydrophobe. Là encore, l'existence d'une couche de contamination hydrocarbonée peut être invoquée. Le traitement à l'acide chlorhydrique, quant à lui, a été appliqué et les résultats donnent une énergie de surface $\gamma_S^d = 39.8 \ mJ/m^2$ et une énergie d'interaction polaire avec l'eau $W_{SL}^p = 43.1 \ mJ/m^2$. Les valeurs sont proches de celles de l'alliage d'aluminium 1050.

Les valeurs de la composante dispersive d'énergies de surface du solide obtenues pour les deux traitements de surface, que sont le dégraissage acétone et l'attaque HCl, donnent des résultats identiques avec les deux alliages d'aluminium. Il est donc possible que la couche superficielle sur les deux substrats ait des caractéristiques apolaires très voisines, voire même soit de composition similaire.

c. Microscopie

Afin de mieux contrôler la surface et la composition des substrats, des analyses MEB avec cartographie EDS ont été effectuées. Pour cela des échantillons des substrats dégraissés à l'acétone ont été analysés avec le MEB Quanta 400 de l'IS2M de Mulhouse.

L'alliage d'aluminium 1050 de Goodfellow a été cartographié sur une zone de l'ordre de 4 mm² (Figure II.28). L'analyse des éléments présents (Figure II.29) montre un pic fort d'aluminium, mais de l'oxygène est également présent, ce qui est dû à la couche de surface d'oxyde d'aluminium (Al₂O₃). Le pic d'argent est un pic d'artefact ou pic somme : cela se produit lorsque deux photons arrivent au même moment sur le photodétecteur créant ainsi un pic se situant au niveau du double d'énergie. De cette manière, le pic d'aluminium se situant aux alentours de 1,5 keV conduit à un pic somme aux alentours de 3 keV correspondant au pic normal de l'argent. Ce pic somme est donc interprété à tort par le logiciel comme étant un pic d'argent.


10000-8000-6000-4000-2000 ull Scale 11200 cts Cursor: 0.000

Figure II.28 Zone d'étude MEB de l'alliage d'aluminium 1050 de Goodfellow

Figure II.29 Cartographie des éléments présents sur la zone analysée sur l'alliage d'aluminium 1050 de Goodfellow

La même analyse a été réalisée sur l'alliage d'aluminium 2024 de Goodfellow. On retrouve la zone analysée (Figure II.30), mais qui mesure environ 400 μm². L'analyse des éléments présents montre un pic fort d'aluminium, ainsi qu'un faible pic d'oxygène tout comme sur l'aluminium 1050 (Figure II.31).





Figure II.30 Zone d'étude MEB de l'alliage d'aluminium 2024 de Goodfellow

Figure II.31 Cartographie des éléments présents sur la zone analysée sur l'alliage d'aluminium 2024 de Goodfellow

L'analyse MEB n'a pas montré de différence significative au niveau de la composition des deux substrats. Ce qui est surprenant, car la présence de cuivre et de magnésium, qui sont les deux principaux éléments d'addition de l'alliage d'aluminium 2024, est attendue. Comme les résultats des essais mécaniques sont cohérents avec le comportement d'un alliage d'aluminium 2024, les analyses n'ont pas été refaites faute de temps. Cependant, une analyse EDS a été réalisée sur l'alliage d'aluminium 2024 de Kaiser Aluminium, qui est présentée sur la Figure II.32. Tout comme sur l'alliage d'aluminium 2024 de Goodfellow, il y a un fort pic d'aluminium et la présence d'oxygène.

Par contre, les pics du cuivre, du magnésium et du manganèse, qui sont les trois principaux éléments d'addition de l'alliage d'aluminium 2024, sont présents. Après étude des différences entre les deux fournisseurs, il s'avère que Goodfellow recouvre ses tôles d'un dépôt d'aluminium quasiment pur. Ce fait explique l'absence des éléments d'additions sur les analyses effectuées avec l'alliage d'aluminium 2024 de Goodfellow.



Figure II.32 Cartographie des éléments présents sur la zone analysée sur l'alliage d'aluminium 2024 de Kaiser Aluminium

Des analyses XPS ont également été effectuées sur la surface des substrats. L'appareillage utilisé est l'XPS SES-2002 de la société SCIENTA à l'IS2M. Les résultats pour les deux traitements de surface sur l'aluminium 1050 sont présentés dans le Tableau 13. Il n'y a pas de différence notable entre les deux traitements de surface pour cet aluminium.

Échantillon	AI %	С %	Cl %	N %	О %
Acétone	29,17	30,33	0,59	0,63	39,09
HCI	26,94	33,83	0,70	1,59	35

De la même façon, l'aluminium 2024 a été analysé en XPS, les résultats sont présentés dans le Tableau 14. La différence entre les deux traitements est plus marquée que sur l'aluminium 1050. Le pourcentage d'aluminium et d'oxygène est plus important avec le traitement HCl qu'avec l'acétone et la quantité de carbone plus faible.

Échantillon	Al %	C %	Ca %	Mg %	N %	Na %	0 %
Acétone	27,3	31,3	0,38	1,31	0,38	0,47	38,8
HCI	34,5	15,7	0,29	1,24	0,31	0	47,8

Tableau 14 : Analyse XPS de l'aluminium 2024

En conclusion, les substrats qui ont été utilisés dans ces travaux de thèse ont des caractéristiques chimiques, mécaniques et topographique assez différentes les unes des autres. Il sera donc intéressant de voir quels seront les facteurs qui vont influer sur l'adhérence mesurée avec les essais mécaniques choisis dans le chapitre I.

iv. Les polyépoxydes

Dans le cadre de ces travaux de thèse, deux adhésifs polyépoxydes ont été utilisés pour les essais d'adhérence.

Le premier est un mélange d'un prépolymère diglycidyl éther de Bisphénol A que l'on nommera DGEBA (Figure II.33⁶) avec une amine diethylènetriamine que l'on nommera DETA (Figure II.34⁷) permettant la création d'un réseau tridimensionnel. Le prépolymère DGEBA provient de deux fournisseurs que sont DOW Chemical et Sigma-Aldrich, l'amine DETA provient également de ce dernier. Le polyépoxyde DGEBA/DETA est l'adhésif modèle utilisé dans ces travaux. Le mélange de la DGEBA et de l'amine se fait dans les proportions stœchiométriques, c'est-à-dire r=1 dans la relation (6).





Figure II.34 Formule chimique de la DETA⁷

Figure II.33 Formule chimique de la DGEBA⁶

$$r = \frac{a}{e} = \frac{f_{amine} \cdot n_{amine}}{f_{epoxy} \cdot n_{epoxy}}$$
(6)

Où *r* est le rapport stœchiométrique, *a* le nombre de moles de fonction amine, *e* le nombre de moles de fonction époxyde, *f* la fonctionnalité et *n* le nombre de moles. Connaissant les masses

licence : Creative Common

⁶ Wikimédia : <u>https://en.wikipedia.org/wiki/File:Bisphenol A diglycidyl ether 200.svg</u> Licence : Creative Common

⁷ Wikimédia : <u>https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Diethylene_triamine.png?uselang=fr</u> auteur : Edgar181,

molaires et les fonctionnalités des différents composés il est facile de connaître les proportions de DGEBA et d'amine à mélanger, ce qui donne une proportion de 1,18 g de DETA pour 10 g de DGEBA. Le mécanisme réactionnel du mélange époxy/amine est décrit sur la Figure II.35.



Tableau 15 : Caractéristiques chimiques de la DGEBA et de la DETA



Pour faire polymériser le mélange DGEBA/DETA, il est nécessaire de réaliser un cycle avec une montée en température. Le cycle choisi pour les caractérisations du mélange DGEBA/DETA et pour les essais d'adhérence est présenté sur la Figure II.36. Le mélange DGEBA/DETA est utilisé immédiatement après fabrication.



Figure II.36 Cycle de polymérisation du mélange DGEBA/DETA

Ce cycle a été choisi, car lorsque le mélange est mis en contact avec l'aluminium il y a formation des complexes organométalliques au sein du polyépoxyde. Le matériau polyépoxyde formé présente alors des caractéristiques différentes, il y a création d'une interphase (interface avec une épaisseur) : ainsi le cycle présenté sur la Figure II.36 permet de maîtriser la reproductibilité de cette interphase [121,122].

Le deuxième adhésif utilisé est un adhésif industriel du fournisseur Panacol connu sous la référence Elecolit 6604[®]. C'est un adhésif monocomposant, qui doit être conservé à une température proche de 5 °C pendant un maximum de 6 mois. D'après les données du fabricant, c'est un polyépoxyde chargé en oxyde d'aluminium, dont la viscosité est comprise entre 110 Pa.s et 140 Pa.s et la température de transition vitreuse est comprise entre 110 °C et 120 °C. Le module de Young n'est pas indiqué sur la fiche fabricant, mais le CETIM a fourni la valeur de 1,9 GPa. Plusieurs cycles de polymérisation sont proposés par le fabricant de l'adhésif (Tableau 16).

Temps (min)	Température (°C)
60	100
30	130
10	150

Tableau 16 : Cycle de polymérisation de l'elecolit 6604 préconisé par le fabricant

L'adhésif étant polymérisé dans un moule, il faut prendre en compte l'inertie thermique pour atteindre la température désirée de polymérisation donc avoir un temps en étuve plus important. Par conséquent, afin de s'assurer de la polymérisation complète de l'adhésif, il a été choisi de réaliser cette opération à une température de 150 °C pendant une heure. De plus, la viscosité importante de l'elecolit 6604 ne permet pas de l'utiliser tel quel pour la réalisation des éprouvettes. Il est nécessaire de préchauffer l'adhésif à une température de 80 °C afin de le rendre plus liquide et de permettre sa mise en œuvre. Le cycle de polymérisation choisi est présenté sur la Figure II.37.



Figure II.37 Cycle de polymérisation de l'elecolit 6604

iv.1. Caractérisation mécanique

Afin de caractériser le comportement mécanique des adhésifs, des essais de traction et de DMA ont été réalisés. Le polyépoxyde DGEBA/DETA a été testé sur la machine de traction INSTRON 4405 avec suivi optique. Une courbe de traction contrainte/déformation caractéristique de l'adhésif est présentée sur la Figure II.38.



Figure II.38 Courbe d'essai de traction du polyépoxyde DGEBA/DETA

D'après les courbes d'essais obtenues, le comportement de l'adhésif est celui d'un matériau fragile avec une zone plastique quasi-inexistante, la rupture survenant à la fin du domaine élastique. Les données obtenues avec l'essai de traction sont présentées dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Caractéristiques mécaniques du polyépoxyde DGEBA/DETA

E (GPa)	R _m (MPa)	A _r (%)
3 ± 0,9	47 ± 16	~2,3

Les résultats sont conformes à ce qui est attendu pour ce type de matériau. Cependant, les éprouvettes comportent des bulles dues à la méthode fabrication par coulée. Ces bulles sont autant d'amorces de rupture à l'intérieur du matériau.

Des essais de traction ont également été réalisés sur adhésif elecolit 6604. Ces essais ont été réalisés sur la machine de traction INSTRON 3367 sans extensomètre et une courbe contrainte/déformation caractéristique de l'essai pour l'elecolit 6604 est représentée sur la Figure II.39.



Figure II.39 Courbe d'essai de traction du polyépoxyde elecolit 6604

Tableau 18 : Caractéristiques mécaniques du polyépoxyde Elecolit 6604

E (GPa)	R _m (MPa)	A _r (%)
1,8 ± 0,6	28,5 ± 1,3	~2,7

Comme pour le polyépoxyde DGEBA/DETA, l'elecolit a le comportement d'un matériau fragile, et les éprouvettes présentent également des bulles. Le Tableau 17 récapitule les résultats de l'elecolit 6604. Le premier constat qu'il est possible de faire, entre ces deux matériaux, à partir des essais de traction est que le polyépoxyde DGEBA/DETA est plus rigide et plus résistant que le polyépoxyde elecolit 6604.

Des essais DMA ont également été effectués sur le polyépoxyde DEGBA/DETA afin de déterminer son comportement viscoélastique (Figure II.40). La relaxation alpha, traduisant la transition vitreuse apparente du polymère et dépendante de la fréquence, se situe aux alentours de 135 °C le pic du maximum de tan δ est à 155 °C pour une fréquence de 10 Hz. Il n'est pas constaté de relaxation secondaire (β).



Figure II.40 Résultats DMA pour le polyépoxyde DGEBA/DETA

iv.2. Caractérisation chimique

Pour connaître la composition chimique et la température de transition vitreuse des différents adhésifs, des analyses en spectroscopie infrarouge et en DSC ont été menées. La spectroscopie infrarouge nous permet de connaître la composition des adhésifs, tandis que l'analyse par DSC leur température de transition vitreuse.

Le polyépoxyde DGEBA/DETA a été étudié en infrarouge sur l'IFS66/S en ATR, car c'est dans cette configuration que les résultats ont été les meilleurs sur une plage de nombre d'onde de 600 cm⁻¹ à 4 000 cm⁻¹. L'analyse et l'attribution des différents pics du spectre sont basées sur les connaissances du responsable (M. Gree) de la plateforme infrarouge de Mulhouse ainsi que sur ce qui est disponible dans la littérature et différentes « encyclopédies » de spectre infrarouge [123–126].



Figure II.41 Spectre infrarouge en ATR du polyépoxyde DGEBA/DETA

Nombre d'onde (cm-1)	Attributions	Intensité
825	Epoxy/oxirane (C-O-C)	moyenne
933	Epoxy/oxirane	épaulement
1029	Éther (C-O-C)	moyenne
1083-1105	Alcool secondaire (C-O) et/ou Amine aliphatique primaire	faible
	$(CH_2-NH_2 / CH-NH_2)$	
1180	C-C-C	moyenne
1234	Éther aromatique (C-O-C) et/ou (C-H) aromatique	forte
1294	(C-H) de CH ₂	faible
1361-1380	Alcool secondaire aliphatique (C-H)	faible
1457	(C-H) de CH₃	faible
1506	(C-C) aromatique	forte
1606	(C=C) aromatique	moyenne
2350	CO ₂	faible
2854	CH ₂ et CH ₃ symétrique	forte
2927-2962	CH₂ et CH₃ asymétrique	forte
3050	CH (O-CH ₂) oxirane	moyenne
3340	OH / amine	épaulement

Tableau 19 : Attribution des pics infrarouges du polyépoxyde DGEBA/DETA

L'adhésif elecolit 6604, quant à lui, a été analysé en infrarouge sur la machine Spotligth 400 de Toulouse en transmission (Figure II.42). Il n'est pas possible de comparer, au sens strict, des spectres infrarouges obtenus en ATR et en transmission. Néanmoins, le spectre en transmission de l'elecolit 6604 est celui d'un polyépoxyde. Les pics caractéristiques du groupe epoxy/oxirane (830, 915 et 3057 cm⁻¹) et ceux des amines (1080, 1107, 3334 et 3428 cm⁻¹) présentés dans le Tableau 20 sont reconnaissables.



Figure II.42 Spectre infrarouge du polyépoxyde Elecolit 6604

Nombre d'onde (cm-1)	Attributions	Intensité
830	Epoxy/oxirane (C-O-C)	moyenne
915	Epoxy/oxirane	épaulement
1084-1107	Alcool secondaire (C-O) et/ou Amine aliphatique primaire	faible
	$(CH_2-NH_2 / CH-NH_2)$	
1183	C-C-C	moyenne
1246	Éther aromatique (C-O-C) et/ou (C-H) aromatique	forte
1362	Alcool secondaire aliphatique (C-H)	faible
1455	(C-H) de CH₃	faible
1505	(C-C) aromatique	forte
1607	(C=C) aromatique	moyenne
2851	CH ₂ et CH ₃ symétrique	forte
2924-2967	CH₂ et CH₃ asymétrique	forte
3057	CH (O-CH ₂) oxirane	moyenne
3334-3428	OH / amine	épaulement

Tableau 20 : Attribution des pics du spectre infrarouge du polyépoxyde Elecolit 6604

Les analyses DSC des polyépoxydes ont été réalisées sur deux machines différentes. Pour le polyépoxyde DGEBA/DETA sur l'appareil DSC 1 de Mettler Tolledo à la plateforme de Mulhouse. La Figure II.43 montre l'évolution du flux de chaleur du thermogramme. La température de transition vitreuse (Tg) obtenue en « onset » et à la montée en température est d'environ 136 °C. Pour le polyépoxyde Elecolit 6604 la mesure de la transition vitreuse a été réalisée sur la DSC 204 de Netzsch à la plateforme de Toulouse. La Figure II.44 montre l'évolution du flux de chaleur du thermogramme. La température de transition vitreuse (Tg) obtenue en « onset » et à la montée en température de transition vitreuse d'environ 137 °C. La Tg annoncée par le fabricant est normalement au maximum de 120 °C (pour les différents cycles de polymérisation du Tableau 16), il est possible que cette différence provienne du cycle de polymérisation choisi pour ces travaux de recherche qui n'est pas l'un de ceux préconisés dans la documentation du fabricant.



Figure II.43 Thermogramme DSC du polyépoxyde DGEBA/DETA



Figure II.44 Thermogramme DSC du polyépoxyde Elecolit 6604

En conclusion, concernant les deux adhésifs polyépoxydes choisis : les différences mécaniques entre les deux adhésifs sont importantes, notamment au niveau de la rigidité et la contrainte maximale à rupture. Le cycle de polymérisation est également très différent d'un adhésif à l'autre. De plus l'elecolit nécessite un préchauffage pour sa mise en forme et l'impact de celui-ci sur la formation d'une interphase au contact des substrats aluminium n'est pas connu. D'un point de vue chimique, la composition du polyépoxyde DGEBA/DETA est bien connue et étudiée alors que le polyépoxyde Elecolit 6604 est une formulation industrielle dont on ne connaît pas la composition.

v. Conclusion

Cette partie présente les méthodes de fabrication des éprouvettes des différents essais d'adhérence ainsi que la méthodologie employée pour réaliser ces derniers. Elle présente également les différentes techniques de caractérisation des matériaux qui ont été utilisés durant la thèse. Pour réaliser les essais d'adhérence plusieurs matériaux ont été choisis, notamment deux substrats d'alliage d'aluminium le 1050 et le 2024. Le premier est un alliage d'aluminium quasiment pur (99,5 % d'aluminium) qui va servir de substrat modèle, le second est un alliage très utilisé dans l'aéronautique et sur lequel est pratiqué du collage structural. Les différentes caractéristiques mécaniques, chimiques et topographiques ont été déterminées sur ces deux substrats, en particulier le module de Young qui sera un élément important pour l'essai de flexion 3 points. L'objectif est de voir quels paramètres influenceront l'adhérence des adhésifs. Les substrats subissent également différents traitements de surface qui sont : le décapage acétone, l'attaque à l'HCl et un traitement chimique à base silane connu pour favoriser l'adhésion. Deux adhésifs ont également été choisis pour les essais d'adhérence, le premier est un polyépoxyde constitué d'un mélange de pré-polymère DGEBA et d'une amine DETA. Il sert d'adhésif modèle, d'une part, car sa composition ainsi que ses propriétés mécaniques et chimiques sont connues et étudiées dans la

littérature scientifique, d'autre part il est sensible à la qualité de la surface et devrait permettre de classer les différents traitements de surface plus aisément. Le second adhésif est l'Elecolit 6604[®], qui est un adhésif polyépoxyde très utilisé dans l'industrie. La composition et le comportement mécanique de ces adhésifs ont été étudiés en massique. L'ensemble de ces analyses doit permettre de comprendre les résultats obtenus avec les différents essais d'adhérence et de voir quel facteur peut impacter le niveau d'adhérence mesuré.

Chapitre III

Les essais d'adhérence

« Les mathématiques sont la porte et la clé des sciences. »

Roger BACON

III. Les essais d'adhérence

i. L'essai de traction en bout

i.1. Introduction

Le premier essai d'adhérence réalisé est l'essai de traction en bout (ou *butt joint*). C'est un essai qui a été choisi pour différentes raisons présentées dans le premier chapitre :

- mode de sollicitation paraissant simple (pure) ;
- utilisation importante dans l'industrie ;
- obtention possible d'une rupture adhésive.

Dans sa configuration traditionnelle, l'essai de traction en bout (2 tiges collées l'une à l'autre en bout) ne permet pas de localiser l'initiation de la rupture. C'est pour cela qu'il a été modifié comme présenté dans le chapitre II afin d'améliorer ce point. Dans ces travaux de thèse, il se présente sous la forme d'une tige d'acier inoxydable collée par l'adhésif à un disque du substrat à tester. Un effort de traction est ensuite appliqué à la tige jusqu'à son décollement du substrat dont le déplacement est bloqué. Afin d'avoir une rupture adhésive sur 100 % de la surface, plusieurs diamètres de tige ont été utilisés : 3, 4, 5 et 6 mm.



Figure III.1 Principe de l'essai de traction en bout modifié

i.2. Résultats de l'essai

Les éprouvettes d'essai de traction en bout sont réalisées d'après la méthode décrite dans le chapitre 2. Néanmoins, l'obtention d'éprouvette avec les tiges de diamètres 3 et 4 mm est difficile. En effet, lors du démoulage, les contraintes subies par le joint de colle sont trop importantes et il y a rupture de l'éprouvette avant le début du test. La surface de collage est trop petite pour supporter les contraintes. Le démoulage en sacrifiant les moules (découpe du moule

silicone) n'a pas donné de meilleurs résultats pour l'obtention des éprouvettes avec les tiges de diamètre 3 et 4 mm. Ce problème est moins rencontré avec les éprouvettes ayant des tiges de diamètre 5 et 6 mm et quelques résultats seront présentés dans la suite de ce chapitre.

Un autre problème rencontré lors de cet essai est la mise en place de l'éprouvette sur la machine d'essai. En effet, bien que le montage dans la machine comporte un système compensant le désaxage possible de l'éprouvette par rapport à l'axe de la machine, les efforts imposés lors du montage sont trop importants et l'éprouvette rompt avant que l'essai ait pu être effectué. Pour cette raison, aucune éprouvette avec le diamètre de tige de 5 mm n'a pu être testée correctement.

Pour les éprouvettes 6 mm qui ont pu être testées, deux cas de figure ont été rencontrés :

- rupture à l'interface tige/adhésif, et donc non-mesure de l'adhérence substrat/adhésif;
- rupture à l'interface du substrat/adhésif (qui nous intéresse).

La rupture à l'interface tige/adhésif est problématique, car les résultats ne peuvent pas être exploités puisqu'ils mesurent l'adhérence entre la tige et l'adhésif, ce qui n'est pas l'objectif visé. Afin de résoudre ce problème, la surface collée des tiges a été abrasé avec du papier de verre afin d'augmenter la rugosité de la surface et de créer des accroches mécaniques et augmenter l'adhérence. Les tiges rugueuses n'ont pas résolu le problème car des ruptures à l'interface tige/adhésif ont persisté.

Néanmoins, certaines ruptures ont bien eu lieu à l'interface substrat/adhésif, et des résultats ont pu être obtenus avec cet essai de traction en bout modifié. Ils sont présentés sur la Figure III.2 qui par les courbes force/allongement obtenues avec les données de la machine de traction pour une vitesse d'essai de 0,5 mm/min.



Figure III.2 Courbes de résultats de l'essai de traction en bout sur le diamètre de tige 6 mm avec un dégraissage à l'acétone avec l'adhésif DGEBA/DETA

L'essai de traction en bout modifié donne des résultats très disparates tant au niveau des déformations que des forces mesurées. Les résultats et le caractère peu reproductible de l'essai font que l'analyse des données est complexe. Il n'est pas possible de différencier l'initiation de la propagation de la rupture tant au niveau des courbes qu'au niveau du faciès de rupture de l'éprouvette. De plus, l'analyse visuelle post-mortem des éprouvettes montre une rupture à caractère mixte adhésive et cohésive au niveau du substrat (et donc également au niveau de la tige). L'analyse visuelle de la zone de rupture ne permet pas de localiser l'initiation.

La disparité des résultats peut être expliquée par la méthode de fabrication des éprouvettes. En effet, l'air emprisonné forme des bulles dans le joint de colle, qui sont autant de zones de moindre résistance favorisant l'initiation et la propagation de la rupture ce qui peut expliquer le caractère chaotique de certaines courbes (théorie des couches de faible cohésion). Les résultats des essais en force et en contrainte sont récapitulés dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Récapitulatif de l'essai de traction en bout modifié avec le diamètre de tige de 6 mm sur le substrat aluminium 2024 et l'adhésif DGEBA/DETA

	Force	Contrainte
Résultats	81 ± 47 N	2,8 ± 1,6 MPa

Afin de vérifier les résultats de l'essai de traction en bout modifié, un système industriel fonctionnant sur le même principe, le positest AT-A de la société Defelsko, a été utilisé. Il consiste en une force de traction appliquée à un pion collé sur la surface du substrat à tester. Les pions utilisés fournis avec le test sont en aluminium 1050 de diamètre 20 mm (Figure III.3). La mesure est réalisée avec un boîtier numérique affichant la contrainte lors de la rupture.



Figure III.3 Pion d'aluminium de l'essai positest collé sur le substrat 2024 d'épaisseur 1 mm avec l'adhésif DGEBA/DETA - le diamètre de la base est de 20 mm

Les résultats obtenus avec le système industriel sont équivalents à ceux de l'essai de traction en bout modifié (contrainte : 3,2 ± 1,8 MPa). L'analyse du faciès de la rupture montre sur la Figure III.4 une rupture mixte adhésive et cohésive avec la présence d'adhésif sur le substrat ne permettant pas la localisation de l'initiation [88,89].



Figure III.4 Zone de rupture de l'essai avec l'outil industriel Positest

L'utilisation du test industriel ne permet pas l'obtention de meilleurs résultats qu'avec l'essai de traction en bout qui a été développé pour ces travaux de thèse.

i.3. Discussion des résultats

Les différents résultats obtenus avec l'essai de traction en bout modifié ne permettent pas de répondre aux objectifs des travaux de thèse. En effet, la nature de la rupture et sa propagation restent difficiles à déterminer. De plus, l'absence de localisation de l'initiation de la rupture ne permet pas de savoir où commence la rupture ni d'en préciser la nature (adhésive ou cohésive). Enfin, la version industrielle de l'essai de traction en bout ne permet pas d'obtenir plus de résultats qu'avec la version modifiée pour ces travaux.

Devant ces résultats peu concluants pour les objectifs à atteindre qui sont la rupture adhésive et la localisation de l'initiation de rupture pour les deux méthodes utilisées (celle développée pour la thèse et la méthode industrielle), l'essai de traction en bout a été abandonné.

ii. L'essai de flexion 3 points

ii.1. Introduction

L'autre essai choisi pour ces travaux de thèse est l'essai de flexion 3 points. Il a été conçu par *Roche* dans les années 80 [72]. Des études ont permis de montrer que cet essai permet une rupture adhésive entre l'adhésif et le substrat étudié et que l'initiation de cette rupture peut être localisée sur le substrat après l'essai. Néanmoins, il a été peu étudié ou du moins peu publié, et le fonctionnement de sa mécanique reste encore mal connu. Ces travaux s'attacheront donc au développement de la compréhension de l'essai de flexion 3 points afin d'en tirer un critère d'adhérence.

L'essai de flexion 3 points pour mesurer l'adhérence consiste en un plot d'adhésif collé sur une plaquette du substrat. La Figure III.5 montre comment le décollement du plot est réalisé en flexion 3 points. L'obtention des éprouvettes est décrite dans le chapitre II.



Figure III.5 Principe de l'essai de flexion 3 points

Les résultats obtenus avec cet essai sont la force et la flèche à rupture de l'interface substrat/adhésif. De plus, la courbe de l'essai présente de nombreuses informations comme le comportement de la propagation de rupture de l'adhésif. Une courbe type est présentée sur la Figure III.6 ; elle montre l'évolution de la force au cours de l'essai. D'après la norme [86], la première partie (1) est la montée en charge de l'éprouvette. Puis, elle atteint les points (2) et (3) qui représentent respectivement la flèche maximale et la force maximale à rupture. De (3) à (4) c'est la rupture en elle-même : la baisse brusque de la charge représente l'initiation de la rupture et après (4) la propagation de celle-ci. Cette propagation se fait jusqu'au décollement du plot d'adhésif du substrat et donc jusqu'au retour de la courbe d'essai sur celle du substrat seul.



Figure III.6 Courbe type tirée de la norme de l'essai de flexion 3 points [86]

Le comportement lors de la propagation de la rupture dépend du type d'adhésifs utilisé : il sera donc important de connaître le comportement de nos adhésifs sur le retour à la courbe du substrat seul.

ii.2. Résultats des essais de flexion 3 points

La première partie de l'étude a consisté à vérifier le comportement durant le test d'adhérence de nos deux adhésifs sur un même substrat : le mélange DGEBA/DETA et l'Elecolit 6604. Pour cela, une éprouvette a été testée avec chaque adhésif jusqu'au décollement complet des plots, puis le substrat seul a été testé. Le substrat qui a été utilisé est de l'aluminium 2024 d'épaisseur 1,6 mm. La Figure III.7 représente le résultat obtenu avec un substrat 2024 pour l'adhésif DGEBA/DETA en vert et l'adhésif Elecolit en violet. La légère différence observée sur le retour à la courbe de l'Elecolit provient des différences liées au substrat.



Figure III.7 Courbe caractéristique des essais de flexion 3 points avec les matériaux de la thèse. En vert l'adhésif DGBEA/DETA, en violet l'Elecolit et en noir le substrat seul d'aluminium 2024

Le retour à la courbe du substrat seul se fait de manière instantanée, ce qui montre que la propagation de la rupture est instantanée entre le substrat et l'adhésif [87] et non graduelle comme sur la Figure III.6 issue de la norme [86]. Ce comportement est observé, quels que soient les substrats (aluminium 1050 et 2024) et les adhésifs (DGEBA/DETA et Elecolit) utilisés. L'initiation de la rupture et sa propagation se font dans un temps très bref. D'autre part, la rupture est bien adhésive : celle-ci sera par ailleurs plus en détails dans le paragraphe III.ii.3.

Comme expliqué dans le chapitre II, un système de suivi optique des éprouvettes a été mis en place. Ce système doit permettre de pallier l'absence d'extensomètre sur la machine d'essai adaptée aux éprouvettes de flexion 3 points. Des photos de l'éprouvette sont prises à intervalles réguliers grâce à un intervallomètre comme le représente la Figure III.8. Un minimum de 5 photos est nécessaire. La flèche obtenue avec les photos est alors corrélée à la force obtenue avec la machine d'essai.



Figure III.8 Évolution de la flèche grâce aux photos prises à intervalle régulier jusqu'à la rupture de l'éprouvette

Pour permettre le suivi optique, un mouchetis est appliqué sur le côté des éprouvettes. Un point du mouchetis à la verticale du point d'application du chargement et à l'interface substrat/adhésif servira lors du suivi optique à déterminer la flèche de l'éprouvette lors de l'essai. Le mouchetis est présenté sur la Figure III.9. En rouge est représentée la zone de choix de la particule de mouchetis à suivre. Ce choix se fait en prenant la plus petite particule possible sur l'axe médian de l'éprouvette et au plus proche de l'interface substrat/adhésif.



Figure III.9 Mouchetis présent sur le côté de l'éprouvette avec la zone de choix du point à suivre, ici l'épaisseur du substrat est de 1,6 mm

Le déclenchement de l'appareil photo avec l'intervallomètre se faisant manuellement, il est important d'estimer l'incertitude liée au décalage entre le moment où les photos commencent à être prises et le début de la montée en charge. De plus, la mesure de la flèche est faite manuellement avec le logiciel *ImageJ*. L'incertitude sur le temps entre celui du déclenchement de l'appareil photo et celui de la mesure de la force a été estimée à 0,3 N. Cette incertitude s'ajoute à celle du capteur qui est de 0,1 N.

Pour déterminer l'erreur sur la mesure de la flèche liée au mouchetis, une analyse des diamètres des particules a été effectuée avec le logiciel image. La Figure III.10 présente l'image du mouchetis traité avec le logiciel *ImageJ* pour déterminer le diamètre moyen des particules. Sur un total de 220 particules mesurées, le diamètre moyen des particules est de 16 μ m ± 2 μ m. La grande dispersion obtenue provient du fait que la taille des particules varie énormément.



Figure III.10 Analyse d'image du mouchetis pour déterminer les dimensions des particules. À gauche la photo du mouchetis, à droite l'image en noir et blanc permettant l'analyse des particules avec le logiciel ImageJ

Cette particule est suivie image par image et sa position repérée avec un point dans le logiciel *ImageJ* avec l'outil « point ». La position de ce point peut varier d'une image à l'autre sur la particule entraînant une erreur sur la position du point et donc une incertitude sur la mesure finale de la flèche de l'éprouvette. L'incertitude maximale a été déterminée en mesurant les diamètres des particules plus petites, car ce sont elles qui sont choisies pour effectuer la mesure. L'erreur de mesure réalisée par l'opérateur durant le traitement des images a été estimée au maximum à un tiers du diamètre des particules. La Figure III.11 présente la méthodologie employée pour mesurer l'erreur de la position de la particule. Il en résulte que les plus petites particules ont un diamètre entre 11 μ m et 15 μ m soit une erreur maximale sur la mesure de la position de la particule de 6 μ m et donc une incertitude maximale sur la mesure de la flèche de ± 3 μ m.



Figure III.11 Zoom sur le mouchetis, estimation de l'erreur de la mesure de la position d'une particule

Les incertitudes obtenues pour la flèche résultant de la technique de la corrélation des données photographiques sont présentées sur la Figure III.12. L'incertitude sur la force est trop faible pour être représentée sur le graphique car elle est inférieure à la taille des puces utilisées. Quant à l'incertitude sur la flèche, il est préconisé dans la norme de l'essai de flexion 3 points d'avoir une incertitude maximale de 1 µm. Une telle incertitude n'est pas accessible avec les moyens actuels de mesure sur un tel essai et dans les conditions de réalisation de ces travaux.



Figure III.12 Incertitude sur la force et la flèche. L'incertitude sur la force est plus petite que la taille des puces car elle est de 0,4 N

L'utilisation du système optique comme méthode de suivi de la flèche lors de l'essai permet de ne pas dépendre du déplacement de la traverse de la machine pour la mesure de la flèche. En effet, la rigidité de la machine et du système de flexion 3 points va influer sur la mesure et ne permettra pas d'obtenir la flèche réelle de l'éprouvette. La Figure III.13 représente la comparaison entre la courbe d'essai obtenu avec le déplacement de la traverse et celle avec la flèche obtenue avec le système de suivi optique.



Figure III.13 Comparaison de la courbe d'essai obtenue avec le déplacement de la traverse et la courbe avec le déplacement mesurée à partir de l'analyse des photos

La différence entre les deux courbes peut dépasser 10 % pour la flèche à rupture, ce qui représente un écart important au vu de la grandeur de flèche mesurée (quelques centaines de micromètres) et de l'incertitude maximale qui est censée être mesurée (1 μ m). L'utilisation du système optique est donc avantageuse pour mesurer la flèche réelle. Cette utilisation oblige à traiter manuellement les données de déplacements obtenues avec l'appareil photo et les données de force obtenues avec la machine, ce qui entraîne davantage d'incertitude sur la force qu'en utilisant le

système de la machine d'essai. Néanmoins, même en utilisant le système optique, l'incertitude sur la force est au maximum de 0,5 % de la force à rupture dans les cas les plus défavorables.

L'analyse des incertitudes de mesure effectuée est un premier pas dans la compréhension de l'essai de flexion 3 points. L'observation des résultats obtenus lors des essais doit permettre de statuer sur un critère permettant de caractériser l'adhérence. Comme présenté dans le chapitre II, l'essai a été réalisé sur différents substrats aluminium : la nuance 1050 et la nuance 2024 avec différentes épaisseurs (de 1 à 3 mm) ; et également avec deux adhésifs : le mélange DGEBA/DETA et l'Elecolit 6604, le mélange DGEBA/DETA étant l'adhésif modèle.

Une première étude avec l'essai de flexion 3 points a été réalisée pour vérifier l'influence que pouvait avoir l'anisotropie due au laminage des substrats en alliage d'aluminium sur les forces à rupture des éprouvettes. Cette étude a été effectuée avec l'aluminium 1050 d'épaisseur 2 mm et l'adhésif DGEBA/DETA et un dégraissage à l'acétone suivant la méthodologie du chapitre II. Les éprouvettes ont été découpées à l'emporte-pièce parallèlement et perpendiculairement au sens du laminage (Figure III.14 et Figure III.15).



Figure III.14 Schémas des différents découpes du substrat aluminium : a) parallèlement au sens du laminage et b) perpendiculairement au sens du laminage



Figure III.15 Éprouvette réelle, en a découpe parallèle au sens du laminage, en b perpendiculaire au sens du laminage

Les plots d'adhésifs sont ensuite fabriqués avec la méthodologie décrite dans le chapitre II. Les résultats de ces essais sont présentés sur la Figure III.16 : ils ne mettent pas en avant de différences significatives entre les éprouvettes découpées perpendiculairement et parallèlement au sens du laminage. En effet, les résultats obtenus sur les écarts types montrent des dispersions relatives importantes dépassant les 30 %. Ces dispersions trouvent leur explication plus loin dans ce chapitre. Néanmoins, sur une même série d'essai, les substrats sont prélevés dans le même sens par rapport au laminage.



Figure III.16 Résultats des essais sur l'influence du sens de prélèvement des substrats (parallèle ou perpendiculaire au sens du laminage)

Les substrats en alliage d'aluminium 1050 ont été laissés de côté durant ces travaux. En effet, des problèmes liés à l'adhésion de l'adhésif modèle DGEBA/DETA ont été rencontrés, mais également, la plastification du substrat a pu être observée lorsque l'adhérence était trop élevée. La suite des travaux présentés sera donc exclusivement sur l'aluminium 2024 dont la limite élastique est bien supérieure.

Historiquement dans les travaux, un substrat de 3 mm d'épaisseur avait été choisi. Ce choix était justifié par le fait qu'avoir un substrat assez épais permettrait d'éviter toute plastification du substrat. Cette épaisseur a été testée avec le mélange DGEBA/DETA et les traitements de surface de dégraissage à l'acétone et d'attaque HCl. Les résultats sont présentés sur la Figure III.17. Ils montrent des forces moyennes à rupture équivalentes pour les deux traitements de surface, mais surtout des écarts types relatifs très importants qui atteignent jusqu'à 50 % de la valeur moyenne. Ces dispersions ont conduit à tester d'autres épaisseurs de substrat. Néanmoins, ces résultats sur l'épaisseur de 3 mm seront utilisés dans le paragraphe III.ii.4.



Figure III.17 Forces moyennes à rupture pour le substrat aluminium 2024 de 3 mm d'épaisseur avec l'adhésif DGEBA

Afin de diminuer les écarts types, il a été fait le choix d'utiliser une épaisseur moins importante (ce point sera détaillé au III.ii.4). Ce choix est également justifié pour déterminer un critère d'adhérence ne dépendant pas de l'épaisseur du substrat. Pour cela, de l'aluminium 2024 d'épaisseur 1,6 mm de Goodfellow a été utilisé avec les deux adhésifs et les trois traitements de surface. Les résultats obtenus avec l'essai de flexion 3 points sont présentés sur la Figure III.18 et dans le Tableau 22. Ces résultats des forces moyennes à rupture montrent une forte diminution des écarts types relatifs avec cette épaisseur de substrat, qui sont de l'ordre de 10 à 35 % en fonction de l'adhésif et du traitement de surface. L'adhésif Elecolit conduit à des forces moyennes à rupture plus importantes que l'adhésif DGEBA/DETA. Les écarts types sont légèrement inférieurs avec l'adhésif Elecolit qu'avec l'adhésif DGEBA/DETA.

Du côté des traitements de surface, il est possible de voir une augmentation de l'adhérence en fonction de l'efficacité du traitement. Le classement des traitements peut se faire de la manière suivante : **acétone < HCl < Silane**, évolution qui était attendue. En comparant la Figure III.17 et la Figure III.18, on observe que les forces moyennes à rupture diminuent par rapport à l'épaisseur de 3 mm ce qui montre la dépendance de l'essai de flexion 3 points à l'épaisseur du substrat utilisé. En effet, la force à rupture est le fruit de trois contributions relatives respectivement à la déformation du substrat, à la déformation du plot d'adhésif et l'adhérence adhésif/substrat. Le substrat étant moins épais, dans le cas présent, sa déformation est plus aisée et donc la force à rupture diminue.



Figure III.18 Forces moyennes à rupture pour le substrat aluminium 2024 de 1,6 mm d'épaisseur avec les deux adhésifs et les trois traitements de surface

Tableau 22 : Forces moyennes à rupture pour le substrat aluminium 2024 de 1,6 mm d'épaisseur avec les écarts-types pour les deux adhésifs et les trois traitements de surface

	Acétone	HCI	Silane
DGEBA/DETA	78,7 ± 25,4 N	93,1 ± 20,8 N	126,6 ± 15,2 N
Elecolit 6604	96,5 ± 16,5 N	134,6 ± 21,4 N	149,8 ± 15,3 N

Dans l'optique de pouvoir déterminer un critère d'adhérence ne dépendant pas de l'épaisseur, une troisième valeur de 1 mm a été choisi. Les résultats obtenus avec cette épaisseur sont présentés sur la Figure III.19 et le Tableau 23 : ils mettent en évidence des forces moyennes à rupture plus faibles qu'avec les épaisseurs de 3 et 1,6 mm confirmant la dépendance de la force à rupture en fonction de l'épaisseur du substrat. Ce fait interroge et sera analysé en détail par la suite au paragraphe III.ii.4. Les écarts types relatifs sont quasiment équivalents à ceux de l'épaisseur de 1,6 mm puisqu'ils varient de 5 à 30 % en fonction de l'adhésif et du traitement de surface, mais sont moins importants en valeur absolue. Comme pour l'épaisseur de 1,6 mm, l'adhésif Elecolit a des forces moyennes à rupture plus élevées que l'adhésif DGEBA/DETA. Les écarts types avec l'adhésif Elecolit sont moins importants qu'avec l'adhésif DGEBA/DETA. Les traitements de surface peuvent être classés de la façon suivante en matière d'efficacité : **acétone < HCl < Silane**, ce qui confirme les résultats obtenus avec l'épaisseur de 1,6 mm. Ce classement est conforme à des types de traitements de surface similaires ou des primaires d'adhésion avec d'autres essais d'adhérence [41,87,89].



Figure III.19 Forces moyennes à rupture pour le substrat aluminium 2024 de 1 mm d'épaisseur avec les deux adhésifs et les trois traitements de surface

Tableau 23 : Forces moyennes à rupture pour le substrat aluminium 2024 de 1,6 mm d'épaisseur avec les écarts-typespour les deux adhésifs et les trois traitements de surface

	Acétone	HCI	Silane
DGEBA/DETA	36,7 ± 13,2 N	44,5 ± 11,5 N	86 ± 18,8 N
Elecolit 6604	48 ± 16,5 N	95 ± 6,3 N	116,2 ± 13 N

L'épaisseur du substrat a une influence significative sur les résultats de l'essai de flexion 3 points en termes de force à rupture obtenue et d'écarts-types. Cependant, ce test permet de distinguer les différents traitements de surface. Néanmoins, les données récoltées ne permettent pas d'avoir un critère intrinsèque permettant de caractériser l'adhérence de la colle à son substrat. Les résultats permettent un comparatif dépendant de l'épaisseur du substrat utilisée : tout l'enjeu est donc de corriger l'influence du substrat afin d'avoir un critère caractérisant l'adhérence.

Comme présenté précédemment, les dispersions sont notables dans les essais. Afin de comprendre d'où elles proviennent, les résultats de force à rupture et de flèche à rupture pour chaque éprouvette ont été portés sur des graphiques avec en abscisses, la flèche réelle en µm et en ordonnée la force en N. Sur un même graphique, se trouvent les trois traitements de surface pour un même couple adhésif/substrat. La Figure III.20 présente les résultats des éprouvettes de l'adhésif DGEBA/DETA sur l'aluminium 2024 d'épaisseur 1,6 mm avec les trois traitements de surface (acétone, HCl et silane). Cette représentation permet de mettre en évidence le caractère linéaire du couple force/flèche à rupture sur l'ensemble des traitements de surface. Ce résultat était attendu, car il n'y a pas de plastification ni d'indentation du substrat. Pour une épaisseur de substrat donnée, une régression linéaire passant par zéro est tracée. La même méthode a été appliquée pour

l'épaisseur de 1 mm avec l'adhésif DGEBA (Figure III.21), ainsi que pour l'adhésif Elecolit 6604 pour les épaisseurs 1,6 mm et 1 mm (Figure III.22 et la Figure III.23).



Figure III.20 Évolution des forces à rupture et flèches à rupture pour l'adhésif DGEBA/DETA sur l'aluminium 2024 d'épaisseur 1,6 mm



Figure III.21 Évolution des forces à rupture et flèches à rupture pour l'adhésif DGEBA/DETA sur l'aluminium 2024 d'épaisseur 1 mm



Figure III.22 Évolution des forces à rupture et flèches à rupture pour l'adhésif Elecolit 6604 sur l'aluminium 2024 d'épaisseur 1,6 mm



Figure III.23 Évolution des forces à rupture et flèches à rupture pour l'adhésif Elecolit 6604 sur l'aluminium 2024 d'épaisseur 1 mm

L'évolution linéaire est constatée sur l'ensemble des séries réalisées. En se déplaçant le long de la droite de régression, on rencontre des adhérences croissantes (force à rupture/flèche à rupture croissants). Pour toutes les conditions, le traitement de surface avec l'acétone se situe toujours à l'extrémité gauche (adhérence la plus faible), alors que celui avec du silane se situe dans la partie droite de la courbe présentant une meilleure adhérence. Ce résultat était également attendu, le traitement de surface à base de silane étant promoteur d'adhésion.

Pour mieux comprendre la relation linéaire force/flèche à ruptures des courbes révélée précédemment, nous pouvons utiliser les équations de résistance des matériaux appliquées aux

poutres en flexion. L'équation (7) est caractéristique d'une poutre en flexion 3 points avec une force appliquée en son centre, où **d** est la flèche (mm), **F** la force (N), **L** la distance entre-appui (mm), **E** le module de Young (MPa) et **I** le moment quadratique de la surface (mm⁴). L'équation (8) donne ce moment quadratique, pour une poutre à section rectangulaire, est telle que **b** est la base (mm) et **h** la hauteur (mm).

$$d = \frac{F \cdot L^3}{48 \cdot E \cdot I} \tag{7}$$

$$I = \frac{b \cdot h^3}{12} \tag{8}$$

Ces formules sont valables pour des poutres homogènes (un seul matériau), à section rectangulaire. Cependant, la linéarité est conservée en cas d'assemblages de deux poutres si l'on reste dans le domaine élastique. Dans le cas de l'essai de flexion 3 points, *E*, *I* équivalent à l'ensemble de la poutre (substrat et adhésif) et *L* ne varient pas pour un même adhésif et une même épaisseur de substrat. L'équation (7) peut donc s'écrire de la façon suivante où *K* représente donc un coefficient constant :

$$d = F \cdot K \tag{9}$$

La force et la flèche sont donc liées par une relation linéaire : elles peuvent être définies comme un couple indissociable pour une configuration donnée (géométrie, matériaux), ce qui a été expérimentalement vérifié sur les Figure III.20 à Figure III.23.

La pente de la relation force/flèche diffère pour une même épaisseur de substrat entre les deux adhésifs. Elle est plus importante avec l'adhésif Elecolit qu'avec l'adhésif DGEBA/DETA. Or, dans la présentation des matériaux du chapitre II, il a été montré que l'adhésif Elecolit à un module de Young inférieur à celui de l'adhésif DGEBA/DETA donc une rigidité moins importante. Cependant, le comportement observé indique le contraire sur la relation de linéarité. Une explication possible de ce comportement est la création d'une interphase lors de la polymérisation avec des propriétés mécaniques différentes du reste du polymère. La création de l'interphase pour les polymères à base de DGEBA avec différentes amines a déjà été étudiée [75,107,121,127]. Le mélange DGEBA/DETA a une interphase avec une rigidité moins importante (~2 GPa) que l'Elecolit influant ainsi sur la rigidité de l'assemblage. L'interphase est donc le maillon faible de l'assemblage. Cependant, cette variation de rigidité de l'interphase est minime et se concentre sur une centaine de micromètre à l'interface. Une autre hypothèse possible est que la variation de pente que l'on constate entre les deux adhésifs serait une manifestation de l'adhésion. Cette adhésion est plus élevée avec l'adhésif Elecolit et

influe sur la rigidité des éprouvettes et donc sur la pente de la relation linéaire force/flèche. Cette rigidité supplémentaire liée à l'adhésion peut s'expliquer par le biais des différentes théories de l'adhésion présentées dans le chapitre I, comme la théorie de l'ancrage mécanique avec une accroche mécanique plus forte, la théorie chimique avec des liaisons chimiques (existence de liaisons chimiques covalentes et/ou densité interfaciale différente de ces liaisons fortes) ou encore la théorie rhéologique faisant intervenir plusieurs facteurs. Une adhésion plus importante aurait donc pour effet d'augmenter la rigidité de l'éprouvette.

Les dispersions autour de la relation linéaire force/flèche trouvent une explication dans une variation de l'adhérence et/ou dans une variation de la géométrie de l'éprouvette. La Figure III.24 présente en rouge la dispersion le long de la relation linéaire force/flèche qui est due à une variation de l'adhérence seule d'après les équations précédentes. Cette variation d'adhérence provient du substrat, de la reproductibilité du traitement de surface, de la mise en œuvre de l'adhésif et enfin de l'adhésif lui-même. Sur cette figure est aussi représentée en bleu la dispersion autour de la linéarité qui est due à des variations de la géométrie de l'éprouvette et notamment de celle du plot d'adhésif. Une variation de géométrie de ce dernier entraîne une variation de rigidité de l'éprouvette et donc de la pente de la relation linéaire force/flèche.



Figure III.24 Explications des dispersions liées à l'adhérence et à la géométrie de l'éprouvette.

La variation de géométrie du plot d'adhésif peut être due à plusieurs facteurs :

- à l'entretoise silicone qui déforme le plot (formes différentes) comme sur la Figure III.25 ;
- à une hauteur du plot différente en fonction de la quantité d'adhésif déposée dans l'entretoise ;
- aux erreurs de mesure de l'essai, bien que celles-ci aient été mesurées à 3 μm pour la flèche et 0,4 N pour la force.



Figure III.25 Morphologies observées du plot d'adhésif. a : géométrie idéale, b : effet de déformation en forme de diabolo, c : forte déformation du plot

La variation dimensionnelle de l'éprouvette va avoir un impact non négligeable sur la pente de la relation linéaire force/flèche. En effet, la hauteur h, intervient au cube sur le moment quadratique de la surface du plot d'adhésif (cf équation (8)). En prenant le cas où la dispersion est la plus importante autour de la relation linéaire force/flèche, c'est-à-dire l'adhésif Elecolit avec l'épaisseur de substrat 1,6 mm (Figure III.22). Les moments quadratiques des plots représentés par des parallélépipèdes rectangles (cf Figure III.25 a) ont été estimés en mesurant les dimensions des plots. Les résultats sont présentés sur la Figure III.26 en fonction des différentes séries. Le moment quadratique du plot évolue en fonction des séries de la façon suivante : acétone < HCl < Silane. Cette variation entre les séries est certainement due à la méthode de fabrication (voir chapitre II), la quantité d'adhésif n'a pas due être exactement la même. Une quantité moindre d'adhésif réduit la hauteur du plot et donc la rigidité de l'éprouvette induisant une pente moins importante sur la relation force/flèche. A contrario, une plus grande quantité d'adhésif va augmenter la hauteur (h) du plot et donc la rigidité en induisant une pente plus importante sur la relation force/flèche. C'est ce qui est constaté en reliant les résultats des moments quadratiques de la Figure III.26 et la courbe force/flèche de l'Elecolit sur l'épaisseur de 1,6 mm de la Figure III.22. La série acétone a un moment quadratique plus faible que les séries HCl et silane et les résultats de la Figure III.22 montrent que cette série est en-dessous de la régression linéaire et des autres séries. De la même manière, la série silane a un moment quadratique plus élevé que les autres séries et les résultats de la Figure III.22 montrent que cette série est au-dessus de la régression linéaire et des autres séries. Le lien entre la variation dimensionnelle des plots d'adhésifs et la dispersion des résultats autour de la relation linéaire force/flèche est ainsi mis en évidence.



Figure III.26 Moment quadratique moyen du plot d'adhésif pour les séries d'éprouvettes réalisées avec chaque traitement de surface

Les dispersions des résultats obtenus sur l'essai de flexion 3 points trouvent leurs explications dans deux phénomènes distincts. Le premier provient de la variation de l'adhérence d'un essai à l'autre et entraîne une dispersion dans la direction des flèches rouges de la Figure III.24. Le deuxième, est non souhaité mais quantifiable et donc maîtrisable et provient de légères variations géométriques des dimensions du plot d'adhésif d'une éprouvette à l'autre. Il entraîne une dispersion dans la direction des flèches bleues de la Figure III.24. Enfin, la section du plot n'est jamais parfaitement rectangulaire. Afin de la prendre en compte les variations de forme, une étude plus approfondie de la géométrie des plots serait nécessaire, mais elle n'a pu être effectuée durant ces travaux. Cette étude montre également l'importance de la maîtrise des dimensions du plot pour avoir des résultats les moins dispersés possible. C'est pour cela qu'au cours de la thèse le silicone de l'entretoise a été changé pour un silicone plus rigide permettant une moins grande déformation des plots d'adhésifs.

ii.3. Initiation de rupture adhésive

Au-delà de l'aspect du critère d'adhérence, l'un des principaux arguments pour le choix de l'essai de flexion 3 points est qu'il permet d'obtenir une initiation de rupture adhésive localisable, comme il a été montré dans le paragraphe I.ii.3 [75,87]. D'autres essais montrent une rupture mixte [88,89].

Les premières constatations faites à l'œil nu permettent d'avoir certaines informations. L'initiation de la rupture ne semble avoir lieu que dans une certaine zone de l'éprouvette, c'est-àdire sur l'une des deux extrémités du plot et toujours dans une zone moyenne de la largeur du plot (jamais dans les coins). La Figure III.27 présente l'éprouvette après rupture : en blanc est représentée la trace du plot d'adhésif après décollement et en rouge les zones possibles de la localisation de l'initiation de rupture de l'un ou l'autre côté du plot.



Figure III.27 Zones de localisation possibles de l'initiation de rupture en rouge, en blanc la trace du plot après rupture

La localisation de la rupture ne semble pouvoir se faire que lorsque le niveau d'adhérence est suffisant. En-dessous d'un certain seuil d'adhérence, l'initiation et la propagation de la rupture se font de manière adhésive (Figure III.28) et il est impossible de faire la différence entre l'initiation et la propagation. Les éprouvettes ayant subi le dégraissage à l'acétone ont une adhérence faible : de ce fait, la localisation de l'initiation de rupture n'a jamais pu être déterminée. De même avec le traitement HCl, bien que l'adhérence mesurée soit plus importante, la localisation de l'initiation de rupture reste difficile même si elle commence à apparaître sur certaines éprouvettes. La meilleure visualisation est obtenue avec une adhérence plus élevée comme avec le traitement au silane. L'initiation de rupture est visible sous la forme d'un rond, d'où l'adhésif semble absent lorsqu'on observe le substrat sous un certain angle de lumière. La Figure III.29 présente le rond d'initiation de rupture sur le substrat entouré en blanc : l'absence d'adhésif est constatée sur cette zone.



Figure III.28 Propagation et initiation adhésive. Adhésif DGEBA/DETA sur l'aluminium 2024 d'épaisseur 1,6 mm. Emplacement sur l'éprouvette sur le schéma de gauche, échelle donnée par le papier millimétré.


Figure III.29 Rond d'initiation de rupture entouré en blanc sur le substrat. Eprouvette d'aluminium 2024, épaisseur 1 mm, adhésif DGEBA/DETA, traitement silane.

Le rond d'initiation de rupture est bien délimité lorsqu'il apparaît sur les éprouvettes avec l'adhésif DGEBA/DETA. Concernant l'adhésif Elecolit, le rond apparaît aussi nettement sur les éprouvettes avec le traitement au silane. Néanmoins, dans certains cas, avec l'adhésif Elecolit, l'initiation peut prendre une forme particulière comme si elle se formait à plusieurs endroits en même temps. La Figure III.30 présente des éprouvettes ayant de multiples localisations d'initiation de rupture. Il est envisageable que la rupture s'amorce à différents endroits de l'éprouvette de façon simultanée. Seule une prise d'images avec caméra haute vitesse permettrait de répondre avec certitude.



Figure III.30 Multiples initiations de rupture avec l'adhésif Elecolit sur l'aluminium 2024 d'épaisseur 1,6 mm. Emplacement sur l'éprouvette sur le schéma de gauche. Echelle donnée par le papier millimétré

La détermination de l'initiation de la rupture étant l'élément essentiel de l'essai de flexion 3 points, des mesures des surfaces des ronds ont été réalisées. Pour cela, une loupe binoculaire a été utilisée et les images traitées avec le logiciel *ImageJ*. La mesure s'effectue de la façon suivante : l'outil « rond » du logiciel est utilisé afin de coller au mieux à la forme de la zone d'initiation de rupture, un premier rond mesurant la surface minimale est réalisé, puis un deuxième rond mesurant la surface moyenne est ensuite calculée représentant la surface de la zone d'initiation de rupture. La Figure III.31 présente la méthode de mesure, avec le logiciel, de la zone d'initiation de rupture.



Figure III.31 En rouge le rond de la surface minimale de rupture, en vert le rond de la surface maximale de rupture

Les mesures réalisées ont permis d'obtenir des surfaces moyennes pour les différentes séries réalisées ; les résultats des différents systèmes étant présentés dans le Tableau 24 et le Tableau 25. Dans tous les cas de figure, aucune mesure n'a pu être réalisée sur les séries avec le traitement acétone (cf Figure III.28). Les mesures montrent une surface moyenne identique pour les deux adhésifs et les traitements de surface HCl et silane sur les deux épaisseurs.

DGEBA/DETA	Acétone	HCI	Silane
Epaisseur : 1,6 mm	-	-	0,55±0,07
Surface moyenne (mm ²)			
Epaisseur : 1 mm	-	0,65±0,24	0,59±0,12
Surface moyenne (mm ²)			

Tableau 24 : Surface moyenne en mm² de la zone d'initiation de rupture pour l'adhésif DGEBA/DETA

Tableau 25 : Surface moyenne en mm² de la zone d'initiation de rupture pour l'adhésif Elecolit

Elecolit	Acétone	HCI	Silane
Epaisseur : 1,6 mm	-	0,44±0,19	0,46±0,14
Surface moyenne (mm ²)			
Epaisseur : 1 mm	-	0,51±0,22	0,49±0,15
Surface moyenne (mm ²)			

Un caractère important indiqué dans la littérature est que cette initiation de rupture est de nature adhésive [72,75]. Afin de le vérifier, des analyses en spectroscopie infrarouge et au microscope à balayage électronique avec cartographie EDX ont été réalisées sur une éprouvette avec l'adhésif DGEBA et le substrat aluminium 2024 de 1 mm d'épaisseur traité silane. La Figure III.32 montre l'absorbance de la zone d'initiation de rupture en spectroscopie infrarouge, la référence ayant été réalisée sur une zone du substrat dépourvue d'adhésif. Cette analyse montre que l'absorbance est nulle sur la zone d'initiation de rupture (entourée en blanc) et donc correspond à la référence sans adhésif. Les zones du vert au rouge sont les zones comportant de l'adhésif. Cette analyse montre l'absence d'adhésif sur la zone d'initiation de rupture.



Figure III.32 Analyse spectroscopie infrarouge en absorbance de la zone d'initiation de rupture (entourée en blanc). Adhésif DGEBA/DETA sur l'aluminium 2024 d'épaisseur 1 mm avec le traitement silane

Afin de confirmer l'analyse par spectroscopie infrarouge, des analyses au microscope à balayage électronique avec cartographie EDX ont été réalisées sur la zone d'initiation de rupture. La Figure III.33 présente les images obtenues au MEB avec les électrons rétrodiffusés et secondaires. Sur ces images, l'adhésif n'est pas présent sur la zone d'initiation de rupture. Une cartographie EDX des principaux éléments est effectuée sur la zone d'initiation de rupture et la Figure III.34 montre l'aluminium et son importance sur cette zone d'initiation. Les zones présentant de l'adhésif ne montrent pas de signal d'aluminium. La Figure III.35 montre la répartition de l'élément carbone, cet élément est présent massivement dans les polymères comme ici dans l'adhésif DGEBA/DETA. La zone d'initiation, quant à elle, ne présente que peu de carbone. Cette présence est expliquée par la pollution naturelle de l'alliage d'aluminium comme il a été constaté sur les analyses XPS des aluminiums au chapitre II.





Figure III.33 Analyse MEB de la zone d'initiation de rupture. À gauche l'image avec les électrons rétrodiffusés, à droite l'image avec les électrons secondaires. Adhésif DGEBA/DETA sur l'aluminium 2024 d'épaisseur 1 mm avec le traitement silane



Figure III.34 Cartographie EDX de l'élément aluminium. Adhésif DGEBA/DETA sur l'aluminium 2024 d'épaisseur 1 mm avec le traitement silane



Figure III.35 Cartographie EDX de l'élément carbone. Adhésif DGEBA/DETA sur l'aluminium 2024 d'épaisseur 1 mm avec le traitement silane

L'ensemble de ces analyses tend à montrer l'absence d'adhésif sur la zone d'initiation de rupture et donc suggère une initiation de rupture adhésive [87]. Ces résultats confirment les précédentes études sur l'essai de flexion 3 points et le choix fait de cet essai permettant de caractériser l'adhérence entre un adhésif et un substrat. Néanmoins, il apparait que la force à rupture mesurée au moment de l'initiation de la rupture adhésive dépend de l'épaisseur du substrat utilisée comme indiqué dans le paragraphe III.ii.2. Il est donc nécessaire de développer une approche plus fine permettant de corriger l'influence du substrat pour avoir une donnée d'adhérence intrinsèque liée uniquement à l'adhésif, au substrat et au traitement de surface.

ii.4. Approche énergétique de l'essai de flexion 3 points

Les principaux objectifs qui étaient de pouvoir caractériser l'adhérence en ayant une rupture adhésive sont atteints avec l'essai de flexion 3 points. En effet, les résultats présentés dans le paragraphe précédent montrent une rupture adhésive qui se manifeste sous la forme d'un rond sur le substrat. Les analyses ont montré que ce rond était dépourvu d'adhésif. Les résultats des forces à rupture des essais mettent en évidence la qualité du traitement de surface utilisée comme ce qui était attendu ; montrant ainsi que c'est bien l'adhérence qui est mesurée. Cependant, l'essai de flexion 3 points est dépendant de l'épaisseur et, plus généralement, de la rigidité du substrat utilisé. Il est donc difficile de comparer un substrat identique qui aurait des épaisseurs différentes ou des matériaux à modules de Young différents. Le critère permettant de caractériser l'adhérence reste donc à déterminer.

Une première idée est de déterminer la force d'adhérence lors de la rupture de l'éprouvette. La problématique est que cette force d'adhérence est une composante de la force globale à rupture de l'éprouvette. Cette force à rupture englobe donc plusieurs éléments qui, isolés, peuvent être décrits par les forces nécessaires aux déformations du substrat ainsi que du plot et la force d'adhérence. Cette hypothèse peut donc se résumer en équation de la façon suivante :

$$\overrightarrow{F_{rupture}} = \overrightarrow{F_{substrat}} + \overrightarrow{F_{plot}} + \overrightarrow{F_{adh}}$$
(10)

Cette approche, bien que théoriquement valide, nécessite de connaître les droites d'action des différentes forces de l'équation (10). La force d'adhérence recherchée ici est celle qui se situe au niveau de la zone d'initiation de rupture. Le problème est que la direction de cette force n'est pas connue comme le montre la Figure III.36. La complexité de cette approche nécessiterait des éléments de calculs importants à mettre en œuvre pour espérer trouver la direction de la force d'adhérence. Cette approche n'est pas suffisamment rigoureuse pour être adoptée. Il est donc nécessaire de développer une approche qui ne dépend pas de vecteurs et qui serait plus simple à pratiquer.



Figure III.36 Direction inconnue de la force d'adhérence

Une approche plus rigoureuse pour analyser l'essai de flexion 3 points et essayer d'obtenir un critère d'adhérence est une approche énergétique. Ce qui est une approche courante dans l'analyse et le développement de critères pour les essais d'adhérence [26,30,38,40,45,61,128,129]. Cette approche a l'avantage de ne pas dépendre de la direction d'un vecteur et prend en compte la globalité des déformations et contraintes élastiques que subit l'éprouvette. L'énergie de déformation élastique s'exprime d'après l'équation (11), l'énergie est notée **W**, la force **F**, le déplacement élémentaire **dx** et la flèche (déplacement de l'éprouvette) **d** :

$$W = \int_0^d \vec{F} \cdot \vec{dx}$$
 (11)

Dans le cas de l'essai de flexion 3 points, l'équation (11) devient l'équation (12), car les vecteurs forces et déplacements sont colinéaires. L'énergie apportée à l'éprouvette pour atteindre la rupture correspond à l'aire sous la courbe d'essai comme le présente la Figure III.37. L'énergie totale est nommée W_{tot} et est calculable selon l'équation (12) avec la force à rupture ($F_{rupture}$) et la flèche à rupture ($d_{rupture}$) :



 $W_{tot} = \frac{1}{2} \cdot F_{rupture} \cdot d_{rupture} \tag{12}$

Figure III.37 Énergie nécessaire à la rupture de l'éprouvette appelée Wtot

Une autre énergie est visible et calculable grâce aux essais de flexion 3 points : il s'agit de l'énergie de déformation élastique du substrat. En effet, des essais sur le substrat seul ont été réalisés (Figure III.7). L'aire sous la courbe du substrat, hachuré en bleu foncé sur la Figure III.38, correspond donc à l'énergie de déformation élastique du substrat pour une flèche donnée (ici la flèche à rupture).



Figure III.38 Énergie de déformation élastique du substrat (en hachure bleues) nommée **W**_{substrat}. Énergie de déformation de l'éprouvette en rouge nommée

Il est donc possible de concevoir l'énergie totale de l'éprouvette comme étant la somme des différentes énergies des composants de l'éprouvette. Dans cette énergie de déformation de l'éprouvette se trouvent donc l'énergie pour initier la rupture, l'énergie de propagation de la rupture, l'énergie de déformation élastique du substrat et l'énergie de déformation élastique du plot d'adhésif. La propagation de la rupture étant très rapide, il n'est pas possible de séparer l'initiation et la propagation mais les deux phénomènes sont présents comme en atteste le « rond » d'initiation. L'énergie totale ainsi que l'énergie de déformation (13) où W_{tot} est l'énergie de l'éprouvette, $W_{substrat}$ l'énergie de déformation élastique du substrat, W_{plot} l'énergie de déformation élastique de l'éprouvette, $W_{substrat}$ l'énergie de déformation élastique du substrat, W_{plot} l'énergie de déformation élastique du substrat, et l'énergie de déformation élastique du substrat du l'énergie de déformation élastique du substrat, W_{plot} l'énergie de déformation élastique du substrat de l'éprouvette, W_{adh} l'énergie d'adhérence et W_{prop} qui est l'énergie de propagation de la rupture.

$$W_{tot} = W_{substrat} + W_{plot} + W_{adh} + W_{prop}$$
(13)

L'étude de l'énergie de l'éprouvette est réalisée juste avant la rupture et donc avant la propagation. L'équation (13) devient alors l'équation (14) présentée ci-dessous :

$$W_{tot} = W_{substrat} + W_{plot} + W_{adh} \tag{14}$$

L'énergie de déformation du substrat peut être obtenue simplement par un essai ou par le calcul car elle représente l'aire sous de la courbe d'essai du substrat seul. L'énergie d'adhérence et l'énergie de déformation élastique du plot se partagent donc l'aire sous la courbe restante comme le montre la Figure III.39 où l'énergie d'adhérence est représentée en orange et l'énergie de déformation élastique du plot en violet.



Figure III.39 Représentation de l'énergie d'adhérence (W_{adh}) et de l'énergie de déformation élastique du plot (W_{plot}), respectivement en orange et en violet.

Il est donc nécessaire d'obtenir l'énergie de déformation élastique du plot pour déterminer la part énergétique restante qui est attribuée à l'énergie d'adhérence. Pour cela, dans la partie III.ii.2, les équations de résistance des matériaux appliquées aux poutres ont été utilisées. Ces équations permettent d'avoir la flèche et la courbure de la poutre suivant la force appliquée. L'équation (15), introduite précédemment (III.ii.2) présente la formule d'obtention de la flèche et l'équation (16), celle de la courbure de la poutre qui est présentée sur la Figure III.40.



Figure III.40 Principales grandeurs d'une poutre en flexion

$$d = \frac{F \cdot L^3}{48 \cdot E \cdot I} \tag{15}$$

$$\Phi = \frac{F \cdot L^2}{16 \cdot E \cdot I} \tag{16}$$

F est la force appliquée (N), *L* la longueur entre-appuis (mm), *E* le module de Young (MPa), *d* la flèche (mm), *I* le moment quadratique (mm⁴) et $\boldsymbol{\Phi}$ la courbure (sans dimension).

L'énergie de déformation élastique du substrat est calculable aisément. Il suffit d'appliquer l'équation (15) pour déduire la force nécessaire à la déformation du substrat qui est l'équation (17) et ainsi calculer l'énergie de déformation élastique du substrat avec l'équation (18).

$$F_{substrat} = \frac{48 \cdot d \cdot E_{substrat} \cdot I_{substrat}}{L^3} \tag{17}$$

$$W_{substrat} = \frac{1}{2} \cdot F_{substrat} \cdot d \tag{18}$$

Le calcul de l'énergie de déformation élastique du plot nécessite de poser plusieurs hypothèses et de réaliser plusieurs vérifications. L'éprouvette est constituée du substrat fléchi pour lequel on peut appliquer les équations (15) et (16). Pour le plot, l'hypothèse utilisée est que le substrat impose la courbure et la flèche comme le montre la Figure III.41. Le plot étant collé au substrat, il suit les déformations et déplacements du substrat. Ces hypothèses sont déclinées dans les équations (19) et (20).



Figure III.41 Schéma d'une poutre bi-matériaux en flexion. En noir, le substrat qui impose la flèche et la courbure à l'adhésif en vert

$$d_{plot} = d_{substrat} = d \tag{19}$$

$$\Phi_{plot} = \Phi_{substrat} = \Phi \tag{20}$$

Il est possible d'utiliser la flèche et la courbure pour calculer la force de déformation du plot d'adhésif. Néanmoins, ces calculs nécessitent de connaître la distance entre appuis du plot. Cette distance peut être équivalente à celle du substrat ou à la largeur du plot. Pour la déterminer, les hypothèses des équations (19) et (20) ont été utilisées avec les équations (15) et (16), ce qui amène aux équations (21) et (22).

$$d_{plot} = \frac{F_{plot} \cdot L_{plot}^3}{48 \cdot E_{plot} \cdot I_{plot}}$$
(21)

$$\Phi_{plot} = \frac{F_{plot} \cdot L_{plot}^2}{16 \cdot E_{plot} \cdot I_{plot}}$$
(22)

Ces équations sont utilisées pour obtenir l'équation (23) par la force.

$$\Phi_{plot} = \frac{48 \cdot d_{plot} \cdot E_{plot} \cdot I_{plot}}{L_{plot}^3} \cdot \frac{L_{plot}^2}{16 \cdot E_{plot} \cdot I_{plot}} = \frac{3 \cdot d_{plot}}{L_{plot}}$$
(23)

En simplifiant l'équation (23), l'équation (24) est obtenue telle que :

$$L_{plot} = \frac{3 \cdot d_{plot}}{\Phi_{plot}} \tag{24}$$

En utilisant les équations (19) et (20), l'équation (24) devient l'équation (25) et il est possible de déduire que la distance entre appuis du plot d'adhésif à utiliser est équivalente à celle du substrat et donc à celle de l'essai.

$$L_{plot} = \frac{3 \cdot d_{plot}}{\Phi_{plot}} = \frac{3 \cdot d_{substrat}}{\Phi_{substrat}} = L_{substrat}$$
(25)

$$L_{plot} = L_{substrat} = L \tag{26}$$

Cette vérification permet d'avoir l'équation nécessaire aux calculs de la force de déformation élastique du plot qui est l'équation (27). L'équation peut s'appliquer car le plot subit un effort de flexion 3 points en son milieu. Cette force de déformation élastique permet d'obtenir l'énergie de déformation élastique du plot en utilisant l'équation (12) et cela donne l'équation (28).

$$F_{plot} = \frac{48 \cdot d_{plot} \cdot E_{plot} \cdot I_{plot}}{L^3} = \frac{48 \cdot d \cdot E_{plot} \cdot I_{plot}}{L^3}$$
(27)

$$W_{plot} = \frac{1}{2} \cdot F_{plot} \cdot d = \frac{1}{2} \cdot \frac{48 \cdot d^2 \cdot E_{plot} \cdot I_{plot}}{L^3}$$
(28)

L'analyse précédente est faite en utilisant les formules de résistance des matériaux pour deux poutres accolées mise en flexion. Or, pour l'éprouvette, le plot d'adhésif a une longueur et une largeur moindre. La largeur moindre du plot est prise en compte dans le calcul de son moment quadratique (équation (28)). Cependant, cette formule n'est applicable que pour un plot d'une longueur entre appuis équivalente à celle du substrat; ce qui est le cas d'un point vue comportemental, mais pas au niveau de la distribution de la matière. L'énergie calculée avec l'équation (28) est celle d'un plot d'une longueur de 35 mm alors qu'il n'a qu'une longueur du plot d'adhésif avec à gauche (figure G) la réalité de l'essai et à droite (figure D) le modèle obtenu avec l'équation (28).



Figure III.42 Illustration du calcul énergétique de la déformation élastique du plot par rapport à la réalité (à droite la réalité : D, à gauche l'énergie obtenue par le calcul : G)

Il est donc nécessaire de corriger la formule afin de « supprimer » la matière en surplus et l'énergie qui y serait stockée dans l'énergie de déformation élastique calculée. La dernière hypothèse faite est que l'énergie élastique stockée dans le plot est proportionnelle au volume fléchi V. Cette approximation est appliquée dans l'équation (29) d'après les conditions de la Figure III.42, où l'exposant fait référence au cas G (réalité) ou D (le cas sans correction dimensionnelle), W est l'énergie, F la force et d la flèche. La longueur du plot étant la seule dimension variant, le rapport des volumes est équivalent au rapport des longueurs. L'énergie au sein du plot est donc calculable grâce à la formule (30).

$$W_{plot}^G = W_{plot}^D \cdot \frac{a}{L} \tag{29}$$

$$W_{plot}^G = \frac{1}{2} \cdot F_{plot} \cdot d \cdot \frac{a}{L} \tag{30}$$

L'ensemble des énergies des composants de l'éprouvette peut donc être calculées : l'énergie totale de l'éprouvette, l'énergie de déformation élastique du substrat et l'énergie de déformation élastique du plot d'adhésif. Pour la suite de l'étude, toutes ces énergies seront calculées pour une même flèche qui est la flèche à rupture $d = d_{rupture}$ pour chaque éprouvette comme le présentent les équations (31), (33) et (35). Ces équations serviront à réaliser les calculs et représentent respectivement l'énergie totale de l'éprouvette, l'énergie de déformation élastique du substrat et l'énergie de déformation élastique du plot d'adhésif. L'énergie d'adhérence est ensuite déduite avec l'équation (36). Les forces nécessaires aux calculs des énergies de déformations élastiques du plot et du substrat sont calculées respectivement avec les équations (34) et (32).

$$W_{tot} = \frac{1}{2} \cdot F_{rupture} \cdot d_{rupture} \tag{31}$$

$$F_{substrat} = \frac{48 \cdot d_{rupture} \cdot E_{substrat} \cdot I_{substrat}}{L^3}$$
(32)

$$W_{substrat} = \frac{1}{2} \cdot F_{substrat} \cdot d_{rupture} \tag{33}$$

$$F_{plot} = \frac{48 \cdot d_{rupture} \cdot E_{plot} \cdot I_{plot}}{L^3} \tag{34}$$

$$W_{plot} = \frac{a}{2L} \cdot F_{plot} \cdot d_{rupture} \tag{35}$$

$$W_{adh} = W_{tot} - W_{substrat} - W_{plot} \tag{36}$$

Cette approche a donc été appliquée à l'ensemble des éprouvettes des différentes séries présentées dans le paragraphe III.ii.2. La Figure III.43 présente les résultats de l'approche énergétique appliquée sur les séries avec l'adhésif DGEBA/DETA avec les trois traitements de surface et les deux épaisseurs de substrat. En comparant les énergies d'adhérence (en mJ) obtenues

avec les échantillons des deux épaisseurs différentes, pour un même traitement de surface, une équivalence des niveaux obtenus (aux écart types près) est constatée. Ce constat est valable pour les trois traitements de surface.



Figure III.43 Énergie d'adhérence calculée pour les éprouvettes avec l'adhésif DGEBA/DETA

Les calculs ont également été réalisés sur les séries d'éprouvettes avec l'adhésif Elecolit, et les résultats sont présentés sur la Figure III.44. Le même constat que pour l'adhésif DGEBA/DETA est fait : pour un même traitement de surface, l'énergie d'adhérence est équivalente pour les deux épaisseurs de substrat aux écarts-types près. Le constat est identique sur les trois traitements de surface.



Figure III.44 Énergie d'adhérence calculée pour les éprouvettes avec l'adhésif Elecolit

L'approche énergétique proposée permet une meilleure analyse des résultats des essais de flexion 3 points. Elle donne accès à une énergie d'adhérence qui ne dépend pas de l'épaisseur du substrat. Cependant, celui-ci doit rester élastique jusqu'à l'initiation de rupture et ne pas avoir une raideur trop importante (donc trop épais) afin d'avoir dans l'équation des termes du même ordre de grandeur.

La variabilité dans l'énergie d'adhérence calculée provient de la variabilité de l'adhérence intrinsèque entre l'adhésif et le substrat : cela a été montré dans l'analyse du comportement linéaire de la relation force/flèche dans le paragraphe III.ii.2. Cette variabilité de l'adhérence peut venir de la façon dont s'initie la rupture adhésive qui commence très probablement sur une petite zone ayant la résistance la plus faible. Les imperfections de surface (rugosité, précipités du substrat aluminium, pollution sous forme de poussières), l'inhomogénéité du traitement, la formation d'une interphase inhomogène au sein de l'adhésif avec des propriétés mécaniques et chimiques différentes, sont autant de facteurs pouvant influer sur l'adhésion de la colle et par conséquent sur l'énergie d'adhérence mesurée avec l'essai. On pourrait s'attendre à ce que le traitement avec le silane soit moins dispersé. Mais, la maîtrise de ce traitement n'est pas optimale ce qui induit une hétérogénéité du traitement sur la surface et donc une variabilité importante de l'adhérence mesurée.

L'approche analytique de l'essai de flexion 3 points détaillée ci-dessus permet d'avoir une relation linéaire entre la force et la flèche telle que le prédisent les équations de résistance des matériaux. Mais, elle donne également l'énergie élastique de chaque composant de l'éprouvette. Il est intéressant de connaître les différentes parts d'énergie au sein de l'éprouvette lors de l'essai. En utilisant les équations (31) à (36), qui sont valables pour $d \le d_{rupture}$. Il est possible de visualiser les différentes énergies au cours de l'essai. La relation linéaire force/flèche permet d'obtenir une force pour chaque flèche à tout moment de l'essai, donc les énergies associées (totale, substrat, plot, adhérence), et d'avoir un modèle d'évolution de celles-ci. Les calculs s'appuient sur les coefficients des droites de régression linéaire obtenues expérimentalement pour chaque couple adhésif/substrat (avec l'ensemble des traitements de surface) et présentés de la Figure III.20 à la Figure III.22. Le moment quadratique du plot utilisé pour le calcul est le moment quadratique du plot moyen des séries. Comme il a été montré avec la Figure III.22, les dimensions du plot ont une influence sur cette pente, mais ces variations dimensionnelles ne sont pas prises en compte dans le calcul du modèle.

La Figure III.45 illustre la démarche proposée pour le substrat d'épaisseur 1,6 mm et l'adhésif DGEBA/DETA. En noir est représentée l'énergie stockée dans la totalité de l'éprouvette (W_{tot}), en pointillé vert l'énergie élastique stockée dans le substrat ($W_{substrat}$), en tiret violet l'énergie élastique stockée dans le plot d'adhésif (W_{plot}) et double point – triple tiret rouge l'énergie d'adhérence de l'adhésif sur le substrat (W_{adh}). D'après cette représentation, la part stockée dans le substrat représente la majorité de l'énergie stockée dans l'éprouvette, alors que les parts d'énergie attribuées au plot et à l'adhérence sont moins importantes. Cette représentation est intéressante sur plusieurs points car, d'une part, elle montre les différentes parts énergétiques et, d'autre part, elle donne l'énergie supplémentaire à apporter à l'éprouvette pour une certaine variation d'énergie d'adhérence, ce qui permet d'expliquer également les dispersions en force obtenues sur les éprouvettes. En effet, une faible variation de l'énergie d'adhérence nécessitera une forte variation de l'énergie totale de l'éprouvette est donc de la force à rupture mesurée. Un autre constat a été fait : le rapport des différentes contributions à l'énergie totale de l'éprouvette est constant, quelle que soit la force appliquée et donc quelle que soit la flèche (homothétie). Les rapports, en pourcentage, sont indiqués dans le Tableau 26 : l'énergie élastique du substrat fléchie représente environ 55 % de l'énergie totale de l'éprouvette, l'énergie élastique du plot fléchie environ 20 % et l'énergie d'adhérence environ 25 %.



Figure III.45 Part énergétique de chaque composant de l'éprouvette pour l'adhésif DGEBA/DETA et avec l'épaisseur de substrat de 1,6 mm

Tableau 26 : Rapport des énergies des différents composants de l'éprouvette à l'énergie totale de l'éprouvette pour l'épaisseur de substrat 1,6 mm et l'adhésif DGEBA/DETA

Rapport	W _{substrat} /W _{tot}	W _{plot} /W _{tot}	W _{adh} /W _{tot}
Pourcentage	55 %	20 %	25 %

La méthode a aussi été appliquée sur le substrat d'épaisseur 1 mm et l'adhésif DGEBA/DETA, les résultats sont présentés sur la Figure III.46. De la même façon que précédemment, les énergies des différents composants sont représentées. Comparativement à l'épaisseur de substrat de 1,6 mm, l'énergie totale de l'éprouvette pour le substrat de 1 mm est moins importante. Ainsi, l'énergie d'adhérence devient notable dans l'énergie stockée au sein de l'éprouvette. La part d'énergie stockée dans le substrat devient moindre que l'énergie d'adhérence et l'énergie stockée dans le plot. Les rapports en pourcentage des différentes contributions à l'énergie totale de l'éprouvette sont indiqués dans le Tableau 27. La part relative de l'énergie élastique stockée dans le substrat est de 22 %, celle du plot de 28 % et celle due à l'adhérence de 50 %.



Figure III.46 Part énergétique de chaque composant de l'éprouvette pour l'adhésif DGEBA/DETA et l'épaisseur de substrat de 1 mm

Tableau 27 : Rapport des énergies des différents composants de l'éprouvette à l'énergie totale de l'éprouvette pour l'épaisseur de substrat de 1 mm et l'adhésif DGEBA/DETA

Rapport	W _{substrat} /W _{tot}	W _{plot} /W _{tot}	W _{adh} /W _{tot}
Pourcentage	22 %	28 %	50 %

Un substrat plus fin permet donc d'avoir plus de précision sur la mesure de l'adhérence mais, il faut veiller à rester dans le domaine élastique du substrat.

Afin de conforter cette approche, la méthode énergétique a été appliquée pour les éprouvettes dont l'épaisseur du substrat est de 3 mm, même si elles ont été laissées de côté au vu des dispersions dans les résultats (Figure III.17). L'épaisseur de 3 mm répond également à la relation de linéarité force/flèche, il est donc possible d'appliquer la méthode analytique de calcul énergétique pour obtenir le modèle d'évolution des énergies. Les différentes parts énergétiques sont présentées sur la Figure III.47. Avec cette épaisseur de substrat, l'énergie élastique stockée dans le substrat représente une part largement majoritaire. Par contre, l'énergie d'adhérence est la

plus petite de toutes les composantes énergétiques de l'éprouvette. Ce phénomène explique les écarts-types élevés mesurés sur l'épaisseur de 3 mm et entraîne une incertitude importante sur la valeur de force mesurée du fait de la faible part de l'adhérence. Les rapports en pourcentage des différentes contributions à l'énergie totale de l'éprouvette sont indiqués dans le Tableau 28. La part relative de l'énergie élastique stockée dans le substrat est de 92 %, celle du plot de 5 % et celle de l'adhérence de 3 %. Les résultats pour le modèle d'évolution des énergies pour l'épaisseur de 3 mm est très sensible aux variations des paramètres du fait que les parts relatives du plot et de l'adhérence soient faibles.



Figure III.47 Part énergétique de chaque composant de l'éprouvette pour l'adhésif DGEBA/DETA et l'épaisseur de substrat de 3 mm

Tableau 28 : Rapport des énergies des différents composants de l'éprouvette à l'énergie totale de l'éprouvette pour l'épaisseur de substrat de 3 mm et l'adhésif DGEBA/DETA

Rapport	W _{substrat} /W _{tot}	W _{plot} /W _{tot}	W _{adh} /W _{tot}
Pourcentage	92 %	5 %	3 %

Pour faire la synthèse de ce qui précède, les différentes contributions d'énergie par rapport à l'énergie totale de l'éprouvette pour les différentes épaisseurs ont été reportées sur la Figure III.48 mettant ainsi en évidence que la part d'énergie relative d'adhérence est prédominante avec un substrat fin. Idéalement, obtenir une rupture en zone de déformation élastique est souhaitée, par conséquent, il faut trouver un compromis en ce qui concerne l'épaisseur.



Figure III.48 Les différentes parts relatives d'énergie par rapport à l'énergie totale de l'éprouvette pour les différentes épaisseurs de substrat pour l'adhésif DGEBA/DETA

La méthode énergétique a ensuite aussi été appliquée sur les séries avec l'adhésif Elecolit. La Figure III.49 présente les différentes contributions énergétiques pour les éprouvettes réalisées avec l'adhésif Elecolit et le substrat d'épaisseur 1,6 mm. Contrairement à l'adhésif DGEBA/DETA pour la même épaisseur (Figure III.45), la part d'énergie de l'adhérence est plus élevée que l'énergie du substrat et l'énergie du plot. Cela vient du fait que l'adhérence de l'adhésif Elecolit est plus élevée que celle de l'adhésif DGEBA/DETA. L'énergie de déformation élastique du plot d'adhésif est quasiment identique pour les deux adhésifs car ils ont des modules de Young assez proches. Les rapports en pourcentage des différentes contributions à l'énergie totale de l'éprouvette sont indiqués dans le Tableau 29. La part relative de l'énergie élastique stockée dans le substrat est de 35 %, celle du plot de 10 % et celle de l'adhérence de 55 %.



Figure III.49 Part énergétique de chaque composant de l'éprouvette pour l'adhésif Elecolit 6604 et l'épaisseur de substrat de 1,6 mm

Tableau 29 : Rapport des énergies des différents composants de l'éprouvette à l'énergie totale de l'éprouvette pour l'épaisseur de substrat de 1,6 mm et l'adhésif Elecolit 6604

Rapport	W _{substrat} /W _{tot}	W _{plot} /W _{tot}	W _{adh} /W _{tot}
Pourcentage	35 %	10 %	55 %

La même analyse a été réitérée avec l'épaisseur de 1 mm dont les résultats sont présentés sur la Figure III.50. Tout comme avec l'adhésif DGEBA/DETA, sur la même épaisseur, la part relative d'énergie de l'adhérence augmente significativement. Comme précédemment, les écarts-types moins importants obtenus avec l'adhésif Elecolit par rapport à l'adhésif DGEBA/DETA sur l'épaisseur de 1 mm peuvent s'expliquer au regard d'une part relative d'énergie d'adhérence plus importante qu'avec l'adhésif DGEBA/DETA. L'énergie élastique du plot est quasiment équivalente entre les deux épaisseurs de substrat pour chaque flèche. Les rapports, en pourcentage, des différentes contributions à l'énergie totale de l'éprouvette sont indiqués dans le Tableau 30. La part relative de l'énergie élastique stockée dans le substrat est de 15 %, celle du plot de 15 % et celle de l'adhérence de 70 %.



Figure III.50 Part énergétique de chaque composant de l'éprouvette pour l'adhésif Elecolit 6604 et l'épaisseur de substrat de 1 mm

Tableau 30 : Rapport des énergies des différents composants de l'éprouvette à l'énergie totale de l'éprouvette pour l'épaisseur de substrat de 1 mm et l'adhésif Elecolit 6604

Rapport	W _{substrat} /W _{tot}	W _{plot} /W _{tot}	W _{adh} /W _{tot}
Pourcentage	15 %	15 %	70 %

Comme expliqué en introduction à propos des calculs du modèle d'évolution énergétique, ce sont les valeurs moyennes des dimensions du plot qui ont été utilisées. Il a été montré que pour les séries avec l'épaisseur de substrat de 1,6 mm, la mise en œuvre des essais induit une variation importante des dimensions du plot (Figure III.23 et Figure III.26). Pour vérifier l'impact de ces variations sur le modèle, les dimensions minimales et maximales du plot pour les séries avec l'épaisseur de substrat de 1,6 mm ont été utilisées (Figure III.51). Avec les dimensions maximales du plot pour l'épaisseur de 1,6 mm, l'évolution de l'énergie d'adhérence est quasiment identique à celle avec les dimensions maximales pour l'épaisseur de 1 mm. Cependant, dans le cas où les dimensions maximales pour l'épaisseur de 1,6 mm sont prises, la variation relative entre les énergies d'adhérence est d'environ 45 %. L'effet de la dispersion des dimensions du plot a donc un impact certain sur les valeurs qui sont calculées avec le modèle des énergies.



Figure III.51 Variation du modèle d'évolution de l'énergie d'adhérence pour l'épaisseur de substrat de 1,6 mm par rapport aux dimensions du plot d'adhésif. L'énergie d'adhérence avec les dimensions moyennes du plot sur l'épaisseur de substrat de 1 mm est en rouge triple tiret-double point, l'énergie avec les dimensions moyennes du plot sur l'épaisseur de substrat de 1,6 mm est en pointillé noir. La variation d'énergie entre les dimensions minimales et maximales des plots pour l'épaisseur de 1,6 mm est en orange et la variation d'énergie entre les dimensions minimales et maximales du plot pour l'épaisseur de 1 mm est en vert.

Les zones de variations des énergies pour les deux épaisseurs de substrats ne se recouvrent pas même en prenant en compte les variations dimensionnelles du plot dans le calcul. Cependant, le calcul du modèle d'évolution des énergies dépend également de la pente de la courbe force/flèche reliée à la rigidité des éprouvettes et donc aux dimensions des plots. Il a été constaté avec les séries sur l'épaisseur de 1,6 mm que la dispersion des essais était importante, par conséquent la détermination de la pente force/flèche est plus difficile et les résultats conduisent à des pentes dispersées comme le montre la Figure III.52. Cette variation de la pente est d'environ 20 % entre la pente minimale, qui est calculée avec la série du traitement acétone de la Figure III.22, et la pente maximale, qui est calculée avec la série du traitement silane de la même figure. Or la valeur de cette pente va influer notablement sur le calcul du modèle d'évolution des énergies.



Figure III.52 Dispersions de la pente du rapport force/flèche sur les séries d'adhésif Elecolit avec le substrat d'épaisseur 1,6 mm

Cette étude sur l'influence de la variation dimensionnelle des plots montre l'importance de la maîtrise de leurs dimensions à atteindre si l'on souhaite utiliser l'approche présentée pour obtenir des énergies d'adhérence. L'ensemble de ces résultats peut permettre de conduire à des préconisations dimensionnelles pour les plots. La variation d'énergie d'adhérence entre les deux épaisseurs de substrat n'a d'impact que sur le modèle d'évolution des différentes parts énergétiques, car il ne prend en compte que les valeurs moyennes des dimensions du plot. Le modèle se calcule également à partir de la pente de la relation linéaire force/flèche pour toutes les séries d'un même adhésif et d'une même épaisseur de substrat, qui dépend également de la rigidité de l'éprouvette et donc des dimensions des plots. Les résultats d'adhérence présentés sur la Figure III.43 et Figure III.44 prennent bien en compte les dimensions de chaque plot pour chaque éprouvette.

Les différentes parts relatives d'énergie par rapport à l'énergie totale de l'éprouvette pour les différentes épaisseurs avec l'adhésif Elecolit 6604 ont été reportées sur la Figure III.53. Que ce soit avec l'épaisseur de substrat de 1,6 mm ou de 1 mm, la part relative de l'énergie d'adhérence est prédominante.



Figure III.53 Les différentes parts relatives d'énergie par rapport à l'énergie totale de l'éprouvette en fonction des différentes épaisseurs de substrat avec l'adhésif Elecolit 6604

Le développement de l'analyse énergétique a permis de corriger l'influence de l'épaisseur du substrat ainsi que l'extraction d'une énergie d'adhérence. La différence de comportement entre les deux adhésifs provient de la rigidité différente du plot, mais également de l'adhérence mesurée plus forte de l'adhésif Elecolit 6604 par rapport à l'adhésif DGEBA/DETA. La représentation des différentes parts énergétiques permet de comprendre les résultats obtenus en force avec l'essai de flexion 3 points, ainsi que d'expliquer les dispersions notamment sur l'épaisseur de substrat de 3 mm où l'énergie élastique stockée dans le substrat est majoritaire.

ii.5. Discussion des résultats

Les résultats recueillis avec l'essai de flexion 3 points sont nombreux avec le substrat aluminium 2024 et les deux adhésifs (DGEBA/DETA et l'Elecolit 6604). Le premier résultat à retenir est le retour instantané à la courbe du substrat après rupture du plot d'adhésif, quel que soit l'adhésif utilisé. Ce comportement montre une propagation de la rupture extrêmement rapide. Cela laisse supposer que l'essentiel de l'énergie nécessaire à la propagation de rupture se trouve déjà au sein de l'éprouvette. Il est possible que l'énergie nécessaire à la propagation de la rupture soit en grande partie celle qui est restituée par la déformation élastique du plot lorsqu'il retourne à son état non déformé.

L'un des autres résultats est la mise en place du système de suivi optique permettant d'avoir un système d'extensomètrie d'une précision de l'ordre \pm 3 µm sur la mesure de la flèche de l'essai. La norme impose de mesurer la flèche au micromètre près, ce que peu, voire aucun système ne permet de faire. Cependant, le système optique n'est pas connecté au système de mesure de force de la machine ; ce qui nécessite de corréler manuellement la flèche obtenue avec l'appareil photo avec les données de force du capteur de la machine. Cette non connexion entre les deux chaines de mesure entraîne une incertitude sur la mesure de force de 0,3 N. Sur l'ensemble de la chaine de mesure, l'incertitude globale est donc de \pm 3 µm sur la flèche et de 0,3 N sur la force.

Dans le cadre de ces travaux, deux substrats ont été utilisés, l'un est de l'aluminium 1050 et l'autre de l'aluminium 2024. Le premier a été abandonné au cours de la thèse pour lui préférer l'aluminium 2024. Les tôles de ces deux substrats sont obtenues par laminage. Ce procédé laisse des rainures parallèles le long de la tôle, mais aussi une texture à la microstructure et l'une des interrogations était de déterminer l'influence du sens du laminage sur les essais. Il a été montré par l'intermédiaire des forces à rupture que le sens n'avait pas d'influence pour les essais. Plusieurs épaisseurs de substrat d'aluminium 2024 ont également été testées : 3 mm, 1,6 mm et 1 mm. Les essais sur l'épaisseur de 3 mm ont donné des résultats fortement dispersés qui ont conduit à l'abandon de cette épaisseur. Les épaisseurs de 1,6 mm et 1 mm ont été testées avec les différents traitements de surface permettant ainsi de les classer en fonction de leur efficacité : Acétone < HCl < Silane. Les forces à rupture montrent clairement la dépendance de l'essai à l'épaisseur du substrat.

Les dispersions des résultats ont également été étudiées, les épaisseurs de 1,6 mm et de 1 mm ont des dispersions moindres. Afin de comprendre l'origine de ces dispersions, l'éprouvette a été assimilée à une poutre et les équations de RDM ont été appliquées, montrant le caractère linéaire de l'évolution du couple force/flèche. Cette relation de linéarité a mis en évidence que la répartition des résultats le long de la courbe est liée à la magnitude de l'adhérence et que les écarts à la linéarité sont induits par des variations géométriques. Les variations dimensionnelles peuvent être étudiées aisément mais l'étude des variations de formes nécessite d'être approfondie afin de connaître leur impact sur l'essai. La pente de la relation linéaire suscite également des interrogations et plusieurs hypothèses ont été développées pour répondre à la variation de pente constatée entre les deux adhésifs. La première hypothèse propose que la variation de la pente provient de la variation des propriétés mécaniques lorsqu'il y a création d'une interphase qui serait le maillon faible de l'éprouvette. La deuxième hypothèse suggère que cette variation de pente provient de l'adhésion adhésif-substrat elle-même et qu'une adhésion plus forte augmente la pente de la courbe force/flèche en se manifestant sous une forme de rigidité supplémentaire (théorie rhéologique).

L'un des principaux intérêts de l'essai de flexion 3 points est qu'il permet l'obtention d'une initiation de rupture adhésive. La zone d'initiation de rupture a été étudiée en spectroscopie infrarouge et au microscope à balayage électronique avec cartographie EDX montrant l'absence d'adhésif et confirmant le caractère interfacial de la rupture. La zone initiation de rupture adhésive ne semble également apparaître que lorsque l'adhérence est suffisamment élevée. Cette zone se manifeste sous la forme d'un rond à la surface du substrat. L'aire de ce rond a été mesurée avec une loupe binoculaire sur les différentes épaisseurs de substrats, pour les deux adhésifs et les différents traitements de surface. Il n'y a pas eu de variations significatives de cette aire pouvant montrer une dépendance à l'adhésif, l'épaisseur ou le traitement. Cependant, avec l'adhésif Elecolit, il semble y avoir de multiples initiations de rupture adhésive. La création de ce rond lors de la rupture nécessiterait une étude plus approfondie.

Afin de corriger l'influence de l'épaisseur du substrat dont dépend l'essai de flexion 3 points, une approche énergétique a été développée. Cette approche se fonde sur l'énergie totale de l'éprouvette qui peut être décomposée en différentes contributions énergétiques qui sont celles liées à la flexion du substrat, du plot et enfin l'énergie d'adhérence. L'énergie totale de l'éprouvette est obtenue avec l'aire sous la courbe de l'essai de flexion 3 points, les énergies correspondantes au plot et au substrat sont calculées à partir des équations de la RDM des poutres. Pour déterminer l'énergie du plot, il a été approximé que la répartition de l'énergie au sein du plot est proportionnelle au volume fléchi. Or, il est admis que pour un essai de flexion 3 points, l'énergie stockée n'est pas répartie uniformément dans l'éprouvette. Il serait donc intéressant de développer plus finement l'analyse énergétique afin de vérifier que l'approximation faite ne minore ou ne majore pas excessivement l'énergie élastique du plot d'adhésif. L'approche proposée a permis d'extraire de l'essai une énergie d'adhérence en corrigeant l'influence de l'épaisseur du substrat. De plus, à partir de ce modèle analytique, les différentes contributions énergétiques peuvent être évaluées ainsi que leur part relative dans l'énergie totale de l'éprouvette. Il a également été montré que l'Elecolit présente une adhérence plus élevée que la DGEBA/DETA.

iii. Conclusion sur les essais d'adhérence

Durant ces travaux de thèse, deux essais ont été développés et analysés afin de répondre aux objectifs posés initialement qui sont d'avoir une rupture adhésive afin de caractériser l'adhérence et de déterminer un critère d'adhérence, indépendamment des caractéristiques du substrat et de l'adhésif ainsi que de leur géométrie. L'essai de traction en bout (*butt joint*) a été le premier choisi. Une version modifiée de cet essai de traction en bout a été développée pour permettre la localisation de l'initiation de rupture adhésive sur toute la surface. Malheureusement, les résultats n'ont pas permis d'obtenir l'effet escompté sur cette version de l'essai. Plusieurs problèmes ont été rencontrés et ont été détaillés en début de chapitre. Cet essai a donc été laissé de côté lors de ces travaux du fait de l'absence de résultats permettant de répondre aux objectifs de la thèse. Pour cela, un autre essai a été utilisé : l'essai de flexion 3 points.

L'essai de flexion 3 points qui a été peu étudié dans la littérature est un essai normalisé [86] développé par Roche à la fin des années 80 permettant une initiation de rupture adhésive. Il permet d'obtenir une force de rupture d'adhérence, mais qui dépend de la rigidité du substrat. Le travail réalisé durant la thèse a consisté à déterminer un critère permettant de s'affranchir de la rigidité du substrat et caractérisant l'adhérence. Toute la première partie du développement de l'essai a été la mise en place d'un système de suivi optique pour mesurer avec précision la flèche de l'éprouvette. Ce système a permis d'avoir une incertitude sur la mesure de la flèche de seulement quelques micromètres. Le comportement des adhésifs avec le substrat d'alliage d'aluminium sur l'essai de flexion 3 points permet de localiser la zone d'initiation de rupture et de déterminer son caractère de rupture adhésive. Pour les systèmes de cette étude, la propagation se fait ensuite de manière instantanée après l'initiation de rupture. Elle est trop rapide pour être visualisée par des instruments traditionnels ; une méthode consisterait à filmer l'essai avec une caméra haute vitesse (plusieurs centaines d'images par seconde) pour comprendre le comportement lors de la propagation. Les dispersions des essais ont été expliquées, l'ensemble des points forces/flèches à rupture s'alignent sur une droite comme prévu par les formules de RDM des poutres en flexion. Meilleur est le traitement de surface et/ou l'adhérence de l'adhésif, plus grandes sont la force et la flèche à rupture le long de la droite. Les écarts autour de la droite sont principalement dus aux variations dimensionnelles des plots. Afin de réduire les dispersions, il est donc nécessaire de bien maîtriser les leurs dimensions. Pour cela au cours de la thèse, le silicone utilisé pour le l'entretoise (voir la méthode de fabrication des éprouvettes dans le chapitre II) des éprouvettes a été changé pour un silicone plus rigide. Néanmoins, les préconisations de norme imposent d'avoir les dimensions suivantes pour les plots :

- longueur : 25 ± 0,05 mm
- largeur : 5 ± 0,05 mm
- hauteur : 4 ± 0,1 mm

La norme est plus permissive concernant la tolérance sur la hauteur du plot d'adhésif que sur celle de la longueur et de la largeur, alors qu'il a été démontré dans cette étude que c'est la hauteur qui va avoir le plus d'influence sur la rigidité du plot et donc sur les dispersions des résultats pour une même série. Les tolérances dimensionnelles de la norme sont difficilement tenables avec un l'entretoise flexible en silicone. Dans le cas des essais présentés ici, elles sont de l'ordre de 1 à 1,5 mm. Pour tenter de tenir les tolérances de la norme, il faudrait utiliser une entretoise rigide en PTFE par exemple ou entretoise mixte rigide/silicone. D'après les observations réalisées sur les dimensions des plots d'adhésifs, il est possible de préconiser des tolérances plus importantes que celles de la norme, sans pour autant avoir d'impact sur la mesure de l'adhérence :

- longueur : l ± 0,2 mm
- largeur : L ± 0,2 mm
- hauteur : h ± 0,1 mm

Ces dimensions auront seulement un impact sur les dispersions et permettront d'avoir une plus grande précision sur la pente de la courbe force/flèche et sur la force à rupture. Le calcul de l'énergie d'adhérence sera peu impacté car pour chaque éprouvette les dimensions du plot sont mesurées et utilisées pour le calcul de l'énergie d'adhérence. Le modèle d'évolution des différentes énergies des composants de l'éprouvette sera également plus précis.

Le développement de l'approche énergétique a permis d'intégrer l'influence de l'épaisseur du substrat et d'extraire une énergie d'adhérence (Tableau 31). Cette approche se fonde sur l'énergie totale de l'éprouvette qui est peut-être décomposée en fonction des différents éléments qui y contribuent : l'énergie élastique stockée dans le substrat, l'énergie élastique stockée dans le plot d'adhésif et l'énergie d'adhérence. L'aire sous la courbe d'essai représente l'énergie totale de l'éprouvette, les énergies du substrat et du plot sont, quant à elles, calculées à partir de la flèche de l'essai. Une approximation sur la répartition de l'énergie du plot a été faite et l'une des améliorations possibles de l'approche énergétique serait d'étudier la répartition locale de l'énergie au sein du plot. Cette approche a également permis d'expliquer les dispersions obtenues avec l'essai de flexion 3 points et il a été montré que plus l'épaisseur de substrat est faible et plus la part relative d'énergie de l'adhérence est importante. Ce qui permet de préconiser l'utilisation de substrat d'une épaisseur la plus fine possible pour avoir le maximum de précision sur l'adhérence tout en restant dans le domaine élastique des matériaux et en particulier du substrat. Elle a confirmé le classement des différents traitements de surface obtenu avec les forces à rupture et également montré que l'Elecolit 6604 est plus adhérent que le mélange DGEBA/DETA.

L'essai de flexion 3 points était, au début, un essai pertinent mais peu analysé dans la littérature pour répondre aux objectifs de ces travaux de thèse : avoir une rupture adhésive et obtenir un critère d'adhérence. Les analyses ont montré que la rupture adhésive était bien obtenue mais que l'essai est dépendant de la rigidité du substrat. La méthodologie de l'essai a été également améliorée par un système de suivi optique de la flèche, par l'analyse dimensionnelle des éprouvettes et par la compréhension des dispersions. La dépendance à l'épaisseur du substrat a été intégrée grâce à l'approche énergétique qui a été développée pendant cette thèse. Grâce à tous ces développements, l'essai de flexion 3 points s'est révélé fiable pour le dimensionnement des joints collés et pour son utilisation dans le domaine industriel.

Tableau 31 : Energies d'adhérence lors de la rupture adhésive obtenues par l'approche analytique pour les différents adhésifs et traitements de surface

	Acétone	HCI	Silane
DGEBA/DETA	1 ± 0,9 mJ	1,9 ± 0,9 mJ	6,3 ± 2,9 mJ
Elecolit	3,2 ± 1,3 mJ	7 ± 1,6 mJ	9,29 ± 2,6 mJ

Après une approche macroscopique utilisant les formules de flexion des poutres (approche analytique issue de la résistance des matériaux), il convient maintenant de préciser l'état mécanique local au niveau de l'interface dans la zone d'initiation de la rupture adhésive. Pour cela, une étude avec des modèles numériques de calcul par la méthode des éléments finis ont été développés et sont présentés dans le chapitre suivant.

Chapitre IV

La modélisation par éléments finis

« Je suis de ceux qui pensent que la science a une grande beauté. [...] Sans la curiosité de l'esprit, que serions-nous ? Telle est bien la beauté et la noblesse de la science : désir sans fin de repousser les frontières du savoir, de traquer les secrets de la matière et de la vie sans idée préconçue des conséquences éventuelles. »

Marie CURIE

IV. La modélisation par éléments finis

i. Introduction et présentation du code de calcul CAST3M

Dans le chapitre précédent, le développement de l'approche énergétique a permis de déterminer une énergie d'adhérence intrinsèque pour un assemblage donné, c'est-à-dire pour un système substrat/traitement de surface/adhésif donné. Cependant, un critère local d'adhérence prenant en compte les contraintes et/ou les déformations avec une approche tensorielle serait avantageux. Cela permettrait l'utilisation de l'essai pour la prédiction de la rupture adhésive des systèmes collés et pourrait être inclus dans leur modélisation. L'objectif principal est donc, en analysant les contraintes locales et les résultats du chapitre précédent, de déterminer un tel critère.

Comme présenté dans le chapitre I, la modélisation numérique par les éléments finis est une méthode de calcul basée sur la discrétisation d'un modèle numérique continu. C'est une approximation qui permet d'obtenir des équations algébriques faciles à calculer. Leur résolution se fait en utilisant les continuités des déplacements, déformations, et contraintes, aux points de jonction des éléments appelés nœuds. L'approche par éléments finis, comme toute modélisation numérique, est une représentation imparfaite et limitée de la réalité, mais ses limites sont connues et quantifiables via des études paramétriques. Elle peut faire appel à différentes hypothèses, pour une modélisation en 2D, ou encore reposer sur celle de l'isotropie des matériaux souvent imparfaitement vérifiée. D'autre part, le choix des conditions aux limites conditionne fortement le résultat, tout comme celui des lois de comportements utilisées (élastique, élasto-plastique) ainsi que la géométrie parfaite de la modélisation. La modélisation par éléments finis a donc également ses limites, qu'il convient de préciser à chaque calcul, en détaillant bien les hypothèses et choix effectués.

Dans le cadre des assemblages collés, la modélisation numérique par la méthode des éléments finis est couramment utilisée pour déterminer le comportement des structures. Leur modélisation se fait de manière traditionnelle, avec des éléments adaptés : maillage affiné au niveau des zones de singularité géométrique et à l'endroit de la rupture (lorsque celui-ci est connu), comportement élastique linéaire et isotrope (sauf dans le cas particulier des composites). Il est aussi possible d'appliquer un comportement élasto-plastique pour l'adhésif afin de prendre en compte son éventuel comportement non linéaire, ainsi que les spécificités de comportement de l'interface.

Les essais de flexion 3 points détaillés au chapitre précédent ont été analysés par cette méthode. L'objectif, en plus de celui indiqué ci-dessus (proposer un critère local d'adhérence prenant en compte les contraintes et/ou les déformations avec une approche tensorielle), est de comprendre la mécanique de l'essai en étudiant les contraintes et déformations au niveau de l'interface, et d'étudier les paramètres influents sur la rupture adhésive mise en évidence au

chapitre III. Pour ce faire, des modèles par éléments finis ont été réalisés avec le logiciel CAST3M. C'est un logiciel de modélisation numérique et de calcul développé par le CEA et mis gracieusement à disposition de la communauté scientifique pour les besoins de la recherche et de l'enseignement.

ii. Développement des modèles et résultats

Afin de faciliter les calculs et de bien comprendre le comportement de l'assemblage, plusieurs modèles en 2 dimensions et en 3 dimensions ont été développés pour les assemblages avec l'alliage 2024 et l'adhésif DGEBA/DETA. Les hypothèses retenues pour les matériaux des différents modèles sont l'isotropie et un comportement linéaire élastique. Ces hypothèses ont été validées pour l'adhésif DGEBA/DETA [130], le substrat reste dans le domaine élastique dans la configuration étudiée, les essais du chapitre III n'ont pas révélé d'anisotropie notable et que l'on reste dans le domaine élastique. Les différents modèles qui ont permis l'étude des paramètres ont été réalisés avec une épaisseur de substrat de 1,6 mm et un chargement de 125 N, ce qui correspond à la force moyenne à rupture observée pour l'adhésif DGEBA/DETA pour cette épaisseur. Pour certains traitements de surface, cette force est plus faible, et pour d'autres elle est plus forte. Pour chacun des deux matériaux, le comportement isotrope élastique linéaire nécessite la donnée d'un module de Young et d'un coefficient de Poisson qui sont présentés dans le Tableau 32.

Matériaux	Module de Young	Coefficient de poisson
Aluminium 2024	68 GPa	0,33
DGEBA/DETA	3 GPa	0,35

Tableau 32 : Propriétés des matériaux utilisés pour les modèles de calculs par éléments finis

Le premier modèle développé est un modèle en 2D. Celui-ci permet de réaliser des calculs de manière rapide. Néanmoins, l'utilisation d'un modèle en 2D fait l'hypothèse, entre autres, que la largeur du plot d'adhésif est équivalente à celle du substrat, ce qui n'est pas le cas dans la configuration de l'essai (Figure IV.1). Pour une structure 3D dans un repère (x,y,z) qui n'est représentée qu'en 2D dans un repère (x,y), la résolution par élément finis peut être faite en postulant la forme du tenseur des contraintes dans le cas 2D contraintes planes ou du tenseur des déformations dans celui 2D déformations planes. Dans le premier cas, ceci correspond aux structures dans la dimension dans la direction z est faible devant celles dans les 2 autres directions (Figure IV.1), dans le second cas à celles qui n'ont pas de déformation en z et qui sont plutôt grande dans cette direction Ces tenseurs correspondant sont explicités dans l'équation (*37*) pour l'hypothèse des contraintes planes et l'équation (*38*) pour l'hypothèse des déformations planes. De

plus, mais ceci n'entraine pas d'approximation dans le calcul, la symétrie de la structure et des efforts est utilisée pour ne mailler que la moitié d'une éprouvette afin d'alléger le calcul.

$$\bar{\overline{\sigma}} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0\\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & 0\\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$
(37)
$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & 0\\ \end{bmatrix}$$

$$\bar{\bar{\varepsilon}} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & 0\\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$
(38)



Figure IV.1 Hypothèse des contraintes planes (CP) (b) et déformations planes (DP) (c) en 2D par rapport à l'éprouvette réelle (a).

Les éléments utilisés pour le maillage sont des éléments quadrangles avec 8 nœuds (éléments quadratiques). Un maillage rayonnant a été utilisé au niveau de la singularité géométrique, c'est-à-dire au droit de l'extrémité du plot et dans toute la zone dans laquelle la rupture peut s'initier dont le taille est d'environ 1 mm à partir du bord du plot d'adhésif. L'interface entre l'adhésif et le substrat est parfaite (rectiligne + nœuds communs, c'est-à-dire continuité des déplacements). La Figure IV.2 présente un maillage type avec, dessinée en rouge, la partie adhésif, et en bleu, la partie substrat. Il faut noter que les conditions limites sont les suivantes et correspondent aux données des essais : écartement des deux appuis inférieurs valant 35 mm, déplacement au point de contact de ces appuis nul $(U_v=0)$, force appliquée au centre du substrat, jusqu'à une valeur qui provient des expériences. Les contraintes sont étudiées au niveau de la ligne coloriée en vert sur la figure et appelée ligne d'étude. La ligne rouge correspond au plan de symétrie de l'éprouvette. Le maillage rayonnant est au niveau de la zone de rupture de l'éprouvette et est représenté en zoom sur la Figure IV.3. Le maillage a suffisamment été affiné pour ne plus influer sur les résultats à 50 µm de la singularité, les mailles y seront donc inférieures à 20 µm. Les dimensions des différents modèles sont celles de l'éprouvette idéale de flexion 3 points, car en pratique, comme détaillé dans le chapitre III, de légères variations, en particulier dans les dimensions du plot, sont notées.



Figure IV.2 Maillage en 2D avec les conditions aux limites. En rouge l'adhésif et en bleu le substrat. Nombre de nœuds : 10081



Figure IV.3 Zoom sur le maillage rayonnant du modèle en 2D

Ce modèle a permis une première approche sur l'essai de flexion 3 points en étudiant les répartitions des contraintes à l'interface et au sein de l'éprouvette. Il est résolu en faisant l'hypothèse des contraintes planes. L'hypothèse des déformations planes sera étudiée et comparée à l'hypothèse des contraintes planes plus loin dans le chapitre. Les grandeurs étudiées dans le cas d'une épaisseur du substrat de 1,6 mm et d'une force de 125 N sont :

- la contrainte normale à une facette perpendiculaire à l'axe X appelée σ_{xx} correspond à la contrainte parallèle à l'interface de l'assemblage dans le sens long de l'éprouvette, dont la cartographie est présentée sur la Figure IV.4 ;
- la contrainte normale à une facette perpendiculaire à l'axe Y, appelée σ_{yy} , correspond à la contrainte perpendiculaire à l'interface, dont la cartographie est présentée sur la Figure IV.5 ;
- la contrainte de cisaillement XY, appelé σ_{xy}, dont la cartographie est présentée sur la Figure IV.6.

Les cartographies des contraintes normales σ_{xx} et σ_{yy} montrent des concentrations de contraintes au niveau de la zone d'initiation de rupture, notamment sur la contrainte normale à l'interface σ_{yy} . L'évolution des différentes contraintes le long de l'interface a également été étudiée et est tracée sur la Figure IV.7. Elles sont représentées depuis le bord de l'éprouvette (position : 0 mm, c'est-à-dire coté initiation) vers le centre de l'éprouvette (position : 12,5 mm). Elles croissent à l'approche de la zone d'initiation de rupture. Compte tenu de la singularité géométrique sur la première maille, la valeur obtenue en ce point n'est pas significative (divergence du modèle). La taille de cette première maille qui est inférieure à 20 micromètres reste petite devant la dimension de la zone d'initiation. La valeur de la contrainte σ_{xx} est plus grande au niveau de cette zone d'initiation que celles des contraintes σ_{yy} et σ_{xy} . Cependant, l'augmentation de la contrainte normale σ_{yy} semble plus forte en approchant cette zone que celle de σ_{xx} . Les déformations restent inférieures à 5 % dans l'adhésif, et sont donc dans le domaine des petites déformations, hypothèses utilisées pour leurs calculs dans toutes nos simulations.



Figure IV.4 Cartographie de la contrainte σ_{xx} avec le modèle en 2D, contraintes planes, substrat 2024 de 1,6 mm et force appliquée de 125 N



Figure IV.5 Cartographie de la contrainte σ_{yy} avec le modèle en 2D contraintes planes, substrat 2024 de 1,6 mm et force appliquée de 125 N



Figure IV.6 Cartographie de la contrainte σ_{xy} avec le modèle en 2D contraintes planes, substrat 2024 de 1,6 mm et force appliquée de 125 N



Figure IV.7 Répartition des contraintes le long de l'interface pour le modèle en 2D (contraintes planes, substrat 2024 de 1,6 mm et force appliquée de 125 N). En haut à gauche, position du 0 en noir et ligne d'étude en vert

Le modèle en 2D précédent a été appliqué avec l'hypothèse des contraintes planes, il convient donc de le comparer avec celui utilisant l'hypothèse des déformations planes. La Figure IV.8 et la Figure IV.9 présentent la comparaison des contraintes obtenue le long de l'interface dans les deux calculs. Il n'est pas constaté de différence qualitative majeure de profil ou de valeurs.



Figure IV.8 Comparaison des différentes contraintes à l'interface avec l'hypothèse des contraintes planes (CP) en trait plein et l'hypothèse des déformations planes (DP) en tiret. Cas du substrat 2024 épaisseur 1.6mm et force appliquée de 125 N


Figure IV.9 Zoom de la Figure IV.8 au niveau de la zone d'initiation de rupture

Afin d'affiner notre modélisation en 2D, un modèle en 3D a été développé : il sera comparé au modèle en 2D CP. Ce modèle utilise les deux plans de symétrie de la structure et comprend donc uniquement un quart d'éprouvette comme le montre la Figure IV.10, où la partie maillée est en couleur (substrat en gris foncé et adhésif en vert). Les conditions aux limites résultent de ces symétries et du chargement. Les déplacements perpendiculaires à un plan de symétrie sont nuls sur ce plan de symétrie. Les déplacements verticaux sont nuls sur les points d'appuis.



Figure IV.10 Modélisation en 3D de l'éprouvette, un quart (en couleur, adhésif en vert et substrat en gris foncé) de l'éprouvette (transparente) est modélisée compte tenu des 2 plans de symétrie

Comme pour la modélisation en 2D, la modélisation en 3D comporte un maillage rayonnant au niveau de la singularité géométrique au droit du plot, le long de sa largeur et au niveau de la zone d'initiation de rupture (Figure IV.11). Les éléments utilisés pour le maillage sont des éléments cubiques avec 20 nœuds (éléments quadratiques). L'interface entre l'adhésif et le substrat est parfaitement plane. La Figure IV.11 présente le maillage avec en rouge l'adhésif et en bleu le substrat. Les conditions aux limites sont également représentées et les déplacements selon l'axe Z sont bloqués dans le plan de symétrie (x,y) pour faciliter la convergence des calculs. Les contraintes sont étudiées au niveau des lignes vertes appelées lignes d'étude et par rapport au calcul 2D, une ligne est ajoutée, il s'agit de la bordure extérieure sur la largeur du plot (parallèle à l'axe z), là où s'amorce la rupture (voir paragraphe III.ii.3). La ligne du bord extérieur du plot n'est pas étudiée ici.



Figure IV.11 Maillage en 3D avec les conditions aux limites. U_z=0 dans le plan de symétrie (x,y). En rouge l'adhésif et en bleu le substrat. Nombre de nœuds : 30034

Les cartographies des différentes contraintes, sur la Figure IV.12, la Figure IV.13 et la Figure IV.14 ne montrent pas de différence de répartition par rapport aux modèles en 2D. Néanmoins, le modèle en 3D permet d'avoir accès aux informations des contraintes sur la troisième dimension (profondeur) de l'éprouvette.



Figure IV.12 Cartographie de la contrainte σ_{xx} sur l'éprouvette avec le modèle en 3D (125 N appliqués)



Figure IV.13 Cartographie de la contrainte σ_{yy} sur l'éprouvette avec le modèle en 3D (125 N appliqués)



Figure IV.14 Cartographie de la contrainte σ_{xy} sur l'éprouvette avec le modèle 3D (125 N appliqués)

Les cartographies de la contrainte de Von Mises et de la plus grande contrainte principale ne sont pas présentées ici, car elles n'apportent pas d'informations complémentaires mais elles seront détaillées plus tard (voir la Figure IV.49 et la Figure IV.52).

Les évolutions des différentes composantes du tenseur des contraintes le long de l'interface sont comparées entre la simulation 2D contraintes planes (CP) précédente et la simulation 3D (Figure IV.15). Avant de commenter plus en avant, il est important de noter que dans la simulation 2D tout se passe comme si l'adhésif avait la même largeur que le substrat, donc l'assemblage est artificiellement plus rigide que dans la réalité et que dans le cas 3D. Les niveaux de contraintes sont ainsi légèrement sous-estimés dans les simulations 2D CP et donc, logiquement, des valeurs supérieures sont attendues dans le calcul 3D. Cependant, comme l'illustre la Figure IV.15, les profils des différentes composantes du tenseur sont très comparables. L'écart quantitatif est moins marqué (2 MPa) pour σ_{yy} et σ_{xy} que pour σ_{xx} (jusqu'à 10 MPa). Cet écart normal entre les modèles 2D CP et 3D conduira à préférer le modèle en 3D pour la recherche d'un critère quantitatif de rupture adhésive. Néanmoins, le modèle en 2D CP comporte 10081 nœuds comparé au modèle 3D qui a 30034 nœuds, et sera suffisant pour les études qualitatives sur l'effet des différents paramètres influents, que sont en particulier la position du point d'application de la force et la forme du congé.



Figure IV.15 Comparaison des différentes contraintes à l'interface du modèle en 3D (trait plein) et en 2D contraintes planes (tiret), pour une force de 125 N, un substrat 2024 de 1,6 mm d'épaisseur

Le modèle en 3D permet également d'étudier les contraintes le long de la bordure extérieure de la largeur du plot, au niveau de la zone de rupture. L'intérêt est de préciser, dans la largeur de l'éprouvette de flexion (direction z de nos simulations), la zone où une ou des composantes du tenseur des contraintes est maximale. La Figure IV.16 présente les contraintes σ_{xx} et σ_{yy} à l'interface et le long du bord du plot, avec l'origine des contraintes au centre de l'éprouvette et en allant vers l'extérieur du plot. Comme sur l'autre ligne d'étude support de l'analyse faite ci-dessus, la contrainte σ_{xx} est plus importante que la contrainte σ_{yy} . Les deux contraintes diminuent progressivement à l'approche du bord extérieur du plot d'adhésif. Cette propriété pourra donc être utilisée pour comparer les contraintes aux résultats expérimentaux obtenus dans la partie iv. de ce chapitre.



Figure IV.16 Répartition des contraintes le long du bord du plot. En haut de la figure est représenté le maillage avec la ligne d'étude et la position de l'origine. Force appliquée de 125 N

iii. Étude des paramètres influents

iii.1. Position du point d'application de la force par rapport aux appuis

Comme justifié dans le paragraphe précédent, pour diminuer les temps de calculs, l'étude des paramètres influents est réalisée avec le modèle en 2D contraintes planes. La position de l'éprouvette sur le banc d'essai de flexion 3 points a été considérée comme un paramètre influent. Lors de l'essai, l'éprouvette est positionnée manuellement sur l'outillage d'essai de flexion 3 points. Il existe un débattement possible au maximum de 1 mm entre les appuis et le bloc d'adhésif de l'éprouvette, soit un maximum de déplacement de 0,5 mm par rapport à la position centrale, comme le présente la Figure IV.17. Le point d'application de la force n'est alors pas identique. Cependant lors des essais, le positionnement de l'éprouvette est réalisé visuellement et ne se trouve jamais dans les cas de la Figure IV.17, même si un léger débattement est possible. Pour étudier l'impact de ce débattement, un modèle en 2D CP de l'éprouvette entière a été réalisé dans les configurations les plus défavorables. La Figure IV.18 présente le maillage (éléments quadrangles 8 nœuds), qui est identique au modèle en 2D CP présenté précédemment mais sans la symétrie, brisée par ce décalage.



Figure IV.17 Débattement maximum dans les positions les plus défavorables



Figure IV.18 Maillage 2D et conditions aux limites pour l'étude de l'impact du débattement avec les conditions aux limites. En rouge l'adhésif et en bleu le substrat, en vert la ligne sur l'interface où sont étudiées les contraintes

La Figure IV.19 présente les composantes du tenseur des contraintes à l'interface et ce pour les différentes positions du point d'application de la force par rapport aux points d'appuis. L'indice C indique le cas où la force est appliquée au centre de l'éprouvette, l'indice D quand le point d'application est décalé à droite de 0,5 mm et l'indice G le cas d'un décalage à gauche de 0,5 mm. Les résultats montrent que l'impact de la position de la force est minime sur les différentes contraintes à l'interface. Ce résultat permet donc d'affirmer qu'une erreur de positionnement de 0,5 mm par rapport à la position centrale n'a que peu, voire pas d'influence tant sur le profil des contraintes que sur les valeurs calculées.



Figure IV.19 Évolution des composantes du tenseur des contraintes à l'interface pour les divers points d'application de la force (125 N). C représente le cas d'un appui central, G la position décalée de 0,5 mm à gauche et D la position décalée de 0,5 mm à droite

iii.2. Forme du congé à l'interface substrat adhésif.

Un autre paramètre modifiant la valeur locale des contraintes est le congé présent à l'interface avec le substrat aux bords du plot d'adhésif, comme le montre la Figure IV.20. Toutes les simulations précédentes ne tiennent pas compte de ce congé et créent donc dans le maillage une singularité géométrique artificielle. Les dimensions de ce congé ont été mesurées grâce à une loupe binoculaire. Cette analyse a montré que le rayon moyen du congé est de 150 μ m ± 50 μ m. L'influence de ce congé sur les champs mécaniques est étudiée en l'ajoutant au modèle en 2D. Ainsi, bien que ce congé fasse tout le tour du plot, il ne sera modélisé qu'au niveau de la zone d'initiation de rupture, qui est la zone d'intérêt.



Figure IV.20 Congé entre le plot d'adhésif et le substrat.

Sur ce modèle en 2D CP, le maillage rayonnant est remplacé par le congé. Le maillage est réalisé avec des éléments triangulaires à 6 nœuds (éléments quadratiques). Les conditions aux limites, le chargement et l'ensemble des autres paramètres sont identiques à ceux des calculs 2D CP précédents. La Figure IV.21 présente le maillage avec ce congé comme dans les figures du début de ce chapitre. La Figure IV.22 présente un zoom du maillage sur le rayon du congé de l'adhésif.



Figure IV.21 Maillage en 2D avec congé avec les conditions aux limites. En rouge l'adhésif et en bleu le substrat. Nombre de nœuds : 29136



Figure IV.22 Zoom sur le congé du modèle en 2D

Les résultats de la modélisation en 2D CP sans congé ont été comparés avec ceux de la modélisation avec congé (Figure IV.23). Pour garder une cohérence, la position du zéro de l'abscisse curviligne est toujours située au droit du plot d'adhésif. Par conséquent, toutes les contraintes présentes dans le congé sont représentées sur la partie négative de l'abscisse. Les profils des différentes contraintes sont totalement identiques pour des positions en dehors de la zone du congé. La Figure IV.24 présente un zoom au niveau du congé et donc au niveau de la zone d'initiation de rupture. Ce zoom montre que le congé permet de s'affranchir de la zone de singularité artificielle créée dans la modélisation sans congé. Les contraintes σ_{yy} et σ_{xy} sont maximales pour l'abscisse valant 0, c'est-à-dire au droit du plot et elles tendent vers zéro à la fin du rayon de congé. L'évolution de la contrainte σ_{xx} est différente, car elle continue d'augmenter légèrement dans le congé.



Figure IV.23 Comparaison, pour une force appliquée de 125 N, des contraintes à l'interface entre le modèle en 2D CP sans congé (traits pleins) et celui avec congé en traits pointillés. L'abscisse 0 est indiquée sur le maillage et toutes les contraintes présentes dans le congé sont représentées sur la partie négative des abscisses



Figure IV.24 : Zoom sur la singularité et au niveau de la zone de rupture de la Figure IV.23

La dimension du congé, relevée sur les éprouvettes, varie autour de la valeur moyenne de 150 μ m, mais peut aller de 100 à 200 μ m. L'étude s'est portée sur l'influence du rayon de congé variant du plus petit au plus grand sur les résultats décrits ci-dessus. La Figure IV.25 présente, en zoom au niveau de la zone d'initiation de la rupture, les profils des contraintes comparées pour les trois rayons de congé. Les évolutions des contraintes sont très proches. Plus le rayon du congé est faible, plus les variations des composantes du tenseur des contraintes sont rapides dans la zone du congé, comme attendu logiquement, car la singularité de la géométrie renforce la singularité des contraintes. Cependant les variations des valeurs des extrema restent modérées, quelques MPa par rapport au congé moyen de 150 μ m, ce qui représente au maximum une variation relative de 10 %. La dimension du rayon de congé n'a d'influence sur les contraintes qu'à son voisinage. Comme le diamètre des zones d'initiation de la rupture cohésive a été soigneusement mesuré et vaut, selon les conditions, entre 0,45 et 1 mm, il importe de regarder le profil et l'évolution des contraintes sur une longueur correspondant à cette grandeur. Or en considérant, par exemple sur la Figure IV.25, les profils de contraintes obtenus, il apparait clairement que la différence liée au rayon du congé (dans la limite des valeurs expérimentales étudiées, entre 100 et 200 micromètres) n'est pas significative. Dans la suite, les profils sont ceux correspondant au rayon de congé moyen c'est-à-dire 0,15 mm.



Figure IV.25 : Évolution, le long de l'interface, dans la zone d'amorçage de la fissuration, des contraintes pour les trois rayons : 100 μm, 150 μm et 200 μm (2D CP et F=125 N). La position de l'abscisse 0 est la même que pour les 2 figures précédentes

Après une analyse uniquement sur une ligne, les cartographies des différentes contraintes sont comparées dans le cas d'un rayon de congé de 150 μ m. La Figure IV.26 représente la contrainte tangentielle à l'interface σ_{xx} , la Figure IV.27 représente la contrainte normale à l'interface σ_{yy} et la Figure IV.28 représente la contrainte de cisaillement σ_{xy} .



Figure IV.26 : Comparaison de la contrainte σ_{xx}, dans la zone d'initiation de la rupture, entre le modèle sans congé et celui avec congé de 150 mm (2D CP, F=125 N)



Figure IV.27 : Comparaison de la contrainte σ_{yy}, dans la zone d'initiation de la rupture, entre le modèle sans congé et celui avec congé de 150 mm (2D CP, F=125 N)



Figure IV.28 : Comparaison de la contrainte σ_{xy} , dans la zone d'initiation de la rupture, entre le modèle sans congé et celui avec congé de 150 μ m (2D CP, F=125 N)

Les champs mécaniques obtenus, comme sur les profils, sont très similaires, les différences se concentrant dans les 50 premiers micromètres. Il est constaté que la contrainte diminue bien au niveau du congé et sa répartition varie légèrement entre les deux modèles.

Un modèle en 3D avec le congé de rayon égal au rayon moyen a également été développé. Sur ce modèle, un maillage avec des éléments tétraédriques 4 nœuds (linéaires) a été utilisé. La Figure IV.29 présente le maillage et les conditions aux limites. Les déplacements sur l'axe Z sont bloqués dans le plant de symétrie (x,y), comme pour la simulation 3D sans congé. La Figure IV.30 représente un zoom au niveau du congé.



Figure IV.29 Maillage 3D avec congé et les conditions aux limites. En rouge l'adhésif et en bleu le substrat. Nombre de nœuds : 120475



Figure IV.30 Zoom sur le congé du modèle en 3D

Les résultats obtenus avec ce modèle, toujours pour une force de 125 N et une épaisseur de substrat 2024 de 1,6 mm sont présentés sur la Figure IV.32 et la Figure IV.31. Les contraintes dans ce cas ne sont donc pas sous-estimées, comme dans l'approche 2D, puisque la dimension du plot en largeur est la bonne. D'autre part, la singularité est supprimée grâce à la présence du congé.



Figure IV.32 Répartition des contraintes le long de l'interface pour le modèle en 3D avec congé de 150 μm (pour une force F=125 N)



Figure IV.31 Zoom sur le congé et la zone d'initiation de rupture de la Figure IV.32

La comparaison des figures ci-dessus avec les résultats obtenus en 3D, dans les mêmes conditions de calculs mais sans congé (Figure IV.15) conduit aux mêmes conclusions que la comparaison faite en 2D. La présence du congé écrête la singularité, mais les valeurs obtenues sont identiques sur une longueur représentative de la zone d'amorçage de la rupture, au-delà des 50 premiers micromètres.

Les cartographies de la contrainte de Von Mises ont été étudiées. Dans aucune des conditions de calcul 2D CP et 3D, avec et sans congé, elle ne se localise dans la zone d'initiation de la rupture.

iii.3. Conclusion partielle

La simulation numérique a été utilisée pour déterminer la modélisation la plus adaptée de l'essai de flexion utilisé. L'effet de la position du point d'application de la force par rapport au milieu de l'éprouvette est négligeable dans la limite du débattement possible (± 0,5 mm). La présence d'un congé de raccordement entre le plot d'adhésif et le substrat, dont le rayon varie entre 100 et 200 micromètres, modifie localement les contraintes. En revanche, l'effet de la valeur de ce rayon, dans la gamme étudiée est faible. Les simulations peuvent donc se limiter à être réalisées avec le congé représentatif du congé moyen mesuré (150 µm). Enfin, mais comme attendu, la modélisation 2D tant en contraintes planes qu'en déformations planes conduit à sous-estimer les niveaux de contraintes, car tout se passe alors comme si le plot faisait la même largeur que le substrat. Suite à ces conclusions, la recherche d'un critère de rupture à partir des contraintes issues des calculs par éléments finis se fera en corrélant les résultats expérimentaux aux résultats du modèle en 3D avec congé.

iv. Comparaison du modèle numérique aux résultats des essais

Afin de pouvoir utiliser la modélisation numérique par éléments finis pour déterminer un critère de rupture adhésive reposant sur les contraintes, il est nécessaire de déterminer une relation entre les composantes du tenseur des contraintes, les forces à rupture et les énergies à rupture pour les différentes épaisseurs de substrat. En effet, pour une même nature de substrat et une même préparation de surface, un tel critère ne doit pas dépendre de l'épaisseur du substrat, dans la mesure où l'on reste dans le domaine élastique. Pour ce faire, des simulations EF sont effectuées, en 3D, avec un congé de rayon 150 µm, pour les trois épaisseurs de substrat étudiées au chapitre III sur ce système. Les différentes composantes des contraintes à l'interface sont tracées. Un critère de rupture intrinsèque pourra être déterminé avec l'une d'entre elles (où une combinaison) si au moment de la rupture, le profil obtenu est similaire pour les trois épaisseurs. Bien que l'épaisseur de 3 mm ait été abandonnée à cause des grandes dispersions expérimentales expliquées dans le chapitre précédent, elle sera néanmoins utilisée dans cette partie numérique dans laquelle sont comparées les contraintes pour trois épaisseurs de substrat (1 mm, 1,6 mm et 3 mm). Pour relier les résultats expérimentaux aux résultats de la modélisation, deux approches complémentaires vont être utilisées. La première consiste à utiliser directement les données expérimentales obtenues dans le chapitre III : pour une épaisseur de substrat donnée, il y a une force à rupture qui correspond à un essai donné et à une énergie d'adhérence déterminée sur ces conditions. La simulation numérique est faite jusqu'à cette valeur de la force. La seconde approche utilise aussi les résultats expérimentaux. Cependant, comme l'énergie d'adhérence est un paramètre intrinsèque qui ne doit pas dépendre de l'épaisseur du substrat, pour un système donné, l'ensemble des essais conduit à une valeur moyenne de l'énergie d'adhérence. Cette valeur permet, grâce à l'approche énergétique mise en place lors de ces travaux et détaillée au chapitre III, de calculer, pour une épaisseur de substrat donnée, la force à rupture correspondant. C'est cette valeur qui, pour chaque épaisseur, est utilisée dans les simulations.

iv.1. L'approche utilisant les forces à rupture issues des résultats expérimentaux

Comme cela a été détaillé au chapitre III, une énergie d'adhérence, W_{adh}, a pu être déduite des essais de flexion pour un système donné. Celle-ci est utilisée ici, dans le cadre du système DGEBA/DETA, substrat 2024 et traitement HCl. Les éprouvettes des différentes épaisseurs ont été choisies avec une énergie d'adhérence assez proche et leurs valeurs, ainsi que les forces à rupture correspondantes, ont été reportées dans le Tableau 33. Cependant la présence des dispersions sur les échantillons réels n'a pas permis d'avoir des énergies totalement équivalentes. Les forces Les trois géométries (trois épaisseurs de substrat) sont donc simulées jusqu'à la force à rupture du Tableau 33.

Tableau 33 : Système Alliage 2024, traitement HCl, adhésif DGEBA/DETA, forces à rupture et énergies d'adhérenceobtenues expérimentalement. Éprouvette avec une énergie d'adhérence à rupture expérimentale proche

Épaisseur	3 mm	1,6 mm	1 mm
W _{adh}	3,6 mJ	3,7 mJ	2,3 mJ
Force à rupture	307 N	125 N	57 N

La première étape a consisté à comparer la flèche mesurée expérimentalement avec celle obtenue en 3D et en 2D CP. La Figure IV.33 présente, pour l'épaisseur de 3 mm, la flèche expérimentale (trait continu) obtenue lors de l'essai, la flèche obtenue en 3D (traits pointillés), et celle obtenue en 2D CP (points). Une très bonne corrélation est constatée entre l'expérience et la simulation 3D. En revanche, comme attendu, le modèle 2D est trop rigide.



Figure IV.33 Comparaison de la flèche réelle pour l'épaisseur de 3 mm aux flèches des modèles numériques, système DGEBA/DETA, substrat 2024 et traitement HCl

La Figure IV.35 donne les résultats pour l'épaisseur de 1,6 mm. La flèche du modèle 2D CP est là encore inférieure à la flèche réelle, ce qui est le comportement attendu. Néanmoins, la flèche du modèle en 3D est aussi inférieure à la flèche réelle. Cette différence de comportement entre les épaisseurs de 1,6 mm et de 3 mm vient du fait que le substrat, pour une épaisseur de 3 mm, représente la composante rigide majoritaire de l'éprouvette alors que pour une épaisseur de 1,6 mm, la part de la rigidité de l'assemblage provenant du plot est plus importante (comme il a été montré dans le chapitre précédent en utilisant les formules de la résistance des matériaux). La rigidité de l'éprouvette sur une épaisseur plus fine de substrat dépend donc plus de la rigidité du plot. Or, il a été montré que les dimensions du plot varient d'une série à l'autre et donc qu'elles ne sont pas parfaitement maîtrisées. Le modèle numérique, quant à lui, a un plot de dimensions données et un matériau au comportement homogène, élastique et isotrope. Un plot dont la hauteur n'est pas parfaitement constante, voire localement moindre que la valeur moyenne utilisée dans la simulation, est moins rigide que le modèle. D'autre part, la rigidité moins importante de l'interphase peut également jouer sur la rigidité globale de l'éprouvette. Le même constat est fait pour l'épaisseur de 1 mm présenté sur la Figure IV.34. Ces figures confirment une nouvelle fois l'importance de bien maîtriser les dimensions du plot d'adhésif.



Figure IV.35 Comparaison de la flèche réelle pour l'épaisseur de 1,6 mm aux flèches des modèles numériques, système DGEBA/DETA, substrat 2024 et traitement HCl



Figure IV.34 Comparaison de la flèche réelle pour l'épaisseur de 1 mm aux flèches des modèles numériques, système DGEBA/DETA, substrat 2024 et traitement HCl

Pour les forces indiquées dans le Tableau 33, donc juste au moment où la rupture adhésive a lieu, les profils des composantes du tenseur des contraintes sont tracés, sur la ligne centrale de l'interface. La première contrainte étudiée sur la Figure IV.36 est la contrainte tangentielle σ_{xx} qui a la plus grande valeur dans cette zone où la rupture s'initie (Figure IV.32 et Figure IV.31). Les profils de cette composante diffèrent fortement pour les trois épaisseurs calculées. Les valeurs obtenues soient également assez disparates, bien que les maxima pour l'épaisseur de 1,6 mm et de 1 mm soit assez proches. Il est important de rappeler également que pour l'épaisseur de 3 mm, les incertitudes expérimentales sont très importantes et que ce point peut impacter fortement la valeur choisie pour la simulation.



Figure IV.36 Système alliage 2024, traitement HCl, DGEBA/DETA. Comparaison de la contrainte σ_{xx} issue des simulations 3D avec congé faites pour les trois épaisseurs de substrat pour une force appliquée correspondant au niveau expérimental nécessaire pour initier la rupture adhésive

La Figure IV.37 donne les résultats des mêmes calculs pour la contrainte σ_{yy} . La Figure IV.38 présente un zoom au niveau de la zone d'initiation de rupture adhésive. Les trois profils obtenus sont très proches, mais celui calculé avec le substrat d'épaisseur de 3 mm est légèrement endessous des deux autres. Ce point a déjà été noté pour la composante xx : là encore, il peut provenir de la valeur de la force choisie, qui repose sur les données expérimentales ayant le plus d'incertitude. Néanmoins, il est important de noter que pour cette composante du tenseur des contraintes, qui correspond à la contrainte normale à l'interface, les simulations conduisent, pour les trois configurations testées, à des résultats homogènes et cohérents entre eux. La Figure IV.39 détaille les résultats pour le cisaillement c'est-à-dire pour la composante σ_{xy} . Les écarts relatifs sont plus forts que pour σ_{yy} et atteignent 25%.



Figure IV.37 Système alliage 2024, traitement HCl, DGEBA/DETA. Comparaison de la contrainte σ_{yy} issue des simulations 3D avec congé faites pour les trois épaisseurs de substrat pour une force appliquée correspondant au niveau expérimental nécessaire pour initier la rupture adhésive



Figure IV.38 Zoom sur la comparaison de la contrainte σ_{yy} de la Figure IV.37



Figure IV.39 Système alliage 2024, traitement HCl, DGEBA/DETA. Comparaison de la contrainte o_{xy} issue des simulations 3D avec congé faites pour les trois épaisseurs de substrat pour une force appliquée correspondant au niveau expérimental nécessaire pour initier la rupture adhésive

Pour les trois épaisseurs de substrat, les profils des trois composantes du tenseur des contraintes ont été étudiés au moment de l'initiation de la rupture adhésive (les contraintes les plus importantes en valeur dans la zone d'initiation de la rupture). Deux montrent des profils qui diffèrent avec l'épaisseur du substrat : σ_{xx} et σ_{xy} . En revanche, la composante normale à l'interface, la contrainte σ_{yy} a un profil très proche pour les trois conditions étudiées. La composante normale à l'interface, ici la contrainte σ_{yy} pourrait donc être utilisée pour définir un critère de rupture adhésive. C'est la conclusion qu'avaient également fait *Bouchet* [96,107].

Un autre constat renforçant notre analyse repose sur la cartographie de cette contrainte σ_{yy} au niveau de la zone d'initiation de la rupture adhésive. La Figure IV.40 montre un lobe de 0,45 mm de diamètre où cette contrainte est localisée. Or, les mesures de l'aire de la zone d'initiation de la rupture adhésive présentées dans le chapitre III ont donné des valeurs allant de 0,25 mm² au minium à 0,88 mm² au maximum, quel que soit l'adhésif, le traitement de surface et l'épaisseur de substrat. Ceci correspond à des diamètres de 0,55 mm à 1 mm. Dans le cadre des simulations numériques, comme illustré précédemment sur la Figure IV.5, la Figure IV.13, la Figure IV.24, la Figure IV.25 et la Figure IV.27, la zone de concentration de la contrainte normale correspond à cet ordre de grandeur et elle est située de part et d'autre de l'interface, mais en grande partie dans l'adhésif. La cartographie de σ_{xx} (Figure IV.26) ne présente pas de concentration de contraintes au niveau de la zone d'initiation de rupture pouvant être assimilée à la zone de rupture observée.



Figure IV.40 Système alliage 2024, traitement HCl, adhésif DGEBA/DETA pour une Force appliquée de 125 N, localisation de la contrainte maximale au niveau de la cartographie de la contrainte σ_{yy}

Un tel fait signifie que, dans les observations de la zone d'initiation de la rupture des éprouvettes, une partie du rond d'initiation devrait se trouver au niveau du congé d'adhésif, du moins accolé à celui-ci ou très proche du bord. C'est ce que montre la Figure IV.41, qui est une illustration représentative de ce qui est observé.



Figure IV.41 Position de la zone de rupture sur le bord du plot, présence de la trace du congé et la visualisation de la zone de rupture. Substrat 2024 d'épaisseur 1 mm, DGEBA/DETA et traitement HCl

Dans le chapitre III, il a été constaté que la zone d'initiation de rupture était localisée systématiquement plutôt dans la partie centrale de l'éprouvette (voir Figure III.27) Cette constatation peut trouver une explication dans l'étude de la variation de la contrainte normale dans la largeur de l'assemblage collé, comme illustré sur la Figure IV.16. En effet, celle-ci décroît au fur et à mesure qu'elle s'éloigne du centre de l'éprouvette et qu'elle approche du bord du plot d'adhésif, comme le montre la Figure IV.42 qui présente la contrainte σ_{yy} (la contrainte σ_{xx} est présentée sur la Figure IV.16). Cette décroissance de la contrainte explique donc que la zone d'initiation de rupture

adhésive est toujours localisée dans une zone moyenne aux alentours du centre du bord du plot et jamais dans les coins où la contrainte est moins importante. Le centre n'est pas plus favorable à l'initiation de la rupture que la position à 2 mm de chaque côté du centre (Figure IV.43). Par contre la position du coin du plot est très défavorable à la rupture et n'a jamais été observée.



Figure IV.42 Système alliage 2024, traitement HCl, adhésif DGEBA/DETA pour une Force appliquée de 125 N, Simulation 3D épaisseur substrat 1,6 mm, contrainte σ_{yy} le long du bord du plot d'adhésif à l'interface. La position 0 correspond au centre, au plan de symétrie



Figure IV.43 Position de la zone d'initiation sur plusieurs éprouvettes d'aluminium 2024, traitement silane, adhésif DGEBA/DETA

L'ensemble de ces éléments (profil des contraintes à l'interface, zone de concentration et position des maxima comparé à la zone d'initiation de la rupture adhésive) tendent à montrer que la contrainte σ_{yy} semble bien être celle permettant de définir le critère en contrainte recherché.

iv.2. L'approche par les modèles d'évolution d'énergie analytique

Dans la première série de calculs, la force à rupture expérimentale a été prise pour chaque épaisseur du substrat et la modélisation énergétique détaillée dans le chapitre III, a été utilisée pour avoir les valeurs de l'énergie d'adhérence W_{adh} de ces trois essais. Les simulations ont été réalisées et les profils des contraintes étudiés pour les valeurs de ces forces à rupture (Tableau 33). L'approche est maintenant réalisée dans l'autre sens. Comme l'énergie d'adhérence est intrinsèque, elle ne doit pas dépendre de l'épaisseur du substrat, et les différences notées ci-dessus doivent venir des incertitudes expérimentales détaillées au chapitre III. L'énergie d'adhérence W_{adh} est maintenant fixée à 4 mJ. Les modèles d'évolution énergétique mis en place à la fin du chapitre III permettent de calculer quelle flèche, donc quelle force, conduit pour telle épaisseur de substrat à la valeur critique W_{adh} = 4 mJ. Dans la mécanique de l'essai de flexion 3 point la courbure du plot, donc de l'interface, est reliée à la flèche, et imposée par le substrat. Pour une flèche donnée, indépendamment de l'épaisseur du substrat, est associée une énergie d'adhérence donnée pour un système adhésif/substrat. En traçant cette énergie en fonction de la flèche, la Figure IV.44 est obtenue. Pour l'épaisseur de 3 mm, le profil d'énergie est en deçà des deux autres épaisseurs. Ceci vient de la forte incertitude détaillée pour cette épaisseur sur la Figure IV.45 et donc sur l'incertitude engendrée sur la linéarité. En la corrigeant de 3 %, comme le montre la Figure IV.45, il est possible d'obtenir le même profil d'énergie que pour les épaisseurs de substrat de 1 et 1,6 mm (Figure IV.44). Le Tableau 34, pendant du Tableau 33, présente les forces à rupture ainsi calculée pour une énergie d'adhérence de 4 mJ. Pour les épaisseurs de 1 mm et 1,6 mm, les forces à rupture obtenues sont proches de celles issues du Tableau 33, respectivement 70 N et 123 N au lieu de 57 N et 125 N. Pour l'épaisseur de 3 mm, la différence est plus significative car elle passe de 300 N à 445 N.



Figure IV.44 Énergie d'adhérence en fonction de la flèche pour les différentes épaisseurs de substrat. Correction des résultats pour l'épaisseur de 3 mm. Substrat aluminium 2024 et adhésif DGEBA/DETA



Figure IV.45 Correction de la linéarité de 3 % sur l'épaisseur de 3 mm, pour le système de substrat 2024 d'épaisseur avec l'adhésif DGEBA/DETA

Tableau 34 : Forces à rupture obtenues pour les différentes épaisseurs de substrat en appliquant le modèle énergétique
à iso énergie d'adhérence

Épaisseur	3 mm	1,6 mm	1 mm
Wadh	4 mJ	4 mJ	4 mJ
Force à rupture	445 N	123 N	70 N

En utilisant les valeurs de force du tableau ci-dessus, les simulations numériques 3D sont refaites pour les différentes épaisseurs toujours avec la présence du congé. Cependant, suite à ce qui a été montré au paragraphe IV.iv.1, l'étude s'est focalisée sur la composante σ_{yy} . La Figure IV.46 représente cette composante le long de l'interface, pour les forces appliquées indiquées dans le Tableau 34. Les profils correspondant aux trois conditions sont très proches. Le niveau de contrainte pour l'épaisseur de 3 mm est donc plus important qu'avec l'approche par les résultats expérimentaux présentés sur la Figure IV.37. La Figure IV.47, qui présente un zoom se situant au niveau de la zone de rupture, montre une contrainte maximale identique (25 MPa) pour les épaisseurs de 1 mm et 1,6 mm. L'épaisseur de 3 mm a une contrainte légèrement plus importante de 3 MPa (soit 12 % de la contrainte des deux autres épaisseurs). Cependant ceci peut provenir de la méthode mise en place pour calculer la valeur corrigée de la flèche dans ce cas, les données expérimentales étant très dispersées compte tenue de la faible proportion de W_{adh} dans l'énergie totale du système (chapitre III). Cette seconde approche conforte et précise la première. Un critère en contrainte peut donc être proposé, en correspondance avec l'énergie d'adhérence déterminée (ici 4mJ). Il repose sur la valeur de la contrainte normale à l'interface, ici σ_{yy} .



Figure IV.46 Comparaison de la contrainte σ_{yy} sur les 3 épaisseurs de substrat dans les conditions indiquées dans le Tableau 34. Substrat 2024, DGEBA/DETA



Figure IV.47 Zoom sur la comparaison de la contrainte σ_{yy} de la Figure IV.46

Les différents résultats présentés dans ce chapitre conduisent donc à proposer un critère de rupture basé sur la contrainte normale à l'interface qui doit dépasser une valeur critique. En appliquant cette même méthode à tous les résultats expérimentaux obtenus pour l'adhésif DGEBA/DETA et le substrat d'alliage d'aluminium 2024, il est possible d'obtenir une contrainte à rupture pour chaque traitement de surface en partant des énergies d'adhérence à rupture moyenne pour les différentes séries (6 à 8 éprouvettes par séries) déterminées au chapitre III (Figure III.41), comme le présente le Tableau 35.

 Tableau 35 : Energies d'adhérence et critère en contrainte normale pour les différents traitements de surface pour

 l'adhésif DGEBA/DETA sur aluminium 2024

Traitement de surface	Acétone	HCI	Silane
W _{adh} moyenne	1,2 mJ	1,5 mJ	7,2 mJ
Contrainte normale σ_{yy}	15 MPa	17 MPa	35 MPa

iv.3. Discussion des résultats

Les deux approches présentées dans les deux paragraphes précédents ont permis de relier les données expérimentales et les simulations numériques et de déterminer un critère en contrainte, comme proposé au début du chapitre IV. Les différents rapprochements entre l'expérimentation et la modélisation montrent que la contrainte normale à l'interface ou contrainte d'ouverture en mode I (σ_{yy}) semble le paramètre critique pour l'initiation de la rupture adhésive lors des essais de flexion 3 points.

La comparaison des résultats obtenus avec les données qu'il est possible de trouver dans la littérature, montre une corrélation avec le niveau du critère d'adhérence de la contrainte d'ouverture. *Bresson et al.* [84] avec l'essai ARCAN sur un système avec un substrat d'alliage aluminium 7075, avec un adhésif polyépoxyde Hysol EA9394 (avec pour traitement de surface du substrat un sablage et un traitement silane γ-glycidoxypropyltrimethoxysilane dans un solvant composé de cyclohexane et d'éthanol), obtient des niveaux de contrainte à rupture similaires : entre 30 et 40 MPa.

Plutôt que de s'intéresser à la contrainte normale, il est peut être intéressant de se focaliser sur la plus grande contrainte principale, de regarder sa direction et sa valeur dans la zone d'initiation de la rupture. Ceci semble en effet plus pertinent vu le mode de rupture que de regarder une contrainte équivalente comme la contrainte de Von Mises, qui met en exergue les zones où le déviateur des contraintes est maximal, ce qui est utile pour des critères type plasticité mais moins pour de la rupture, de type « fragile ». De plus la contrainte de Von Mises est peu localisée dans notre configuration, comme le montre la Figure IV.48 du 2D CP et la Figure IV.49 du 3D.



Figure IV.48 Substrat 2024 d'épaisseur 1,6 mm, adhésif DGEBA/DETA, cartographie de la contrainte équivalente de Von Mises sur le modèle en 2D CP pour une force de 125 N



Figure IV.49 Substrat 2024 d'épaisseur 1,6 mm, adhésif DGEBA/DETA, cartographie de la contrainte équivalente de Von Mises sur le modèle en 3D pour une force de 125 N

Pour quelques-unes des simulations, les profils et directions de la plus grande contrainte principale ont été étudiés. Ceci est illustré par les figures ci-dessous (Figure IV.50, Figure IV.51, Figure IV.52). Il est important de noter que dans l'adhésif, la direction de la plus grande contrainte principale est quasi normale à l'interface dans le plot selon la flèche bleue de la Figure IV.50, ce qui est cohérent avec la rupture adhésive. D'autre part, si sa valeur est tracée sur les lignes d'étude précédentes (Figure IV.53 et Figure IV.54), elle présente bien un maximum au niveau du congé.



Figure IV.50 Substrat 2024 d'épaisseur 1,6 mm, adhésif DGEBA/DETA, direction de la plus grande contrainte principale sur les modèles en 2D CP.



Figure IV.51 Substrat 2024 d'épaisseur 1,6 mm, adhésif DGEBA/DETA, cartographie de la plus grande contrainte principale sur le modèle en 2D CP pour une force de 125 N



Figure IV.52 Substrat 2024 d'épaisseur 1,6 mm, adhésif DGEBA/DETA, cartographie de la plus grande contrainte principale sur le modèle en 3D pour une force de 125 N



Figure IV.53 Comparaison des différentes contraintes à l'interface du modèle en 2D CP avec la plus grande contrainte principale pour une force de 125 N, un substrat 2024 de 1,6 mm d'épaisseur.



Figure IV.54 Zoom de la Figure IV.52 au niveau de la zone d'initiation de rupture

v. Conclusion sur la modélisation numérique

Les objectifs de la modélisation numérique étaient de pouvoir comprendre le comportement de l'éprouvette lors de l'essai de flexion 3 points, mais également d'extraire, après corrélation avec les données expérimentales, un critère en contrainte permettant de prévoir l'initiation de la rupture adhésive. Pour cela, plusieurs modèles de l'essai ont été développés avec l'adhésif modèle (DGEBA/DETA) collé sur l'alliage 2024. Ces différents modèles avaient pour objectif de tester les divers paramètres influents de l'éprouvette. Les principales différences constatées, entre les modèles en 2D CP et 3D, sont que le modèle en 2D sous-estime l'importance de la contrainte normale sur l'axe X et simule une éprouvette trop rigide du fait d'une largeur du plot identique à celle du substrat. Néanmoins, le profil de contrainte étant identique sur les modèles en 2D et en 3D, les modèles en 2D ont pu être utilisés à titre comparatif pour l'étude des paramètres influents comme le centrage de l'éprouvette et l'effet de la géométrie du congé d'adhésif. Il a été montré que le léger (0,5 mm) débattement longitudinal possible de l'éprouvette n'avait pas d'influence notable sur la répartition des contraintes à l'interface. En revanche, prendre en compte le congé dans la modélisation est important pour se prémunir des effets liés à la singularité géométrique (qui augmente artificiellement les contraintes obtenues sur la singularité et dont les valeurs deviennent dépendantes de la taille des mailles).

Suite à ces constatations, un modèle 3D avec un congé a été utilisé pour réaliser la recherche d'un critère d'adhérence en contrainte. Pour ce faire, la modélisation a été reliée aux résultats expérimentaux en valorisant l'approche énergétique développée au chapitre III. Des éprouvettes de différentes épaisseurs et ayant le même niveau d'énergie d'adhérence ont été choisies. Après modélisation des différents systèmes, il en est ressorti que la contrainte normale σ_{yy} avait le même profil et un niveau quasi identique pour les différentes épaisseurs de substrats. Une analyse de la

cartographie de cette composante du tenseur des contraintes a révélé que la zone dans laquelle elle se concentrait, correspondait en emplacement aux endroits où la rupture adhésive avait pu être observée. D'autre part, la largeur de cette zone peut être mise en correspondance avec les diamètres mesurés des « ronds » d'initiation de la rupture adhésive. Le modèle en 3D a également permis d'étudier cette contrainte sur la largeur, expliquant ainsi les observations réalisées et montrant que la zone d'initiation de rupture adhésive se localisait plutôt dans une zone médiane de la largeur du plot d'adhésif, mais jamais dans les coins. Grâce à tous ces éléments, il a été proposé un critère en contrainte utilisable pour modéliser la rupture adhésive. La contrainte normale à l'interface doit dépasser une valeur critique (de 15 à 35 MPa selon le traitement de surface, cf. Tableau 35). Ce chapitre confirme que l'essai de flexion 3 points est un essai permettant une rupture adhésive en mode l et localisable. De plus, la modélisation 3D avec congé permet également de conforter certaines hypothèses de calcul faites au chapitre III (répartition de l'énergie au sein du plot, géométrie idéale). En effet, pour les trois valeurs de forces retenues pour le même niveau énergétique, les profils de la contrainte σ_{yy} sont en bon accord, donc des champs locaux similaires agissent au niveau du « rond » d'initiation de la rupture.

Chapitre V

Conclusions et perspectives

« *Je crois que l'avenir de l'humanité est dans le progrès de la raison par la science »* Émile ZOLA

V. Conclusions et perspectives

L'étude du collage est un enjeu d'avenir puisque cette technique prend de plus en plus d'importance au sein des systèmes industriels et dans les objets du quotidien. Son utilisation accrue entraîne le développement de nouveaux types de colle, préparation de surfaces et de techniques de caractérisation du collage, ce qui nécessite de plus en plus de recherches appliquées. L'objectif de la présente étude, intitulée : *Caractérisation et modélisation de l'adhérence dans les assemblages collés*, était de déterminer un critère d'adhérence à partir d'essais mécaniques choisis de telle sorte qu'ils permettent d'initier une rupture adhésive, de la localiser précisément et de la quantifier.

Pour choisir les essais à mener, un état de l'art a été réalisé permettant d'analyser l'ensemble des essais d'adhérence répertoriés dans la littérature. Il a mis en évidence qu'il existait un nombre important d'essais, chacun ayant son mode propre de sollicitation et permettant d'étudier l'adhérence en initiation ou propagation de rupture. Il en résulte que pour atteindre les objectifs fixés, deux essais étaient susceptibles d'être utilisés. Le premier est l'essai de traction en bout ou *butt joint*. Il est abondamment étudié dans la littérature et utilisé massivement dans l'industrie pour caractériser l'adhérence. Il a néanmoins été modifié pour les besoins des travaux de la présente étude afin d'améliorer la localisation de la rupture. Le second est l'essai de flexion 3 points, permettant une initiation de la rupture adhésive, mais il est peu étudié dans la littérature scientifique. Ces deux essais ont donc été utilisés dans ces travaux de thèse.

Afin de mener à bien l'étude, différents substrats, traitements de surface et adhésifs ont été choisis avec les partenaires du projet. Pour les substrats, le choix s'est porté sur deux alliages d'aluminium : le 1050 et le 2024. Le premier, est un alliage d'aluminium quasiment pur qui a servi de modèle et le second, très utilisé dans l'industrie, est un alliage d'aluminium comportant comme élément d'addition principal du cuivre. Deux adhésifs époxy ont été choisis : un époxy modèle composé d'un mélange de DGEBA et de DETA, et un adhésif industriel formulé l'Elecolit 6604. Les différents traitements de surface des substrats sont : un nettoyage à l'acétone, une attaque chimique avec de l'acide chlorhydrique et un traitement par un agent de couplage aminosilane. Le but de ces traitements était de faire varier le niveau d'adhésion à l'interface adhésif/substrat. L'ensemble des matériaux a été analysé avec différentes techniques de caractérisation afin de préciser leurs propriétés mécaniques et chimiques. Ces données ont servi à la compréhension de leur comportement lors des essais d'adhérence.

Il a également fallu concevoir un outillage adapté à l'essai de traction en bout modifié, en allant de la conception assistée par ordinateur jusqu'à la réalisation des moules des éprouvettes. L'essai de flexion 3 points, quant à lui, a été conservé dans sa configuration normalisée pour les
dimensions des éprouvettes, seule la distance entre appuis a été modifiée pour que les essais puissent être réalisés sur l'outillage de la machine d'essai. L'optimisation du suivi de la flèche en utilisant un système optique a été un apport important de ces travaux sur l'essai de flexion 3 points. Cet enrichissement a permis de s'affranchir de la souplesse de la chaîne d'essai et de mesurer des flèches de l'ordre de 200 à 450 μ m avec une précision de ±3 μ m. Néanmoins, le système de suivi optique n'est pas connecté au capteur de force, ce qui nécessite de traiter et de corréler manuellement les différentes données. Une corrélation automatique entre les mesures de la flèche et de la force est une donc une perspective d'amélioration possible de la méthodologie de l'essai de flexion 3 points.

Après plusieurs tentatives, l'essai de traction en bout modifié n'a pas donné les résultats escomptés et a été abandonné. En effet, la nature de la rupture (adhésive ou cohésive), son initiation et sa localisation sont difficiles à déterminer. Pour tenter de pallier ce problème, une version industrielle de l'essai conçu par la société Defelsko, fondée sur les normes de l'essai de butt joint, a été testée. Cependant, celle-ci n'a pas donné plus de résultats que la version de l'essai développée dans ce travail. L'étude s'est donc concentrée sur l'essai de flexion 3 points. Ce test n'est pas particulièrement étudié dans la littérature scientifique, néanmoins il permet une initiation de rupture adhésive systématique. Cette particularité a été examinée sur les éprouvettes d'essai et il a été montré que l'initiation de rupture était localisable sous la forme d'un rond à la surface du substrat (0,25 à 0,88 mm²). Cette zone a été analysée par différentes techniques pour vérifier que la rupture était bien adhésive. L'essai a également permis d'établir l'efficacité des différents traitements de surface grâce aux forces à rupture. Ceux-ci ont pu être classés de la manière suivante en matière de niveau d'adhérence : acétone < HCl < Silane. L'essai de flexion 3 points peut donc, dans un premier temps, être utilisé comme un essai comparatif. Mais, les résultats obtenus sont fonction de l'épaisseur du substrat utilisé. Les différents essais de flexion 3 points ont montré des dispersions pouvant paraître importantes. Une explication pour ces dispersions a été trouvée en utilisant les équations de résistance des matériaux de la théorie de poutre. En effet, d'après ces équations, une relation linéaire relie le couple force/flèche, ce qui a été vérifié expérimentalement. La répartition des forces à rupture le long de la linéarité apparaît donc comme une dispersion de l'adhérence, alors que les écarts à la linéarité peuvent être reliés à des variations de la géométrie du plot d'adhésif.

Pour aller plus avant et pour s'affranchir de l'influence de l'épaisseur du substrat sur la mesure des forces lors de ce test, une approche énergétique a été développée. Cette approche était déjà en germe dans la norme de l'essai, mais n'a pas été, jusqu'à ce jour, développée et exploitée. Son approfondissement a permis la définition d'un critère analytique de rupture interfaciale. Cette démarche a également conduit à la détermination des différents niveaux d'énergie stockée dans les composants de l'éprouvette avant rupture. Il a clairement été montré que plus l'épaisseur du

substrat était fine, plus l'énergie d'adhérence avait une part relative importante dans l'énergie totale de l'éprouvette. Ainsi, en utilisant une épaisseur moins importante de substrat, la mesure de l'adhérence est plus précise. Grâce à cette approche, il a été vérifié que, pour un système donné et pour un traitement de surface du substrat donné, l'énergie d'adhérence mesurée était la même, quelle que soit l'épaisseur du substrat. L'ensemble de cette analyse a donc permis d'établir un critère analytique donnant l'énergie d'adhérence.

Afin de comprendre la mécanique de l'essai de flexion 3 points et d'étudier les paramètres influents, différentes modélisations numériques par la méthode des éléments finis ont été utilisées. L'approche par le calcul a pour objectif de passer d'une approche énergétique globale à une approche reposant sur les contraintes et déformations locales. L'étude des différentes composantes du tenseur des contraintes a montré que la contrainte d'ouverture en mode I semble gouverner la rupture adhésive de l'éprouvette lors de l'essai car celle-ci a un profil et une amplitude identiques avec les trois épaisseurs de substrat, pour un même niveau d'énergie d'adhérence. De telles analyses confirment donc que l'essai de flexion 3 point est bien un essai d'adhérence en mode I. Elles ont également permis de déterminer un critère de rupture adhésive intrinsèque, reposant sur la valeur locale de la contrainte à l'interface et indépendant de l'épaisseur du substrat.

L'ensemble de ces travaux a ouvert certaines perspectives d'études et d'améliorations pour l'essai de flexion 3 points, détaillées ci-dessous.

- La première amélioration envisageable est le développement d'un système permettant la corrélation du système optique au capteur de force de la machine d'essai ou l'utilisation d'un autre type de système pour mesurer la flèche de l'essai avec la précision requise ;
- Une autre amélioration possible pour la fabrication des éprouvettes est de développer un moule permettant d'avoir des plots avec des formes plus reproductibles pour minimiser la dispersion sur leur géométrie. Le caoutchouc silicone utilisé habituellement pour la fabrication des éprouvettes a été remplacé au cours de la thèse par un silicone plus rigide permettant déjà une meilleure reproductibilité du dimensionnel du plot ;
- L'étude de la propagation de la rupture serait également un point intéressant à développer en utilisant une caméra haute vitesse ;
- L'essai de flexion 3 points fonctionne avec des substrats relativement souples et élastoplastiques; cependant la technique d'assemblage par collage s'applique à un nombre important de substrats et notamment à des substrats fragiles comme les céramiques ou les verres. Il serait donc intéressant de vérifier le bon fonctionnement de l'essai de flexion 3 points avec ce type de substrat ou de développer une méthode permettant de leur appliquer ce test;
- Dans l'analyse de l'essai de flexion 3 points, il a été montré que plus l'épaisseur du substrat était faible, plus la part relative d'énergie d'adhérence était importante. Cependant, plus le substrat est fin, plus il y a de risque d'entrer dans la zone plastique du matériau lors de l'essai. L'étude

des effets de la plasticité du substrat sur les résultats de l'essai de flexion 3 points et sur l'approche analytique de l'énergie est à explorer, ce afin de savoir si la plasticité est à éviter ou peut être prise en compte dans l'approche énergétique ;

 Comme décrit dans le chapitre IV, la contrainte d'ouverture en mode I gouverne la rupture de l'adhérence. Dans le but de vérifier cette observation, il est possible d'envisager de modifier la distance entre appuis de l'essai de flexion 3 points afin de faire évoluer les profils des différentes contraintes. Il est également possible d'envisager d'utiliser un système de flexion 4 points afin de faire varier la mécanique de l'essai et donc la répartition des contraintes au sein de l'éprouvette.

L'ensemble de ces travaux a permis d'approfondir et de développer l'essai de flexion 3 points en déterminant un critère énergétique avec un modèle analytique et un critère en contrainte avec un modèle numérique. Ces approches font de l'essai de flexion 3 points un test fiable pour caractériser l'adhérence et dimensionner les joints collés. Le tout est transférable à l'industrie sous la forme d'une méthode livrable à appliquer à l'essai, ce qui était l'un des enjeux de la thèse.

Bibliographie

- [1] **Barquins M**. *Le collage : un moyen ancestral, moderne et durable d'assemblage.* [Internet]. ENS in http://culturesciences.chimie.ens.fr/ ; 2004.
- [2] **Bretton C, Villoutreix G**. *Familles d'adhésifs et caractérisation d'un collage structural*. Tech. de l'ingénieur. 2008 ; Vol. N 1 650: 1–16.
- [3] **Paroissien E**. Contribution aux assemblages hybrides (boulonnés/collés) Application aux jonctions aéronautiques. Thèse de l'université Toulouse III Paul Sabatier ; 2007.
- [4] **Bresson G.** Collage fiable pour l'espace : influence de la qualité des procédés et dimensionnement des assemblages. Thèse de l'université de Bordeaux I ; 2011.
- [5] **Ben Salem N**. *Fiabilité des assemblages structuraux collés pour applications spatiales.* Thèse de l'université de Bordeaux I ; 2012.
- [6] **Cognard P**. *Collage des matériaux : Caractéristiques, mise en œuvre des colles*. Tech. de l'ingénieur. 2013 ; Vol. BM 7 617: 1–20.
- [7] **Petit J-A, Baziard Y, Nassiet V, Hassoune-Rhabbour B**. *Durabilité des assemblages collés études*. Tech. de l'ingénieur. 2005 ; Vol. BM 7 668: 1–15.
- [8] **Petit J-A, Baziard Y, Nassiet V, Hassoune-Rhabbour B**. *Durabilité des assemblages collés - Approche prédictive*. Tech. de l'ingénieur. 2006 ; Vol. BM 7 667: 1–16.
- [9] **Good RJ**. On the definition of adhesion. J. Adhes. 1976; Vol. 8 (1) : 1–9.
- [10] McBain JW, Hopkins DG. On Adhesives and Adhesive Action. J. Phys. Chem. 1925; Vol. 29 (2): 188–204.
- [11] **Derjaguin BV**. Analysis of friction and adhesion, IV. The theory of the adhesion of small particles. Kolloid Z. 1934; Vol. 69 (2): 155–164.
- [12] **Derjaguin BV, Smilga VP**. *Electronic theory of adhesion*. J. Appl. Phys. 1967 ; Vol. 38 (12) : 4609–4616.
- [13] Schultz J, Vallat M-F, Haidara H, Nardin M. Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaires, chapitre IX. Strasbourg : Groupe Français d'étude et d'application des polymères ; 1996.
- [14] **Voyutskiĭ SS**. *The Diffusion Theory of Adhesion*. Rubber Chem. Technol. 1960 ; Vol. 33 (3) : 748–756.
- [15] Sharpe LH, Schonhorn H. Thermodynamic adhesion. Chem. Eng. News. 1963 ; Vol. 41 (15) : 67–88.
- [16] Schonhorn H. Adhesion fundamental and practice. Amsterdam : Elsevier ; 1970.
- [17] **Buchan S, Rae WD**. Chemical nature of the rubber to glass bond. Trans. Inst. Rubb. Ind. 1946 ; Vol. 20: 205–216.
- [18] **Gent AN, Schultz J**. *Effect of Wetting Liquids on the Strength of Adhesion of Viscoelastic Material*. J. Adhes. 1972; Vol. 3 (4) : 281–294.
- [19] **Carré A, Schultz J**. *Polymer-Aluminium Adhesion II. Role of the Adhesive and Cohesive Properties of the Polymer*. J. Adhes. 1984 ; Vol. 17 (2) : 135–155.
- [20] **Raphael E, De Gennes PG**. *Rubber-rubber adhesion with connector molecules*. J. Phys. Chem. 1992 ; Vol. 96 (10) : 4002–4007.
- [21] Brochard-Wyart F, De Gennes PG. Adhesion Between Rubbers and Grafted Solids. J. Adhes. 1996; Vol. 57 (1-4): 21–30.
- [22] Bikerman JJ. The science of adhesives joints. New York : Academique Press ; 1968.

- [23] **Cognard P**. *Collage des matériaux : Mécanismes. Classification des colles*. Tech. l'ingénieur. 2008 ; Vol. BM 7 615: 1–20.
- [24] Samaei M, Zehsaz M, Chakherlou TN. Experimental and numerical study of fatigue crack growth of aluminum alloy 2024-T3 single lap simple bolted and hybrid (adhesive/bolted) joints. Eng. Fail. Anal. 2016; Vol. 59: 253–268.
- [25] **Kinloch AJ**. *The science of adhesion: part 2 Mechanics and mechanisms of failure*. J. Mater. Sci. 1982 ; Vol. 17: 617–651.
- [26] Kinloch AJ, Lau CC, Williams JG. The peeling of flexible laminates. Int. J. Fract. 1994; Vol. 66 (1): 45–70.
- [27] **Thouless MD, Yang QD**. *A parametric study of the peel test*. Int. J. Adhes. Adhes. 2008 ; Vol. 28 (4-5) : 176–184.
- [28] Williams JG. Energy Release Rates for the Peeling of Flexible Membranes and the Analysis of Blister Tests. Int. J. Fract. 1997; Vol. 87 (1): 265–288.
- [29] **Mohammed IK, Charalambides MN, Kinloch AJ**. *Modelling the interfacial peeling of pressuresensitive adhesives*. J. Nonnewton. Fluid Mech. 2014 ; Vol. 222: 141–150.
- [30] **Cotterell B**. *The root rotation in double cantilever beam and peel tests*. Mech. Mater. 2006 ; Vol. 38: 571–584.
- [31] **Dannenber H**. *Measurement of adhesion by a blister method*. J. Appl. Polym. Sci. 1961 ; Vol. 5: 125–134.
- [32] Lacombe R. Adhesion Measurement Methods. Boca Raton : CRC Press, Taylor & Francis Group ; 2005.
- [33] Napolitano M, Chudnovsky A, Moet A. *The constrained blister test for the energy of interfacial adhesion*. J. Adhes. Sci. Technol. 1988 ; Vol. 2: 311–323.
- [34] **Parsons M, Polyakova A, Hiltner ESA, Baer E**. Evaluation of the Constrained Blister Test for Measurement of an Intrinsic Adhesion. J. Adhes. 1998 ; Vol. 68: 45–63.
- [35] **Plaut RH, White SA, Dillard DA**. *Effect of work of adhesion on contact of a pressurized blister with a flat surface*. Int. J. Adhes. Adhes. 2003 ; Vol. 23 (3) : 207–214.
- [36] Khoshravan M, Asgari Mehrabadi F. Fracture analysis in adhesive composite material/aluminum joints under mode-I loading; Experimental and numerical approaches. Int. J. Adhes. Adhes. 2012; Vol. 39: 8–14.
- [37] **Azari S, Papini M, Spelt JK**. *Effect of adhesive thickness on fatigue and fracture of toughened epoxy joints Part I: Experiments*. Eng. Fract. Mech. 2011 ; Vol. 78 (1) : 153–162.
- [38] Blackman BRK, Kinloch AJ, Paraschi M, Teo WS. Measuring the mode I adhesive fracture energy, GIC, of structural adhesive joints: The results of an international round-robin. Int. J. Adhes. Adhes. 2003; Vol. 23 (4): 293–305.
- [39] **Smiltnieks S**. *Fatigue strength of adhesively bonded aluminium in a marine environment*. Thèse de l'université de Wollongong ; 2002.
- [40] Ben Salem N, Budzik MK, Jumel J, Shanahan MER, Lavelle F. Investigation of the crack front process zone in the double cantilever beam test with backface strain monitoring technique. Eng. Fract. Mech. 2013 ; Vol. 98 (1) : 272–283.
- [41] **Bland DJ, Kinloch AJ, Watts JF**. *The role of the surface pretreatment in the durability of aluminium-alloy structural adhesive joints: mechanisms of failure*. J. Adhes. 2013 ; Vol. 89 (5) : 369–397.

- [42] Álvarez D, Blackman BRK, Guild FJ, Kinloch AJ. Mode I fracture in adhesively-bonded joints: A mesh-size independent modelling approach using cohesive elements. Eng. Fract. Mech. 2014; Vol. 115: 73–95.
- [43] **Mollón V, Bonhomme J, Viña J, Argüelles A**. *Theoretical and experimental analysis of carbon epoxy asymmetric dcb specimens to characterize mixed mode fracture toughness*. Polym. Test. 2010; Vol. 29 (6) : 766–770.
- [44] **Broughton B, Gower M**. *Measurement Good Practice Guide No. 47. Preparation and Testing of Adhesive Joints*. Teddington : NPL Material Centre ; 2001.
- [45] **Donaldson SL**. *Mode III interlaminar fracture characterization of composite materials*. Compos. Sci. Technol. 1988 ; Vol. 32 (3) : 225–249.
- [46] **Robinson P, Song DQ**. *The Development of an improved mode III delamination test for composites*. Compos. Sci. Technol. 1994 ; Vol. 52: 217–233.
- [47] **Sener JY, Ferracin T, Caussin L, Delannay F**. On the precision of the wedge-opened double cantilever beam method for measuring the debonding toughness of adhesively bonded plates. Int. J. Adhes. Adhes. 2002 ; Vol. 22 (2) : 129–137.
- [48] Cognard J. Influence of water on the cleavage of adhesive joints. Int. J. Adhes. Adhes. 1988; Vol. 8 (2): 93–99.
- [49] **Budzik M, Jumel J, Shanahan MER**. *Adhesive compliance effect in mode i separation: Profilometry approach*. Int. J. Adhes. Adhes. 2011; Vol. 31 (3) : 135–145.
- [50] **Cognard J**. *Science et technologie du collage*. Lausanne : Presses Polytechniques et universitaires romandes ; 2000.
- [51] **Qiao P, Wang J, Davalos JF**. *Analysis of tapered ENF specimen and characterization of bonded interface fracture under Mode-II loading*. Int. J. Solids Struct. 2003; Vol. 40 (8) : 1865–1884.
- [52] Jumel J, Budzik MK, Ben Salem N, Shanahan MER. Instrumented end notched flexure Crack propagation and process zone monitoring. Part I: Modelling and analysis. Int. J. Solids Struct. 2013 ; Vol. 50 (2) : 297–309.
- [53] Blackman BRK, Brunner AJ, Williams JG. Mode II fracture testing of composites: a new look at an old problem. Eng. Fract. Mech. 2006 ; Vol. 73 (16) : 2443–2455.
- [54] Blackman BRK, Kinloch AJ, Paraschi M. The determination of the mode II adhesive fracture resistance, GIIC, of structural adhesive joints: An effective crack length approach. Eng. Fract. Mech. 2005; Vol. 72 (6): 877–897.
- [55] **Ouyang Z, Li G**. *Nonlinear interface shear fracture of end notched flexure specimens*. Int. J. Solids Struct. 2009 ; Vol. 46 (13) : 2659–2668.
- [56] Davies P, Sims GD, Blackman BRK, Brunner AJ, Kageyama K, Hojo M, et al. Comparison of test configurations for determination of mode II interlaminar fracture toughness results from international collaborative test programme. Plast. Rubber Compos. Process. Appl. 1999; Vol. 28 (9): 432–437.
- [57] Alfredsson KS, Högberg JL. A closed-form solution to statically indeterminate adhesive joint problems-exemplified on ELS-specimens. Int. J. Adhes. Adhes. 2008 ; Vol. 28 (7) : 350–361.
- [58] **Wang H**. Use of end-loaded-split (ELS) test to study stable fracture behaviour of composites under mode II loading. 1997 ; Vol. 36: 71–79.
- [59] Marannano G V., Mistretta L, Cirello A, Pasta S. Crack growth analysis at adhesive-adherent interface in bonded joints under mixed mode I/II. Eng. Fract. Mech. 2008; Vol. 75 (18): 5122– 5133.

- [60] Blanco N, Gamstedt EK, Costa J, Trias D. Analysis of the mixed-mode end load split delamination test. Compos. Struct. 2006; Vol. 76 (1-2): 14–20.
- [61] **Reeder JR, Crews JH**. *Mixed-Mode Bending Method for Delamination Testing*. Am. Inst. Aeronaut. Astronaut. 1990 ; Vol. 28 (7) : 1270–1276.
- [62] **Szekrényes A**. Interlaminar fracture analysis in the GII-GIII plane using prestressed transparent composite beams. Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 2007 ; Vol. 44 (1) : 3356–3378.
- [63] **Davidson BD, Sediles FO**. *Mixed-mode I-II-III delamination toughness determination via a shear-torsion-bending test*. Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 2011; Vol. 42 (6) : 589–603.
- [64] **Kendall K**. *Crack propagation in lap shear joints*. J. Phys. D Appl. Phys. 1975 ; Vol. 8 (5) : 512– 522.
- [65] **Bigwood DA, Crocombe AD**. *Non-linear adhesive bonded joint design analyses*. Int. J. Adhes. Adhes. 1990 ; Vol. 10 (1) : 31–41.
- [66] **Grant LDR, Adams RD, da Silva LFM**. *Experimental and numerical analysis of single-lap joints for the automotive industry*. Int. J. Adhes. Adhes. 2009 ; Vol. 29 (4) : 405–413.
- [67] **Vallat M-F**. *Test d'adhérence et pertinence des mesures*. Aussois, France : 17ème journées d'études sur l'adhésion JADH ; 2013.
- [68] Giare GS, Mulholland DJ, Felton RF. Experimental investigation of the effect of geometry on the efficiency of double lap joint using fracture mechanics technique in shear mode (Mode II).
 Eng. Fract. Mech. 1992 ; Vol. 41 (4) : 487–497.
- [69] Ikegami K, Fujii T, Kawagoe H, Kyogoku H, Motoie K, Nohno K, et al. Benchmark tests on adhesive strengths in butt, single and double lap joints and double-cantilever beams. Int. J. Adhes. Adhes. 1996; Vol. 16 (4): 219–226.
- [70] Imanaka M, Ishii K, Nakayama H. Evaluation of fatigue strength of adhesively bonded single and single step double lap joints based on stress singularity parameters. Eng. Fract. Mech. 1999 ; Vol. 62 (4-5) : 409–424.
- [71] **Cognard JY, Créac'hcadec R, Sohier L, Davies P**. Analysis of the nonlinear behavior of adhesives in bonded assemblies-Comparison of TAST and Arcan tests. Int. J. Adhes. Adhes. 2008; Vol. 28 (8): 393–404.
- [72] **Roche AA, Behme AK, Solomon JS**. *A three-point flexure test configuration for improved sensitivity to metal/ adhesive interfacial phenomena*. Int. J. Adhes. Adhes. 1982 ; Vol. 2 (4) : 249–254.
- [73] **Gaussens C**. Solutions adhésives et durabilité d'une liaison structurale d'un capteur céramique sur un roulement acier. Thèse de l'université de Toulouse ; 2010.
- [74] Roche AA, Dole P, Bouzziri M. Measurement of the pratical adhesion of paint coatings to metallic sheets by the pull-off and three-point flexure tests.pdf. J. Adhes. Sci. Technol. 1994 ; Vol. 8 (6) : 587–609.
- [75] **Bouchet J, Roche AA, Jacquelin E**. *Determination of residual stresses in coated metallic substrates*. J. Adhes. Sci. Technol. 2001; Vol. 15 (3) : 321–343.
- [76] **Creton C**. *Testing soft adhesives with the butt joint geometry*. Rapperswil, Suisse : SwissBonding; 2002. p. 11.
- [77] Öchsner A, Stasiek M, Mishuris G, Gracio J. A new evaluation procedure for the butt-joint test of adhesive technology: Determination of the complete set of linear elastic constants. Int. J. Adhes. Adhes. 2007; Vol. 27 (8): 703–711.

- [78] Lee M, Wang CH, Yeo E. Effects of adherend thickness and taper on adhesive bond strength measured by portable pull-off tests. Int. J. Adhes. Adhes. 2013; Vol. 44: 259–268.
- [79] **Chai H**. *Deformation and failure of adhesive bonds under shear loading*. J. Mater. Sci. 1993 ; Vol. 28 (18) : 4944–4956.
- [80] Hassoune-Rhabbour B, Nassiet V, Baziard Y. Le test couronne pour la mesure de l'adhérence substrat-adhésif. Matériaux Tech. 2009 ; Vol. 97 (2) : 123–132.
- [81] Hassoune-rhabbour B, Garcera D, Baziard Y. Un test de mesure de l'adhérence adapté aux adhésifs structuraux : le test de déchaussement. Tours, France : Matériaux ; 2002. p. 5.
- [82] Arcan M, Hashin Z, Voloshin A. A method to produce uniform plane-stress states with applications to fiber-reinforced materials A specially designed specimen yields material properties under pure shear or uniform plane-stress conditions. Exp. Mech. 1978; Vol. 18 (4) : 141–146.
- [83] Créac'hcadec R, Jamin G, Cognard JY, Jousset P. Experimental analysis of the mechanical behaviour of a thick flexible adhesive under tensile/compression-shear loads. Int. J. Adhes. Adhes. 2014 ; Vol. 48: 258–267.
- [84] **Bresson G, Jumel J, Shanahan MER, Serin P**. *Strength of adhesively bonded joints under mixed axial and shear loading*. Int. J. Adhes. Adhes. 2012 ; Vol. 35: 27–35.
- [85] Loureiro a. L, da Silva LFM, Sato C, Figueiredo M a. V. Comparison of the Mechanical Behaviour Between Stiff and Flexible Adhesive Joints for the Automotive Industry. J. Adhes. 2010; Vol. 86 (February 2015): 765–787.
- [86] **ISO**. 14679- Adhésifs Détermination des caractéristiques d'adhésion par une méthode de flexion à trois points. 2009 ;
- [87] **Golaz B, Michaud V, Lavanchy S, Månson JAE**. *Design and durability of titanium adhesive joints for marine applications*. Int. J. Adhes. Adhes. 2013 ; Vol. 45: 150–157.
- [88] Vietri U, Guadagno L, Raimondo M, Vertuccio L, Lafdi K. Nanofilled epoxy adhesive for structural aeronautic materials. Compos. Part B Eng. 2014; Vol. 61: 73–83.
- [89] Ramezanzadeh B, Raeisi E, Mahdavian M. Studying various mixtures of 3aminopropyltriethoxysilane (APS) and tetraethylorthosilicate (TEOS) silanes on the corrosion resistance of mild steel and adhesion properties of epoxy coating. Int. J. Adhes. Adhes. 2015; Vol. 63: 166–176.
- [90] Öchsner A, Gracio J. An evaluation of the elastic properties of an adhesive layer using the tensile-butt joint test: Procedures and error estimates. Int. J. Adhes. Adhes. 2007; Vol. 27 (2): 129–135.
- [91] **Dalmont J, Génevaux J-M**. *Cours : Mécanique et théorie des poutres droites*. Université du Mans, disponible : https://cel.archives-ouvertes.fr/cel-00697806v1 ; 2013.
- [92] **Thorin A, Forêt G**. *Cours : Génie civil, calcul des structures*. Ecole polytechnique, université Paris-Saclay, disponible : https://cel.archives-ouvertes.fr/cel-01122394/document ; 2015.
- [93] Seon MH, Benaroya H, Wei T. Dynamics of Transversely Vibrating Beams. J. Sound Vib. 1999 ; Vol. 225 (5) : 935–988.
- [94] Timoshenko S, Young DH. Theory of structures. 1st Ed. New York : McGraw-Hill ; 1945.
- [95] **Griffith AA**. *The phenomena of rupture and flow in solids*. R. Soc. 1921; Vol. 221: 163–198.
- [96] **Bouchet J, Roche AA, Jacquelin E**. *The role of the polymer / metal interphase and its residual stresses in the critical strain energy release rate (Gc) determined using a three-point flexure test*. J. Adhes. Sci. Technol. 2001 ; Vol. 15 (3) : 345–369.

- [97] **Chauffaille S, Jumel J, Shanahan MER**. *Elasto-plastic analysis of the single cantilever beam adhesion test*. Eng. Fract. Mech. 2011 ; Vol. 78 (13) : 2493–2504.
- [98] **Todo M, Chaturvedi SK, Sierakowski RL**. *Mode I fracture modeling of elastomer toughened epoxy adhesive joints*. Int. J. Fract. 1997 ; Vol. 85: 301–312.
- [99] Ghatt G, Touzot G, Lefrançois E. Méthode des éléments finis. Paris : Lavoisier ; 2005.
- [100] **da Silva LFM, Campilho RDSG**. Advances in Numerical Modelling of Adhesive Joints. New York : Springer ; 2012.
- [101] Azari S, Papini M, Spelt JK. Effect of adhesive thickness on fatigue and fracture of toughened epoxy joints Part II: Analysis and finite element modeling. Eng. Fract. Mech. 2011; Vol. 78 (1): 138–152.
- [102] Dragoni E, Goglio L. Adhesive stresses in axially-loaded tubular bonded joints Part I: Critical review and finite element assessment of published models. Int. J. Adhes. Adhes. 2013; Vol. 47: 35–45.
- [103] Jousset P, Rachik M. Implementation, identification and validation of an elasto-plasticdamage model for the finite element simulation of structural bonded joints. Int. J. Adhes. Adhes. 2014 ; Vol. 50: 107–118.
- [104] Liu PF, Gu ZP, Peng XQ, Zheng JY. Finite element analysis of the influence of cohesive law parameters on the multiple delamination behaviors of composites under compression. Compos. Struct. 2015; Vol. 131: 975–986.
- [105] **Neumayer J, Koerber H, Hinterhölzl R**. *An explicit cohesive element combining cohesive failure of the adhesive and delamination failure in composite bonded joints*. Compos. Struct. 2016 ; Vol. 146: 75–83.
- [106] **Sarrado C, Leone FA, Turon A**. *Finite-thickness cohesive elements for modeling thick adhesives*. Eng. Fract. Mech. 2016 ; (In Press, Corrected Proof) .
- [107] **Bouchet J.** Influence des propriétés d'interphase sur les comportements d'éléments structuraux de multi-matériaux carbone-époxy/aluminium : cas des absorbeurs d'énergie. Thèse de l'université Claude Bernard Lyon 1 ; 2000.
- [108] **Young T**. An essay on the cohesion of fluids. Philos. Trans. R. Soc. London. 1805 ; Vol. 95: 65– 87.
- [109] **De Gennes P-G, Brochard-Wyart F, Quéré D**. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Echelles. Paris : Belin ; 2005.
- [110] **Schultz J, Nardin M**. *Modern approaches to Wattability*. Springer. New York : Springer US ; 1992.
- [111] Fowkes FM. Determination of interfacial tensions, contact angles, and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces. J. Phys. Chem. 1962; Vol. 66 (2): 382–382.
- [112] Owens DK, Wendt RC. Estimation of the surface free energy of polymers. J. Appl. Polym. Sci. 1969; Vol. 13 (8): 1741–1747.
- [113] **Kaelble DH, Uy KC**. A Reinterpretation of Organic Liquid-Polytetrafluoroethylene Surface Interactions. J. Adhes. 1970; Vol. 2 (1): 50–60.
- [114] **Torchinsky I, Rosenman G**. *Wettability modification of nanomaterials by low-energy electron flux*. Nanoscale Res. Lett. 2009 ; Vol. 4 (10) : 1209–1217.
- [115] Joud J-C, Barthes-Labrousse M-G. *Physical Chemistry and Acid-Base Properties of Surfaces*. Hoboken : Wiley-Interscience ; 2015.

- [116] **Goodfellow**. Catalogue en ligne Goodfellow, disponible sur : http://www.goodfellow.com/catalogue/GFCatalogue.php?Language=F [Internet]. [cited 2014 Mar 1] ;
- [117] **Oh HJ, Lee JH, Ahn HJ, Jeong Y, Park NJ, Kim SS, et al.** *Etching characteristics of high-purity aluminum in hydrochloric acid solutions*. Mater. Sci. Eng. A. 2007; Vol. 448-451: 348–351.
- [118] **Aakkula J, Saarela O**. *Silane based field level surface treatment methods for aluminium, titanium and steel bonding*. Int. J. Adhes. Adhes. 2014 ; Vol. 48: 268–279.
- [119] Liu XF, Wu QY, Wang HG. Effect of surface modifications and environment on the interfacial adhesion of polymer/aluminum alloy. Mater. Sci. Eng. A. 2008; Vol. 483-484 (1-2 C): 683– 687.
- [120] **Darque-Ceretti É, Felder É, Haudin J**. Étude et analyse des surfaces de polymères. Tech. l'ingénieur. 2012 ; Vol. AM 3 279: 1–22.
- [121] Aufray M, Roche AA. Residual stresses and practical adhesion: effect of organo-metallic complex formation and crystallization. J. Adhes. Sci. Technol. 2006; Vol. 20 (16) : 1889–1903.
- [122] Kanzow J, Horn PS, Kirschmann M, Zaporojtchenko V, Dolgner K, Faupel F, et al. Formation of a metal/epoxy resin interface. Appl. Surf. Sci. 2005 ; Vol. 239 (2) : 227–236.
- [123] **Rekik HM**. Caractérisation structurale et suivi du vieillissem ent par diffusion X aux petits angles d'un polymère époxyde- époxyde Contribution à l'étude des propriétés électriques. Thèse de l'université de Sfax ; 2009.
- [124] González-González M, Cabanelas JC, Baselga J. Applications of FTIR on Epoxy Resins -Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake. Rijeka : In Tech ; 2012.
- [125] **Dieter OH, K.S. F**. *Hummel Scholl Infrared Analysis Polymers, Resins and Additives Atlas.* Wiley-Interscience, 111 River Street Hoboken U.S.A. ; 1971.
- [126] Pachler KG., Matlok F, Gremlich H-U. Merck FT-IR Atlas: Eine Sammlung von FT-IR-Spektren Teil I/II A Collection of FT-IR Spectra. Wiley-Interscience, 111 River Street Hoboken U.S.A.; 1988.
- [127] **Aufray M**. Caractérisation physico-chimique des interphases époxyde-amine / oxyde ou hydroxyde métallique et de leurs constituants. Thèse de l'INSA de Lyon ; 2005.
- [128] Wang Y, Tong L. Closed-form Formulas for Adhesion Energy of Blister Tests Under Pressure and Point Load. J. Adhes. 2016; Vol. 92 (3): 171–193.
- [129] Weißgraeber P, Becker W. Finite Fracture Mechanics model for mixed mode fracture in adhesive joints. Int. J. Solids Struct. 2013 ; Vol. 50 (14-15) : 2383–2394.
- [130] **Etienne S, David L**. *Introduction à la physique des polymères*. Paris : Dunod ; 2002.
- [131] Budzik MK, Jumel J, Ben Salem N, Shanahan MER. Instrumented end notched flexure Crack propagation and process zone monitoring Part II: Data reduction and experimental. Int. J. Solids Struct. 2013; Vol. 50: 310–319.
- [132] **Yoshihara H**. Mode I and mode II initiation fracture toughness and resistance curve of medium density fiberboard measured by double cantilever beam and three-point bend end-notched flexure tests. Eng. Fract. Mech. 2010; Vol. 77 (13) : 2537–2549.
- [133] Kinloch AJ, Wang Y, Williams JG, Yayla P. *The mixed-mode delamination of fibre composite materials*. Compos. Sci. Technol. 1993 ; Vol. 47: 225–237.
- [134] Goland M, Reissner E. The stress in cemented joints. J. Appl. Mech. 1944; Vol. 11 (1): 17–27.
- [135] **AFNOR**. *T51-034* -*Détermination des propriétés en traction*. 1995.

Annexes



The information contained in this sechrical data sheet is of a general neuror and provided for information only Denacel does not warner any of the data. It is the user's responsibility to desermine the subtability of this product for any lineards due. The prace of recommends the each user adequasely uses its propose dues and application before actual no patho and application before actual no patho user adequasely uses its product for any lineards due. The user should adopt the subtability of this product. The user should adopt the subtability of this product. The user should adopt such processions as may be advisable for the protocion of this products's handling or use Panacol specifically disclaims any liability for consequential or incidental damages of any kind after product. The information or atising protects and the schoolar damages of any kind the product. The information of the protoces will not infringe on atising intens the infringe on atising intens the infringe on atising remains or information, or process will not infringe on atising the two use of any panens, aradissecres, intellocut of property, and of property, and of property, and of the product of property. Attribute the solution of the product of the protoces will not infringe on atising them the so of any bind the solution of the product of the application, or process will not infringe on atising product of the product of property. Attribute the solution of the product of the produc

Adhesives and more...

TECHNICAL DATASHEET

Elecolit® 6604

Elecolit® 6604 is a 1part Epoxy adhesive with outstanding mechanical properties and excellent thermal conductivity. The product shows good flowing behaviour and can be used with dispenser or in screen printing processes. It can further be handled comfortably with a coating knife or a spatula.

Dielectric constant = 4 @ 1kHz.

Shelf life: 6 months at 5°C

Technical Data

Color		white
Resin		ероху
Filler	approx.	42% Aluminiumoxid 4µ
UNCURED PROPERTIES		
Viscosity (Brookfield LVT/25°C) [Pa·s]	PE-Norm P001	110 to 140
Flash point [°C]	PE-Norm P050	> 100
Density [g/cm ^a]	PE-Norm P003	approx. 1.71

Curing

30	minutes at	130	°C
10	minutes at	150	°C
60	minutes at	100	°C

CURED PROPERTIES

Temperature Resistance [°C]	PE-Norm P030	-40 to 200
Hardness [Shore D]	PE-Norm P052	80 to 90
Volume resistivity [Ohm x cm]	ASTM-D-257-93	2E+15
Water Absorption [mass-%]	PE-Norm P053	< 0.3
Tg [°C] (DSC)	PE-Norm P009	110 to 120
CTE [ppm/K]	PE-Norm P017	34.6
Thermal conductivity [W/m·K]	ASTM 1530	1.05
Dielectric Strength [kV/mm]	PE-Norm P055	18.1

XP.10.127

page 1

Generally the guidelines for application, storage etc. as mentioned 26.11.2014 11.12.2014 in our general data sheet for Elecolit® are valid. JULANE.SEBER

anacol-Elosol GmbH - Daimlerstr. 8 - 61449 Steinbach - Tel. 00496171/6202 - 0 - Fax 00496171/6202-590 - e-mail: info@panacol.c

			Dow		
	D.E.R.™ 332 Liquid Epoxy Resin				
Description	D.E.R.™ 332 Epoxy Resin is a high purity bisphenol A diglycidylether.				
Introduction	The uniqueness of D.E.R. 332 Liquid Epoxy Resin is reflected in its maximum epoxy equivalent weight of 176 grams/equivalent (the chemically pure diglycidylether of bisphenol A has an epoxy equivalent weight of 170 g/eq). Because of its high purity and low polymer fractions content, D.E.R. 332 Epoxy Resin assures uniform performance and exceptionally low viscosity, low chloride content and light color. Under some cure conditions this epoxy resin provides improved elevated temperature properties over standard bisphenol A based epoxy resins such as D.E.R.™ 331™ Epoxy Resin for example.				
	D.E.R. 332 Epoxy Resin is used mainly in filament winding, electrical laminates and encapsulation applications. A wide variety of curing agents is available to cure this liquid epoxy resin at ambient conditions. Most frequently used curing agents are cycloaliphatic polyamines, polyamides, amidoamines, and modified versions of these. Curing may also be done at an elevated temperature to improve selected properties such as chemical resistance and glass transition temperature. Elevated temperature cures are necessary and long post-cures are required to develop full end properties if anhydride or catalytic curing agents are employed.				
Tuninal	This readuct is quitable for use in particula	an auch an			
Typical	I his product is suitable for use in application	ons such as:			
Applications	Adhesives Conting and Tecling				
	Casting and Tooling Composites Destermine Industrial Costings				
	Potting and Encapsulation				
Typical	Property®	Value	Method		
Properties	Epoxide Equivalent Weight (g/eq)	171-175	ASTM D-1652		
	Epoxide Percentage (%)	24.6 - 25.1	ASTM D-1652		
	Color (Platinum Cohalt)	3/10-3030 75 Max	ASTM D-1002		
	Viscosity @ 25*C (mPa+s)	4000 - 6000	ASTM 0-1203		
	Hydrolyzable Chloride Content (nom)	300 Max	ASTM D-1726		
	Water Content (pom)	700 Max.	ASTM E-203		
	Density @ 25°C (g/ml)	1.16	ASTM D-4052		
	Epichlorohydrin Content (ppm)	5 Max	DowM 101321		
	Shelf Life (Months)	24			
	(1) Typical properties, not to be construed as specifications	L			

Product Information

Page 1 of 3

 $^{\oplus m}$ Tredemark of The Dow Chemical Company ("Dow") or an affiliated company of Dow D.E.R. 332 Liquid Epoxy Resin

Form No. 296-01447-0109X-TD

Annexes



