Durability of edhesively bonded structures: development of a predictive mechanical modelling taking into account physico-chemical characteristics of the adhesive

Marie-Anne Bruneaux

▶ **To cite this version:**

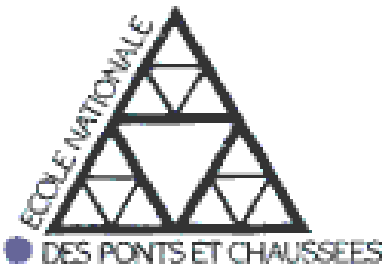
Marie-Anne Bruneaux. Durability of edhesively bonded structures: development of a predictive mechanical modelling taking into account physico-chemical characteristics of the adhesive. Engineering Sciences [physics]. Ecole des Ponts ParisTech, 2004. English. NNT : . pastel-00000821

HAL Id: pastel-00000821
https://pastel.hal.science/pastel-00000821

Submitted on 8 Sep 2004

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.



Università degli Studi di
Roma "Tor Vergata"

THESE
présentée à
L'ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES

en vue de l'obtention du diplôme de
DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE
DES PONTS ET CHAUSSEES
Spécialité: **Structures et Matériaux**

et du diplôme de
DOTTORE DI RICERCA IN INGEGNERIA
DELLE STRUTTURE
DELL'UNIVERSITA DI ROMA TOR VERGATA

présentée par : Marie-Anne BRUNEAUX

Sujet de la thèse :

DURABILITE DES ASSEMBLAGES COLLES: MODELISATION MECANIQUE ET PHYSICO-CHIMIQUE

Soutenue le 31 Mars 2004
devant le jury composé de Messieurs:

M. COMO	Président du jury, Rapporteur
Y. REMOND	Rapporteur
C. CRETON	Examinateur
A. EHRLACHER	Examinateur
K. BENZARTI	Examinateur
M. RAOUS	Examinateur
M.FREMOND	Directeur de thèse
F. MACERI	Directeur de thèse

DURABILITE DES ASSEMBLAGES COLLES : MODELISATION MECANIQUE ET PHYSICO-CHIMIQUE

Résumé:

La technique de collage est déjà largement utilisée en Génie Civil dans le cadre de la réparation d'ouvrages, et la voie semble ouverte pour le développement de nouvelles applications en collage structural (connexions de ponts mixte acier/béton, assemblages de structures en béton fibré, etc…). Il existe donc une demande croissante de la part des maîtres d'œuvre pour disposer d'un outil de modélisation permettant de prévoir la durabilité de ce type d'assemblages collés.

L'objectif de ce travail de thèse est justement de développer un modèle mécanique prédictif capable d'intégrer les propriétés physico-chimiques de l'adhésif et leurs évolutions dans le temps.

La première partie de ce mémoire rassemble les données bibliographiques concernant les mécanismes de vieillissement des adhésifs époxydes utilisés en génie civil ainsi que les modèles phénoménologiques qui décrivent ces phénomènes en terme de cinétique. Il est également ressorti de cette étude, que les modèles mécaniques de zone cohésive sont particulièrement adaptés pour simuler le processus complexe de fissuration des interfaces dans les assemblages collés. Certains de ces modèles font intervenir des paramètres autres que mécaniques dans les équations d'évolution de l'endommagement surfacique et permettent prendre en compte de manière élégante les lois d'évolutions physico-chimiques des adhésifs.

La seconde partie est consacrée à l'étude expérimentale des phénomènes de vieillissement des adhésifs massiques et des joints adhésifs dans les assemblages collés. Les effets du vieillissement physique et du vieillissement en milieu humide ont été analysés, mettant en évidence des différences de comportement entre les adhésifs massiques et les joints de colle, qui peuvent être attribuées à des effets d'interface et à des répartitions de contraintes spécifiques dans le polymère confiné au sein des joints. Les modèles phénoménologiques issus de la littérature ont ensuite permis de dégager des lois de comportement visant à prédire l'évolution des propriétés de ces adhésifs au cours du temps.

La dernière partie du travail a permis de développer un outil de modélisation mécanique basé sur la théorie du premier gradient de l'endommagement, qui permet de décrire l'état de l'interface dans les assemblages collés à travers une variable d'endommagement. L'originalité de ce modèle réside dans le fait que les équations d'évolution de l'interface font intervenir des coefficients caractéristiques du comportement physico-chimique de l'adhésif.

Dans un premier temps, le modèle a été confronté à l'expérience dans une configuration simplifiée de traction homogène. Les expérimentations ont mis en évidence des phénomènes de raidissement du joint en début d'essai puis de fluage aux temps longs, qui n'étaient pas prévus par le modèle initial. Les équations d'évolution ont donc été modifiées pour tenir compte de la nature viscoélastique du polymère, ce qui a permis de valider le modèle dans les conditions de chargement et de déchargement des assemblages collés. Nous avons ainsi pu identifier quatre des cinq coefficients du modèle relatifs au comportement de l'adhésif.

Dans un second temps, une configuration expérimentale non homogène a été proposée afin de valider le modèle pour un problème avec gradient d'endommagement, et identifier le dernier coefficient théorique.

Des études ultérieures pourront se baser sur ce modèle optimisé pour dégager les lois d'évolution des coefficients théoriques en fonction des phénomènes de vieillissement mis en évidence sur les joints adhésifs.

Discipline: STRUCTURES ET MATERIAUX

Mots-clés: assemblage collé, adhésion, modélisation, gradient de l'endommagement, vieillissement, durabilité, époxy

LABORATOIRE CENTRAL DES PONTS ET CHAUSSEES
58, boulevard Lefebvre
75732 Paris Cedex 15

DURABILITÀ DEGLI ASSEMBLAGGI INCOLLATI - SVILUPPO DI UN MODELLO MECCANICO PREDITTIVO TENENDO CONTO DELLE PROPRIETÀ FISICO-CHIMICHE DELL'ADESIVO

Riassunto:

La tecnica dell'incollaggio è già stata ampiamente utilizzata nell'ingegneria civile nell'ambito della riparazione delle costruzioni. La via appare quindi aperta allo sviluppo delle nuove applicazioni all'incollaggio strutturale (collegamenti in ponti misti acciao-calcestruzzo, assemblaggio di strutture in calcestruzzo fibrato, etc…). Esiste dunque una domanda crescente da parte dei costruttori di poter disporre di strumenti modellistici che permettano di prevedere la durabilità di tali assemblaggi incollati.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è quindi l'introduzione e lo studio di un modello meccanico predittivo in grado di tenere conto delle proprietà fisico-chimiche dell'adesivo e della loro evoluzione nel tempo.

La prima parte della tesi raccoglie dati bibliografici riguardanti i meccanismi di invecchiamento degli adesivi epoxy utilizzati nell'ingegneria civile ed i modelli fenomenologici che descrivono tali fenomeni in termini di cinetica. Da tale studio deriva che i modelli meccanici di zone di coesione sono particolarmente adatti per simulare il complesso processo della fessurazione delle interfacce all'interno dell'assemblaggio incollato. Taluni di questi modelli fanno intervenire anche parametri non di natura meccanica nelle equazioni di evoluzione del danneggiamento superficiale e permettono di tener conto in modo elegante delle leggi di evoluzione fisico-chimiche delle sostanze adesive.

La seconda parte è dedicata allo studio sperimentale dei fenomeni di invecchiamento degli adesivi per unità di massa e dei legami adesivi negli assemblaggi incollati. Gli effetti di invecchiamento fisico e di invecchiamento in un ambiente umido sono stati analizzati evidenziando delle differenze di comportamento tra i due, che possono essere attribuite a effetti di interfaccia e di ripartizione degli sforzi specifici nei polimeri utilizzati nelle giunzioni adesive. I modelli fenomenologici che si trovano in letteratura hanno in seguito permesso di ottenere leggi di comportamento che permettano di predire l'evoluzione del proprietà di tali adesivi nel corso del tempo.

L'ultima parte del lavoro ha permesso di sviluppare un modello meccanico basato sulla teoria del primo gradiente del danneggiamento , che permette di descrivere lo stato dell' interfaccia negli assemblaggi attraverso una variabile di danneggiamento. L'originalità di tale modello risiede nel fatto che le equazioni di evoluzione dell'interfaccia fanno intervenire coefficienti caratteristici del comportamento fisico-chimico della colla.

In un primo tempo il modello è stato confrontato con i risultati esperimentali in un caso semplificato di trazione omogenea. Gli esperimenti hanno messo in evidenza fenomeni di indurimento delle giunzioni all'inizio della prova e poi di scorrimento nei tempi lunghi, non previsti nel modello iniziale. Le equazioni di evoluzione sono state dunque modificate per tenere conto della natura viscoelastica dei polimeri, cosa che ha permesso di validare il modello nelle condizioni di carico e scarico degli assemblaggi. Siamo stati in grado anche di identificare quattro dei cinque coefficienti del modello relativi al comportamento della colla.

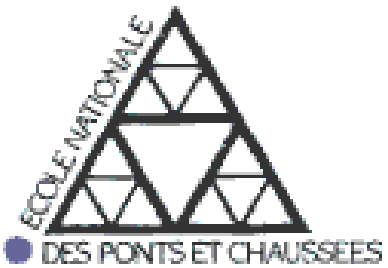
In un secondo tempo è stata proposta una configurazione sperimentale non omogenea atta ad identificare il rimanente parametro di danneggiamento.

Studi ulteriori potrebbero basarsi su tale modello ottimizzato per studiare le leggi di evoluzione dei coefficienti teorici in funzione dei fenomeni di invecchiamento messi in evidenza delle giunzioni adesive.

Discipline: STRUTTURE E MATERIALI

Parole chiave: assemblaggi incollati, adesivo, modello, gradiente del danneggiamento,invecchiamento, durabilità, epoxy

LABORATOIRE CENTRAL DES PONTS ET CHAUSSEES
58, boulevard Lefebvre
75732 Paris Cedex 15



Università degli Studi di
Roma "Tor Vergata"

THESE
présentée à
L'ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES

en vue de l'obtention du diplôme de
DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE
DES PONTS ET CHAUSSEES
Spécialité: **Structures et Matériaux**

et du diplôme de
DOTTORE DI RICERCA IN INGEGNERIA
DELLE STRUTTURE
DELL'UNIVERSITA DI ROMA TOR VERGATA

présentée par : Marie-Anne BRUNEAUX

Sujet de la thèse :

DURABILITE DES ASSEMBLAGES COLLES: MODELISATION MECANIQUE ET PHYSICO-CHIMIQUE

Soutenue le 31 Mars 2004
devant le jury composé de Messieurs:

M. COMO	Président du jury, Rapporteur
Y. REMOND	Rapporteur
C. CRETON	Examinateur
A. EHRLACHER	Examinateur
K. BENZARTI	Examinateur
M. RAOUS	Examinateur
M.FREMOND	Directeur de thèse
F. MACERI	Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Je voudrais tout d'abord remercier mon directeur de thèse M. Michel Frémond, qui avec patience a réussi à m'inculquer les bases de la mécanique, totalement étrangers à la chimiste que j'étais. Tous mes remerciements vont également à M. Franco Maceri, qui a accepté d'être le directeur de thèse italien pour l'Université de Rome II.

Je voudrais également exprimer toute ma reconnaissance à MM. Mario Como et Yves Rémond, rapporteurs pour leur lecture attentive et MM. Michel Raous et Costantino Creton pour leur participation.

Je n'oublie pas non plus M. Karim Benzarti, mon conseiller d'études, qui m'a suivie et soutenue tout au long de ces trois années, me faisant profiter de son expérience de la physico-chimie des adhésifs.

Je pense également à MM. Alain Ehrlacher et Gilles Forêt du LAMI, qui m'ont conseillée et assistée dans la mise en œuvre expérimentale de mes essais mécaniques, et qui m'ont expliqué le modèle multiparticulaire. Merci également à Didier Berg et Gilles Moreau pour m'avoir aidé à maîtriser l'appareil de traction.

Je tiens aussi à remercier M. Daniel André qui m'a accueillie au sein du service Physico-Chimie des Matériaux du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées où j'ai effectué ma thèse.

Enfin, je remercie pour leur soutien quotidien, leur gentillesse et leur accueil tous les membres du service Physico-Chimie des Matériaux avec lesquels j'ai passé trois années très agréables. Merci tout particulièrement à Monique Pastor, Nicolas Barberis, Michel Druon, Fabienne Farcas, Delphine Suffisseau, Arnaud Plantet et Michèle Druon pour m'avoir aidé à caractériser et à étudier les matériaux sur lesquels j'ai travaillé tout au long de ces trois années.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS 3

SOMMAIRE 5

INTRODUCTION ET OBJECTIFS 13

CHAPITRE I 17

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE:
ASPECTS PHENOMENOLOGIQUES, PHYSICO- CHIMIQUES ET MECANIQUES DES MODELISATIONS VISANT A PREVOIR LE COMPORTEMENT DES ASSEMBLAGES COLLES

I.A. LES MÉCANISMES DU COLLAGE - THÉORIES DE L'ADHÉSION 19

I.A.1. Modèle de la liaison chimique 19
I.A.2. Modèle mécanique 19
I.A.3. Modèle électrostatique 21
I.A.4. Modèle de la diffusion/interdiffusion 21
I.A.5. Modèle thermodynamique - Notion de mouillage 21
I.A.6. Modèle des couches de faible cohésion 23
I.A.7. Modèle du facteur dissipatif 24

I.B. LES ADHESIFS STRUCTURAUX 27

I.B.1. Généralités sur les adhésifs structuraux 27
I.B.1.1. Les principales familles d'adhésifs utilisées en Génie Civil *27*
I.B.1.2. Spécificité des systèmes époxydes du Génie Civil *31*
I.B.1.3. Mise en œuvre *34*
I.B.1.4. Principales caractéristiques physico-chimiques des adhésifs *37*
I.B.2. Facteurs de vieillissement des adhésifs structuraux 43
I.B.2.1. Sensibilité aux facteurs environnementaux *44*
I.B.2.1.1. Le phénomène de vieillissement physique 44
I.B.2.1.2. Vieillissement en milieu humide 51
I.B.2.1.3. Autres facteurs environnementaux 59
I.B.2.2. Sensibilité aux sollicitations *61*

I.C. PRESENTATION DES DIFFERENTS MODELES MECANIQUES UTILISES POUR PREVOIR LA RUPTURE DES ASSEMBLAGES COLLES 65

I.C.1. La mécanique linéaire de la rupture 65
I.C.1.1. La fissuration des matériaux homogènes 65
I.C.1.2. La mécanique de la rupture interfaciale 69
I.C.1.3. Limitations de la mécanique linéaire de la rupture 70
I.C.2. Les modèles de zone cohésive 72
I.C.2.1. Le principe de la zone cohésive 72
I.C.2.2. Les différents modèles de zone cohésive 73

I.D. LE MODELE D'ADHESION : MODELE DU PREMIER GRADIENT DE L'ENDOMMAGEMENT 79

I.D.1. Présentation du modèle 79
I.D.2. Principe des puissances virtuelles et équations du mouvement 81
I.D.2.1. Calcul des puissances virtuelles 81
I.D.2.2. Equations d'équilibre 83
I.D.3. Lois de comportement de l'assemblage collé 84
I.D.3.1. Premier principe de la thermodynamique 84
I.D.3.2. Second principe de la thermodynamique 86
I.D.3.3. Choix de l'énergie libre 89
I.D.3.4. Dissipation et lois de comportement 90
I.D.4. Equations de l'évolution de l'état du joint collé 92

CHAPITRE II 97

CARACTÉRISATION EXPÉRIMENTALE ET MECANISMES DE VIEILLISSEMENT DES ADHESIFS EPOXYDES DESTINÉS AU GÉNIE CIVIL

II.A. CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES ADHÉSIFS 99

II.A.1. Description des adhésifs sélectionnés 99
II.A.2. Techniques de caractérisation des adhésifs 100
II.A.2.1. Méthodes d'analyse chimique 100
II.A.2.2. Analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) 103
II.A.2.3. Caractérisation viscoélastique par spectrométrie dynamique 104
II.A.2.4. Caractérisation mécanique par essais de traction 105
II.A.3. Résultats expérimentaux 106
II.A.3.1. Caractérisation chimique des constituants 106
II.A.3.2. Transition vitreuse et caractéristiques viscoélastiques au voisinage de T_g 109

II.B. EVOLUTION DES PROPRIETES DES ADHESIFS MASSIQUES DANS LE TEMPS - PHENOMENES DE VIEILLISSEMENT 119

II.B.1. Evolution de la microstructure dans un environnement standard 119
II.B.1.1. Approche quantitative de la cinétique de vieillissement physique 119
II.B.1.2. Evolution des propriétés viscoélastiques en fonction du temps 121
II.B.2. Effets du vieillissement en milieu humide 123
II.B.2.1. Cinétique d'absorption de l'eau par les adhésifs 123
II.B.2.1.1. Protocole expérimental 123
II.B.2.1.2. Cinétique d'absorption 124
II.B.2.1.3. Prise en compte des phénomènes d'hydrolyse dans la modélisation 131
II.B.2.2. Réversibilité du processus d'absorption 134
II.B.2.2.1. Cinétique de désorption 134
II.B.2.2.2. Cyclage – Réabsorption 137
II.B.2.3. Effet du vieillissement humide sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques des adhésifs 139
II.B.2.3.1. Influence sur les propriétés mécaniques 139
II.B.2.3.2. Influence du vieillissement humide sur les propriétés viscoélastiques 141

II.C. CINÉTIQUES DE VIEILLISSEMENT DES ADHÉSIFS DANS LES ASSEMBLAGES COLLÉS 147

II.C.1. Cinétique de vieillissement physique 147
II.C.2. Phénomènes de vieillissement en milieu aqueux 150
II.C.2.1. Cinétique d'absorption des joints immergés 150
II.C.2.2. Cinétique de désorption des joints 152
II.C.2.3. Cycles d'absorption successifs 154

CHAPITRE III 159

COMPORTEMENT MÉCANIQUE DES ASSEMBLAGES COLLÉS DÉVELOPPEMENT D'UN MODELE PRÉDICTIF BASE SUR LA THÉORIE DU PREMIER GRADIENT DE L'ENDOMMAGEMENT

III.A. PROBLEME EN CONDITIONS DE TRACTION HOMOGENE 161

III.A.1. Définition de la configuration expérimentale 161
III.A.2. Résolution théorique à partir du modèle initial 164
III.A.3. Comparaison théorie/résultats expérimentaux 168
III.A.4. Raffinement du modèle 169
III.A.4.1. Analyse du comportement expérimental lors de cycles charges/décharges 169
III.A.4.1.1. Description de l'essai mécanique 169
III.A.4.1.2. Mise en évidence d'un phénomène de fluage du joint 171
III.A.4.1.3. Mise en évidence d'un phénomène de raidissement en début d'essai 173
III.A.4.1.4. Comportement à la rupture 174

III.A.4.2. Prise en compte des phénomènes de fluage et de raidissement dans le modèle 176
III.A.4.2.1. Nouvelles hypothèses 176
III.A.4.2.2. Lois de comportement générales des assemblages collés 178
III.A.5. Identification des paramètres du modèle optimisé 180
III.A.5.1. Résolution théorique du problème de traction homogène à partir du modèle optimisé 181
III.A.5.1.1. Mise en équations 181
III.A.5.1.2. Résolution du système 182
III.A.5.2. Confrontation avec l'expérience – Détermination des paramètres du modèle 183

III.B. PROBLEME EN CONDITIONS NON HOMOGENES 185

III.B.1. Définition d'une configuration expérimentale avec gradient d'endommagement à l'interface 185
III.B.1.1. Description de l'essai en conditions non homogènes 185
III.B.1.2. Détermination des équations décrivant le comportement de l'assemblage dans le cadre de la mécanique élastique 186
III.B.1.2.1. Mise en équations 186
III.B.1.2.2. Résolution dans le cas élastique 188
III.B.2. Résolution du problème non homogène au moyen du modèle de premier gradient de l'endommagement 190
III.B.3. Expériences de cisaillement sur des joints à double recouvrement 193
III.B.3.1. Description des expériences de cisaillement sur des joints à double recouvrement 193
III.B.3.2. Résultats expérimentaux 194

CONCLUSION 201

ANNEXE 1: 205
CARACTERISATION CHIMIQUE DES SYSTEMES EPOXYDES COMMERCIAUX ETUDIES: MODES OPERATOIRES UTILISES

ANNEXE 2: 213
SPECTRES INFRAROUGES DES SYSTEMES EPOXYDES COMMERCIAUX UTILISES

ANNEXE 3: 219
MODÉLISATION DE LA PRISE EN EAU PAR LA LOI DE FICK

LISTE DES FIGURES **229**

LISTE DES TABLEAUX **235**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES **239**

INTRODUCTION ET OBJECTIFS

INTRODUCTION ET OBJECTIFS

Le collage est une technique d'assemblage ancestrale, que l'Humanité a emprunté au monde animal. En effet, le collage a toujours existé dans la nature, parfois dans des environnements très sévères (collage des coquillages sur les roches en milieu marin par exemple). Dès l'Antiquité, l'Homme a mis cette technique à son profit pour assembler des outils et façonner son habitat. De nos jours, l'assemblage par collage s'est étendu à tous les domaines de la vie courante et constitue encore une source de progrès dans de nombreux secteurs de l'industrie.

L'amélioration constante de la formulation des adhésifs a permis au collage de s'imposer comme une technique de choix pour la réalisation d'assemblages structuraux à hautes performances mécaniques. Le collage structural s'est ainsi banalisé dans des secteurs de haute technologie comme l'aéronautique ou l'automobile, mais il commence seulement à être envisagé dans le domaine du Génie Civil, qui reste un milieu très conservateur.

En effet, jusqu'à présent, les assemblages structuraux du Génie Civil étaient traditionnellement réalisés par des techniques de connexion mécanique, comme le boulonnage, le rivetage ou le soudage. Ces techniques, bien qu'efficaces et parfaitement maîtrisées, présentent l'inconvénient de créer des zones de concentrations de contraintes au niveau des points de connexion et exposent les assemblages à des risques élevés de dégradation par corrosion. Le collage offre la possibilité d'éviter ces problèmes, grâce à une répartition uniforme des contraintes sur la surface de contact et à l'utilisation d'adhésifs polymères qui ne sont pas sujets à la corrosion.

Actuellement, l'utilisation du collage en Génie Civil se limite à la réparation et au renforcement des ouvrages d'art déficients. De nombreux ouvrages construits au milieu du 20ème siècle atteignent un stade critique et présentent des détériorations superficielles ou des faiblesses structurelles plus profondes. Dans la plupart des cas, l'injection des fissures par des résines organiques et le renforcement des structures endommagées par collage de renforts externes rigides permettent de prolonger la durée de service des ouvrages. La technique de renforcement par collage de plaques métalliques, développée dans les années 60 [1], est remplacée depuis le début des années 90 par une méthode de renforcement par composites à base de fibres de carbone, dont la mise en œuvre est allégée en terme d'infrastructures de chantier et de préparation des surfaces.

En dehors de ces applications en réparation d'ouvrages, l'utilisation du collage commence seulement à être étudiée ou même expérimentée pour la réalisation d'assemblages structuraux [2,3,4]. Ainsi, le remplacement des connexions mécaniques par des joints adhésifs permettrait de repenser totalement les schémas de construction des ponts mixtes aciers/bétons, en allégeant sensiblement les

étapes de mise en œuvre et en réduisant les temps de réalisation. Par ailleurs, l'assemblage d'éléments de structure préfabriqués en béton fibré à hautes performances (dépourvus d'armatures métalliques) nécessite également le recours à de nouvelles techniques de connexion, parmi lesquelles le collage occupe une place de choix. Néanmoins, le développement à grande échelle du collage structural se heurte à des écueils de plusieurs natures :

- des barrières psychologiques, car les maîtres d'œuvre et les maîtres d'ouvrage préfèrent recourir aux techniques de connexion mécanique qui ont fait leurs preuves,
- des lacunes scientifiques et technologiques, car il est encore difficile de prévoir la durabilité à long terme des assemblages collés, particulièrement lorsque ceux-ci sont soumis à des environnements sévères en termes de variations d'humidité et de température. Il subsiste d'ailleurs de nombreuses inconnues concernant la nature de l'interface substrat/adhésif, les mécanismes d'amorçage et de propagation de fissures ou encore l'impact des processus de vieillissement de l'adhésif sur les propriétés globales de l'assemblage.

Il existe donc une forte demande de la part des maîtres d'ouvrage et des industriels, pour pouvoir disposer d'un outil de modélisation permettant d'évaluer la durabilité des assemblages collés dans les conditions effectives de service.

Ce travail de thèse s'inscrit dans cette optique de modélisation prévisionnelle et vise à développer un outil capable de coupler à la fois :

- les aspects théoriques de la mécanique du contact dans les assemblages collés,
- les aspect physico-chimiques liés au comportement viscoélastique des adhésifs et à l'évolution des propriétés de ces polymères dans le temps.

Cette étude fait partie intégrante du thème de recherche « Collage en Génie Civil», lancé en 2000 dans le service Physico-Chimie des Matériaux du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC).

Ce mémoire d'étude comporte trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une analyse bibliographique. Il nous a paru utile de présenter un état de l'art sur la technologie du collage en Génie Civil, en rappelant la nature des différentes familles d'adhésifs et les techniques de mise en œuvre qui sont couramment utilisées. Les phénomènes de vieillissement des adhésifs époxydes sont ensuite abordés, ainsi que les modèles phénoménologiques et physiques qui permettent de les simuler. Enfin, nous décrirons les modèles issus de la mécanique linéaire de la rupture et les modèles de zone cohésive qui visent à prévoir le comportement à la rupture des assemblages collés, en prenant soin de dégager leurs avantages et inconvénients

respectifs. Nous nous attarderons plus particulièrement sur le modèle du premier gradient de l'endommagement qui constituera le point de départ de notre approche.

- Le second chapitre est dédié à l'étude expérimentale de systèmes époxydes modèles ou commerciaux, se présentant soit sous la forme d'échantillons massiques, soit sous la forme de joints adhésifs dans des assemblages collés métal/polymère/métal. Après les caractérisations physico-chimiques préliminaires, nous décrivons les effets des vieillissements physique et hygrothermique sur certaines propriétés physiques et mécaniques de ces adhésifs. Les modèles phénoménologiques issus de la littérature sont ensuite mis en œuvre pour dégager des lois de comportement des adhésifs massiques et des joints en fonction de la durée de vieillissement.

- Dans le dernier chapitre est développé un outil de modélisation mécanique, basé sur la théorie du premier gradient de l'endommagement, qui vise à prévoir le comportement à la rupture des assemblages collés. Le formalisme mathématique du modèle comporte des équations d'évolution de l'interface dans lesquelles interviennent des coefficients caractéristiques du comportement physico-chimique de l'adhésif.
  Le modèle est confronté à l'expérience dans le cadre d'un essai de traction homogène où l'on s'affranchit des effets de gradient de cisaillement, puis dans une configuration d'essai de cisaillement avec gradient d'endommagement. Les différences observées entre théorie et expériences ont été attribuées à des mécanismes viscoélastiques particuliers de l'adhésif (raidissement en début d'essai et fluage lors de la recouvrance). Les équations d'évolution de l'interface ont alors été modifiées pour tenir compte de ces phénomènes. Les deux configurations d'essai proposées doivent alors permettre de déterminer expérimentalement tous les coefficients théoriques du modèle.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE: ASPECTS PHENOMENOLOGIQUES, PHYSICO-CHIMIQUES ET MECANIQUES DES MODELISATIONS VISANT A PREVOIR LE COMPORTEMENT DES ASSEMBLAGES COLLES

Le collage est une technique d'assemblage dont les applications dépassent largement le cadre du Génie Civil. On le retrouve en effet dans une multitude d'applications industrielles, allant de concepts simples comme le post-it® à des réalisations complexes telles que l'assemblage de pièces aéronautiques

Bien que le collage soit utilisé par l'homme depuis plus de trente siècles, les mécanismes qui gouvernent l'adhésion entre deux matériaux collés restent complexes et partiellement méconnus. La durabilité des assemblages collés est également un problème récurrent, d'une importance capitale pour les industriels, mais que les scientifiques ont toujours du mal à appréhender.

Dans ce chapitre, nous proposons de réaliser une étude bibliographique axée sur les points suivants:

- Dans la première partie, nous rappellerons les différentes théories qui sont généralement invoquées pour expliquer le phénomène d'adhésion.
- La seconde partie sera consacrée à une description générale des adhésifs structuraux, et en particulier des systèmes époxydes utilisés en Génie Civil. Les phénomènes de vieillissement de ces adhésifs et les modèles phénoménologiques et physico-chimiques qui permettent de les simuler y seront également abordés.
- Enfin, la dernière partie fera l'état de l'art sur la modélisation du comportement mécanique des assemblages collés. Une attention particulière sera portée au modèle de premier gradient de l'endommagement que nous utiliserons dans la suite de cette étude.

I.A. LES MECANISMES DU COLLAGE - THEORIES DE L'ADHESION

Le collage permet d'assembler deux substrats par l'intermédiaire d'un tiers corps, qui est le plus souvent un adhésif polymère. Pour que l'assemblage soit performant et durable, il est nécessaire d'obtenir un niveau d'adhésion satisfaisant entre adhérent et adhéré. Cette condition implique une bonne compréhension des mécanismes qui sont à l'origine du phénomène d'adhésion.

La réalisation d'un collage consiste à mettre en contact des surfaces imparfaites et à établir des liaisons physiques ou chimiques entre ces surfaces par le biais de l'adhésif. Il existe de nombreuses théories relevant de la physico-chimie, de la tribologie et d'autres disciplines, qui rendent compte de ces interactions entre adhérent et adhéré. Cependant, aucune de ces théories ne permet d'expliquer à elle seule le phénomène d'adhésion, car celui-ci résulte de la superposition de nombreux mécanismes élémentaires que nous allons maintenant présenter.

I.A.1. Modèle de la liaison chimique

Il est parfois possible de créer à l'interface colle/substrat des liaisons covalentes ou ioniques lors de réactions chimiques. Ces liaisons seront autant de points d'ancrage qui assureront une grande résistance à la rupture et une bonne durabilité de l'assemblage.
Ces liaisons chimiques peuvent être créées de deux manières [5,6,7,8]:

- par réaction directe entre l'adhésif et le substrat; c'est par exemple le cas entre une résine époxyde et la couche d'oxyde superficielle d'un métal (figure I-A-1).
- par l'intermédiaire d'un agent de couplage, c'est-à-dire d'une molécule compatible à la fois avec la colle et avec le substrat. C'est généralement la technique utilisée pour obtenir une bonne adhésion entre une matrice époxyde et des fibres de verre dans les matériaux composites (figure I-A-2)

I.A.2. Modèle mécanique

Proposé par Mac Bain et Hopkins (1925) [9], il considère que l'adhésion résulte essentiellement d'un ancrage mécanique des matériaux mis en contact. Le mécanisme mis en jeu est lié à la pénétration de la colle dans les porosités et les aspérités des substrats, ce qui permet de constituer de nombreux points d'ancrage après solidification de l'adhésif.
Si la liaison mécanique contribue à accroître l'adhésion par l'augmentation de l'aire de contact effective, et donc du nombre de liaisons interfaciales, elle peut également être un handicap. En effet, il est nécessaire que la colle mouille parfaitement les surfaces afin de ne pas piéger de bulles d'air dans les porosités, ce qui induirait des concentrations de contraintes et fragiliserait le joint. Une rugosité trop importante peut elle aussi être source de bulles d'air: il existe donc une rugosité optimale des substrats à assembler (figure I-A-3).

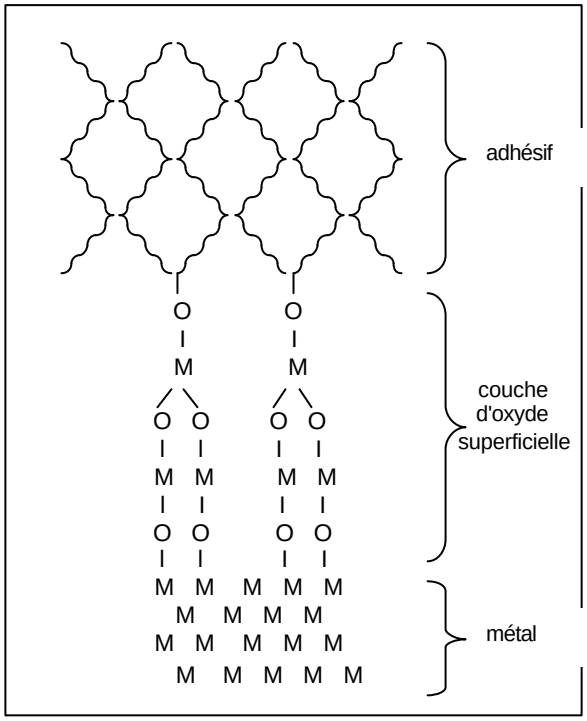


Figure I-A-1: Exemple de liaison chimique directe entre adhérent et adhéré

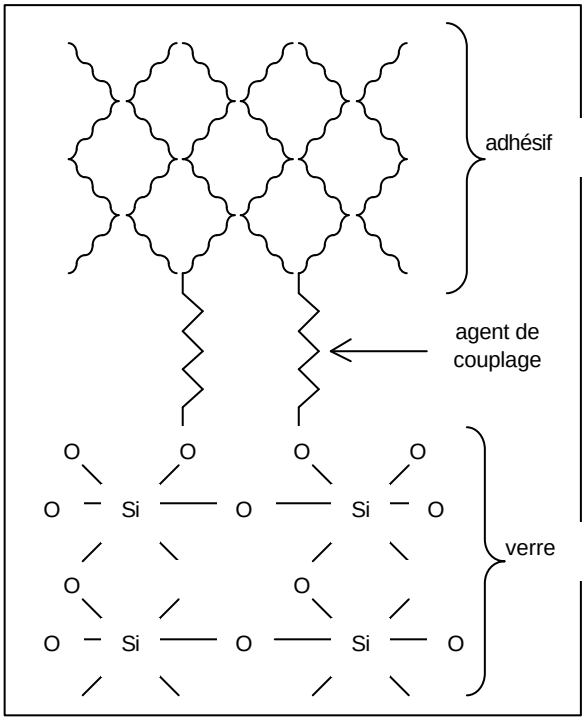


Figure I-A-2: Utilisation d'un agent de couplage pour former une liaison chimique

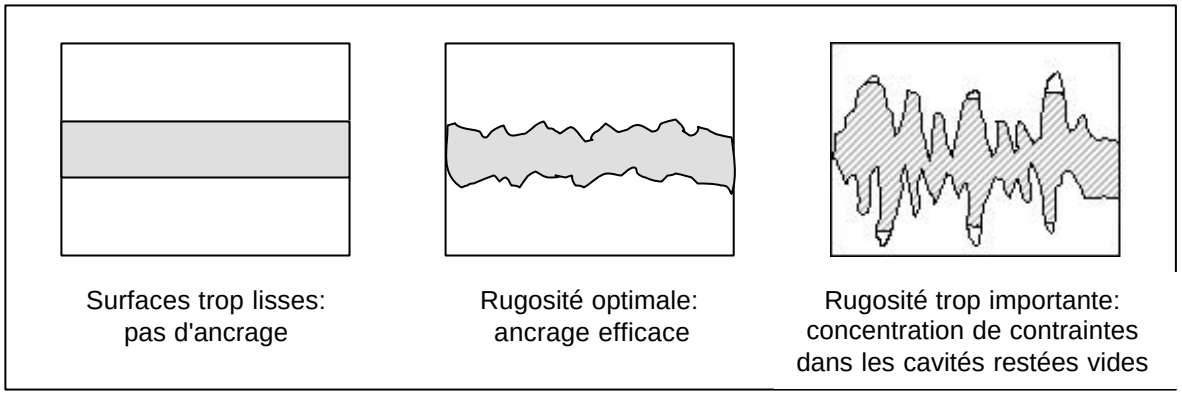


Figure I-A-3: Influence de la rugosité des substrats sur l'ancrage mécanique, d'après [10]

Cette théorie trouve des applications essentiellement dans les collages de matériaux poreux (pièces en bois, en papier, en tissus) ou encore de métaux anodisés comme l'aluminium.

I.A.3. Modèle électrostatique

Il fut développé par Deryagin et Krotova (1948) [11], après l'observation d'émissions d'électrons rapides lors de la fracture d'un cristal ou de la rupture d'un contact, puis fut repris par Skinner (1953) [12].
Lors du contact entre deux matériaux de propriétés électriques différentes, il y a transfert de charges et réajustement des niveaux de Fermi, ce qui provoque l'apparition d'une double couche électrique à l'interface, assimilable aux deux plaques d'un condensateur plan.
Ce modèle est valable pour des systèmes verre/polymère ou métal/polymère entre autres. Néanmoins, il comporte de nombreux points faibles et on peut se demander si la pression électrostatique adhésive est une cause de l'adhésion, ou simplement une conséquence des liaisons intermoléculaires fortes établies à l'interface.

I.A.4. Modèle de la diffusion/interdiffusion

Proposée par Voyustkii (1949) [13], cette théorie s'applique essentiellement aux assemblages de polymères compatibles de type élastomère/élastomère. Les chaînes macromoléculaires des matériaux en contact (colle et substrat à chaque bord du joint) vont diffuser à l'interface selon un mécanisme, appelé reptation, qui sera décrit plus tard par De Gennes (1971) [14]. Cette interdiffusion assure la cohésion de l'assemblage grâce à la formation d'une interphase entre la colle et les substrats.
Cette interdiffusion est également présente dans le cas des thermoplastiques, sous le nom d'auto-soudage.

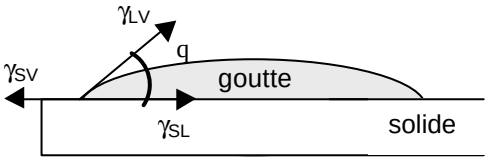
I.A.5. Modèle thermodynamique - Notion de mouillage

Mis au point par Sharpe et Schonhorn (1963) [15], ce modèle met l'accent sur le mouillage du substrat par la colle. En effet, les colles étant mises en œuvre à l'état liquide dans la plupart des cas, il semble nécessaire de considérer leur étalement sur la surface de contact.
Le phénomène de mouillage traduit l'aptitude de l'adhésif à créer des liaisons de Van der Waals ou des liaisons de type acide-base (liaisons "hydrogène") avec le substrat. Bien que de faible énergie et de courte portée, ces forces compensent plus ou moins la disparition des forces de cohésion internes de la colle lors de l'augmentation de l'aire de contact avec le substrat. Selon le modèle, l'adhésion s'expliquerait donc par l'existence de ces forces de liaisons physiques.

Plusieurs grandeurs caractéristiques permettent de décrire cette adhésion thermodynamique. Il paraît intéressant de les définir et de donner ici leurs définitions et leurs expressions.
On peut ainsi calculer une énergie libre de surface g, également appelée tension superficielle, qui correspond au travail à fournir pour augmenter la surface d'un composé d'une unité:

$$\gamma = \frac{dW}{dS} \qquad \text{(IA-1)}$$

De plus, lorsque l'on dépose une goutte de liquide sur un solide, celle-ci va s'étaler jusqu'à atteindre un état d'équilibre, caractérisé par l'angle de contact liquide/solide (figure I-A-4) et décrit par l'équation d'Young.



θ= angle de contact
γ_{LV}= énergie libre de surface du liquide en contact avec sa vapeur
γ_{SV}= énergie libre de surface du solide en contact avec la vapeur du liquide
γ_{SL}= énergie interfaciale solide-liquide

Figure I-A-4: Etalement d'une goutte sur un substrat solide

L'équation d'Young s'écrit: $\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos\theta$ (IA-2)

Or, $\gamma_{SV} = \gamma_S - \pi_e$ (IA-3)

où: p_e est la pression d'étalement due à la présence de vapeur. Elle représente la réduction de l'énergie de surface du solide dans le milieu environnant, due à la pression, à la température, aux contaminants susceptibles de s'adsorber sur la surface libre.
et g_S est l'énergie libre de surface du solide dans le vide, qui sert de référence.

On obtient alors:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos\theta + \pi_e \qquad \text{(IA-4)}$$

Enfin, Dupré définit une énergie d'adhésion W_a, également appelée énergie de Dupré en tenant compte du fait qu'il y a eu création d'une énergie libre interfaciale et perte d'énergie de cohésion lors de l'étalement de la goutte.

$$W_a = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \qquad \text{(IA-5)}$$

En la combinant avec l'équation d'Young, on obtient l'équation de Young-Dupré:

$$W_a = \gamma_L \cdot (1 + \cos\theta) + \pi_e \qquad \text{(IA-6)}$$

Plus le mouillage est bon (angle de contact q nul ou très petit), plus l'énergie d'adhésion est grande.

On peut donner quelques valeurs d'énergies de surface pour des matériaux usuels:

Matériau	**Energie de surface** (mJ/m^2)
Aluminium	840
Cuivre	1000
Verre	73
Plastiques	18-50
Epoxy	44
PVC	39
Caoutchouc	57
Polyéthylène	31

Tableau I-A-1: Exemples d'énergies de surface pour quelques matériaux courants (données du CETIM - Centre Technique des Industries Mécaniques)

Cette théorie définit donc des conditions indispensables mais non suffisantes pour obtenir une bonne adhésion. Elle permet également d'appréhender le comportement des assemblages collés dans certains environnements spécifiques, comme le délaminage par réversibilité des liaisons interfaciales en milieu solvant par exemple.

I.A.6. Modèle des couches de faible cohésion

Il s'agit plus ici d'une théorie de la rupture des interfaces que d'un modèle d'adhésion. Dans le cas d'une forte cohésion de l'assemblage, la rupture n'a généralement pas lieu à l'interface, mais dans une couche voisine. Bikerman [16] postule donc dans les années soixante l'existence d'une interphase d'épaisseur finie entre les deux matériaux. Cette couche de faible cohésion, due à la présence d'imperfections provenant de la mise en œuvre (bulles d'air,…) et à la discontinuité entre les phases, constitue une zone de transition et présente des gradients de propriétés et de structure.
Cette théorie permet de se placer à une échelle très fine car elle décrit l'interface en termes d'interactions moléculaires.

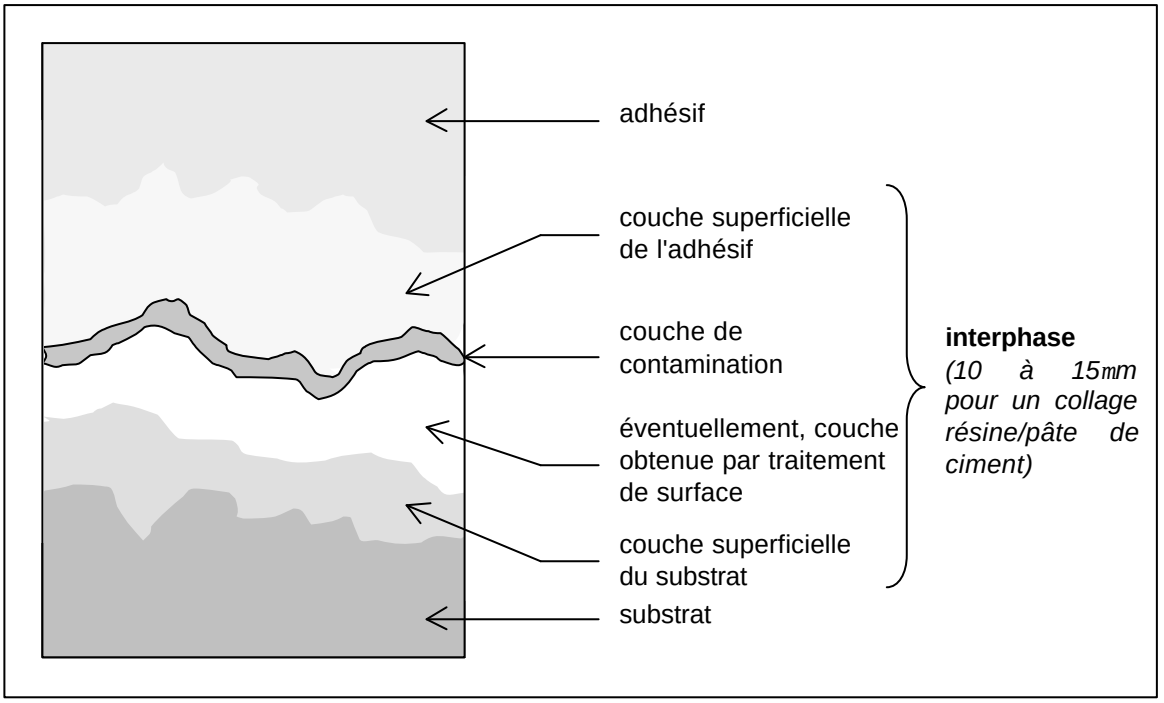


Figure I-A-5: Couches de faible cohésion du modèle de Bikerman, d'après [17] (données numériques d'après [18])

I.A.7. Modèle du facteur dissipatif

Ce modèle fait intervenir la notion de rupture de l'interface et s'attache à calculer l'adhérence de l'assemblage collé [19]. Pour une fissure se propageant à l'interface d'un joint adhésif, l'énergie de rupture *G* est définie par la relation:

$$G = \gamma \times \Phi \qquad \text{(IA-7)}$$

c'est-à-dire par le produit de l'énergie de surface γ et du facteur de dissipation irréversible en volume Φ (qui est lié aux pertes visqueuses dans le cas des polymères).
Le phénomène de dissipation est amplifié par "l'effet ventouse", produit par de minuscules bulles d'air piégées au sein de l'adhésif, qui a été mis en évidence par Leibler [20] récemment. Il permet de mieux comprendre pourquoi l'énergie nécessaire pour décoller un assemblage est largement supérieure à l'énergie des forces de liaisons attractives entre molécules.

Bilan de cette étude sur les théories de l'adhésion

Chacune des théories présentées rend compte de phénomènes particuliers, mais ne permet pas à elle seule de décrire la globalité des mécanismes de l'adhésion.
On peut cependant considérer que le processus de collage se déroule en plusieurs grandes étapes qui font intervenir ces différents mécanismes de l'adhésion (figure I-A-6):

- mise en contact des substrats avec la colle
- création de liaisons plus ou moins fortes et de portées variables, qui vont maintenir la cohésion de l'assemblage. Les énergies des différents types de liaisons sont rapportées dans le tableau I-A-2.

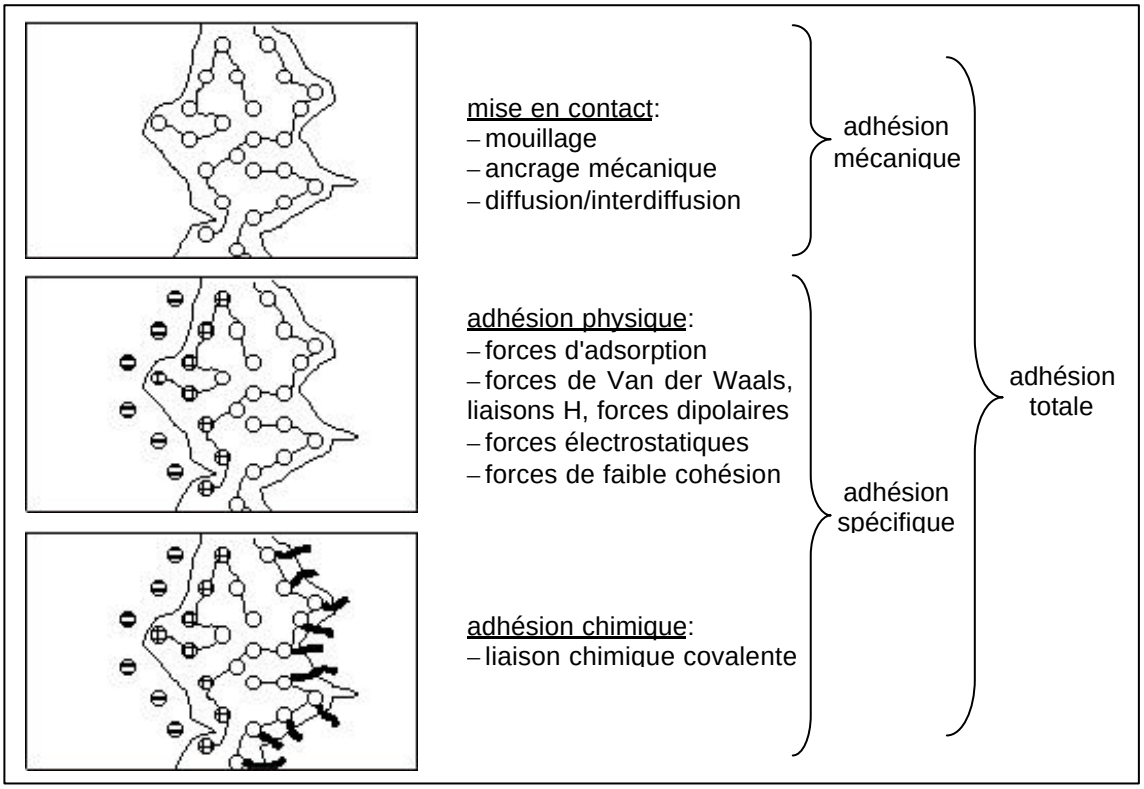


Figure I-A-6: Décomposition du processus de collage suivant les principaux mécanismes d'adhésion mis en jeu, d'après [21]

Type de liaison		Energie (kcal/mol)
Liaisons chimiques	ionique	100-250
	covalente	15-170
	métallique	27-83
Liaisons intermoléculaires	liaison hydrogène ou acide/base	<12
	dispersion (London)	<10
	dipôle-dipôle (Keesom)	<5
	dipôle-dipôle induit (Debye)	<0,5

Tableau A-I-2: Energies des différents types de liaisons intermoléculaires, d'après [22]

I.B. LES ADHESIFS STRUCTURAUX

Les colles utilisées en génie civil sont des colles dites 'structurales', c'est-à-dire qu'elles sont capables de conférer à un assemblage une résistance équivalente à celle des matériaux qui le constituent, tout en assurant le transfert des contraintes entre les deux substrats. Leur résistance en cisaillement doit être supérieure ou égale à 7 MPa et les colles doivent être utilisables dans les conditions de chantier.

Les adhésifs structuraux, comme tous les polymères, présentent des propriétés physico-chimiques qui évoluent dans le temps en fonction de l'environnement auquel ils sont soumis. Ces phénomènes de vieillissement sont susceptibles d'affaiblir le joint de colle, et doivent donc être pris en compte dans les modèles de durabilité. Devant la multiplicité des phénomènes mis en jeu, il nous paraît nécessaire de réaliser un inventaire des connaissances actuelles, de manière à pouvoir dégager les paramètres les plus importants.

Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons les grandes familles d'adhésifs qui permettent de couvrir l'ensemble des besoins du Génie Civil. Pour chacune de ces familles, nous aborderons les spécificités concernant les conditions de mise en œuvre et les propriétés physico-chimiques. Nous analyserons également les différents facteurs de vieillissement qui peuvent affecter la durabilité de ces adhésifs et nous décrirons les modèles phénoménologiques qui s'intéressent à la cinétique de ces vieillissements.

I.B.1. Généralités sur les adhésifs structuraux

La notion de colle structurale est apparue dans les années 1940, en Grande-Bretagne et en Allemagne, lors de la mise au point des polyuréthannes et des colles phénoliques destinées aux assemblages métal/métal dans l'aéronautique. Leur science s'est depuis largement développée, permettant la mise au point d'adhésifs de plus en plus performants. Cependant, la nature et les propriétés fondamentales de ces polymères restent les mêmes.

I.B.1.1. Les principales familles d'adhésifs utilisées en Génie Civil

Les colles, quel que soit leur état (liquide, pâte ou bien film), sont constituées de polymères organiques et appartiennent à l'une des trois catégories suivantes:

- les thermodurcissables, dont le réseau polymère possède une structure tridimensionnelle. Ils présentent une rigidité élevée et de très bonnes propriétés mécaniques,
- les thermoplastiques, constitués de chaînes linéaires, qui présentent en général des propriétés mécaniques inférieures à celles des thermodurcissables,
- les élastomères, très souples et peu résistants, mais qui présentent une très forte adhésivité.

Dans les deux premières catégories, on trouve les grandes familles de résines utilisées en génie civil: les époxydes, les polyuréthannes, les composés acryliques et les polyimides.
D'après une étude récente sur le collage [23], le secteur de la construction était le deuxième consommateur d'adhésifs en 2002 et représentait à lui seul 17% du marché mondial (3,6 milliards d'euros). En France, la part du secteur de la construction était encore plus élevée et se montait à 27% du marché des adhésifs (400 millions d'euros). Les époxydes et les polyuréthannes constituent la grande majorité des adhésifs utilisés dans ce secteur (90% en 1999). La consommation d'adhésifs dans le domaine de la construction concerne surtout le collage de papiers peints et la pose de revêtements de sols. On constate cependant une diversification des applications, notamment pour la réalisation de joints et de collages structuraux.

I.B.1.1.1. Les époxydes

Ce sont des thermodurcissables, mono ou bi-composants, qui se présentent sous la forme de produits liquides ou pâteux. La réaction de polycondensation entre la base époxyde (mélange de prépolymères comportant au moins deux groupements époxy ou oxyrane) et le durcisseur aminé (de fonctionnalité au moins égale à trois) ou dianhydride conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel. La figure I-B-1 illustre la réaction entre le diglycidyléther de bisphénol A ou DGEBA (qui est une des bases époxydes les plus couramment utilisée) et une diamine aliphatique.

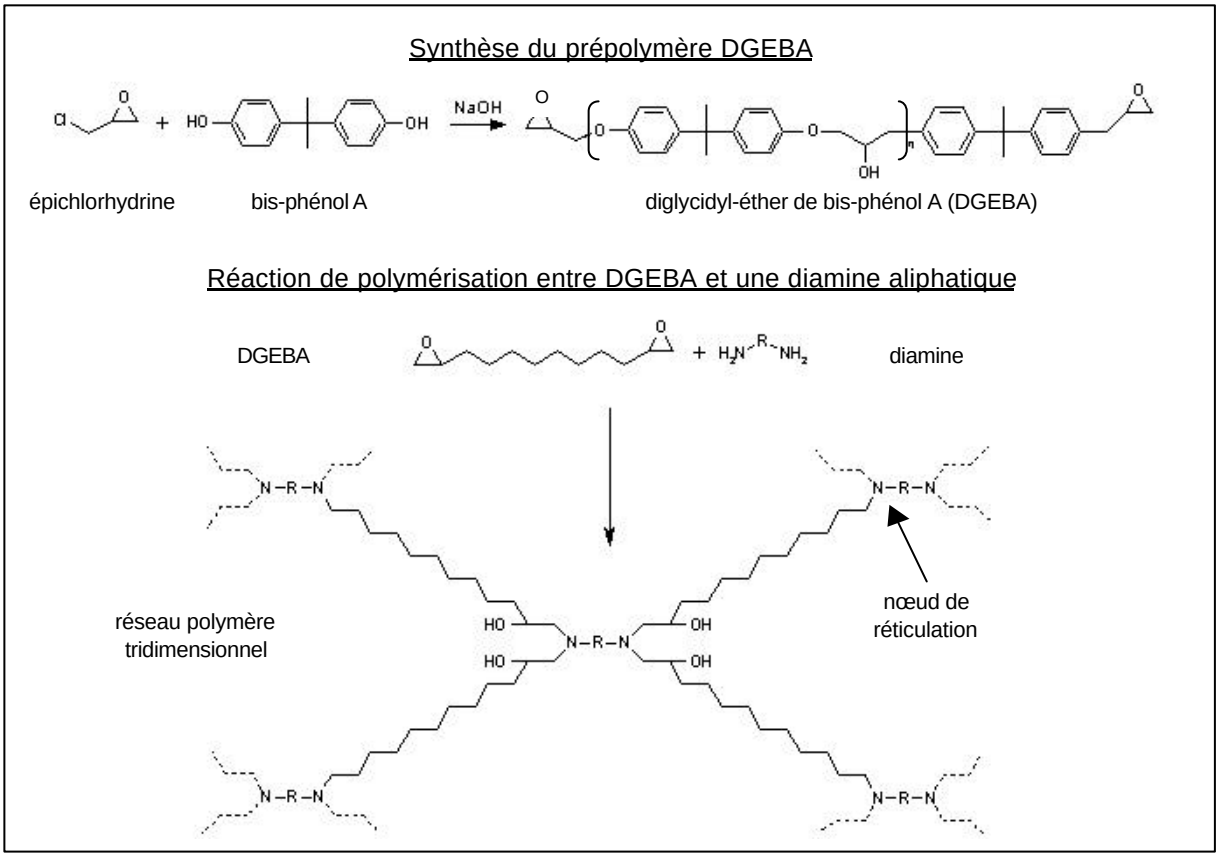


Figure I-B-1: Synthèse de DGEBA et exemple de réaction de polymérisation pour les colles époxydes (DGEBA+diamine)

Les époxydes [24,25,26] sont généralement utilisés pour réaliser des collages métal/métal ou métal/plastique qui seront soumis à des contraintes très élevées, notamment en cisaillement. Ils présentent une bonne adhésion sur la plupart des matériaux et une excellente résistance au vieillissement (en particulier, résistance aux huiles et aux solvants). Enfin, ils présentent une très bonne tenue en température.
L'utilisation d'une colle époxy monocomposant nécessite un préchauffage des parties à encoller et un étalement de la colle à une température supérieure à 120°C. De plus, ce type de colle est souvent nocif et relativement onéreux, ce qui explique la préférence de nombreux professionnels pour les adhésifs époxydes bi-composants.

I.B.1.1.2. Les polyuréthannes

Lorsqu'ils sont réactifs sans solvant ou à très haut extrait sec, les polyuréthannes constituent d'excellents adhésifs structuraux, avec une bonne tenue au pelage et à la déchirure. Ils sont obtenus par polyaddition entre un isocyanate et des polyesters ou des polyéthers branchés comprenant plusieurs groupements hydroxyles (figure I-B-2). La réticulation est catalysée par l'humidité ambiante, les polyuréthannes passant d'un état pâteux à un état élastique.

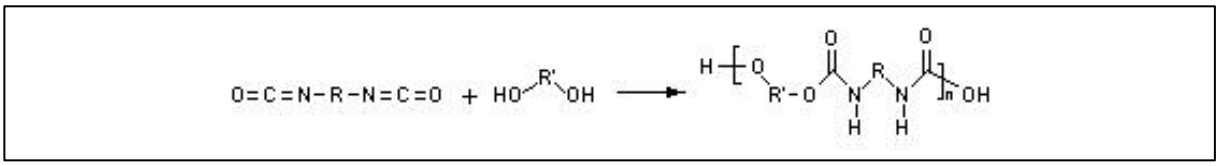


Figure I-B-2: Réaction de synthèse des polyuréthannes

Il s'agit en général de systèmes bi-composants, qui sont utilisés pour des collages mixtes entre substrats rigide/souple comme les assemblages métal/plastique. Les polyuréthannes se caractérisent par une élasticité et une souplesse importantes même à basse température, et possèdent une bonne adhérence, une excellente dureté et une résistance aux phénomènes de vieillissement. Leur prise est en général moins rapide que celle des époxydes. Leur résistance au cisaillement est plus faible que celle des autres colles structurales et leur mise en œuvre technique est très lourde (étalement difficile). Des polyuréthannes monocomposants se sont donc développés, auxquels on ajoute des activateurs pour accélérer la polymérisation.

I.B.1.1.3. Les acryliques

Il existe de nombreuses colles à base acrylique, les plus courantes étant les cyanoacrylates et les méthacrylates. Elles sont obtenues par polymérisation anionique (cas des cyanoacrylates) ou par polymérisation radicalaire (cas des méthacrylates).

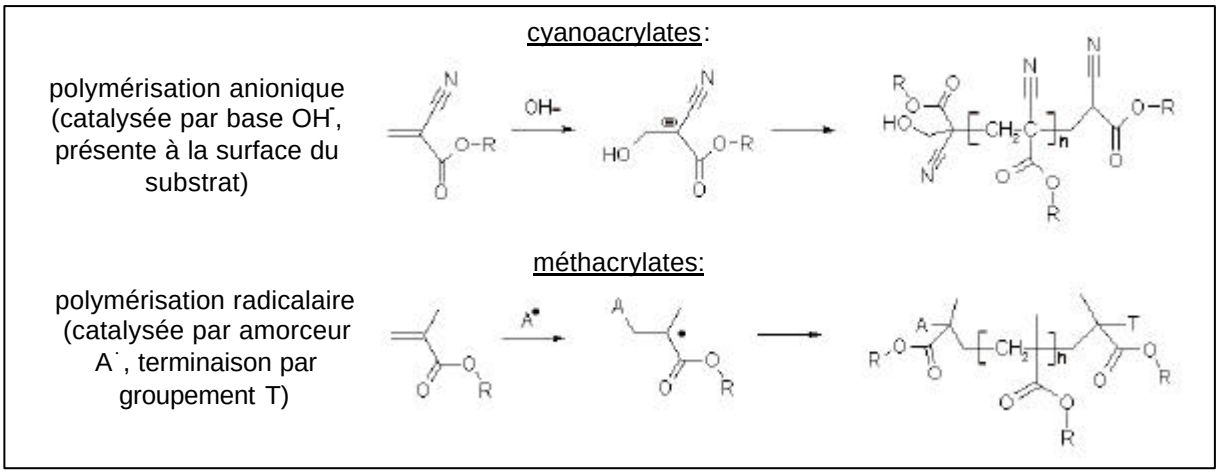


Figure I-B-3: Réactions de synthèse des cyanoacrylates et des méthacrylates

Ces adhésifs étaient réservés initialement aux assemblages métal/caoutchouc, mais leur usage s'est étendu aux collages de matériaux poreux et aux assemblages de précision ou de petites pièces. La mise en œuvre se fait par compression d'un film mince de monomères, qui peut adhérer à tous types de surfaces (même le téflon) sans utilisation d'un primaire d'adhésion. Les joints obtenus possèdent une résistance mécanique élevée et une bonne tenue aux solvants, mais leur résistance aux chocs et aux températures élevées est médiocre. On développe donc des 'acryliques modifiés' par adjonction d'un radical uréthanne et d'un peroxyde activateur pour gagner en résistance au cisaillement et élargir la plage des températures d'utilisation.

I.B.1.1.4. Les polyimides

Les polyimides sont des colles insolubles et infusibles, qui présentent l'avantage par rapport aux colles précédentes de résister aux très hautes températures. La réaction de réticulation se fait par polycondensation intermoléculaire entre un anhydride et une diamine secondaire, puis par polycondensation intramoléculaire, ce qui nécessite des températures élevées et de fortes pressions. La mise en œuvre des polyimides est donc très délicate.

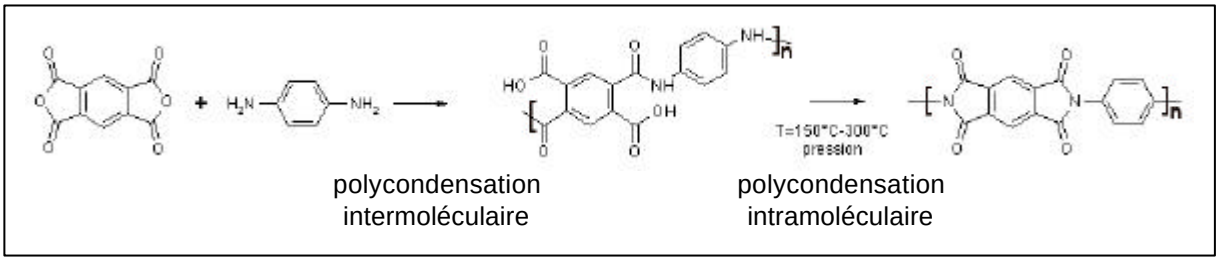


Figure I-B-4: Synthèse d'un polyimide classique, le polyimide A

Comparatif des performances des adhésifs structuraux

Les performances des différentes familles d'adhésifs sont résumées sur les figures I-B-5 et I-B-6. Les colles époxydes présentent de nombreux avantages par rapport aux autres sytèmes:

- excellente adhérence sur tous les substrats (tableau I-B-1),
- bonnes propriétés mécaniques,
- résistance aux agressions chimiques et prise en eau modérée,
- bonne tenue en température.

Cet ensemble de propriétés justifie la prédominance des résines époxydes dans le domaine du collage structural, quel que soit le secteur industriel considéré.

I.B.1.2. Spécificité des systèmes époxydes du Génie Civil

La formulation des résines époxydes destinées au Génie Civil peut être très différente de celle des résines utilisées dans d'autres secteurs industriels (aéronautique, électronique, etc…). En effet, elle doit répondre à un cahier des charges précis [27], qui est dicté par les conditions de chantier et par le type d'application auquel est destinée la résine.

La principale contrainte liée aux conditions de chantier est la nécessité de pouvoir polymériser le système époxyde à température ambiante (généralement sur une plage de températures comprises entre 5°C et 35°C). Ceci conditionne le choix des composants de base (prépolymère et durcisseur) qui doivent être suffisamment réactifs à ces températures. On privilégiera ainsi systématiquement les durcisseurs à base de diamines aliphatiques ou cycloaliphatiques à la place des amines aromatiques. Des catalyseurs peuvent également entrer dans la composition des systèmes commerciaux.

Les paramètres ajustables en fonction du type d'application sont:

- la consistance de la résine (viscosité, thixotropie). Certaines applications nécessitent l'utilisation de mélanges très fluides (injection de fissures, dépôt de primaire d'adhésion), tandis que d'autres applications requièrent des systèmes visqueux, pâteux ou thixotropes (scellement, collage). La figure I-B-7 définit les ordres de grandeur de la viscosité souhaitables en fonction du type d'application.
  Le niveau de viscosité peut être ajusté par l'adjonction:
  - de diluants non réactifs (dibutylphtalate, huile de ricin) ou de diluants réactifs (monoamines, polysulfures,…) dans le cas où l'on souhaite fluidifier le mélange,
  - de charges (sable, calcite, talc, ciment Portland, …) lorsque l'on souhaite au contraire épaissir la consistance.
- les propriétés du polymère après réticulation. Certaines applications peuvent nécessiter des propriétés particulières de l'adhésif dans les conditions de service (degré de souplesse élevé, résistance spécifique aux U.V., …). Des additifs adaptés sont alors incorporés dans la formulation pour conférer au réseau les propriétés souhaitées.

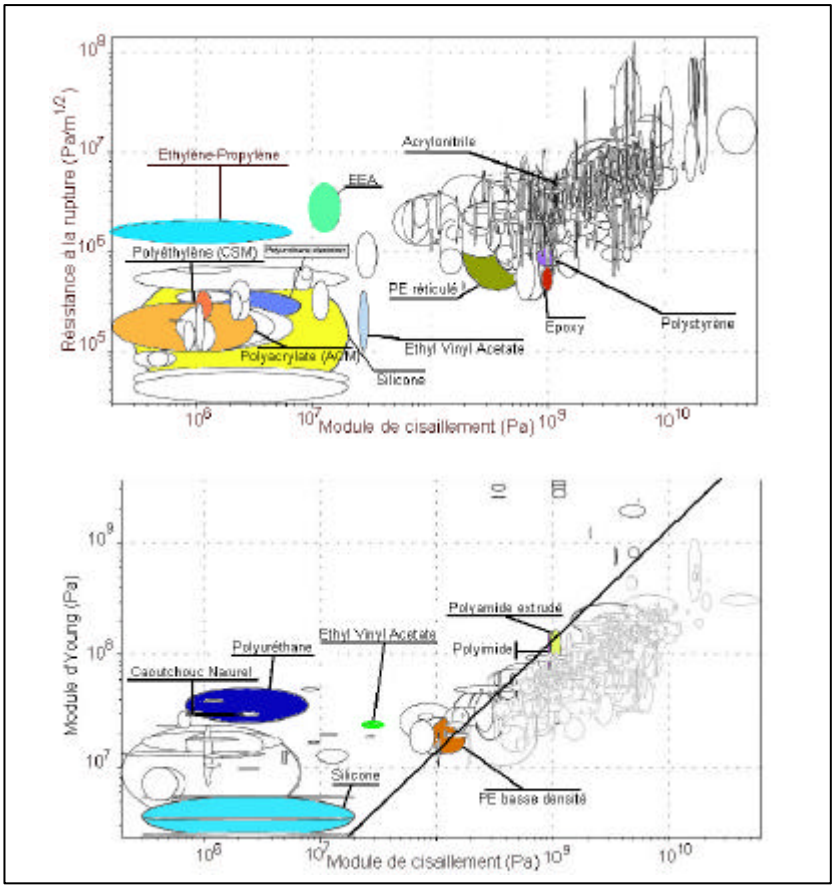


Figure I-B-5: Carte des propriétés croisées de certains polymères ou adhésifs usuels, d'après [28]

	Béton				
Béton	Ep Ps Pu Si	**Bois**			
Bois	Ep Ne Ni Pu Th	Ep Ne Pu Th	**Métaux**		
Métaux	Ep Ni Ps Si	Ep Ne Ps Pu	Ac An Cy Ep Ps	**PVC**	
PVC	Ni Pu	Ep Ni Th	Ep Ni	Th	**Verre**
Verre	Ep Si	Ep Si	Ac Ep Si	Ep Ni Th	Ac Ep Si

Ac = Acrylique modifiée
An = Acrylique anaérobie
Cy = Cyanoacrylate
Ep = Epoxyde
Ne = Néoprène
Ni = Nitrile
Ps = Polysulfure
Pu = Polyuréthane
Si = Silicone
Th = Thermofusible

Tableau I-B-1: Compatibilité colle/matériau pour plusieurs matériaux de construction, d'après [29]

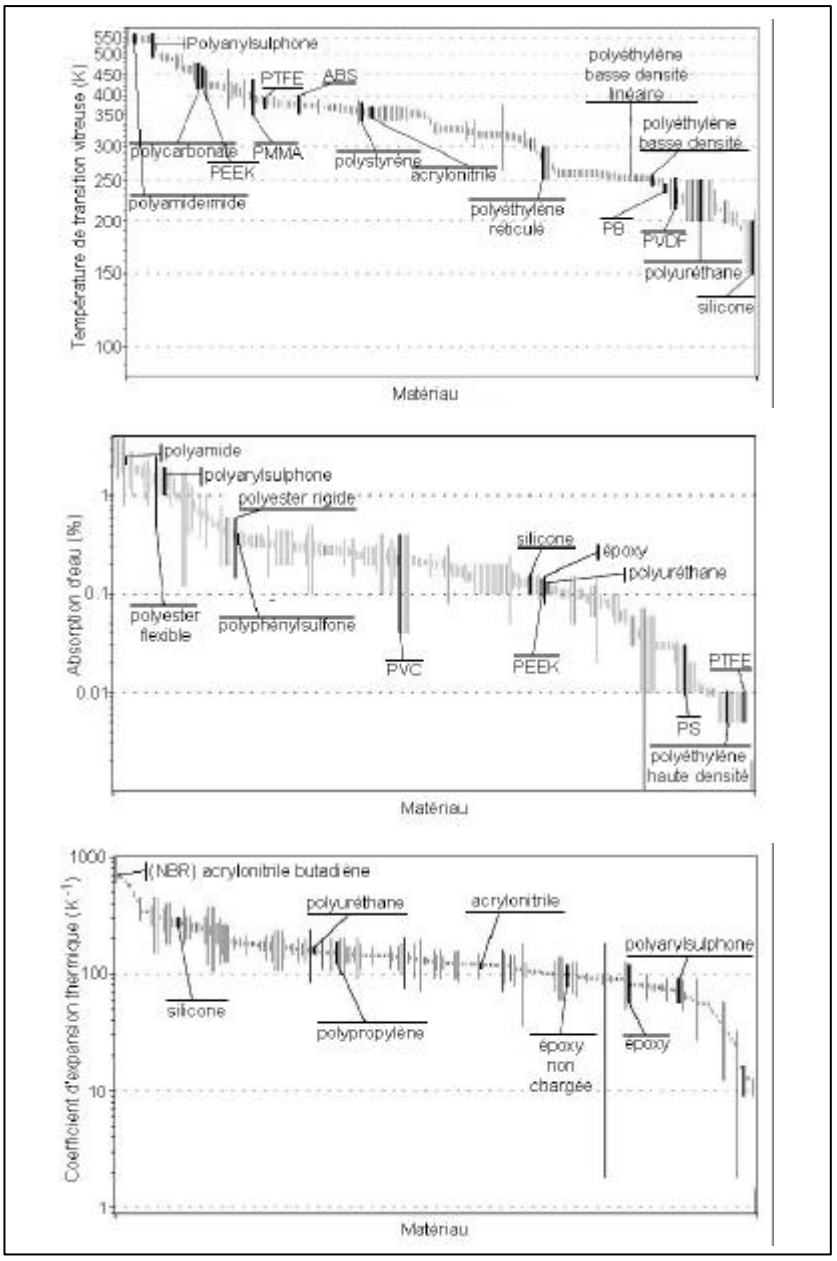


Figure I-B-6: Variation de différentes propriétés physiques en fonction du type d'adhésif, d'après [28]

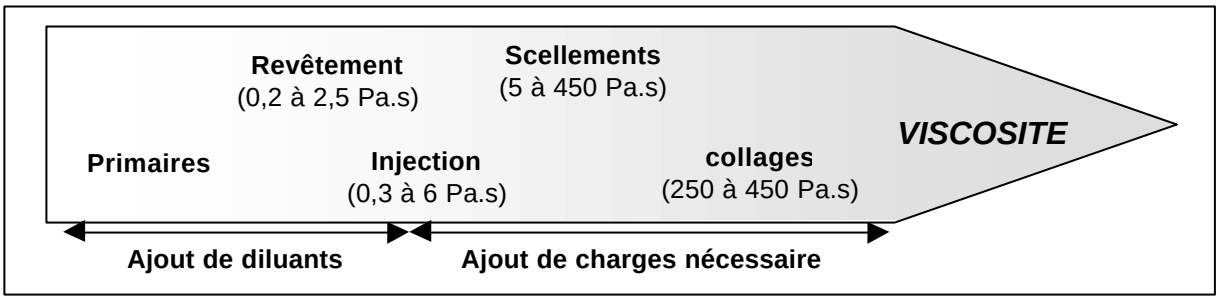


Figure I-B-7: Ordre de grandeur de la viscosité des systèmes époxydes en fonction de l'application en Génie Civil

I.B.1.3. Mise en œuvre

La grande diversité des formulations d'adhésifs et des natures de substrats à assembler justifie la multiplicité des méthodes de mise en œuvre.
Les techniques utilisées en Génie Civil peuvent comporter certains traitements spécifiques destinés à améliorer les performances des assemblages (préparation de la surface des substrats, utilisation de primaires d'adhésion, etc…).
Nous décrirons ici les principales étapes de la mise en œuvre d'un collage, et présenterons les techniques particulières que l'on peut rencontrer [20,21].

I.B.1.3.1. Préparation des surfaces

L'étude bibliographique sur les théories de l'adhésion a montré que l'ancrage mécanique lié à la pénétration de la colle dans les aspérités du substrat permet d'augmenter le niveau d'adhérence. Pour optimiser cette adhésion mécanique, il peut être intéressant:

- d'augmenter la rugosité du substrat pour favoriser l'accrochage de l'adhésif,
- d'améliorer le mouillage du substrat par la colle,
- d'éliminer les couches de faible cohésion sur le substrat.

C'est pourquoi il est souvent nécessaire de recourir à des traitements de surface du substrat pour améliorer la qualité du collage. De nombreuses méthodes de préparation de surface sont disponibles (traitements chimiques, mécaniques, électrochimiques, plasmas, etc…). Compte tenu des contraintes particulières du Génie Civil (dimension des pièces, nature des matériaux), les traitements les plus utilisés sont les suivants:

➢ *Les traitements mécaniques*

- **le sablage:**

Il se fait par projection d'une poudre abrasive (oxydes durs, corindons ou alumine) à grande vitesse sur la surface à encoller. On recouvre ensuite la surface traitée par un film protecteur (papier ou polyéthylène) ou par les premières enductions de colle pour éviter qu'elle ne soit endommagée ou contaminée.

- **l'abrasion par ponçage:**

Elle consiste à poncer la surface à encoller au moyen de revêtements abrasifs. Il faut ensuite prendre soin de nettoyer la surface pour se débarrasser des particules abrasives qui peuvent se déposer pendant l'opération. Les inclusions peuvent être éliminées par nettoyage chimique. Le traitement par ponçage est déconseillé dans le cas des surfaces métalliques.

➢ *les traitements chimiques (cas des métaux)*

- **le dégraissage aux solvants:**

On utilise généralement des dérivés d'hydrocarbures ou de chlore, en fonction de la nature des contaminants à éliminer et de celle du substrat. On se sert tout simplement de chiffons propres imprégnés de solvant, mais on peut également réaliser le traitement par immersion, par aspersion ou encore en phase vapeur.

- **le dégraissage par saponification:**

On effectue une réaction chimique appelée saponification (réaction d'hydrolyse des fonctions esters en milieu basique) qui va transformer les graisses animales et végétales en glycérine et en savon, qui peuvent ensuite être éliminés par rinçage.

- **le dégraissage par émulsification:**

Ce dégraissage consiste à émulsionner les contaminants non-saponifiables pour les faire passer en suspension en utilisant des produits de type 'sels de sodium' (silicates, tétraborates, …). Un traitement de ce type dure habituellement une dizaine de minutes à 90°C, et se termine par un rinçage à l'eau permutée.

- **le décapage chimique:**

Il sert à éliminer la couche d'oxyde des métaux. On effectue un traitement acide sur le fer et ses alliages et un traitement à base d'acide nitrique ou sulfurique dans le cas des aciers inoxydables. En ce qui concerne le cuivre et ses alliages, le traitement est plus délicat car il est réalisé à base de chlorure ferrique dans l'acide chlorhydrique ou nitrique, ou à base de permanganate d'ammonium ou encore de mélange sulfochromique. Il doit alors être suivi immédiatement par le collage. Dans le cas des alliages d'aluminium, on peut également compléter le décapage chimique par un décapage électrochimique.

D'une manière générale, le traitement de surface doit être choisi en fonction des substrats à encoller et de l'adhésif à mettre en œuvre, mais également en fonction des contraintes du chantier.

I.B.1.3.2. Primaires d'adhésion

Une fois les surfaces préparées, il peut être nécessaire d'appliquer des primaires d'adhésion. Ces composés remplissent deux rôles :

- un rôle de protection des surfaces traitées pour éviter toute nouvelle souillure avant le collage (absorption d'eau, de gaz, de poussières) qui diminuerait les propriétés adhésives,
- un rôle d'amélioration du mouillage et de l'adhérence colle/substrat en créant des points d'ancrage sur une surface où la colle n'adhérerait pas sans primaire (exemple de la figure I-A-2, où une molécule de primaire fait le lien entre les groupements hydroxydes du verre et la résine).

I.B.1.3.3. Réaction de prise

Lorsque les substrats ont été correctement préparés, le collage peut être réalisé. Il a souvent lieu en deux étapes :

- une étape d'encollage, rendue plus ou moins délicate par la viscosité de la colle et par la nécessité de préparer le mélange résine/durcisseur dans le cas des bi-composants, …
- une étape d'assemblage et de durcissement, pendant laquelle le maintien des éléments à assembler doit être assuré. Il peut également être nécessaire d'exercer un contrôle de la pression, de la température et de l'épaisseur du joint pendant cette phase.

Les techniques à mettre en œuvre pour effectuer ces deux étapes dépendent du type de colle ou de substrat utilisé.

➢ *Pour les colles à solvants,* il existe plusieurs procédés

- **Le collage humide:**

Il consiste à enduire de colle l'une des deux surfaces à assembler, puis à mettre les surfaces en contact. Les performances du joint de colle augmentent avec le temps de prise et la quantité de solvant évaporé. Cette technique est donc privilégiée dans le cas des matériaux poreux.

- **Le collage avec évaporation des solvants:**

Il s'agit d'une variante dans laquelle, après enduction des deux surfaces à assembler, on attend l'évaporation de la plus grande partie des solvants avant de procéder à la mise en contact des substrats.

- **Le collage par contact:**

Il est identique au collage par évaporation de solvant, à ceci près qu'on exercera une pression sur toute la longueur du joint afin que ce dernier développe plus rapidement ses performances optimales.

➢ *Pour les colles réactives thermodurcissables*

C'est le cas des adhésifs bi-composants tels que les systèmes époxydes utilisés en Génie Civil. Leur mise en œuvre comporte plusieurs étapes:

- mélange des constituants liquides (résine et durcisseur) dans les proportions stœchiométriques,
- encollage et mise en place des pièces à assembler,
- durcissement de l'adhésif par réaction de polymérisation, conduisant à la formation d'un réseau polymère tridimensionnel. Le temps de prise dépend en général de la température et de la présence de catalyseurs.

➢ *Pour les thermofusibles ou thermoplastiques*

L'adhésif, initialement solide, est ramolli par chauffage pour pouvoir être déposé sur l'une des surfaces à assembler, préalablement chauffée elle aussi. Après avoir réalisé le collage, on laisse refroidir le joint qui se solidifie progressivement.

Dans tous les cas, quels que soient l'adhésif et la technique de mise en œuvre utilisés, il est nécessaire d'attendre un temps suffisant avant de soumettre le joint de colle à des efforts. Dans de nombreux cas, il faut également mettre en place des systèmes permettant le maintien en position des pièces à assembler.

I.B.1.4. Principales caractéristiques physico-chimiques des adhésifs

Les propriétés de l'adhésif polymérisé vont conditionner la résistance du joint de colle et déterminer l'influence des conditions d'utilisation sur les performances de l'assemblage.
Ces caractéristiques essentielles du réseau polymère, que nous allons à présent aborder, sont la densité de réticulation, la température de transition vitreuse et les propriétés viscoélastiques [22].

I.B.1.4.1. La densité de réticulation

Lors de la polymérisation de l'adhésif, les monomères de la résine vont réagir avec le durcisseur pour former un réseau tridimensionnel. Chaque site de réaction

devient alors un nœud de réticulation, et la densité de ces nœuds va conditionner la cohésion interne du joint.
Un réseau dense est caractérisé par une mobilité moléculaire des chaînes réduite et par une rigidité élevée. Par contre, une faible densité de réticulation conduit à un réseau lâche, dont les chaînes vont pouvoir glisser les unes par rapport aux autres. La cohésion du réseau sera faible et le joint retransmettra mal les efforts entre les deux pièces assemblées.
La densité de réticulation dépend principalement de la nature des constituants de l'adhésif (masse molaire des monomères, fonctionnalité, …) et des conditions de mise en œuvre (rapport stœchiométrique, température de polymérisation).
Ces paramètres doivent être ajustés en fonction des applications envisagées: densité de réticulation élevée pour une rigidité et une résistance élevée du joint, densité plus faible pour des applications nécessitant une certaine souplesse ou ductilité de l'adhésif.

La densité de réticulation n du réseau est inversement proportionnelle à la masse moléculaire moyenne M_c entre nœuds de réticulation ou d'enchevêtrements. Elle peut être déterminée expérimentalement à partir du module E de l'adhésif selon la formule suivante:

$$\overline{E} = \frac{3 \cdot \rho \cdot R \cdot T}{M_c} \qquad \text{(IB-1)}$$

où: E est le module à l'état caoutchoutique à 50°C au-dessus de la température de transition vitreuse,
T est la température,
r la masse volumique du matériau
et R la constante des gaz parfaits.
Cette relation n'est valable que pour les adhésifs ne comportant pas de charges.

I.B.1.4.2. La température de transition vitreuse

Les polymères présentent expérimentalement un phénomène de transition vitreuse analogue à celui des matériaux amorphes comme le verre par exemple. Si l'on considère un polymère à l'état rigide (ou encore vitreux) et qu'on le réchauffe suffisamment, il va passer progressivement à l'état caoutchoutique. Cette transition, semblable à une transition thermodynamique du second ordre, se traduit par de fortes variations du module d'Young (figure I-B-8), du volume spécifique (figure I-B-10) ou encore du facteur d'amortissement tan δ (figure I-B-9). La température à laquelle ce phénomène de transition se produit est appelée température de transition vitreuse et notée T_g.

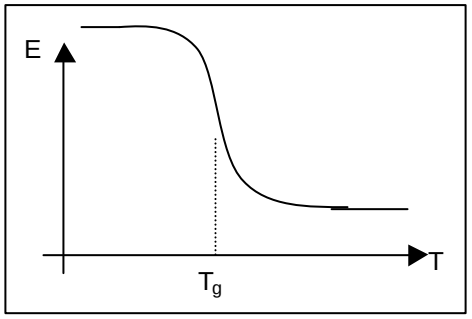


Figure I-B-8: Variation du module d'Young avec la température

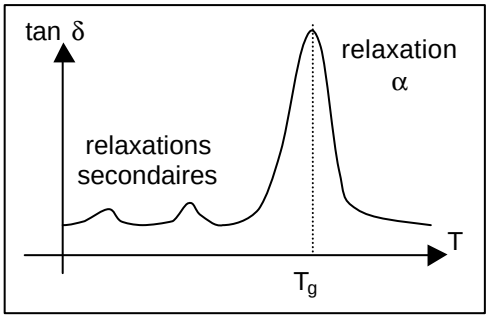


Figure I-B-9: Variation du facteur d'amortissement avec la température

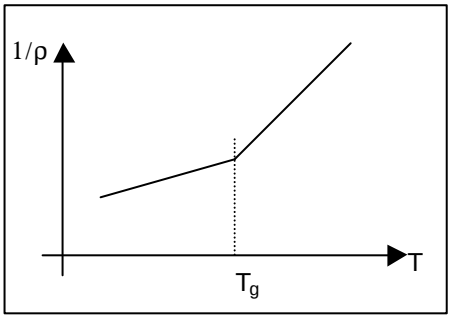


Figure I-B-10: Variation du volume spécifique avec la température

La température de transition vitreuse caractérise l'aptitude à la mobilité moléculaire des chaînes de polymère. En effet, en dessous de T_g, la cohésion du matériau est assurée par des interactions chimiques (nœuds de réticulation) mais également par des interactions physiques comme les liaisons polaires (liaisons hydrogène par exemple). Lorsque la température augmente, l'énergie apportée au réseau va permettre de franchir les barrières d'activation de certains mouvements moléculaires. On commence alors à voir apparaître des relaxations de type secondaire (ou relaxations sous-vitreuses) liées à la mobilité localisée de segments de chaîne. A la température de transition vitreuse, toutes les interactions physiques sont rompues et on observe une mobilité des chaînes à grande distance.

La transition vitreuse présente un caractère cinétique très marqué : on peut observer expérimentalement une forte dépendance de la température de transition vitreuse avec la vitesse de refroidissement ou de chauffage (figure I-B-11), ou encore avec la fréquence de sollicitation (figure I-B-12) selon la propriété macroscopique qui est mesurée.

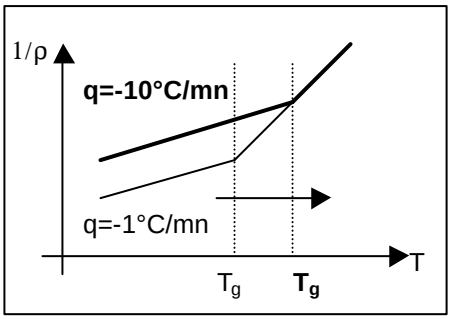


Figure I-B-11: Effet de la vitesse de refroidissement sur la température de transition vitreuse

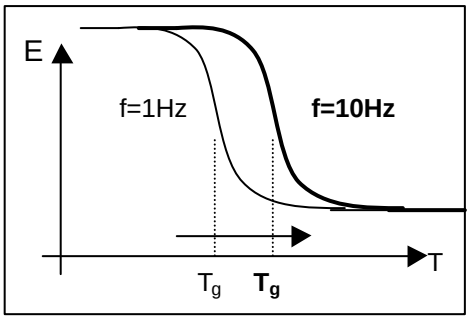


Figure I-B-12: Effet de fréquence de sollicitation sur la température de transition vitreuse

Plusieurs théories peuvent décrire et expliquer cette transition vitreuse. La plupart sont des théories cinétiques, la plus connue étant la théorie WLF (Williams, Landel et Ferry) ou théorie du volume libre [30]. En effet, la transition vitreuse étant due aux mouvements des différents groupements des chaînes polymères, elle ne peut se produire que si le volume non occupé utilisable ou volume libre v_f est suffisant.

Ainsi, pour une température *T* donnée:

$$v_f(T) = v_f(T_g) + \alpha_f \cdot (T - T_g) \text{ avec } \alpha_f = (\beta_f - \beta_g) \qquad \text{(IB-2)}$$

où: a_f est la différence entre les coefficients d'expansion thermique de l'état caoutchoutique b_f et celui de l'état vitreux b_g, c'est-à-dire le coefficient d'expansion thermique du volume libre.

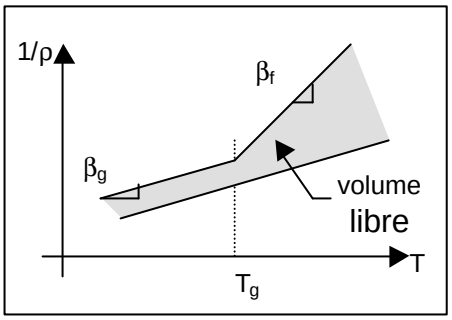


Figure I-B-13: Variation du volume libre avec la température

Le développement de cette théorie permet de mettre en évidence une équivalence temps/température. En effet, si on note f la fréquence de sollicitation (ou τ un temps caractéristique) et T la température, l'indice 0 caractérisant un état pris comme référence, alors on aura:

$$\log(a_{T/T_0}) = \log\left(\frac{f_0}{f}\right) = \log\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right) = \frac{-c_1^0 \cdot (T - T_0)}{c_2^0 + (T - T_0)} \qquad \text{(IB-3)}$$

où: c_1^0 et c_2^0 sont des constantes caractéristiques du matériau.

En ce qui concerne l'aspect thermodynamique du problème, il est pris en compte par la théorie de Gibbs et Di Marzio [31], basée sur la formation d'agrégats, de coalescence et de percolation des segments en mouvement. On peut remarquer que la transition vitreuse, du fait de la coopérativité des mouvements engagés, n'est pas une transition de type arrhénien. On ne peut donc définir, au mieux, qu'une énergie d'activation apparente. Ce n'est pas le cas des différentes transitions secondaires qui étant dues à des mouvements isolés présentent un comportement arrhénien et possèdent une énergie d'activation.

Toutes ces théories permettent de justifier certaines influences observées expérimentalement:

- influence de la densité de réticulation. La température de transition vitreuse augmente avec la densité de réticulation,
- influence de l'unité chimique de la colle sur la température de transition vitreuse: des chaînes latérales ou des molécules jouant le rôle de rotule (molécule d'oxygène par exemple) vont faciliter les mouvements moléculaires et abaisser T_g, alors que des segments fortement rigides (noyaux benzéniques ou groupements polaires) vont l'augmenter,
- pour des mélanges homogènes de polymères, la température de transition vitreuse est comprise entre celles des deux polymères de départ et dépend des fractions de mélange de chacun.

I.B.1.4.3. Propriétés viscoélastiques des polymères

L'adhésif est constitué de chaînes reliées entre elles par des nœuds chimiques ou simplement entremêlées qui vont pouvoir se tendre et glisser les unes par rapport aux autres lorsque l'on va appliquer un chargement. La réponse du polymère aux contraintes imposées sera donc de type visco-élastique, c'est-à-dire intermédiaire entre une réponse élastique (aux temps courts, simple extension des chaînes) et une réponse visqueuse (pour des temps plus longs, les chaînes vont pouvoir se réorganiser et glisser les unes par rapport aux autres). De plus, les nœuds de réticulation des colles vont permettre à ce phénomène d'être partiellement réversible, la partie irréversible provenant des glissements des chaînes les unes par rapport aux autres.

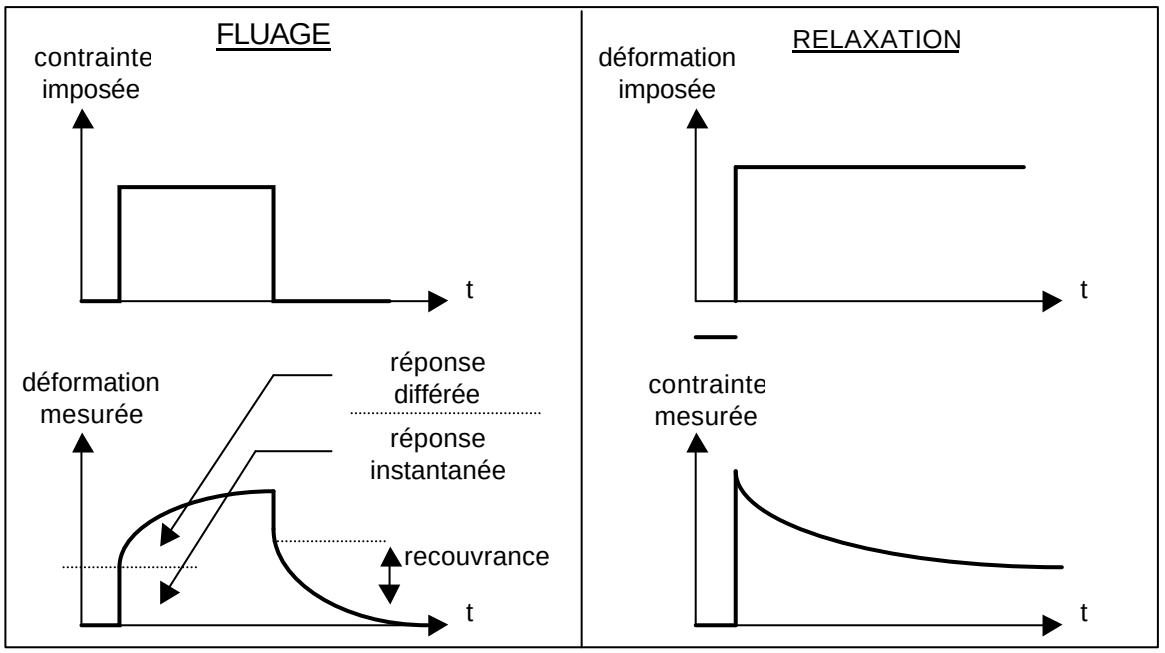


Figure I-B-14: Réponse viscoélastique typique des polymères réticulés

On note s la contrainte imposée et e la déformation mesurée. Les caractéristiques viscoélastiques de la colle sont le module d'Young E et la viscosité h.

Plusieurs modèles phénoménologiques sont généralement utilisés pour décrire ces phénomènes:

- le modèle de **Kelvin-Voigt** qui combine un amortisseur et un ressort en parallèle. Il sert surtout pour décrire le fluage, c'est-à-dire l'augmentation progressive de la déformation mesurée pour une sollicitation imposée.

$$\sigma = E \cdot \varepsilon + \eta \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} \qquad \text{(IB-4)}$$

- le modèle de **Maxwell** qui combine un amortisseur et un ressort en série. Il décrit plus spécifiquement la relaxation de la force nécessaire pour maintenir une déformation imposée.

$$\frac{1}{E} \cdot \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} = 0 \qquad \text{(IB-5)}$$

- le modèle **standard linéaire** qui combine en parallèle le modèle de Maxwell et un deuxième ressort. Il décrit aussi bien le fluage que la relaxation.

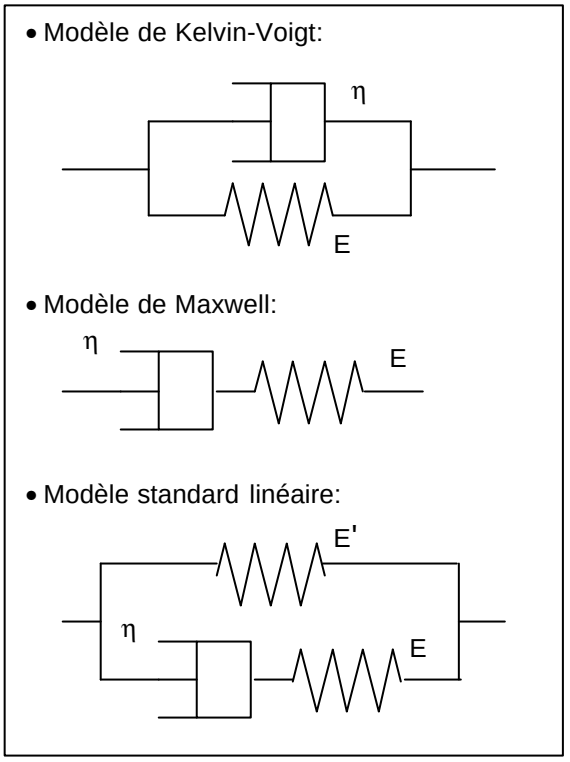


Figure I-B-15: Principaux modèles viscoélastiques

Remarque: l'utilisation du principe de superposition de Boltzmann permet de combiner le ressort et l'amortisseur à volonté pour obtenir des modèles de plus en plus proches de la réalité mais également de plus en plus complexes.

Le caractère visqueux de la colle est particulièrement marqué pour des réseaux faiblement réticulés. En effet, les chaînes peuvent alors facilement glisser les unes par rapport aux autres et produire des phénomènes de fluage ou de relaxation importants.

Bilan de l'étude sur les adhésifs employés en Génie Civil

Cette partie de l'étude bibliographique nous a permis de dégager les points suivants:

- les adhésifs les plus utilisés en Génie Civil sont les systèmes époxydes et polyuréthannes,
- lors de la mise en œuvre, les méthodes de préparation de surface les plus courantes sont le sablage et éventuellement le ponçage. Ce sont les seules méthodes compatibles avec la dimension des ouvrages.
- la température de transition vitreuse T_g, qui constitue une frontière entre les états vitreux et caoutchoutique, est un paramètre primordial des adhésifs. Cette température caractéristique dépend de la nature des monomères utilisés et du déroulement de la polymérisation. En effet, une polymérisation incomplète ne permet pas d'obtenir une densité de réticulation élevée et conduit à une T_g relativement basse.

$\Rightarrow$ Le choix de l'adhésif, la préparation des substrats et les conditions de polymérisation sont donc primordiales et affectent directement les performances des assemblages collés.

Nous allons à présent nous intéresser aux facteurs extérieurs qui peuvent influencer la durabilité des assemblages dans les conditions de service.

I.B.2. Facteurs de vieillissement des adhésifs structuraux

Les adhésifs structuraux sont utilisés depuis une période relativement récente dans le Génie Civil, mais ils le sont depuis beaucoup plus longtemps dans d'autres domaines industriels comme celui des transports (aéronautique, automobile). Les paramètres qui gouvernent le vieillissement de ces adhésifs ont donc largement été étudiés en raison des contraintes sécuritaires sévères qui peuvent exister dans ces domaines industriels [32]. De ce fait, la littérature consacrée à la durabilité des polymères est relativement abondante, et nous avons pu y trouver une information exhaustive.

Dans la suite de ce chapitre, nous aborderons les différents mécanismes de dégradation, liés soit à des vieillissements environnementaux, soit à l'action de sollicitations mécaniques extérieures. Nous sélectionnerons ceux qui sont susceptibles d'affecter les propriétés des joints de colle dans les applications du Génie Civil.

I.B.2.1. Sensibilité aux facteurs environnementaux

I.B.2.1.1. Le phénomène de vieillissement physique

➢ *Description du phénomène:*

Le vieillissement physique est directement lié à la nature viscoélastique du réseau polymère et au phénomène de transition vitreuse. Il correspond à une évolution de la configuration thermodynamique des chaînes macromoléculaires et s'accompagne de variations importantes des propriétés de l'adhésif [33]. Toutes les caractéristiques peuvent être concernées: volume spécifique, enthalpie, chaleur spécifique, propriétés mécaniques et diélectriques… Le vieillissement possède donc lui aussi un aspect thermodynamique (dépendance en température) et un aspect cinétique (dépendance en temps).

Considérons par exemple l'évolution du volume spécifique (figures I-B-16 et I-B-17):

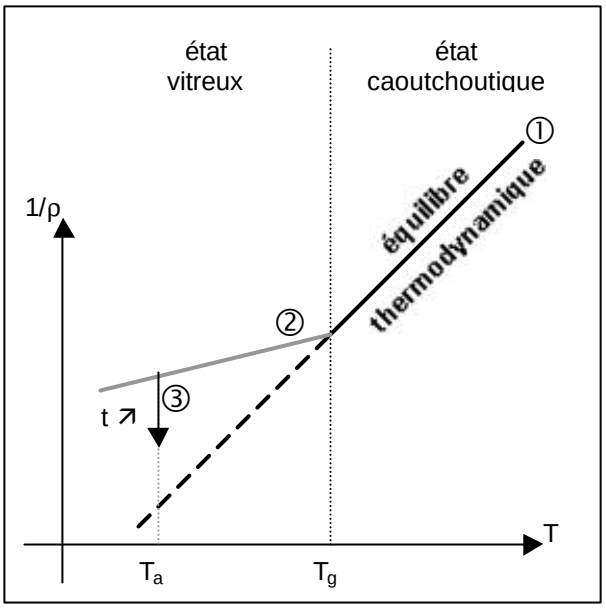


Figure I-B-16: Evolution du volume spécifique lors du refroidissement d'un polymère à partir de l'état caoutchoutique

① On prend comme point de départ le polymère à l'état caoutchoutique ($T>T_g$) et on refroidit le matériau à vitesse constante. Tout le long de la droite d'équilibre, on passe constamment d'un état d'équilibre thermodynamique à un autre.

② On atteint la température de transition vitreuse qui marque la limite entre l'état caoutchoutique et l'état vitreux qui est un état figé hors équilibre. La suite du refroidissement va donc se faire le long d'une droite hors équilibre.

③ Une fois la température ambiante T_a atteinte, on maintient le polymère à température constante pendant un temps t_a.

Le réseau étant dans un état hors équilibre thermodynamique, les chaînes macromoléculaires vont se réorganiser avec le temps pour se rapprocher de la configuration d'équilibre. C'est ce phénomène qu'on appelle le vieillissement physique. Il va se traduire par une compacification et une densification du réseau, ainsi que par une évolution des propriétés physiques et mécaniques. Plus le polymère sera maintenu à la température de vieillissement T_a, plus les modifications de propriétés seront importantes.

Le vieillissement physique est un phénomène réversible. Pour faire disparaître ses effets sur le réseau polymère, il suffit en effet de chauffer le matériau au-dessus de T_g, dans le domaine d'équilibre thermodynamique.
Ainsi, si l'on chauffe le polymère précédent à la même vitesse que celle utilisée pour le refroidir (figure I-B-17):

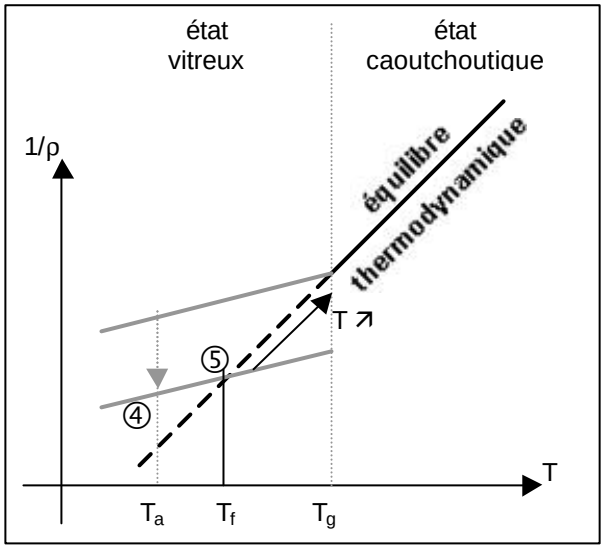


Figure I-B-17: Evolution du volume spécifique lors d'une montée en température du polymère à partir de l'état vitreux

④ On va suivre une droite hors équilibre qui aura la même pente que la droite du refroidissement du fait que l'on travaille à la même vitesse.

⑤ On rejoint la droite d'équilibre thermodynamique à une température T_f inférieure à T_g: il s'agit d'une température de transition vitreuse fictive. En effet, au-dessus de cette température, on repasse à l'état d'équilibre (état caoutchoutique).

Enfin, le vieillissement physique observé sera d'autant plus important que la température de vieillissement sera proche de la transition vitreuse. Si l'on est très en dessous de T_g, alors l'écart entre l'état hors équilibre et l'état d'équilibre thermodynamique sera très important et les effets du vieillissement physique seront négligeables car la mobilité moléculaire réduite ne permettra pas aux chaînes de se réorganiser. Par contre, pour des températures proches de la température de transition vitreuse, c'est-à-dire comprises entre T_g *- 50°* et T_g, la réorganisation des chaînes sera plus facile et le vieillissement physique sera important.

➢ *Effets du vieillissement physique*

La plupart des colles structurales utilisées dans le Génie Civil sont mises en œuvre à la température ambiante et, de ce fait, présentent des températures de

transition vitreuse relativement proches de l'ambiante. Le vieillissement physique sera donc un phénomène non négligeable pour ces adhésifs.

Les principales modifications de propriétés liées au vieillissement physique sont les suivantes [34]:

- en cisaillement comme en traction, les modules de conservation *G'* et *E'* semblent augmenter linéairement avec le logarithme du temps, alors que l'amplitude du pic de l'angle de perte (*tan d*) décroît,
- en fluage, la réponse du matériau polymère est décalée vers les temps longs, de même que le phénomène de relaxation de contrainte,
- en élongation ou en flexion, les ruptures se produisent pour des sollicitations de plus en plus faibles au fur et à mesure que le temps de recuit, c'est-à-dire le temps passé à la température de vieillissement, augmente. Cette diminution de la résistance en flexion et en traction traduit une fragilisation du matériau,
- le seuil de plasticité augmente avec le temps, de même que l'amplitude de rhéoramolissement (diminution de la contrainte au seuil d'écoulement plastique).

Les décalages expérimentaux peuvent dans la plupart des cas être superposés de façon à obtenir une courbe maîtresse (figure I-B-18), ce qui permet, en définissant des coefficients de décalage, d'évaluer la réponse du matériau vieilli à partir du comportement initial.

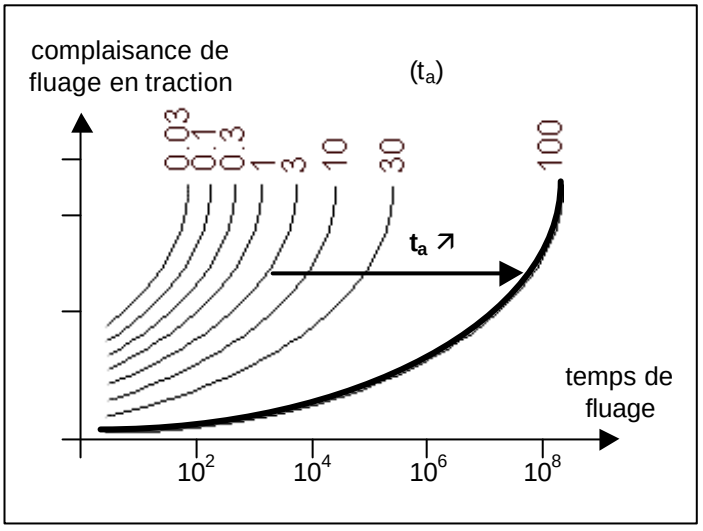


Figure I-B-18: Superposition des courbes de complaisance en fluage obtenues à différents temps de vieillissement, en vue d'établir une courbe maîtresse

➢ *Modélisation du vieillissement physique*

Pour les adhésifs dont la température de transition vitreuse est proche de celle de la température d'utilisation, plusieurs modèles permettent de définir et de calculer des coefficients de décalage pour modéliser les effets observés expérimentalement.

- **Théorie du volume libre**

En s'inspirant de l'équation VTF (Vogel, Tammann, Fulcher), Doolittle (1951) [35] propose une équation empirique qui décrit la viscosité h en s'appuyant sur la fraction de volume libre *f* :

$$\ln \eta = a + \frac{b}{f} \qquad \text{(IB-6)}$$

où *a* et *b* sont des constantes (*b* est proche de 1), la fraction de volume libre étant définie de la façon suivante:

$$f = \frac{v - v_o}{v} = \frac{v_f}{v} \qquad \text{(IB-7)}$$

avec *v* le volume réel , v_f le volume libre et v_o le volume occupé.

Une interprétation physique est donnée par Cohen et Turnbull (1959) [36], qui considèrent que les différents segments de chaînes sont bloqués par leurs voisins et ont besoin d'un volume libre critique pour pouvoir entrer en mouvement.
La théorie WLF (vue précédemment -résultat principal I-B-3) vient compléter cette description en exprimant les variations de volume libre avec la température à l'aide d'un coefficient d'expansion thermique. Les deux théories sont reliées par les expressions suivantes:

$$C_1^0 = \frac{b}{2{,}3 \times f_0} \text{ et } C_2^0 = \frac{f_0}{\alpha_f} \qquad \text{(IB-8)}$$

où f_0 est la fraction de volume libre à T_0 et a_f le coefficient d'expansion thermique du volume libre.
Cette théorie est très utilisée en raison de sa simplicité.

- **Théorie thermodynamique de Gibbs et DiMarzio (1958) [27]: l'entropie configurationnelle**

Si on considère l'arrangement entre chaînes macromoléculaires, il existe des conformations de haute et de basse énergies. Pour que tout changement conformationnel soit possible, les mouvements de chaînes doivent pouvoir se faire, ce qui nécessite l'existence de sites vacants. On suppose que toute l'énergie est libérée par le matériau amorphe lors d'une transition thermodynamique du second ordre à la température T_2, mais qu'elle est en permanence masquée par la transition vitreuse.
Les mouvements de chaîne vont dans un premier temps se limiter aux sauts des extrémités ou aux sauts de deux ou trois segments, par coopérativité. Si la chaîne s'équilibre, alors il va y avoir formation d'agrégats dont la taille va augmenter avec le temps. Aux temps très longs, on aura coalescence et percolation des domaines en mouvements: la mobilité devient continue.

Soit S_c l'entropie conformationnelle, alors la viscosité du matériau peut s'exprimer de la façon suivante:

$$\ln \eta = B + \frac{C}{T \cdot S_c} \qquad \text{(IB-9)}$$

avec *B* et *C* deux constantes. Comme dans le cas du volume libre, la théorie WLF peut être déduite de cette relation en supposant que l'entropie conformationnelle S_c dépend de la température (figure I-B-19).

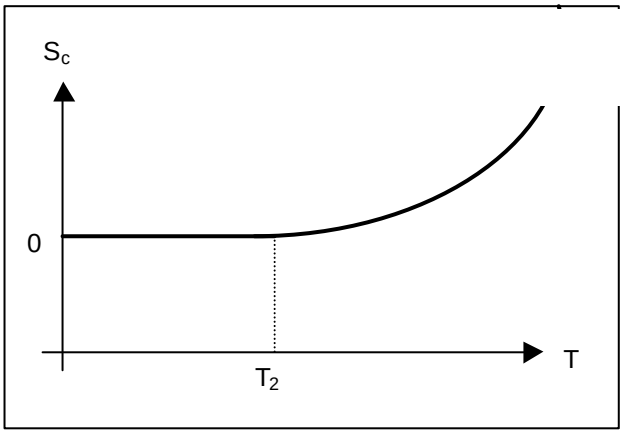


Figure I-B-19: Evolution de l'entropie conformationnelle S_c avec la température

- **Modèle de Moynihan, Hodge et al**

Les deux modèles précédents ont servi de base à de nombreuses théories de relaxation de l'enthalpie et du volume. Moynihan (1976) [37] a, le premier, établi un lien entre la viscosité et le temps de relaxation t, la dépendance de t avec la température et la structure étant donnée par l'équation suivante:

$$\tau(T, T_f) = \tau_0 \cdot e^{\left[\frac{x \cdot \Delta h^*}{R \cdot T} + \frac{(1-x) \cdot \Delta h^*}{R \cdot T_f}\right]} \qquad \text{(IB-10)}$$

où T_f est la température fictive et t_0 est le temps de relaxation pour l'équilibre $T=T_f$ à une température infiniment grande. Le paramètre *x* définit les contributions respectives de la température et de la structure au temps de relaxation. On suppose de plus que la dépendance en température à l'équilibre est de type arrhénien, avec une énergie d'activation Dh^*.

Cette équation est équivalente aux deux théories précédentes si on considère un intervalle étroit de température autour de la transition vitreuse.

Remarque: la non-linéarité introduite permet d'analyser des histoires thermiques complexes en introduisant un temps réduit qui est fonction de la température, de la température fictive et de l'histoire thermique.

Ce modèle nécessite également l'introduction d'une distribution de temps de relaxation, généralement décrite par la fonction réponse de Kohlrausch (1866), Williams et Watts (1970) [38,] , appelée fonction KWW:

$$\phi(t) = e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta}} \qquad \text{(IB-11)}$$

avec b inversement proportionnel à la largeur de la distribution des temps de relaxation.

Pour prédire la réponse du matériau à n'importe quelle histoire thermique, il suffit de combiner ces deux équations (IB-10 et I-B-11) à une équation constitutive de type cinétique, dans laquelle la vitesse d'approche de l'équilibre à température constante est proportionnelle à l'écart à l'équilibre:

$$\frac{dT_f}{dt} = -\frac{T_f - T}{\tau(T, T_f)} \qquad \text{(IB-12)}$$

Cette théorie a permis de décrire un certain nombre de caractéristiques de la relaxation structurale [39]. Toutefois, des écarts ont pu être constatés selon les conditions de vieillissement choisies, peut-être dus au choix de la fonction KWW décrivant la distribution des temps de relaxation.

- **Modèle de Kovacs, Aklonis, Hutchinson et Ramos (1979) [40]**

La base de ce modèle est la même que pour celui de Moynihan et al, mais le temps de relaxation t_i est ici exprimé de la façon suivante:

$$\tau_i(T, \delta) = \tau_{ir} \cdot e^{-\theta \cdot (T - T_r)} \cdot e^{-(1-x)\cdot\theta\cdot\delta/\Delta\alpha} \qquad \text{(IB-13)}$$

où T_r est la température de référence, t_{ir} est le temps de relaxation à la température de référence, d est l'écart relatif par rapport à l'équilibre volumique et Da est la différence entre le coefficient d'expansion thermique à l'état liquide et celui à l'état vitreux, c'est-à-dire:

$$\delta = \frac{v - v_\infty}{v_\infty} \text{ avec } v_\infty \text{ le volume à l'équilibre} \qquad \text{(IB-14)}$$

L'équation correspondante pour l'enthalpie de relaxation s'écrit alors avec d_H au lieu de d (où d_H est l'écart par rapport à l'enthalpie à l'équilibre):

$$\tau_i(T, \delta_H) = \tau_{ir} \cdot e^{-\theta \cdot (T - T_r)} \cdot e^{-(1-x)\cdot\theta\cdot\delta_H/\Delta C_p} \qquad \text{(IB-15)}$$

où DC_p est la différence entre la capacité calorifique à l'état liquide et celle à l'état vitreux, et $\delta_H = H_t - H_\infty$ avec H_t l'enthalpie au temps t et $H_¥$ l'enthalpie à l'équilibre.

Remarque: ce modèle est équivalent au modèle précédent, pour des températures proches de la transition vitreuse, en prenant:

$$\theta = \frac{\Delta h^*}{R \cdot T_g^{\,2}} \qquad \text{(IB-16)}$$

De même, l'équation décrivant la cinétique de relaxation est la même, à ceci près qu'il faut l'exprimer avec la variable d :

$$\frac{d\delta}{dt} = -\frac{\delta}{\tau(T,\delta)} \qquad \text{(IB-17)}$$

L'expression en d_H est équivalente

La différence essentielle par rapport au modèle précédent réside dans la distribution des temps de relaxation utilisée. Ici, il s'agit d'une distribution discrète où l'indice i représente le $i^{ème}$ élément des N temps de relaxation:

$$\frac{d\delta_i}{dt} = -\frac{\delta_i}{\tau_i(T,\delta)} \quad \text{et} \quad \delta = \sum_{i=1}^{N} \delta_i \qquad \text{(IB-18)}$$

On a alors $\tau_r = \sum_{i=1}^{N} g_i \cdot \tau_{ir}$ où g_i est un coefficient de pondération.

Cela permet de faire varier chaque temps de relaxation élémentaire de la même façon avec les variations de structure. Deux effets sont donc observés: une décroissance en amplitude de chacune des contributions, et un décalage le long de l'axe des temps (figure I-B-19):

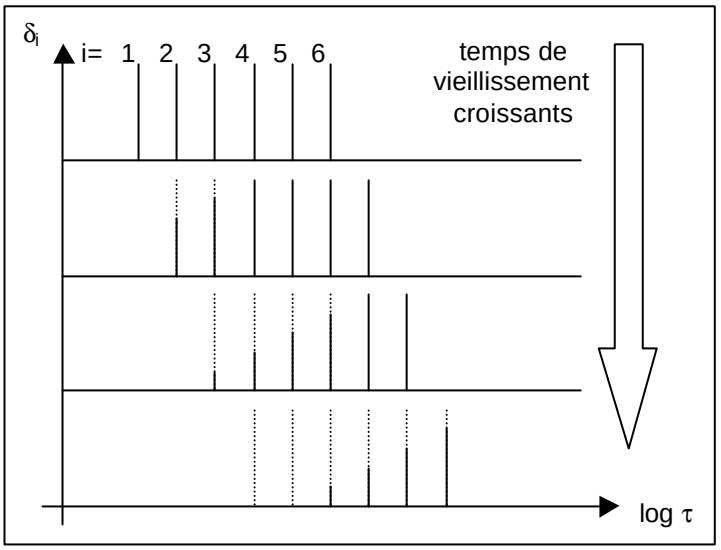


Figure I-B-20: Décroissance en amplitude et décalage le long de l'axe des temps avec des temps de vieillissement croissants obtenus par le modèle de Kovacs, Aklonis, Hutchinson et Ramos [40]

- **Théorie de Robertson, Simha, Curro (1984) [41]**

Les modèles précédents sont essentiellement des modèles phénoménologiques. La théorie de Robertson, Simha et Curro, quant-à-elle, part d'un modèle physique décrivant les différentes relaxations moléculaires en examinant les réarrangements localisés qui peuvent avoir lieu. Une cellule modélisant le volume libre est mise en place, une équation d'état réduite pouvant y être écrite en terme de fraction de volume libre. Les transitions d'un état à un autre

dépendent non seulement du volume libre disponible, mais également de l'état de la cellule voisine. Le volume libre est supposé distribué selon une loi binomiale.
Cette théorie décrit relativement bien les expériences pour lesquelles un seul saut de température est effectué. Cependant des divergences apparaissent dans la zone de relaxation finale.

- **Modèle de couplage**

Ce modèle a initialement été proposé par Ngai (1979) [42]. Contrairement aux autres modèles qui étaient thermorhéologiquement simples, celui-ci introduit un paramètre de couplage *n*, qui peut varier au cours de la relaxation en fonction de la température et de la structure: *n(T,d)*. Il considère en effet que la relaxation des espèces primaires dépend des espèces voisines, et le paramètre *n*, $0 \leq n \leq 1$, exprime la force de ce couplage (les relaxations sont d'autant plus couplées que n est proche de 1).
Ainsi, si la relaxation des espèces primaires peut être décrite par une vitesse indépendante du temps $W_0=t_0^{-1}$, cette vitesse est modifiée par l'interaction avec les espèces voisines pour aboutir à une vitesse de relaxation dépendante du temps *W(t)*. Pour des temps très supérieurs à w_c^{-1} où w_c est une fréquence critique généralement de l'ordre de $10^{10}s^{-1}$, la fonction de relaxation peut être décrite par l'équation suivante:

$$\frac{d\phi}{dt} = -W(t)\cdot\phi \Rightarrow \phi(t) = e^{-\left(\frac{t}{\tau^*}\right)^{1-n}} \qquad \text{(IB-19)}$$

avec τ^* un temps de relaxation couplé: $\tau^* = \left[(1-n)\cdot\omega_c^n\cdot\tau_0\right]^{\frac{1}{1-n}}$

Si ce modèle permet de bien décrire la zone finale de relaxation, des difficultés subsistent notamment dans la prédiction de la réponse d'un système vitreux à vitesse de chauffage constante (cas d'une expérience de DSC par exemple).

I.B.2.1.2. Vieillissement en milieu humide

➢ *Modes de pénétration de l'eau dans un joint collé et conséquences*

- **Dans la matrice polymère**

L'absorption de molécules d'eau par un polymère est dûe d'une part à l'existence de pores de taille moléculaire (nanocavités) au sein de la structure, mais également à l'affinité de la matrice avec l'eau, notamment grâce aux groupements polaires des chaînes macromoléculaires. Deux sortes de molécules d'eau vont donc coexister dans la matrice [43,44]:

- des molécules libres qui vont occuper l'espace disponible dans les nanocavités de la résine et qui représentent la majorité de l'eau absorbée par le polymère. Lors du séchage, toutes ces molécules vont pouvoir être désorbées,
- des molécules liées qui vont se fixer par liaisons hydrogène ou dipolaires sur les sites hydrophiles des chaînes de polymère. Certaines de ces liaisons vont être trop fortes pour être rompues au cours du séchage et une quantité d'eau résiduelle va être piégée au sein du réseau.

Le transport de l'eau au sein de la matrice est donc contrôlé essentiellement par la structure de la matrice et par sa polarité.

La pénétration des molécules d'eau dans le réseau peut induire simultanément plusieurs phénomènes, qui constituent globalement le vieillissement humide:

- une plastification du réseau (diminution de la température de transition vitreuse). En effet, l'eau va se fixer sur les sites hydrophiles du polymère et rompre des liaisons physiques inter ou intramacromoléculaires. Il en résulte une augmentation de la mobilité des chaînes [45,46], qui se traduit naturellement par un décalage de la température de transition vitreuse vers les basses températures [47,48].
  Le phénomène de plastification s'accompagne généralement d'une diminution importante des propriétés mécaniques de l'adhésif [49,50] (contrainte à la rupture, module d'élasticité), mais aussi d'une augmentation notable de la ductibilité.
- un gonflement du réseau: la rupture des liaisons physiques conduit également à un relâchement général des mailles du réseau qui favorise encore l'insertion de nouvelles molécules d'eau et le gonflement global du polymère.
  Dans les joints adhésifs, ce gonflement n'est pas homogène et génère des contraintes mécaniques supplémentaires.
- éventuellement, une dégradation du réseau par réaction d'hydrolyse. Ce phénomène est relativement peu fréquent pour les adhésifs époxydes dans les conditions environnementales usuelles. Cependant, lorsqu'un collage est réalisé sur un substrat en béton, les zones interfaciales peuvent se retrouver dans un milieu alcalin propice aux réactions d'hydrolyse.

Ces différents phénomènes devront être pris en compte dans l'étude du vieillissement des assemblages collés.

- **A l'interface substrat/adhésif**

La zone interfaciale entre le polymère et le substrat est une zone particulière où s'établissent des liaisons physiques ou chimiques polymère/substrat. Cette zone peut constituer une voie préférentielle de diffusion de l'eau par phénomène de capillarité [51]. En effet, l'énergie de surface du substrat peut être assez élevée pour que les interactions eau/substrat se forment au détriment des interactions polymère/substrat. Cet effet peut être particulièrement marqué lorsque la surface du substrat présente des sites polaires hydrophiles [52,53,54].
Les phénomènes de diffusion capillaire augmentent les risques de rupture interfaciale du joint par délamination [55,56].

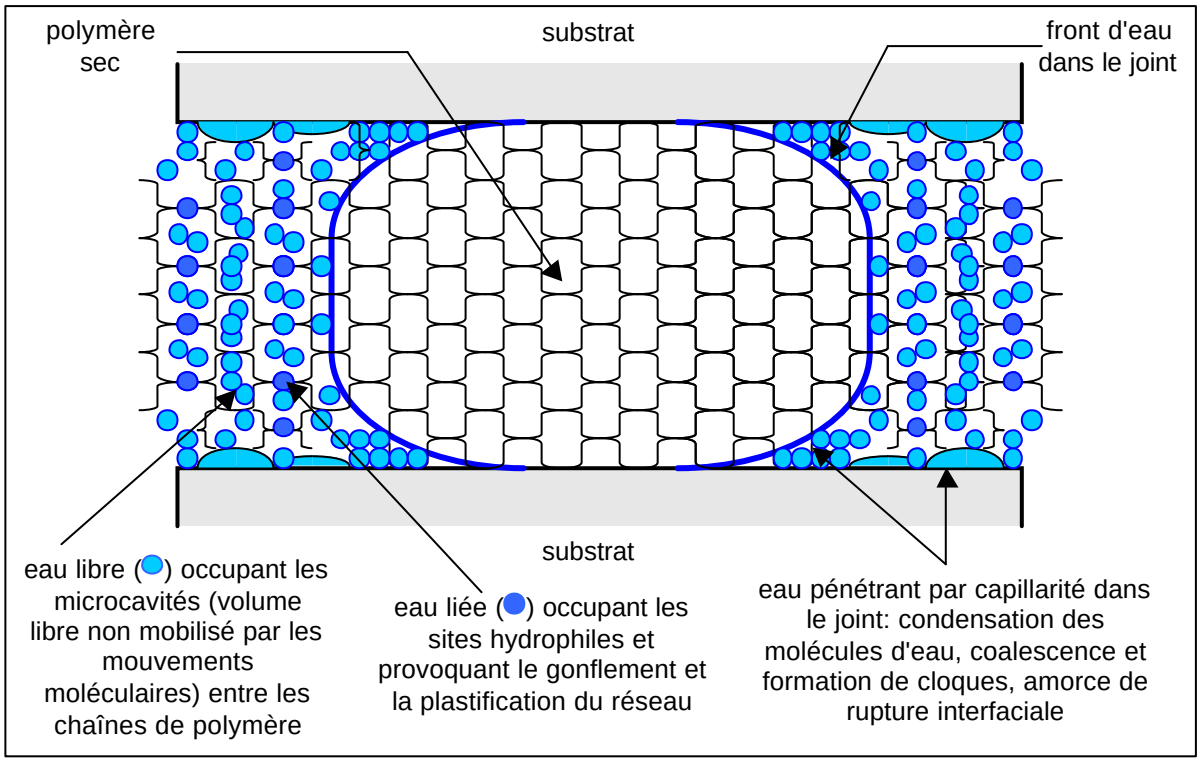


Figure I-B-21: Schéma récapitulatif des différents modes de pénétration de l'eau dans un assemblage collé

➢ *Modélisation de l'eau au sein d'une matrice polymère*

- **Modélisation de l'équilibre d'absorption**

Plusieurs théories ont été développées pour décrire l'absorption d'un liquide par un matériau polymère. Elles sont d'autant plus complexes que les interactions entre le polymère et les molécules absorbées sont variées. Dans la suite de ce paragraphe, nous allons présenter le modèle simple de la solution moléculaire, et les différentes améliorations qui lui ont été apportées [39].

Modèle de la solution moléculaire

Basée sur la théorie de Flory-Huggins pour les mélanges polymère/solvant, elle ne s'applique que dans le cas des réseaux non-polaires ou pour de faibles concentrations en molécules absorbées. L'affinité entre le polymère et le solvant peut s'exprimer de la manière suivante:

$$\ln a_s = \ln\left(1 - v_p\right) + v_p{}^2 + \chi_s \cdot v_p \qquad \text{(IB-20)}$$

où a_s est l'activité du solvant, v_p la fraction volumique de polymère et c_s le paramètre d'interaction solvant/polymère.

La formation d'agrégats de molécules absorbées peut être prise en compte au travers d'une fonction appelée "cluster integral" introduite par Zimm et Lünderberg (1956).
Toutefois, cette théorie ne sera valable que pour des faibles concentrations en eau car la plupart des colles structurales présentent un caractère fortement hydrophile dû aux groupements polaires des chaînes macromoléculaires.

Prise en compte de l'adsorption de molécules d'eau dans les nanocavités de la structure du polymère à l'état vitreux

L'état vitreux des colles impose que l'on considère à la fois les molécules d'eau dissoutes dans le polymère (cas précédent), mais également celles qui sont adsorbées dans les nanocavités de la structure. On peut alors décrire l'absorption par la superposition de la loi de Henry et d'une isotherme de Langmuir:

$$C(T,a_s) = k_d \cdot a_s + C'_{ho} \cdot \frac{b(T) \cdot a_s}{1 + b(T) \cdot a_s} \qquad \text{(IB-21)}$$

où: C est la concentration en eau, k_d est la constante de Henry, C'_{ho} la capacité initiale des nanocavités du polymère et $b(T)$ la constante d'affinité entre le polymère et l'eau.

Prise en compte de l'absorption d'eau par établissement de liaisons hydrogène avec le polymère

De la même façon, on peut introduire dans l'équation précédente une nouvelle isotherme de Langmuir, avec une constante représentant la capacité initiale disponible pour établir des liaisons hydrogène et une constante traduisant l'affinité des sites hydrophiles pour les molécules d'eau.

Prise en compte de la dépendance avec l'histoire du polymère

L'eau résiduelle pouvant entraîner des modifications de l'absorption au niveau des nanocavités (obstruction de l'entrée) ou des sites hydrophiles, la dépendance avec les absorptions précédentes se fera sentir uniquement au niveau des isothermes de Langmuir. La concentration d'eau pourra donc s'écrire de la façon suivante:

$$C(T,\tau,a_s,\alpha) = k_d \cdot a_s + C'_{ho}(\tau,\alpha) \cdot \frac{b(T) \cdot a_s}{1 + b(T) \cdot a_s} \qquad \text{(IB-22)}$$

où t et a représentent respectivement l'histoire thermique et l'histoire de l'activité de l'eau.

- **Modélisation de la plastification**

L'absorption d'eau par le polymère induit un phénomène de plastification du réseau, qui se traduit par un abaissement de la température de transition vitreuse. Deux modèles permettent d'estimer la nouvelle température de transition vitreuse du polymère "humide" [39]:

Le modèle du volume libre

Cette théorie considère que la plastification résulte d'une augmentation du volume du polymère liée à l'introduction de molécules d'eau dans le réseau. Elle sera donc valable dans le cas des colles présentant peu d'interactions eau/polymère.
La température de transition vitreuse du système "humide" sera fonction de v_d, la fraction volumique de diluant et des variations du coefficient d'expansion thermique α du polymère:

$$T_g^{humide} = A \cdot T_g^p + B \cdot T_g^d$$

$$\text{avec } A = \frac{v_p \cdot \alpha_p}{v_p \cdot \alpha_p + v_d \cdot \alpha_d} \text{ et } B = \frac{v_d \cdot \alpha_d}{v_p \cdot \alpha_p + v_d \cdot \alpha_d} \qquad \text{(IB-23)}$$

où: l'indice "*p*" se réfère au polymère et l'indice "*d*" au diluant, ici l'eau.

Le modèle de l'entropie

Ce modèle s'applique dans le cas des réseaux présentant une forte concentration en sites hydrophiles, pour lesquels les interactions polymère/eau sont particulièrement importantes, comme par exemple les réseaux époxy où les molécules d'eau se lient par liaisons hydrogène.
Dans ce cas, si l'on suppose que l'entropie conformationnelle dépend de la température, on aura:

$$T_g^{humide} = T_g^p \cdot \frac{1 - R \cdot y(r)}{M_s \cdot \Delta C_p} \qquad \text{(IB-24)}$$

où R est la constante des gaz parfaits, ΔC_p est le changement de capacité calorifique au cours de la transition vitreuse et les autres grandeurs sont définies par:

$$\begin{cases} y(r) = r \cdot \ln\left(\frac{1}{r}\right) + (1-r) \cdot \ln\left(\frac{1}{1-r}\right) \\ r = \frac{M_s}{M_w} \cdot f \\ M_s = \frac{N_a}{N_s} \end{cases} \qquad \text{(IB-25)}$$

avec M_w la masse moléculaire de l'eau, f la masse d'humidité absorbée par gramme de résine "sèche", N_a le nombre d'Avogadro et N_s le nombre de sites pouvant établir des liaisons hydrogène par gramme de résine.

Selon le phénomène prépondérant responsable de la plastification, il faudra considérer soit le premier, soit le deuxième modèle.

- **Modélisation de la cinétique d'absorption**

La cinétique d'absorption est gouvernée par plusieurs processus qui se superposent: la diffusion des molécules d'eau, la relaxation des contraintes de gonflement dans le polymère et, éventuellement, les phénomènes d'hydrolyse. Différents modèles permettent de prendre en compte ces mécanismes:

Modèle de diffusion

Les molécules d'eau vont diffuser de la surface du polymère vers l'intérieur du réseau pour atteindre une valeur d'équilibre avec un flux *J* définit par la loi de Fick:

$$J = -D \cdot \operatorname{grad} C \qquad \text{(IB-26)}$$

où: *D* est le coefficient de diffusion, indépendant de la concentration et qui présente une dépendance de type arrhénienne avec la température
et *C* est la concentration en molécules d'eau.

Au cours de l'absorption, les gradients de concentration diminuent, réduisant le phénomène de diffusion. La concentration à chaque instant peut être déduite de la deuxième loi de Fick:

$$\frac{dC}{dt} = D \cdot \Delta C \qquad \text{(IB-27)}$$

Expérimentalement, la prise en eau de l'échantillon est proportionnelle à la racine carrée du temps et atteint une valeur d'équilibre.

Dans le cas des polymères vitreux présentant des groupements polaires, des complications peuvent apparaître à cause de la plastification du réseau ou de l'aggrégation des molécules d'eau [57].

Modèle de relaxation

Pour tenir compte des effets des sites hydrophiles sur le phénomène d'absorption d'eau, il faut introduire un processus supplémentaire de relaxation, qui décrit le retard de réponse du polymère aux contraintes de gonflement. En effet, notamment pour les époxy, un réarrangement des chaînes peut modifier la diffusion des molécules d'eau dans le réseau. On peut alors parler de diffusion viscoélastique. Berens et Hopfenberg (1978) [58] ont montré que la quantité d'eau impliquée dans ce processus de relaxation pouvait s'écrire sous la forme:

$$C(t) = C_0 \cdot \left(1 - e^{-k \cdot t}\right) \qquad \text{(IB-28)}$$

où: *k* est une constante qui traduit le temps de relaxation.

Dans certains cas, il est parfois nécessaire de considérer que le processus de relaxation est du deuxième ordre [50]. Dans ce cas, la quantité d'eau impliquée dans le processus de relaxation s'exprime sous la forme:

$$C(t) = C_0 \cdot \left(1 - e^{-k \cdot t^2}\right) \qquad \text{(IB-28}^{\text{bis}}\text{)}$$

Le modèle peut ensuite être affiné en prenant éventuellement en compte une distribution de temps de relaxation [59].

Il est possible d'évaluer si la cinétique d'absorption est gouvernée par l'un ou l'autre des phénomènes en considérant le nombre de Deborah, défini comme le rapport entre le temps de relaxation moyen et un temps caractéristique de la diffusion. Si le nombre de Deborah est petit, le processus de relaxation est instantané, on a une cinétique de type diffusion fickienne. Par contre, si le nombre de Deborah est grand, le processus de relaxation est limitant, la diffusion sera appelée diffusion élastique.

La cinétique de désorption suit en général une loi de Fick lorsque la température de séchage reste inférieure à la température de transition vitreuse. L'eau libre est expulsée du réseau polymère, tandis que l'eau liée reste piégée dans le matériau [42].

- **Modélisation des effets de l'hydrolyse**

Mécanismes d'hydrolyse au sein des systèmes époxydes

D'après des études récentes menées sur des résines époxydes [60], des réactions d'hydrolyse peuvent se produire au sein du matériau, au niveau des groupements époxy non réagis. Le mécanisme réactionnel est le suivant:

$$\text{epoxy} + \text{eau} \xrightarrow{k_H} \text{diol}$$

La formation de groupements diol en lieu et place de fonctions epoxy augmente le nombre de sites hydrophiles disponibles, et donc favorise l'absorption d'eau.
Cependant, dans le cas des résines époxy bien réticulées (conditions stœchiométriques), l'hydrolyse ne concernera que les groupements époxy des extrémités de chaînes. L'hydrolyse sera donc limitée.

Cinétique de l'hydrolyse

Diverses études réalisées sur le polyamide 11 [61,62] et sur les résines époxy [53] ont montré que la cinétique du phénomène d'hydrolyse pouvait être modélisée par la relation suivante:

$$\frac{dC_{diol}}{dt} = k_H \cdot C_{époxy} \cdot C \qquad \text{(IB-29)}$$

où: C_{diol}, $C_{époxy}$ et C sont respectivement les concentrations en fonctions diol, en fonctions époxy et en eau dans la matrice,
et k_H est la constante de vitesse de la réaction d'hydrolyse.

Dans la plupart des cas, y compris pour des réactions catalysées, le taux d'avancement de la réaction d'hydrolyse est faible, et on peut donc considérer que la concentration en fonctions époxy reste sensiblement constante. L'eau présente dans le polymère étant essentiellement issue des phénomènes de diffusion, le profil de concentration en eau peut être décrit par la relation suivante:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \Delta C - k_H \cdot C^0_{époxy} \cdot C \qquad \text{(IB-30)}$$

où: $C^0_{époxy}$ est la concentration initiale en fonctions époxy
et D est le coefficient de diffusion de l'eau dans le polymère.

Remarque:
Les phénomènes d'hydrolyse conduisent, du point de vue de la cinétique d'absorption en eau, aux même relations que les phénomènes de relaxation. En

effet, la relation (IB-30) revient, comme la relation (IB-28), à introduire un mécanisme d'absorption de type Langmuir.

➢ *Modélisation de l'absorption d'eau aux interfaces par pression osmotique*

A la surface du substrat, la résine va pouvoir jouer le rôle d'une membrane entre le milieu extérieur et les irrégularités du matériau où l'eau va pouvoir se condenser. La présence d'impuretés à la surface du substrat et l'existence de phénomènes de gonflement différentiel entre la colle et le substrat sont à l'origine de gradients de concentration et d'une pression osmotique élevée entre l'interface et le reste de la résine. Ceci entraîne une accumulation d'eau qui va fragiliser la zone interfaciale. Les risques de décohésion au niveau de l'interface seront donc plus importants.
Ce phénomène peut être favorisé par l'utilisation de substrats cimentaires: la présence d'ions alcalins à la surface du substrat augmente la pression osmotique et l'humidité du matériau cimentaire peut alors migrer vers l'interface.

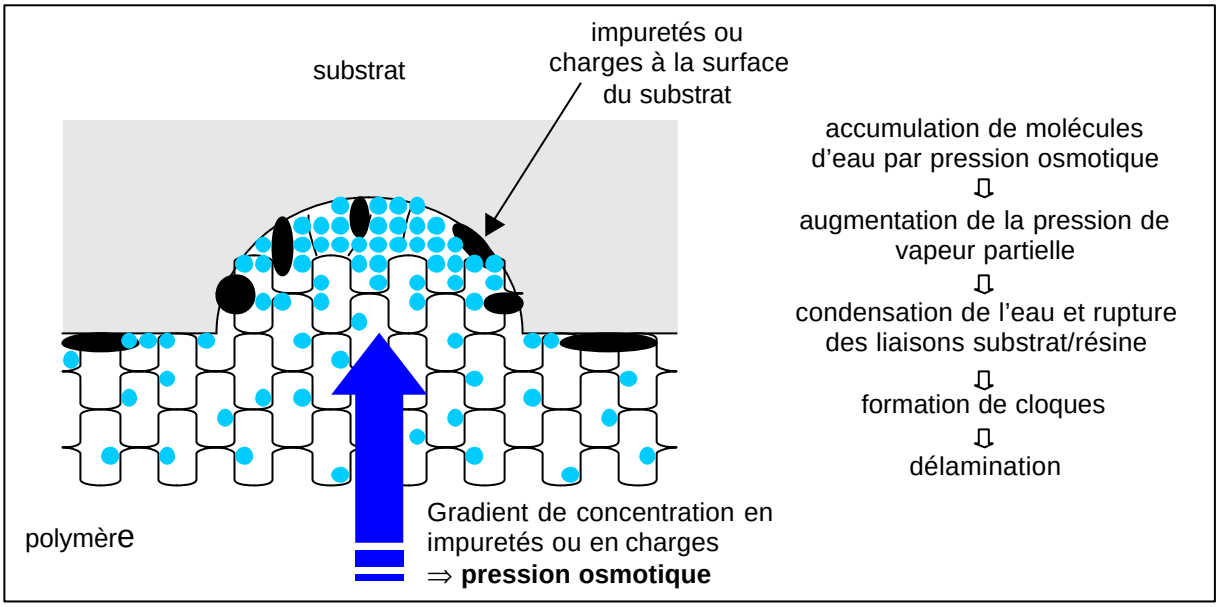


Figure I-B-22: Schéma montrant la formation de cloques au niveau de l'interface

- **Expression de la condensation capillaire dans les pores**

Pour des pores de diamètre f, l'eau en phase vapeur va se condenser lorsque son potentiel chimique sera égal à celui de l'eau liquide. L'équation de Kelvin donne [46]:

$$R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{\gamma \cdot V}{\phi} \qquad \text{(IB-31)}$$

où: P est la pression partielle de la vapeur d'eau saturation à laquelle la condensation commence,
P_0 est la pression de saturation,
V le volume molaire de l'eau
et g la tension superficielle de l'eau.
Le rapport P/P_0 représente l'humidité relative.

Lorsque l'eau commence à se condenser, la pression osmotique s'établit entre la résine et les pores.

- **Expression de la pression osmotique**

Modèle chimique

Soit P la pression osmotique. Cette grandeur va dépendre de la température et des concentrations C_i des différents solutés [63,64]:

$$\Pi = R \cdot T \cdot \sum_i C_i \qquad \text{(IB-32)}$$

Modèle thermodynamique

L'application de la théorie de Griffith sur les fissures permet de déterminer une pression de fissuration p_c, de l'ordre de grandeur des pressions osmotiques:

$$p_c = \frac{3}{2} \cdot \sqrt{\frac{E \cdot \Gamma}{b}} \qquad \text{(IB-33)}$$

où: E est le module d'Young de la résine,
G sa tension superficielle
et b la demi-largeur de la fissure.

Si l'expression de la pression osmotique paraît relativement simple, l'application dans un cas concret reste difficile. En effet, les impuretés sont d'origines diverses et il est impossible de quantifier leurs concentrations dans le cas du modèle chimique. De même, la plastification de l'adhésif en milieu humide est susceptible de modifier la tension superficielle et le module d'Young de la résine, ce qui rend difficile le calcul de la pression de fissuration.

I.B.2.1.3. Autres facteurs environnementaux

Comme l'eau, d'autres facteurs environnementaux sont susceptibles d'agir de façon à provoquer des scissions des chaînes polymères et donc une dégradation du matériau:

- la chaleur peut catalyser des réactions chimiques internes qui vont rompre le squelette carboné, avec les mêmes conséquences que les réactions d'oxydation,
- le rayonnement ultraviolet, par son apport énergétique, aura les mêmes effets.

Cependant, dans le cas des assemblages collés, seuls les bords libres sont exposés à la lumière, et ceux-ci sont de faible épaisseur. Le rayonnement ultraviolet est donc négligeable. De plus, les phénomènes de dégradation thermiques dans les thermodurcissables n'interviennent qu'à haute température et sont donc négligeables à température ambiante. Enfin, l'oxydation n’est pas un paramètre important dans notre étude car les températures mises en jeu sont peu élevées.

Ainsi, les deux facteurs environnementaux à considérer dans l'étude de la durabilité des assemblages collés seront : le vieillissement physique, lié à l’évolution dans le temps de la structure amorphe de l’adhésif, et le vieillissement hygrothermique, lié à l’influence de l'humidité extérieure.

Bilan de l'étude des facteurs environnementaux

Les colles structurales utilisées en Génie Civil subissent essentiellement deux types de vieillissement à température ambiante :

- un vieillissement hygrothermique d’autant plus marqué que les chaînes du polymère ont un caractère hydrophile. Il peut engendrer des dégradations chimiques du réseau par hydrolyse ou des modifications physiques par plastification. Le phénomène de plastification résulte de la diffusion des molécules d’eau dans le matériau et s’accompagne d’une chute notable de la température de transition vitreuse et des propriétés mécaniques.
- un vieillissement physique résultant de la réorganisation des chaînes macromoléculaires. Ce phénomène n’intervient que dans les polymères amorphes et son intensité dépend de l’écart entre la température de vieillissement et la température de transition vitreuse du matériau.

L’étude du vieillissement des joints collés nécessite donc de prendre en compte l’histoire thermique et hygrométrique du matériau. Les phénomènes locaux aux interfaces (absorption par capillarité ou osmose) doivent également être considérés.

I.B.2.2. Sensibilité aux sollicitations

➢ *Fluage des polymères sous charge constante ou relaxation sous déformation imposée*

Nous avons vu précédemment que les adhésifs structuraux présentent des propriétés viscoélastiques. Ainsi, sous charge constante (respectivement à déformation constante), le phénomène de fluage (de relaxation) se produit par glissement et désenchevêtrement des chaînes les unes par rapport aux autres. Cette réorganisation des chaînes s'accompagne de variations des propriétés physiques et mécaniques du joint.
Toutefois, l'aptitude au fluage dépend de la densité de réticulation du réseau. La mobilité moléculaire des chaînes des réseaux les plus denses est très réduite.

➢ *Fatigue sous chargement cyclique*

Dans des conditions normales d'utilisation, le joint de colle peut être soumis à des sollicitations de type cyclique, telles que celles qui sont produites par le passage de voitures sur un pont. Dans ce cas, l'adhésif va se dégrader par fatigue, même si la charge supportée lors de chacun des cycles est inférieure au seuil de tolérance. En effet, chacun des chargements va induire des dégradations microscopiques qui vont se propager jusqu'à la ruine totale du matériau.
Ce phénomène peut être exacerbé par le milieu environnant: humidité, gel, présence de solvants ou d'hydrocarbures sont autant de facteurs qui vont fragiliser la zone en tête de fissure et faciliter la progression de l'endommagement au sein du matériau. On parle alors de ''stress-cracking''.

Les effets de la fatigue ne sont donc pas négligeables dans l'étude de la durabilité des assemblages collés. Ils sont le plus souvent modélisés par une loi de Paris [22]:

$$\frac{da}{dN} = A \cdot (\Delta K)^m \qquad \text{(IB-34)}$$

où: *a* est la longueur de la fissure,
N le nombre de cycles (*da/dN* est l'augmentation de la longueur de fissure par cycle),
K le facteur d'intensité de contrainte,
A une constante dépendant de la température
et *m* une constante.

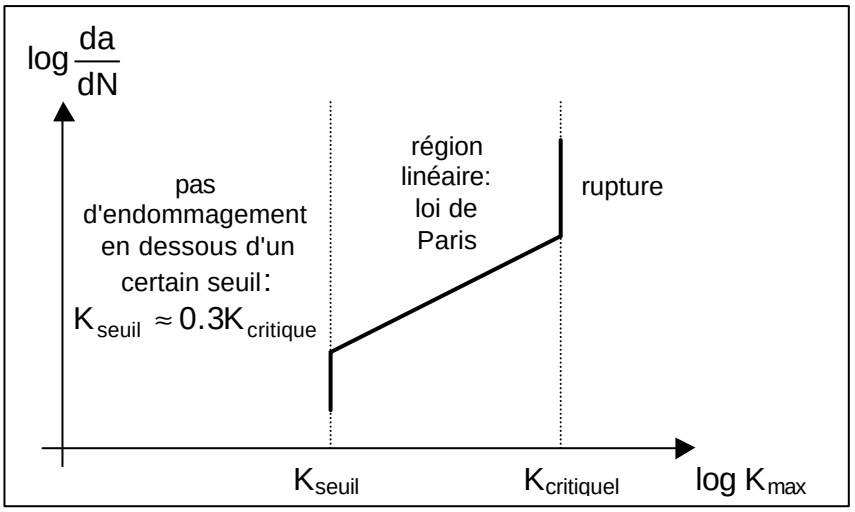


Figure I-B-23: Comportement typique des matériaux polymères en fatigue

Lorsque le matériau se trouve en milieu aqueux, le seuil d'endommagement par fatigue est diminué de moitié dans les premiers temps du vieillissement (où le phénomène de plastification est prépondérant). Ce seuil est divisé par dix pour des temps de vieillissement plus longs, lorsque les risques de rupture interfaciale deviennent importants.
Dans cette configuration, le phénomène de stress-cracking peut se modéliser à partir d'une loi de Paris à laquelle on rajoute un terme d'accroissement de fissure dû à l'effet de l'eau, par exemple:

$$\left(\frac{da}{dN}\right)_{total} = \left(\frac{da}{dN}\right)_{fatigue\ pure} + \left(\frac{da}{dN}\right)_{eau} \qquad \text{(IB-35)}$$

L'expression analytique de ce deuxième terme devra être choisie en fonction du mécanisme responsable de l'avancée de la fissure: hydrolyse, plastification,…

Bilan de l'étude bibliographique des adhésifs

Cette étude consacrée aux colles structurales, et en particulier aux adhésifs époxydes très utilisés en Génie Civil, a fait ressortir l'importance de la structure chimique et physique (densité de réticulation et température de transition vitreuse) sur les propriétés mécaniques du réseau polymère.

Dans les conditions normales d'utilisation (environnement extérieur), l'adhésif peut subir différents types de vieillissement qui vont altérer la structure physique ou chimique du réseau polymère et réduire la durabilité et les performances de l'assemblage collé.
Les principaux phénomènes observés sont :

- le vieillissement physique, réversible,
- le vieillissement dû à l'humidité environnante, partiellement réversible,
- la fatigue sous chargement cyclique.

Ces phénomènes, qui induisent chacun des effets particuliers et parfois antagonistes sur les propriétés physiques et mécaniques, peuvent éventuellement se superposer ou entrer en compétition.

La littérature fournit un certain nombre de modèles phénoménologiques qui permettent de décrire de façon satisfaisante l'effet de ces vieillissements sur les propriétés de l'adhésif seul.

Dans le paragraphe suivant, nous allons nous intéresser aux modèles mécaniques qui visent à décrire le comportement des assemblages collés. L'objectif est maintenant de sélectionner un modèle global qui permette d'évaluer la durabilité de l'assemblage en intégrant l'effet des vieillissements de l'adhésif.

I.C. PRESENTATION DES DIFFERENTS MODELES MECANIQUES UTILISES POUR PREVOIR LA RUPTURE DES ASSEMBLAGES COLLES

De nombreux modèles de la littérature ont été développés pour tenter de prévoir la fissuration et la rupture des assemblages collés. Ces modèles peuvent être classés selon deux grandes familles:

- ceux issus de la mécanique linéaire de la rupture,
- ceux qui considèrent une zone cohésive.

Nous présenterons ici les principaux modèles développés pour les matériaux homogènes ou bi-composants, en prenant soin de dégager leurs avantages et leurs inconvénients.

I.C.1. La mécanique linéaire de la rupture

La mécanique linéaire de la rupture sert aujourd'hui de cadre à la plupart des simulations numériques. En général, les solides fissurés sont considérés comme des matériaux idéalement élastiques. Lorsqu'ils sont soumis à un chargement monotone, la propagation des fissures est supposée intervenir de manière quasi-statique [65].

On présentera dans un premier temps la description du problème par une approche en contraintes, puis par une approche énergétique et on établira un parallèle entre les deux méthodes.

I.C.1.1. La fissuration des matériaux homogènes

➢ *L'approche en contraintes*

Après les travaux fondateurs de Griffith en 1920 [66], Williams établit en 1957 [67] l'expression du champ des contraintes en tête de fissure pour un matériau parfaitement élastique soumis à un chargement statique, en petites déformations. Pour un problème à deux dimensions, cette expression s'écrit:

$$\sigma(r,\theta) = \frac{K_\alpha}{\sqrt{r}} \cdot f_\alpha(\theta) + j_\alpha(r,\theta) \qquad \text{(IC-1)}$$

avec: α=I, II ou III (traction normale, cisaillements plan et anti-plan)

où: $s(r,q)$ est la contrainte en un point du solide repéré par ses coordonnées polaires par rapport à la pointe de la fissure,
K_a est un facteur d'intensité de contrainte dépendant du chargement et de la géométrie du matériau,
$j_a(r,q)$ est une fonction qui reste bornée quand r tend vers zéro
et enfin $f_a(q)$ est une fonction d'angle.

Cette formulation est valable quels que soient le chargement, la géométrie du problème ou encore le mode de propagation de la fissure. Pour un solide élastique homogène isotrope fissuré sur une longueur *2l* et soumis à une traction normale $s_{¥}$ à l'infini:

$$K_I = \sigma_\infty \cdot \sqrt{\pi \cdot l} \qquad \text{(IC-2)}$$

A partir de ce résultat, Irwin [68] suppose que la fissure se propage lorsque le facteur d'intensité de contrainte K_a dépasse une valeur critique K_{ac}, d'où le critère de rupture suivant:

$$\underline{\text{Critère d'Irwin}}: \begin{cases} K_\alpha < K_{\alpha c} \Rightarrow \dot{l} = 0 \\ K_\alpha = K_{\alpha c} \Rightarrow \dot{l} > 0 \end{cases} \quad \text{pour } \alpha = \text{I, II ou III} \qquad \text{(IC-3)}$$

L'élasticité linéaire conduit donc à la divergence des contraintes en pointe de fissure. Or, du point de vue de la physique, les contraintes sont finies en tout point du solide. Cet inconvénient de l'approche locale peut être contourné en utilisant une approche énergétique globale.

➢ *L'approche énergétique*

En observant que l'énergie potentielle macroscopique du système varie avec la surface fissurée, Griffith décide d'introduire une énergie potentielle mécanique supplémentaire *P* qui traduit l'énergie de surface créée par l'ouverture de la fissure. Il obtient ainsi un système conservatif, dont il pourra minimiser l'énergie totale *E*.

$$E(S) = P(S) + 2 \cdot S \cdot \gamma \xrightarrow{\text{ouverture de la fissure de dS}} E(S + dS) = P(S + dS) + 2 \cdot S \cdot \gamma + 2 \cdot dS \cdot \gamma$$

où: g est l'énergie de surface créée par l'avancée de la fissure.

Sachant que le système cherche à minimiser son énergie, on aura *E(S+dS) £ E(S)*. Si on définit un taux de restitution d'énergie *G* de la façon suivante:

$$G = -\frac{dP}{dS} \qquad \text{(IC-4)}$$

Alors, on peut en déduire un critère énergétique de propagation de la fissure:

$$\underline{\text{Critère de Griffith}}: \begin{cases} G < 2 \cdot \gamma \Rightarrow \dot{l} = 0 \\ G \geq 2 \cdot \gamma \Rightarrow \dot{l} > 0 \end{cases} \qquad \text{(IC-5)}$$

Ce critère permet ainsi d'éviter les singularités de contraintes à la pointe de la fissure. Cependant, le phénomène de fissuration a été traité comme un processus réversible. Une résolution thermodynamique complète du problème, tenant compte de l'entropie, permet de transposer le taux de restitution de l'énergie à une description plus réaliste de la propagation de la fissure.

➢ *L'approche thermodynamique* (les notations sont explicitées sur la figure I-C-1)

D'après le premier principe de la thermodynamique, en notant E l'énergie interne du système, C l'énergie cinétique, P_e la puissance des efforts extérieurs et P_{cal} la puissance calorifique échangée avec l'extérieur:

$$\frac{d}{dt}(E+C) = P_e + P_{cal} \qquad \text{(IC-6)}$$

Dans le cas d'un solide fissuré, il existe une singularité à la pointe de la fissure qui ne permet pas d'intégrer directement la dérivée de l'énergie du système. Une solution consiste à exclure une boule centrée sur la pointe de la fissure, dont on fait ensuite tendre le rayon vers zéro. On obtient le résultat suivant:

$$\lim_{\varepsilon\to 0}\int_{\partial B_\varepsilon} \underline{q_0}.\underline{n_0}.dS_0 = \lim_{\varepsilon\to 0}\left\{\int_{\partial B_\varepsilon}\left[\rho_0.(e+c).\underline{n_0} - \underline{{}^t n_0}.\underline{\underline{{}^t B}}.\underline{\underline{\nabla}}\underline{u}\right].dS_0\right\}.\dot{l} \qquad \text{(IC-7)}$$

où: B_e est la boule centrée sur la pointe de la fissure et de rayon e, dont une normale sortante est $\underline{n}$,

l est la longueur de la fissure,

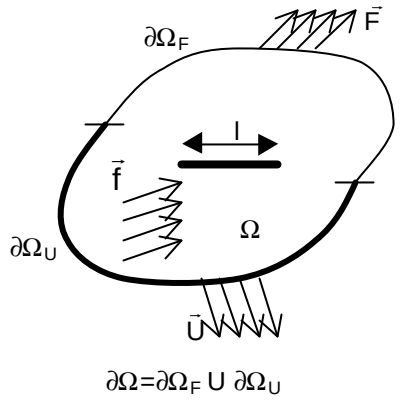
r est la masse volumique du matériau,

e et c sont les quantités volumiques correspondant à E, l'énergie interne et C, l'énergie cinétique,

$\underline{q}$ est un flux sortant de chaleur sur la surface,

$\underline{\underline{B}}$ est le tenseur de Boussinesq et $\underline{u}$ est le déplacement,

avec l'indice zéro qui indique que l'on considère ces différentes grandeurs dans la configuration de référence.



∂Ω: frontière du solide
∂Ω_F: partie de la frontière ∂Ω soumise à des efforts $\vec{F}$
∂Ω_U: partie de la frontière ∂Ω soumise à des déplacements imposés $\vec{U}$
$\vec{f}$: champ de forces volumiques
l: longueur de la fissure
ρ: masse volumique du solide
e(ε): densité d'énergie élastique

Figure I-C-1: Notations pour l'analyse thermodynamique de la fissuration

Pour faire apparaître S l'entropie et la dissipation intrinsèque totale du système D, on applique le second principe de la thermodynamique, en excluant de même la pointe de la fissure:

$$\lim_{\varepsilon\to 0}\left[\int_{B_\varepsilon} p_s.d\Omega_0 + \int_{\partial B_\varepsilon}\left(\frac{\underline{\underline{q_0}}.\underline{n_0}}{T} - \rho_0.s.\dot{\underline{l}}.\underline{n_0}\right).dS_0\right] = 0 \qquad \text{(IC-8)}$$

où: p_s est la production d'entropie volumique
s l'entropie volumique,
et T est la température absolue.

Si on suppose que la température reste bornée:

$$\lim_{\varepsilon\to 0}\left[\int_{B_\varepsilon} T.p_s.d\Omega_0 + \int_{\partial B_\varepsilon}\left(\underline{q_0}\,\underline{n_0} - \rho_0.T\cdot s.\dot{\underline{l}}.\underline{n_0}\right).dS_0\right] = 0 \qquad \text{(IC-9)}$$

La dissipation est concentrée en pointe de fissure et s'exprime de la façon suivante:

$$D(l) = \lim_{\varepsilon\to 0}\left[\int_{B_\varepsilon} T.p_s.d\Omega_0\right] \qquad \text{(IC-10)}$$

D'où en combinant le premier et le second principes de la thermodynamique, on en déduit que:

$$D(l) = \lim_{\varepsilon\to 0}\left\{\int_{\partial B_\varepsilon}\left[\rho_0.(e - s.T + c).\underline{n_0} - \underline{{}^t n_0}.\underline{\underline{{}^t B}}.\underline{\nabla u}\right].dS_0\right\}\dot{\underline{l}} \qquad \text{(IC-11)}$$

On définit l'énergie libre interne du système par: $y = E - T.S$. Ce qui nous permet de définir le taux de restitution de l'énergie à la pointe de la fissure G:

$$G = \lim_{\varepsilon\to 0}\left\{\int_{\partial B_\varepsilon}\left[\rho_0.(\psi + c).\underline{n_0} - \underline{{}^t n_0}.\underline{\underline{{}^t B}}.\underline{\nabla u}\right].dS_0\right\} \qquad \text{(IC-12)}$$

$$\text{d'où } D(l) = G.\dot{\underline{l}} \qquad \text{(IC-13)}$$

G est positif et dépend de la longueur de la fissure. Il peut être considéré comme la force motrice de l'ouverture de la fissure. On peut alors utiliser le critère de propagation de la rupture fragile suivant:

$$\begin{cases} G < G_c \Rightarrow \dot{l} = 0 \\ G = G_c \Rightarrow \dot{l} \geq 0 \end{cases} \qquad \text{(IC-14)}$$

où: G_c est le taux critique de restitution de l'énergie, qui peut être définie comme la somme des énergies de surface et des énergies dissipées pendant la fissuration (plasticité, frottement).
On a donc obtenu une égalité $G=G_c$, au lieu des inégalités figurant dans les critères précédents.

➢ *Lien entre l'approche en contraintes et l'approche énergétique*

Ces deux approches sont reliées en calculant le travail effectué pour ouvrir la fissure d'une longueur dl en mode I, dans le cas où la zone de cohésion (zone où les forces d'interaction interviennent) est négligeable par rapport à la longueur de la

fissure. Ainsi, dans le cadre de la mécanique linéaire de la rupture, on pourra appliquer la formule d'Irwin [69], qui exprime le taux de restitution de l'énergie *G* en fonction du facteur d'intensité de contrainte K_a :

$$\underline{\text{Formule d'Irwin}}: \quad G = \frac{k+1}{2\cdot\mu}\cdot\left(K_I^2 + K_{II}^2\right) + \frac{1}{2\cdot\mu}\cdot K_{III}^2 \qquad \text{(IC-15)}$$

où: *k* est un paramètre qui dépend de l'hypothèse de travail (déformations ou contraintes planes)
et m est le module de cisaillement.

De plus, le taux de restitution de l'énergie *G* peut être calculé à partir de l'intégrale de Rice [70], notée *J*. Si l'on considère un contour ouvert orienté G, de normale *n*, et un solide plan, rapporté à un repère orthonormé (n_1,n_2) pour définir les coordonnées (x_1,x_2):

$$J = \int_\Gamma \left(\rho\cdot e(\varepsilon)\cdot n_1 - \sigma_{ik}\cdot n_k\cdot\frac{\partial u_i}{\partial x_1}\right) dS \qquad \text{(IC-16)}$$

Alors, pour une fissure se propageant rectilignement dans la direction de x_1, cette relation devient:

$$G = J \qquad \text{(IC-17)}$$

I.C.1.2. La mécanique de la rupture interfaciale

Puisque nous allons par la suite nous intéresser à la propagation des fissures dans les assemblages collés, il est nécessaire d'étudier les développement de ces approches dans le cas d'une propagation de fissure à l'interface entre deux matériaux.

➢ *L'approche en contraintes*

D'après les travaux de Williams [71], England [72] puis Erdogan [73], il existe un cisaillement interfacial au niveau de la fissure entre les deux matériaux, qui rend impossible toute distinction entre les modes I et II de fissuration. La singularité en pointe de fissure s'exprime alors sous la forme suivante:

$$\sigma(r,\theta) = K\cdot f(\theta)\cdot r^{-\lambda} \qquad \text{(IC-18)}$$

où: *K* est un facteur d'intensité de contrainte complexe, liant les effets de tension et de cisaillement en tête de fissure,
f(q) est une fonction d'angle
et l est l'ordre complexe de la singularité défini par la relation suivante:

$\lambda = -\frac{1}{2} \pm i\cdot\in$ avec $\hat{I}$ une constante dépendant des matériaux à l'interface.

Le saut de déplacement entre les lèvres de la fissure qui peut alors être calculé présente une fréquence d'oscillations de plus en plus élevée au fur et à mesure qu'on approche de la pointe de la fissure, la partie imaginaire pouvant même devenir

négative. Cette zone d'interpénétration des lèvres de la fissure est une zone de contact.

On peut remarquer que lorsque le paramètre $\in$ caractérisant les matériaux est petit, la valeur du champ des contraintes se rapproche de celui d'une fissure sollicitée selon les modes I et II plus classiques: K_I+iK_{II}, au-delà d'une valeur arbitraire de r.

➢ *L'approche énergétique*

Ici aussi, l'expression du taux de restitution de l'énergie G sera plus complexe [74] et il sera impossible de définir séparément les contributions des modes I et II: G_I et G_{II}. On peut cependant remarquer la dépendance de G avec l'angle de mixité modale, rendant l'écriture d'un critère de propagation de la rupture difficile puisque G sera fonction de l'avancée de la fissure.

$$G = \frac{\frac{1+a_1}{\mu_1} + \frac{1+a_2}{\mu_2}}{16 \cdot \cosh^2(\pi \cdot \in)} \cdot K \cdot \overline{K} \qquad \text{(IC-19)}$$

où: les paramètres a_i sont des constantes fonction du coefficient de Poisson et de l'hypothèse de travail (contraintes planes/déformations planes).

I.C.1.3. Limitations de la mécanique linéaire de la rupture

Si la mécanique linéaire de la rupture permet de résoudre efficacement les problèmes de propagation quasi-statique des fissures dans les matériaux élastiques homogènes isotropes, des situations plus complexes telles que les problèmes dynamiques, dissipatifs ou en milieux hétérogènes font apparaître ses faiblesses.
Nous expliciterons donc les limitations rencontrées par la mécanique linéaire de la rupture, ainsi que les développements mis en place pour pallier ses faiblesses.

Les critères de Griffith sont des critères de propagation et non pas d'amorçage de la fissuration.

La mécanique linéaire de la rupture ne peut donc pas décrire le début de la fissuration dans le matériau, mais seulement l'évolution d'une fissure pré-existante.

Pour contourner cette difficulté, diverses tentatives ont été faites:

- définir des taux d'amorçage de fissure, basés sur l'énergie potentielle (Leguillon et al. [75]) ou obtenus en replaçant le critère différentiel par un critère incrémental (Hashin [76]),

- se placer dans le cadre d'un problème de minimisation de l'énergie (Francfort et Marigo [77]) et trouver l'état de fissuration qui minimise l'énergie de la structure, avec toutefois un coût numérique très important à prévoir,

- se placer en mécanique de la rupture ductile en étudiant les mécanismes physiques locaux conduisant à la fissuration, ce qui permet de travailler avec des lois de comportement plutôt que des critères de propagation (Lemaître et Chaboche [78], dans le cas de la fissuration des métaux),

- se tourner vers la mécanique de l'endommagement en introduisant la thermodynamique des processus irréversibles et en définissant une variable interne supplémentaire: l'endommagement du matériau (Germain [79]). C'est une approche efficace mais les grandeurs introduites sont difficiles à interpréter physiquement et la notion de surface de rupture disparaît.

L'évolution temporelle des trajets de fissuration

L'évolution temporelle des trajets de fissuration soulève le problème de la propagation instable des fissures, des bifurcations et post-bifurcations. L'analyse de la dérivée seconde de l'énergie potentielle permet cependant de donner des conditions nécessaires de stabilité, en se basant sur la convexité stricte de l'énergie élastique.

L'évolution spatiale du trajet de fissuration

Le critère de Griffith permet de déterminer la longueur d'avancée de la fissure, mais pas la direction dans laquelle elle va se propager: l'évolution spatiale du trajet de fissuration reste donc indéterminée. On peut alors avoir recours à des critères de branchement, mais les mises en œuvre numériques restent très rares dans la littérature.

Les bords de la fissure créée sont considérés comme des bords libres

Cependant, ceci n'est pas vrai dans la plupart des cas: on peut avoir des conditions de contact unilatéral, des effets de frottement ou encore une zone d'interpénétration des lèvres de la fissure. Il peut alors être intéressant de considérer des forces de résistance supplémentaires à l'interface au niveau de la zone de formation de la fissure: c'est ce que font les modèles de zone cohésive.

Bilan de l'étude sur les modèles de la mécanique linéaire de la rupture

Il ressort de cet aperçu de la mécanique linéaire de la rupture que le taux de restitution de l'énergie *G* est un paramètre clé dans l'étude de la fissuration des matériaux. Non seulement cette grandeur a une réelle signification physique, mais elle permet également l'analyse suivant les champs cinématiques et statiques (relation entre *G* et *K*) et peut être calculée numériquement de façon simple par l'intermédiaire de l'intégrale de Rice *J*.

Cependant, malgré les développements apportés ces dernières années, la mécanique linéaire de la rupture ne permet toujours pas de simuler la totalité du processus de fissuration. Des modèles de zone cohésive ont donc été proposés afin de simuler des processus de fissuration beaucoup plus complexes, tout en conservant les paramètres énergétiques qui étaient déjà présents en mécanique linéaire de la rupture (*G*, etc…).

I.C.2. Les modèles de zone cohésive

I.C.2.1. Le principe de la zone cohésive

Dans les modèles de zone cohésive, l'évolution de la fissuration est décrite par l'intermédiaire de critères locaux, le plus souvent énergétiques, et en termes de relation entre la contrainte appliquée sur les lèvres de la fissure et la discontinuité de déplacement qui apparaît à l'interface. Si les modèles de Dugdale [80], puis de Barenblatt [81] et de Rice [70] ne traitaient que des efforts normaux, la prise en compte du cisaillement, des conditions de contact unilatéral, de l'irréversibilité du comportement local, du frottement de Coulomb post-décohésion ou encore des contraintes résiduelles de frettage ont depuis permis l'amélioration des modèles de zone cohésive.

Par rapport à la mécanique linéaire de la rupture, les modèles de zone cohésive offrent la possibilité de suivre l'amorçage et la propagation de la fissure pour un coût numérique réduit. De plus, ils permettent de prendre en compte les phénomènes physiques mettant en jeu les lèvres de la fissure, tout en se libérant de la condition de bords libres. La modification de certains coefficients du modèle ou l'introduction de paramètres physiques supplémentaires dans le comportement cohésif (viscosité) rendent également possible le suivi de l'évolution temporelle des trajets de fissuration. Enfin, aucun critère de branchement n'est nécessaire pour suivre l'évolution spatiale du trajet de fissuration, l'idée étant, une fois un maillage

d'éléments finis suffisamment fin et isotrope mis en place, de considérer chaque point comme une "zone cohésive".

Ainsi, tout en conservant le bilan énergétique et en palliant les lacunes de la mécanique linéaire de la rupture, les modèles de zone cohésive permettent d'introduire des phénomènes physiques complémentaires dans l'étude de la fissuration. Le principal inconvénient reste la difficulté pour déterminer une longueur caractéristique, puisque la notion de discontinuité de déplacement remplace celle de déformation de la surface matérielle.

I.C.2.2. Les différents modèles de zone cohésive

Depuis Barenblatt [81], de nombreux auteurs ont essayé d'exploiter les avantages de la zone cohésive par rapport à la mécanique linéaire de la rupture. Les principaux modèles de zone cohésive sont présentés dans la suite de ce paragraphe [82].

➢*Modèle de Barenblatt* (1962) [81]

Ce modèle consiste à prendre en compte les forces atomiques agissant sur les fissures au voisinage de la pointe, où les forces d'attraction mutuelle sont très importantes. Il repose sur deux hypothèses:
- l'aire sur laquelle agissent les forces de cohésion est négligeable devant celle de la fissure,
- la forme de la fissure (distribution des forces de cohésion *R(x)*) près de la tête de la fissure ne dépend pas du chargement appliqué.

On peut alors définir un module de cohésion de Barenblatt *H*:

$$H = \int_0^d \frac{R(x)}{\sqrt{x}} dx \qquad \text{(IC-20)}$$

où: *R(x)* est l'intensité des forces de cohésion
et *d* la taille de la zone de cohésion (voir figure I-C-2).

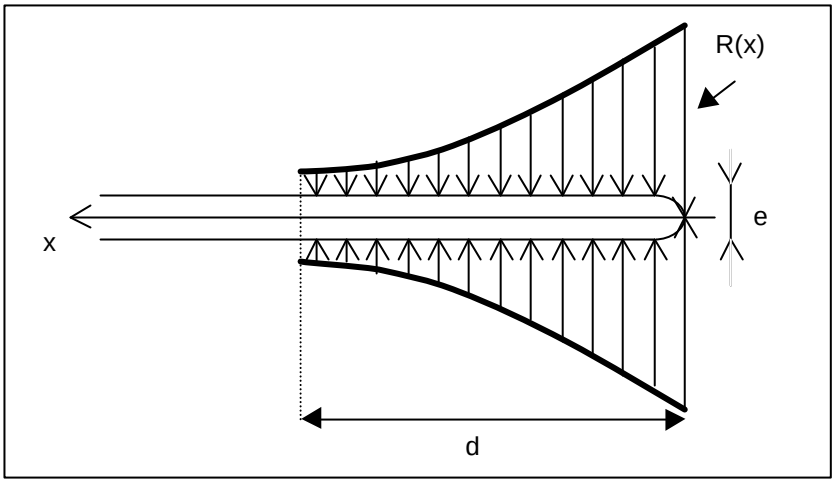


Figure I-C-2: Allure de la zone cohésive en tête de fissure

Le critère d'avancée de la fissure qui en découle en mode I est:

$$\sqrt{\frac{\pi}{2}\cdot K_I} \geq H \qquad \text{(IC-21)}$$

où: K_I est le facteur d'intensité de contraintes appliqué en mode I.

Une analyse en contraintes montre que le critère de Griffith en mode I est équivalent au premier ordre en *d/l* à ce nouveau critère, du fait de la première hypothèse de Barenblatt. De plus, pour une fissure se propageant de façon rectiligne et stable (à vitesse constante):

$$G = \int_0^{\delta_c} \sigma([u])\cdot d[u] = E_D \qquad \text{(IC-22)}$$

où: E_D est l'énergie de décohésion
et *[u]* est la discontinuité de déplacement.

Ainsi, tous les modèles de décohésion conduisent à la même propagation s'ils donnent la même énergie de décohésion, indépendamment de *s([u])*. Le terme *s([u])*, quant à lui, contrôle l'amorçage et les propagations instables de la fissure.

➢*Modèle de Dugdale* (1960) [80]

Ce modèle s'applique à la fissuration sous traction normale de fines couches de matériaux ductiles, présentant une plasticité fortement localisée en pointe de fissure.

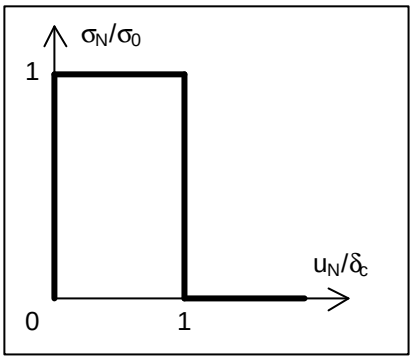


Figure I-C-3: modèle de Dugdale

Il décrit l'évolution des forces cohésives de traction en fonction du saut de déplacement normal en tête de fissure: $\sigma_N = \sigma_N(u_N)$

On considère un comportement rigide plastique parfait jusqu'à une ouverture d_c, à partir de laquelle la résistance à la fissuration s'annule.

$$\begin{cases} \sigma_N = \sigma_0 \text{ si } 0 \leq u_N \leq \delta_C \\ \sigma_N = 0 \quad \text{si} \quad u_N \geq \delta_C \end{cases} \qquad \text{(IC-23)}$$

De plus, $E_D = \sigma_0 \,.\, \delta_c$ (IC-24)

➢*Modèle de Palmer et Rice* (1973) [83]

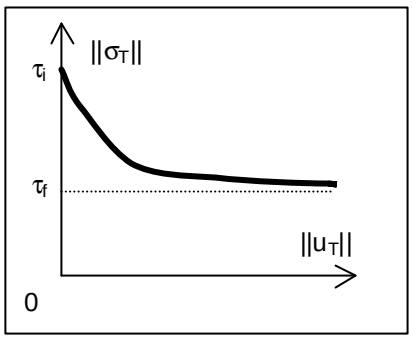


Figure I-C-4: Modèle de Palmer et Rice

Dans ce modèle, les forces cohésives tangentielles sont fonction du saut de déplacement tangentiel. Un glissement relatif des lèvres de la fissure apparaît quand le cisaillement atteint t_i (frottement statique), le seuil de cisaillement diminue alors jusqu'à atteindre t_f (frottement dynamique).

➢*Modèles de Needleman* (1987 et 1990) [84,85]

Ce modèle décrit l'évolution des forces cohésives normales et tangentielles en fonction des composantes normale et tangentielle du saut de déplacement. s_N et s_T sont dérivées d'un potentiel F, polynomial ou exponentiel:

$$\sigma_N = \frac{\partial \Phi}{\partial u_N} \quad \text{et} \quad \sigma_T = \frac{\partial \Phi}{\partial u_T} \qquad \text{(IC-25)}$$

Expression polynomiale:

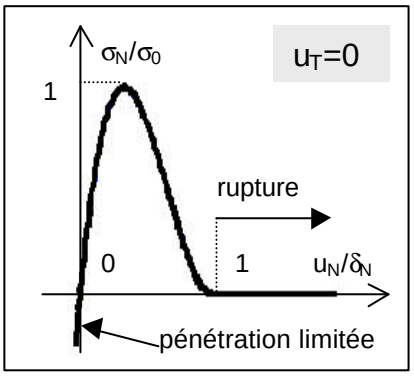


Figure I-C-5: Modèle de Needleman avec expression polynomiale

$$\begin{cases} \Phi(u_N,u_T) = \dfrac{27}{8}\sigma_0\delta_N\left\{\left(\dfrac{u_N}{\delta_N}\right)^2\left[1-\dfrac{4}{3}\left(\dfrac{u_N}{\delta_N}\right)+\dfrac{1}{2}\left(\dfrac{u_N}{\delta_N}\right)^2\right]\right. \\ \left. +\alpha\left(\dfrac{\|u_T\|}{\delta_T}\right)^2\left[1-2\left(\dfrac{u_N}{\delta_N}\right)+\left(\dfrac{u_N}{\delta_N}\right)^2\right]\right\} \quad \text{si} \quad 0 \le u_N \le \delta_N \\ \Phi(u_N,u_T) = \Phi_{sep} \quad \text{si} \quad u_N > \delta_N \end{cases} \qquad \text{(IC-26)}$$

avec F_{sep}, l'énergie de décohésion, a le rapport entre la résistance au frottement et la résistance normale, s_0 et d_N, des paramètres.

⇒ Par contre, le contact unilatéral n'est pas pris en compte par ce modèle.

Expression exponentielle

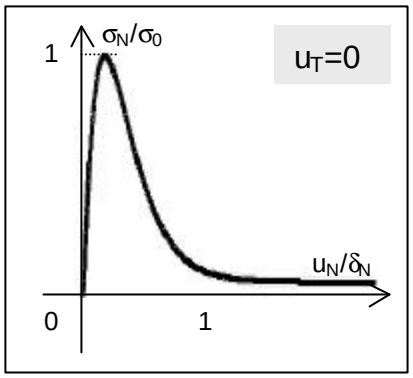


Figure I-C-6: Modèle de Needleman avec expression exponentielle

$$\begin{cases} \Phi(u_N,u_T) = \dfrac{\sigma_0 e^1 \delta_N}{z}\left\{1-\left[1+z\dfrac{u_N}{\delta_N}-\alpha z^2\left[1-\right.\right.\right. \\ \left.\left.\left.\cos\left(2\pi\dfrac{u_T}{\delta_T}\right)\right]\right]\times\exp\left(-z\dfrac{u_N}{\delta_N}\right)\right\}, \quad \left(\text{ ici } \quad z=\dfrac{16}{9}e^1\right) \\ \Phi(0,0)=0 \\ \lim\limits_{u_N\to\infty}\Phi = \Phi_{sep} \end{cases} \qquad \text{(IC-27)}$$

⇒ Cette expression exponentielle, du fait de la périodicité en u_T, entraîne l'annulation du travail interfacial total dû au glissement. C'est un inconvénient majeur du modèle.

➢*Modèle de Tvergaard* (1990) [86]

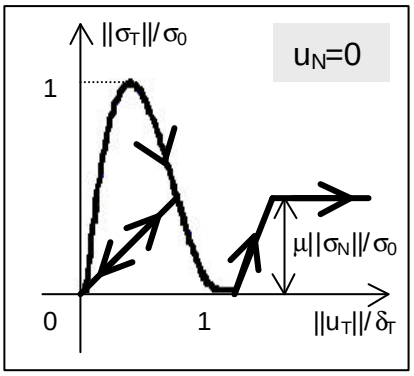


Figure I-C-7: Modèle de Tvergaard

Il reprend le modèle de Needleman avec potentiel polynomial, en y ajoutant l'irréversibilité du comportement et un frottement de Coulomb post-décohésion.
On pose:

$$\begin{cases}\lambda = \sqrt{\left(\dfrac{u_N}{\delta_N}\right)^2 + \left(\dfrac{u_T}{\delta_T}\right)^2} \\ F(\lambda) = \dfrac{27}{4}\sigma_0 (1-\lambda)^2\end{cases}$$

$\Rightarrow$ il y a frottement de Coulomb lorsque: $\lambda_{max} \geq 1$

Alors,

si $\dot{\lambda} \geq 0$

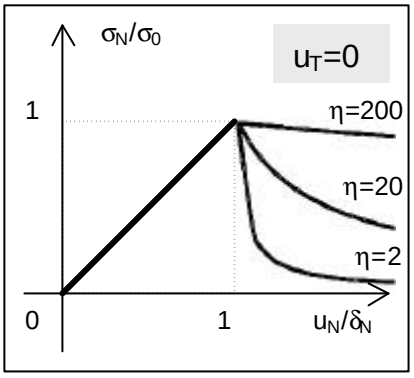
$$\begin{cases}\sigma_N = \dfrac{u_N}{\delta_N} F(\lambda) \\ \sigma_T = \alpha \dfrac{u_T}{\delta_T} F(\lambda)\end{cases}$$

et si $\dot{\lambda} < 0$

$$\begin{cases}\sigma_N = \dfrac{u_N}{\delta_N} F(\lambda_{max}) \\ \sigma_T = \alpha \dfrac{u_T}{\delta_T} F(\lambda_{max})\end{cases}$$

(IC-28)

➢*Modèles de Michel et al.* (1992 et 1994) [87,88]



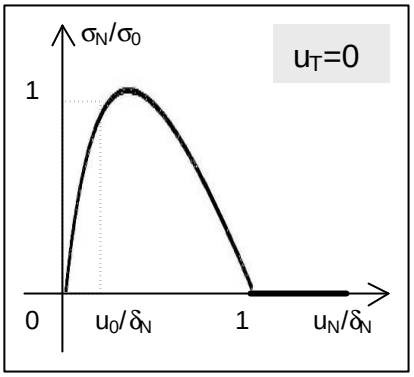


Figure I-C-8: Variantes du modèle de Michel et al.

Il s'applique aux décohésions interfaciales dans les composites à matrice métallique et renforts particulaires. Il fait intervenir deux paramètres pour un problème à deux dimensions:

- *c*, qui dépend de la fraction volumique de renforts et du rapport des modules d'Young des deux matériaux,
- *D*, dont l'évolution est régie par un critère moyen sur l'interface, la fonction seuil de cette évolution étant définie par le modèle.

$$\begin{cases}\sigma_N = \dfrac{1-D}{1+cD} K^0 u_N \\ \sigma_T = \dfrac{1-D}{1+cD} \mu^0 u_T\end{cases} \quad \text{(IC-29)}$$

La fonction seuil d'évolution de D est:

$$\frac{1}{2|\ln t|}\int_{\ln t}\left(K^0 u_N^2 + \mu^0 u_T^2\right) - H(D) \quad \text{(IC-30)}$$

$$\text{où} \begin{cases}\gamma_0 \geq 0 \quad \text{et} \quad \eta \geq 0 \\ H(D) = \gamma_0 \cdot (1+\eta \cdot D)^2\end{cases}$$

On peut également utiliser la *variante* suivante:

$$\begin{cases}\sigma_N = (1-D)\cdot K^0 u_N \\ \sigma_T = (1-D)\cdot \mu^0 u_T\end{cases} \text{ avec } H(D) = \gamma_0\left(1+\eta\frac{D}{2-D}\right)^2 \quad \text{(IC-31)} \quad \text{(IC-32)}$$

➢*Modèle de Allix et al.* (1995) [89]

Ce modèle s'applique aux décohésions interplis dans les composites stratifiés. On y introduit la notion d'endommagement surfacique anisotrope et une dépendance avec la vitesse de sollicitation.

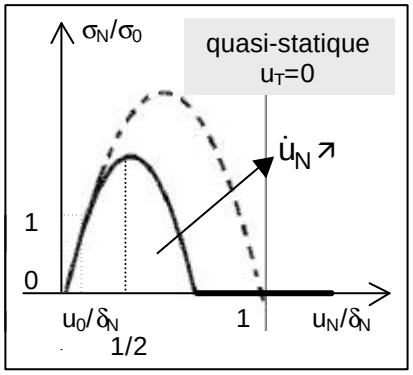


Figure I-C-9: Modèle de Allix et al.

$$\begin{cases}\sigma_N = (1-D)K_N u_N \\ \sigma_T = (1-D)K_T u_T\end{cases}$$ (pour un endommagement isotrope)

avec, si D<1: sinon:

$$\dot{D} = \frac{\eta}{a}\left[1 - e^{-a(w(Y)-D)^+}\right] \qquad D=1$$

où

$$w(Y) = \frac{\left(\sqrt{Y} - \sqrt{Y_0}\right)^+}{\sqrt{Y_c - \sqrt{Y_0}}}$$

$$Y = \sup\left\{\left(\frac{1}{2K_N u_N^2}\right)^{\alpha} + \left(\frac{1}{2K_T u_T^2}\right)^{\alpha}\right\}^{1/\alpha}$$

(IC-33)

➢*Modèle de Frémond, puis Cangémi, Raous et al. (*1987, 1996 et 1999) [90,91,92]

En 1987, Frémond propose un modèle de zone cohésive qui se base sur une formulation thermodynamique pour coupler endommagement surfacique et contact unilatéral, tout en respectant l'influence de la vitesse de sollicitation, grâce à un paramètre de viscosité. Cangémi et Raous [93,94,95] le complètent en prenant en compte le frottement de Coulomb.

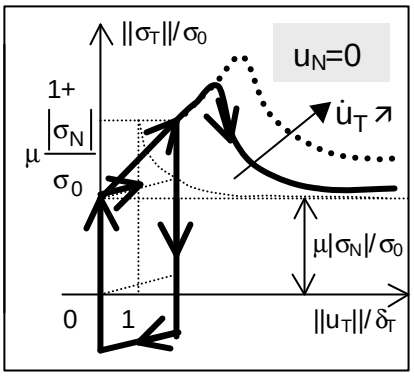


Figure I-C-10: Modèle de Frémond et al.

En deux dimensions, pour $\begin{cases}u_N = 0 \\ \dot{u}_T > 0\end{cases}$

$$\|\sigma_T\| = \mu|\sigma_N| + \sigma_0\beta^2\left\|\frac{u_T}{\delta_T}\right\| \qquad \text{(IC-34)}$$

avec la loi d'évolution suivante pour *b* :

$$b\dot{\beta} = -\sigma_0\delta_T\left(1 - \beta\left\|\frac{u_T}{\delta_T}\right\|^2\right)^- \qquad \text{(IC-35)}$$

Différentes améliorations permettent de prendre en compte une introduction progressive du frottement. Couplée avec une formulation dynamique, elle a été utilisée pour simuler en 3D l'interaction fissure/interface fibre/matrice dans les composites [96,97].

➢*Modèle de Chaboche et al. (*1997) [98]

Il s'applique aux décohésions interfaciales dans les composites à matrices métalliques. Basé sur le modèle de Tvergaard, il prend en compte un frottement actif dès le début de la décohésion, et considère un glissement décomposé en parties élastique et plastique: $u_T = u_T^e + u_T^p$. La fonction de charge pour le critère de Coulomb est la suivante:

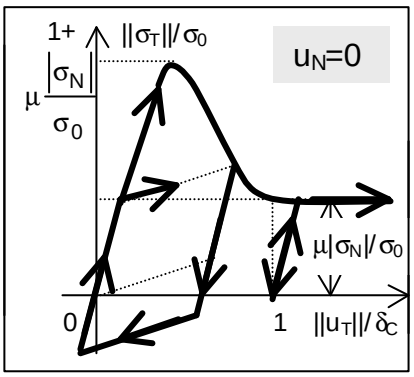


Figure I-C-11: Modèle de Chaboche et al.

$$\left\| \sigma_T - \frac{K_T F(\lambda_{max})}{1-F(\lambda_{max})} \cdot \frac{u_T^p}{\delta_T} \right\| - \mu(-\sigma_N)^+ \le 0 \qquad \text{(IC-36)}$$

avec

$$\lambda = 1 - \left(1 - \sqrt{ \left(\frac{\|u_T\|}{\delta_T} - \varepsilon \frac{\mu K}{K_T} \frac{(-u_N)^+}{\delta_N} \right)^{+2} + \left(\frac{(u_N)^+}{\delta_N} \right)^2 } \right)^+$$

où $u_T^* = u_T - \frac{u_T^p}{1-F(\lambda_{max})}$ et $\varepsilon = \text{signe}\left(u_T^*\right)$

Bilan de l'étude des modèles de rupture à l'interface
Choix du modèle pour la rupture des assemblages collés

Les modèles de zone cohésive permettent de simuler la fissuration des matériaux volumiques ou la délamination des composites, en faisant intervenir des mécanismes physiques complexes de dégradation (temps d'activation, frottement entre autres). La mise en œuvre numérique décrit la totalité du phénomène de fissuration, de l'amorçage à la ruine du matériau. Enfin, le paramètre central pour une fissuration établie reste le taux de restitution de l'énergie.

Les modèles de zone cohésive sont donc particulièrement adaptés à l'analyse de la fissuration des interfaces, et ne présentent pas les faiblesses de la mécanique linéaire de la rupture.
Pour la modélisation des assemblages collés, nous utiliserons un modèle de ce type, qui permet de faire intervenir une dépendance de l'endommagement surfacique avec des paramètres autres que mécaniques (physico-chimie de la colle). Cependant, pour que les calculs ne soient pas trop lourds, on évitera de travailler avec des modèles prenant en compte trop de phénomènes post-décohésion (notamment frottement de Coulomb). Notre choix s'est donc porté sur le modèle de Frémond, que nous présentons dans la partie suivante.

I.D. LE MODELE D'ADHESION : MODELE DU PREMIER GRADIENT DE L'ENDOMMAGEMENT

Pour les raisons exposées précédemment, l'adhésion dans les assemblages collés sera modélisée par la théorie du premier gradient de l'endommagement. L'idée de base, développée par Frémond (1987) [90], consiste à prendre en compte, dans le principe des puissances virtuelles, la puissance des mouvements microscopiques à l'interface pour traduire le contact avec adhérence des solides.
L'endommagement est alors représenté par une nouvelle variable (b), dont l'évolution dépend des différents paramètres de l'assemblage, et notamment de paramètres non mécaniques. On pourra donc y insérer certaines propriétés physico-chimiques de la colle, voire, ultérieurement, d'autres raffinements tels que le frottement de Coulomb.
Ce modèle a déjà fait ses preuves dans les domaines du contact avec adhérence (Point [99], Tien[100]), mais aussi de l'endommagement volumique des solides (Nedjar[101]) ou la fissuration de composites (Raous [102], Monerie [82]). Nous présenterons ici les principales étapes conduisant aux équations qui décrivent l'évolution du collage.

I.D.1. Présentation du modèle

La théorie du premier gradient de l'endommagement est développée dans le contexte de la mécanique des milieux continus. Elle postule l'existence de mouvements microscopiques au niveau de l'interface, qui seraient responsables de l'endommagement des liaisons adhésives et de la diminution de l'adhésion. Lors de la mise en équations du modèle, il faudra donc prendre en compte la puissance de ces mouvements, le choix étant fait de modifier l'expression de la puissance des efforts intérieurs.
De plus, pour exprimer l'influence de l'endommagement local en un point sur le voisinage, on devra considérer la vitesse d'endommagement et son gradient qui traduit les interactions locales.

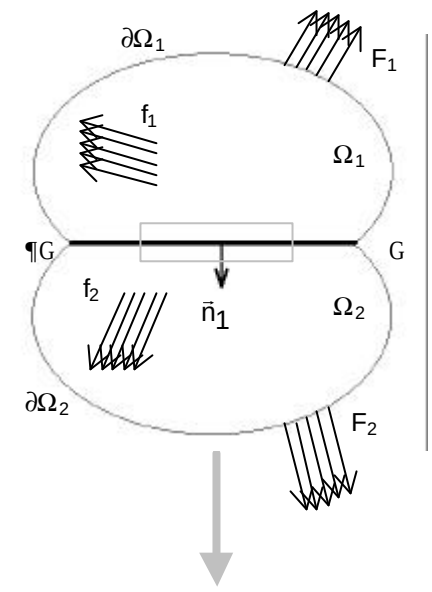
Pour quantifier l'endommagement, on introduit un champ scalaire $b(x,t)$ qui dépend de la position sur l'interface et du temps. Cette variable représente la proportion de liens adhésifs encore intacts par rapport au nombre de liens adhésifs initial. Elle décroît de $b = 1$ pour une liaison adhésive intacte à $b = 0$ lorsqu'elle est complètement rompue. C'est une variable sans unité. Les autres variables et paramètres sont décrits sur la figure I-D-1.

Les hypothèses de travail sont classiques: on considère que les deux solides W_1 et W_2 sont élastiques et on suppose, pour simplifier les calculs, que l'épaisseur du joint de colle est nulle. De plus, on se place dans le cadre de l'étude des petites déformations ($x_1 \circ x_2 \circ x_{12}$ sur G).
Initialement, le modèle de contact avec adhérence, développé par Tien [100], prenait en compte les lois de comportement expérimentales suivantes : pas d'interpénétration, pas de recollement possible et compatibilité physique entre

l'endommagement b et l'écart entre les solides $\vec{u}$. Avec les notations de la figure I-D-1, ces différentes lois s'écrivent :

- condition unilatérale classique: $\vec{u}\cdot\vec{n}_1 = -\vec{u}\cdot\vec{n}_2 \le 0$
- pas de recollement possible: $\frac{d\beta}{dt} \le 0$
- compatibilité physique entre β et $\vec{u}$:

si on a adhésion: $b = 1$ et il y a contact $\vec{u} = 0$
s'il y a décollement: $b = 0$ et le contact est rompu $\vec{u} \neq 0$ $\Big\}$ $\beta\cdot\vec{u} = 0$



W_1, W_2: solides élastiques collés (3D)
$\P W_1$, $\P W_2$: frontières des deux solides (2D)
$\vec{F}_1$, $\vec{F}_2$: forces extérieures surfaciques appliquées aux deux solides
$\vec{f}_1$, $\vec{f}_2$: forces extérieures volumiques appliquées aux deux solides
G: interface entre les deux solides (2D)
¶G: frontière de l'interface (1D)
$\vec{n}_i$: normale à $\partial\Omega_i$ sortante
$\vec{u}_i$: vecteur déplacement des points de Ω_i

A l'interface:
$\vec{u} = \vec{u}_1 - \vec{u}_2$: écart entre Ω_1 et Ω_2
b**(x,t)**: endommagement à l'interface
$\vec{R}$: effort interne de liaison
B: travail surfacique sur Γ des mouvements microscopiques
$\vec{H}$: vecteur courant de travail surfacique sur Γ (c'est un vecteur du plan tangent)
A: travail surfacique imposé sur Γ par des actions non mécaniques
a: travail linéique imposé sur $\partial\Gamma$ par des actions non mécaniques

Figure I-D-1: Différents paramètres et variables du modèle de Frémond

Les propriétés viscoélastiques des adhésifs permettent d'avoir simultanément $b \neq 0$ et un écart entre les deux solides $\vec{u}$ non nul par glissements des chaînes macromoléculaires les une par rapport aux autres. On se limitera donc, dans notre cas, aux deux lois suivantes :

- pas d'interpénétration,
- pas de recollement possible.

Pour résoudre ce problème de contact, on appliquera dans un premier temps le principe des puissances virtuelles en introduisant certaines modifications pour traduire le contact, ce qui nous donnera un nouvel ensemble d'équations d'équilibre. Puis, nous utiliserons la thermodynamique des milieux continus afin d'obtenir les lois de comportement.

I.D.2. Principe des puissances virtuelles et équations du mouvement

Soit $\Omega=\Omega_1+\Omega_2+\Gamma$, W est l'ensemble des points de l'assemblage collé: solide W_1, solide W_2 et leur interface commune G.
On peut alors définir V, l'ensemble des mouvements virtuels sur W : $\mathrm{V} = \left(\hat{\vec{v}}_1, \hat{\vec{v}}_2, \hat{\gamma}\right)$ où $\hat{\vec{v}}_1$ est la vitesse virtuelle des points de W_1, $\hat{\vec{v}}_2$ celle des points de W_2 et $\hat{g}$ la vitesse virtuelle de changement d'état (collé/décollé) des points de l'interface G.

De même, l'ensemble R des mouvements rigidifiants de W s'écrit:

$$\mathrm{R}=\left\{ \hat{V} \equiv \left(\hat{\vec{v}}_1, \hat{\vec{v}}_2, \hat{g}\right) \;\middle|\; \underbrace{D\left(\hat{\vec{v}}_1\right) = D\left(\hat{\vec{v}}_2\right)}_{\text{aucune déformation}}, \quad \underbrace{\hat{\vec{v}}_1 - \hat{\vec{v}}_2 = \vec{0}}_{\text{pas de rupture du contact}} \quad et \quad \underbrace{\hat{g} = 0}_{\text{aucun changement d'état à l'interface}} \right\} \qquad \text{(ID-1)}$$

Parmi les vitesses virtuelles figurent les vitesses réelles, qui seront notées: $V = \left(\vec{v}_1, \vec{v}_2, g\right)$.

I.D.2.1. Calcul des puissances virtuelles

➢ *Puissance des efforts intérieurs*

Pour traduire les forces microscopiques qui conduisent à la dégradation du joint de colle, on va introduire un champ scalaire d'endommagement $b(x,t)$, qui représente à un instant t donné l'état de la liaison adhésive située au point x. Elle varie de $b = 1$ pour un lien intact à $b = 0$ pour un lien totalement dégradé. Leur puissance doit être prise en compte dans la puissance des efforts intérieurs.
De plus, nous choisissons, pour exprimer cette puissance, non seulement d'utiliser la vitesse d'endommagement, mais également son gradient pour tenir compte des interactions au niveau local.

Si $D\left(\vec{u}\right)$ est le tenseur du taux de déformation et s_1 et s_2 sont les tenseurs de contraintes de Cauchy usuels, alors on pose la puissance des efforts intérieurs sous la forme:

$$\begin{aligned} \mathrm{P_i}\left(\hat{\mathrm{V}}, \mathrm{D}\right) = & -\int_{\mathrm{D}\cap\Omega_1} s_1 \cdot \mathrm{D}\left(\hat{\vec{\mathrm{v}}}_1\right) \cdot \mathrm{d}\Omega - \int_{\mathrm{D}\cap\Omega_2} s_2 \cdot \mathrm{D}\left(\hat{\vec{\mathrm{v}}}_2\right) \cdot \mathrm{d}\Omega \\ & - \int_{\Gamma} \left[\vec{\mathrm{R}} \cdot \left(\hat{\vec{\mathrm{v}}}_1 - \hat{\vec{\mathrm{v}}}_2\right) + \mathrm{B} \cdot \hat{g} + \vec{\mathrm{H}} \cdot \underline{\mathrm{grad}}\,\hat{g}\right] \cdot \mathrm{d}\Gamma \;,\; \forall \hat{\mathrm{V}} \in \mathrm{V} \;,\; \forall \mathrm{D} \subset \Omega \end{aligned} \qquad \text{(ID-2)}$$

où $\vec{R}$ est un effort interne de liaison dû aux mouvements relatifs des deux solides,
B est un travail surfacique d'endommagement dû aux mouvements microscopiques des liens de colle,
$\vec{H}$ est un vecteur flux de travail d'endommagement surfacique, qui traduit la cohésion de la colle. C'est un vecteur du plan tangent.
$\underline{grad}\,\hat{g}$ est porté par le plan tangent à G.

Ces deux derniers efforts intérieurs sont spécifiques à la description de la liaison adhésive dans le modèle du premier gradient de l'endommagement.

On vérifie bien que la puissance des efforts intérieurs est nulle pour tout mouvement rigidifiant du système:

$$P_i\left(\hat{V},D\right)=0\ ,\quad \forall \hat{V}\in R,\quad \forall D\subset\Omega \tag{ID-3}$$

➢ *Puissance des efforts extérieurs*

On prend en compte les efforts extérieurs appliqués sur les deux solides et sur l'interface. Toutefois, aucun effort extérieur surfacique ne peut être appliqué sur les deux solides via la surface encollée. On aura donc:

$$\vec{F}_1=\vec{0}\ \text{ sur }\ \partial\Omega_1\cap\Gamma \quad \text{ et } \quad \vec{F}_2=\vec{0}\ \text{ sur }\ \partial\Omega_2\cap\Gamma \tag{ID-4}$$

De plus, l'interface pouvant subir des agressions dues non seulement à des chargements mécaniques, mais aussi à l'environnement auquel elle est soumise, on tiendra compte de phénomènes non mécaniques (réactions chimiques, …).

Ainsi, on considère classiquement que les deux solides sont soumis à des forces extérieures de volume $\vec{f}_1$ sur W_1 et $\vec{f}_2$ sur W_2, mais également à des forces extérieures surfaciques $\vec{F}_1$ sur ¶W_1-G et $\vec{F}_2$ sur ¶W_2-G.
De plus, dans notre modèle, pour tenir compte des effets autres que mécaniques sur l'interface, on introduira deux efforts supplémentaires: A et a, travaux qui sont imposés respectivement sur G et ¶G. La puissance de ces deux efforts représente un apport "volumique" singulier au niveau de l'interface G.

L'expression de la puissance des efforts extérieurs sera donc:

$$\begin{aligned}P_e\left(\hat{V},D\right)=&\int_{D\cap\Omega_1}\vec{f}_1\cdot\hat{\vec{v}}_1\cdot d\Omega+\int_{D\cap\Omega_2}\vec{f}_2\cdot\hat{\vec{v}}_2\cdot d\Omega+\int_{\partial\Omega_1-\Gamma}\vec{F}_1\cdot\hat{\vec{v}}_1\cdot d\Gamma\\&+\int_{\partial\Omega_2-\Gamma}\vec{F}_2\cdot\hat{\vec{v}}_2\cdot d\Gamma+\int_\Gamma A\cdot\hat{\gamma}\cdot d\Gamma+\int_{\partial\Gamma}a\cdot\hat{\gamma}\cdot d\ell\ ,\ \forall\hat{V}\in V\ ,\ \forall D\subset\Omega\end{aligned} \tag{ID-5}$$

➢ *Puissance des quantités d'accélération*

La puissance des quantités d'accélération s'exprime classiquement comme la somme des quantités d'accélération de chacun des solides. On considère qu'aucune modification n'est apportée par l'existence de l'endommagement à l'interface:

$$P_a\left(\hat{V},D\right)=\int_{D\cap\Omega_1}\rho_1.\frac{d\hat{\vec{v}}_1}{dt}\cdot\hat{\vec{v}}_1.d\Omega+\int_{D\cap\Omega_2}\rho_2.\frac{d\hat{\vec{v}}_2}{dt}\cdot\hat{\vec{v}}_2\cdot d\Omega\quad ,\quad \forall\hat{V}\in V,\ \forall D\in\Omega \tag{ID-6}$$

I.D.2.2. Equations d'équilibre

A partir de ces choix pour les différentes puissances exprimées, on va pouvoir déterminer les équations de mouvement pour le problème de contact avec adhérence.

Ainsi, d'après le principe des puissances virtuelles:

$$P_i\left(\hat{V},D\right)+P_e\left(\hat{V},D\right)=P_a\left(\hat{V},D\right) \quad \begin{cases}\forall \hat{V}\in V\\ \forall D\subset\Omega\end{cases} \qquad \text{(ID-7)}$$

Avec les expressions choisies, il conduit à un système composé de deux ensembles d'équations qui sont:

• les conditions d'équilibre classiques dans $\mathbb{R}^3$, pour deux solides en contact (avec *i* tel que *i=1,2*)

$$\begin{cases} \operatorname{div}\sigma_i+\vec{f}_i=\rho_i.\dfrac{d\vec{v}_i}{dt} & \text{sur } \Omega_i\\ \vec{F}_i=\sigma_i\cdot\vec{n}_i & \text{sur } \partial\Omega_i-\Gamma\\ -\vec{R}=\sigma_1\cdot\vec{n}_1 & \text{sur } \partial\Omega_1\cap\Gamma\\ \vec{R}=\sigma_2\cdot\vec{n}_2 & \text{sur } \partial\Omega_2\cap\Gamma \end{cases} \qquad \text{(ID-8)}$$

où: $\vec{n}_i$ est la normale sortante à ¶W_i,

et $\vec{v}_i$ est la vitesse réelle des points de Ω_i.

• des équations complémentaires sur $\mathbb{R}$, spécifiques au modèle, qui tiennent compte de la liaison adhésive et de son endommagement.

$$\begin{cases} \underline{\operatorname{div}}\,\vec{H}+A\text{-}B=0 & \text{sur } \Gamma\\ a=\vec{H}\cdot\vec{m} & \text{sur } \partial\Gamma \end{cases} \qquad \text{(ID-9)}$$

où: $\vec{m}$ est la normale sortante au contour ¶G dans le plan tangent à G,

et $\underline{div}\,\vec{H}$ est la divergence dans le plan de $\vec{H}$ appartenant au plan tangent G.

Dans la suite du calcul, on notera *div x* et *grad x* la divergence et le gradient de la quantité *x* dans $\mathbb{R}^3$ et $\underline{div}\ y$ et $\underline{grad}\ y$ la divergence dans le plan et le gradient du vecteur *y* appartenant au plan tangent.

La résolution des équations d'équilibre précédentes ne permet pas de déterminer complètement les déplacements $\vec{u}_1$ et $\vec{u}_2$ des points des solides W_1 et W_2, ni l'endommagement b. Il est donc nécessaire de prendre en compte les lois de comportement de l'assemblage collé, qui peuvent être obtenues en faisant appel aux lois de la thermodynamique.

I.D.3. Lois de comportement de l'assemblage collé

I.D.3.1. Premier principe de la thermodynamique

Pour un milieu continu, le premier principe de la thermodynamique traduit la conservation de l'énergie totale, c'est-à-dire de la somme des énergies interne et cinétique. La dérivée par rapport au temps de l'énergie totale est égale à la somme des apports extérieurs: apports de puissance et chaleur.

Ainsi, si *d( )/dt* est la dérivée particulaire, on peut écrire pour tout domaine D appartenant à l'assemblage:

$$\frac{d}{dt}(E_D + K_D) = P_e(\hat{V}, D) + Q_D \quad , \forall D \subset \{\Omega_1, \Omega_2, \Gamma\} \qquad \text{(ID-10)}$$

Dans cette formule, E_D représente l'énergie interne du système pour le domaine D, K_D son énergie cinétique et Q_D la chaleur reçue par D.

On note r_i la densité volumique dans W_i, e_i l'énergie interne spécifique de W_i, r_i le taux de chaleur fourni par l'extérieur au système et $\vec{q}_i$ le vecteur courant de chaleur sur la frontière ∂D de tout domaine D inclus dans W_i. Par convention, il est choisi orienté positivement vers l'extérieur.
De même, on note e_G l'énergie interne spécifique sur l'interface G, r_G le taux de chaleur fourni par l'extérieur à l'interface et $\vec{q}_\Gamma$ le vecteur courant de chaleur sur la frontière $\partial D'$ de tout domaine D' inclus dans l'interface G. Par convention, il est choisi orienté positivement vers l'extérieur. Les différents termes de l'équation précédente s'expriment alors de la façon suivante:

$\forall D \in W_i \ , i \in \{1,2\}$

$$E_D = \int_D \rho_i \cdot e_i \cdot d\Omega \qquad \text{(ID-11)}$$

$$K_D = \frac{1}{2}\int_D \rho_i \cdot \vec{v}_i \cdot \vec{v}_i \cdot d\Omega \qquad \text{(ID-12)}$$

$$Q_D = \int_D r_i \cdot d\Omega - \int_{\partial D} \vec{q}_i \cdot \vec{n}_i \cdot d\Gamma \qquad \text{(ID-13)}$$

où e_i et r_i sont des quantités volumiques et $\vec{q}_i$ est un flux de chaleur surfacique.

$\forall D' \in G$

$$E_{D'} = \int_{D'} e_\Gamma \cdot d\Gamma \qquad \text{(ID-14)}$$

$$K_{D'} = 0 \qquad \text{(ID-15)}$$

$$Q_{D'} = \int_{D'} r_\Gamma \cdot d\Gamma - \int_{\partial D'} \vec{q}_\Gamma \cdot \vec{m} \cdot d\ell + \int_{D'} (\vec{q}_1 \cdot \vec{n}_2 + \vec{q}_2 \cdot \vec{n}_1) \cdot d\Gamma \qquad \text{(ID-16)}$$

où e_G est l'énergie interne surfacique dans G, r_G est un apport extérieur surfacique de chaleur et $\vec{q}_G$ est un vecteur flux de chaleur linéique

Or, d'après le théorème des puissances virtuelles: $P_e = P_a - P_i$

De plus, dans le champ des vitesses réelles: $P_a = \frac{dK}{dt}$ d'où: $\frac{dE}{dt} = -P_i + Q$.

Si on remplace P_i par son expression, on obtient alors, en hypothèse des petites déformations, l'écriture du premier principe de la thermodynamique pour chaque sous-système.

Ainsi, si on considère un domaine D inclus dans un des deux solides W_i, on aura:

$$\forall D \in W_i \ , i \in \{1,2\}$$

$$\frac{dE_D}{dt} = \int_D \sigma_i \cdot D(\vec{v}_i) \cdot d\Omega + \int_D r_i \cdot d\Omega - \int_{\partial D} \vec{q}_i \cdot \vec{n}_i \cdot d\Gamma \qquad \text{(ID-17)}$$

où $\vec{v}$ est la vitesse à laquelle les deux solides collés s'écartent: $\vec{v} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$.

En utilisant le théorème de conservation de la masse, on obtient le résultat classique:

$$E_D = \int_D \rho_i . e_i . d\Omega \Rightarrow \frac{dE_D}{dt} = \int_D \rho_i . \frac{de_i}{dt} . d\Omega \qquad \text{(ID-18)}$$

D'où, en utilisant le théorème de la divergence:

$$\forall D \in W_i \ , i \in \{1,2\}$$

$$\int_D \rho_i . \frac{de_i}{dt} . d\Omega = \int_D \sigma_i \cdot D(\vec{v}_i) \cdot d\Omega + \int_D r_i \cdot d\Omega - \int_D \text{div } \vec{q}_i . d\Omega \qquad \text{(ID-19)}$$

Cette expression étant vraie pour tout domaine D inclus dans le solide W_i, on obtient donc les équations locales suivantes:

sur W_1 ou sur W_2

$$\rho_i . \frac{de_i}{dt} = \sigma_i \cdot D(\vec{v}_i) + r_i - \text{div } \vec{q}_i \qquad \text{(ID-20)}$$

Si on considère à présent un domaine D' inclus dans l'interface G, on aura:

$$\forall D' \in G$$

$$\frac{dE_{D'}}{dt} = \int_{D'} \left(\vec{R} \cdot \vec{v} + B\gamma + \vec{H} \cdot \overrightarrow{\text{grad}\,\gamma} \right) \cdot d\Gamma + \int_{D'} r_\Gamma \cdot d\Gamma - \int_{\partial D'} \vec{q}_\Gamma \cdot \vec{m} \cdot d\ell + \int_{\partial D'} (\vec{q}_1 \cdot \vec{n}_2 + \vec{q}_2 \cdot \vec{n}_1) \cdot d\Gamma \qquad \text{(ID-21)}$$

D'où, en utilisant le théorème de la divergence:

$$\forall D' \in G$$

$$\int_{D'} \frac{de_\Gamma}{dt} . d\Gamma = \int_{D'} \left(\vec{R} \cdot \vec{v} + B\gamma + \vec{H} \cdot \underline{\text{grad}}\ \gamma \right) \cdot d\Gamma + \int_{D'} r_\Gamma \cdot d\Gamma - \int_{D'} \underline{\text{div}}\ \vec{q}_\Gamma . d\Gamma + \int_{D'} (\vec{q}_1 \cdot \vec{n}_2 + \vec{q}_2 \cdot \vec{n}_1) \cdot d\Gamma \qquad \text{(ID-22)}$$

Cette expression étant vraie pour tout domaine D' inclus dans l'interface G, on obtient donc l'équation locale suivante:

sur G

$$\frac{de_\Gamma}{dt} = \vec{R} \cdot \vec{v} + B\gamma + \vec{H} \cdot \underline{\text{grad}}\ \gamma + r_\Gamma - \underline{\text{div}}\ \vec{q}_\Gamma + \vec{q}_1 \cdot \vec{n}_2 + \vec{q}_2 \cdot \vec{n}_1 \qquad \text{(ID-23)}$$

où $\vec{n}_1 = -\vec{n}_2$

De plus, si on note $E_W = E_1 + E_2 + E_G$ l'énergie interne totale de l'assemblage total, alors, en additionnant les expressions ci-dessus, il vient l'expression globale:

$$\frac{dE_\Omega}{dt} = \int_{\Omega_1} \sigma_1 \cdot D(\vec{v}_1) \cdot d\Omega + \int_{\Omega_2} \sigma_2 \cdot D(\vec{v}_2) \cdot d\Omega + \int_\Gamma \left(\vec{R} \cdot \vec{v} + B \cdot \gamma + \vec{H} \cdot \underline{\text{grad}}\ \gamma\right) \cdot d\Gamma + \int_{\Omega_1} r_1 \cdot d\Omega$$
$$+ \int_{\Omega_2} r_2 \cdot d\Omega + \int_\Gamma r_\Gamma \cdot d\Gamma - \int_{\partial\Omega_1 - \Gamma} \vec{q}_1 \cdot \vec{n}_1 \cdot d\Gamma - \int_{\partial\Omega_2 - \Gamma} \vec{q}_2 \cdot \vec{n}_2 \cdot d\Gamma - \int_{\partial\Gamma} \vec{q}_\Gamma \cdot \vec{m} \cdot d\ell \qquad \text{(ID-24)}$$

I.D.3.2. Second principe de la thermodynamique

Le second principe de la thermodynamique est constitué des trois postulats suivants:

- pour tout système, il existe une grandeur d'état extensive appelée entropie, qui est notée *S*.
- cette entropie peut être créée mais ne peut être détruite, et l'entropie créée au cours d'une transformation thermodynamique est positive.
- la variation d'entropie d'un système au cours d'une transformation se décompose en deux parties: un apport d'entropie à partir du milieu extérieur et une entropie produite par l'irréversibilité du processus. Ce terme de production d'entropie est toujours positif. L'apport d'entropie par le milieu extérieur est égal au taux de chaleur fourni par le milieu extérieur divisé par la température absolue *T*.

On postule donc l'existence d'une densité d'entropie spécifique s_i dans chacun des deux solides W_i, ainsi que l'existence d'une entropie surfacique s_G sur l'interface G. De même, il existe une densité volumique de production d'entropie $p_i \geq 0$ dans chacun des deux solides et une production d'entropie surfacique $p_G \geq 0$ sur l'interface.

Ainsi, si on considère un domaine D inclus dans un des deux solides W_i, on aura:

$$\forall D \in W_i \ , i \in \{1,2\}$$
$$\frac{dS_D}{dt} = \int_D \frac{r_i}{T} \cdot d\Omega - \int_{\partial D} \frac{\vec{q}_i \cdot \vec{n}_i}{T} \cdot d\Gamma + \int_D p_i \cdot d\Omega \qquad \text{(ID-25)}$$

En utilisant le théorème de conservation de la masse, on obtient le résultat classique:

$$S_D = \int_D \rho_i . s_i . d\Omega \ \Rightarrow \ \frac{dS_D}{dt} = \int_D \rho_i . \frac{ds_i}{dt} . d\Omega \qquad \text{(ID-26)}$$

D'où, en utilisant le théorème de la divergence:

$$\forall D \in W_i \ , i \in \{1,2\}$$
$$\int_D \rho_i \cdot \frac{ds_i}{dt} . d\Omega = \int_D \frac{r_i}{T} \cdot d\Omega - \int_D \text{div}\ \frac{\vec{q}_i}{T} \cdot d\Omega + \int_D p_i \cdot d\Omega \qquad \text{(ID-27)}$$

avec $\int_D \rho_i.p_i \cdot d\Omega \geq 0$

Cette expression étant vraie pour tout domaine D inclus dans le solide W_i, on obtient donc les équations locales suivantes:

sur W_1 ***ou sur*** W_2

$$\rho_i \cdot \frac{ds_i}{dt} = \frac{r_i}{T} - \text{div}\,\frac{\vec{q}_i}{T} + p_i \qquad \text{(ID-28)}$$

Si on considère à présent un domaine D ' inclus dans l'interface G, on aura:

" ***D '*** Ì G

$$\frac{dS_{D'}}{dt} = \int_{D'} \frac{r_\Gamma}{T} \cdot d\Gamma - \int_{\partial D'} \frac{\vec{q}_\Gamma \cdot \vec{m}}{T} \cdot d\ell + \int_{D'} \frac{\vec{q}_1 \cdot \vec{n}_2}{T} \cdot d\Gamma + \int_{D'} \frac{\vec{q}_2 \cdot \vec{n}_1}{T} \cdot d\Gamma + \int_{D'} p_\Gamma.d\Gamma \qquad \text{(ID-29)}$$

D'où, en utilisant le théorème de la divergence:

" ***D '*** Ì G

$$\int_{D'} \frac{ds_\Gamma}{dt}.d\Gamma = \int_{D'} \frac{r_\Gamma}{T} \cdot d\Gamma - \int_{D'} \underline{\text{div}}\,\frac{\vec{q}_\Gamma}{T} \cdot d\Gamma + \int_{D'} \frac{\vec{q}_1 \cdot \vec{n}_2}{T} \cdot d\Gamma + \int_{D'} \frac{\vec{q}_2 \cdot \vec{n}_1}{T} \cdot d\Gamma + \int_{D'} p_\Gamma.d\Gamma$$

avec $\int_{D'} p_\Gamma.d\Gamma \geq 0$ (ID-30)

Cette expression étant vraie pour tout domaine D ' inclus dans l'interface G, on obtient donc l'équation locale suivante:

sur G

$$\frac{ds_\Gamma}{dt} = \frac{r_\Gamma}{T} - \underline{\text{div}}\,\frac{\vec{q}_\Gamma}{T} + \frac{\vec{q}_1 \cdot \vec{n}_2}{T} + \frac{\vec{q}_2 \cdot \vec{n}_1}{T} + p_\Gamma \qquad \text{(ID-31)}$$

Si on somme ces trois expressions, on obtient l'égalité suivante pour S_W , l'entropie totale de l'assemblage collé, $S_W = S_1 + S_2 + S_G$:

$$\frac{dS_\Omega}{dt} = \int_{\Omega_1} \frac{r_1}{T} \cdot d\Omega + \int_{\Omega_2} \frac{r_2}{T} \cdot d\Omega + \int_\Gamma \frac{r_\Gamma}{T} \cdot d\Gamma - \int_{\Omega_1} \text{div}\,\frac{\vec{q}_1}{T} \cdot d\Omega - \int_{\Omega_2} \text{div}\,\frac{\vec{q}_2}{T} \cdot d\Omega$$
$$- \int_\Gamma \underline{\text{div}}\,\frac{\vec{q}_\Gamma}{T} \cdot d\Gamma + \int_\Gamma \frac{\vec{q}_1 \cdot \vec{n}_2 + \vec{q}_2 \cdot \vec{n}_1}{T} \cdot d\Gamma + \int_{\Omega_1} \rho_1.\, p_1.d\Omega + \int_{\Omega_2} \rho_2.\, p_2.d\Omega + \int_\Gamma p_\Gamma.d\Gamma \qquad \text{(ID-32)}$$

A partir des expressions trouvées précédemment en utilisant le premier principe de la thermodynamique, on peut trouver une expression du taux de chaleur fourni par l'extérieur et reçu par le système (r_{W1}, r_{W2}, r_G respectivement sur W_1, W_2, G).

sur W_1 ***ou sur*** W_2

$$r_i = \rho_i . \frac{de_i}{dt} - \sigma_i \cdot D(\vec{v}_i) + \text{div}\ \vec{q}_i \qquad \text{(ID-33)}$$

sur G

$$r_\Gamma = \frac{de_\Gamma}{dt} - \vec{R} \cdot \vec{v} - B\gamma - \vec{H} \cdot \underline{\text{grad}}\ \gamma + \underline{\text{div}}\ \vec{q}_\Gamma - \vec{q}_1 \cdot \vec{n}_2 - \vec{q}_2 \cdot \vec{n}_1 \qquad \text{(ID-34)}$$

En combinant ce résultat avec les équations locales issues du second principe de la thermodynamique, on a donc:

sur W_1 ***ou sur*** W_2

$$\rho_i \cdot \left(\frac{de_i}{dt} - T . \frac{ds_i}{dt} \right) = - \frac{\text{grad}\, T}{T} . \vec{q}_i + \sigma_i \cdot D(\vec{v}_i) - T . p_i \qquad \text{(ID-35)}$$

sur G

$$\frac{de_\Gamma}{dt} - T . \frac{ds_\Gamma}{dt} = \vec{R} \cdot \vec{v} + B\gamma + \vec{H} \cdot \underline{\text{grad}}\ \gamma - \frac{\text{grad}\, T}{T} . \vec{q}_\Gamma - T . p_\Gamma \qquad \text{(ID-36)}$$

En posant $y_i = e_i - T.s_i$ l'énergie libre spécifique de chaque solide et $y_G = e_G - T.s_G$ l'énergie libre surfacique de l'interface, on obtient alors les expressions locales de l'inégalité de Clausius-Duhem généralisée, valables dans chacun des sous-systèmes pour le modèle mis en place:

sur W_1 ***ou sur*** W_2 $$\rho_i \cdot \frac{d\psi_i}{dt} \le - \frac{\text{grad}\, T}{T} . \vec{q}_i + \sigma_i \cdot D(\vec{v}_i) - \rho_i . \frac{dT}{dt} . s_i$$	(ID-37)
sur G $$\frac{d\psi_\Gamma}{dt} \le \vec{R} \cdot \vec{v} + B\gamma + \vec{H} \cdot \underline{\text{grad}}\ \gamma - \frac{\text{grad}\, T}{T} . \vec{q}_\Gamma - \frac{dT}{dt} . s_\Gamma$$	(ID-38)

Ce qui donne globalement pour l'énergie libre Y du système l'inégalité suivante:

$$\begin{aligned} \frac{d\Psi}{dt} \le & \int_{\Omega_1} \left(\sigma_1 \cdot D(\vec{v}_1) - \frac{\text{grad}\, T}{T} . \vec{q}_1 - \rho_1 . \frac{dT}{dt} . s_1 \right) d\Omega \\ & + \int_{\Omega_2} \left(\sigma_2 \cdot D(\vec{v}_2) - \frac{\text{grad}\, T}{T} . \vec{q}_2 - \rho_2 . \frac{dT}{dt} . s_2 \right) d\Omega \\ & + \int_{\Gamma} \left(\vec{R} \cdot \vec{v} + B\gamma + \vec{H} \cdot \underline{\text{grad}}\ \gamma - \frac{\text{grad}\, T}{T} . \vec{q}_\Gamma - \frac{dT}{dt} . s_\Gamma \right) d\Gamma \end{aligned} \qquad \text{(ID-39)}$$

I.D.3.3. Choix de l'énergie libre

Les variables dont Y dépendra sont, d'après la physique du problème, les petites déformations e_1 et e_2 des deux solides, l'écart qui existe au niveau de l'interface $\vec{u} = \vec{u}_1 - \vec{u}_2$ et enfin, b et $\underline{grad}\ b$ qui caractérisent l'endommagement de cette interface.
On cherchera donc une expression de l'énergie libre qui fasse intervenir ces variables et qui prenne en compte les liaisons internes de l'assemblage collé:

$$\Psi(\vec{u}_1, \vec{u}_2, \vec{u}, \beta, \underline{\text{grad}}\ \beta) = \tilde{\Psi}(\vec{u}_1, \vec{u}_2, \vec{u}, \beta, \underline{\text{grad}}\ \beta) + I_K(\vec{u}, \beta) \qquad \text{(ID-40)}$$

où $\tilde{\Psi}$ est une fonction dérivable,
et I_K est la fonction indicatrice de l'intervalle K. I_K est définie de manière à ce que Y prenne une valeur finie lorsque $\vec{u}$ et b correspondent à des valeurs physiquement possibles, et tende vers l'infini dans le cas contraire. L'intervalle *K* qui rassemble les valeurs possibles est défini par la relation:

$$K = \left\{ (\vec{u}, \beta) \;\middle|\; \underbrace{\beta \in [0,1]}_{\substack{\text{intervalle de} \\ \text{définition de } b}} \quad \underbrace{\gamma \le 0}_{\substack{\text{recollement} \\ \text{impossible}}} \quad \text{et} \quad \underbrace{\vec{u}\cdot\vec{n}_1 = -\vec{u}\cdot\vec{n}_2 \le 0}_{\substack{\text{pas d'interpénétration} \\ \text{entre les deux solides}}} \right\} \qquad \text{(ID-41)}$$

Comme dans le cas de la puissance des efforts intérieurs, nous prendrons une expression de $\tilde{\Psi}$ dérivée de la mécanique classique, à laquelle nous rajouterons un terme spécifique pour décrire les phénomènes d'interface. Le choix fait par Frémond [90] et Tien [100] consiste à décomposer l'énergie libre à l'interface en trois termes, afin de prendre en compte:

- l'adhésion au niveau des deux interfaces colle/substrat,
- la cohésion interne de l'adhésif lui-même,
- le comportement macroscopique du joint de colle (assimilable à un ressort dont la raideur dépendrait de l'état de l'adhésif).

Localement, l'expression de l'énergie libre sera donc la suivante:

sur W_1 ***ou sur*** W_2

$$\rho_i \cdot \tilde{\psi}_i(\vec{u}_i) = \frac{1}{2} \cdot \left[\lambda_i \cdot \left(\text{tr}[D(\vec{u}_i)] \right)^2 + 2\mu_i \cdot D(\vec{u}_i) \cdot D(\vec{u}_i) \right] \qquad \text{(ID-42)}$$

sur G

$$\tilde{\psi}_\Gamma(\vec{u}, \beta, \underline{\text{grad}}\ \beta) = \omega \cdot (1 - \beta) + \frac{C_{coe}}{2} \cdot (\underline{\text{grad}}\ \beta)^2 + \frac{k}{2} \cdot \beta \cdot \vec{u}^{\,2} \qquad \text{(ID-43)}$$

où:

- w est l'énergie de Dupré de l'adhésif et traduit l'énergie d'adhésion de la colle sur le substrat,
- C_{coe} est un paramètre de localisation des effets qui mesure la zone de rupture et représente l'aptitude d'un lien adhésif à influencer ses voisins (cohésion de la colle),
- et k représente la raideur macroscopique apparente du joint.

Ce choix de l'énergie libre le long de l'interface permet également de vérifier la condition de compatibilité entre la variable d'endommagement et l'écart entre les deux solides.

Ce qui conduit à l'expression globale suivante pour l'énergie libre du système:

$$\begin{aligned}\tilde{\Psi}\left(\vec{u}_1,\vec{u}_2,\vec{u},\beta,\underline{\text{grad}}\ \beta\right) &= \frac{1}{2}\int_{D\cap\Omega_1}\left[\lambda_1\left(\text{tr}\left[D(\vec{u}_1)\right]\right)^2 + 2\cdot\mu_1\cdot D(\vec{u}_1)\cdot D(\vec{u}_1)\right]\cdot d\Omega \\ &+ \frac{1}{2}\int_{D\cap\Omega_2}\left[\lambda_2\left(\text{tr}\left[D(\vec{u}_2)\right]\right)^2 + 2\cdot\mu_2\cdot D(\vec{u}_2)\cdot D(\vec{u}_2)\right]\cdot d\Omega \\ &+ \int_{D\cap\Gamma}\left[\omega\cdot(1-\beta) + \frac{C_{coe}}{2}\cdot\left(\underline{\text{grad}}\ \beta\right)^2 + \frac{k}{2}\cdot\beta\cdot\vec{u}^2\right]\cdot d\Gamma\end{aligned} \qquad \text{(ID-44)}$$

I.D.3.4. Dissipation et lois de comportement

La relation de Clausius-Duhem ne prend la forme d'une inégalité que lorsqu'il y a dissipation. On va donc chercher à exprimer cette perte d'énergie.

Considérons dans un premier temps les deux solides W_1 et W_2 : ils sont par hypothèse élastiques, et ils ne subissent aucune dissipation. La relation de Clausius-Duhem pourra donc s'écrire sous la forme d'une égalité:

sur W_1 ***ou sur*** W_2

$$\rho_i\cdot\frac{d\psi_i}{dt} = -\frac{\text{grad}\,T}{T}.\vec{q}_i + \sigma_i\cdot D(\vec{v}_i) - \rho_i.\frac{dT}{dt}.s_i \qquad \text{(ID-45)}$$

En dérivant I-D-42 par rapport au temps et en comparant avec l'expression ci-dessus, on peut en déduire la relation locale suivante:

sur W_1 ***ou sur*** W_2

$$\frac{\text{grad}\,T}{T}.\vec{q}_i + \rho_i.\frac{dT}{dt}.s_i = \left[\sigma_i - \left(\lambda_i\cdot\text{tr}\left[D(\vec{u}_i)\right]\cdot 1\!\!1 + 2\cdot\mu_i\cdot D(\vec{u}_i)\right)\right]\cdot D(\vec{v}_i) \qquad \text{(ID-46)}$$

La loi de comportement dans les deux solides sera donc:

sur W_1 ***ou sur*** W_2

$$\sigma_i = \lambda_i\cdot\text{tr}\left[D(\vec{u}_i)\right]\cdot 1\!\!1 + 2\cdot\mu_i\cdot D(\vec{u}_i) \qquad \text{(ID-47)}$$

On retrouve l'équation de comportement classique d'un solide élastique.

Si on se place maintenant au niveau de l'interface G : le modèle du contact avec adhérence de Tien [100] ne considère que des dissipations non-visqueuses produites par les ruptures des liaisons adhésives. b est donc la seule variable dissipative.

On va donc introduire un pseudo-potentiel de dissipation, noté F , et définie sur l'interface G et tel que:

$$\Phi\left(\vec{u}_1,\vec{u}_2,\vec{u},\beta,\underline{\text{grad}}\ \beta\right)=\int_{D\cap\Gamma}\phi_\Gamma\left(\vec{u},\beta,\underline{\text{grad}}\ \beta\right)\cdot d\Gamma \qquad \text{(ID-48)}$$

Les dissipations ne résultant que des phénomènes non-visqueux de rupture de liaisons, on pourra écrire la dissipation à l'interface sous la forme d'un potentiel non-linéaire de Norton-Hoff de type quadratique. De plus, l'usage du premier gradient de l'endommagement dans la théorie joue un rôle régularisateur en prenant en compte les interactions entre liens voisins, et l'on peut donc s'affranchir de l'introduction d'un produit de convolution. Finalement, la relation se réduit à sa plus simple expression:

sur G

$$\phi_\Gamma\left(\vec{u},\beta,\underline{\text{grad}}\ \beta\right)=\frac{C_{vit}}{2}\cdot(\gamma)^2 \qquad \text{(ID-49)}$$

où C_{vit} est un paramètre caractérisant la dissipation produite lors de la rupture des liaisons adhésives.

La relation de Clausius-Duhem issue de l'application du second principe de la thermodynamique à l'interface deviendra alors:

sur G

$$\vec{R}\cdot\vec{v}+B\gamma+\vec{H}\cdot\underline{\text{grad}}\ \gamma-\frac{\text{grad}\,T}{T}.\vec{q}_\Gamma-\frac{dT}{dt}.s_\Gamma-\frac{d\psi_\Gamma}{dt}=D_\Gamma \qquad \text{(ID-50)}$$

où D_G est la dissipation surfacique.

En dérivant I-D-43 par rapport au temps et en comparant avec l'expression ci-dessus, on obtient la relation locale suivante:

sur G

$$\left(\vec{R}-k\cdot\beta\cdot\vec{u}\right)\cdot\vec{v}+\left(B-\frac{k}{2}\cdot\vec{u}^2+\omega\right)\cdot\gamma+\left(\vec{H}-C_{coe}\cdot\underline{\text{grad}}\ \beta\right)\cdot\underline{\text{grad}}\ \gamma-\frac{\text{grad}\,T}{T}.\vec{q}_\Gamma-\frac{dT}{dt}.s_\Gamma=D_\Gamma \qquad \text{(ID-51)}$$

Les lois de comportement à l'interface seront donc les suivantes (en plus des conditions sur les variables b et $\vec{u}$):

sur G

$$\begin{cases}\vec{R}-k\cdot\beta\cdot\vec{u}=\dfrac{\partial\phi_\Gamma}{\partial\vec{v}}\\ B-\dfrac{k}{2}\cdot\vec{u}^2+\omega=\dfrac{\partial\phi_\Gamma}{\partial\gamma}\\ \vec{H}-C_{coe}\cdot\underline{\text{grad}}\ \beta=\dfrac{\partial\phi_\Gamma}{\partial\left(\underline{\text{grad}}\ \gamma\right)}\end{cases} \qquad \text{(ID-52)}$$

Etant donnée l'expression choisie pour le potentiel de pseudo-dissipation (ID-49), les lois de comportement s'écriront:

$$\textbf{\textit{sur}}\ G$$
$$\begin{cases} \vec{R} = k \cdot \beta \cdot \vec{u} \\ B = \dfrac{k}{2} \cdot \vec{u}^{\,2} - \omega + C_{vit} \cdot \gamma \\ \vec{H} = C_{coe} \cdot \underline{\text{grad}}\ \beta \end{cases} \qquad \text{(ID-53)}$$

I.D.4. Equations de l'évolution de l'état du joint collé

Nous avons obtenu les équations de comportement du joint de colle (ID-53) à partir des expressions de l'énergie libre et du potentiel de dissipation choisis par Frémond et Tien pour décrire l'adhérence.

Or, le principe des puissances virtuelles nous avait permis de mettre en évidence les équations d'équilibre suivantes:

$$\begin{cases} \text{div}\,\sigma_i + \vec{f}_i = \rho_i . \dfrac{d\vec{v}_i}{dt} & \text{sur } \Omega_i \\ \vec{F}_i = \sigma_i \cdot \vec{n}_i & \text{sur } \partial\Omega_i - \Gamma \\ -\vec{R} = \sigma_1 \cdot \vec{n}_1 & \text{sur } \partial\Omega_1 \cap \Gamma \\ \vec{R} = \sigma_2 \cdot \vec{n}_2 & \text{sur } \partial\Omega_2 \cap \Gamma \end{cases} \qquad \text{(ID-8)}$$

$$\begin{cases} \underline{\text{div}}\ \vec{H} + A\text{-}B = 0 & \text{sur } \Gamma \\ a = \vec{H} \cdot \vec{m} & \text{sur } \partial\Gamma \end{cases} \qquad \text{(ID-9)}$$

En combinant les lois de comportement (ID-53) et les équations d'équilibre, on peut donc déduire les **<u>équations d'évolution du système</u>**:

$$\begin{cases} \vec{f}_i + \text{div}\,\sigma_i = \rho_i . \dfrac{d\vec{v}_i}{dt} & \text{sur } \Omega_i \\ \sigma_i \cdot \vec{n}_i = \vec{F}_i & \text{sur } \partial\Omega_i - \Gamma \\ \sigma_1 \cdot \vec{n}_1 = -k \cdot \beta \cdot \vec{u} & \text{sur } \partial\Omega_1 \cap \Gamma \\ \sigma_2 \cdot \vec{n}_2 = +k \cdot \beta \cdot \vec{u} & \text{sur } \partial\Omega_1 \cap \Gamma \\ C_{vit} \cdot \dfrac{d\beta}{dt} - C_{coe} \cdot \Delta\beta + \dfrac{k}{2} \cdot \left|\vec{u}\right|^2 = A + \omega & \text{sur } \Gamma \\ \dfrac{\partial\beta}{\partial m} = \dfrac{a}{C_{coe}} & \text{sur } \partial\Gamma \end{cases} \qquad \text{(ID-54)}$$

⇒ La résolution de ce système permet de déterminer la valeur de la variable d'endommagement en tout point et à tout instant, et donc de pouvoir connaître l'état du joint de colle. L'instant de la rupture pourra ainsi être connu.

Remarque 1:

Pour mettre en évidence la partie réversible de l'endommagement, l'équation d'évolution à l'interface peut également s'écrire sous la forme suivante :

$$\forall \gamma \in K,\ \forall \beta \in K,\quad \left(\dot{\beta},(\gamma-\beta)\right) \geq \left(\left\{ \frac{1}{C_{vit}} \left(C_{coe} \cdot \Delta\beta + \omega - \frac{1}{2} k \left|\vec{u}\right|^2 \right) \right\}^{+}, (\gamma-\beta) \right) \qquad \text{(ID-55)}$$

Remarque 2:

Une autre expression de l'énergie libre, traduisant cette fois-ci une force de rappel quadratique en b, permet de retrouver les formes caractéristiques des lèvres de la fissure du modèle de Barenblatt [81]:

sur G

$$\tilde{\psi}_{\Gamma}\left(\vec{u},\beta,\underline{\text{grad}}\ \beta\right) = \omega \cdot (1-\beta) + \frac{C_{coe}}{2} \cdot \left(\underline{\text{grad}}\ \beta\right)^2 + \frac{k}{2} \cdot \beta^2 \cdot \vec{u}^2 \qquad \text{(ID-43}^{\text{bis}}\text{)}$$

Les lois de comportement à l'interface deviennent:

sur G

$$\begin{cases} \vec{R} = k \cdot \beta^2 \cdot \vec{u} \\ B = C_{vit} \cdot \gamma + \frac{k}{2} \cdot \beta \cdot \vec{u}^2 - \omega \\ \vec{H} = C_{coe} \cdot \underline{\text{grad}}\ \beta \end{cases} \qquad \text{(ID-53}^{\text{bis}}\text{)}$$

Dans ce cas, le nouveau système d'évolution à résoudre est:

$$\begin{cases} \vec{f}_i + \text{div}\,\sigma_i = \rho_i . \frac{d\vec{v}_i}{dt} & \text{sur } \Omega_i \\ \sigma_i \cdot \vec{n}_i = \vec{F}_i & \text{sur } \partial\Omega_i - \Gamma \\ \sigma_1 \cdot \vec{n}_1 = -k \cdot \beta^2 \cdot \vec{u} & \text{sur } \partial\Omega_1 \cap \Gamma \\ \sigma_2 \cdot \vec{n}_2 = +k \cdot \beta^2 \cdot \vec{u} & \text{sur } \partial\Omega_1 \cap \Gamma \\ C_{vit} \cdot \frac{d\beta}{dt} - C_{coe} \cdot \Delta\beta + \frac{k}{2} \cdot \beta \cdot \left|\vec{u}\right|^2 = A + \omega & \text{sur } \Gamma \\ \frac{\partial\beta}{\partial m} = \frac{a}{C_{coe}} & \text{sur } \partial\Gamma \end{cases} \qquad \text{(ID-54}^{\text{bis}}\text{)}$$

Bilan du chapitre I

Cette étude bibliographique a permis dans un premier temps de rappeler les concepts théoriques de l'adhésion et de re-situer les principales familles d'adhésifs utilisées en Génie Civil. Il en ressort que les résines époxydes sont particulièrement adaptées à la réalisation de collages structuraux ou à la réparation d'ouvrages, en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques, de leur stabilité chimique et de leur facilité de mise en oeuvre. Nous avons donc naturellement choisi d'utiliser des systèmes adhésifs époxydes pour la partie expérimentale de cette étude.

La seconde partie a permis d'appréhender les différents mécanismes de vieillissement qui peuvent affecter les propriétés des adhésifs, ainsi que les modèles théoriques qui permettent d'évaluer les cinétiques de vieillissement. Ces modèles seront mis en oeuvre dans le chapitre II consacré à la durabilité des adhésifs sélectionnés.

Enfin, la dernière partie de l'étude bibliographique a abordé la modélisation mécanique des assemblages collés, et dégagé les avantages et les inconvénients des modèles issus de la mécanique linéaire de la rupture et des modèles de zone cohésive. Nous avons sélectionné un modèle mécanique de premier gradient de l'endommagement, qui permet d'intégrer l'influence du vieillissement physico-chimique de l'adhésif sur le comportement global de l'assemblage collé. Ce modèle comporte de nombreux paramètres qui seront évalués dans le chapitre III, consacré à l'étude expérimentale des assemblages collés.

CHAPITRE II

CARACTERISATION EXPERIMENTALE ET MECANISMES DE VIEILLISSEMENT DES ADHESIFS EPOXYDES DESTINES AU GENIE CIVIL

Ce chapitre sera consacré à l'étude d'une sélection d'adhésifs époxydes pouvant être utilisés pour la réalisation d'assemblages collés en Génie Civil.

Dans la première partie, une caractérisation chimique sommaire permettra d'identifier les constituants de base des systèmes commerciaux retenus. Les principales caractéristiques physico-chimiques des réseaux seront également déterminées par des techniques d'analyse thermique ou viscoélastique.

Dans un second temps, nous étudierons les effets des vieillissements physique et hydrothermique sur les propriétés physiques et mécaniques des adhésifs massiques. Certaines modélisations décrites dans le chapitre I seront mises en œuvre pour caractériser les cinétiques de vieillissement.

Enfin, nous comparerons les cinétiques de vieillissement des adhésifs massiques et celles des joints de colle in situ dans les assemblages collés. Nous pourrons ainsi voir si le confinement de la résine et les phénomènes d'interface éventuels modifient les mécanismes de vieillissement.

II.A. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES ADHESIFS

II.A.1. Description des adhésifs sélectionnés

Nous avons sélectionné cinq systèmes époxydes bi-composants pour cette étude de base concernant les adhésifs structuraux :

- un système modèle simplifié sans charge ni additif, constitué d'un prépolymère de type DGEBA et d'un durcisseur diéthylènetriamine (DETA). Afin d'assurer une parfaite maîtrise de la formulation, nous avons sélectionné des constituants très purs dont les caractéristiques connues sont rassemblées dans le tableau II-A-1.

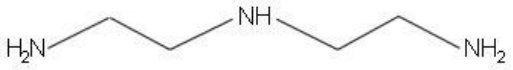
	Base époxydique	Durcisseur aminé
Nature chimique	Diglycidyléther de Bisphénol A (DGEBA)	Diéthylènetriamine (DETA) 
Provenance	EPIKOTE 828 (SHELL)	DETA pure à 99% (ALDRICHT)
Propriétés	- Indice de polymérisation moyen : $\bar{n} = 0{,}14$ - Masse molaire : 374,53 g.mol^{-1} - Indice d'époxyde IE : IE = 5,34 mol.kg^{-1}	- Masse molaire: 103,7 g.mol^{-1} - Indice d'amine IA : IA = 48,5 mol.kg^{-1}
Rapport de mélange à la stœchiométrie (en parties pondérales)	100	11,02

Tableau II-A-1 : Système époxyde modèle EPIKOTE828/DETA

- quatre systèmes époxydes bi-composants industriels, présentant des consistances variables, et capables de polymériser à température ambiante. Les caractéristiques fournies par les fabricants sont très sommaires et rassemblées dans le tableau II-A-2. La nature chimique et le nombre des constituants (durcisseurs, charges, additifs) ne sont pas communiqués sur les notices techniques des produits, ce qui est très fréquent pour les adhésifs commerciaux.

Système	Araldite AV121N +HY991	Araldite AW136H +HV997	Araldite AV138M +HY998	EPONAL 380 2 compo-sants
Fournisseur	VANTICO FRANCE	VANTICO FRANCE	VANTICO FRANCE	BOSTIK FINDLEY
Rapport de mélange à la stœchiométrie (parties pondérales)	100/25	100/60	100/40	100/100
Consistance	Pâte facile à étaler	Légèrement thixotrope	thixotrope	thixotrope
Temps de durcissement à 25°C	24h	48h	24h	24h
Température de transition vitreuse	55°C	60°C	95°C	_____
Résistance au cisaillement (MPa) Norme ISO 4587	14	18	14	_____
Module de cisaillement (GPa) DIN 53445	_____	0,8	3,0	_____

Tableau II-A-2 :Caractéristiques des systèmes époxydiques commerciaux mentionnées sur les notices techniques

La procédure de mise en œuvre préconisée pour réaliser un collage à partir de ces adhésifs est la suivante :

- préparation des surfaces par abrasion mécanique puis dégraissage (à l'acétone par exemple),
- mélange des deux composants jusqu'à obtention d'une pâte homogène,
- application sur les surfaces propres et sèches,
- accostage des pièces à assembler et mise en pression immédiate après l'encollage (la pression doit être uniforme sur toute la surface de contact pour obtenir un collage optimal).

Afin de compléter les données concernant la nature chimique des constituants et les propriétés de ces adhésifs commerciaux, nous proposons de réaliser des caractérisations physico-chimiques en utilisant les techniques expérimentales disponibles au LCPC.

II.A.2. Techniques de caractérisation des adhésifs

II.A.2.1. Méthodes d'analyse chimique

➢ *Détermination de l'indice d'époxyde et de l'indice de basicité totale*

Ces deux indices caractérisent respectivement :
- la concentration de groupements réactifs époxydes (fonctions oxyranes) contenue dans un kilogramme de prépolymère,
- la concentration en hydrogènes labiles contenue dans le durcisseur. Ces hydrogènes labiles proviennent généralement des groupements amines, mais peuvent également être fixés sur d'autres groupements réactifs.

La détermination de l'indice d'époxyde se fait par un dosage en retour (norme NFP 18-812). Les fonctions époxydes réagissent avec un excès connu d'acide chlorhydrique. L'excès d'ions Cl^- est ensuite dosé par une solution de nitrate d'argent, l'équivalence étant détectée par potentiométrie.

La détermination de l'indice de basicité se fait par neutralisation des fonctions basiques au moyen d'acide perchlorique (norme NFP 18-813). Le point d'équivalence est déterminé par méthode potentiométrique.
Les modes opératoires sont détaillés en annexe 1.

➢ *Détermination des teneurs en liant et en matière pulvérulente*

Les composants des systèmes époxydes utilisés en Génie Civil comportent généralement des charges particulaires destinées à augmenter la viscosité du produit ou à conférer des propriétés de thixotropie. La détermination des teneurs en liant et en matière pulvérulente (charges) s'effectue en séparant les phases liquides et solides par centrifugations répétées. Le produit est préalablement dilué à l'aide d'un solvant, généralement la MEC ou méthyléthyl cétone (norme NFT 30-074).

➢ *Détermination de l'extrait sec des produits (norme NFT 30-013)*

Cet essai permet d'évaluer la teneur en matières non volatiles dans les adhésifs. Il consiste à étuver les produits pendant 3 heures à 105°C, de manière à éliminer l'humidité et la quasi-totalité des solvants.

➢ *Détermination de la teneur en cendres (norme NFP 18-807)*

La teneur en cendres à 950°C est une mesure conventionnelle de la teneur en matières non volatiles et non combustibles à cette température (elle correspond à la teneur en résidus minéraux). La valeur du taux de cendres est généralement proche de celle de la teneur en matière pulvérulente.

➢ *Analyse fonctionnelle par spectroscopie infrarouge*

La spectroscopie infrarouge permet de déterminer la nature de certaines liaisons interatomiques dans une molécule. Elle peut donc faciliter l'identification de groupements fonctionnels dans un produit de composition inconnue.

Le principe de la spectroscopie infrarouge est le suivant :
Un échantillon irradié par un faisceau infrarouge subit des vibrations moléculaires et absorbe une partie de l'énergie incidente. Son spectre infrarouge présente donc des bandes d'absorption dont les fréquences sont caractéristiques de la nature chimique du composé. L'identification de ces bandes permet alors de reconstituer la structure du produit.
La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) utilise un interféromètre de Michelson. Elle permet d'obtenir les spectres avec un temps d'acquisition très court (40 à 50s).
Un spectre infrarouge représente généralement la transmittance, c'est-à-dire la proportion de lumière transmise à travers l'échantillon, en fonction du nombre d'onde (qui correspond à l'inverse de la longueur d'onde). La mesure d'absorption de la lumière s'effectue par l'application de la loi de Beer-Lambert, selon la formule :

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

où: *A* correspond à l'absorbance,
I_0 à l'intensité lumineuse incidente,
I à l'intensité lumineuse transmise par l'échantillon,
e au coefficient d'absorption molaire,
l à l'épaisseur de l'échantillon,
et *C* à la concentration de l'échantillon.

La transmittance *T* et l'absorbance *A* sont reliées par la relation :

$$A = -\log(T)$$

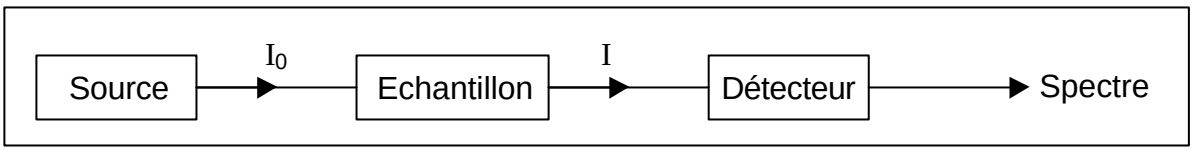


Figure II-A-1 : Schéma de principe de la spectroscopie infrarouge

Pour la réalisation de ces analyses, le protocole expérimental est adapté à la nature des produits :

- les liquides visqueux non aqueux (cas des résines, des liants et des durcisseurs) sont étalés en fine couche sur une lamelle NaCl, qui est ensuite placée dans l'appareil IRTF préalablement taré avec une lamelle de NaCl propre,
- pour les produits solides (cas de la matière pulvérulente ou du polymère réticulé), on réalise une pastille au KBr à 1%, en mélangeant 0,2g de KBr à 0,002g de produit.

Les analyses sont ensuite effectuées à l'aide d'un appareil IRTF NICOLET IMPACT 410. Les spectres obtenus représentent la densité optique (ou absorbance) en fonction du nombre d'onde. Ces spectres sont lissés pour s'affranchir des perturbations liées aux irrégularités d'étalement du produit sur les lamelles et aux vibrations des pastilles ou des lamelles dans le portoir de l'appareil. Les spectres sont ensuite directement affichés en transmittance par le logiciel de traitement.

II.A.2.2. Analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage permet d'observer et de quantifier les phénomènes endothermiques ou exothermiques qui accompagnent un changement d'état physique du matériau tel qu'une évolution structurale (transition vitreuse ou effet du vieillissement physique) ou une réaction chimique (réaction entre une résine époxydique et un durcisseur amine par exemple). En effet, le calorimètre mesure le flux de chaleur à apporter à l'échantillon testé pour le maintenir à la même température qu'un échantillon de référence. Le signal ainsi enregistré est proportionnel à la différence de flux de chaleur (*dH/dT*) entre l'échantillon testé et la référence.

L'appareil utilisé est un calorimètre NETZSCH DSC 200, préalablement calibré à l'aide d'un échantillon d'indium. Chaque échantillon est placé dans une capsule d'aluminium scellée, la référence étant constituée par une capsule d'aluminium vide. Les échantillons sont analysés sur une plage de température allant de –70 à 200ºC, avec une vitesse de chauffe de 10ºC/mn. Deux passages successifs sont réalisés pour chaque échantillon. L'allure des thermogrammes obtenus pour des adhésifs époxydes est représentée sur la figure II-A-2.

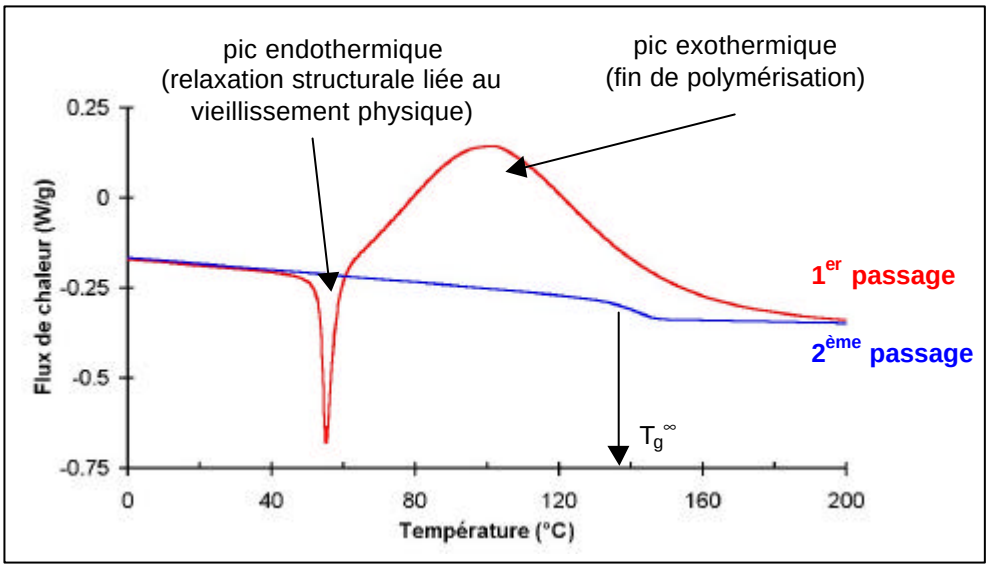


Figure II-A-2 : Allure des thermogrammes obtenus en DSC pour un adhésif époxyde (après réticulation à température ambiante)

Le thermogramme correspondant au premier passage montre généralement :

- un pic endothermique (ou pic de relaxation structurale) qui traduit un rattrapage d'enthalpie du polymère lors du passage de la transition vitreuse [103]. La présence de ce pic indique que le réseau a subi un vieillissement physique (cf. paragraphe I-B-2-1-1). Le pic masque en général le saut de chaleur spécifique lié à la transition vitreuse (T_g), et il est donc souvent difficile d'évaluer la température de transition vitreuse au premier passage. La T_g du polymère est alors identifiée au niveau du sommet du pic endothermique,
- un pic exothermique qui correspond à une fin de réticulation du polymère. L'aire de ce pic est d'autant plus grande que le nombre de monomères résiduels est élevé dans le réseau. On peut évaluer le degré d'avancement de la réticulation à partir du rapport entre l'aire de ce pic et la chaleur totale de polymérisation du matériau.

$$x = 1 - \frac{\Delta H}{\Delta H_{tot}} \qquad \text{(IIA-1)}$$

En effectuant le second passage, on s'affranchit du phénomène de vieillissement physique et de la fin de la réticulation. Le saut de chaleur spécifique lié à la transition vitreuse est alors bien visible, et on peut aisément déterminer la température de transition vitreuse $T_g^{¥}$ du matériau totalement polymérisé à partir du point d'inflexion de la courbe.

II.A.2.3. Caractérisation viscoélastique par spectrométrie dynamique

Le comportement des polymères amorphes, et plus particulièrement des colles époxydes, est de type viscoélastique. Il se décompose en une composante purement élastique qui peut être restituée par l'échantillon et en une composante visqueuse dissipative. Ce comportement peut être étudié par spectrométrie mécanique dynamique.

Cette technique consiste à appliquer une déformation de très faible amplitude (~10^{-4}) à une certaine fréquence sur l'échantillon. L'analyse du signal de contrainte résultant permet alors d'évaluer la raideur du matériau et l'angle de déphasage entre contrainte et déformation. L'exploitation des données permet ensuite d'accéder:

- au module d'élasticité *E'*, appelé ici module de conservation,
- à la composante visqueuse du module *E''*, ou module de perte,
- au facteur d'amortissement ou facteur d'angle de perte *tan d*, qui correspond au rapport *E''/E'*. L'évolution du facteur d'amortissement en fonction de la température permet de mettre en évidence les relaxations mécaniques associées aux mobilités moléculaires localisées ou à grande distance des chaînes de polymère.

L'appareil utilisé dans le cadre de nos expériences est un viscoanalyseur METRAVIB, sur lequel nous avons testé des éprouvettes de résine de type parallélépipédiques (5mm*5mm*40mm) en mode traction/compression. Les essais ont été réalisés avec une amplitude de déplacement de 5µm, et des fréquences de 5 et 10Hz. Les propriétés viscoélastiques ont été déterminées sur une plage de température allant de l'ambiante à 200°C, en prenant soin d'encadrer au mieux la

zone de transition vitreuse des matériaux. La figure II-A-3 présente un spectre caractéristique obtenu par spectrométrie mécanique pour un adhésif époxyde.

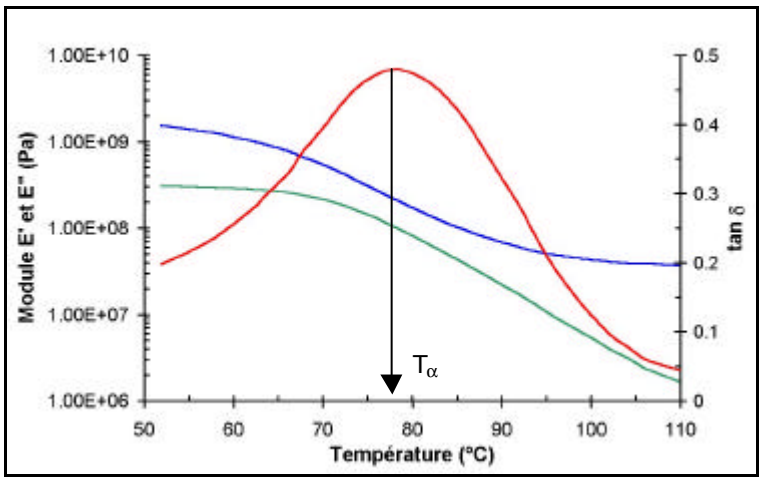


Figure II-A-3 : Allure des spectres obtenus par sollicitation mécanique dynamique (f=5Hz)

La relaxation mécanique principale associée au phénomène de transition vitreuse se traduit sur les spectres par :

- une chute importante du module de conservation *E'*,
- un pic de *tan d* caractéristique d'une mobilité à grande distance des chaînes macromoléculaires.

La température de relaxation T_a peut être différente de la température de transition vitreuse thermodynamique mesurée par la DSC (en général $T_a > T_g$) en raison des fréquences de sollicitation élevées qui sont utilisées.

II.A.2.4. Caractérisation mécanique par essais de traction

Des éprouvettes de traction de type haltère ISO 1B ont été caractérisées sur une machine d'essais ZWICK 1474 équipée d'un capteur de force de 100kN. Ces essais ont permis de tracer les courbes force/allongement (figure II-A-4) et d'évaluer le comportement à la rupture des différents adhésifs (contrainte et déformation à la rupture).

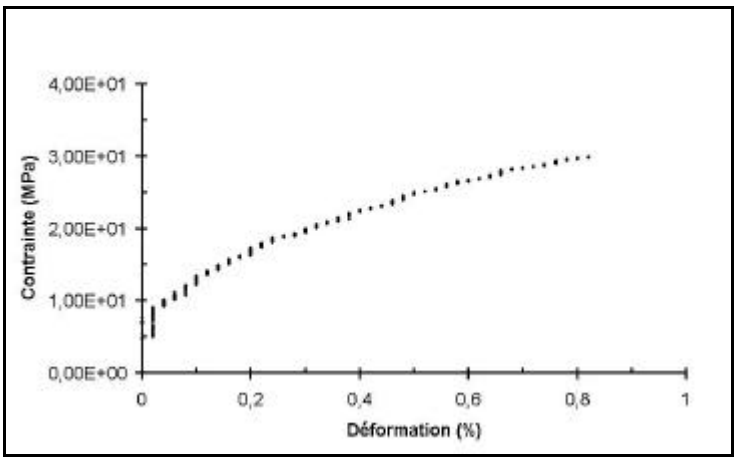


Figure II-A-4 : Allure des courbes de traction sur éprouvette de résines époxydes

Les conditions d'essais sont les suivantes :
- serrage des éprouvettes au moyen de mors auto-bloquants,
- mesure de l'allongement par extensiométrie optique,
- utilisation d'une précharge de 150N, puis mise en charge avec une vitesse de déplacement de la traverse de 1mm/mn jusqu'à la rupture.

II.A.3. Résultats expérimentaux

II.A.3.1. Caractérisation chimique des constituants

Le tableau II-A-3 regroupe les principaux résultats d'analyse obtenus pour les différents systèmes époxydes commerciaux étudiés : indices d'époxyde, teneurs en liant et en matière pulvérulente, extrait sec et teneur en cendres. L'indice de basicité totale n'a pas pu être déterminé sur la plupart des durcisseurs car ceux-ci ont précipité lors du dosage par l'acide perchlorique.

On peut constater que les indices d'époxyde des différents liants sont inférieurs à ceux du prépolymère EPIKOTE de l'adhésif modèle (IE = 5,34 mol.kg^{-1}). Après polymérisation totale, les réseaux de l'EPONAL 380 et de la résine AV121N/HY991 seront moins denses que celui de la résine modèle EPIKOTE/DETA, leur indice d'époxyde étant presque deux fois inférieur à celui de l'EPIKOTE.
De plus, les teneurs en charges des résines et des durcisseurs sont élevées (à l'exception des durcisseurs HY991 et HV997 qui ne sont pas ou peu chargés). Les propriétés des adhésifs seront donc fortement dépendantes de la nature de ces charges. On peut aisément calculer la teneur en charges totale dans l'adhésif, après mélange des deux constituants (résine + durcisseur), à partir des rapports de mélange et des taux de matière pulvérulente ou des taux de cendre de chacun de ces constituants. On obtient alors le classement suivant, à taux de charge croissant:
- EPIKOTE/DETA: non chargé
- AW136H/HV997: 14% de charges en masse

- EPONAL 380: 36% de charges en masse
- AV121N/HY991: 43% de charges en masse
- AV138M/HY998: 49% de charges en masse

Système étudié	Compo-sant	Indice d'époxyde du liant ($mol.kg^{-1}$)	Indice de basicité totale ($mol.kg^{-1}$)	% de liant	% de matière pulvérulente	Extrait sec (%)	Taux de cendres (%)
Araldite AV121N HY991	R	$1,38 \pm 0,02$		40,6	59,0	99,4	54,1
	D		précipité	non déterminés		91,0	
Araldite AW136H HV997	R	$4,5 \pm 0,6$		76,7	22,2	98,6	21,0
	D		précipité	non déterminés		95,5	2,2
Araldite AV138M HY998	R	$4,5 \pm 0,2$		47,4	52,7	99,0	47,9
	D		précipité	non déterminés		93,7	52,4
Eponal 380	R	$2,7 \pm 0,3$		60,7	39,2	99,8	33,5
	D		$1,1 \pm 0,3$	non déterminés		91,0	38,0

Tableau II-A-3: Principaux résultats des analyses chimiques pour les différents systèmes époxydes étudiés (R se rapporte aux résines et D aux durcisseurs).

Des analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ont ensuite été réalisées sur les liants et les charges des différents systèmes, afin d'identifier la nature chimique des principaux composés. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II-A-4 (nature des composés et position des bandes infrarouges caractéristiques). Les spectres infrarouges correspondants sont présentés en Annexe 2.

Ces analyses ont montré que les résines sont constituées:
- d'un prépolymère époxyde, qui s'avère être le DGEBA (diglycidyléther de bisphénol A) pour l'ensemble des systèmes étudiés,
- d'un ou plusieurs plastifiants esters. La nature exacte de ces esters n'a pas pu être déterminée avec les moyens d'analyse utilisés,
- de charges majoritaires, qui peuvent être de la calcite ($CaCO_3$), du sulfate de calcium ($CaSO_4$) ou du kaolin selon le système considéré,
- de charges siliceuses secondaires que l'on retrouve dans tous les adhésifs.

La nature de ces charges a d'ailleurs été confirmée par analyses en diffraction des rayons X.

De la même façon, la formulation des durcisseurs comprend:
- au moins une amine primaire, généralement de type diamine aliphatique ou aromatique,
- une amine secondaire (uniquement pour le durcisseur HV997). Ce type d'amine peut être utilisé comme diluant réactif, car il mène à la formation de chaînes pendantes dans le réseau,

Systèmes/ Constituants			Composés identifiés	Bandes d'absorption caractéristiques (cm^{-1})
Araldite AV121N HY991	R	Liant	prépolymère DGEBA	3056, 2964, 2930, 2872, 1608, 1510, 1457, 1291, 1248, 1184, 1037, 916, 830, 773
			plastifiant de type ester	1726
		charges	silice	1033, 797, 695
			kaolin	1033, 197, 695, 540, 471
			chaux ou portlandite	3695
	D	Liant	amine primaire noyau aromatique	1653 1610
Araldite AV138M HY998	R	Liant	prépolymère DGEBA	3058, 2966, 2928, 2872, 1608, 1510, 1455, 1298, 1246, 1184, 1036, 916, 832, 758
			plastifiant de type ester	1733, 1697
		charges	silice (hydratée et non hydratée)	1080, 983
			$CaSO_4$	~1160, ~1110, 635, 610
	D	Liant	amine primaire noyau aromatique	1650 1605
		charges	silice (hydratée et non hydratée)	1073, 984
			$CaSO_4$	~1150, ~1110, 636, 610
Araldite AW136H HY997	R	Liant	prépolymère DGEBA	3057, 2967, 2928, 2873, 1608, 1510, 1454, 1298, 1246, 1184, 1036, 916, 831, 757
			plastifiant de type ester	1734
		charges	silice (hydratée et non hydratée)	1075, 984
			$CaSO_4$	1186, ~1110, 638, 610
	D	Liant	amine primaire amine secondaire	1569, 1650 1486
		charges	silice	1104
Eponal 380	R	Liant	prépolymère DGEBA	3057, 2965, 2927, 2872, 1608, 1510, 1454, 1295, 1246, 1184, 1036, 916, 831, 756
			plastifiant de type ester	1724
		charges	silice	1018
			$CaCO_3$	3677, 1425, 875, 712
	D	Liant	amine primaire aliphatique	1641
		charges	silice	1018
			$CaCO_3$	3644, 1429, 874, 712

Tableau II-A-4 : Identification de certains constituants des adhésifs par spectroscopie IRTF (R se rapporte aux résines et D aux durcisseurs)

- des charges identiques à celles de la résine qui est associée au durcisseur.

De manière générale, les différences de compositions entre systèmes commerciaux proviennent essentiellement de:
- l'indice d'époxyde du prépolymère DGEBA,
- la fonctionnalité des amines et la longueur de la chaîne du durcisseur,
- la nature de l'ester utilisé comme plastifiant dans la résine,
- la teneur et la nature minérale des charges majoritaires.

II.A.3.2. Transition vitreuse et caractéristiques viscoélastiques au voisinage de T_g

II.A.3.2.1. Polymérisation et transition vitreuse des systèmes étudiés

La polymérisation des systèmes époxydes s'effectue par polycondensation entre la base époxyde et le durcisseur (cf. paragraphe I-B-1). La cinétique de réticulation dépend fortement de la température du milieu réactionnel. L'ensemble des systèmes étudiés a été polymérisé à température ambiante (20°C). Pour chacun de ces systèmes, nous avons réalisé des analyses par calorimétrie différentielle à balayage à différents stades de la polymérisation.

Les figures II-A-5 et II-A-6 montrent respectivement l'allure des thermogrammes DSC pour le système modèle EPIKOTE/DETA et pour le système commercial EPONAL 380, après différentes durées de polymérisation à 20°C.

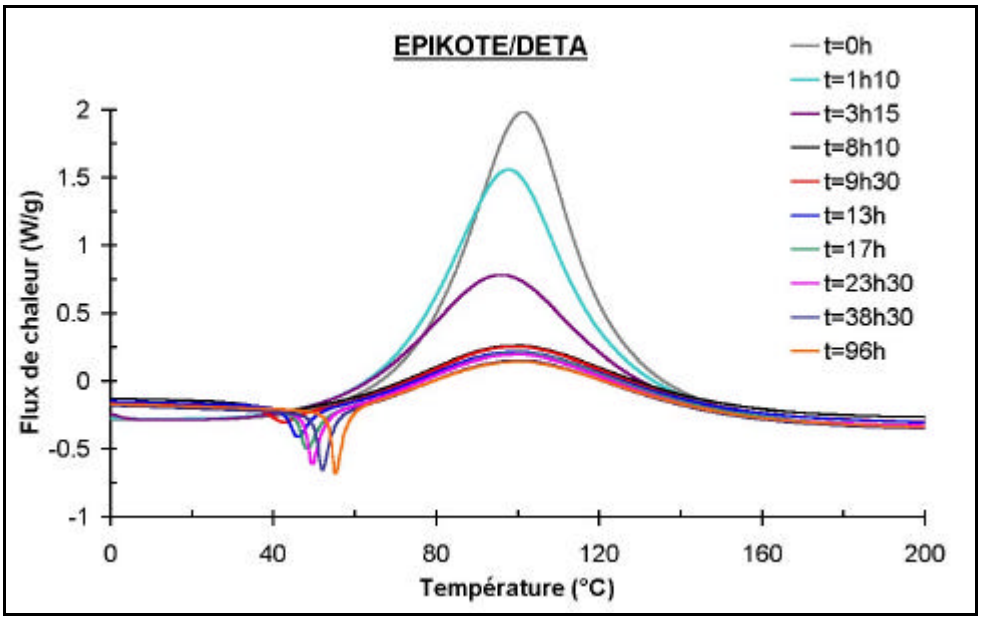


Figure II-A-5: Thermogrammes DSC du système modèle EPIKOTE/DETA, après des durées de polymérisation variables à température ambiante (vitesse de chauffe de 10°C/mn)

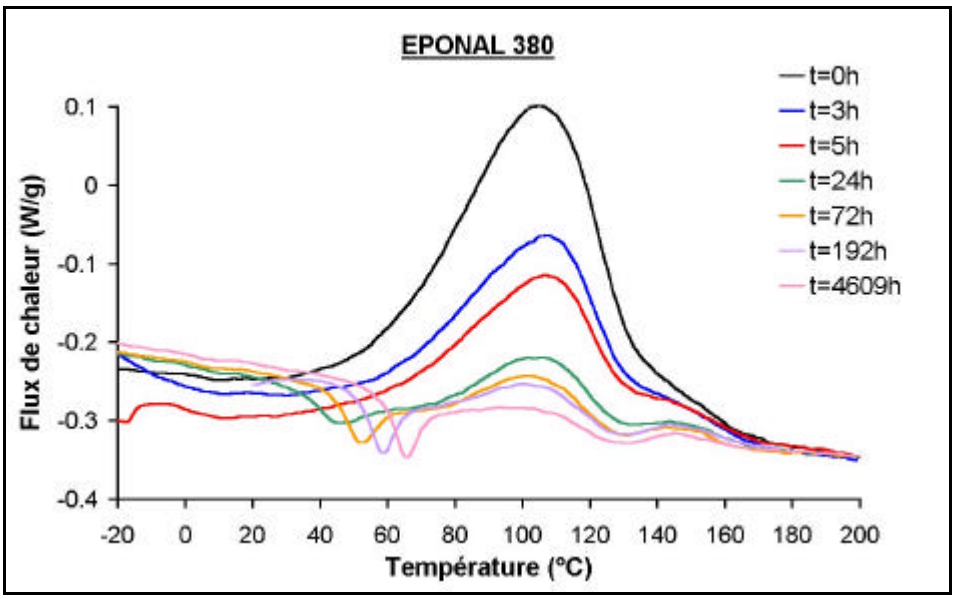


Figure II-A-6: Thermogrammes DSC du système commercial EPONAL 380*, à différents stades de la polymérisation à température ambiante (la vitesse de chauffe de la DSC est de 10°C/mn)*

L'observation des thermogrammes permet de faire les constatations suivantes:

- au cours de la réticulation, l'aire du pic exothermique diminue progressivement en raison de la diminution de la quantité de monomères résiduels. Cependant, même après des temps de polymérisation supérieurs à un mois, ce pic exothermique reste encore visible, signe que la réticulation des adhésifs reste incomplète.
- l'augmentation progressive de la température de transition vitreuse T_g témoigne de l'avancement de la réaction et de la construction du réseau polymère. Tant que cette T_g est inférieure à la température ambiante (20°C), la transition vitreuse est identifiée sur les thermogrammes DSC par un saut de chaleur spécifique classique. Lorsque la T_g devient supérieure à la température ambiante, la vitrification du réseau intervient et la mobilité moléculaire chute brutalement. Le système est alors figé dans un état hors équilibre thermodynamique et l'adhésif est soumis au phénomène de vieillissement physique décrit dans le paragraphe I-B-2-1. Ce phénomène est mis en évidence par l'apparition d'un pic endothermique sur les thermogrammes, au voisinage de la transition vitreuse.

Des évolutions similaires sont observées pour l'ensemble des systèmes époxydes étudiés.

Les figures II-A-7 et II-A-8 montrent les évolutions du degré d'avancement et de la température de transition vitreuse en fonction du temps de polymérisation à température ambiante pour le système EPIKOTE/DETA et pour l'EPONAL 380. Le degré d'avancement est déterminé à partir de l'aire du pic exothermique résiduel sur les thermogrammes DSC.

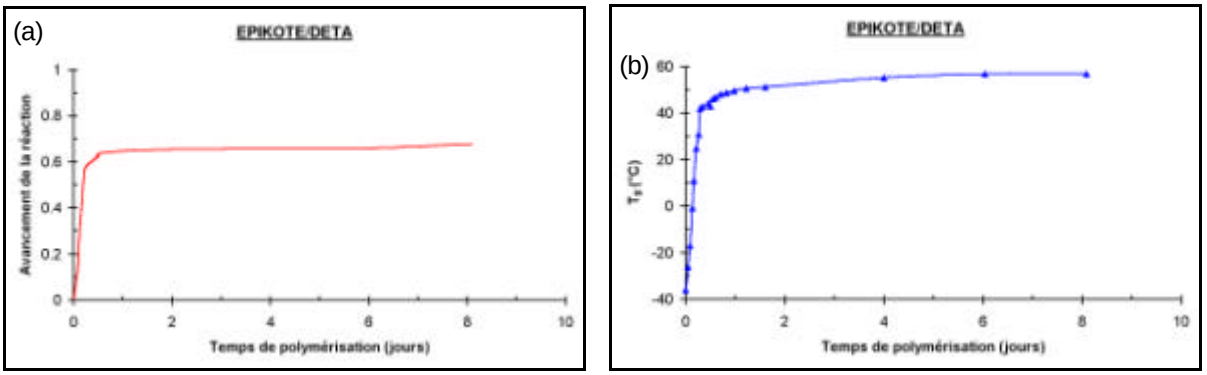


Figure II-A-7: Evolutions du degré d'avancement de la réaction (a) et de la température de transition vitreuse T_g (b) en fonction de la durée de polymérisation à 20°C pour le système modèle EPIKOTE/DETA.

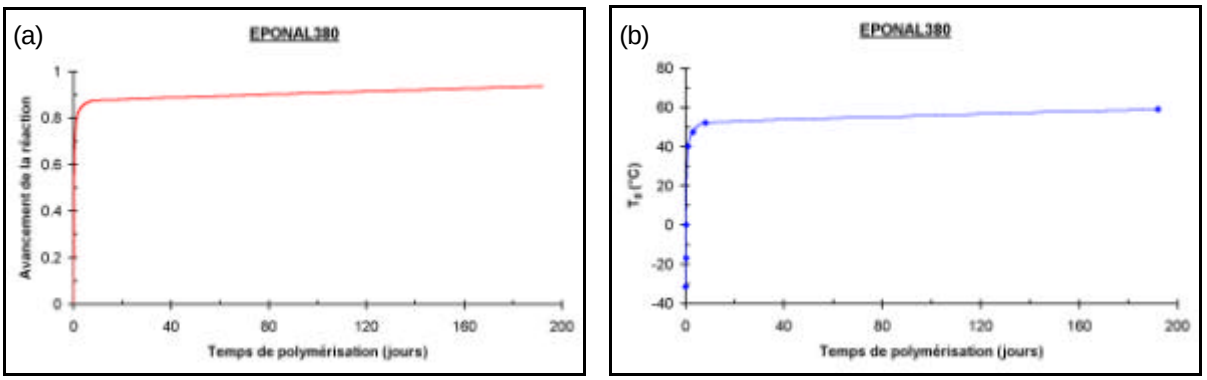


Figure II-A-8: Evolutions du degré d'avancement de la réaction (a) et de la température de transition vitreuse T_g (b) en fonction de la durée de polymérisation à 20°C pour le système commercial EPONAL 380.

L'évolution du degré d'avancement en fonction du temps montre clairement que la cinétique de polymérisation est très rapide en début de réaction, mais ralentit considérablement au bout de quelques dizaines d'heures. De la même façon, l'augmentation de la température de transition vitreuse est très rapide en début de réaction, avant le changement de régime lié à la vitrification du réseau. Ce changement est perceptible après 10 heures pour le réseau EPIKOTE/DETA et 24 heures pour l'EPONAL 380. Pour des durées de polymérisation plus grandes, T_g tend vers une valeur limite, qui dépend du système étudié.

Le tableau II-A-5 regroupe les valeurs limites de la température de transition vitreuse atteintes par nos différents systèmes lors d'une polymérisation de plusieurs mois à température ambiante (T_g^1 mesurée en DSC au premier passage). Les valeurs de la température de transition vitreuse T_g^2 mesurées au deuxième passage sont également mentionnées dans le tableau.

Système	T_g^1 premier passage (°C)	T_g^2 deuxième passage (°C)
EPIKOTE/DETA	66 ±1	144 ±1
EPONAL 380	63 ±1	54 ±1
AV138M/HY998	69 ±1	63 ±1
AW136H/HV997	67 ±1	———
AV121N/HY991	60 ±1	53 ±1

Tableau II-A-5: Températures de transition vitreuse mesurées en DSC au premier passage (T_g^1) et au deuxième passage (T_g^2) sur les différents systèmes époxydes après réticulation de plusieurs mois à température ambiante (vitesse de chauffe de 10°C/mn en DSC)

On remarque que la polymérisation à l'ambiante conduit à une T_g^1 d'équilibre comprise entre 60 et 70°C pour l'ensemble des systèmes. Au second passage, certains systèmes voient leur T_g diminuer, ce qui est assez inhabituel puisque l'on devrait mesurer la $T_g^{¥}$ des matériaux totalement polymérisés. On peut penser que certains constituants des adhésifs commerciaux se dégradent à haute température en DSC (probablement les plastifiants ester), ce qui entraînerait une diminution de la densité de réticulation.

II.A.3.2.2. Caractéristiques viscoélastiques au voisinage de la transition vitreuse

Le comportement viscoélastique des systèmes EPIKOTE/DETA et EPONAL 380 a également été étudié par spectrométrie mécanique.
Des échantillons ont été réticulés plusieurs mois à température ambiante, de manière à ce que la structure chimique n'évolue plus, puis caractérisés au moyen du viscoanalyseur METRAVIB en mode traction-compression.
La figure II-A-9 présente les spectres isochrones obtenus à la fréquence de 5Hz pour les deux systèmes époxydes mentionnés.

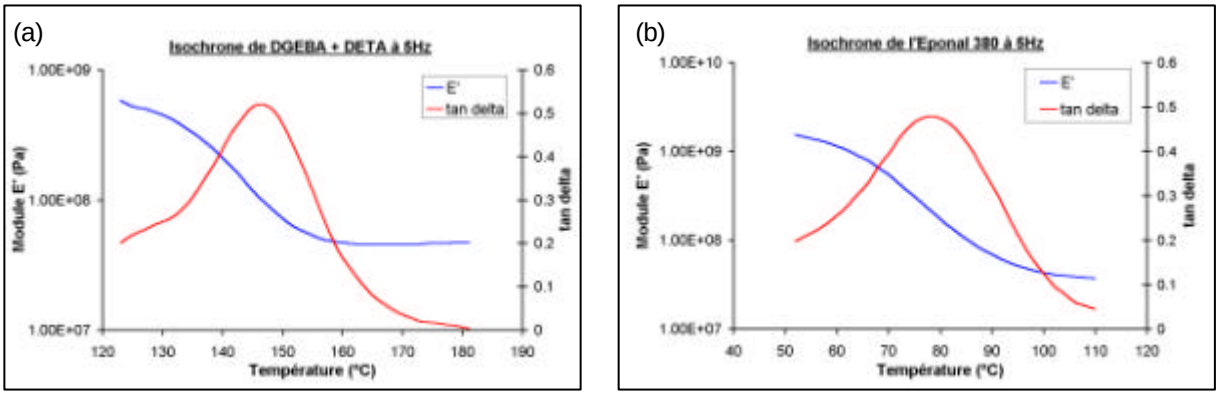


Figure II-A-9: Evolutions du module de conservation E' et du facteur d'amortissement tan d en fonction de la température (spectres isochrones à 5Hz) pour le système modèle EPIKOTE/DETA (a) et pour le système commercial EPONAL 380 (b).

Comme l'on pouvait s'y attendre, le passage de la transition vitreuse est marqué par:

- une chute importante du module de conservation *E'*, de l'ordre d'une décade et demie pour le système EPIKOTE/DETA (non chargé) et d'une décade pour l'EPONAL 380 (système chargé),
- un pic de relaxation principale, associée au phénomène de transition vitreuse, avec une amplitude de *tan d* voisine de 0,5. Les températures de relaxation mécanique T_a sont respectivement de 146°C et 80°C pour les deux systèmes, et sont sensiblement différentes des températures de transitions vitreuses T_g thermodynamiques observées en DSC à 10°C/mn. La valeur élevée de T_a obtenue pour le système EPIKOTE/DETA laisse penser que la réticulation du réseau se poursuit au cours de l'essai.

Dans un second temps, nous avons analysé le comportement isotherme des deux systèmes en appliquant le principe d'équivalence temps-température énoncé par Williams-Landel-Ferry (cf. paragraphe I-B-1-4).

Les échantillons ont été caractérisés en conditions isothermes avec des fréquences de sollicitation comprises entre 5 et 50Hz, et à des températures comprises entre 120°C et 180°C pour le système EPIKOTE/DETA, et entre 52°C et 110°C pour l'EPONAL 380.
Les figures II-A-10 et II-A-11 montrent les évolutions du module de conservation *E'* et de *tan d* en fonction de la fréquence de sollicitation pour les deux systèmes.

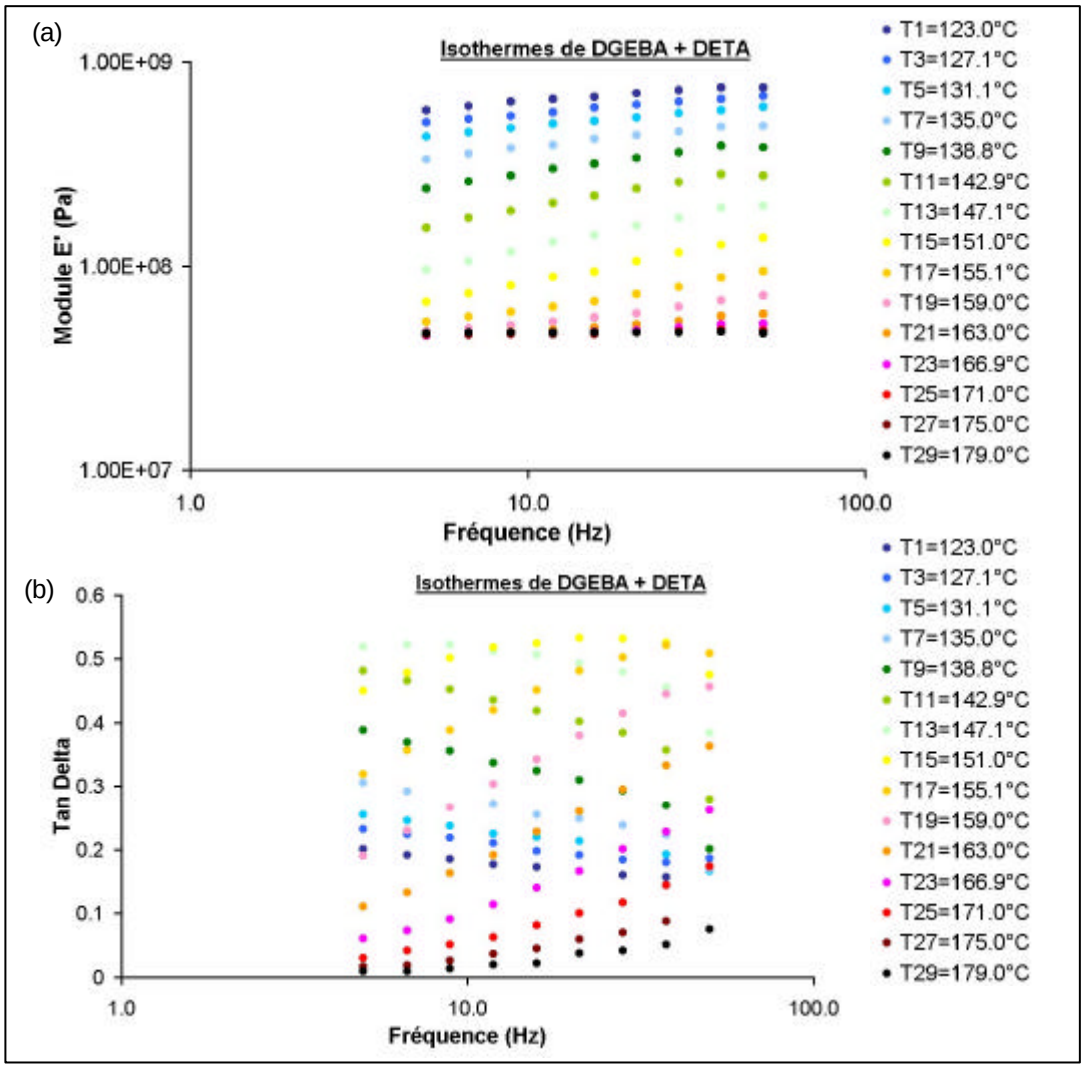


Figure II-A-10: Evolutions du module E' (a) et de tan d (b) en fonction de la fréquence de sollicitation et à différentes températures pour le système modèle EPIKOTE/DETA.

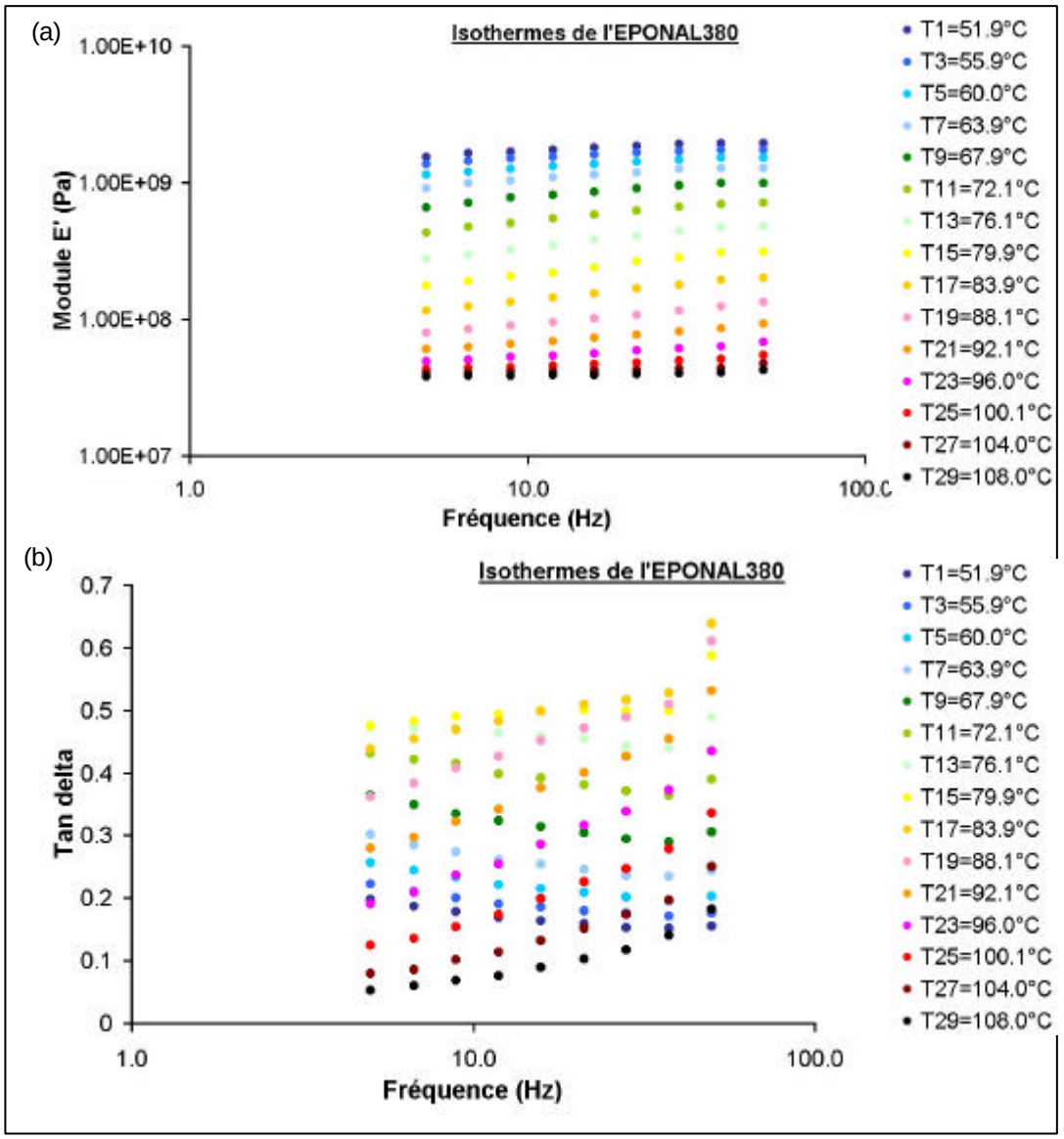


Figure II-A-11: Evolutions du module E' (a) et de tan d (b) en fonction de la fréquence de sollicitation et à différentes températures pour le système commercial EPONAL 380.

Les courbes maîtresses ont ensuite été construites par translation horizontale des courbes isothermes le long de l'axe des fréquences. Les températures de 147,1°C et de 80°C ont été choisies comme températures de référence T_0 pour le système EPIKOTE/DETA et pour l'EPONAL 380, respectivement.
Les différentes courbes maîtresses sont présentées sur les figures II-A-12 et II-A-13.

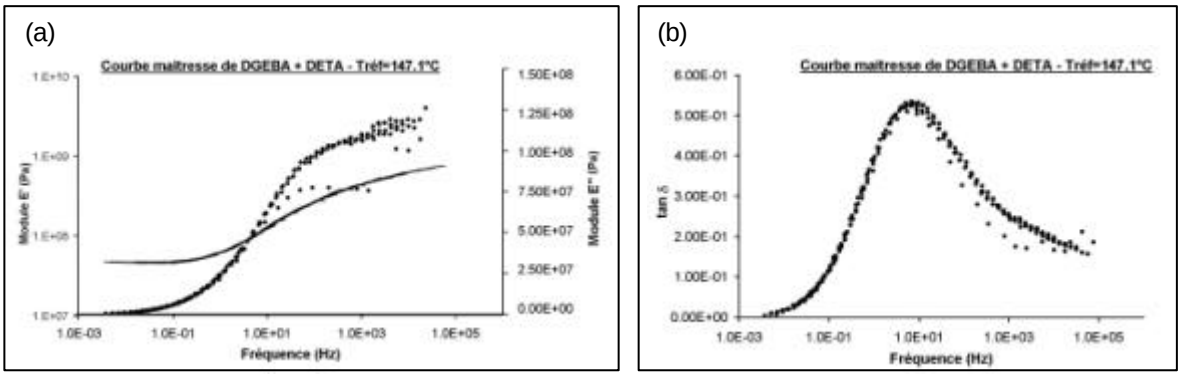


Figure II-A-12: Courbes maîtresses en E' et E'' (a), et en tan d (b) pour le système EPIKOTE/DETA (température de référence T_0 = 147,1°C)

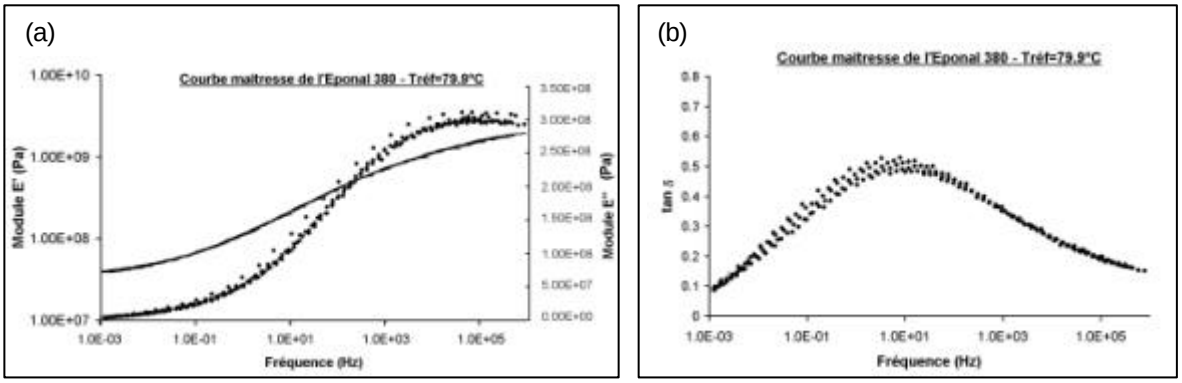


Figure II-A-13: Courbes maîtresses en E' et E'' (a), et en tan d (b) pour le système EPONAL 380 (température de référence T_0 = 80°C)

La relation WLF permet d'exprimer les facteurs de translation horizontale $\log\left(a_{T/T_0}\right)$ sous la forme:

$$\log\left(a_{T/T_0}\right) = \log\left(\frac{f_0}{f}\right) = \log\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right) = \frac{-c_1^0 \cdot (T - T_0)}{c_2^0 + (T - T_0)} \qquad \text{(IB-3)}$$

Les figures II-A-14 et II-A-15 présentent les évolutions des coefficients de translation expérimentaux $\log\left(a_{T/T_0}\right)$ en fonction de la température relative (T-T_0) pour les systèmes EPIKOTE/DETA et EPONAL 380 respectivement. En faisant correspondre les courbes expérimentales et théoriques, nous avons déterminé les valeurs des constantes "universelles" C_1^0 et C_2^0 pour les deux systèmes. Ces valeurs sont regroupées dans le tableau II-A-6.

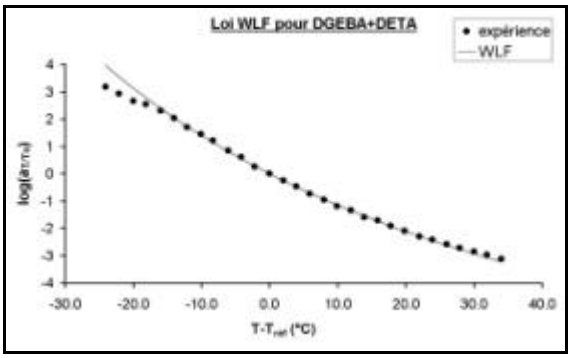


Figure II-A-14: Evolutions expérimentale et simulée par l'équation WLF des coefficients de translation $\log(a_{T/T_0})$ *en fonction de la température relative pour le système EPIKOTE/DETA*

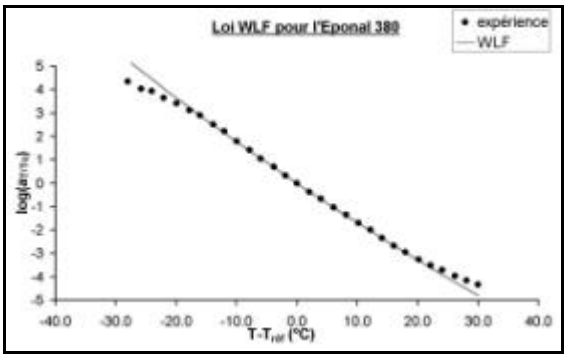


Figure II-A-15: Evolutions expérimentale et simulée par l'équation WLF des coefficients de translation $\log(a_{T/T_0})$ *en fonction de la température relative pour le système EPONAL 380*

La comparaison des courbes expérimentales et théoriques permet de constater que la loi WLF est valable dans la plage de températures comprises entre $T_{réf}$ *-15°C* et $T_{réf}$ *+20°C* pour les deux systèmes étudiés.

L'énergie d'activation apparente de la relaxation principale peut également être déterminée par la relation:

$$E_a(T) = R \cdot \frac{d\left(\ln a_{T/T_0}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = 2.303 \cdot R \cdot \frac{d\left(\log a_{T/T_0}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$$

$$\Rightarrow \quad E_a(T) = 2.303 \cdot RT^2 \cdot \frac{C_1^0 . C_2^0}{\left(C_2^0 + T - T_0\right)^2} \qquad \text{(IIA-2)}$$

En prenant la température de transition mécanique comme température de référence, nous obtenons alors:

$$E_a(T_\alpha) = 2.303 \cdot RT_\alpha{}^2 \cdot \frac{C_1^0}{C_2^0} \qquad \text{(IIA-3)}$$

La théorie WLF nous permet alors de calculer la fraction de volume libre f_0 à la température T_0, ainsi que le coefficient d'expansion thermique de la fraction de volume libre a_f, à partir des relations:

$$C_1^0 = \frac{b}{2.3 \times f_0} \text{ et } C_2^0 = \frac{f_0}{\alpha_f} \qquad \text{(IB-8)}$$

L'ensemble de ces résultats est rapporté dans le tableau II-A-6.

Système	$T_{réf}$ (°C)	$C_1{}^0$	$C_2{}^0$ (K)	E_a (kJ/mol)	f_0	α_f (K^{-1})
EPIKOTE/DETA	146	13 ±0,1	103 ±1	426	$3{,}3\times10^{-2}$	$3{,}2\times10^{-4}$
EPONAL 380	80	62 ±0,1	359 ±1	410	$7{,}0\times10^{-3}$	$2{,}0\times10^{-5}$

Tableau II-A-6: Grandeurs caractéristiques issues de l'analyse WLF pour les systèmes EPIKOTE/DETA et EPONAL 380.

Il apparaît que la fraction de volume libre et le coefficient d'expansion thermique de ce volume libre sont nettement plus élevés pour le système EPIKOTE/DETA que pour l'EPONAL 380. La présence de charges minérales dans le second système peut expliquer ce phénomène. On peut donc s'attendre à observer des effets de vieillissement physique plus marqués pour le système EPIKOTE/DETA que pour l'EPONAL 380.

II.B. EVOLUTION DES PROPRIETES DES ADHESIFS MASSIQUES DANS LE TEMPS - PHENOMENES DE VIEILLISSEMENT

II.B.1. Evolution de la microstructure dans un environnement standard

Les analyses DSC présentées dans le paragraphe II-A-3-b ont mis en évidence deux phénomènes qui gouvernent l'évolution microstructurale de l'adhésif soumis à des conditions d'environnement standard (20°C, 50%HR):

- la cinétique de polymérisation. Après vitrification du réseau, nous avons vu que la cinétique de réaction devient contrôlée par la diffusion lente des monomères dans le matériau. La polymérisation peut donc s'étaler sur des semaines, voire des mois, pendant lesquels la densité de réticulation et les propriétés de l'adhésif vont évoluer.

- le phénomène de vieillissement, qui traduit une évolution du système figé à l'état vitreux vers un état d'équilibre thermodynamique, par réorganisation conformationnelle des chaînes macromoléculaires (cf. paragraphe I-B-2). Il conduit également à une densification progressive du réseau et à une évolution des propriétés mécaniques de l'adhésif. La cinétique de vieillissement physique dépend de la mobilité des chaînes et donc de l'écart entre le température de vieillissement T_a et la température de transition vitreuse T_g du réseau.

Ces deux phénomènes, réticulation et vieillissement, se déroulent simultanément et sont interdépendants:
- immédiatement après la vitrification du réseau, la T_g de l'adhésif est encore proche de la température ambiante et la cinétique de vieillissement physique est rapide.
- l'écart entre la température ambiante et la T_g va ensuite s'accroître au cours de la réticulation. La mobilité macromoléculaire du réseau vitreux va alors chuter, ce qui entraînera un ralentissement de la cinétique de vieillissement physique.

Il est donc difficile d'étudier séparément les effets du vieillissement physique et de la fin de la réticulation sur les propriétés physiques et mécaniques de nos adhésifs. On peut néanmoins proposer une méthode pour appréhender de manière quantitative la cinétique de vieillissement physique.

II.B.1.1. Approche quantitative de la cinétique de vieillissement physique

Les thermogrammes DSC permettent aisément d'évaluer l'aire du pic endothermique caractéristique de la relaxation structurale et du vieillissement physique, ainsi que son évolution dans le temps.
Le tableau II-B-1 regroupe les valeurs déterminées pour les systèmes EPIKOTE/DETA et EPONAL 380. Les aires des pics endothermiques de l'EPONAL

380 sont recalculées pour tenir compte du taux de charges minérales (qui ne participent pas au processus viscoélastique):

EPIKOTE/DETA		EPONAL 380	
Temps (mn)	Aire du pic (J/g)	Temps (mn)	Aire du pic (J/g)
570	-1,15	1470	-0,23
660	-1,65	4350	-1,20
780	-2,93	11550	-1,85
870	-3,27	276540	-1,91
1020	-4,37		
1200	-4,78		
1410	-5,72		
1770	-5,47		
2310	-5,88		
5760	-5,89		

Tableau II-B-1: Evolution de l'aire du pic endothermique en fonction du temps pour les systèmes EPIKOTE/DETA et EPONAL 380 (thermogrammes DSC réalisés avec une vitesse de chauffage de 10°C/mn)

Il semble que l'on se rapproche d'un état d'équilibre à 20°C au bout d'une quarantaine d'heures dans le cas de la colle modèle EPIKOTE/DETA et de 200 heures environ dans le cas de l'EPONAL 380.

Soit d_H la différence entre l'aire du pic endothermique au temps t et l'aire du pic à l'équilibre. Cette grandeur d_H correspond à un excès d'enthalpie du système dans son état hors équilibre au temps t et à la température de 20°C. La figure II-B-1 représente les évolutions de l'excès d'enthalpie du système d_H par rapport à l'état d'équilibre pour l'EPIKOTE/DETA et pour l'EPONAL 380.

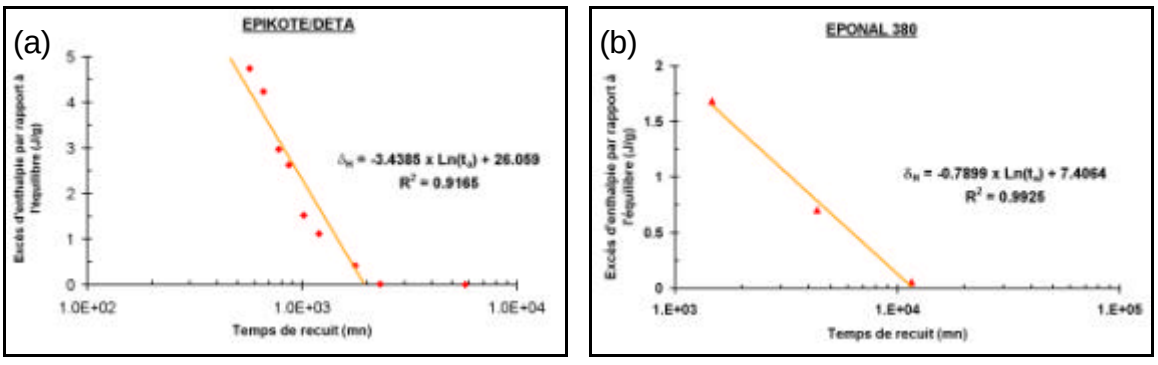


Figure II-B-1 : Evolution de l'excès d'enthalpie par rapport à l'état d'équilibre en fonction du temps, pour les systèmes EPIKOTE/DETA (a) et EPONAL 380 (b)

On observe une évolution quasi-linéaire de l'excès d'enthalpie des systèmes avec le logarithme du temps avant d'atteindre l'état d'équilibre.

On peut alors définir un taux de relaxation d'enthalpie selon la relation suivante :

$$\beta_H = -\frac{d\,\delta_H}{d(\log t_a)} \qquad \text{(IIB-1)}$$

où: b_H est le taux de relaxation de l'enthalpie pendant le vieillissement ,
d_H est l'excès d'enthalpie au temps t par rapport à l'état d'équilibre à 20°C.

En effectuant une régression logarithmique à partir des points expérimentaux (figures II-B-2), on obtient respectivement des taux de relaxation de 0,79 J/g/décade de temps de recuit pour l'EPONAL 380 et de 3,44 J/g/décade de temps de recuit pour le système EPIKOTE/DETA.
Ainsi, on constate que le taux de relaxation est quatre fois moins important pour l'EPONAL 380 que pour le système EPIKOTE/DETA. Ceci peut s'expliquer par la présence des charges dans le système commercial, qui réduit le volume libre disponible pour les phénomènes de mobilité macromoléculaire, et ralentirait la cinétique de vieillissement physique.

II.B.1.2. Evolution des propriétés viscoélastiques en fonction du temps

Afin d'évaluer l'influence conjointe de la réticulation lente de l'adhésif et du vieillissement physique sur les propriétés viscoélastiques, nous avons caractérisé les matériaux par spectrométrie mécanique, après des durées variables de ''vieillissement'' en conditions standards (20°C, 50% H.R.).

La figure II-B-2 présente les spectres viscoélastiques du module *E'* et du facteur d'amortissement *tan d* pour le système EPIKOTE/DETA, après différentes périodes de "vieillissement" à l'ambiante. La figure II-B-3 montre les mêmes évolutions pour l'EPONAL 380. Les essais ont été réalisés à la fréquence de 5 Hz.

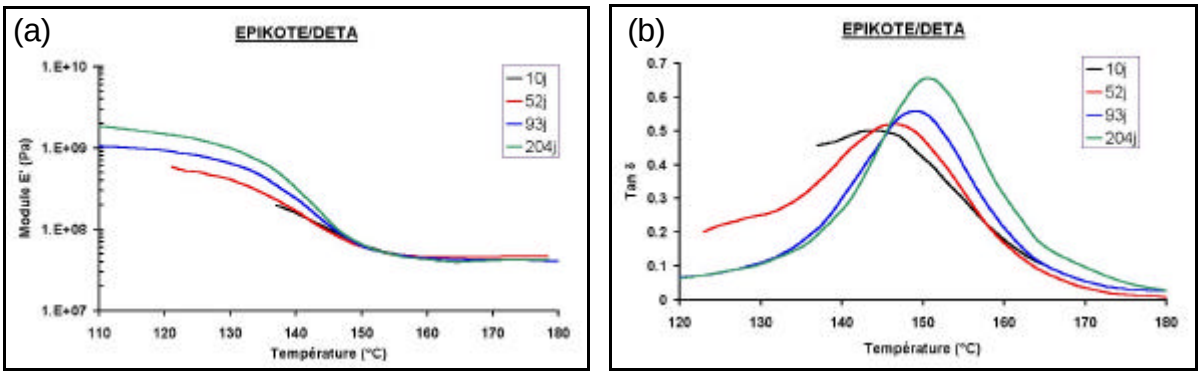


Figure II-B-2 : Allures des spectres du module de conservation E' (a) et du facteur d'amortissement tan d (b) pour le système EPIKOTE/DETA, après différentes périodes de "vieillissement en conditions standards" (fréquence de 5 Hz)

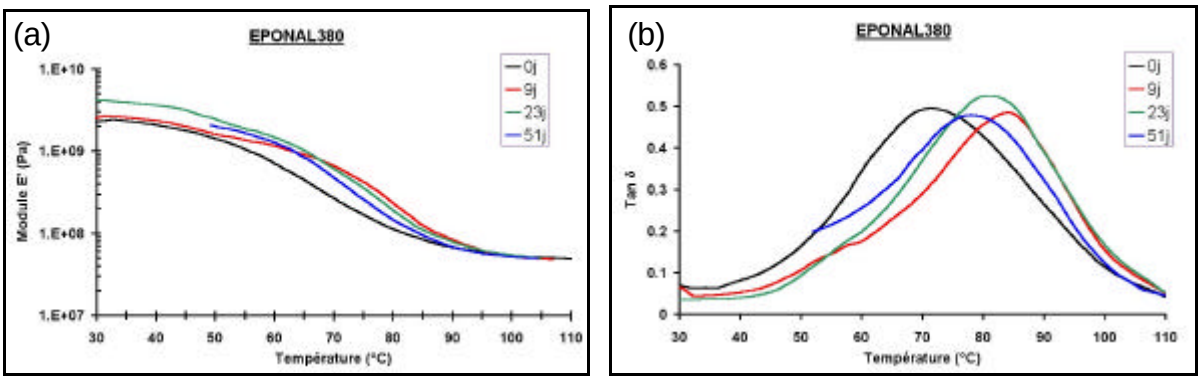


Figure II-B-3 : Allures des spectres du module de conservation E' (a) et du facteur d'amortissement tan d (b) pour l'EPONAL 380, après différentes périodes de "vieillissement en conditions standards" (fréquence de 5 Hz)

L'observation des spectres viscoélastiques fait apparaître :

- une augmentation avec le temps de vieillissement du module de conservation E' dans le domaine vitreux. Cette augmentation de la rigidité de l'adhésif peut résulter à la fois de la densification du réseau induite par le vieillissement physique et de l'augmentation progressive de la densité de réticulation,
- un décalage de la relaxation principale vers les hautes températures. Ce phénomène est comparable à l'augmentation progressive de la température de transition vitreuse thermodynamique observée en DSC, et trouve là encore son origine dans l'influence conjointe de la fin de la réticulation et du vieillissement physique,
- une augmentation de l'amplitude la relaxation principale, accompagnée d'un rétrécissement de la largeur du pic dans le cas du système EPIKOTE/DETA uniquement. Cet effet est plus difficile à interpréter, mais pourrait résulter d'une redistribution des temps de relaxation des chaînes macromoléculaires.

La figure II-B-4 présente de manière plus fine l'évolution en fonction du temps du module de conservation à l'état vitreux pour les deux systèmes d'adhésifs. On choisit de se placer à 30°C en dessous de la température de relaxation mécanique.

Dans les deux cas, le module de conservation varie de façon linéaire avec le temps. On constate de plus que ce phénomène de rigidification est beaucoup plus rapide dans le cas de l'EPONAL 380 que du système EPIKOTE/DETA, ce qui va à l'encontre des cinétiques de vieillissement physique évaluées pour les deux systèmes. Des phénomènes particuliers liés à la présence des charges dans l'EPONAL 380 doivent donc être invoqués pour expliquer cette différence de comportement.

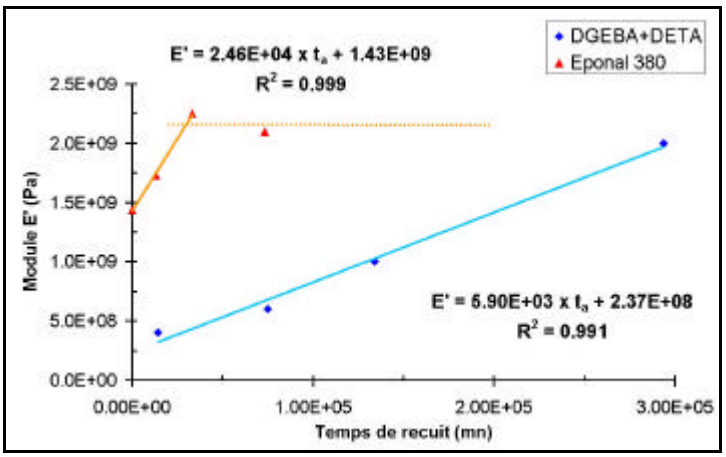


Figure II-B-4 : Evolution du module de conservation E' à 30°C en dessous de la relaxation mécanique en fonction du temps pour les systèmes EPIKOTE/DETA et EPONAL 380

II.B.2. Effets du vieillissement en milieu humide

L'étude bibliographique a montré que les assemblages collés soumis à des environnements humides peuvent subir des chutes de performances significatives (cf. paragraphe I-B-2-1-1). En effet, la diffusion des molécules d'eau au sein de l'adhésif ou au niveau des interfaces peut engendrer :

- un phénomène de plastification, se traduisant par une diminution de la température de transition vitreuse et une chute des propriétés mécaniques du joint de colle,
- des phénomènes d'hydrolyse qui tendent à réduire la densité de réticulation et sont également pénalisantes vis-à-vis des propriétés mécaniques de l'adhésif.

Dans ce paragraphe, nous commencerons par caractériser de manière quantitative la cinétique d'absorption de l'eau par nos différents adhésifs. Nous étudierons ensuite l'influence du vieillissement humide sur les propriétés mécaniques et viscoélastiques des systèmes époxydes, en essayant de modéliser les effets observés.

II.B.2.1. Cinétique d'absorption de l'eau par les adhésifs

II.B.2.1.1. Protocole expérimental

Pour mener à bien l'étude sur la cinétique d'absorption d'eau, nous avons réalisé des échantillons parallélépipédiques de dimension 5x5x40 mm^3 à partir des différents systèmes étudiés. Les éprouvettes ont été polymérisées pendant 24 heures à température ambiante, puis placées en étuve à 50°C pendant 48 heures afin de compléter la réticulation. Elles ont ensuite été immergées dans deux types de milieux aqueux :

- soit dans de l'eau distillée,
- soit dans une solution alcaline représentative du milieu béton (4 g/L de NaOH et 28,05 g/L de KOH) présentant un pH de 13,2.

Chaque éprouvette est immergée dans un flacon individuel étanche, et maintenue à température constante de 20°C.
A échéances programmées, chaque éprouvette est sortie de son flacon, essuyée, pesée sur une balance METTLER AE240 (précision à 10^{-4}g), puis replongée dans la solution.
Lorsque la saturation en eau est atteinte, les éprouvettes sont :

- soit analysées par spectrométrie mécanique dynamique pour évaluer l'influence de la prise en eau sur les propriétés viscoélastiques,
- soit séchées à l'air ambiant à 20°C ou en étuve à 50°C, afin d'étudier le processus de désorption.

La teneur en eau est calculée en faisant le rapport entre la quantité d'eau absorbée et la masse initiale de l'éprouvette et en le ramenant à un pourcentage:

$$\text{teneur en eau} = \frac{\Delta m}{m_0} = \frac{m(t) - m(t_0)}{m(t_0)} \times 100 \qquad \text{(IIB-2)}$$

Au moins 5 éprouvettes sont utilisées pour obtenir une valeur moyenne de la prise en eau, pour un type d'adhésif donné dans une solution donnée.

II.B.2.1.2. Cinétique d'absorption

La figure II-B-5 représente les évolutions expérimentales des prises de masse des éprouvettes en fonction du temps d'immersion dans l'eau distillée ou dans la solution alcaline. Les prises de masse sont également représentées en fonction de la racine carrée du temps d'immersion, afin de comparer le mécanisme d'absorption à un processus Fickien (cf. paragraphe I-B-2-1-1).

Pour les éprouvettes immergées dans l'eau distillée, on observe une évolution linéaire de la prise de masse en fonction de la racine carrée du temps d'immersion et ce, quel que soit l'adhésif considéré. La loi de Fick semble relativement bien respectée.
En revanche, lorsque l'on considère les éprouvettes immergées dans la solution représentative du milieu béton (pH 13,2), on observe une divergence marquée entre l'expérience et la théorie de Fick, et des niveaux de prise de masse globalement plus élevés que dans l'eau distillée.

La loi de Fick ne permet donc pas de décrire le mécanisme d'absorption dans sa globalité puisque des divergences importantes sont observées en fonction de la nature de la solution utilisée.
Nous proposons donc de modéliser la cinétique d'absorption en couplant une loi de Fick et une loi de relaxation. La prise en compte de phénomènes d'hydrolyse éventuels sera également envisagée dans un second temps.

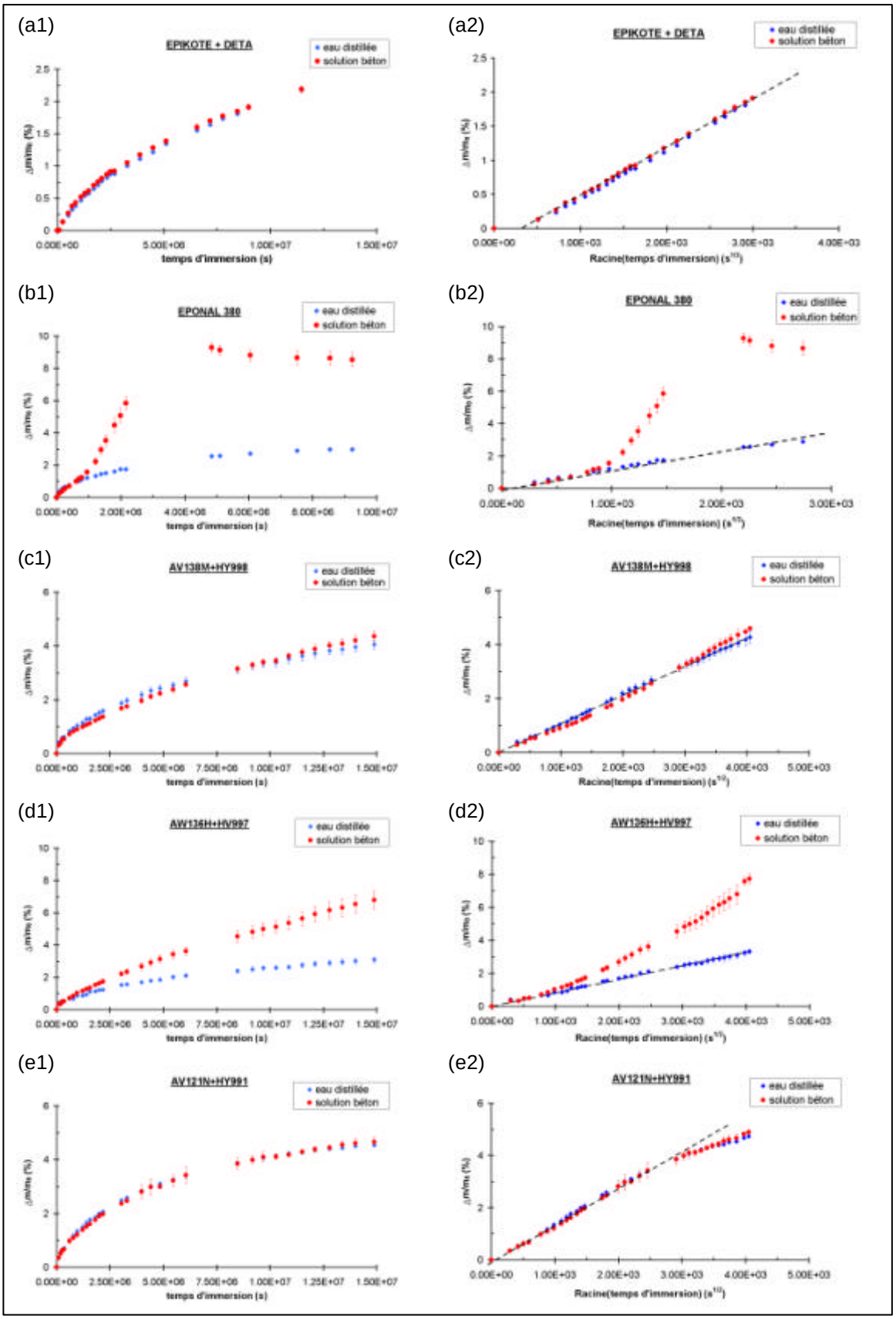


Figure II-B-5 : Evolution de la masse relative des échantillons d'adhésifs immergés dans l'eau distillée et dans la solution béton – (1), en fonction du temps et (2), en fonction de la racine carrée du temps

➢ *Modélisation par un couplage loi de Fick/loi de relaxation*

Nous avons vu dans l'étude bibliographique que les cinétiques d'absorption liées à la diffusion Fickienne et au phénomène de relaxation des chaînes de polymère peuvent être décrites respectivement par les relations :

$$\frac{dC_F}{dt} = D \cdot \Delta C_F \qquad \text{(IB-27)}$$

$$C_R(t) = C_R^0 \cdot \left(1 - e^{-k \cdot t^2}\right) \qquad \text{(IB-28}^{bis}\text{)}$$

où: *C* est la concentration en molécules d'eau,
D le coefficient de diffusion d'eau dans l'adhésif,
k un coefficient caractéristique du temps de relaxation.

La résolution de la deuxième loi de Fick pour les éprouvettes de géométrie parallélépipédique (calculs détaillés en Annexe 3) fournit une expression pour le profil de concentration lié au mécanisme de diffusion :

$$C_F(t,x,y) = C_F^{\infty} \cdot \left[1 - \frac{16}{\pi^2} \cdot \sum_{n=0}^{\infty}\sum_{k=0}^{\infty} C_{n,k} . \sin\left(\pi \cdot \frac{x}{l_k}\right) \cdot \sin\left(\pi \cdot \frac{y}{l_n}\right) \cdot e^{-\left(\frac{1}{l_k^2}+\frac{1}{l_n^2}\right)\pi^2 \cdot D.t}\right]$$

avec: $C_{n,k} = \frac{1}{2k+1} \cdot \frac{1}{2n+1}$

$$\frac{1}{l_k} = \frac{2k+1}{b} \qquad \text{(A3-16)}$$

$$\frac{1}{l_n} = \frac{2n+1}{b}$$

En intégrant ce profil sur les dimensions totales de l'éprouvette, on obtient l'expression de la quantité d'eau absorbée au temps *t* par les phénomènes de diffusion (m_F) qui vient s'ajouter à celui de l'eau absorbée par les phénomènes de relaxation (m_R) :

$$m_F(t) = m_F^{\infty} \cdot \left[1 - \frac{64}{\pi^4} \cdot \sum_{n=0}^{\infty}\sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \cdot \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot e^{-\frac{(2k+1)^2+(2n+1)^2}{b^2}\pi^2 \cdot D.t}\right] \qquad \text{(IIB-3)}$$

$$m_R(t) = m_R^{\infty} \cdot \left[1 - e^{-k.t^2}\right] \qquad \text{(IIB-4)}$$

où $m_F^{¥}$ et $m_R^{¥}$ sont respectivement les quantités d'eau absorbées à saturation par phénomène de diffusion et par phénomène de relaxation.

La quantité totale d'eau absorbée devra donc être modélisée par la relation :

$$m(t) = m_F(t) + m_R(t) \qquad \text{(IIB-5)}$$

A partir des données expérimentales déjà présentées sur la figure II-B-5, nous avons calculé les différentes constantes du modèle de couplage, de manière à faire coïncider au mieux les courbes théoriques et l'expérience par la méthode des moindres carrés.
Les valeurs des constantes sont regroupées dans le tableau II-B-2 et les simulations théoriques sont présentées sur la figure II-B-6.

➢ *Simulation des phénomènes de diffusion et de relaxation*

L'approche théorique permet de dissocier les composantes de l'absorption relatives aux phénomènes de diffusion et de relaxation des chaînes. Les simulations des prises de masse associées à ces deux mécanismes d'absorption sont présentées sur la figure II-B-7 pour l'ensemble des adhésifs étudiés, immergés soit dans l'eau distillée (a), soit dans la solution représentative du milieu béton (b).

On observe des différences de comportement relativement marquées entre les adhésifs étudiés.
Ces différences peuvent difficilement être interprétées en termes de variations de la densité de réticulation des réseaux car les analyses DSC ont montré que l'ensemble des adhésifs présente des températures de transition vitreuse équivalentes (autour de 60ºC) dans les conditions de réticulation mises en œuvre. Il faut donc invoquer l'influence d'autres paramètres, et en particulier de la composition des adhésifs. En effet, la présence de constituants spécifiques plus ou moins hydrophiles dans la formulation des colles peut jouer un rôle non négligeable dans les mécanismes d'absorption.
Le tableau II-B-3 rappelle la teneur en charges et la nature des additifs (charges et plastifiants) identifiés par spectroscopie infrarouge.

Système	Taux de charges total (%)	Nature des charges	Type de plastifiant
EPIKOTE/DETA	0	———	———
AW136H/HV997	14	Silice $CaSO_4$	Ester
EPONAL 380	36	Silice Kaolin	Ester
AV121N/HY991	43	Silice $CaCO_3$	Ester
AV138M/HY998	49	Silice $CaSO_4$	Ester

Tableau II-B-3 : Rappel des taux de charges et de la nature des charges et des plastifiants identifiés par spectroscopie IRTF

		eau distillée		solution béton pH=13,2	
EPIKOTE+DETA T_g=66°C	F	$D=7,0\times10^{-15}$	$m_F^{\infty}=6,5$	$D=7,0\times10^{-15}$	$m_F^{\infty}=6,5$
	R	$k=3,5\times10^{-14}$	$m_R^{\infty}=0,5$	$k=3,5\times10^{-14}$	$m_R^{\infty}=0,5$
Eponal 380 T_g=63°C	F	$D=2,3\times10^{-13}$	$m_F^{\infty}=3,2$	$D=2,0\times10^{-13}$	$m_F^{\infty}=2,5$
	R	$k=9,4\times10^{-14}$	$m_R^{\infty}=0,2$	$k=1,5\times10^{-13}$	$m_R^{\infty}=7,0$
AV138M+HY998 T_g=69°C	F	$D=5,8\times10^{-14}$	$m_F^{\infty}=5,9$	$D=2,1\times10^{-14}$	$m_F^{\infty}=7,3$
	R	$k=3,2\times10^{-15}$	$m_R^{\infty}=0,9$	$k=9,0\times10^{-15}$	$m_R^{\infty}=1,2$
AW136H+HV997 T_g=67°C	F	$D=6,5\times10^{-14}$	$m_F^{\infty}=3,8$	$D=7,0\times10^{-14}$	$m_F^{\infty}=4,6$
	R	$k=3,0\times10^{-15}$	$m_R^{\infty}=1,0$	$k=8,0\times10^{-15}$	$m_R^{\infty}=4,0$
AV121N+HY991 T_g=60°C	F	$D=2,8\times10^{-13}$	$m_F^{\infty}=3,4$	$D=1,9\times10^{-13}$	$m_F^{\infty}=3,9$
	R	$k=1,4\times10^{-14}$	$m_R^{\infty}=1,3$	$k=1,4\times10^{-14}$	$m_R^{\infty}=1,1$

Tableau II-B-2: Valeurs des paramètres d'absorption pour les différentes colles - La majuscule F se rapporte à la diffusion fickienne, et R au phénomène de relaxation - D est en m^2/s, k en s^{-2}, et $m_F^{¥}$ et $m_R^{¥}$ sont en pourcentage. L'erreur sur les différents paramètres est de l'ordre de 10% maximum.

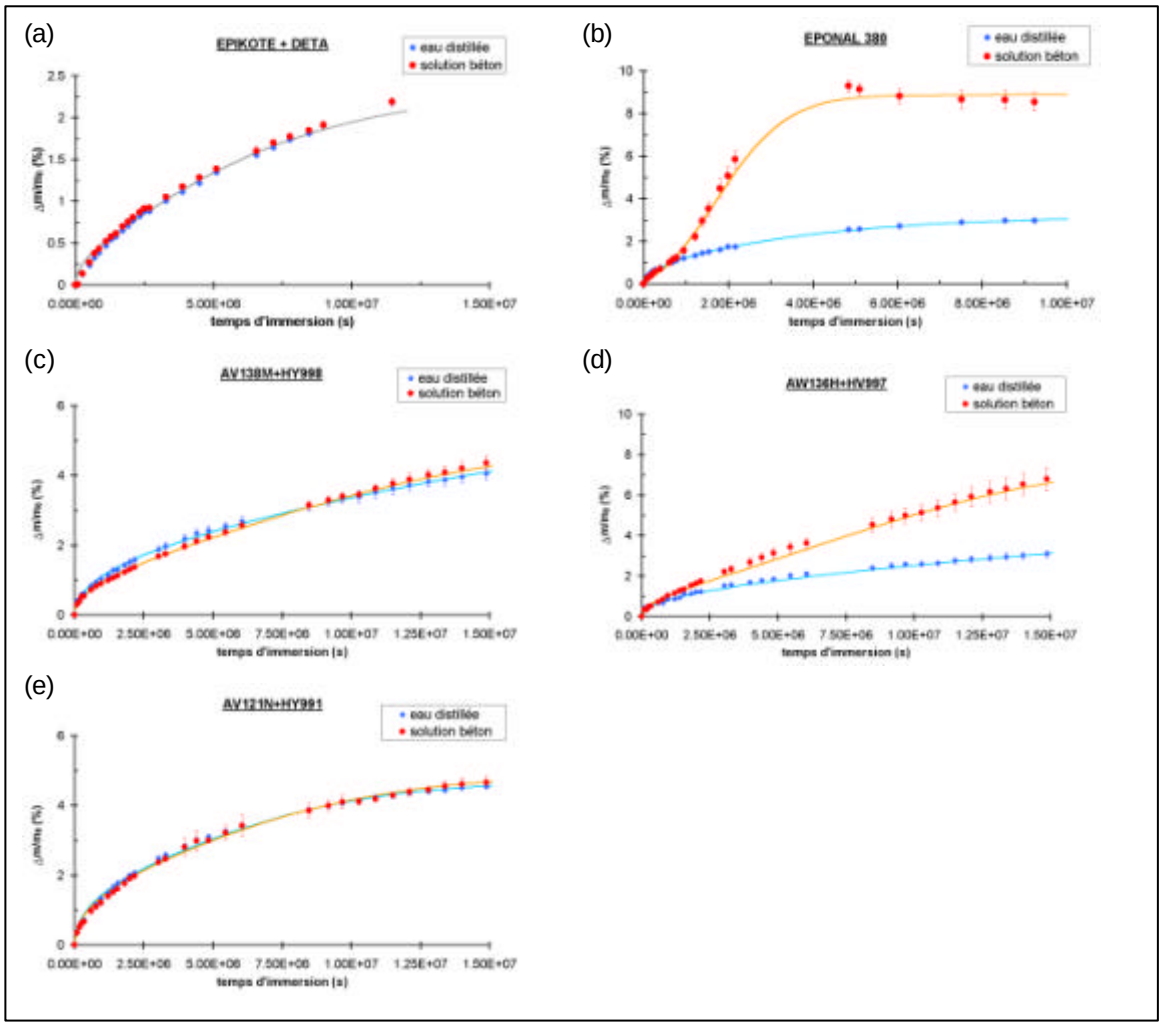


Figure II-B-6 : Simulation de la cinétique d'absorption d'eau par le modèle couplant loi de Fick et absorption complémentaire par relaxation des chaînes. Courbes théoriques et valeurs expérimentales obtenues pour nos différents adhésifs (a) à (e)

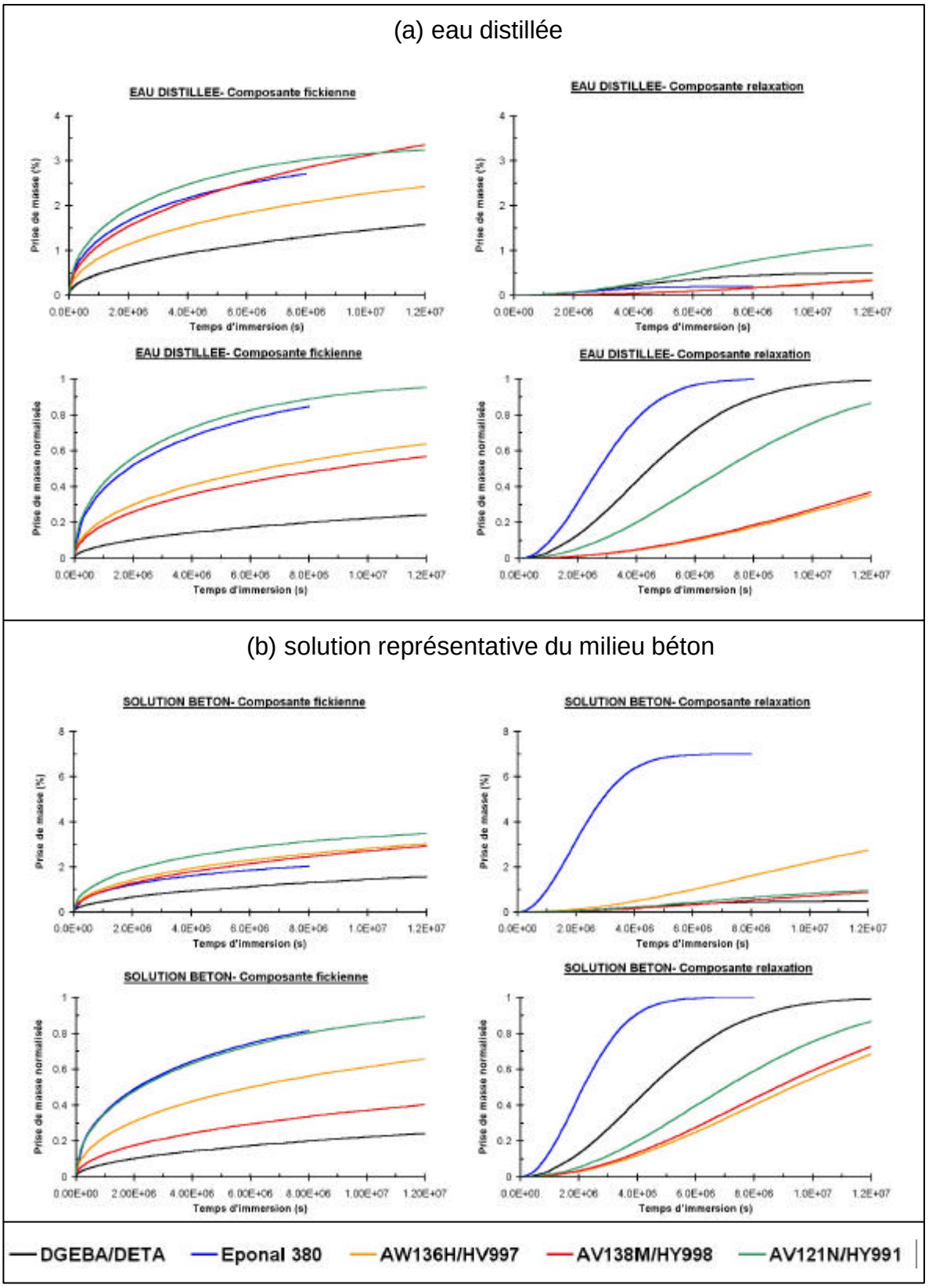


Figure II-B-7 : Simulation des cinétiques d'absorption liées aux phénomènes de diffusion et de relaxation des chaînes macromoléculaires. Données théoriques brutes ou normalisées pour les différents adhésifs immergés dans l'eau distillée (a) ou dans la solution alcaline (b)

Bien qu'il soit difficile de dégager des tendances générales sur la figure II-B-7, on observe néanmoins les points suivants :

- la résine modèle non chargée et non plastifiée présente l'absorption par diffusion la plus faible, ce qui peut être corrélé à l'absence d'additifs hydrophiles. En revanche, la simulation met en évidence une composante liée à la relaxation des chaînes très marquée pour cette résine. Ceci peut être associé à la mobilité importante des chaînes, qui n'est pas affectée par la présence de charges.
- parmi les systèmes chargés et plastifiés, les deux adhésifs contenant les charges à base de sulfate de calcium présentent les cinétiques de diffusion les plus lentes et les composantes de relaxation les moins marquées, bien que les taux de particules ne soient pas identiques.
- les systèmes contenant des charges siliceuses ou de la calcite possèdent à la fois des composantes de diffusion et des composantes de relaxation élevées.

Il semble donc que la nature des charges et la présence de plastifiants jouent un rôle important sur les mécanismes responsables de l'absorption, sans que l'on puisse élucider totalement le mode d'action de ces additifs (ceci sort d'ailleurs du cadre de la thèse).

➢ *Influence du milieu aqueux*

La figure II-B-8 (a) permet de comparer les cinétiques de diffusion modélisées pour les adhésifs immergés dans l'eau distillée et dans la solution alcaline. De la même manière, la figure II-B-8 (b) superpose les cinétiques de relaxation modélisées pour les matériaux immergés dans les deux types de milieux.

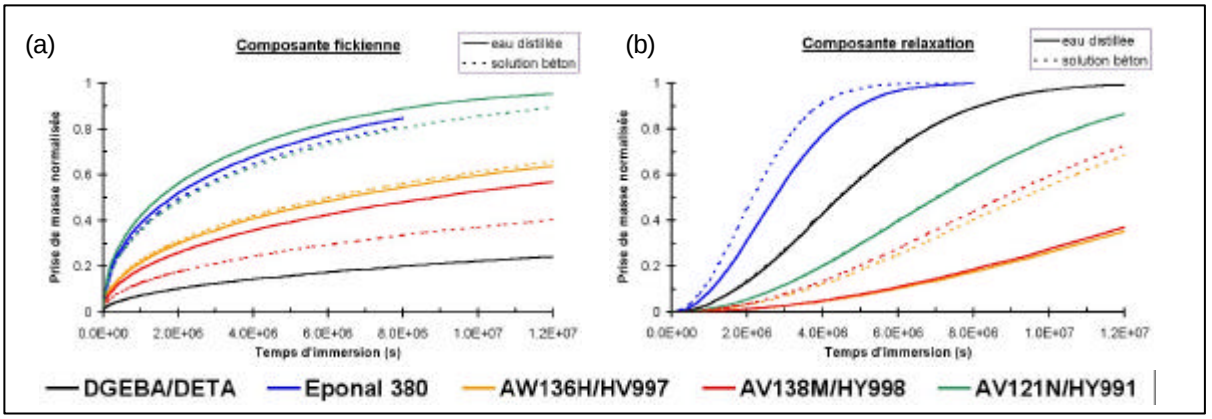


Figure II-B-8 : Cinétique d'absorption des adhésifs par mécanisme de diffusion (a) et par relaxation des chaînes (b) dans les deux types de milieux aqueux (eau distillée et solution alcaline)

L'étude des courbes correspondant aux systèmes époxydes chargés permet de faire les remarques suivantes :

- les simulations théoriques font apparaître une légère influence du milieu aqueux sur la cinétique de diffusion fickienne. En effet, la vitesse de diffusion semble relativement plus faible pour les matériaux immergés dans la solution alcaline. On

peut penser que la migration d'ions Na^+ et K^+ dans le réseau rend inaccessibles certains sites hydrophiles du matériau.

- l'influence du milieu est plus marquée sur la cinétique d'absorption par relaxation des chaînes, car la saturation est atteinte beaucoup plus rapidement dans le milieu alcalin que dans l'eau distillée. Cet effet serait lié à la forte concentration en ions OH^- (plus polaires que les molécules d'eau) dans la solution alcaline, qui se substitueraient facilement aux liaisons intramoléculaires du polymère et faciliteraient la mobilité moléculaire des chaînes.

Les cinétiques d'absorption de l'adhésif modèle ne contenant pas d'additifs (EPIKOTE/DETA) ne semblent pas affectés par la nature du milieu d'immersion.

II.B.2.1.3. Prise en compte des phénomènes d'hydrolyse dans la modélisation

Nous avons vu que le modèle de couplage diffusion/relaxation des chaînes permet de décrire de façon satisfaisante la cinétique d'absorption des différents adhésifs immergés. Ce modèle est d'ailleurs l'un des plus utilisés dans la littérature.
Il existe cependant une autre alternative pour rendre compte de l'écart observé entre la cinétique de prise de masse expérimentale et un comportement purement Fickien. On peut ainsi faire l'hypothèse qu'une partie de la prise de masse de l'échantillon provient des phénomènes d'hydrolyse des fonctions époxydes résiduelles (cf. paragraphe I-B-2-1-2).

En effet, la réaction d'hydrolyse entre les fonctions époxydes et les molécules d'eau conduit à la formation de diols et entraîne une prise de masse du réseau (figure II-B-9).

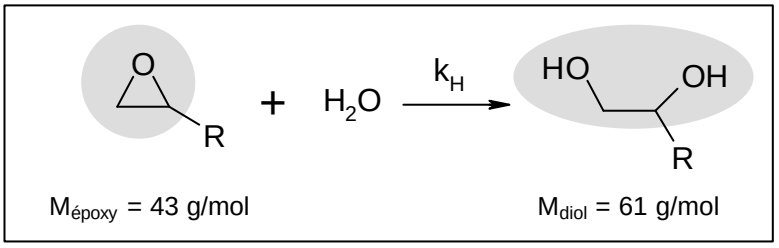


Figure II-B-9: Bilan massique de la réaction d'hydrolyse des fonctions époxy

On suppose que l'hydrolyse intervient après saturation en eau de la matrice polymère et qu'elle ne fait pas varier la concentration en eau libre dans le réseau car la consommation de molécules d'eau liée à l'hydrolyse est instantanément compensée par diffusion.
La cinétique d'hydrolyse est alors gouvernée par la relation:

$$\frac{dC_{diol}}{dt} = k_H \cdot C_{époxy} \cdot C^{\infty} = k_H \cdot \left(C^0_{époxy} - C_{diol}\right) \cdot C^{\infty} \qquad \text{(IB-29)}$$

avec: C_{diol}, et $C_{époxy}$, les concentrations en fonctions diol et époxy au temps t,
$C^0_{époxy}$, la concentration initiale en fonctions époxy,
$C^{¥}$, la concentration en eau à saturation.

En intégrant cette relation, on obtient:

$$C_{diol} = C^0_{époxy} \cdot \left(1 - e^{-k_H \cdot C^\infty \cdot t}\right) \qquad \text{(IIB-6)}$$

Or, l'évolution des espèces présentes dans le réseau polymère en fonction du temps est décrite dans le tableau II-B-4.
Alors:

$$\Delta m = n_{diol} \cdot \left(M_{diol} - M_{époxy}\right) \qquad \text{(IIB-7)}$$

L'augmentation de masse *Dm* de l'éprouvette d'adhésif due aux réactions d'hydrolyse sera donc:

$$\Delta m = m^0_{époxy} \cdot \left(\frac{M_{diol}}{M_{époxy}} - 1\right) \cdot \left(1 - e^{-k_H \cdot C^\infty \cdot t}\right) = \Delta m^\infty \cdot \left(1 - e^{-k_H \cdot C^\infty \cdot t}\right) \qquad \text{(IIB-8)}$$

	A l'instant initial	A l'instant t	
Espèces présentes	Epoxy	Epoxy	Diol
Concentrations	$C^0_{époxy}$	$C^0_{époxy} - C_{diol}$	C_{diol}
Nombre de Moles	$n^0_{époxy}$	$n^0_{époxy} - n_{diol}$	n_{diol}
Masses	$m^0_{époxy}$	$m^0_{époxy} - n_{diol} \cdot M_{époxy}$	$n_{diol} \cdot M_{diol}$

Tableau II-B-4: Evolutions des concentrations en fonctions époxy et diol au cours de la réaction d'hydrolyse (n_i représente les quantités de matière et m_i les masses correspondantes)

L'augmentation de masse due à l'hydrolyse peut donc être modélisée par une relation de type Langmuir, la détermination du préfacteur $D^{¥}m$ permettant de déterminer le nombre de chaînes pendantes dans le réseau $n^0_{époxy}$.

On essaye de modéliser l'écart à la diffusion fickienne par une relation de type Langmuir. Pour cela, on trace sur la figure II-B-10 le logarithme de l'écart normalisé entre la prise en masse réelle et la quantité d'eau absorbée par diffusion. Si, selon la relation précédente, cette courbe est une droite, alors la prise en masse supplémentaire peut s'expliquer par la réaction d'hydrolyse des groupements époxy.

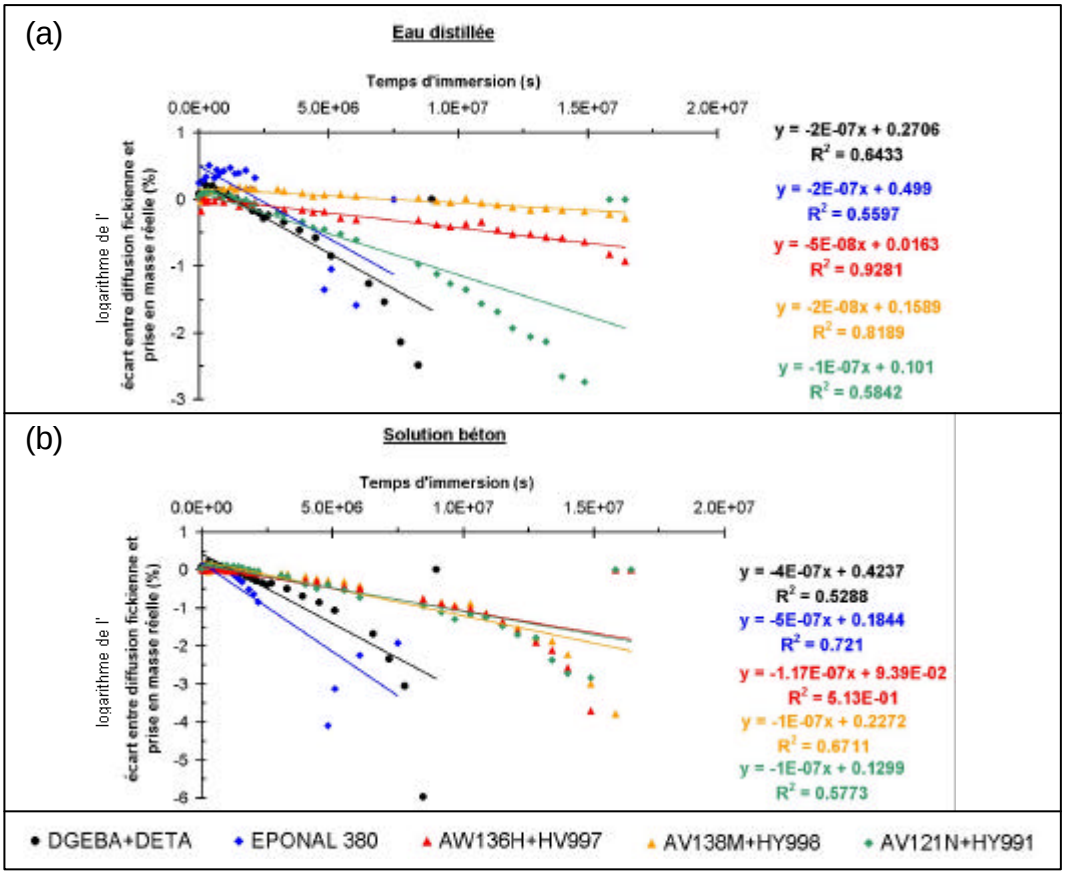


Figure II-B-10: Ecart entre la prédiction de l'absorption d'eau par la diffusion Fickienne et la prise de masse expérimentale (a) dans le cas de l'eau distillée et (b) dans le cas de la solution alcaline

Il semble que la modélisation proposée, basée sur une loi de Langmuir, ne permette pas de rendre compte de l'écart observé entre la prise de masse expérimentale et le comportement Fickien pur.
Ceci nous amène à formuler deux hypothèses:

- l'hydrolyse ne suffit pas à décrire la prise de masse supplémentaire observée expérimentalement, et il faut alors considérer un phénomène de relaxation des chaînes complémentaire. Nous aurions alors une modélisation basée sur un couplage diffusion/hydrolyse/relaxation des chaînes. Des essais de simulation ont montré que cette piste ne donne pas de résultats concluants.
- Il faudrait prendre en compte l'hydrolyse d'autres constituants des adhésifs en plus de celle des fonctions époxy (hydrolyse des fonctions ester du plastifiant par exemple). Mais le degré de complexité du modèle deviendrait alors dissuasif.

Pour conclure, seule la modélisation basée sur le couplage diffusion/relaxation des chaînes (sans prise en compte de l'hydrolyse) fournit des résultats satisfaisants et permet de décrire les cinétiques d'absorption de l'ensemble des adhésifs. Nous utiliserons donc ce modèle dans la suite de ce travail.

II.B.2.2. Réversibilité du processus d'absorption

II.B.2.2.1. Cinétique de désorption

Afin de voir si le phénomène d'absorption est réversible, nous avons étudié les cinétiques de désorption des différents adhésifs en plaçant les échantillons saturés en solution aqueuse à l'air ambiant (20°C, 50% H.R.) et dans une étuve à 50°C, puis en mesurant l'évolution de leurs masses dans le temps.

La figure II-B-11 présente les évolutions de masses expérimentales des échantillons initialement saturés en eau distillée et en solution alcaline. Les simulations théoriques obtenues à l'aide du modèle de couplage diffusion/relaxation des chaînes décrit précédemment sont également tracées sur cette figure. Les lois d'évolution de masses appliquées à la description du processus de désorption s'écrivent de la manière suivante dans le modèle:

$$m(t) = m_F(t) + m_R(t) \qquad \text{(IIB-9)}$$

avec:

$$m_F(t) = m_F^{\text{résiduelle}}\left[1+\left(\frac{m_F^0}{m_F^{\text{résiduelle}}}-1\right)\cdot\frac{64}{\pi^4}\cdot\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{k=0}^{\infty}\frac{1}{(2k+1)^2}\cdot\frac{1}{(2n+1)^2}\cdot e^{-\left(\frac{1}{l_k^2}+\frac{1}{l_n^2}\right)\cdot\pi^2\cdot D.t}\right]$$

$$\text{avec } l_k = \frac{b}{2k+1} \text{ et } l_n = \frac{b}{2n+1} \qquad \text{(IIB-10)}$$

$$m_R(t) = m_R^{\text{résiduelle}}\left[1+\left(\frac{m_R^0}{m_R^{\text{résiduelle}}}-1\right)\cdot e^{-k.t^2}\right] \qquad \text{(IIB-11)}$$

Les différents coefficients optimisés du modèle sont regroupés dans le tableau II-B-5, où figure également la teneur résiduelle en eau après désorption.

L'étude des cinétiques de désorption et des constantes du modèle nous amène à faire les constatations suivantes :

- pour l'ensemble des adhésifs, on conserve une quantité d'eau résiduelle après désorption. Seul l'EPONAL 380 qui était saturé en solution alcaline présente une perte de matière de l'ordre de 2% en masse après désorption. Ce comportement particulier peut être attribué à des phénomènes d'hydrolyse de certains constituants de l'adhésif (plastifiants à base d'ester) en milieu basique, et à l'extraction des produits d'hydrolyse dans le milieu aqueux,
- la vitesse de désorption dans l'air ambiant (20ºC, 50% H.R.) est pratiquement équivalente pour tous les adhésifs. En effet, les constantes cinétiques relatives aux phénomènes de diffusion et de réorganisation des chaînes sont du même ordre de grandeur pour l'ensemble des systèmes époxydes (tableau II-B-5).
- la cinétique de désorption est plus rapide que la cinétique d'absorption évaluée dans le paragraphe précédent. On peut supposer que les phénomènes de relaxation qui ont permis une prise de masse complémentaire à la diffusion

fickienne permettent également une désorption plus rapide des molécules d'eau lors du séchage.

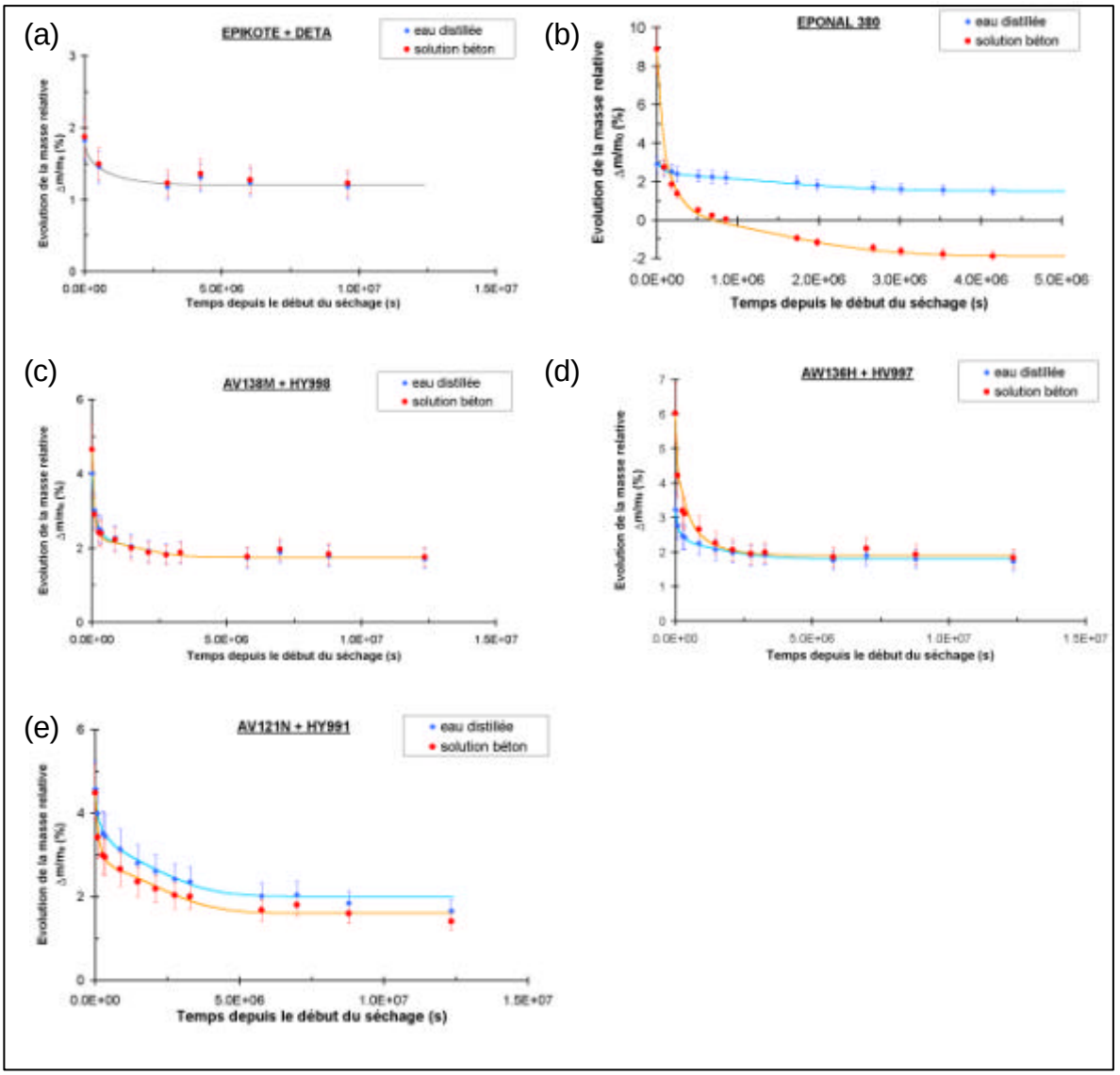


Figure II-B-11 : Evolutions expérimentales et simulées de la masse relative des adhésifs en fonction du temps lors du processus de désorption à 20°C (échantillons saturés en eau distillée ou en solution alcaline à t=0).
m_0 se rapporte à la masse de l'échantillon non vieilli.

		eau distillée		solution béton pH=13,2	
DGEBA+DETA T_g=66°C	/	$m^{rés}$=1,2		$m^{rés}$=1,2	
	F	$D=1,2\times10^{-12}$	m_F^0=1,8 $m_F^{rés}$=1,2	$D=1,2\times10^{-12}$	m_F^0=1,8 $m_F^{rés}$=1,2
	R	pas de relaxation		pas de relaxation	
Eponal 380 T_g=63°C	/	$m^{rés}$=1,5		$m^{rés}$= -1,9	
	F	$D=7,0\times10^{-12}$	m_F^0=1,5 $m_F^{rés}$=0,8	$D=7,0\times10^{-12}$	m_F^0=7,1 $m_F^{rés}$=-1,7
	R	$k=2,5\times10^{-13}$	m_R^0=1,5 $m_R^{rés}$=0,7	$k=2,5\times10^{-13}$	m_R^0=1,8 $m_R^{rés}$=-0,2
AV138M+HY998 T_g=69°C	/	$m^{rés}$=1,8		$m^{rés}$=1,8	
	F	$D=6,0\times10^{-12}$	m_F^0=3,5 $m_F^{rés}$=1,7	$D=1,0\times10^{-11}$	m_F^0=4,2 $m_F^{rés}$=1,7
	R	$k=2,0\times10^{-13}$	m_R^0=0,5 $m_R^{rés}$=0,1	$k=2,0\times10^{-13}$	m_R^0=0,5 $m_R^{rés}$=0,1
AW136H+HV997 T_g=67°C	/	$m^{rés}$=1,8		$m^{rés}$=1,9	
	F	$D=4,0\times10^{-12}$	m_F^0=2,9 $m_F^{rés}$=1,9	$D=2,7\times10^{-12}$	m_F^0=5,6 $m_F^{rés}$=1,8
	R	$k=1,5\times10^{-13}$	m_R^0=0,3 $m_R^{rés}$=-0,1	$k=2,0\times10^{-13}$	m_R^0=0,4 $m_R^{rés}$=0,1
AV121N+HY991 T_g=60°C	/	$m^{rés}$=2,0		$m^{rés}$=1,6	
	F	$D=3,0\times10^{-12}$	m_F^0=2,8 $m_F^{rés}$=1,4	$D=4,5\times10^{-12}$	m_F^0=2,8 $m_F^{rés}$=1,0
	R	$k=1,2\times10^{-13}$	m_R^0=1,7 $m_R^{rés}$=0,6	$k=1,0\times10^{-13}$	m_R^0=1,7 $m_R^{rés}$=0,6

Tableau II-B-5: Valeurs des paramètres de désorption à 20°C pour les différents adhésifs - La majuscule F se rapporte à la diffusion fickienne, et R au phénomène de relaxation - D est en m^2/s, k en s^{-2}, et $m_F^¥$ et $m_R^¥$ sont en pourcentage. L'erreur sur les différents paramètres est de l'ordre de 10% maximum.

La figure II-B-12 permet de comparer les composantes de désorption liées à la diffusion et à la réorganisation des chaînes, en fonction de la nature de la solution saturante initiale (eau distillée ou solution alcaline), pour l'ensemble des adhésifs.

La comparaison des simulations propres aux deux mécanismes permet de voir que :

- la perte de masse liée à la diffusion est nettement plus rapide que celle qui résulte du mécanisme de réorganisation des chaînes, ce dernier n'intervenant que lorsqu'une grande partie de l'eau présente dans l'adhésif a déjà été évacuée.
- la nature de la solution saturante influe peu sur la cinétique de désorption par réorganisation des chaînes. Une légère diminution de la cinétique de désorption par le mécanisme de diffusion est observée pour les adhésifs initialement saturés en solution alcaline.

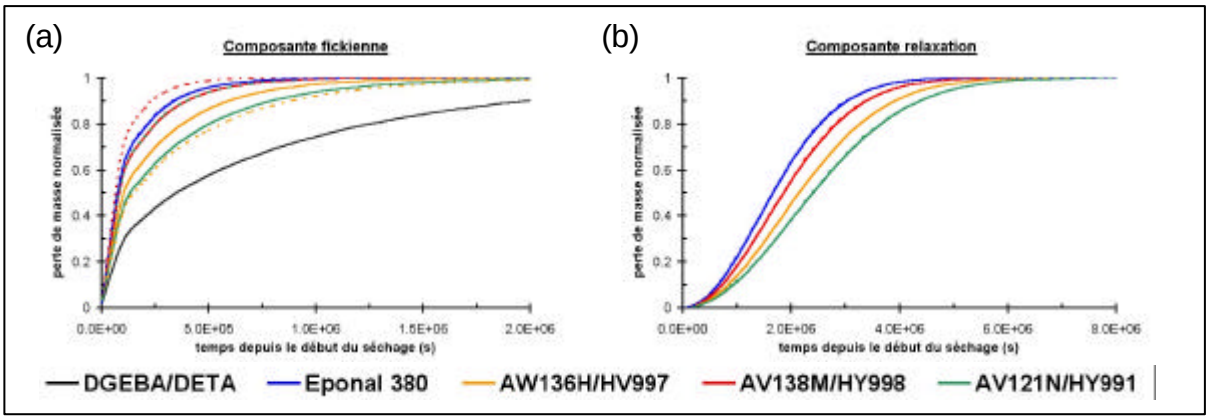


Figure II-B-12 : Evolutions théoriques des pertes de masse normalisées en fonction du temps lors de la désorption dans l'air ambiant, pour les adhésifs initialement saturés en eau distillée (——) ou en solution alcaline (----). On distingue les pertes en masse liées au processus de diffusion Fickienne (a) et au processus de réorganisation des chaînes (b).

L'étude du processus de désorption a donc montré que l'absorption n'est pas un phénomène réversible. Une quantité d'eau résiduelle reste définitivement fixée sur les sites hydrophiles des différents matériaux.
Pour certains adhésifs dont les constituants sont sensibles à l'hydrolyse en milieu basique (cas de l'EPONAL 380), une perte de matière peut être observée après désorption.
De manière générale, la cinétique de désorption dans l'air est indépendante de la nature de la solution saturante de départ.

II.B.2.2.2. Cyclage – Réabsorption

La réabsorption a été étudiée dans le cas de l'EPONAL 380, pour lequel la quantité d'eau absorbée par relaxation des chaînes est plus importante que celle absorbée par diffusion simple.
La figure II-B-13 compare les prises de masse de cet adhésif mesurées expérimentalement lors de la première absorption et de la réabsorption, que ce soit dans l'eau distillée ou dans la solution alcaline.

Les résultats expérimentaux montrent que :
- la cinétique globale est plus rapide lors de la réabsorption que lors de la première absorption. Les effets non réversibles qui interviennent pendant la première absorption (hydrolyses éventuelles, réorganisation des chaînes et du volume libre) semblent accélérer les phénomènes de réabsorption ultérieurs, et conduire à une augmentation de la quantité d'eau à saturation,
- la nature du milieu aqueux (eau distillée ou solution alcaline) ne semble plus jouer de rôle sur la cinétique de réabsorption.

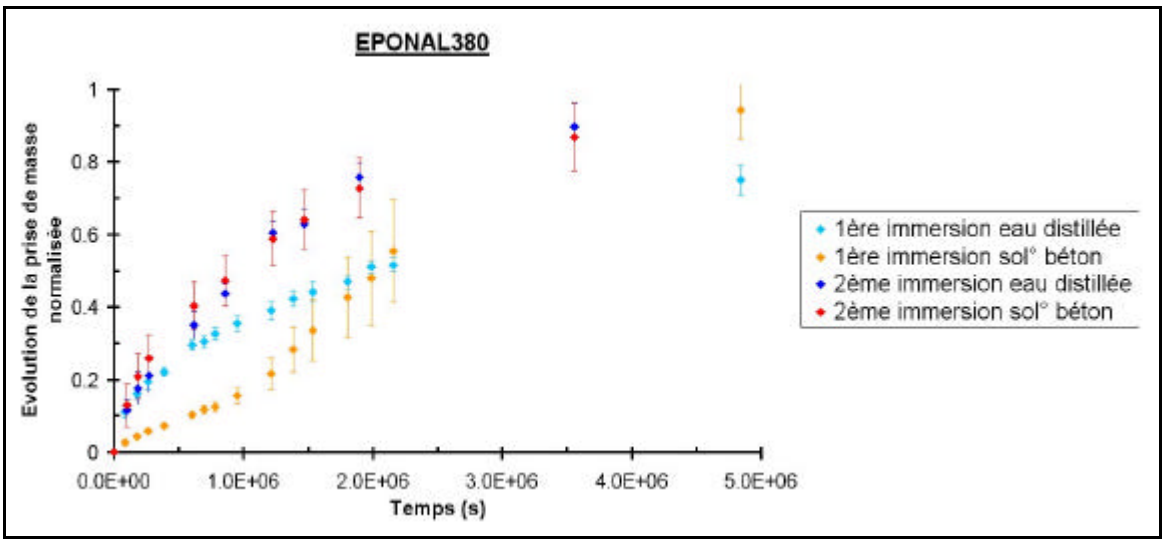


Figure II-B-13 : Cinétiques expérimentales d'absorption et de réabsorption pour l'adhésif EPONAL 380 immergé dans l'eau distillée et dans la solution alcaline.

La cinétique de réabsorption a ensuite été modélisée à l'aide de la loi couplant la diffusion et la relaxation des chaînes. Les valeurs des coefficients du modèle sont regroupées dans le tableau II-B-6, et la figure II-B-14 permet de comparer les cinétiques de diffusion et de relaxation simulées pour la première absorption et pour la réabsorption.

		eau distillée		solution béton pH=13,2	
EPONAL 380	F	$D=5,0\times10^{-13}$ m^2/s	$m_F^\infty=1,3$ %	$D=5,4\times10^{-13}$ m^2/s	$m_F^\infty=4,0$ %
T_g=63°C	R	$k=7,0\times10^{-13}$ s^{-2}	$m_R^\infty=0,3$ %	$k=5,9\times10^{-13}$ s^{-2}	$m_R^\infty=0,7$ %

Tableau II-B-6: Valeurs des paramètres du modèle permettant de simuler la réabsorption de l'EPONAL 380 (F se rapporte à la diffusion fickienne, et R à l'absorption par relaxation des chaînes). L'erreur sur les différents paramètres est de l'ordre de 10% maximum.

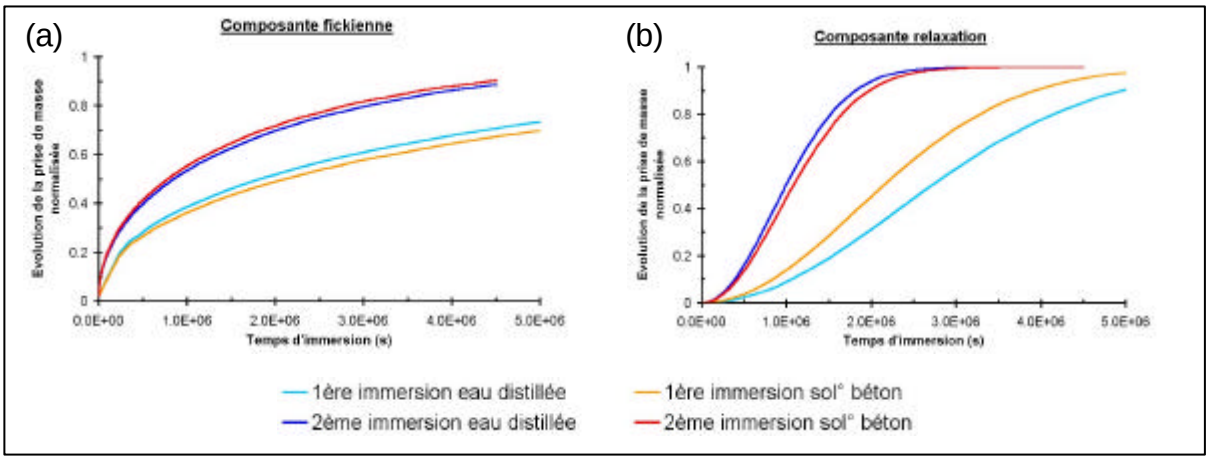


Figure II-B-14 : Simulations des cinétiques de diffusion (a) et d'absorption par relaxation de chaînes (b) au cours des premières et seconde absorptions. Données pour l'EPONAL 380 immergé dans l'eau distillée et dans la solution alcaline.

Les simulations permettent de confirmer l'augmentation des vitesses de diffusion et de relaxation au cours de la réabsorption. Elles confirment également l'augmentation des valeurs de prise de masse à saturation par rapport au premier cycle d'absorption.

Le modèle couplant diffusion et relaxation permet donc de décrire de façon satisfaisante des cycles d'absorption et de désorption successifs, quel que soit le milieu aqueux dans lequel sont immergés les échantillons d'adhésifs.

II.B.2.3. Effet du vieillissement humide sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques des adhésifs

II.B.2.3.1. Influence sur les propriétés mécaniques

L'influence de la teneur en eau sur les propriétés de l'adhésif EPONAL 380 a été évaluée en réalisant des essais de traction sur éprouvettes ISO 1B à différents stades du vieillissement.

➢ *Mode opératoire*

Plusieurs lots d'éprouvettes haltères normalisées ont été réalisées:
- un lot de référence permettant d'évaluer les propriétés mécaniques de l'adhésif à l'état sec,
- un second lot a été immergé dans l'eau distillée,
- et un dernier lot a été immergé dans la solution alcaline.

L'ensemble des éprouvettes a été stocké à la température de 20ºC, jusqu'à réalisation des essais mécaniques.
Des éprouvettes de ces différents lots ont été prélevées des solutions et caractérisées sur la machine d'essai à deux échéances :
- au bout d'une semaine de vieillissement,
- après saturation des échantillons immergés, soit environ deux mois après le début du vieillissement.

Des éprouvettes saturées en solutions ont également été séchées à l'air ambiant, puis testées après retour à l'équilibre afin d'évaluer le niveau de recouvrance des propriétés mécaniques.

➢ *Résultats expérimentaux*

Le tableau II-B-7 regroupe les caractéristiques mécaniques déterminées par essais de traction (module d'Young et contrainte à la rupture), ainsi que les teneurs en eau des différentes éprouvettes.

La figure II-B-15 présente les courbes force-allongement pour les différentes éprouvettes d'EPONAL 380 testées.

		Teneur en eau (%)	Module d'Young (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)
Non vieilli		0	6800 ± 1000	25 ± 2,5
Après 1 semaine d'immersion	Eau distillée	0,64 ± 0,06	2800 ± 900	22 ± 1
	Solution béton	0,62 ± 0,02	3100 ± 400	25 ± 2
A saturation en eau	Eau distillée	2,9 ± 0,2	775 ± 200	12 ± 1
	Solution béton	4,6 ± 0,3	620 ± 100	11 ± 1
Après séchage à l'air libre	Eau distillée	1,5 ± 0,1	1700 ± 400	14 ± 1
	Solution béton	-0,85 ± 0,15	2600 ± 800	16 ± 2

Tableau II-B-7: Propriétés mécaniques de l'Eponal 380 déterminées sur la presse Zwick après vieillissement humide à température ambiante dans l'eau distillée et dans la solution alcaline (moyennes sur 5 éprouvettes)

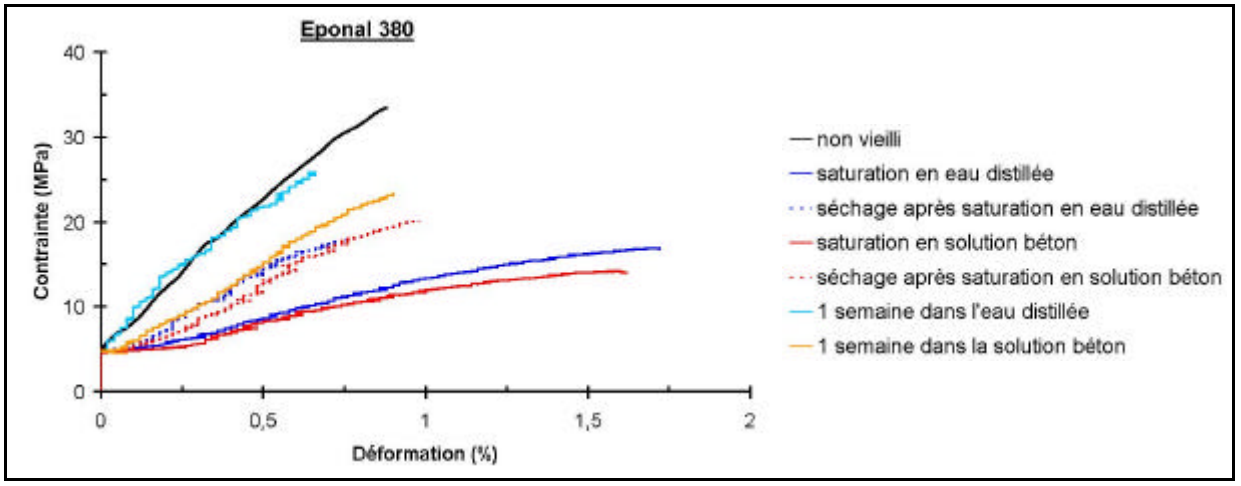


Figure II-B-15 : Courbes force-allongement pour les éprouvettes d'EPONAL 380 soumises à différentes périodes de vieillissement en milieu aqueux (courbes moyennes)

L'analyse des résultats expérimentaux permet de faire les remarques suivantes :

- la prise en eau des éprouvettes conduit à une chute importante de la rigidité et de la contrainte à la rupture. En effet, une prise en eau de 0,6% en masse conduit à une diminution de moitié de la rigidité, et cette même rigidité est divisée par dix à la saturation. Les évolutions semblent identiques dans les deux milieux aqueux. En revanche, l'allongement à la rupture augmente avec la teneur en eau des éprouvettes, ce qui traduit l'augmentation de ductilité du matériau. Ces différents effets résultent du phénomène de plastification du polymère induit par les molécules d'eau (cf. paragraphe I-B-2-1-2).
- les propriétés mécaniques des éprouvettes séchées restent nettement inférieures à celles des éprouvettes de référence. Les effets du vieillissement humide ne sont donc pas réversibles.

➢ *Modélisation des effets du vieillissement humide sur les caractéristiques mécaniques en traction*

La figure II-B-16 représente les évolutions expérimentales de la contrainte à la rupture et du module d'Young en fonction de la teneur en liquide des échantillons, selon une échelle linéaire (a) ou selon une échelle logarithmique pour l'axe des ordonnées (b).

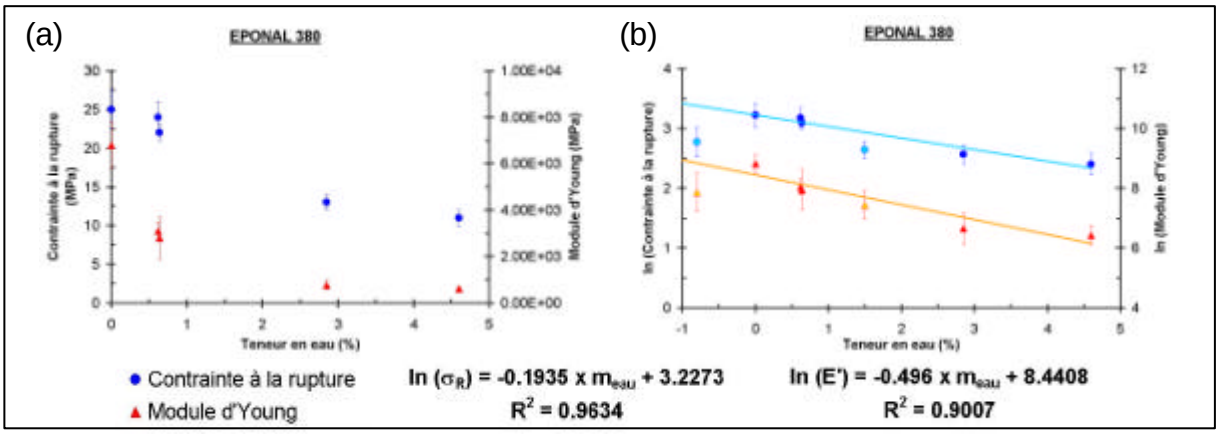


Figure II-B-16: Evolution du module d'Young et de la contrainte à la rupture en fonction de la teneur en eau pour l'Eponal 380 - (a) échelle linéaire et (b) échelle logarithmique de l'ordonnée (les points clairs représentent les valeurs des éprouvettes après séchage)

Il semblerait en première approximation que les évolutions du module d'Young et de la contrainte à la rupture puissent être modélisées par une loi de type exponentielle (cf. figure II-B-16b):

$$\sigma_R \propto e^{-k_1 \cdot m_{eau}} \qquad \text{(IIB-12)}$$

$$\text{et } E' \propto e^{-k_2 \cdot m_{eau}} \qquad \text{(IIB-13)}$$

En tenant compte des incertitudes de mesure, il semble que cette loi permette également de décrire l'évolution des propriétés mécaniques lors de la phase de séchage des échantillons initialement saturés en eau distillée. En revanche, cette loi d'évolution ne semble plus valide dans le cas du séchage des éprouvettes initialement saturées en solution alcaline. En effet, les propriétés mécaniques expérimentales sont systématiquement inférieures à celles prédites par la loi exponentielle. On peut donc penser que des dégradations additionnelles du réseau par hydrolyse en milieu basique contribuent à affaiblir les propriétés des adhésifs.

II.B.2.3.2. Influence du vieillissement humide sur les propriétés viscoélastiques

Après ce premier aperçu des effets du vieillissement humide sur les propriétés mécaniques, nous nous sommes également intéressés à l'évolution des propriétés viscoélastiques des adhésifs. Ces analyses sont susceptibles de fournir de

précieuses informations sur les modifications microstructurales induites par le vieillissement humide.

➢ *Mode opératoire*

Les essais de caractérisation viscoélastiques ont été réalisés sur des éprouvettes parallélépipédiques de dimensions 5×5×40 mm^3. Comme précédemment pour les essais de traction, nous avons réparti les éprouvettes en trois lots différents :
- un lot d'éprouvettes de référence qui ne subissent pas de vieillissement,
- un lot qui est immergé dans l'eau distillée, à 20ºC.
- un lot immergé dans la solution alcaline, à 20ºC.

Après saturation des éprouvettes immergées, une partie d'entre elles est analysée à l'aide du viscoanalyseur METRAVIB, tandis que l'autre partie est mise à sécher dans une étuve à 50ºC. Ces éprouvettes sont également testées après stabilisation de la cinétique de désorption.

➢ *Résultats expérimentaux*

Les spectres viscoélastiques à 5 Hz du module de conservation *E'* sont présentés sur la figure II-B-17 pour les éprouvettes de référence, les éprouvettes saturées en solutions, ou les éprouvettes séchées.
De la même façon, la figure II-B-18 montre les spectres de *tan d* obtenus pour les trois types d'éprouvettes et pour l'ensemble des adhésifs.

L'analyse des spectres expérimentaux des modules *E'* permet de dégager les tendances suivantes :
- le module de conservation des adhésifs à l'état vitreux (en dessous de la température de relaxation) diminue sensiblement avec la durée de vieillissement en immersion. Cet effet résulte des phénomènes de plastification des réseaux polymères par les molécules d'eau et peut être comparé à l'évolution du module d'Young observée pendant les essais de traction quasi-statiques,
- le module de conservation des adhésifs à l'état caoutchoutique (au-dessus de la température de relaxation) semble également diminuer avec la durée de vieillissement, particulièrement dans la solution alcaline. Cet effet ne semble pas toujours réversible après séchage des échantillons. Il peut être attribué à des phénomènes de dégradation des réseaux par hydrolyse (en milieu acide dans le cas de l'eau distillée, et en milieu basique dans le cas de la solution alcaline) qui induiraient une diminution de la densité de réticulation.

De la même façon, l'observation des spectres de *tan d* permet de voir les évolutions suivantes :
- le pic de relaxation principale associé à la transition vitreuse du polymère voit son amplitude diminuer et sa largeur augmenter considérablement dans les échantillons saturés en liquide. Ceci traduit une redistribution des temps de relaxation des chaînes macromoléculaires liée à l'effet des molécules d'eau sur les interactions intra et intermoléculaires du réseau polymère.

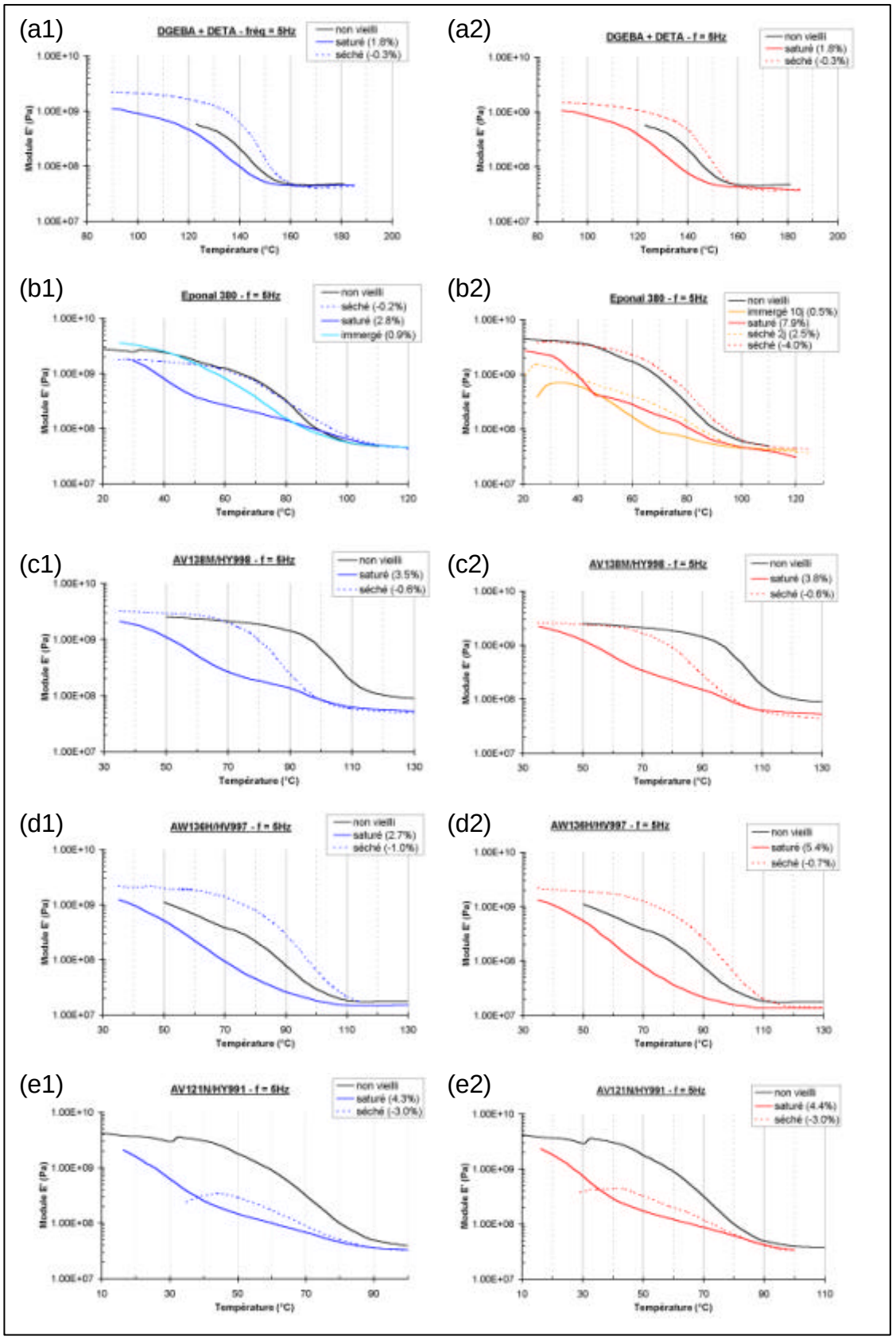


Figure II-B-17 : Spectres isochrones (fréquence de 5 Hz) du module de conservation E' pour les éprouvettes des différents adhésifs vieillies dans l'eau distillée (a1) à (e1), ou vieillies dans la solution alcaline représentative du milieu béton (a2) à (e2)

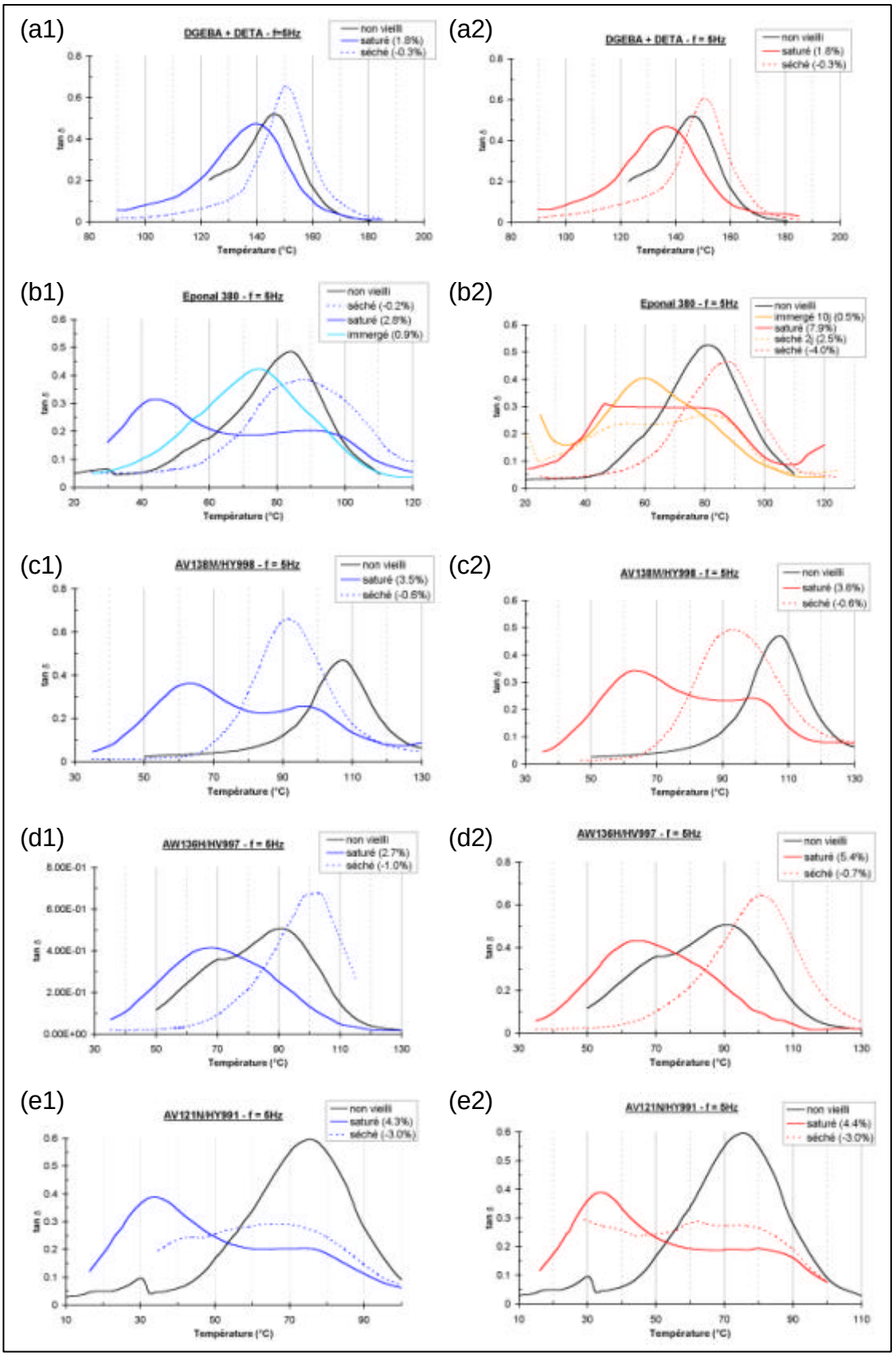


Figure II-B-18 : Spectres isochrones (fréquence de 5 Hz) du facteur d'amortissement tan d pour les éprouvettes des différents adhésifs vieillies dans l'eau distillée (a1) à (e1), ou vieillies dans la solution alcaline représentative du milieu béton (a2) à (e2)

- parallèlement, le décalage du pic de relaxation vers les basses températures est caractéristique du phénomène de plastification,
- on note l'apparition d'un second pic de relaxation à basse température dans les adhésifs commerciaux saturés en liquide. Ce pic additionnel mettrait en évidence l'existence d'interactions préférentielles entre les molécules d'eau et certains sites hydrophiles de ces matériaux (plastifiants esters ou charges).

➢ *Modélisation*

Nous avons tenté de modéliser le décalage de la température de relaxation principale T_a lié au phénomène de plastification à partir des données expérimentales obtenues lors du vieillissement par immersion des échantillons de résine EPONAL 380.
Pour cela, nous avons utilisé le modèle entropique développé dans la littérature, qui permet d'exprimer la T_g du polymère humide selon la relation :

$$T_g^{humide} = T_g^{sec} \cdot \frac{1 - R \cdot y(r)}{M_s \cdot \Delta C_p} \qquad \text{(IB-24)}$$

où : R est la constante des gaz parfaits,
ΔC_p est le changement de capacité calorifique au cours de la transition vitreuse
et les autres grandeurs sont définies par:

$$\begin{cases} y(r) = r \cdot \ln\left(\frac{1}{r}\right) + (1-r) \cdot \ln\left(\frac{1}{1-r}\right) \\ r = \frac{M_s}{M_w} \cdot f \\ M_s = \frac{N_a}{N_s} \end{cases} \qquad \text{(IB-25)}$$

Avec : M_w la masse moléculaire de l'eau,
f la masse d'humidité absorbée par gramme de résine "sèche",
N_a le nombre d'Avogadro
et N_s le nombre de sites pouvant établir des liaisons hydrogène par gramme de résine.

La figure II-B-19 montre l'évolution de la température de relaxation T_a expérimentale en fonction de la variable $y(r)$. Conformément aux prévisions du modèle, cette évolution semble bien linéaire, et la régression nous permet d'évaluer le nombre de sites du polymère pouvant établir des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau : $N_s = (3{,}7 \times 10^{21} \pm 0{,}2 \times 10^{21})$ sites/g de résine pour l'EPONAL 380.

Ce modèle d'entropie conformationnelle semble ainsi permettre de décrire l'évolution de la température de relaxation principale associée à T_g en fonction de la variable y(r) et donc de la teneur en eau du matériau.

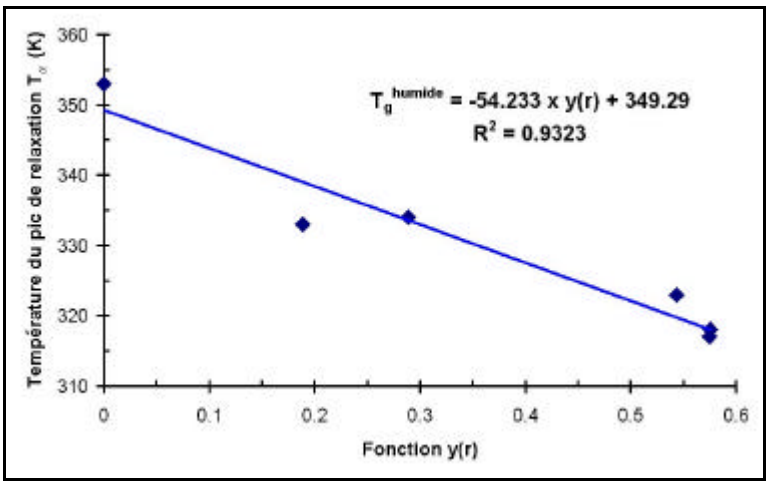


Figure II-B-19 : Modélisation des effets de plastification sur la température de relaxation mécanique T_a de l'EPONAL 380 – Evolutions expérimentale et théorique de T_a en fonction de y(r).

Bilan de l'étude des mécanismes de vieillissement pour les adhésifs massiques

Le travail effectué jusqu'à présent nous a permis de mieux appréhender les mécanismes de vieillissement des adhésifs époxydes massiques, que ce soit en milieu standard ou en milieu humide. Nous avons pu observer expérimentalement l'influence de ces vieillissements sur certaines propriétés mécaniques et physico-chimiques des matériaux.

L'intégration des données expérimentales dans des modèles analytiques simples nous a ensuite permis :

- de développer une approche quantitative pour caractériser les cinétiques de vieillissement,
- de disposer d'outils prédictifs aptes à décrire l'évolution des propriétés mécaniques et physico-chimiques des adhésifs massiques en fonction de la durée de vieillissement.

Ces résultats constituent une première étape importante. Il est maintenant nécessaire de vérifier que l'approche cinétique et les modèles prédictifs proposés restent valides pour décrire le vieillissement des joints adhésifs dans les assemblages collés.

II.C. CINETIQUES DE VIEILLISSEMENT DES ADHESIFS DANS LES ASSEMBLAGES COLLES

Un joint adhésif est par définition confiné entre deux substrats dans un assemblage collé. Il peut présenter un comportement physico-chimique ou mécanique différent de celui de l'adhésif massique, en raison de l'existence de répartitions de contraintes particulières au sein du polymère, ou d'effets d'interfaces liés aux interactions adhésif/substrats.

Nous proposons donc d'étudier les phénomènes de vieillissement physique et de vieillissement humide pour une configuration d'assemblage collé afin de vérifier la validité des approches cinétiques et des modélisations développées dans le paragraphe II-B.

II.C.1. Cinétique de vieillissement physique

➢ *Mode opératoire*

Nous avons réalisé des assemblages collés en utilisant de petites plaques d'acier inoxydable, de longueur 23 mm et de largeur 10 mm. Ces substrats sont poncés au papier de verre fin (grain 240) et dégraissés à l'acétone.

Un adhésif a été choisi parmi les cinq systèmes époxydes étudiés: il s'agit de l'EPONAL 380. Cet adhésif présente en effet une consistance légèrement pâteuse qui semble bien adaptée à la réalisation des collages (peu de bulles formées lors du mélange de la résine et du durcisseur, bonne imprégnation des substrats, bonne tenue dimensionnelle de l'assemblage lors du durcissement de l'adhésif).

Après encollage de l'une des plaques métalliques, des cales de 4mm sont insérées afin de contrôler l'épaisseur du joint de colle, puis la seconde plaque est appliquée de manière à constituer l'assemblage. La polymérisation de l'adhésif se déroule à température ambiante.

A différentes échéances, des fragments des joints adhésifs sont prélevés et analysés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

➢ *Résultats expérimentaux*

La figure II-C-1 illustre l'évolution des pics de relaxation structurale caractéristiques du phénomène de vieillissement physique, au cours de la conservation des assemblages collés dans les conditions standard (20°C, 50% H.R.).
Le tableau II-C-1 rapporte également l'aire de ces pics endothermiques en fonction du temps de maintien des échantillons à température ambiante.

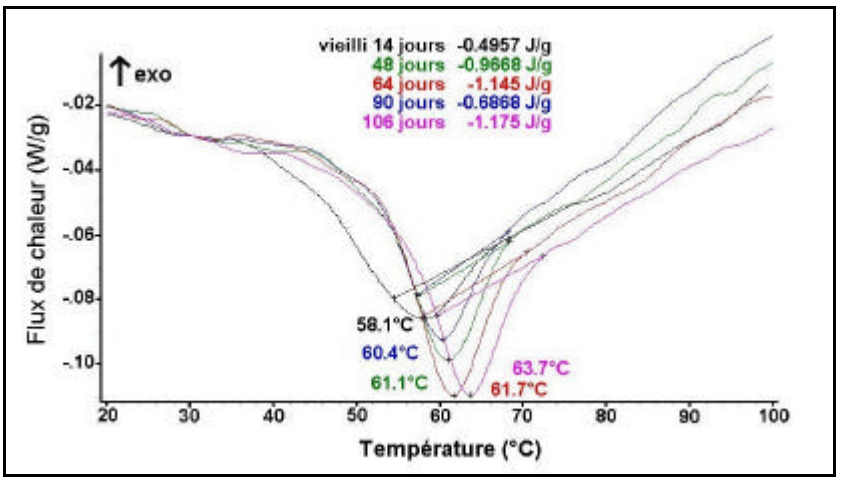


Figure II-C-1: Thermogrammes DSC de l'adhésif EPONAL 380 prélevé sur les assemblages collés, après différentes périodes de conservation à température ambiante (zoom sur la partie des thermogrammes montrant le pic de relaxation structurale).
(vitesse de chauffage de 10°C/mn)

Temps de conservation (mn)	Position du pic endothermique (°C)	Aire du pic endothermique (J/g)*
20160	58,1	-0,75
69120	61,1	-1,46
92160	61,7	-1,73
129600	60,4	-1,04
152640	63,7	-1,77

Tableau II-C-1: Evolution de l'aire des pics endothermiques liés au vieillissement physique en fonction du temps de conservation à 20°C. (*) L'aire est ramenée à la quantité de polymère effective dans l'adhésif EPONAL 380.

Comme pour l'adhésif massique, on observe une augmentation progressive de l'aire du pic de relaxation structurale avec le temps de conservation des éprouvettes. Cependant, la cinétique de vieillissement physique de l'adhésif dans les assemblages collés semble plus lente que celle de l'EPONAL 380 massique. En effet, l'équilibre est atteint au bout de deux mois (stabilisation de l'aire du pic endothermique), alors qu'il était observé au bout d'une semaine pour les échantillons massiques.
On peut penser que les contraintes internes du joint de colle et les effets d'interfaces réduisent sensiblement la mobilité moléculaire des chaînes du polymère, et limitent les possibilités de réorganisation du réseau au cours du vieillissement physique.

➢ *Modélisation*

Si l'on considère que l'état d'équilibre à 20°C est atteint pour le temps de stockage le plus long (106 jours), on peut à nouveau calculer l'excès d'enthalpie au temps *t* qui

correspond à la différence entre l'aire du pic endothermique au temps *t* et l'aire du pic à l'équilibre.
La figure II-C-2 présente l'évolution de cet excès d'enthalpie en fonction du logarithme du temps de conservation à 20°C, pour les échantillons d'EPONAL 380 prélevés sur les assemblages collés. A titre de comparaison, la courbe d'évolution correspondant à l'adhésif massique est également représentée sur cette figure.

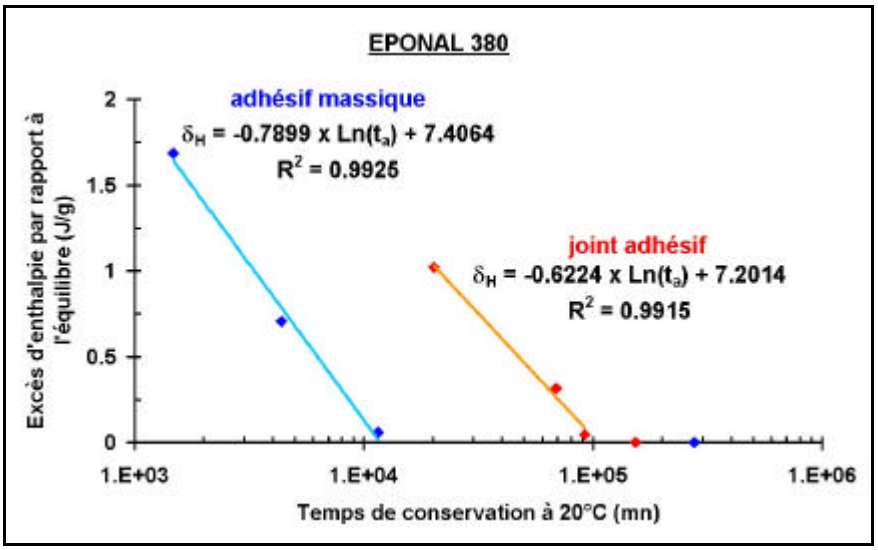


Figure II-C-2: Evolution de l'excès d'enthalpie par rapport à l'équilibre en fonction du temps de conservation à 20°C, pour les échantillons d'EPONAL 380 prélevés sur assemblages collés et pour les échantillons massiques - Données expérimentales (à) régressions logarithmiques (¾ ¾)

Pour le joint comme pour l'adhésif massique, on constate que les évolutions de l'excès d'enthalpie peuvent être modélisées par des fonctions linéaires du logarithme du temps de conservation à 20°C. Cependant des différences significatives sont visibles:

- la droite de régression du joint adhésif est décalée vers les temps longs par rapport à celle de l'adhésif massique. Ceci confirme le fait que l'équilibre est atteint plus tardivement pour l'adhésif confiné au sein de l'assemblage collé,
- la pente de la droite de régression, qui correspond à une vitesse de relaxation d'enthalpie, est plus faible pour l'adhésif prélevé dans le joint que pour l'adhésif massique (respectivement 0,62 et 0,79 J/g/décade de temps).

Ces résultats confirment les différences de cinétiques de vieillissement physique observées entre l'adhésif massique et le polymère confiné. Ces différences sont probablement liées à une modification de l'aptitude à la mobilité des chaînes du polymère dans les assemblages collés.
Néanmoins, la modélisation proposée pour décrire quantitativement la cinétique de vieillissement reste valable dans les deux configurations ($d_H = f(log\ temps)$)

II.C.2. Phénomènes de vieillissement en milieu aqueux

Nous avons ensuite caractérisé la cinétique d'absorption des joints adhésifs EPONAL 380, en immergeant les assemblages collés dans différents milieux aqueux.

➢ *Mode opératoire*

Des assemblages collés métal/époxy/métal ont été réalisés selon le même protocole que les spécimens utilisés pour l'étude de la cinétique de vieillissement physique, à quelques différences près:

- les plaques métalliques ont été soigneusement pesées avant la fabrication des assemblages, de manière à pouvoir évaluer indépendamment la masse du joint adhésif à partir de la masse totale de l'assemblage collé,
- la polymérisation de l'adhésif a été effectuée pendant 48 heures en étuve à 50°C, de manière à atteindre rapidement un état d'équilibre du réseau époxyde.

Un lot d'assemblage a été immergé dans l'eau distillée à 20°C, et un autre lot dans la solution alcaline représentative du milieu béton à 20°C.
A différentes échéances, les collages sont retirés des solutions, essuyés et pesés avant d'être replongés dans les milieux aqueux.
Les échantillons qui atteignent le palier de saturation sont mis à sécher à l'air libre à 20°C pour suivre la cinétique de désorption.

La teneur relative en eau dans le joint de colle est calculé à partir de la prise de masse Δm de l'échantillon immergé selon la relation :

$$\text{teneur en eau}\,(\%) = \frac{\Delta m}{m_{assemblage} - \left(m_{plaque1} + m_{plaque2}\right)} \times 100 \qquad \text{(IIC-1)}$$

Des valeurs moyennes sont obtenues à partir des pesées effectuées sur quatre assemblages collés identiques immergés.

II.C.2.1. Cinétique d'absorption des joints immergés

La figure II-C-3 présente les évolutions expérimentales de la teneur en liquide des joints d'EPONAL 380 en fonction du temps, pour les assemblages collés immergés dans l'eau distillée ou dans la solution alcaline.

Afin de pouvoir comparer la cinétique d'absorption des joints d'EPONAL 380 à celle de l'adhésif massique, nous avons effectué des simulations théoriques pour un adhésif massique fictif ayant des dimensions équivalentes à celles de nos joints expérimentaux. Ces simulations ont été réalisées au moyen du modèle décrit dans le paragraphe II-B-2-1-2, basé sur un couplage des processus d'absorption par diffusion fickienne et par relaxation des chaînes.

Nous avons vu que les termes d'absorption relatifs à ces deux processus s'écrivent respectivement (le calcul est détaillé en Annexe 3):

$$m_F(t) = m_F^{\infty} \cdot \left[1 - \frac{64}{\pi^4} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \cdot \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot e^{-\left(\frac{(2k+1)^2}{l^2} + \frac{(2n+1)^2}{L^2} \right) \pi^2 \cdot D.t} \right] \qquad \text{(IIC-2)}$$

$$m_R(t) = m_R^{\infty} \cdot \left[1 - e^{-k.t^2} \right] \qquad \text{(IIC-3)}$$

où : $m_F^{¥}$ et $m_R^{¥}$ sont les quantités d'eau absorbées à saturation par phénomènes de diffusion ou de relaxation
l et L sont ici les dimensions de l'adhésif massique fictif, prises égales à celles des joints expérimentaux

Les valeurs des paramètres du modèle qui ont permis de réaliser les simulations sont celles qui ont été déterminées expérimentalement pour l'adhésif massique EPONAL 380 dans le paragraphe II-B-2-1-2. Elles sont rappelées dans le tableau II-C-2.

		Eau distillée		Solution béton	
EPONAL 380 T_g=63ºC	F	$D=2,3\times10^{-13}$ m^2/s	m_F^{∞}=3,2 %	$D=2,3\times10^{-13}$ m^2/s	m_F^{∞}=3,2 %
	R	$k=9,4\times10^{-14}$ s^{-2}	m_R^{∞}=0,2 %	$k=9,4\times10^{-14}$ s^{-2}	m_R^{∞}=0,2 %

Tableau II-C-2 : Valeurs des paramètres du modèle d'absorption pour l'EPONAL 380 massique (F se rapporte à la diffusion fickienne, R au processus de relaxation des chaînes)

Les cinétiques d'absorption simulées pour des adhésifs EPONAL 380 massiques immergés dans l'eau distillée et dans la solution alcaline sont finalement représentées sur la figure II-C-3.

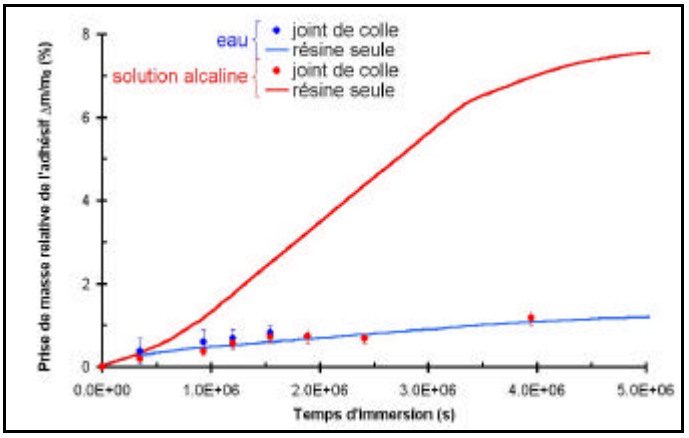


Figure II-C-3 : Comparaison entre les cinétiques d'absorption expérimentales des joints de colle EPONAL 380 et les simulations obtenues pour des échantillons massiques de dimensions équivalentes (immersion dans l'eau distillée et dans la solution alcaline représentative du milieu béton)

L'observation des courbes d'absorption expérimentale des joints d'EPONAL 380 et des courbes simulées pour les échantillons d'adhésif massique permet de faire les remarques suivantes :

- la cinétique d'absorption des joints est peu influencée par la nature du milieu d'immersion, ce qui n'est pas le cas pour l'adhésif massique. En particulier, on n'observe pas de prise de masse additionnelle pour les joints immergés dans la solution alcaline,
- les évolutions de la teneur en liquide des joints en fonction du temps d'immersion, dans l'eau distillée ou dans la solution alcaline, sont très comparables à la simulation effectuée pour l'adhésif massique immergé dans l'eau distillée.

Il semble donc que les possibilités d'absorption soient plus limitées dans les joints que dans l'adhésif massique. En particulier, l'absorption additionnelle par mécanisme de relaxation des chaînes (qui était très élevée dans le cas de l'adhésif massique immergé dans la solution alcaline) est ici beaucoup plus restreinte. Ceci peut être expliqué par une diminution de la mobilité moléculaire du réseau polymère dans les joints, et par une diminution de la surface d'échange directe entre le polymère et le milieu aqueux (les interfaces polymère/métal ne sont pas directement en contact avec le liquide). Il semble par ailleurs que les phénomènes de diffusion capillaire des liquides aux interfaces adhésif/métal ne jouent pas un rôle important dans la cinétique d'absorption globale des joints. Enfin, ces résultats expérimentaux et théoriques montrent que la cinétique d'absorption des joints (quel que soit la nature du milieu aqueux dans lequel sont immergés les assemblages) peut être simulée au moyen du modèle de couplage diffusion/relaxation, en utilisant les paramètres obtenus pour l'adhésif massique immergé dans l'eau distillée.

II.C.2.2. Cinétique de désorption des joints

La figure II-C-4 montre l'évolution de la teneur relative en liquide des joints lors de la désorption à l'air libre des assemblages (saturation en liquide au temps *t=0*). Comme précédemment, nous avons également simulé la cinétique de désorption d'échantillons d'adhésifs massiques ayant des dimensions analogues à celles des joints, à l'aide du modèle couplant les processus de diffusion/relaxation. Les termes d'évolution des teneurs en liquide relatives à ces deux processus s'écrivent ici :

$$m_F(t) = m_F^{residuelle} \cdot \left[1 + \left(\frac{m_F^0}{m_F^{residuelle}} - 1 \right) \cdot \frac{64}{\pi^4} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} C_{n,k} \cdot e^{-\left[\left(\frac{2k+1}{l} \right)^2 + \left(\frac{2n+1}{L} \right)^2 \right] \cdot \pi^2 \cdot D \cdot t} \right] \quad \text{(IIC-4)}$$

$$\text{où } C_{n,k} = \frac{1}{(2k+1)^2} \cdot \frac{1}{(2n+1)^2}$$

$$m_R(t) = m_R^{residuelle} \cdot \left[1 + \left(\frac{m_R^0}{m_R^{residuelle}} - 1 \right) \cdot e^{-k \cdot t^2} \right] \quad \text{(IIC-5)}$$

où : $m_F^{résiduelle}$ et $m_R^{résiduelle}$ sont les quantités d'eau résiduelles après désorption par phénomènes de diffusion ou de relaxation
l et L sont la largeur et la longueur de l'adhésif massique fictif (identiques à celles du joint expérimental).

Des piqûrations étant apparues sur les assemblages immergés dans l'eau distillée, la suite des expériences n'a été réalisée que sur les assemblages immergés dans la solution alcaline.

Les valeurs des paramètres du modèle qui ont permis de réaliser la simulation sont celles qui ont été déterminées dans le paragraphe II-B-2-2-1, pour décrire la désorption de l'adhésif massique EPONAL 380. Ces valeurs sont rappelées dans le tableau II-C-3. La courbe d'évolution correspondante est également représentée sur la figure II-C-4.
Enfin, le modèle couplant diffusion et relaxation a permis de modéliser les cinétiques de désorption du joint d'EPONAL 380. Les paramètres du modèle optimisés pour cette simulation sont également mentionnés dans le tableau II-C-3. La simulation correspondante est ajoutée sur la figure II-C-4.

		Solution alcaline pH=13,2			
		Adhésif massique		Joint	
EPONAL 380 T_g=63ºC	$m^{rés}$	$m^{rés}$= -1,9 %		$m^{rés}$= -0,6 %	
	F	D=7,0×10^{-12} m^2/s	m_F^0=7,1 % $m_F^{rés}$= -1,7 %	D=1,2×10^{-10} m^2/s	m_F^0=1,3 % $m_F^{rés}$= -0,4 %
	R	k=2,5×10^{-13} s^{-2}	m_R^0=1,8 % $m_R^{rés}$= -0,2 %	k=6,0×10^{-13} s^{-2}	m_R^0=0 % $m_F^{rés}$= -0,2 %

Tableau II-C-3: Valeurs des paramètres du modèle permettant de décrire la désorption de l'EPONAL 380 sous forme d'échantillon massique ou de joint pour les assemblages immergés dans la solution alcaline.

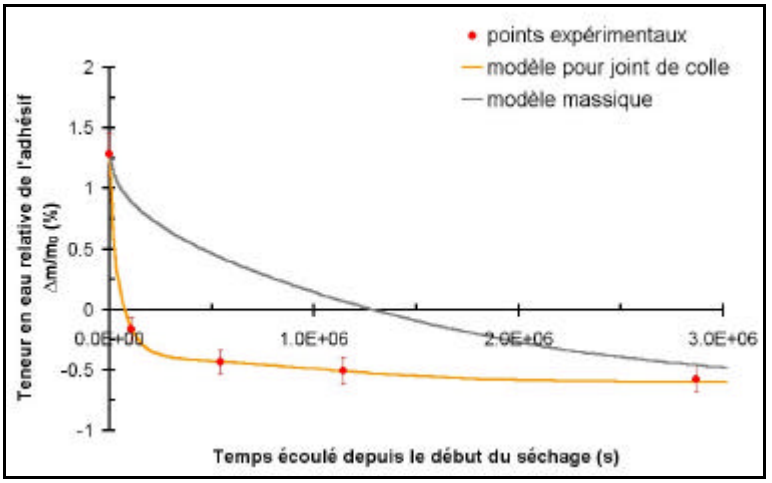


Figure II-C-4 : Cinétique de désorption expérimentale des joints d'EPONAL 380 (o) et simulations théoriques obtenues à partir du modèle de diffusion/relaxation pour les joints et les échantillons massiques immergés dans la solution alcaline

On observe une cinétique de désorption nettement plus rapide pour les joints que pour l'adhésif massique. Les paramètres du modèle montrent que le processus de désorption par diffusion est prépondérant par rapport au mécanisme de relaxation de chaînes dans le cas des joints.

II.C.2.3. Cycles d'absorption successifs

Un cycle d'absorption-désorption à l'air libre-réabsorption a été effectué sur des joints d'EPONAL 380, en prenant la solution alcaline représentative du milieu béton comme milieu d'immersion.
Le figure II-C-5 montre les évolutions expérimentales de la prise de masse des joints lors des première et seconde absorptions. Les simulations théoriques obtenues à l'aide du modèle de diffusion/relaxation des chaînes sont également tracées sur cette figure. Les paramètres du modèle correspondant aux deux phases d'absorption sont regroupés dans le tableau II-C-4.

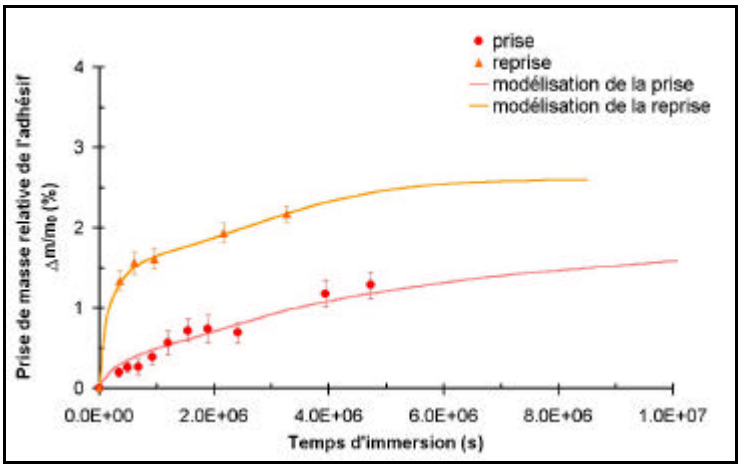


Figure II-C-5: Evolutions expérimentales et théoriques en fonction du temps des prises de masse des joints d'EPONAL 380 immergés dans la solution alcaline (absorption et réabsorption)

		Solution alcaline pH=13,2			
		Absorption		Réabsorption	
EPONAL 380	F	$D=2,3\times10^{-13}$ m^2/s	$m_F^\infty=3,2$ %	$D=3,0\times10^{-11}$ m^2/s	$m_F^\infty=1,6$ %
T_g=63ºC	R	$k=9,4\times10^{-14}$ s^{-2}	$m_R^\infty=0,2$ %	$k=8,0\times10^{-14}$ s^{-2}	$m_R^\infty=1,0$ %

Tableau II-C-4: Valeurs des paramètres du modèle permettant de décrire les cinétiques de prise de masse du joint d'EPONAL 380 pour deux absorptions successives dans la solution alcaline.

Comme nous l'avons déjà vu pour les adhésifs massiques (cf. paragraphe II-B-2-2-2), la cinétique de prise de masse des joints immergés est beaucoup plus rapide lors de la seconde absorption que lors du premier cycle.

Nous pouvons encore attribuer cet effet à l'influence des phénomènes non réversibles (hydrolyse, réorganisation des chaînes) qui modifient la microstructure du polymère au cours de la première absorption, et conditionnent la cinétique de réabsorption.
La prise de masse à saturation est également plus importante lors de la réabsorption. Il s'agit cependant d'une valeur apparente, qui ne tient pas compte de la perte de masse subie par le joint au cours de la première absorption.
Ainsi, si nous représentons l'évolution relative de la masse des joints adhésifs en fonction du temps sur l'ensemble du cycle absorption-désorption-réabsorption (figure II-C-6), nous voyons que lors de la réabsorption, on rejoint en fait un niveau de saturation proche de celui atteint lors de la première phase d'absorption.
Il est également intéressant de noter que la cinétique d'absorption des joints immergés dans la solution alcaline est comparable à celle de l'adhésif massique immergé dans la solution distillée (figure II-C-6).

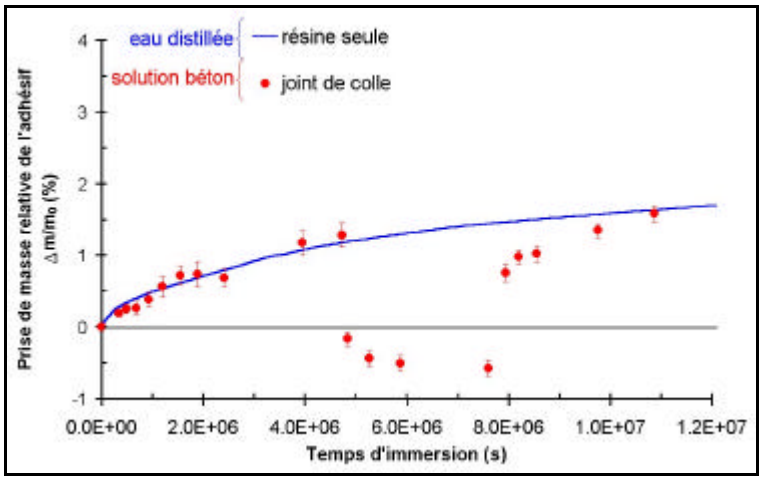


Figure II-C-6: Evolution expérimentale en fonction du temps des prises de masse des joints d'EPONAL 380 immergés dans la solution alcaline pour un cycle complet absorption-désorption-réabsorption (o) et évolution théorique pour un échantillon massique de mêmes dimensions immergé dans l'eau distillée (——)

Bilan du chapitre II

Cette partie du travail de thèse a permis de mieux appréhender les mécanismes de vieillissement des adhésifs époxydes utilisés en Génie Civil.

Dans une première étape, nous nous sommes attachés à décrire les processus mis en jeu lors du vieillissement des adhésifs massiques en milieu standard (20°C, 50%H.R.) ou en milieu aqueux (immersion dans l'eau distillée ou dans une solution alcaline représentative du milieu béton). Il en est ressorti que:

- la réticulation lente du polymère et le vieillissement physique sont les deux principaux mécanismes susceptibles de faire évoluer la microstructure de l'adhésif dans les conditions standard. Une approche expérimentale associée à des modélisations phénoménologiques simples ont permis de décrire la cinétique de vieillissement physique, ainsi que l'évolution des propriétés mécaniques et viscoélastiques des adhésifs massiques en fonction du temps,
- lors du vieillissement en milieu aqueux, la cinétique d'absorption dépend fortement de la composition des adhésifs (nature des charges et des plastifiants) mais également de la nature de la solution dans laquelle sont immergés les échantillons. Dans tous les cas, cette cinétique peut être décrite par un modèle basé sur un couplage des théories d'absorption par diffusion fickienne et par relaxation des chaînes macromoléculaires.
  Une approche expérimentale et théorique a également permis de décrire l'évolution de certaines propriétés mécaniques et viscoélastiques en fonction de la teneur en liquide dans les adhésifs, ou en fonction du temps de vieillissement. Ces évolutions résultent de processus de plastification du réseau par les molécules d'eau, ou de dégradations hydrolytiques.

Dans une seconde étape, nous avons comparé les cinétiques de vieillissement des adhésifs massiques à celles des joints de colle dans des assemblages collés modèles. L'étude expérimentale a montré que les cinétiques de vieillissement physique ou de vieillissement humide peuvent être modifiées dans les joints adhésifs, en raison de répartitions de contraintes particulières ou d'effets d'interface. Néanmoins, les approches théoriques développées pour les adhésifs massiques semblent rester valides à condition d'ajuster les variables des modèles.

CHAPITRE III

COMPORTEMENT MECANIQUE DES ASSEMBLAGES COLLES – DEVELOPPEMENT D'UN MODELE PREDICTIF BASE SUR LA THEORIE DU PREMIER GRADIENT DE L'ENDOMMAGEMENT

L'étude bibliographique nous a permis de choisir le modèle de premier gradient de l'endommagement pour décrire l'évolution de l'endommagement au sein d'un joint de colle. Ce modèle, validé dans le cadre de l'endommagement volumique du béton et de la fissuration des composites, n'a toutefois jamais été appliqué dans le cadre des assemblages collés. Il est donc nécessaire de vérifier que notre outil de modélisation permet de décrire de manière satisfaisante le comportement des assemblages collés de référence (dans l'état non vieilli). Cette étape indispensable doit aussi permettre d'évaluer de manière quantitative les valeurs des coefficients du modèle caractéristiques du comportement du joint adhésif non vieilli.

Pour mener à bien cette phase d'optimisation du modèle, nous proposerons de confronter les simulations théoriques à l'expérience dans le cadre de deux configurations d'essais particulières:

- dans un premier temps, nous définirons une configuration d'essai en traction homogène. Ce type de sollicitation permettra de simplifier considérablement la résolution du problème mécanique en supprimant les termes relatifs au gradient d'endommagement. La confrontation entre courbes théoriques et données expérimentales nous conduira à apporter des raffinements au modèle pour tenir compte de phénomènes viscoélastiques particuliers. Le modèle optimisé permettra alors d'identifier les coefficients théoriques des équations d'évolution de l'interface dans le cadre d'une sollicitation de type homogène.
- dans un second temps, une expérience en conditions non homogènes sera proposée et analysée à l'aide du modèle optimisé. On validera ainsi les équations d'évolution de l'interface pour un problème avec gradient d'endommagement, et l'on tentera d'identifier le dernier coefficient du modèle.

III.A. PROBLEME EN CONDITIONS DE TRACTION HOMOGENE

Afin de pouvoir comparer des simulations issues du modèle du premier gradient de l'endommagement avec des résultats expérimentaux, il est nécessaire de se placer dans une configuration d'essai simple, qui permette de résoudre l'équation d'évolution à l'interface de manière analytique.
Les conditions de sollicitation homogènes sont les seules qui permettent la résolution du problème mécanique en réduisant le nombre de coefficients théoriques dans les équations du modèle.

III.A.1. Définition de la configuration expérimentale

➢ *Détermination de la configuration de l'essai mécanique*

- **Choix du type d'expérience**

Pour pouvoir s'affranchir du terme en gradient de la variable d'endommagement dans l'équation d'évolution à l'interface, les conditions d'expérimentation doivent être parfaitement homogènes. Deux types d'expériences sont possibles: des expériences de traction et des expériences de torsionCompte-tenu des appareillages disponibles, notre choix s'est porté sur une configuration d'essai en traction homogène.

- **Choix des matériaux:**

La viscosité et la facilité de mise en œuvre de l'EPONAL 380 nous ont conduit à choisir cet adhésif dans le cadre de nos études des assemblages collés. Nous avons également sélectionné des substrats en acier sur lesquels on observe une bonne adhérence de l'EPONAL 380. En effet, les assemblages acier/EPONAL 380/acier présentent un mode de rupture cohésif. Par ailleurs, l'acier est un matériau élastique linéaire dans la zone de contraintes considérée, ce qui facilite l'exploitation des résultats.

- **Choix de la géométrie et dimensionnement des pièces:**

Pour que le joint adhésif soit soumis à une sollicitation homogène en tout point, il faut recourir à une géométrie tubulaire. En effet, ce type de géométrie permet de maintenir l'ensemble des points du joint à équidistance du point d'application de la force, et garantit un niveau de contrainte uniforme. On choisit donc d'assembler par collage des tubes en acier dont l'épaisseur est relativement faible par rapport au diamètre. Les dimensions des tubes et l'épaisseur du joint sont optimisées de

manière à pouvoir effectuer l'essai jusqu'à la rupture sur la machine équipée d'une cellule de force de 10kN. La résistance à la rupture des assemblages acier/EPONAL 380/ acier étant voisine de 15MPa, nous avons sélectionné des tubes d'une épaisseur de 2mm pour un diamètre externe de 80mm.

➢ *Protocole expérimental*

- **Réalisation du collage**

Le collage des deux tubes est réalisé en maintenant l'assemblage dans une position verticale, afin que le poids du tube supérieur assure la pression nécessaire au maintien du joint de colle pendant la polymérisation. Le collage des deux tubes se réalise de la façon suivante:

- préparation de la surface des tubes collés par ponçage au papier de verre grain fin (240) et dégraissage à l'acétone. Du ruban adhésif de type scotch est appliqué sur la circonférence de chaque tube, juste en dessous de la zone à encoller, pour pouvoir éliminer les éventuelles coulures de colle,

- les deux anneaux servant de support aux capteurs de mesure sont disposés autour du tube inférieur,

- nettoyage du joint en téflon à l'acétone. Il est ensuite disposé entre les deux cylindres, sur lesquels il s'appuie grâce à des rebords intérieurs, afin de maintenir la hauteur du joint de colle pendant la prise. La hauteur du joint de colle est fixée à 3mm. Le joint de téflon garantit également l'étanchéité pour éviter le débordement de l'adhésif à l'intérieur des tubes. Les deux cylindres sont alors placés l'un au-dessus de l'autre,

- mélange de la résine et du durcisseur de l'EPONAL 380 dans les conditions stœchiométriques (rapport 1:1),

- application de la colle dans la zone du joint de colle. La surface extérieure est lissée à la spatule,

- mise en place des deux coques en aluminium autour de l'assemblage collé pour maintenir la coaxialité des deux tubes pendant la prise. Une encoche dans ces coques évite tout contact avec la colle pour éviter leur adhésion sur l'assemblage,

- le montage est placé à l'étuve à 50°C pour s'assurer de la prise complète de l'adhésif. Au bout de 24 heures, le montage est sorti de l'étuve et les deux coques sont enlevées. L'assemblage collé est mis à refroidir à température ambiante,

- éventuellement, après refroidissement, on élimine les coulures en retirant le ruban adhésif et on ponce la surface extérieure du joint de colle afin d'obtenir une surface bien lisse.

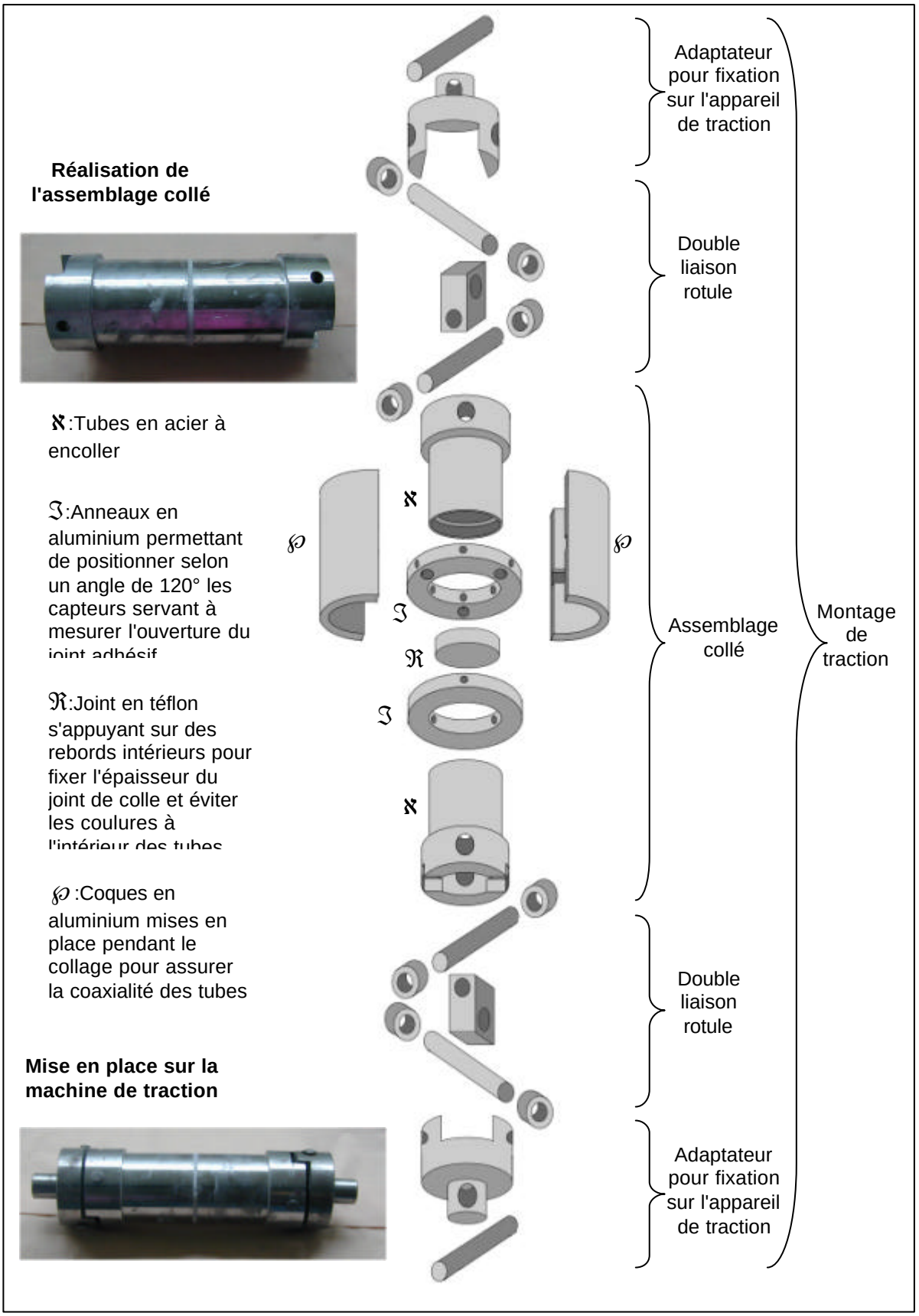


Figure III-A-1: Schéma de l'assemblage collé et du montage nécessaire à la réalisation de l'expérience de traction homogène

- **Mise en place de l'expérience de traction**

Les essais mécaniques de traction homogène sur les tubes en acier collées ont été réalisés au LAMI (Laboratoire d'Analyse des Matériaux et Identification), à l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées. La machine de traction utilisée est un INSTRON 6022, équipé d'une cellule de force de 10kN.

- Les deux adaptateurs sont mis en place de part et d'autre du montage à l'aide des goupilles et des cales. L'ensemble est alors fixé sur la machine de traction.
- Les deux anneaux servant de support aux capteurs de mesure sont placés parallèlement de part et d'autre du joint de colle et maintenus en position par des vis. Les trois capteurs sont mis en place, de telle sorte qu'ils soient à mi-course. Les capteurs utilisés sont des capteurs LVDT commercialisés par RDP (modèle D5/10 G8), avec une course de ±0,25mm, préalablement étalonnés sur la machine de traction. Le signal de sortie est enregistré sur l'ordinateur après passage par un amplificateur ±10V.
- Une fois le collage mis en place sur la machine de traction, l'indicateur de force est remis à zéro, puis le programme de contrôle en force est lancé. Il permet de régler les mouvements de la traverse pour obtenir la force voulue (incrément de position de 0,01mm, avec une vitesse cible de 0,02mm/s). La force de fluage est fixée à 70% de la force à la rupture, soit 5,5kN. Le programme d'acquisition enregistre les données de la cellule de force et celles des trois capteurs de déplacement à chaque point de mesure (généralement toutes les millisecondes).

III.A.2. Résolution théorique à partir du modèle initial

Afin de pouvoir comparer la solution analytique du modèle à nos résultats expérimentaux, il convient de résoudre l'équation d'évolution à l'interface (ID-54) dans les conditions de l'essai mécanique mis en place, c'est-à-dire dans le cadre d'un assemblage sollicité en traction homogène constante. Dans ce cas, le gradient de la variable d'endommagement s'annule, et le joint de colle n'est soumis à aucune action extérieure non mécanique. L'équation se simplifie donc pour devenir:

$$C_{vit} \cdot \frac{d\beta}{dt} + \frac{k}{2} \cdot \left|\vec{u}\right|^2 = \omega \qquad \text{(IIIA-1)}$$

Dans le cas de l'essai de traction homogène, seule la rigidité en traction de l'adhésif intervient. On considère donc k_z, la composante du paramètre de rigidité de la colle en traction. En effet, rien ne nous indique que les propriétés de l'adhésif sont isotropes.

Le problème étant homogène et de symétrie cylindrique, on se place en coordonnées cylindriques. On peut ramener l'étude à un élément d'épaisseur (R_e-R_i), placé à une distance R_i de l'axe de rotation, et de largeur dq. De plus, l'assemblage collé est symétrique par rapport au joint de colle, considéré ici sans épaisseur. On prendra donc l'origine de l'axe z au niveau de l'interface collée. Les différentes notations utilisées par la suite sont explicitées sur la figure III-A-2.

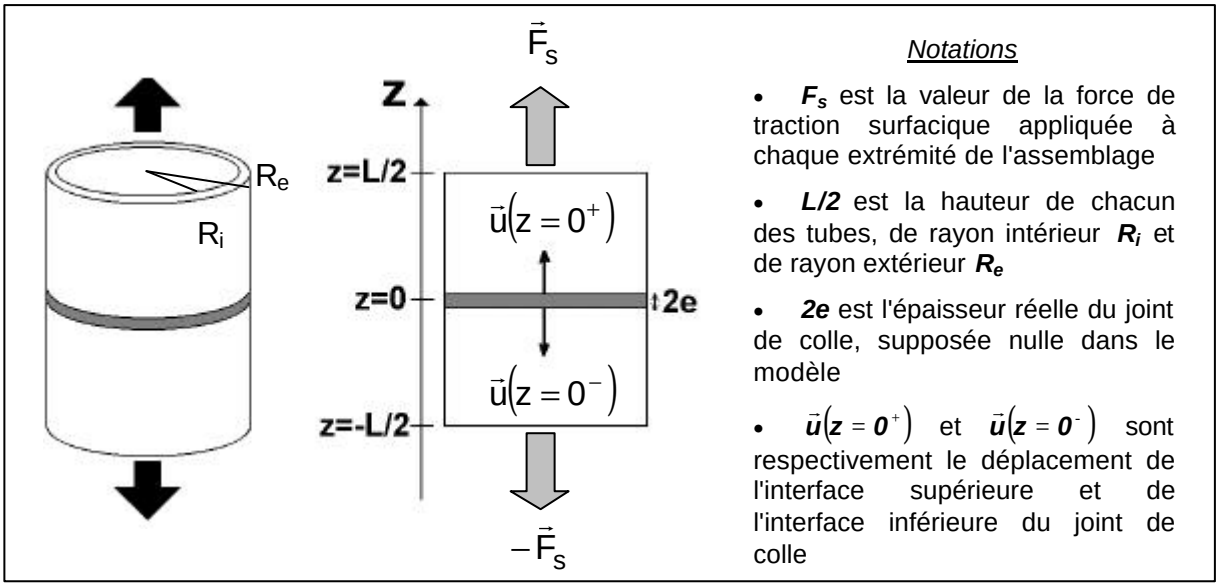


Figure III-A-2: Notations utilisées pour la résolution théorique du problème de traction homogène sur deux tubes cylindriques collés

Soit $\vec{e}_z$ un vecteur unitaire de l'axe de l'assemblage (*Oz*), le tube supérieur subit une traction surfacique $F_s.\ \vec{e}_z$ et le tube inférieur $-F_s.\ \vec{e}_z$. Du fait des symétries de l'assemblage, le déplacement de l'interface supérieure du joint de colle et celui de l'interface inférieure sont opposés. On note $\vec{v}$ le déplacement de l'interface supérieure du joint de colle par rapport à sa position initiale *e*, alors on a la relation:

$$\vec{u}(z=0^+) = -\vec{u}(z=0^-) = \vec{v} \qquad \text{(IIIA-2)}$$

Remarque: le déplacement global mesuré expérimentalement par les capteurs de déplacement est:

$$\|\vec{u}\| = \|\vec{u}(z=0^+) - \vec{u}(z=0^-)\| = 2\cdot\|\vec{v}\| \qquad \text{(IIIA-3)}$$

Avec ces notations, le champ des contraintes *s* vérifie les conditions suivantes:

$$\begin{cases} \mathrm{div}(\sigma) = 0 & \\ \sigma = {}^t\sigma & \\ \sigma\cdot\vec{n} = 0 & \text{sur les bords latéraux} \\ \sigma\cdot\vec{e}_z = F_s\cdot\vec{e}_z & \text{en } z = \dfrac{L}{2} \text{ et en } z = -\dfrac{L}{2} \\ \sigma\cdot\vec{e}_z = \vec{R} & \text{le long de l'interface collée } \Gamma \end{cases} \qquad \text{(IIIA-4)}$$

où: $\vec{R}$ est la force de rappel due au joint de colle
$\vec{n}$ est la normale à la surface considérée ($\vec{n}_{sup} = \vec{e}_z$ et $\vec{n}_{inf} = -\vec{e}_z$ au niveau de l'interface collée).

Les trois premières conditions traduisent les symétries du problème, c'est-à-dire une traction homogène suivant la direction du collage, $\vec{e}_z$. On peut alors supposer que le champ de contraintes s'écrit:

$$\sigma(t) = s(t) \cdot \vec{e}_z \otimes \vec{e}_z \qquad \text{(IIIA-5)}$$

Il reste à vérifier les deux dernières conditions, qui nous fourniront une relation entre la force de rappel *R* et la sollicitation imposée F_s.

Considérons tout d'abord la sollicitation imposée au niveau de la face supérieure de l'assemblage collé. Le champ des contraintes s doit vérifier la condition suivante:

$$\sigma \cdot \vec{e}_z = F_s \cdot \vec{e}_z \Rightarrow s(t) = F_s \qquad \text{(IIIA-6)}$$

De même au niveau de l'interface collée, on aura:

$$\sigma \cdot \vec{e}_z = R \cdot \vec{e}_z \Rightarrow s(t) = R \qquad \text{(IIIA-7)}$$

d'où:

$$R = F_s \qquad \text{(IIIA-8)}$$

Or, d'après le modèle du premier gradient de l'endommagement, la force de rappel au niveau de l'interface collée s'exprime de la façon suivante (ID-52):

$$\vec{R} = k_z \cdot \beta(t) \cdot \left[\vec{u}(z = 0^+) - \vec{u}(z = 0^-)\right] = 2 \cdot k_z \cdot \beta(t) \cdot \vec{v}(t) \qquad \text{(ID-52)}$$

D'où, d'après les deux dernières conditions aux limites sur le champ de contraintes s :

$$2 \cdot k_z \cdot \beta(t) \cdot v(t) = F_s \qquad \text{(IIIA-9)}$$

Le système à résoudre pour obtenir les expressions analytiques du déplacement *v(t)* et de la variable d'endommagement *b(t)* est constitué de cette relation et de l'équation d'évolution à l'interface pour la traction homogène:

$$\begin{cases} 2 \cdot k_z \cdot \beta(t) \cdot v(t) = F_s & (1) \\ C_{vit} \cdot \dfrac{d\beta(t)}{dt} + 2 \cdot k_z \cdot v(t)^2 = \omega & (2) \end{cases} \qquad \text{(IIIA-10)}$$

A partir de l'équation (1), on peut exprimer *b(t)* en fonction de *v(t)* et de la force imposée F_s. Puis, en reportant cette expression dans l'équation d'évolution à l'interface (2), on obtient l'équation différentielle suivante:

$$-\frac{C_{vit}}{2 \cdot k_z} \cdot F_s \cdot \frac{dv(t)}{dt} + 2 \cdot k_z \cdot v^4(t) - \omega \cdot v^2(t) = 0 \qquad \text{(IIIA-11)}$$

Cette équation peut également s'écrire sous la forme:

$$-\frac{C_{vit}}{2 \cdot k_z \cdot \omega} \cdot F_s \cdot \frac{dv}{v^2 \cdot \left(1 - \dfrac{2 \cdot k_z}{\omega} \cdot v^2\right)} = dt \qquad \text{(IIIA-12)}$$

Elle peut donc être résolue en intégrant chacun des membres par rapport à la variable concernée: entre *t=0* et l'instant *t* pour celui de droite, entre *v=e*, demi-épaisseur initiale du joint de colle et *v* la demi-épaisseur à l'instant *t* pour celui de gauche.

Une primitive du membre de gauche est *V*:

$$V(v) = -\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{C_{vit}}{k_z^{1/2} \cdot \omega^{3/2}} \cdot F_s \cdot \left[\frac{1}{2} \cdot \ln \left| \frac{1+\sqrt{2} \cdot \sqrt{\frac{k_z}{\omega}} \cdot v}{1-\sqrt{2} \cdot \sqrt{\frac{k_z}{\omega}} \cdot v} \right| - \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \sqrt{\frac{k_z}{\omega}} \cdot v} \right] \quad \text{(IIIA-13)}$$

Sur les intervalles où *V* est bijective, l'expression du déplacement *u(t)* mesuré est donc:

$$u(t) = 2 \cdot V^{-1}(t + V(e)) \quad \text{(IIIA-14)}$$

De plus, le système nous permet également de déterminer une expression de *b(t)*. En effet, *v(t)* peut s'exprimer en fonction de la force imposée F_s et de *b(t)* à partir de (1), l'expression obtenue pouvant être reportée dans l'équation d'évolution à l'interface (2). On obtient alors l'équation différentielle en *b(t)* suivante:

$$C_{vit} \cdot \frac{d\beta(t)}{dt} + \frac{1}{2} \cdot \frac{F_s^2}{k_z} \cdot \frac{1}{\beta^2(t)} = \omega \quad \text{(IIIA-15)}$$

Cette équation peut également s'écrire:

$$\frac{C_{vit}}{\omega} \cdot \frac{\beta^2 \cdot d\beta}{\beta^2 - \frac{F_s^2}{2 \cdot \omega \cdot k_z}} = dt \quad \text{(IIIA-16)}$$

Elle peut donc être résolue en intégrant chacun des membres par rapport à la variable concernée: entre *t=0* et l'instant *t* pour celui de droite, entre *b=1* et *b* pour celui de gauche. Une primitive du membre de gauche est *B*:

$$B(\beta) = \frac{C_{vit}}{\omega} \cdot \left[\beta + \frac{1}{2\sqrt{2}} \cdot \frac{F_s}{\sqrt{\omega \cdot k_z}} \cdot \ln \left| \frac{\beta - \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{F_s}{\sqrt{\omega \cdot k_z}}}{\beta + \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{F_s}{\sqrt{\omega \cdot k_z}}} \right| \right] \quad \text{(IIIA-17)}$$

Sur les intervalles où *B* est bijective, l'expression de la variable d'endommagement *b(t)* est:

$$\beta(t) = B^{-1}(t + B(1)) \quad \text{(IIIA-18)}$$

Notamment, en notant t_{rup} l'instant où la rupture se produit, on peut écrire:

$$t_{rup} = B(0) - B(1) \quad \text{(IIIA-19)}$$

Ce qui nous donne une expression de l'instant où la rupture du joint de colle se produira:

$$t_{rup} = \frac{C_{vit}}{\omega} \cdot \left[\frac{1}{2\sqrt{2}} \cdot \frac{F_s}{\sqrt{\omega \cdot k_z}} \cdot \ln \left| \frac{1+\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{F_s}{\sqrt{\omega \cdot k_z}}}{1-\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{F_s}{\sqrt{\omega \cdot k_z}}} \right| - 1 \right] \quad \text{(IIIA-20)}$$

A partir des expressions analytiques du déplacement et de la variable d'endommagement, on peut tracer l'allure des courbes théoriques dans le cadre de l'essai mécanique de traction homogène (figure III-A-3).

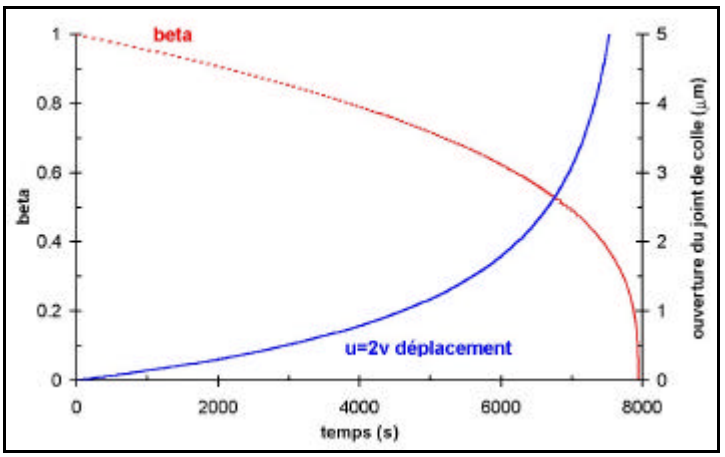


Figure III-A-3: Allure des courbes théoriques issues du modèle du premier gradient de l'endommagement pour l'essai de traction homogène (les coefficients du modèle ont été choisis de façon à obtenir des résultats du même ordre de grandeur que les résultats expérimentaux)

III.A.3. Comparaison théorie/résultats expérimentaux

On réalise une première série d'essais mécaniques en traction homogène correspondant à la résolution analytique précédente. Une courbe expérimentale typique est représentée sur la figure III-A-4.

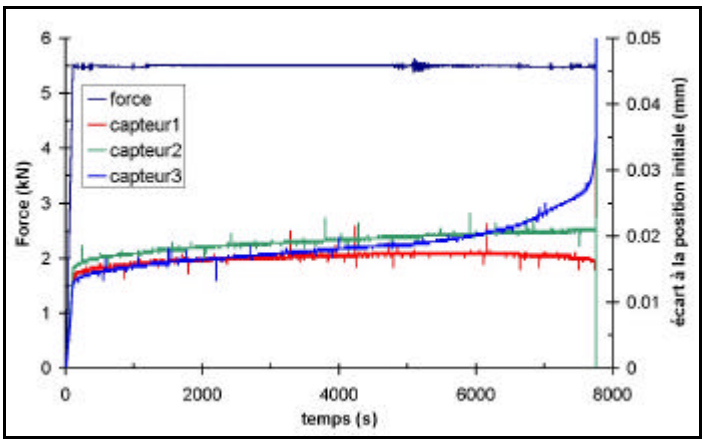


Figure III-A-4: Expérience de traction homogène sur les tubes en acier collés à l'EPONAL 380 (hauteur du collage de 3mm). La force imposée est de 5,5kN, le déplacement des capteurs montre le fluage de l'adhésif sous chargement constant. L'expérience a été menée jusqu'à la rupture du joint de colle (rupture cohésive) au bout de 7630 secondes environ.

La comparaison entre ces résultats expérimentaux et la solution analytique du modèle du premier gradient de l'endommagement est représentée sur la figure III-A-5. Les paramètres théoriques ont été ajustés afin de décrire au mieux les mesures des capteurs.

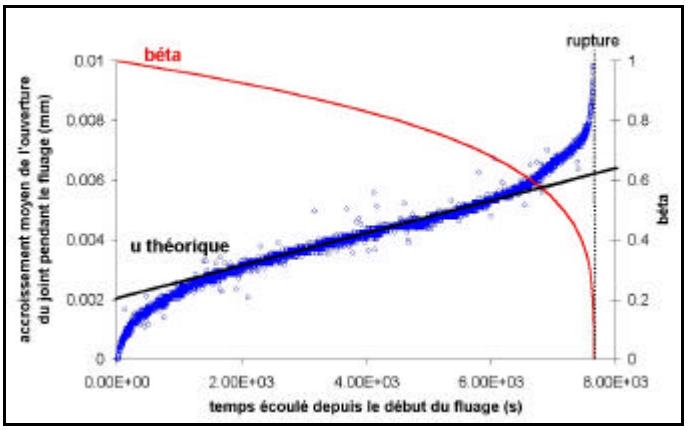


Figure III-A-5: Modélisation des résultats d'un essai de traction homogène à force imposée constante F=5.5kN. L'accroissement moyen de la hauteur du joint de colle est obtenu en effectuant la moyenne des déplacements mesurés par les trois capteurs. Les courbes théoriques sont obtenues en prenant: $C_{vit} = 3{,}6 \cdot 10^{7}$ J.s/m^2, $w = 0{,}02$ J/m^2, $k_z = 1{,}1 \cdot 10^{11}$ N/m^3. Le décalage d'origine est de 2mm.

La courbe théorique représentant la variable d'endommagement semble cohérente avec les résultats des expériences réalisées en traction homogène à force imposée constante. En effet, b diminue progressivement au début de l'expérience, avant de chuter lorsque la rupture du joint s'amorce et que la vitesse d'ouverture du joint de colle augmente.
Cependant, la courbe théorique de u ne réussit pas à décrire le comportement observé expérimentalement. Il est même nécessaire d'ajouter un décalage en temps aux valeurs calculées pour pouvoir modéliser les points expérimentaux. Ce décalage, qui pourrait être interprété comme un temps d'initiation du phénomène est sensiblement identique d'une expérience à l'autre.
Enfin, la forme globale de la courbe expérimentale est différente de celle prévue par le modèle, quasi-linéaire. Le modèle de comportement choisi pour l'adhésif dans la théorie du premier gradient de l'endommagement ne permet donc pas de prévoir correctement l'évolution du joint collé au cours de notre expérience. Il est donc nécessaire d'apporter des raffinements au modèle pour prendre en compte le comportement particulier de l'adhésif observé expérimentalement. Une nouvelle série d'expériences a été réalisée afin d'identifier ce comportement spécifique de l'adhésif structural.

III.A.4. Raffinement du modèle

III.A.4.1. Analyse du comportement expérimental lors de cycles charges/décharges

III.A.4.1.1. Description de l'essai mécanique

L'assemblage collé étudié est identique à celui de la série d'expériences précédentes (figure III-A-1).
Il est soumis à des cycles de chargements/déchargements sur l'INSTRON 6022 de la façon suivante:

- une première série de 5 charges courtes successives est réalisée afin de pouvoir étudier l'évolution de la raideur du matériau dans le temps. Le cycle est le suivant:
  - chargement pour atteindre la force imposée de 5,5kN à une vitesse de déplacement de la traverse de 0,02mm/s,
  - maintien de la force à 5,5kN pendant 10mn,
  - déchargement de l'assemblage collé à une vitesse de déplacement de la traverse de 0,02mm/s pendant lequel la force imposée revient à zéro,
  - dès que la force est revenue à zéro, on relance une nouvelle charge.

- une série de deux charges plus longues pour observer le fluage de l'adhésif:
  - chargement pour atteindre la force imposée de 5,5kN à une vitesse de déplacement de la traverse de 0,02mm/s,
  - maintien de la force à 5,5kN pendant 30mn,
  - déchargement de l'assemblage collé à une vitesse de déplacement de la traverse de 0,02mm/s pendant lequel la force imposée revient à zéro,
  - maintien de la force à zéro pendant 5mn avant de relancer une nouvelle charge.

- une dernière charge suffisamment longue pour observer la recouvrance du collage après déchargement:
  - chargement pour atteindre la force imposée de 5,5kN à une vitesse de déplacement de la traverse de 0,02mm/s,
  - maintien de la force à 5,5kN pendant 5000s (environ 1h20),
  - déchargement de l'assemblage collé à une vitesse de déplacement de la traverse de 0,02mm/s pendant lequel la force imposée revient à zéro,
  - maintien de la force à zéro pendant une quinzaine d'heures.

La figure III-A-6 résume les différents cycles de chargements imposés à l'assemblage collé au cours du temps. Une courbe expérimentale typique est représentée sur la figure III-A-7.

A l'issue de l'expérience de recouvrance aux temps longs, l'assemblage est à nouveau sollicité en traction au maximum de force de l'appareil afin d'observer le comportement à la rupture.

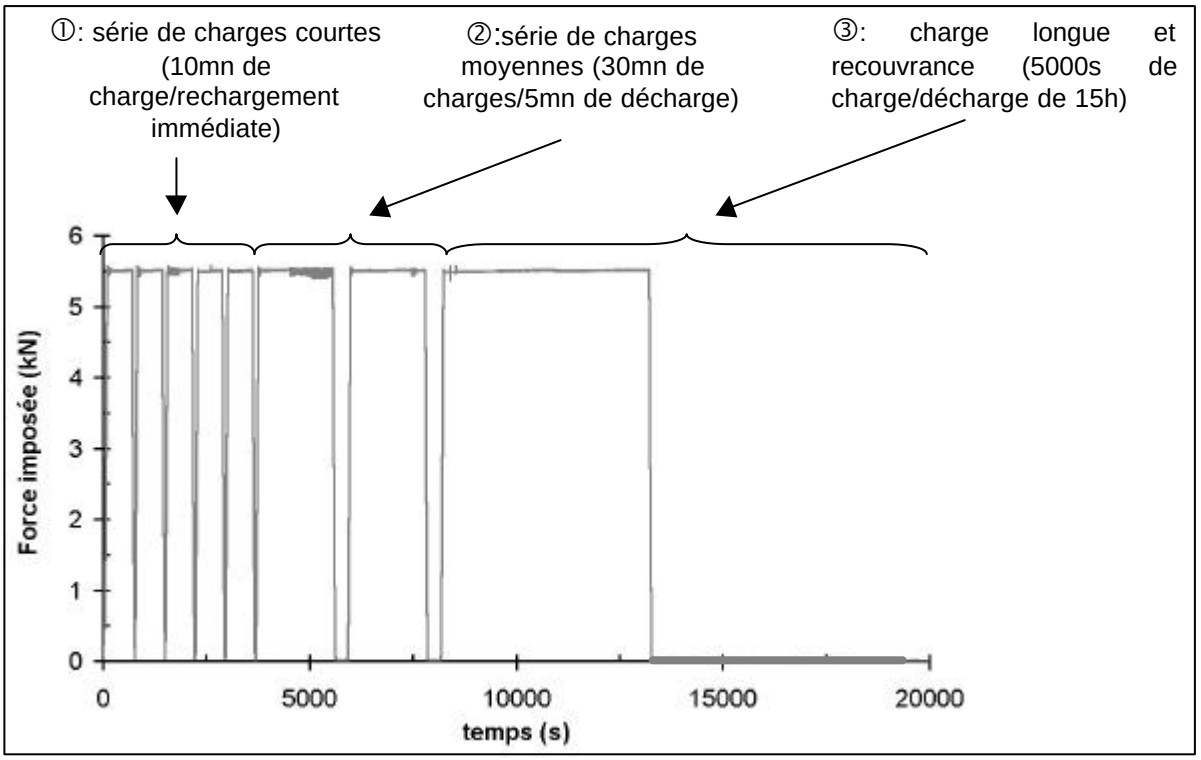


Figure III-A-6: Cycles de chargements imposés sur l'assemblage des deux tubes en acier collés à l'EPONAL 380. La force varie entre 0 et 5,5 kN.

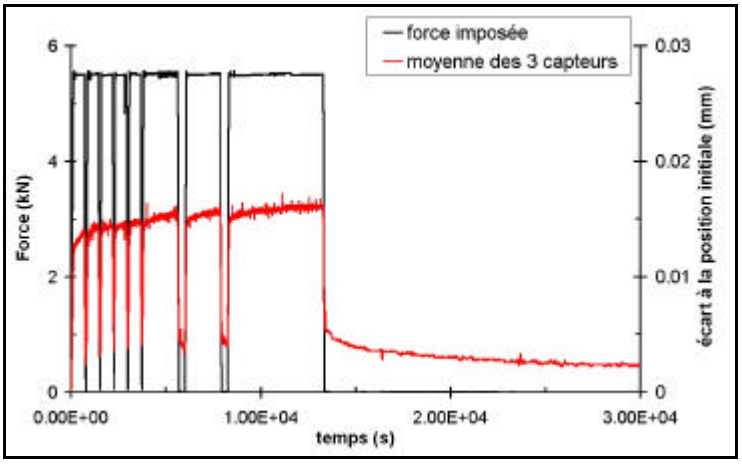


Figure III-A-7: Résultats expérimentaux pour une expérience de cycles charges/décharges à 5,5 kN sur les tubes en acier collés à l'EPONAL 380

III.A.4.1.2. Mise en évidence d'un phénomène de fluage du joint

On s'intéresse dans un premier temps aux phénomènes de recouvrance lors des périodes de décharge aux temps longs. Le modèle du premier gradient de l'endommagement suppose que le comportement de l'interface collée est de type élastique, du moins en ce qui concerne l'expression de la force de rappel. En effet, celle-ci s'exprime sous la forme :

$$k_z \cdot \beta(t) \cdot u(t) = F_s \qquad \text{(IIIA-9)}$$

avec les notations de l'expérience de traction homogène. D'où:

$$\begin{cases} F_s = 0 \\ \beta(t) \neq 0 \end{cases} \Rightarrow u(t) = 0 \qquad \text{(IIIA-21)}$$

Ainsi, tant que le collage est endommagé mais non rompu, un retour à une force de sollicitation nulle doit entraîner un retour à l'épaisseur initiale du joint de colle d'après le modèle.
Or, d'après la figure III-A-8, l'expérience montre qu'il existe encore une déformation résiduelle de l'adhésif de nombreuses heures après le déchargement. Cette déformation résiduelle est la même pour tous les essais réalisés, aux erreurs de mesure près. De plus, le retour à cet état d'équilibre est très progressif.

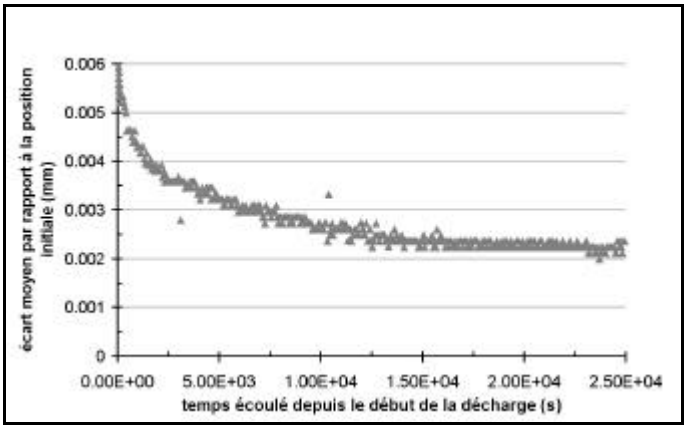


Figure III-A-8: Evolution de l'écart moyen à l'épaisseur initiale du joint de colle au cours du temps après arrêt de la sollicitation

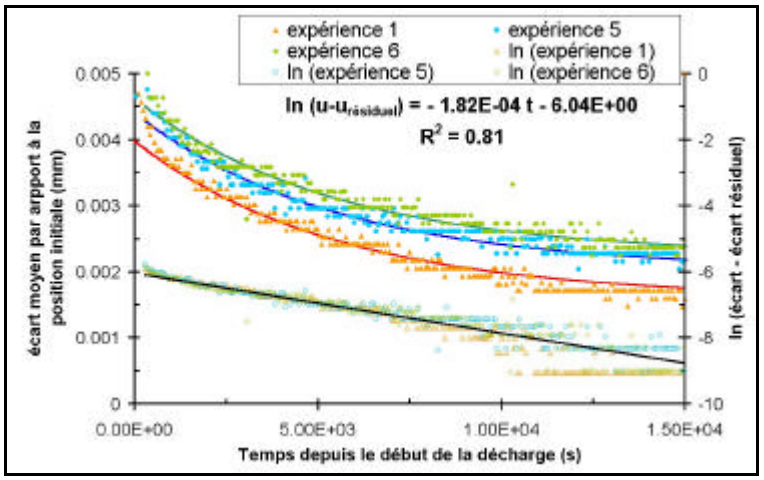


Figure III-A-9: Dépendance linéaire en temps du logarithme de l'épaisseur du joint de colle (l'approximation linéaire est effectuée simultanément sur les trois expériences, après avoir soustrait le déplacement résiduel, puis les exponentielles correspondantes ont été tracées pour chaque expérience) - Les fluctuations aux temps longs correspondent aux variations de température dans le laboratoire au cours de la nuit.

D'après les courbes expérimentales de recouvrance, l'épaisseur du joint de colle atteint sa valeur d'équilibre suivant une loi de décroissance exponentielle. En effet, le logarithme de u(t) mesuré expérimentalement est une fonction linéaire du temps (figure III-A-9). Cette dépendance exponentielle en temps est caractéristique des comportements viscoélastiques, notamment ceux des réseaux polymères.

Ainsi, le comportement viscoélastique des adhésifs ne peut pas être négligé dans la modélisation de l'assemblage collé. Il convient donc d'introduire cette caractéristique des polymères dans le modèle du premier gradient de l'endommagement.
Dans cette optique, nous avons analysé les différentes expériences de recouvrance réalisées et déterminé la constante de temps pour l'EPONAL 380. Cette constante, notée t, est estimée à : 5500 s $\pm$ 250s.

III.A.4.1.3. Mise en évidence d'un phénomène de raidissement en début d'essai

On considère à présent la première série de cycles décharges/charges instantanées. La valeur de la pente de la droite de chargement déplacement/force est un indicateur de l'endommagement. En effet, plus le joint de colle est endommagé, plus sa raideur est amoindrie. La déformation devrait donc augmenter à chaque nouveau cycle. Or, l'augmentation de l'épaisseur du joint de colle est directement proportionnelle à la déformation. Ainsi, en prenant comme référence la première droite de chargement déplacement/force, et en reportant à cette valeur les pentes des droites de chargement successives, on peut suivre l'évolution de l'endommagement au cours de l'expérience de traction homogène.

Les courbes déplacement/force typiques sont tracées sur la figure III-A-10, l'évolution de l'endommagement qui est approché à partir de cet essai est représenté sur la figure III-A-11.

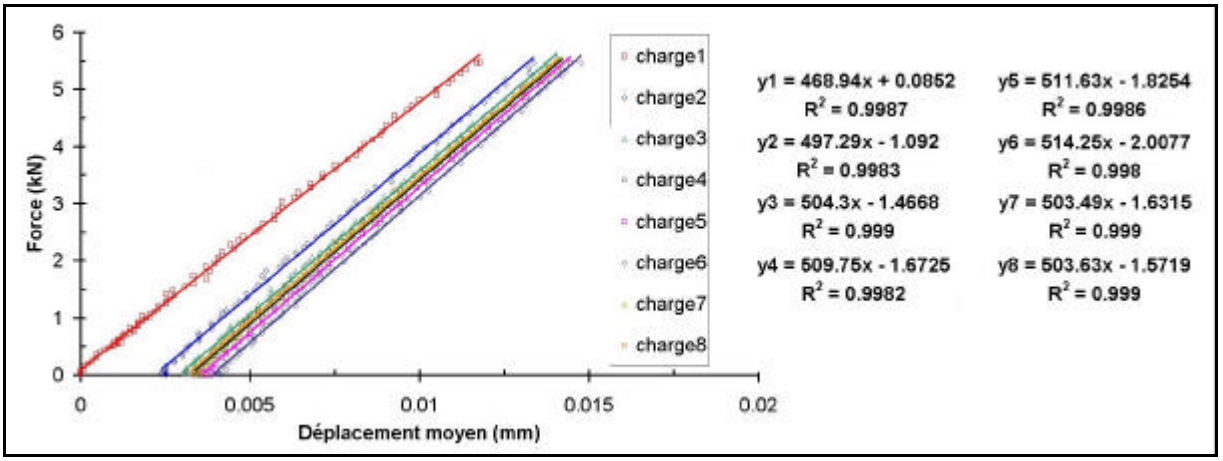


Figure III-A-10: Courbes de déplacement mesuré/force imposée pour les chargements successifs au cours d'une expérience de traction homogène

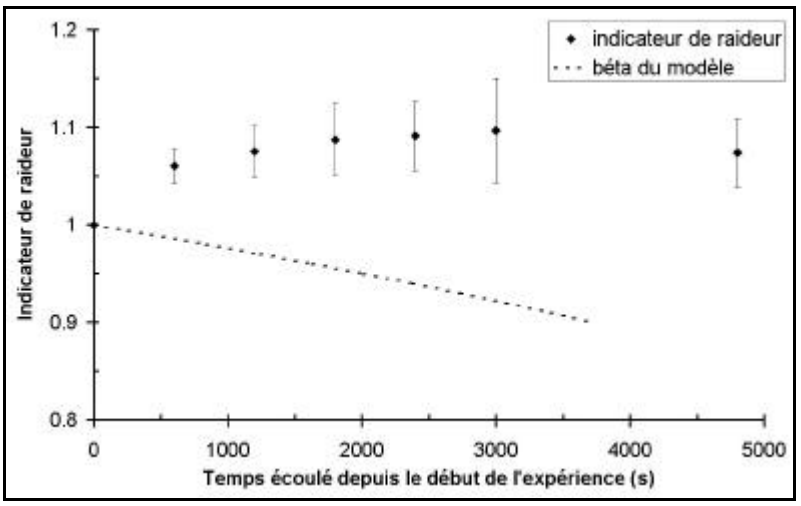


Figure III-A-11: Evolution de l'indicateur de l'endommagement au cours d'une expérience de traction homogène, comparée avec l'évolution de la variable d'endommagement du modèle (valeurs des paramètres adaptées à la modélisation du fluage sur le palier de 5000s de l'expérience correspondante: $C_{vit} = 4{,}2 \cdot 10^{7}$ J.s/m^2, $w = 0{,}015$ J/m^2, $k_z = 1{,}3 \cdot 10^{11}$ N/m^3)

On peut distinguer deux domaines :

- un premier domaine au début de l'expérience dans lequel il y a raidissement du joint de colle,
- un second domaine où l'adhésif s'affaiblit : l'endommagement commence et augmente progressivement.

On peut supposer que cette évolution s'explique par la nature du réseau polymère tridimensionnel qui constitue l'adhésif. Au début de l'expérience, des phénomènes viscoélastiques locaux se produisent et entraînent un raidissement du joint de colle. Une fois que ces phénomènes locaux ont eu lieu, la seule possibilité de déformation réside dans la rupture des macromolécules. Il y a alors affaiblissement du joint de colle. Lorsque l'endommagement a débuté, il n'est plus possible de revenir en arrière: la rupture des chaînes du réseau est irréversible.

Cependant, ces observations vont à l'encontre des hypothèses du modèle de premier gradient de l'endommagement. En effet, la théorie suppose que la variable d'endommagement est décroissante, or l'indicateur de b nous montre qu'au début de la sollicitation, on peut avoir augmentation de cette grandeur. Cette hypothèse doit donc être modifiée dans le modèle pour prendre en compte le raidissement initial de l'adhésif.

III.A.4.1.4. Comportement à la rupture

Lorsque les expériences de charges/décharges sont achevées, on réalise une dernière montée en force afin de rompre le collage pour s'assurer de la qualité de l'interface et du joint de colle. A chaque fois, la rupture observée est de nature cohésive au sein de l'adhésif. On a pu vérifier que très peu de défauts (bulles d'air)

étaient présents dans la surface de rupture. Les assemblages qui résistent le plus longtemps sont ceux qui ont le moins de défauts. La rupture s'initie donc au sein du joint, au niveau d'un défaut, avant de se propager dans le matériau adhésif. L'initiation de la fissure est visible sur les courbes expérimentales (figure III-A-12). En effet, elle se traduit par un affaiblissement de la raideur de l'assemblage, et donc par une traction plus facile dans la zone endommagée que dans la zone saine. Le signal des trois capteurs devient différent.

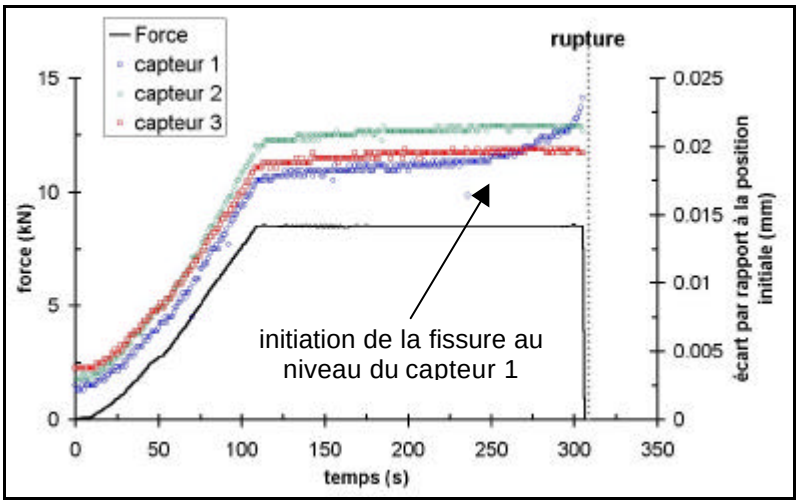


Figure III-A-12: Courbe expérimentale présentant le signal des trois capteurs au cours de la rupture de l'assemblage. Le tracé correspondant au capteur 1 montre que la zone du joint de colle correspondante ne résiste plus à la traction: on a une nette augmentation de l'ouverture du joint de colle au niveau du capteur 1, alors qu'elle reste sensiblement la même au niveau des deux autres capteurs.

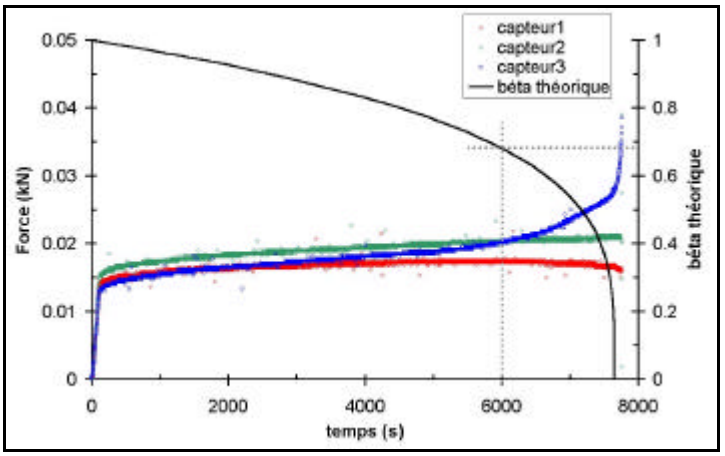


Figure III-A-13: Comparaison de l'évolution de la variable d'endommagement du modèle de premier gradient de l'endommagement avec le signal des trois capteurs de déplacement (valeurs des paramètres adaptées à la modélisation du fluage sur le palier de 5000s de l'expérience correspondante: $C_{vit} = 4{,}2 \cdot 10^{7}$ J.s/m^2, $w = 0{,}015$ J/m^2, $k_z = 1{,}3 \cdot 10^{11}$ N/m^3)

Dans tous les cas, la rupture de l'interface collée se produit dans la minute qui suit l'initiation de la fissuration. Cependant, le modèle du premier gradient de l'endommagement ne cherche pas à décrire la fissuration du matériau, mais à décrire la solidité du joint de colle. Si on compare l'évolution de b aux signaux des capteurs au cours d'une expérience menée jusqu'à rupture de l'assemblage, on constate que la fissuration s'initie lorsque b est inférieure à une valeur seuil de l'ordre de 0,7 dans le cadre de nos expériences (figure III-A-13). On peut donc considérer qu'en deçà de cette valeur seuil, l'assemblage, même s'il n'est pas encore rompu, n'est plus viable car il devient le siège de phénomènes de fissuration, conduisant à une rupture imminente.

III.A.4.2. Prise en compte des phénomènes de fluage et de raidissement dans le modèle

L'analyse du comportement d'un assemblage collé soumis à des expériences de traction homogène nous a permis de montrer que le modèle du premier gradient de l'endommagement conduisait à une évaluation satisfaisante de l'instant de rupture. Cependant, plusieurs problèmes sont également apparus:

- le caractère viscoélastique de l'adhésif observé expérimentalement n'est pas négligeable, alors qu'il n'est pas pris en compte par le modèle qui considère une interface "élastique",
- au début de sa sollicitation, le joint de colle se rigidifie, ce qui va à l'encontre de l'évolution de la variable d'endommagement prévue par le modèle.

Il nous faut donc affiner le modèle afin de prendre en compte les comportements particuliers observés expérimentalement. Dans cette optique, on reconsidère successivement les différentes étapes de la modélisation du problème mécanique pour introduire les modifications et obtenir un comportement théorique qui soit cohérent avec le comportement observé expérimentalement.

III.A.4.2.1. Nouvelles hypothèses

Le modèle du premier gradient de l'endommagement considère deux variables d'état qui caractérisent l'interface collée. Ces deux variables sont la proportion de liens adhésifs actifs b et l'écartement entre les deux solides au niveau du joint de colle $\vec{u}$. Par définition, ces deux grandeurs devaient satisfaire les hypothèses suivantes:

$$K=\left\{(\vec{u},\beta) \;\middle|\; \underbrace{\beta\in[0,1]}_{\text{intervalle de définition de } b} \qquad \underbrace{\gamma\leq 0}_{\text{recollement impossible}} \qquad \text{et} \quad \underbrace{\vec{u}\cdot\vec{n}_1=-\vec{u}\cdot\vec{n}_2\leq 0}_{\text{pas d'interpénétration entre les deux solides}} \right\} \qquad \text{(ID-41)}$$

Or, les essais de chargements/déchargements nous ont permis de mettre en évidence les faits suivants:

- la raideur du joint collé augmente dès le lancement de l'expérience. Celle-ci étant proportionnelle à b, il apparaît que non seulement la dérivée de b par rapport au temps peut être positive, mais b elle-même peut être supérieure à sa valeur initiale fixée à 1. Ainsi,
  les conditions $\begin{cases} \beta \in [0,1] \\ \dfrac{d\beta}{dt} \leq 0 \end{cases}$ doivent être supprimées.

Cependant, cela ne va pas à l'encontre de la définition initiale de b. En effet, on peut postuler que sous l'action de la sollicitation, des phénomènes locaux se produisent au sein du réseau polymère. Certaines chaînes du macromoléculaires non "actives" à l'état de repos deviennent alors "actives". Ici, "active" signifie que la chaîne participe non seulement à la tenue du réseau, mais également à la force de rappel entre les deux surfaces encollées.
Ces phénomènes locaux, qui permettent d'avoir des valeurs de b supérieures à 1 sont analogues à ceux qui existent au sein des matériaux type 'velcro'.

De ce fait, la dérivée de b peut être positive, sans que l'on ait pour autant recollement des deux interfaces et réparation des zones endommagées. Deux zones vont pouvoir être distinguées:

- une zone dans laquelle des chaînes non actives peuvent encore être sollicitées pour participer à l'effort de rappel. Dans ce cas, les variations de b dépendent des variations de la sollicitation, du nombre de liaisons déjà endommagées, du nombre de chaînes encore non actives: la dérivée de b par rapport au temps peut être positive ou négative. Les conditions sont difficiles à préciser.
- une deuxième zone, où b passe strictement en dessous de sa valeur initiale 1. Dans ce cas, tellement de chaînes ont été rompues que les chaînes restantes associées aux chaînes devenues actives ne sont plus suffisantes pour compenser. Il n'y a plus de chaînes non actives. Alors, l'endommagement ne peut que s'aggraver et la dérivée de b par rapport au temps est négative.

Ainsi, pour une expérience homogène où le type de sollicitation est inchangé, les hypothèses à prendre en compte sont les suivantes:

$$\begin{cases} \beta \geq 0 \\ \beta < 1 \Rightarrow \dfrac{d\beta}{dt} \leq 0 \end{cases} \qquad \text{(IIIA-22)}$$

- il existe des phénomènes de fluage au niveau de l'interface. On vérifie bien, comme supposé dans le paragraphe I-D-1, que la relation de compatibilité entre b et $\vec{u}$ utilisée par Tien pour décrire le contact avec adhérence n'est pas valide.

Remarque:
Dans les applications du modèle du premier gradient de l'endommagement, la relation de compatibilité est mathématiquement approchée par une fonction revenant à considérer physiquement l'interface comme un ressort. Cette hypothèse peut être supprimée, car on considère une raideur pour l'interface dans l'expression de l'énergie libre.

Les conditions vérifiées par b et $\vec{u}$ deviennent donc:

$$K = \left\{ (\vec{u},\beta) \;\middle|\; \beta \geq 0, \quad \beta < 1 \Rightarrow \gamma \leq 0 \qquad \text{et} \quad \vec{u}\cdot\vec{n}_1 = -\vec{u}\cdot\vec{n}_2 \leq 0 \right\} \qquad \text{(IIIA-23)}$$

III.A.4.2.2. Lois de comportement générales des assemblages collés

La première étape de la résolution du problème de contact consiste à écrire les puissances virtuelles des efforts intérieurs et extérieurs pour obtenir les équations du mouvement. A ce stade, le comportement caractéristique de l'adhésif n'intervient pas encore. La description de la liaison adhésive reste la même: un effort interne de liaison $\vec{R}$, un travail surfacique d'endommagement B et un flux de travail d'endommagement surfacique $\vec{H}$. Les équations d'équilibre sont inchangées:

$$\begin{cases} \operatorname{div}\sigma_i + \vec{f}_i = \rho_i . \dfrac{d\vec{v}_i}{dt} & \text{sur } \Omega_i \\ \vec{F}_i = \sigma_i \cdot \vec{n}_i & \text{sur } \partial\Omega_i - \Gamma \\ -\vec{R} = \sigma_1 \cdot \vec{n}_1 & \text{sur } \partial\Omega_1 \cap \Gamma \\ \vec{R} = \sigma_2 \cdot \vec{n}_2 & \text{sur } \partial\Omega_2 \cap \Gamma \end{cases} \qquad \text{(ID-8)}$$

$$\begin{cases} \underline{\operatorname{div}}\ \vec{H} + A\text{-}B = 0 & \text{sur } \Gamma \\ a = \vec{H}\cdot\vec{m} & \text{sur } \partial\Gamma \end{cases} \qquad \text{(ID-9)}$$

Le comportement de l'adhésif intervient au niveau du choix de l'énergie libre y_G et du pseudo-potentiel de dissipation f_G de l'interface collée. Le premier phénomène à prendre en compte est le fluage, avec existence d'une déformation résiduelle du joint de colle après arrêt de la sollicitation. En effet, la traction de l'assemblage collé modifie l'organisation des chaînes de polymères au sein du réseau: allongement des chaînes macromoléculaires qui peuvent également glisser les unes par rapport aux autres. L'extension des chaînes est un phénomène élastique, non dissipatif, qui permet de pouvoir assimiler dans un premier temps le joint de colle à un ressort de raideur k.
Le glissement et le désenchevêtrement des chaînes, quant à eux, nécessitent des ruptures de liaisons intra et intermoléculaires et des changements de conformation, qui vont dissiper une partie de l'énergie apportée. Plus la sollicitation est rapide, plus ces mécanismes vont être dissipatifs. De plus, le désenchevêtrement et le glissement des chaînes ne sont pas totalement réversibles. On a donc existence d'une déformation résiduelle après relâchement des contraintes. Cette déformation résiduelle est considérée nulle dans la suite de la modélisation afin de faciliter les

calculs numériques. En effet, si on considère l'expérience de rupture réalisée à l'issue de la relaxation, le fluage est identique à celui obtenu lors des cycles précédents.

Pour décrire le fluage et la recouvrance, on introduit donc un terme supplémentaire dans le pseudo-potentiel de dissipation, qui va décrire la dissipation d'énergie par glissement visqueux des chaînes les unes par rapport aux autres. D'après ce qui précède, la dissipation augmente avec la vitesse d'ouverture du joint de colle ($\vec{v} = \dot{\vec{u}}$ avec nos notations). Par ailleurs, plus le collage est endommagé (plus b diminue), plus le glissement des chaînes est facile et plus la dissipation est faible. La raideur macroscopique étant choisie proportionnelle à b, on postule qu'il en est de même pour le caractère visqueux.

On pose donc:

$$\phi_\Gamma\left(\vec{u},\beta,\underline{\text{grad}}\ \beta\right) = \frac{C_{vit}}{2}\cdot(\gamma)^2 + \frac{\kappa}{2}\cdot\beta\cdot(\vec{v})^2 \qquad \text{(IIIA-24)}$$

où k est un paramètre caractérisant la dissipation par glissement des chaînes macromoléculaires les unes par rapport aux autres, alors que C_{vit} caractérise lui l'énergie dissipée par rupture des chaînes.

L'augmentation de la variable b au début de l'expérience de traction est attribuée à la participation de chaînes initialement "non actives" à la force de rappel au niveau de l'interface. Or, ce passage des chaînes de l'état "non actif" à l'état "actif" est possible:

- du fait de l'existence de nœuds de réticulation et d'enchevêtrements. La présence de ces ancrages physiques entre chaînes est déjà prise en compte au niveau de l'énergie libre par le paramètre C_{coe}, qui traduit la cohésion de l'adhésif,
- grâce aux possibilités de glissement des chaînes les unes par rapport aux autres: elles peuvent se réorienter pour reprendre une partie des efforts de traction. Cet effet, qui n'était pas décrit au départ, est maintenant inclus dans le pseudo-potentiel de dissipation. Le terme de dissipation visqueuse devrait donc suffire à décrire l'augmentation de raideur observée expérimentalement.

Le choix de l'expression de l'énergie libre reste inchangé:

$$\tilde{\psi}_\Gamma\left(\vec{u},\beta,\underline{\text{grad}}\ \beta\right) = \omega\cdot(1-\beta) + \frac{C_{coe}}{2}\cdot\left(\underline{\text{grad}}\ \beta\right)^2 + \frac{k}{2}\cdot\beta\cdot\vec{u}^{\,2} \qquad \text{(ID-43)}$$

L'inégalité de Clausius-Duhem conduit alors aux relations suivantes:

$$\begin{cases} \vec{R} - k\cdot\beta\cdot\vec{u} = \dfrac{\partial\phi_\Gamma}{\partial\vec{v}} \\ B - \dfrac{k}{2}\cdot\vec{u}^2 + \omega = \dfrac{\partial\phi_\Gamma}{\partial\gamma} \\ \vec{H} - C_{coe}\cdot\underline{\text{grad}}\ \beta = \dfrac{\partial\phi_\Gamma}{\partial\left(\underline{\text{grad}}\ \gamma\right)} \end{cases} \qquad \text{(ID-39)}$$

Avec la nouvelle expression du pseudo-potentiel de dissipation, les lois de comportement deviennent:

$$\begin{cases} \vec{R} = k \cdot \beta \cdot \vec{u} + \kappa \cdot \beta \cdot \dot{\vec{u}} \\ B = \frac{k}{2} \cdot \vec{u}^2 - \omega + C_{vit} \cdot \gamma \\ \vec{H} = C_{coe} \cdot \underline{grad}\ \beta \end{cases} \qquad \text{(IIIA-25)}$$

Les équations d'évolution du système collé sont alors:

$$\begin{cases} \vec{f}_i + \mathrm{div}\,\sigma_i = \rho_i . \frac{d\vec{v}_i}{dt} & \text{sur } \Omega_i \\ \sigma_i \cdot \vec{n}_i = \vec{F}_i & \text{sur } \partial\Omega_i - \Gamma \\ \sigma_1 \cdot \vec{n}_1 = -k \cdot \beta \cdot \vec{u} - \kappa \cdot \beta \cdot \dot{\vec{u}} & \text{sur } \partial\Omega_1 \cap \Gamma \\ \sigma_2 \cdot \vec{n}_2 = +k \cdot \beta \cdot \vec{u} + \kappa \cdot \beta \cdot \dot{\vec{u}} & \text{sur } \partial\Omega_1 \cap \Gamma \\ C_{vit} \cdot \frac{d\beta}{dt} - C_{coe} \cdot \Delta\beta + \frac{k}{2} \cdot \left|\vec{u}\right|^2 = A + \omega & \text{sur } \Gamma \\ \frac{\partial\beta}{\partial m} = \frac{a}{C_{coe}} & \text{sur } \partial\Gamma \end{cases} \qquad \text{(IIIA-26)}$$

Remarque 1: si les tenseurs des contraintes appliquées aux deux solides sont nuls, on retrouve bien une équation différentielle du type:

$$k \cdot \beta \cdot \vec{u} + \kappa \cdot \beta \cdot \dot{\vec{u}} = 0 \qquad \text{(IIIA-27)}$$

dont la solution est une fonction exponentielle de la forme:

$$u = u_0 \cdot e^{-\frac{k}{\kappa} t} \qquad \text{(IIIA-28)}$$

La constante de temps t déterminée expérimentalement correspond donc à:

$$\tau = \frac{\kappa}{k} \qquad \text{(IIIA-29)}$$

L'étude de la recouvrance nous permet donc d'obtenir une relation entre les deux paramètres de dissipation, ce qui revient à n'avoir qu'un paramètre inconnu au lieu de deux. Le nombre de paramètres à déterminer reste identique à celui du modèle initial.

Remarque 2:
Les travaux de Raous et al. [104,105] ont montré que l'utilisation dans les modèles mécaniques de lois sensibles à la vitesse de solliciation, c'est-à-dire de prenant en compte les phénomènes visqueux, permettaient de décrire la relaxation progressive des contraintes interfaciales et d'éviter les discontinuités observées dans les autres modèles.

III.A.5. Identification des paramètres du modèle optimisé

Le modèle ayant été amélioré afin de prendre en compte le comportement expérimental de l'adhésif, il faut maintenant procéder à sa validation. Après avoir résolu numériquement les équations dans le cadre de l'expérience de traction homogène, il nous reste à déterminer les coefficients théoriques par comparaison entre la courbe expérimentale et la courbe modélisée.

III.A.5.1. Résolution théorique du problème de traction homogène à partir du modèle optimisé

III.A.5.1.1. Mise en équations

D'après ce qui précède, le système d'équations à résoudre est le suivant:

$$\begin{cases} \vec{f}_i + \mathrm{div}\,\sigma_i = \rho_i . \dfrac{d\vec{v}_i}{dt} & \text{sur } \Omega_i \\ \sigma_i \cdot \vec{n}_i = \vec{F}_i & \text{sur } \partial\Omega_i - \Gamma \\ \sigma_1 \cdot \vec{n}_1 = -k \cdot \beta \cdot \vec{u} - \kappa \cdot \beta \cdot \dot{\vec{u}} & \text{sur } \partial\Omega_1 \cap \Gamma \\ \sigma_2 \cdot \vec{n}_2 = +k \cdot \beta \cdot \vec{u} + \kappa \cdot \beta \cdot \dot{\vec{u}} & \text{sur } \partial\Omega_1 \cap \Gamma \\ C_{vit} \cdot \dfrac{d\beta}{dt} - C_{coe} \cdot \Delta\beta + \dfrac{k}{2} \cdot \left|\vec{u}\right|^2 = A + \omega & \text{sur } \Gamma \\ \dfrac{\partial\beta}{\partial m} = \dfrac{a}{C_{coe}} & \text{sur } \partial\Gamma \end{cases} \qquad \text{(IIIA-26)}$$

Or, pour l'expérience de traction homogène, on avait:

$$R = F_s \qquad \text{(IIIA-8)}$$

D'où le système se réduit aux équations décrivant le comportement de l'interface:

$$\begin{cases} F_s = +k \cdot \beta \cdot u + \kappa \cdot \beta \cdot \dot{u} \\ C_{vit} \cdot \dfrac{d\beta}{dt} + \dfrac{k}{2} \cdot \left|\vec{u}\right|^2 = \omega \\ \kappa = \tau \cdot k \end{cases} \qquad \text{(IIIA-30)}$$

Ce qui s'écrit avec les notations de la figure III-A-2 utilisés précédemment:

$$\begin{cases} F_s = +2 \cdot \beta \cdot \left(k \cdot v + \kappa \cdot \dot{v}\right) \\ C_{vit} \cdot \dfrac{d\beta}{dt} + 2 \cdot k \cdot v^2 = \omega \\ \kappa = \tau \cdot k \end{cases} \qquad \text{(IIIA-31)}$$

Les deux variables b et $\vec{u}$ sont déterminées par le système ci-dessus. Elles sont fonction de F_s la force appliquée à l'assemblage collé, mais également de la raideur

macroscopique du joint de colle k, de C_{vit} le paramètre de dissipation par rupture des liens adhésifs, de k la paramètre de dissipation par glissement des chaînes macromoléculaires et de w l'énergie d'adhésion avec le substrat.

III.A.5.1.2. Résolution du système

Le système précédent ne peut pas être résolu de façon analytique. Il est donc nécessaire de faire appel à des méthodes de résolution numériques. Un système de ce type peut être résolu par le logiciel Matlab. Une feuille de calcul est écrite pour permettre de comparer directement la solution numérique du système aux points expérimentaux. Elle comprend les étapes suivantes :

- chargement des données expérimentales à partir d'un fichier texte (temps, déplacement moyen des trois capteurs),
- entrée des grandeurs expérimentales : force, dimensions, temps t caractéristique de la recouvrance,
- entrée des valeurs initiales des coefficients du modèle du premier gradient de l'endommagement : k^0, C_{vit}^0 et w^0,
- définition des pas de variations du calcul d'approximation,
- boucles de calcul :

pour i_w de $-N_w$ à N_w : $\omega = \omega^0 + i_\omega.pas_\omega$
  pour i_{cvit} de $-N_{cvit}$ à N_{cvit} : $C_{vit} = C_{vit}^0 + i_{cvit}.pas_{cvit}$
    pour i_k de $-N_k$ à N_k : $k = k^0 + i_k.pas_k$
      résolution du système avec les valeurs de w, C_{vit} et k
        Pour chaque temps, comparaison entre le déplacement calculé théoriquement et sa valeur expérimentale :
        Si la somme des différences des carrés de deux grandeurs est inférieure à celle obtenue pour les coefficients testés précédemment, alors les coefficients testés sont mis en mémoire.
  A la fin des boucles de calcul, on connaît les valeurs des coefficients qui minimisent l'écart entre les données expérimentales et la solution numérique,

- tracé des courbes correspondantes

L'utilisation de ce programme dans le cas où il n'y aurait pas de fluage, c'est-à-dire en prenant la valeur nulle pour t, permet de retrouver une solution numérique correspondant à la solution analytique calculée précédemment dans le paragraphe A-2.

III.A.5.2. Confrontation avec l'expérience – Détermination des paramètres du modèle

A l'aide du programme de résolution mis en place, on détermine les valeurs des coefficients théoriques pour les différentes expériences réalisées. L'une des modélisations est tracée sur la figure III-A-15. Le modèle de premier gradient de l'endommagement amélioré permet de décrire de façon beaucoup plus satisfaisante le comportement observé expérimentalement.

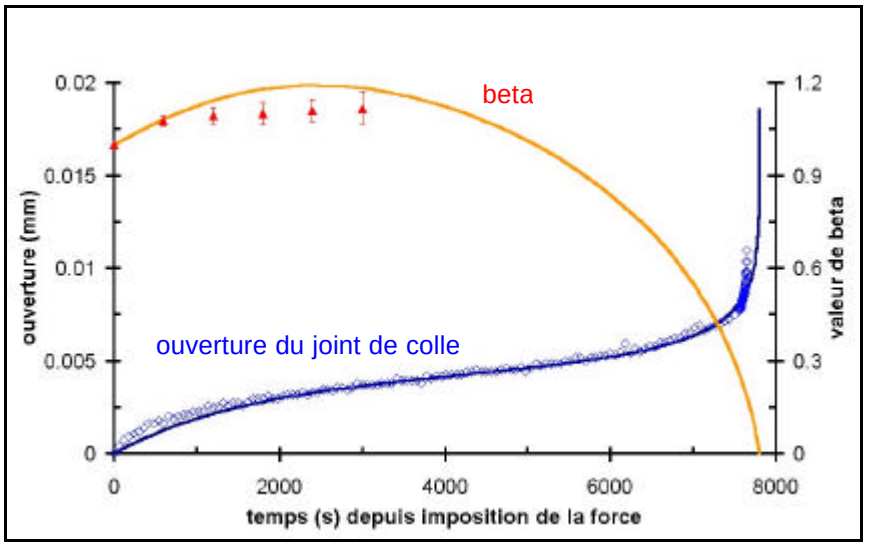


Figure III-A-14 : Résultat de la modélisation des données expérimentales par le modèle du premier gradient de l'endommagement amélioré pour une expérience de traction homogène à 5,5kN menée jusqu'à la rupture de l'assemblage. On trace également la courbe théorique correspondante pour la variable d'endommagement. Les valeurs des coefficients du modèle sont :
$C_{vit} = 7{,}2 \cdot 10^4$ *J.s/m*^{2}, $k = 1{,}9 \cdot 10^{12}$ *N/m*^{3}, $w = 10{,}3$ *J/m*^{2} *et* $t = 5500$ *s.*

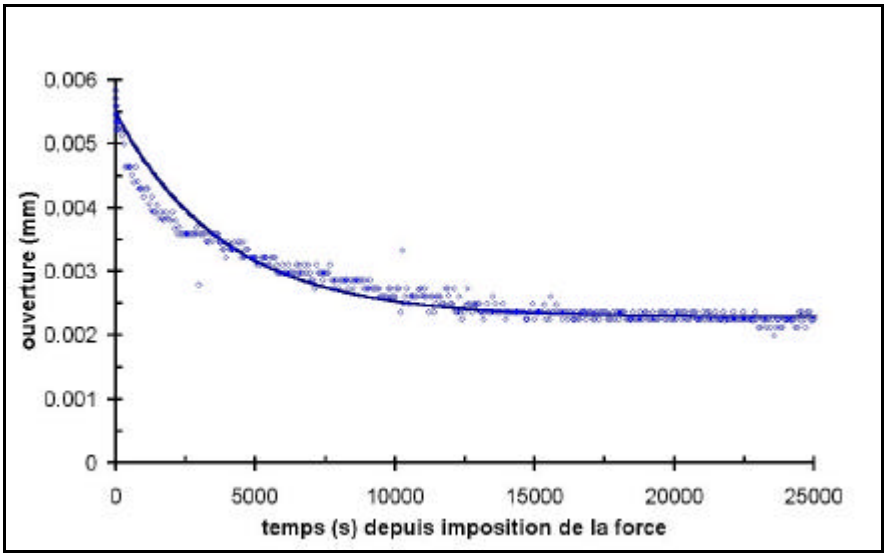


Figure III-A-15: Résultat de la modélisation des données expérimentales par le modèle du premier gradient de l'endommagement amélioré pour une expérience de recouvrance. Les valeurs des coefficients du modèle sont :
$C_{vit} = 7{,}2 \cdot 10^4$ *J.s/m*^{2}, $k = 1{,}9 \cdot 10^{12}$ *N/m*^{3}, $w = 10{,}3$ *J/m*^{2} *et* $t = 5500$ *s.*

Ainsi, le modèle du premier gradient de l'endommagement optimisé permet de prendre en compte non seulement les phénomènes de fluage observés lors de la recouvrance, mais également l'augmentation de la raideur du joint de colle dans les premiers temps de l'expérience. Il permet de décrire l'évolution de l'ouverture du joint

en fonction du temps de manière beaucoup plus satisfaisante que le modèle initial, et rend compte de l'accélération de la vitesse d'ouverture à l'initiation de la rupture. Il est maintenant possible de prédire le comportement de l'assemblage collé dans une configuration de traction homogène.

Remarque: l'expérience de traction homogène conduit à l'identification d'une composante de raideur dans la direction de sollicitation. Des expériences de torsion complémentaires permettraient de s'assurer que ce coefficient est isotrope. Les appareils disponibles au laboratoire n'ont pas permis de réaliser ce type d'essai.

Bilan de l'étude des assemblages collés en sollicitation homogène

Le modèle du premier gradient de l'endommagement a été amélioré pour pouvoir prendre en compte les comportements particuliers de l'adhésif observés expérimentalement. Les phénomènes de fluage et de raidissement du joint sont intégrés dans le modèle au niveau de l'expression du pseudo-potentiel de dissipation, par l'introduction d'un nouveau terme traduisant la dissipation d'énergie par glissement des chaînes les unes par rapport aux autres. Le modèle comporte donc un nouveau coefficient caractéristique de la viscosité de l'adhésif par glissement des chaînes macromoléculaires.

Ce modèle optimisé a été appliqué avec succès pour décrire le comportement des assemblages collés lors des essais de traction homogène. Il permet de simuler la totalité de la courbe de fluage, depuis l'amorçage du fluage jusqu'à la propagation de la fissuration. Il rend compte également du phénomène de raidissement du joint observé expérimentalement en début d'essai.
La confrontation des simulations théoriques avec les résultats expérimentaux obtenus dans le cadre des essais de recouvrance et de traction homogène a permis d'identifier la plupart des coefficients caractéristiques du comportement du joint d'EPONAL 380.

Il reste toutefois à valider le modèle dans des conditions de sollicitation non homogènes, ce qui permettra, par la même occasion, de déterminer le dernier coefficient C_{coe}.

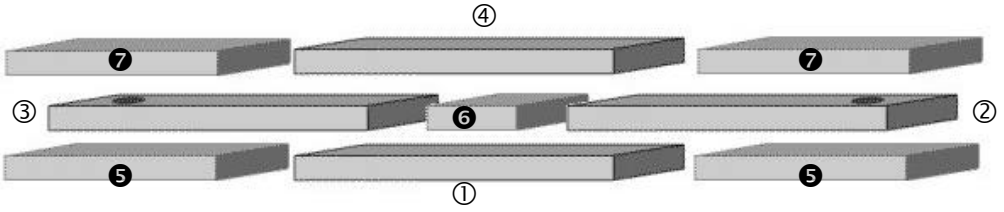
III.B. PROBLEME EN CONDITIONS NON HOMOGENES

III.B.1. Définition d'une configuration expérimentale avec gradient d'endommagement à l'interface

L'essai de traction sur assemblage collé avec joint à double recouvrement constitue l'une des configurations de cisaillement les plus simples à analyser. Nous choisirons donc une géométrie de ce type, qui permet par ailleurs de solliciter l'interface dans des conditions de gradient de cisaillement pur.

III.B.1.1. Description de l'essai en conditions non homogènes

Les essais en conditions homogènes ayant été réalisés sur des assemblages EPONAL 380/acier, nous conservons ces mêmes matériaux pour les essais avec gradient de cisaillement.
Le dimensionnement des pièces est effectué de façon à pouvoir atteindre une contrainte égale à 70% de la contrainte maximale en cisaillement de l'assemblage collé (épaisseur 12 mm, longueur 150 mm et largeur 52 mm). De même, les cales utilisées pour maintenir l'épaisseur du joint de colle à 1mm pendant la prise sont usinées à ± 0,1 mm. La préparation des surfaces et la mise en œuvre du collage sont identiques à celles déjà employées lors des essais de traction homogène (cf. paragraphe III-A-1). La polymérisation s'effectue dans une étuve à 50°C pendant au moins 24 heures.
La géométrie d'essai est schématisée sur la figure III-B-1.



①②③④: pièces de l'assemblage collé (plaques en acier)
Les pièces ② et ③ sont percées d'un trou pour permettre le passage de la goupille de fixation au bâti de l'appareil de traction (diamètre de 28 mm).

❺❻: cales d'épaisseur contrôlée à ± 0,1 mm pour avoir une épaisseur de joint de colle de 1 mm.

❼: cales servant de poids pendant la prise pour maintenir les plaques ② et ③ en place

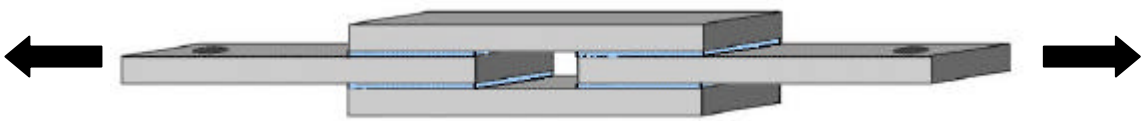


Figure III-B-1: Schéma de principe du montage de l'assemblage collé utilisé pour les essais en cisaillement pur.

III.B.1.2. Détermination des équations décrivant le comportement de l'assemblage dans le cadre de la mécanique élastique

III.B.1.2.1. Mise en équations

L'interprétation du comportement du joint à double recouvrement peut s'écrire en se basant sur un modèle mécanique multiparticulaire de type élastique [106]. Les notations utilisées sont celles de la figure III-B-2. On suppose que l'épaisseur de colle est nulle.

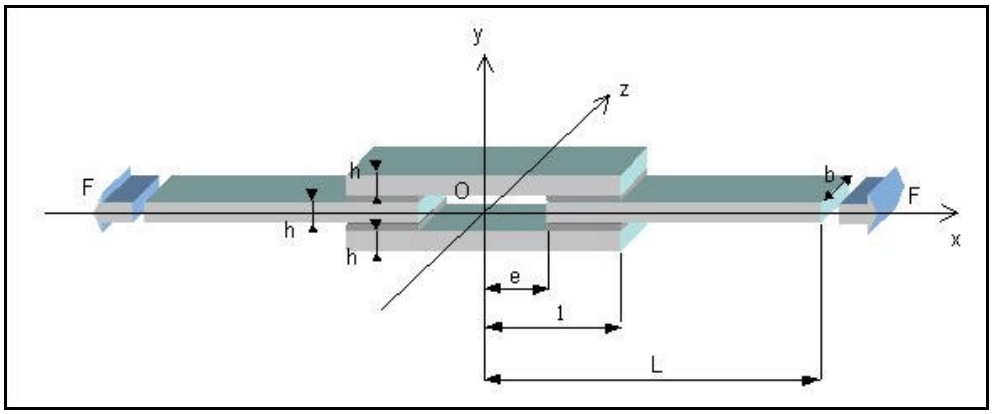


Figure III-B-2 : Schéma de l'expérience de cisaillement sur des joints à double recouvrement.

Soit N_i l'effort membranaire normal s'exerçant sur la couche *i*. N_i est fonction de la position du point dans le plan *(xOy)*. Etant donné les caractéristiques de l'assemblage collé, on considèrera que l'effort membranaire est uniquement fonction de l'abscisse *x*.
L'effort de cisaillement entre les couches *i* et *i+1* sera noté $t_{i,\ i+1}$. De la même façon que N_i, $t_{i,\ i+1}$ va dépendre uniquement de la position le long de l'abscisse *x*.

Si l'on considère un petit élément de plaque, il est soumis aux efforts suivants :

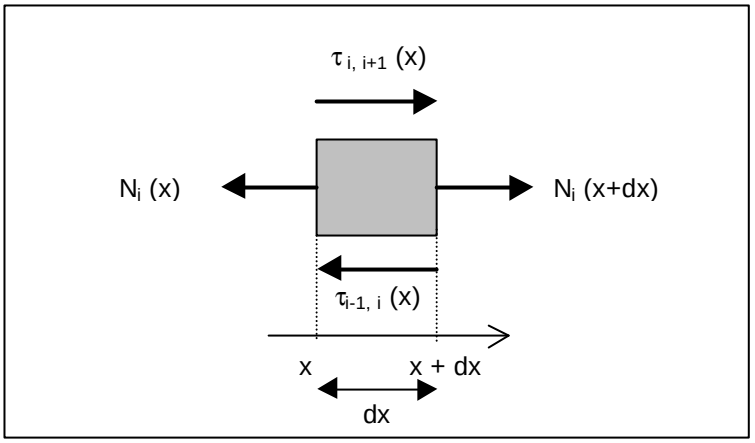


Figure III-B-3 : Schémas des efforts s'exerçant sur un élément de plaque constituant l'assemblage collé

Les efforts membranaires exercés sur l'élément de plaque vérifient :

$$N_i(x+dx) = N_i(x) + N_i'(x)\cdot dx \qquad \text{(IIIB-1)}$$

Les équations d'équilibre pour l'assemblage collé vont donc s'écrire :

$$\begin{cases} \dfrac{dN_1}{dx} + \tau_{1,2} = 0 \\ \dfrac{dN_2}{dx} + \tau_{2,3} - \tau_{1,2} = 0 \\ \dfrac{dN_3}{dx} - \tau_{2,3} = 0 \end{cases} \qquad \text{(IIIB-2)}$$

En additionnant ces trois équations, on peut en déduire que :

$$\frac{dN_1}{dx} + \frac{dN_2}{dx} + \frac{dN_3}{dx} = 0 \Rightarrow N_1 + N_2 + N_3 = \text{cste} = \frac{F}{b} \qquad \text{(IIIB-3)}$$

On se place dans le cas purement élastique. On note :

u_i le déplacement moyen de la i^{ème} plaque suivant la direction *(Ox)*,

k la raideur de l'interface collée entre la plaque i et la plaque $i+1$,

e_i la déformation moyenne de la i^{ème} plaque.

Les déformations et les déplacements sont reliés par les trois équations de compatibilité suivantes :

$$\begin{cases} \varepsilon_1 = \dfrac{du_1}{dx} \\ \varepsilon_2 = \dfrac{du_2}{dx} \\ \varepsilon_3 = \dfrac{du_3}{dx} \end{cases} \qquad \text{(IIIB-4)}$$

Un modèle de type shear lag permet d'exprimer l'effort de cisaillement entre les plaques i et $i+1$ de la façon suivante :

$$\tau_{i,i+1} = k\cdot(u_{i+1} - u_i) \qquad \text{(IIIB-5)}$$

Les équations de comportement s'écrivent donc :

$$\begin{cases} N_1 = E\cdot h\cdot \varepsilon_1 \\ N_2 = E\cdot h\cdot \varepsilon_2 \\ N_3 = E\cdot h\cdot \varepsilon_3 \\ \tau_{1,2} = k\cdot(u_2 - u_1) \\ \tau_{2,3} = k\cdot(u_3 - u_2) \end{cases} \qquad \text{(IIIB-6)}$$

On a un système de 11 équations avec 11 inconnues.

La géométrie du problème impose la symétrie par rapport au plan (*xOy*) et par rapport au plan (*yOz*). On aura donc les égalités suivantes:

$$\left\{ N_1 = N_3\ ,\quad u_1 = u_3\ ,\quad \varepsilon_1 = \varepsilon_3 \quad \text{et} \quad \tau_{1,2} = -\tau_{2,3} \right\} \qquad \text{(IIIB-7)}$$

On peut donc réduire le système à un problème à 7 équations avec 7 inconnues:

$$\begin{cases} \dfrac{dN_1}{dx} + \tau_{1,2} = 0 \\ \dfrac{dN_2}{dx} - 2 \cdot \tau_{1,2} = 0 \\ \varepsilon_1 = \dfrac{du_1}{dx} \\ \varepsilon_2 = \dfrac{du_2}{dx} \\ N_1 = E \cdot h \cdot \varepsilon_1 \\ N_2 = E \cdot h \cdot \varepsilon_2 \\ \tau_{1,2} = k \cdot (u_2 - u_1) \end{cases} \qquad \text{(IIIB-8)}$$

Les conditions aux limites à prendre en compte sont:

- sur les bords libres:

$$\begin{cases} N_1(l) = N_3(l) = 0 \\ N_2(l) = \dfrac{F}{b} \end{cases} \qquad \text{(IIIB-9)}$$

- sur les bords fixes:

$$\begin{cases} N_1(e) + N_3(e) = \dfrac{F}{b} \\ N_2(e) = 0 \end{cases} \qquad \text{(IIIB-10)}$$

III.B.1.2.2. Résolution dans le cas élastique

Pour résoudre ce système, on choisit d'exprimer les équations uniquement en fonction des deux variables u_1 et u_2. Le système (IIIB-8) devient alors:

$$\begin{cases} \dfrac{d^2u_1}{dx^2} + k \cdot (u_2 - u_1) = 0 \\ E \cdot h \cdot \dfrac{d^2u_2}{dx^2} - 2 \cdot k \cdot (u_2 - u_1) = 0 \\ \varepsilon_1 = \dfrac{du_1}{dx} \\ \varepsilon_2 = \dfrac{du_2}{dx} \\ N_1 = E \cdot h \cdot \dfrac{du_1}{dx} \\ N_2 = E \cdot h \cdot \dfrac{du_2}{dx} \\ \tau_{1,2} = k \cdot (u_2 - u_1) \end{cases} \qquad \text{(IIIB-11)}$$

Les deux variables choisies comme inconnues peuvent être déterminées à l'aide des deux premières équations du système, les équations suivantes permettant de remonter aux autres variables une fois u_1 et u_2 connues:

$$\begin{cases} E\cdot h\cdot\dfrac{d^2u_1}{dx^2}+k\cdot(u_2-u_1)=0 & (1)\\ E\cdot h\cdot\dfrac{d^2u_2}{dx^2}-2\cdot k\cdot(u_2-u_1)=0 & (2)\end{cases} \qquad \text{(IIIB-12)}$$

En réarrangeant le système, on peut l'écrire de la façon suivante:

$$\begin{cases} \left(\dfrac{d^2u_2}{dx^2}-\dfrac{d^2u_1}{dx^2}\right)-3\cdot\dfrac{k}{E\cdot h}\cdot(u_2-u_1)=0 & (2)-(1)\\ \dfrac{d^2u_2}{dx^2}+2\cdot\dfrac{d^2u_1}{dx^2}=0 & (2)+2\times(1)\end{cases} \qquad \text{(IIIB-13)}$$

Posons: $V=u_2-u_1$, $W=2\cdot u_1+u_2$ et $\lambda=\sqrt{\dfrac{3\cdot k}{E\cdot h}}$

Alors, le système précédent peut s'écrire:

$$\begin{cases} \dfrac{d^2V}{dx^2}-\lambda^2\cdot V=0 & (2)-(1)\\ \dfrac{d^2W}{dx^2}=0 & (2)+2\times(1)\end{cases} \qquad \text{(IIIB-13)}$$

Les solutions V et W sont donc de la forme:

$$\begin{cases} V(x)=v_1\cdot sh(\lambda x)+v_2\cdot ch(\lambda x)\\ W(x)=w_1\cdot x+w_2\end{cases} \qquad \text{(IIIB-14)}$$

où v_1, v_2, w_1 et w_2 sont des constantes.

Les expressions de V et W obtenues nous permettent de remonter aux variables de départ u_1 et u_2, puis aux autres variables du problème. Les conditions aux limites sont alors prises en compte, ce qui permet d'identifier les constantes, à l'exception de w_2, qui reste inconnue. Les expressions des différentes variables sont:

$$\begin{cases} u_1(x)=\dfrac{F}{3\cdot E\cdot b\cdot h\cdot\lambda}\cdot\left[\lambda x-\dfrac{ch(\lambda(e-x))}{sh(\lambda(l-e))}-\dfrac{1}{2}\cdot\dfrac{ch(\lambda(l-x))}{sh(\lambda(l-e))}+cste\right]\\ u_2(x)=\dfrac{F}{3\cdot E\cdot b\cdot h\cdot\lambda}\cdot\left[\lambda x+2\cdot\dfrac{ch(\lambda(e-x))}{sh(\lambda(l-e))}+\dfrac{ch(\lambda(l-x))}{sh(\lambda(l-e))}+cste\right]\\ N_1(x)=\dfrac{F}{3\cdot b}\cdot\left[1+\dfrac{sh(\lambda(e-x))}{sh(\lambda(l-e))}+\dfrac{1}{2}\cdot\dfrac{sh(\lambda(l-x))}{sh(\lambda(l-e))}\right]\\ N_2(x)=\dfrac{F}{3\cdot b}\cdot\left[1+2\cdot\dfrac{sh(\lambda(x-e))}{sh(\lambda(l-e))}+\dfrac{sh(\lambda(x-l))}{sh(\lambda(l-e))}\right]\\ \tau_{1,2}(x)=\dfrac{k\cdot F}{E\cdot b\cdot h\cdot\lambda}\cdot\left[\dfrac{ch(\lambda(e-x))}{sh(\lambda(l-e))}+\dfrac{1}{2}\cdot\dfrac{ch(\lambda(l-x))}{sh(\lambda(l-e))}\right]\end{cases} \qquad \text{(IIIB-15)}$$

L'allure des courbes correspondantes pour un joint acier/acier parfaitement élastique soumis à une force de 2kN, dont les dimensions sont h=5mm, b=20mm, e=30mm et l=50mm est représentée sur la figure III-B-4.

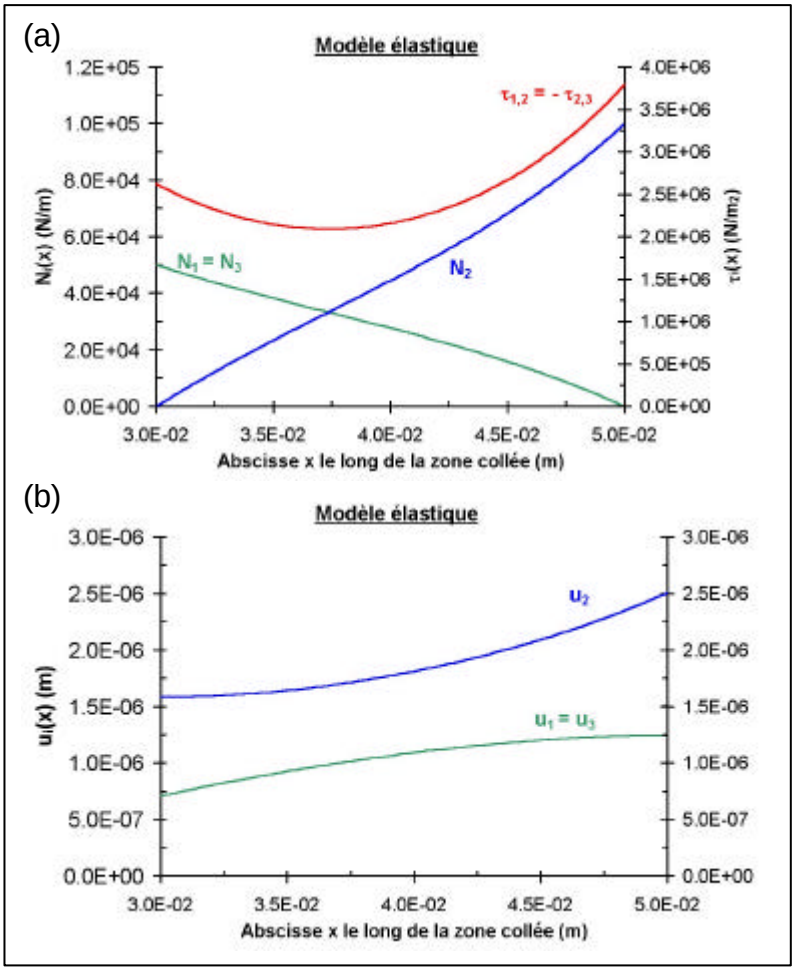


Figure III-B-4: Allure des efforts membranaires et du cisaillement (a), ainsi que des déplacements (b) prévus par un modèle élastique pour un joint acier/acier à double recouvrement dont les dimensions sont h=5mm, b=20mm, e=30mm et l=50mm, soumis à une force de traction de 2kN.

L'observation de la courbe de cisaillement dans le cas élastique met en évidence l'existence d'un gradient de cisaillement le long des interfaces. Cette géométrie est donc bien adaptée à notre étude, puisqu'elle nous permettra d'observer le comportement de l'adhésif dans des conditions de sollicitation non homogène le long de l'interface.

III.B.2. Résolution du problème non homogène au moyen du modèle de premier gradient de l'endommagement

L'étude purement élastique du joint acier/acier à double recouvrement nous a permis de mettre en évidence la présence d'un gradient de cisaillement le long de l'interface collée. Nous allons donc étudier le comportement de cet assemblage à

l'aide du modèle du premier gradient de l'endommagement, afin de pouvoir confronter le comportement théorique au comportement expérimental.

La mise en œuvre du modèle du premier gradient de l'endommagement dans le cas du joint à double recouvrement revient à considérer un comportement particulier de l'interface. Celui-ci se traduit par l'équation d'évolution de l'endommagement le long de l'interface et par un comportement macroscopique qui peut être assimilé à une raideur d'interface de plus en plus petite au fur et à mesure que les liaisons adhésives se détériorent.
L'analyse du comportement du joint à double recouvrement va donc être identique pour les plaques en acier, qui restent des solides élastiques dans le modèle du premier gradient de l'endommagement.

Ainsi, les différentes équations issues du paragraphe précédent restent valables dans le cas de notre modèle, à l'exception de celles qui décrivent le comportement de l'interface:

- équations d'équilibre:

$$\begin{cases} \dfrac{dN_1}{dx} + \tau_{1,2} = 0 \\ \dfrac{dN_2}{dx} + \tau_{2,3} - \tau_{1,2} = 0 \\ \dfrac{dN_3}{dx} - \tau_{2,3} = 0 \end{cases} \qquad \text{(IIIB-2)}$$

- équations de compatibilité déformations/déplacements:

$$\begin{cases} \varepsilon_1 = \dfrac{du_1}{dx} \\ \varepsilon_2 = \dfrac{du_2}{dx} \\ \varepsilon_3 = \dfrac{du_3}{dx} \end{cases} \qquad \text{(IIIB-4)}$$

- équations de comportement des plaques en acier:

$$\begin{cases} N_1 = E \cdot h \cdot \varepsilon_1 \\ N_2 = E \cdot h \cdot \varepsilon_2 \\ N_3 = E \cdot h \cdot \varepsilon_3 \end{cases} \qquad \text{(IIIB-6)}$$

- symétries du problème:

$$\left\{ N_1 = N_3 \,, \quad u_1 = u_3 \,, \quad \varepsilon_1 = \varepsilon_3 \quad \text{et} \quad \tau_{1,2} = -\tau_{2,3} \right\} \qquad \text{(IIIB-7)}$$

- conditions aux limites:

bords libres: $\begin{cases} N_1(l) = N_3(l) = 0 \\ N_2(l) = \dfrac{F}{b} \end{cases}$ bords fixes: $\begin{cases} N_1(e) + N_3(e) = \dfrac{F}{b} \\ N_2(e) = 0 \end{cases}$ (IIIB-9) (IIIB-10)

A ces équations, il faut maintenant ajouter celles issues du modèle du premier gradient de l'endommagement, qui permettent de décrire le comportement du joint de colle:

- équation d'évolution à l'interface (ID-54):

$$C_{vit} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial t} - C_{coe} \cdot \frac{\partial^2 \beta}{\partial x^2} + \frac{k}{2} \cdot (u_2 - u_1)^2 = \omega \qquad \text{(IIIB-16)}$$

car il n'y a pas d'action extérieure non mécanique dans notre cas.

- comportement macroscopique viscoélastique (IIIA-26):

$$\tau_{1,2} = k \cdot \beta \cdot (u_2 - u_1) + \kappa \cdot \beta \cdot \left(\frac{\partial u_2}{\partial t} - \frac{\partial u_1}{\partial t} \right) \qquad \text{(IIIB-17)}$$

où:

w, énergie de Dupré de l'adhésif, qui traduit l'énergie d'adhésion colle/substrat,
C_{coe}, un paramètre de localisation des effets qui mesure la zone de rupture et représente l'aptitude d'un lien adhésif à influencer ses voisins (cohésion de la colle)
k représente la raideur macroscopique apparente du joint.
C_{vit}, paramètre caractérisant la dissipation produite lors de la rupture des liaisons adhésives.
et *k*, paramètre caractérisant la dissipation par glissement des chaînes macromoléculaires les unes par rapport aux autres.

Le système décrivant l'ensemble de l'assemblage collé est donc:

$$\begin{cases} \dfrac{dN_1}{dx} + \tau_{1,2} = 0 \\ \dfrac{dN_2}{dx} - 2 \cdot \tau_{1,2} = 0 \\ \varepsilon_1 = \dfrac{du_1}{dx} \\ \varepsilon_2 = \dfrac{du_2}{dx} \\ N_1 = E \cdot h \cdot \varepsilon_1 \\ N_2 = E \cdot h \cdot \varepsilon_2 \\ \tau_{1,2} = k \cdot \beta \cdot (u_2 - u_1) + \kappa \cdot \beta \cdot \left(\dfrac{\partial u_2}{\partial t} - \dfrac{\partial u_1}{\partial t} \right) \\ C_{vit} \cdot \dfrac{\partial \beta}{\partial t} - C_{coe} \cdot \dfrac{\partial^2 \beta}{\partial x^2} + \dfrac{k}{2} \cdot (u_2 - u_1)^2 = \omega \end{cases} \qquad \text{(IIIB-18)}$$

On a donc à résoudre un système de 8 équations, avec 8 inconnues.
Comme précédemment, toutes les variables peuvent s'exprimer en fonction de u_1 et de u_2, ce qui nous permet de réduire le problème à résoudre à un système de trois variables à trois équations.

On pose: $V = u_2 - u_1$, $W = 2 \cdot u_1 + u_2$, $\lambda = \sqrt{\dfrac{3 \cdot k}{E \cdot h}}$ et $\mu = \sqrt{\dfrac{3 \cdot \kappa}{E \cdot h}}$

Le système décrivant le comportement du joint à double recouvrement se réduit à:

$$\begin{cases} \dfrac{d^2V}{dx^2} - \lambda^2 \cdot \beta \cdot V - \mu^2 \cdot \beta \cdot \dfrac{\partial V}{\partial t} = 0 & (1) \\ \dfrac{d^2W}{dx^2} = 0 & (2) \\ C_{vit} \cdot \dfrac{\partial \beta}{\partial t} - C_{coe} \cdot \dfrac{\partial^2 \beta}{\partial x^2} + \dfrac{k}{2} \cdot (u_2 - u_1)^2 = \omega & (3) \end{cases} \qquad \text{(IIIB-19)}$$

III.B.3. Expériences de cisaillement sur des joints à double recouvrement

Le modèle de premier gradient de l'endommagement ne sera validé définitivement qu'à l'issue d'une confrontation avec des résultats expérimentaux en conditions non homogènes. Un essai de cisaillement sur un joint à double recouvrement est donc mis en place afin d'établir la faisabilité de cette expérience.

III.B.3.1. Description des expériences de cisaillement sur des joints à double recouvrement

➢ *Réalisation du collage*

La réalisation du collage pour le joint à double recouvrement suit les mêmes étapes que celle des tubes collés (cf. paragraphe III-A-1). Nous ne rappellerons ici que les grandes étapes:

- ponçage et dégraissage à l'acétone des plaques en acier (les dimensions des plaques sont 12x52x150 mm^3). Les surfaces à protéger des coulures de colle sont recouvertes de scotch,
- préparation du mélange d'EPONAL 380,
- la plaque inférieure est enduite de colle sur une longueur de 50 mm à chaque extrémité, les cales d'épaisseur 13 mm sont mises en place pour supporter les plaques intermédiaires,
- les plaques intermédiaires sont mises en place et enduites d'EPONAL 380, la cale d'épaisseur 14 mm est mise en place entre les deux zones encollées, deux autres cales sont placées au-dessus des cales intermédiaires pour les maintenir,
- la plaque supérieure est mise en place.
- deux dernières cales sont disposées de part et d'autre du montage afin d'assurer le maintien dans l'axe des différentes plaques,
- après durcissement de l'adhésif, le montage est mis à l'étuve à 50°C pendant 48 heures au moins pour achever la réticulation.

➢ *Essais réalisés*

Le collage obtenu est testé sur la ZWICK 1474, équipée de la cellule de force de 100kN. Le déplacement relatif des deux plaques intermédiaires est mesuré à l'aide des extensomètres optiques.
Le joint à double recouvrement est soumis à une force de traction de 10kN, la vitesse de déplacement de la traverse étant fixée à 0,005 mm/s. Après un palier à force constante de 5 mn, la force de traction est relâchée et redevient nulle avec un déplacement de traverse de 0,08 mm/s. Cette expérience est réalisée plusieurs fois afin d'observer les évolutions de la raideur du matériau, qui est un indicateur de l'endommagement de l'interface.

III.B.3.2. Résultats expérimentaux

La figure III-B-5 regroupe les courbes force/allongement obtenues au cours des différents chargements, les valeurs du module déduites de ces courbes étant présentées dans le tableau III-B-1. La figure III-B-6 montre l'évolution au cours du temps d'un indicateur de l'endommagement de l'interface.

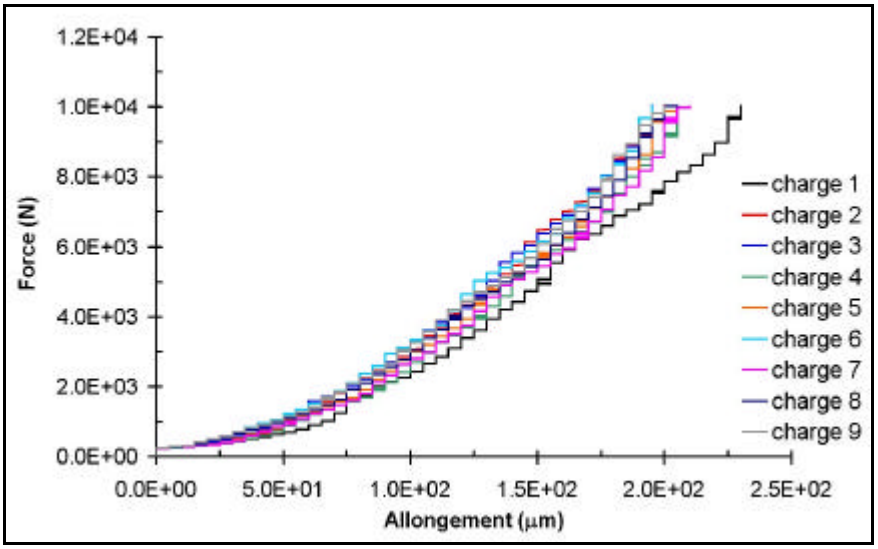


Figure III-B-5: Courbes force/allongement réalisées après différentes durées de traction du joint à double recouvrement à 10kN

Temps (mn)	0	5	10	15	20	25	30	35	40
Module (GPa)	63,8	70,9	66,0	63,4	58,1	58,0	58,0	58,0	63,4

Tableau III-B-1: Valeurs des modules d'Young mesurés sur la partie linéaire des courbes force/allongement en fonction du temps d'essai cumulé (temps de maintien de la charge de 10kN)

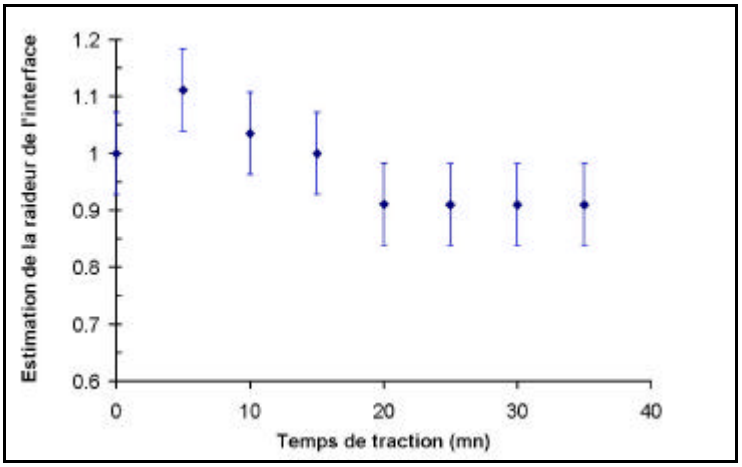


Figure III-B-6: Evolution en fonction du temps d'essai cumulé d'un indicateur de l'endommagement de l'interface pour un joint à double recouvrement soumis à une force de 10kN

Dans le cas du cisaillement de l'interface, comme dans le cas de la traction homogène, on observe deux domaines distincts :

- un premier domaine au début de l'expérience dans lequel il y raidissement du joint de colle
- un second domaine où l'adhésif s'affaiblit : l'endommagement commence et augmente progressivement.

Le comportement de l'assemblage en cisaillement est donc identique à celui du joint en traction homogène du point de vue du raidissement observé en début de sollicitation.

La figure III-B-7 regroupe les expériences de relaxation effectuées une fois la force de 10kN atteinte. L'allongement du joint à double recouvrement est alors de 200 µm environ.

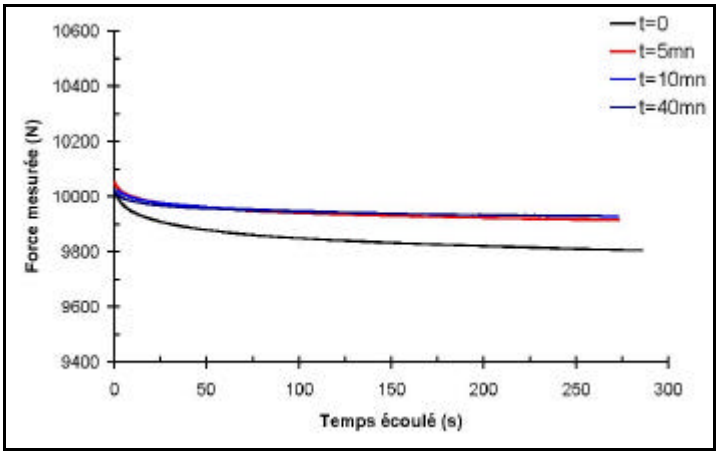


Figure III-B-7 : Courbes de relaxation à force imposée de 10kN, après différents cycles de chargement sur le joint à double recouvrement (allongement de 200 µm environ)

Ces expériences mettent en évidence le comportement viscoélastique de l'adhésif. Dans le cas d'expériences en conditions non homogènes, les phénomènes de dissipations visqueuses qui sont apparents sont les mêmes que ceux qui avaient été mis en évidence lors des essais de traction homogène (cf. paragraphe III-A-4-1-2).

Bilan de l'approche du comportement des assemblages collés en conditions non homogènes

Une expérience de traction sur des joints à double recouvrement a été proposée afin de pouvoir étudier le comportement des assemblages collés en sollicitations non homogènes. Une analyse à l'aide d'un modèle multiparticualire a permis de mettre en évidence l'existence d'un gradient de cisaillement au niveau des interfaces collées. Cette analyse a ensuite été étendue au cas de notre modèle, avec l'expression du taux de cisaillement en fonction de l'endommagement et avec l'introduction de l'équation d'évolution à l'interface.

Dans un deuxième temps, une première série d'expériences a été réalisée sur un joint à double recouvrement. Elle a permis de mettre en évidence des comportements analogues à ceux observés précédemment sur les tubes collés soumis à une traction homogène :

- phénomènes viscoélastiques avec relaxation de la force lorsque le déplacement est imposé,
- raidissement des interfaces au début de l'expérience, suivi de l'endommagement progressif des joints de colle.

Ainsi, il semblerait, au vu de ces premiers résultats, que les phénomènes viscoélastiques observés en conditions non homogènes soient identiques à ceux en conditions homogènes. On peut donc penser que le modèle du premier gradient de l'endommagement optimisé dans le paragraphe III-A permettra également de modéliser le comportement en sollicitations non homogènes. Des expériences complémentaires restent toutefois à réaliser, de même que la résolution numérique des équations afin d'identifier le dernier paramètre du modèle.

Bilan du chapitre III

Cette partie du travail de thèse a permis de proposer un modèle mécanique, dérivé du modèle du premier gradient de l'endommagement, capable de décrire le comportement des assemblages collés dans des conditions de solicitations homogène et non homogène.

Dans un premier temps, une configuration expérimentale particulière a été mise en place afin de simplifier les équations du problème et de travailler avec une solution analytique. Une série d'expériences de traction homogène sur des tubes en acier collés ont donc été réalisées et ont mis en évidence les comportement suivants :

- existence d'un phénomène de fluage non négligeable observé lors de l'enregistrement des courbes de recouvrance,
- raidissement du joint de colle au début de l'expérience de traction, suivi de la dégradation de l'interface,
- mise en évidence d'une valeur seuil de la variable d'endommagement en-dessous de laquelle des fissurations apparaissent au niveau de l'interface collée.

Ces phénomènes n'étant pas pris en compte par le modèle du premier gradient de l'endommagement, des raffinements ont alors été introduits. Un modèle optimisé prenant en compte des phénomènes de dissipation par glissement des chaînes macromoléculaires les unes par rapport aux autres a permis de modéliser l'ensemble de ces comportements. Par comparaison avec la solution numérique, les valeurs de 4 des 5 coefficients théoriques ont pu être calculées.

Dans un second temps, une expérience en conditions non homogènes a été proposée afin d'achever la validation du modèle optimisé. Une expérience de traction sur des joints à double recouvrement permet d'obtenir un gradient de cisaillement le long des interfaces collées, et donc un gradient d'endommagement. Une première série d'essais a montré des comportements identiques à ceux observés en conditions homogènes :

- existence de phénomènes de relaxation,
- raidissement des interfaces au début de la traction, suivie d'une dégradation progressive des joints de colle.

Même si des expériences complémentaires restent à réaliser afin de confirmer ces observations, il semblerait donc que le modèle optimisé puisse également s'appliquer aux cas de sollicitations non homogènes. Après résolution numérique des équations, la valeur du dernier coefficient théorique pourra alors être effectuée.

Des études ultérieures pourront s'appuyer sur ce modèle optimisé pour décrire le comportement mécanique des assemblages collés soumis aux phénomènes de vieillissement mis en évidence dans le chapitre II. Il faudra alors intégrer dans le modèle des lois d'évolution des coefficients théoriques C_{vit}, k, C_{coe}, w et A en fonction de la durée de vieillissement.

CONCLUSION

CONCLUSION

L'objectif de ce travail de thèse était de développer un modèle mécanique permettant de prévoir la durabilité des assemblages collés, et capable de prendre en compte des paramètres physico-chimiques qui caractérisent le comportement particulier de l'adhésif polymère et son évolution dans le temps.

L'étude bibliographique a permis de sélectionner un modèle de zone cohésive qui semble constituer un point de départ intéressant pour le développement de cet outil théorique prédictif. Il s'agit du modèle du premier gradient de l'endommagement qui fournit une description de l'état du joint adhésif en tout point et à tout instant, à travers une équation d'évolution de l'interface faisant intervenir :

- une variable d'endommagement b (caractéristique de la proportion de liens adhésifs intacts à l'interface),
- le déplacement relatif des deux substrats collés u,
- cinq coefficients théoriques caractéristiques du comportement de l'adhésif :
  - l'énergie d'adhésion substrat/adhésif w,
  - l'énergie de cohésion interne de l'adhésif C_{coe},
  - la raideur macroscopique du joint adhésif k,
  - un paramètre traduisant la dissipation d'énergie par rupture des liaisons adhésives C_{vit},
  - un paramètre énergétique relatif aux facteurs externes non mécaniques A.

Une première partie du travail a consisté à identifier les mécanismes de vieillissement des adhésifs époxydes sous forme d'échantillons massiques ou sous forme de joints adhésifs dans des assemblages collés.

Nous avons montré que la cinétique lente de polymérisation et le vieillissement physique sont les deux principaux facteurs susceptibles de faire évoluer la microstructure de l'adhésif dans des conditions dites standards (20°C, 50% H.R.). Une approche expérimentale associée à des modélisations phénoménologiques simples a permis de décrire la cinétique de vieillissement physique et l'évolution des propriétés viscoélastiques des adhésifs en fonction du temps.

Lors des vieillissements en milieux aqueux, nous avons vu que la cinétique d'absorption dépend fortement de la composition des adhésifs (présence de charges et de plastifiants) et de la nature de la solution d'immersion. Dans tous les cas, cette cinétique peut être décrite par un modèle basé sur un couplage des théories d'absorption par diffusion fickienne et par relaxation des contraintes de gonflement. Ce vieillissement humide s'accompagne d'un phénomène de plastification, qui conduit à une chute importante des propriétés mécaniques de l'adhésif (rigidité et contrainte à la rupture) ainsi qu'à une diminution de la température de transition vitreuse T_g. L'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la durée de vieillissement semble pouvoir être décrite par une loi de comportement de type exponentielle, tandis que l'évolution de T_g semble bien décrite par un modèle entropique.

La comparaison des phénomènes de vieillissement des adhésifs massiques avec ceux des joints adhésifs met en évidence des différences de cinétiques qui

peuvent être attribuées à une répartition particulière des contraintes dans le polymère confiné au sein des joints ou à des effets d'interface. Néanmoins, les approches théoriques développées pour les adhésifs massiques semblent rester valides pour les joints à condition d'ajuster les variables des modèles.

La partie centrale de ce travail de thèse a été consacrée à la mise au point de l'outil de modélisation mécanique basé sur la théorie du premier gradient de l'endommagement.

Dans un premier temps, le modèle de base a été confronté à l'expérience dans le cadre d'essais de traction homogène sur assemblages collés non vieillis (paramètre $A = 0$ et $C_{coe} = 0$). Cette configuration particulière permet en effet de résoudre le problème mécanique de manière analytique en simplifiant considérablement les équations d'évolution de l'interface dans le modèle. Les expériences ont mis en évidence des phénomènes de fluage et un raidissement du joint en début d'essai qui n'étaient pas prévus par la théorie, et qui semblent associés au comportement viscoélastique de l'adhésif. Ce constat nous a amené à raffiner le modèle en introduisant une nouvelle variable (temps de recouvrance t) qui permet de prendre en compte les phénomènes de dissipation d'énergie par glissement des chaînes. Cette variable étant reliée à la raideur de l'échantillon k, le nombre de constantes indépendantes du modèle reste inchangé. Le modèle ainsi optimisé a permis de décrire de manière satisfaisante le comportement expérimental des assemblages collés en traction homogène, et nous avons pu déterminer les valeurs des coefficients C_{vit}, k, t, et w caractérisant le comportement du joint adhésif non vieilli.

Dans un second temps, une configuration expérimentale en conditions non homogènes a été proposée, afin d'achever la validation du modèle : il s'agit d'un essai de traction sur éprouvettes avec joints à double recouvrement. Une première série d'essais a montré que le comportement du joint est similaire à celui observé en traction homogène (raidissement en début d'essai et phénomènes de relaxation). Des expériences complémentaires sont encore nécessaires, mais il semble d'ors et déjà que le modèle optimisé puisse prendre en compte l'ensemble des mécanismes impliqués, et permette ainsi d'identifier la dernière variable du modèle C_{coe}, liée au laplacien de la variable d'endommagement.

Plusieurs perspectives semblent se profiler à l'issue de ce travail :

- Il semble d'abord souhaitable de poursuivre la validation du modèle dans la configuration d'essai non homogène. Il est nécessaire pour cela, de finaliser la résolution numérique du problème mécanique avec gradient d'endommagement.
  Par ailleurs, des expériences complémentaires en torsion homogène permettraient de vérifier que le comportement du joint adhésif est bien isotrope.
- Il serait également intéressant, dans le cadre d'une étude ultérieure, d'adapter le modèle optimisé à la description du comportement d'assemblages collés vieillis (paramètre relatif à l'énergie non mécanique $A \neq 0$). On pourra par exemple regarder si l'introduction d'une loi d'évolution pour le paramètre A est suffisante pour valider le modèle dans ce cas de figure, ou s'il faut considérer des lois d'évolution indépendantes pour tous les paramètres du modèle, ce qui augmenterait considérablement la complexité du problème.

ANNEXES

Annexe 1:

CARACTERISATION CHIMIQUE DES SYSTEMES EPOXYDES COMMERCIAUX ETUDIES: MODES OPERATOIRES UTILISES

➢ *Détermination de l'indice d'époxyde (norme NF P 18-812)*

1/ Dans un bécher, peser une masse m (comprise entre 1 et 3 g) de résine à analyser à $\pm$ 0,2 mg.

2/ Ajouter 25 mL de dioxanne, puis recouvrir d'un verre de montre et placer sur l'agitateur magnétique. Maintenir l'agitation jusqu'à dissolution totale de la partie organique de l'échantillon.

3/ Ajouter ensuite 10 mL (mesurés à la pipette) d'une solution d'acide chlorhydrique normale (1mol.L^{-1}) et agiter pendant 4 heures.

4/ Ajouter enfin 50 mL d'acétone, 35 mL d'eau distillée et 2 mL d'une solution d'acide nitrique à 4 mol.L^{-1}.

5/ Plonger les électrodes d'un pH-mètre-millivoltmètre dans la solution obtenue et effectuer son titrage en versant une solution de nitrate d'argent à 1 mol.L^{-1} à l'aide d'une burette. On note V le volume versé au point d'équivalence.

6/ Simultanément, effectuer un essai à blanc dans les mêmes conditions, en notant V_0 le volume au point d'équivalence.

L'indice d'époxyde IE (en mol.kg^{-1}) est calculé à l'aide de la formule :

$$IE = \frac{(V_0 - V) \cdot C}{m} \qquad \text{(A1-1)}$$

où:

V (mL) est le volume de solution titrée au point d'équivalence pour l'essai,

V_0 (mL) est le volume de solution titrée au point d'équivalence pour l'essai à blanc,

C (mol.L^{-1}) est la concentration de la solution de nitrate d'argent utilisée pour le titrage,

m (g) est la masse de la prise d'essai.

➢ *Dosage des fonctions amines par l'indice de basicité totale (norme NF P 18-813)*

- **Préparation des solutions**

Solution d'acide perchlorique à 0,1 mol.L^{-1}

- Dans une fiole jaugée de 1000 mL, peser 15,5 g ± 0,1 g d'acide perchlorique à 65%, puis ajouter ensuite lentement 40,0 g ± 0,1 g d'anhydride acétique en refroidissant la fiole dans un bain de glace pilée.
- Refroidir jusqu'à 20ºC ± 1ºC avant de compléter au trait de jauge à l'acide acétique.

Solution de carbonate de sodium

- Peser une masse m_1 d'environ 5,3 g à 0,1 mg près de carbonate de sodium séché à 200ºC pendant 2 heures, dans un bécher de 250 mL.
- Ajouter avec précaution de l'acide acétique jusqu'à la fin de la réaction, avant de transvaser dans une fiole jaugée de 1000 mL en rinçant soigneusement le bécher avec de l'acide acétique et de compléter au trait de jauge avec l'acide acétique.

- **Titrage de la solution d'acide perchlorique**

- Introduire, à l'aide d'une pipette de précision, 10 mL de la solution de carbonate de sodium dans un bécher de 100 mL, puis ajouter 50 mL d'acide acétique.
- Plonger l'électrode combinée (électrode combinée verre – Ag/AgCl, ou verre – Hg/Hg_2Cl_2 = au calomel) dans la solution et la neutraliser en versant la solution d'acide perchlorique à l'aide d'une burette. On note V_1 le volume versé au point d'équivalence.
- Effectuer un essai à blanc dans les mêmes conditions avec 50 mL d'acide acétique. On note V_0 le volume versé au point d'équivalence.

- **Mode opératoire**

1/ Peser à 0,1 g près une masse m d'environ 250 mg de produit dans un bécher de 100 mL (cette prise d'essai est fonction de la basicité du produit et peut être modifiée).

2/ Dissoudre, à l'aide d'un agitateur magnétique, cette prise d'essai dans 50 mL du mélange (81 mL d'acide acétique + 12 mL d'acétone ou de méthylisobutylcétone).

3/ Plonger l'électrode combinée dans la solution d'essai et la neutraliser en versant la solution d'acide perchlorique à l'aide d'une burette. On note V le volume versé au point d'équivalence.

La normalité de la solution titrante d'acide perchlorique N est calculée selon la formule :

$$N = \frac{1}{(V_1 - V_0)} \cdot \frac{m_1}{5{,}3} \qquad \text{(A1-2)}$$

où:

V_1 (mL) est le volume de solution d'acide perchlorique versé au point d'équivalence lors du dosage de la solution de carbonate de sodium,

V_0 (mL) est le volume de solution d'acide perchlorique versé au point d'équivalence lors de l'essai à blanc,

m_1 (g) est la masse de carbonate de sodium ayant servi à préparer la solution de carbonate de sodium.

L'indice de basicité IA (en $mol.kg^{-1}$) est calculé à l'aide de la formule :

$$IA = \frac{(V_0 - V) \cdot N}{m} \qquad \text{(A1-3)}$$

où:

V (mL) est le volume de solution d'acide perchlorique versé au point d'équivalence lors du dosage de la solution d'essai,

V_0 (mL) est le volume de solution d'acide perchlorique versé au point d'équivalence lors de l'essai à blanc,

N est la normalité de la solution d'acide perchlorique calculée selon la formule précédente,

m (g) est la masse de la prise d'essai.

➢ *Détermination des teneurs en liant et en matières pulvérulentes (norme NF T 30-074)*

- **Séparation des phases par centrifugation**

1/ Repérer chaque tube à centrifuger (tubes à centrifuger de 50 cm^3) et les peser à 1 mg près en notant m_1 la masse de chaque tube. Introduire dans chacun des tubes une prise d'essai d'environ 10 g et les peser à nouveau. On note m_2 la masse du tube contenant le produit.

2/ Introduire le liquide d'extraction (méthyléthylcétone) dans chacun des tubes et homogénéiser soigneusement le mélange à l'aide d'un agitateur. Puis rincer l'agitateur avec le liquide d'extraction et remplir chaque tube environ aux 2/3 de sa capacité avec le liquide d'extraction.

3/ Laisser reposer pendant 15 mn.

4/ Equilibrer les tubes à centrifuger diamétralement opposés, et centrifuger à la vitesse spécifiée (entre 10000 et 15000 tr/mn) pendant 30 mn.

5/ Après la centrifugation, le liquide surnageant doit être de couleur claire. Si celui-ci reste opaque en raison d'une mauvaise séparation, recommencer la

centrifugation en augmentant la vitesse. Il faut généralement au moins trois centrifugations successives pour obtenir la séparation complète des phases.

6/ Recueillir le liquide surnageant dans une fiole, boucher hermétiquement et conserver.

7/ Renouveler la centrifugation après avoir remis le culot en suspension à l'aide du liquide d'extraction. Effectuer au moins trois centrifugations et rassembler le liquide surnageant dans la même fiole en vue de la détermination de la teneur en liant.

8/ Terminer les opérations précédentes par une extraction à l'éther éthylique et le recueillir le liquide dans la fiole d'extraction. V_1 (cm^3) le volume total du liquide d'extraction.

Essai de contrôle :
Pour vérifier que la séparation du liant et des matières pulvérulentes est effective, on procède de la façon suivante:

- Prélever, après la dernière centrifugation, environ 5 cm^3 du liquide clair surnageant et le verser dans une capsule.
- Evaporer le solvant au bain de sable et vérifier l'absence de résidu. En cas de présence d'un résidu, reprendre les opérations de centrifugation en modifiant, si nécessaire, la composition du mélange d'extraction utilisé.

- **Détermination des matières pulvérulentes**

1/ Eliminer partiellement les solvants d'extraction en chauffant au bain-marie les tubes à centrifuger contenant les culots obtenus après la dernière centrifugation.

2/ Placer ensuite les tubes dans une étuve réglée à 105-110ºC ou dans une étuve à vide réglée à 60ºC jusqu'à dessiccation complète des matières pulvérulentes (c'est-à-dire jusqu'à masse constante).

3/ Laisser refroidir ces tubes dans un dessiccateur jusqu'à la température ambiante et peser chacun d'eux à 1 mg près. On note m_3 la masse de chaque tube contenant le culot de matières pulvérulentes.

La teneur en matières pulvérulentes MP (pourcentage en masse de produit testé) est calculée par l'expression suivante :

$$MP = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100 \qquad \text{(A1-4)}$$

où:

m_1 (g) est la masse du tube à centrifuger vide,
m_2 (g) est la masse du tube à centrifuger contenant la prise d'essai,
m_3 (g) est la masse du tube à centrifuger contenant le culot de matières pulvérulentes.

On effectue généralement une moyenne arithmétique sur 4 tubes à centrifuger.

- **Détermination de la teneur en liant**

1/ Prélever une partie aliquote V_2 (cm^3) du liquide recueilli après extraction de manière à obtenir environ 1 à 3 g de liant en fin d'opération. Si le volume de cette partie aliquote est trop important, le réduire d'environ 2/3 par évaporation partielle (utiliser par exemple un évaporateur rotatif).

2/ Transvaser le liquide d'extraction résiduel dans une capsule anti-grimpante, préalablement pesée (soit m_4 sa masse déterminée à 1 mg près).

3/ Rincer le récipient avec le solvant d'extraction et transvaser le liquide de rinçage dans la capsule.

4/ Placer la capsule dans une étuve en s'assurant que les vapeurs soient dégagées vers l'extérieur ou sous hotte bien ventilée.

5/ Après évaporation de la partie volatile, placer la capsule dans l'étuve à vide (16 à 33 mbar environ) réglée à 85ºC ±2ºC et établir le vide progressivement de manière à prévenir les risques de projection.

6/ Poursuivre la dessiccation jusqu'à masse constante, c'est-à-dire lorsque la différence entre deux pesées successives est inférieure à 0,1% de la masse du résidu. Veiller à refroidir la capsule dans un dessiccateur avant chaque pesée. On note m_5 la masse de la capsule et du résidu ainsi déterminé.

La masse de la prise d'essai M_2 (g) correspondant à la partie aliquote est donnée par la relation :

$$M_2 = \frac{M_1 \times V_2}{V_1} \qquad \text{(A1-5)}$$

où:

M_1 (g) est la masse totale de la prise d'essai, c'est-à-dire la somme des masses de produit introduit dans chaque tube à centrifuger,

V_1 (cm^3) est le volume total du liquide d'extraction recueilli au cours des opérations successives de centrifugation,

V_2 (cm^3) est le volume total de la partie aliquote prélevée.

La teneur en liant ML (pourcentage en masse de produit testé) est calculée suivant :

$$ML = \frac{m_5 - m_4}{M_2} \times 100 \qquad \text{(A1-6)}$$

où:

m_4 (g) est la masse de la capsule vide,

m_5 (g) est la masse de la capsule contenant le résidu,

M_2 (g) est la masse correspondant à la partie aliquote.

➢ *Détermination de l'extrait sec conventionnel (norme NF T 30-013)*

Le mode opératoire suivant est répété sur trois prises d'essai distinctes, d'environ 1 g chacune.

1/ Peser la capsule : masse m_0 (dimensions de la capsule en aluminium : diamètre intérieur de 60 mm pour une hauteur de 20 mm).

2/ Placer la prise d'essai dans la capsule et peser : masse m_1.

3/ Porter la capsule à l'étuve maintenue à la température de 105ºC ± 2ºC.

4/ Retirer la capsule de l'étuve après 3 heures et laisser refroidir dans un dessiccateur. Peser : masse m_2.

L'extrait sec conventionnel E_{sc} (pourcentage de la masse de la prise d'essai), à la température de séchage utilisée, est calculé de la façon suivante :

$$E_{sc}(105) = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100 \qquad \text{(A1-7)}$$

où:

m_0 (g) est la masse de la capsule vide,

m_1 (g) est la masse de la capsule avec la prise d'essai,

m_2 (g) est la masse de la capsule avec l'extrait sec après 3 heures d'étuve à 105ºC.

Le résultat exprimé est la moyenne arithmétique des déterminations des trois prises d'essai.

➢ *Détermination de la perte au feu à +450ºC et de la teneur en cendres à +950ºC (norme NF P 18-807)*

L'essai est réalisé en double, sur deux prises distinctes.

1/ Calculer la valeur de la prise d'essai de telle sorte que la masse de cendres obtenue soit comprise entre 10 et 50 mg.

2/ Calciner au four à moufle à +950ºC le creuset en porcelaine vide (capacité de 100 mL) pendant 30 mn, le retirer et le mettre à refroidir dans le dessiccateur. Peser le creuset : masse m_1.

3/ Introduire la prise d'essai dans le creuset et peser : l'ensemble a une masse m_2. Répartir la prise d'essai aussi uniformément que possible dans le creuset.

4/ Introduire ensuite le creuset dans le four à moufle porté à +450ºC ± 10ºC. Laisser au four pendant 2 heures puis retirer le creuset du four et le laisser refroidir dans le dessiccateur. Peser la masse du creuset : m_3.

5/ Remettre alors le creuset dans le four à moufle porté à +950ºC ± 20ºC. Laisser au four pendant 2 heures puis retirer le creuset du four et le laisser refroidir dans le dessiccateur. Peser la masse du creuset : m_4.

Les résultats s'expriment en pourcentage de la masse initiale de la prise d'essai au moyen des expressions suivantes :

- Pour la perte au feu à +450ºC :

$$\frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \qquad \text{(A1-8)}$$

- Pour la teneur en cendres à +950ºC :

$$\frac{m_4 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100 \qquad \text{(A1-9)}$$

où:

m_1 (g) est la masse du creuset en porcelaine vide,

m_2 (g) est la masse du creuset en porcelaine avec la prise d'essai,

m_3 (g) est la masse du creuset en porcelaine avec le résidu après chauffage à +450ºC pendant 2 heures,

m_4 (g) est la masse du creuset en porcelaine avec les cendres après chauffage à +950ºC pendant 2 heures.

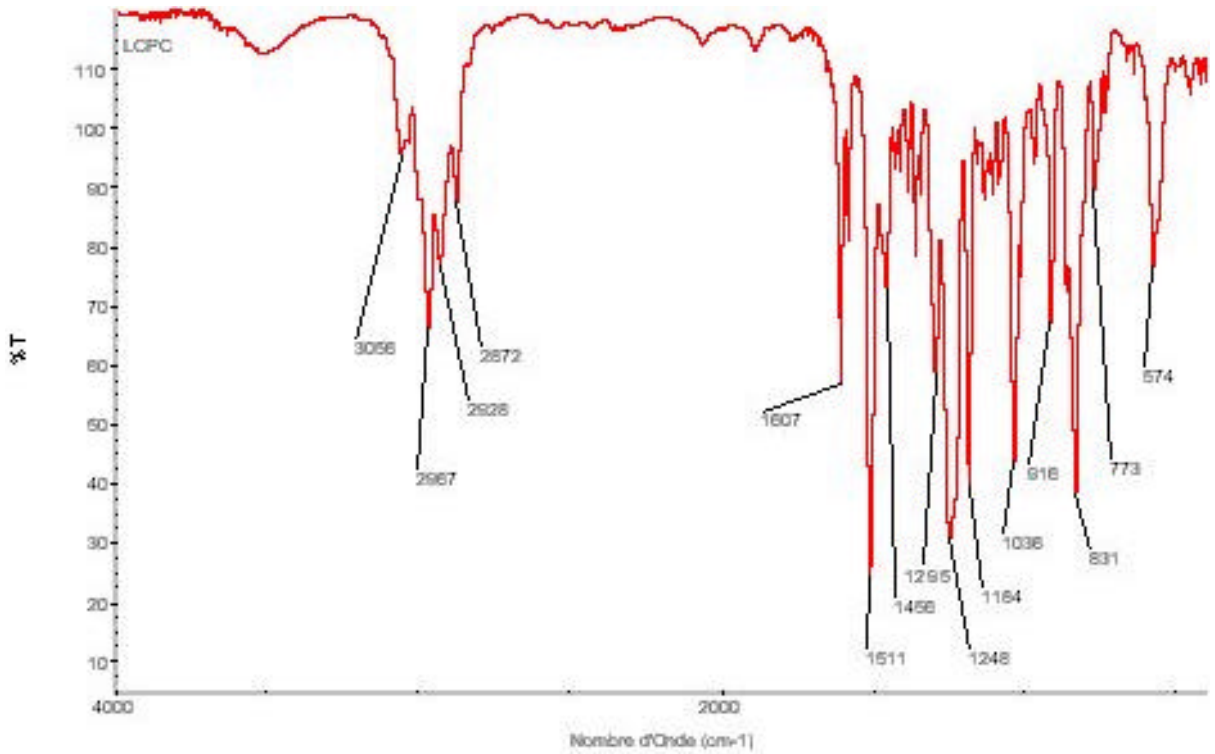
Le résultat exprimé est la moyenne arithmétique des déterminations des deux prises d'essai. Si les résultats des deux prises d'essai de chaque détermination présentent un écart, en valeur relative, supérieure à 10%, procéder à une nouvelle série d'essais.

Annexe 2:

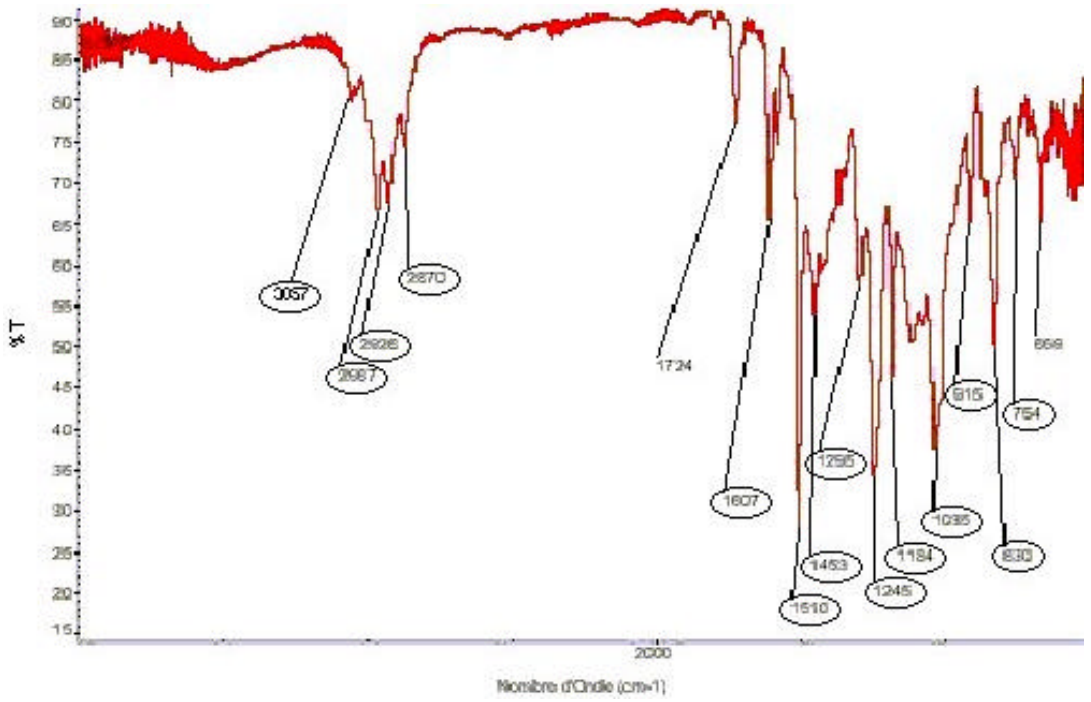
SPECTRES INFRAROUGES DES SYSTEMES EPOXYDES COMMERCIAUX UTILISES

Dans cette annexe sont regroupés les spectres infrarouges des différents systèmes époxydes étudiés (composant prépolymère et composant durcisseur).
Le spectre du prépolymère EPIKOTE 828 sert de référence, puisque cette résine modèle est uniquement constituée de diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA), molécule qui rentre également dans la composition des systèmes commerciaux. Les pics correspondant aux molécules DGEBA sont encadrés sur les spectres des systèmes commerciaux. De ce fait, les pics non encadrés seront caractéristiques des additifs introduits dans la formulation (plastifiants).

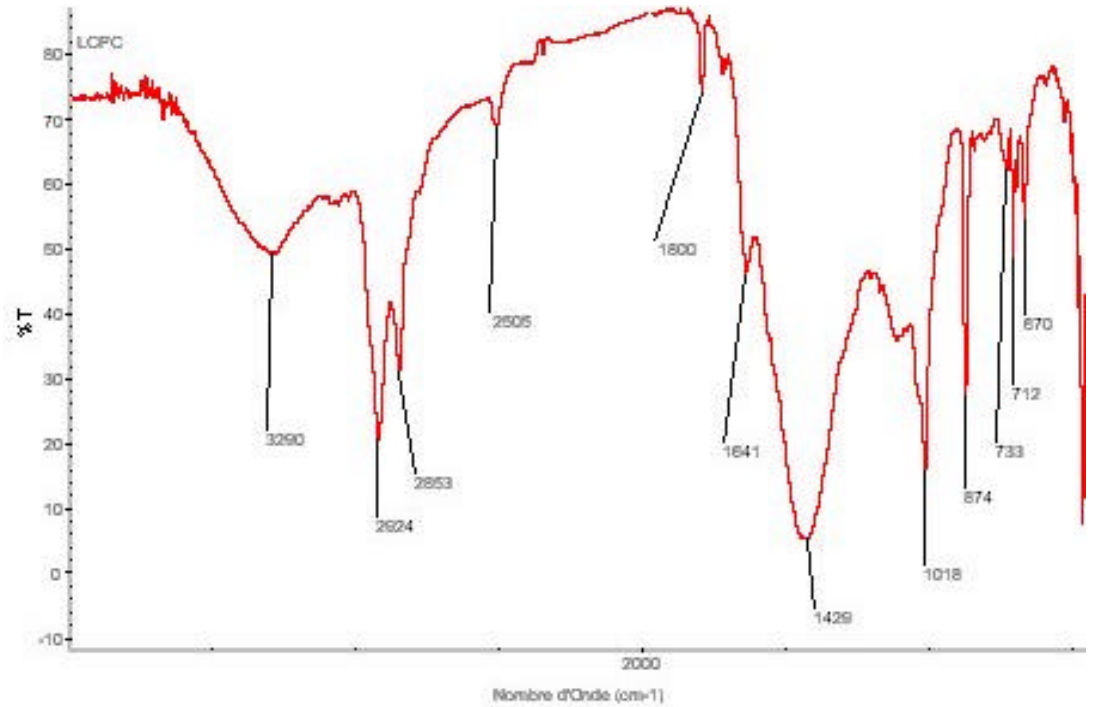
RESINE EPIKOTE



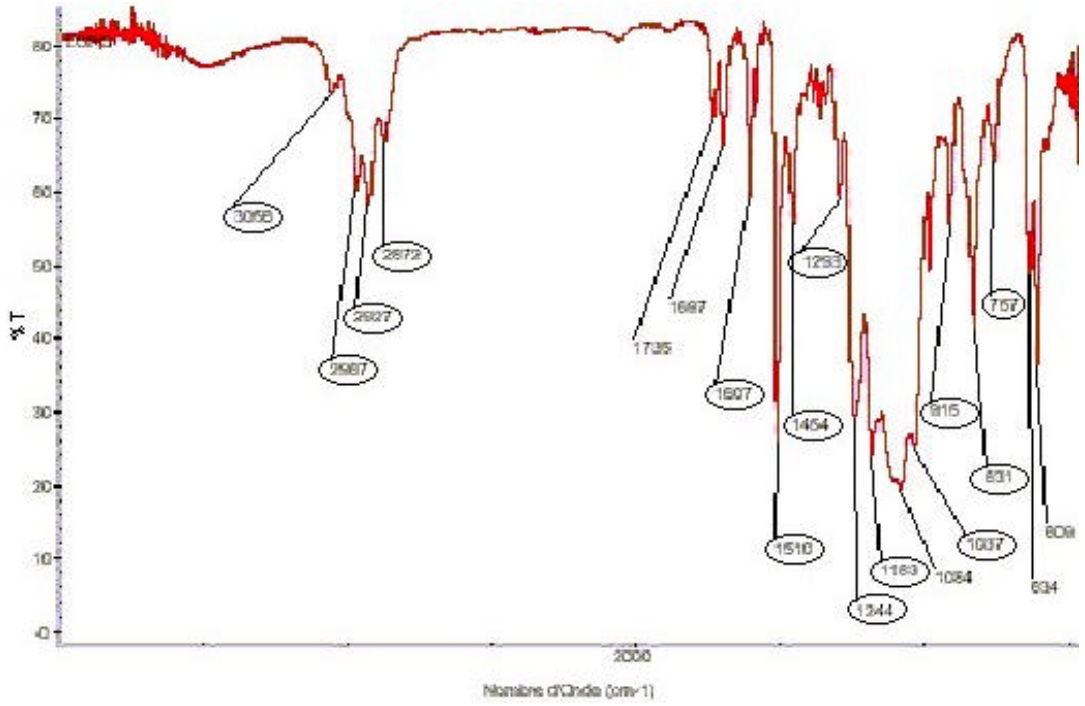
RESINE EPONAL 380



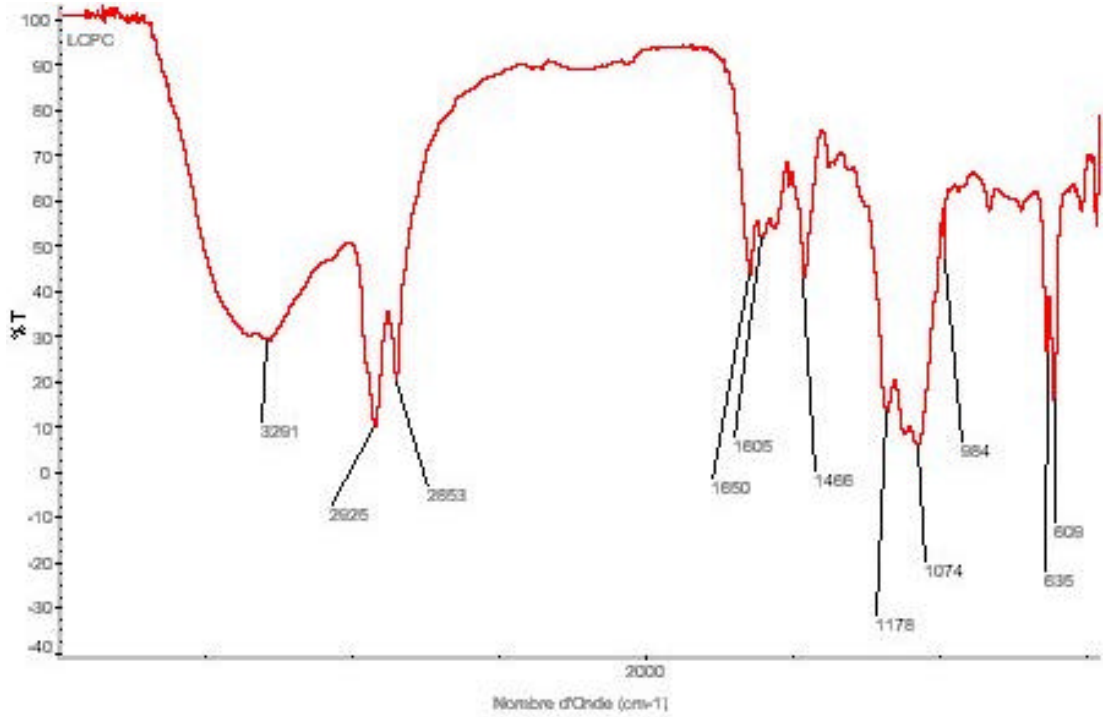
DURCISSEUR EPONAL 380



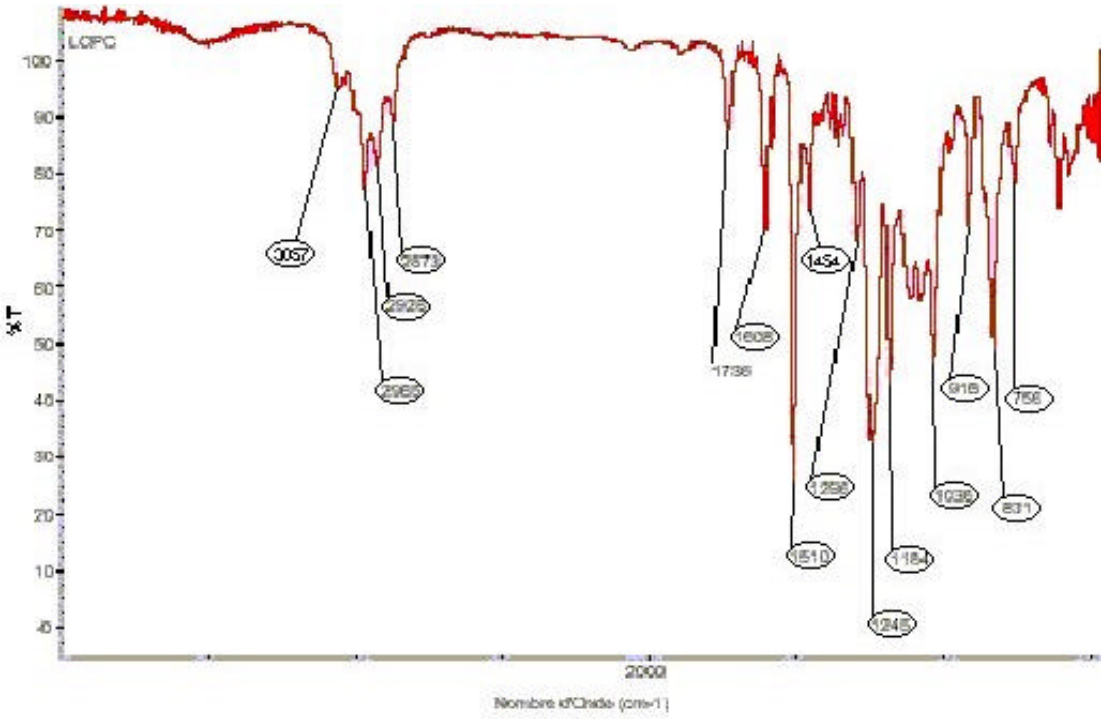
RESINE AV138M



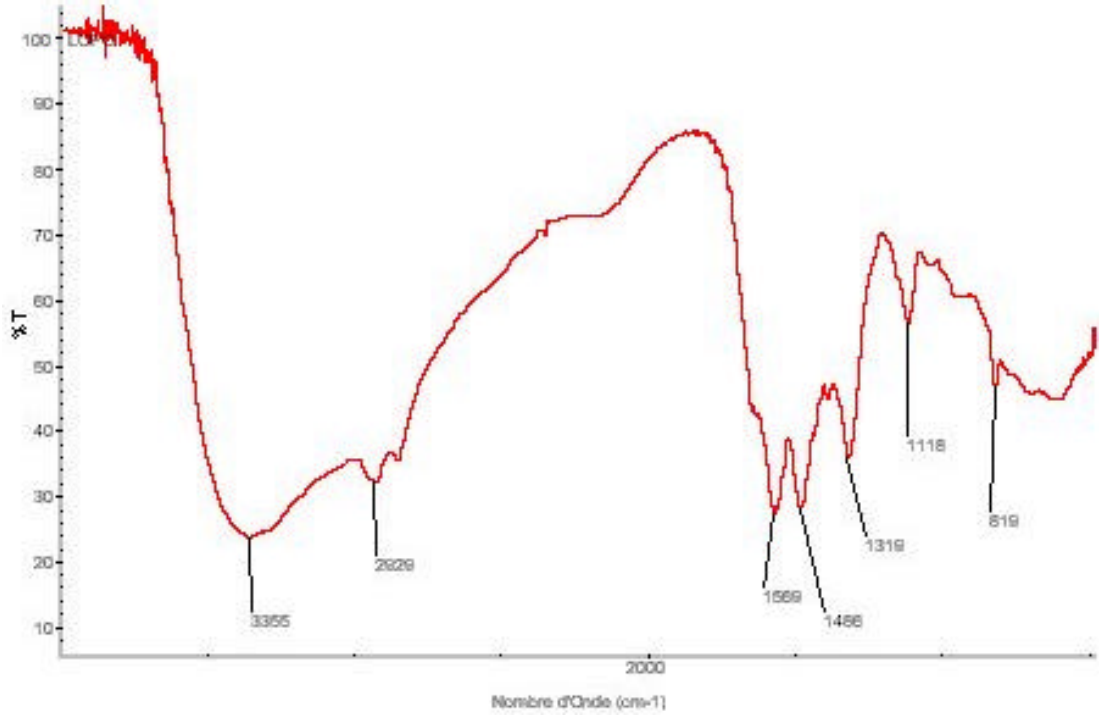
DURCISSEUR HY998



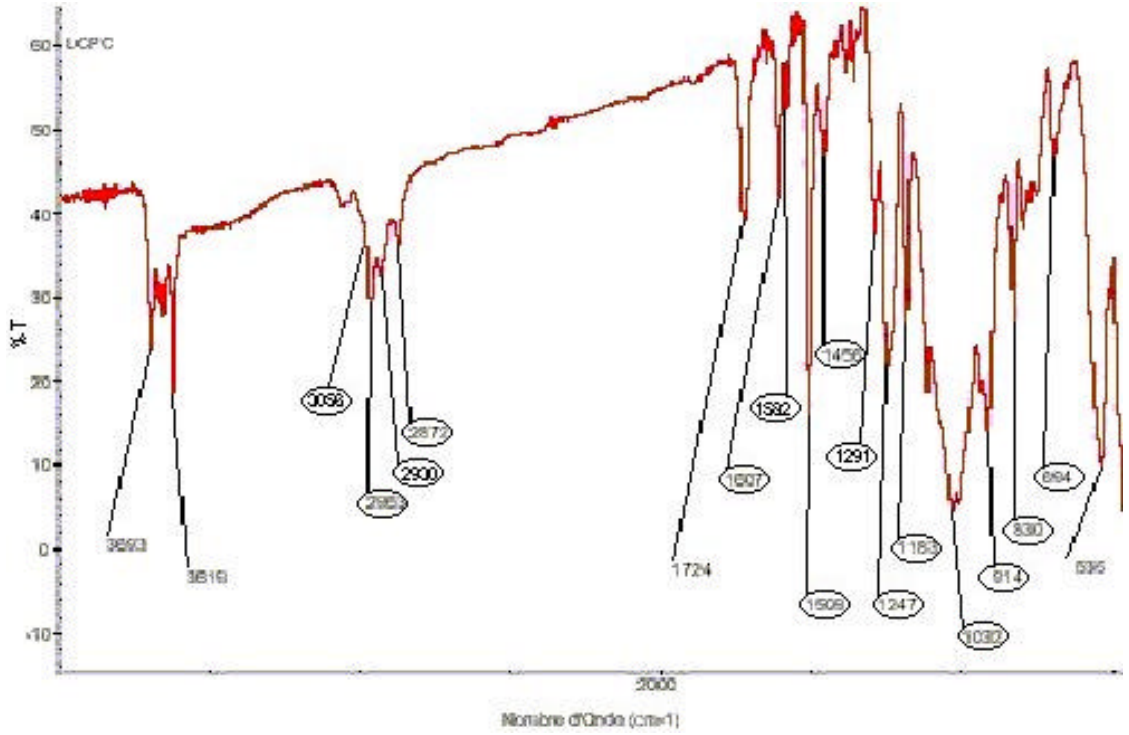
RESINE AW136H



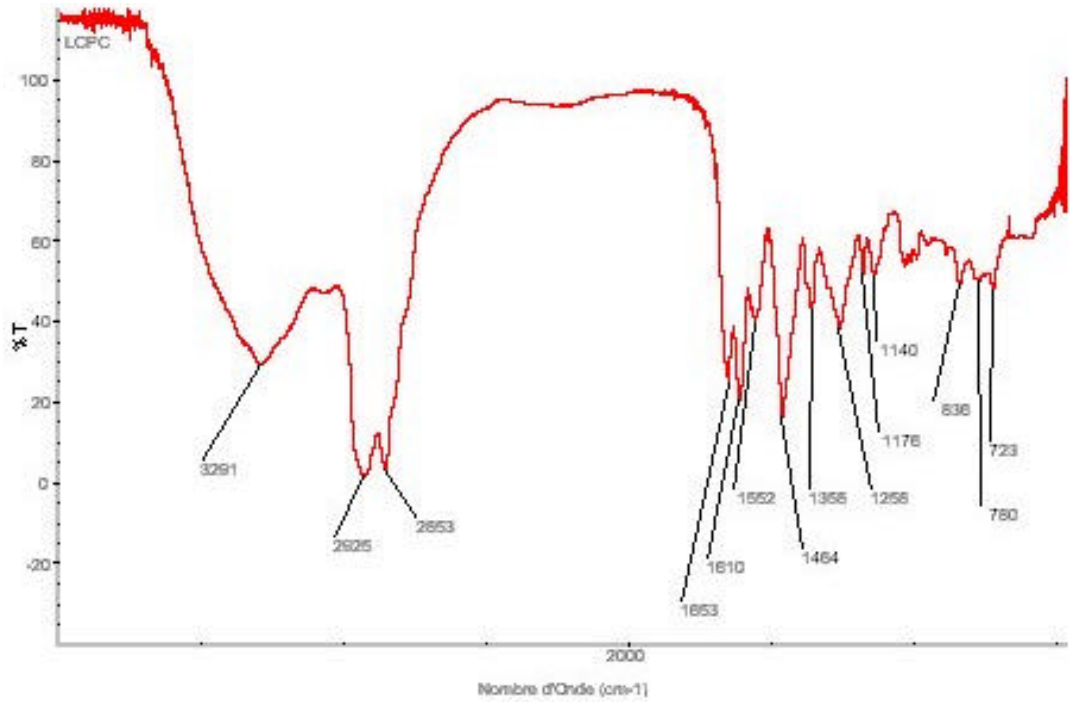
DURCISSEUR HV997



RESINE AV121N



DURCISSEUR HY991



Annexe 3:

MODELISATION DE LA PRISE EN EAU PAR LA LOI DE FICK

➢ *Cas des éprouvettes parallélépipédiques*

- **Position du problème**

Les éprouvettes utilisées dans notre étude sont décrites de la façon suivante (figure A3-1):
- L est la longueur, L=40mm
- b est la dimension du côté: b=5mm.

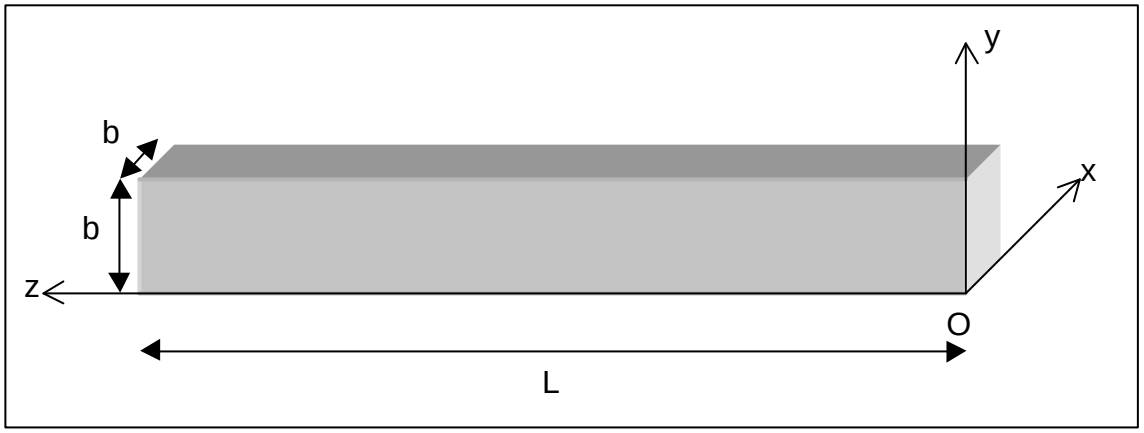


Figure A3-1: Schéma d'une éprouvette parallélépipédique utilisée pour les mesures de prise en eau

Comme L>>b, on considérera que le gradient de diffusion est dans la section (x,y), les effets de bord en z=0 et z=L étant négligeables. Le profil de concentration est donc fonction uniquement du temps et de la position dans la section: $C_F(x,y,t)$. Cette section étant carrée, il faudra de plus respecter les conditions de symétrie suivantes: symétrie par rapport aux diagonales et par rapport aux médianes.

L'éprouvette est initialement sèche:

$$\forall (x,y),\ C_F(x,y,0) = 0 \qquad \text{(A3-1)}$$

et la condition aux limites en x et y est telle que les surfaces extérieures sont plongées dans l'eau à l'instant $t=0^+$:

$$\forall\, t,\quad C_F(0,y,t) = C_F(b,y,t) = C_F(x,0,t) = C_F(x,b,t) = C_F^{\infty} \qquad \text{(A3-2)}$$

Enfin, le profil de concentration au sein de l'éprouvette tend à atteindre la saturation en eau:

$$\forall(x,y),\ \ C_F(x,y,t\to\infty)=C_F^{\infty} \tag{A3-3}$$

En supposant que la diffusion soit uniforme et que l'adhésif soit isotrope, le profil de concentration suivra la deuxième loi de Fick:

$$\frac{\partial C_F}{\partial t}=D\cdot\Delta C_F \tag{IB-27}$$

c'est-à-dire, en coordonnées cartésiennes:

$$\frac{\partial C_F}{\partial t}=D\cdot\left[\frac{\partial^2 C_F}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 C_F}{\partial y^2}\right] \tag{A3-4}$$

- **Résolution du problème**

On résout le problème par la méthode de séparation des variables, en posant:

$$C_F(x,y,t)=X(x)\cdot Y(y)\cdot T(t) \tag{A3-5}$$

expression valable à une constante près.
Alors, l'équation différentielle sur C_F devient:

$$\frac{T'}{T}=D\cdot\left[\frac{X''}{X}+\frac{Y''}{Y}\right]\Rightarrow\begin{cases}\dfrac{T'}{T}=-\tau^2\\ \dfrac{X''}{X}=-\alpha^2\\ \dfrac{Y''}{Y}=-\beta^2\end{cases}\ \text{avec}\ \begin{cases}\dfrac{T'}{T}\le 0\ \text{car}\ C_F\ \text{est finie}\\ \tau^2=D\cdot(\alpha^2+\beta^2)\end{cases} \tag{A3-6}$$

Les différentes solutions s'écrivent sous la forme suivante:

$$\begin{cases}T(t)=a_t\cdot e^{-\tau^2\cdot t}\\ X(x)=a_{xc}\cdot\cos(\alpha x)+a_{xs}\cdot\sin(\alpha x)\\ Y(y)=a_{yc}\cdot\cos(\beta y)+a_{ys}\cdot\sin(\beta y)\end{cases} \tag{A3-7}$$

Or, la condition aux limites quand t tend vers l'infini impose pour C_F une expression de la forme:

$$(A3\text{-}3)\Rightarrow\ \forall(x,y),\quad C_F(x,y,t)=C_F^{\infty}\cdot[1-X(x)\cdot Y(y)\cdot T(t)] \tag{A3-8}$$

De plus, les symétries de l'éprouvette imposent:

$$\forall(x,y,t),\begin{cases}C_F(x,y,t)=C_F(y,x,t)\\ C_F(x,y,t)=C_F(x,b-y,t)\\ C_F(x,y,t)=C_F(b-x,y,t)\end{cases}\Rightarrow\begin{cases}a_{xc}=a_{yc}\ \text{et}\ a_{xs}=a_{ys}\ \text{et}\ \alpha\equiv\beta[\pi]\\ a_{xc}=0\ \text{et}\ \alpha=\dfrac{2k+1}{b}\pi\ \ \text{avec}\ k\in\mathbb{N}\\ a_{yc}=0\ \text{et}\ \beta=\dfrac{2n+1}{b}\pi\ \ \text{avec}\ n\in\mathbb{N}\end{cases} \tag{A3-9}$$

Une solution pour un couple d'entiers (n,k) est donc de la forme:

$$C_{n,k}.\sin\left(\frac{2k+1}{b}\cdot\pi\cdot x\right)\cdot\sin\left(\frac{2n+1}{b}\cdot\pi\cdot y\right)\cdot e^{-\frac{(2k+1)^2+(2n+1)^2}{b^2}\cdot\pi^2\cdot D.t} \qquad \text{(A3-10)}$$

On pose:

$$l_k=\frac{b}{2k+1}\ \text{et}\ l_n=\frac{b}{2n+1} \qquad \text{(A3-11)}$$

L'expression de la solution globale obtenue par superposition de chaque solution s'écrit alors:

$$X(x)\cdot Y(y)\cdot T(t)=\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{k=0}^{\infty}C_{n,k}.\sin\left(\pi\cdot\frac{x}{l_k}\right)\cdot\sin\left(\pi\cdot\frac{y}{l_n}\right)\cdot e^{-\left(\frac{1}{l_k^2}+\frac{1}{l_n^2}\right)\pi^2\cdot D.t} \qquad \text{(A3-12)}$$

Ce qui nous donne:

$$C_F(x,y,t)=C_F^{\infty}\cdot\left[1-\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{k=0}^{\infty}C_{n,k}.\sin\left(\pi\cdot\frac{x}{l_k}\right)\cdot\sin\left(\pi\cdot\frac{y}{l_n}\right)\cdot e^{-\left(\frac{1}{l_k^2}+\frac{1}{l_n^2}\right)\pi^2\cdot D.t}\right] \qquad \text{(A3-13)}$$

La valeur du coefficient $C_{n,k}$ est déterminée à l'aide de la condition initiale:

$$(A3-1)\Rightarrow\forall(x,y),\ \sum_{n=0}^{\infty}\sum_{k=0}^{\infty}C_{n,k}.\sin\left(\pi\cdot\frac{x}{l_k}\right)\cdot\sin\left(\pi\cdot\frac{y}{l_n}\right)=1 \qquad \text{(A3-14)}$$

Il s'agit d'une décomposition en série de Fourier, d'où finalement:

$$C_{n,k}=\frac{4}{b^2}\cdot\int_0^b\int_0^b 1\cdot\sin\left(\pi\cdot\frac{x}{l_k}\right)\cdot\sin\left(\pi\cdot\frac{y}{l_n}\right)\cdot dx\cdot dy\Rightarrow C_{n,k}=\frac{16}{\pi^2}\cdot\frac{1}{2k+1}\cdot\frac{1}{2n+1} \qquad \text{(A3-15)}$$

Le profil de concentration dans une section de l'éprouvette sera donc:

$$C_F(x,y,t)=C_F^{\infty}\cdot\left[1-\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{k=0}^{\infty}C_{n,k}.\sin\left(\pi\cdot\frac{x}{l_k}\right)\cdot\sin\left(\pi\cdot\frac{y}{l_n}\right)\cdot e^{-\left(\frac{1}{l_k^2}+\frac{1}{l_n^2}\right)\pi^2\cdot D.t}\right] \qquad \text{(A3-16)}$$

$$\text{avec}\ C_{n,k}=\frac{16}{\pi^2}\cdot\frac{1}{2k+1}\cdot\frac{1}{2n+1},\ l_k=\frac{b}{2k+1}\ \text{et}\ l_n=\frac{b}{2n+1}$$

- **Allure du profil de concentration au sein de l'éprouvette**

On a calculé le profil de concentration relative au sein de l'éprouvette à différents instants à partir de ce résultat et en utilisant la valeur du coefficient de diffusion déterminée pour l'Eponal 380. Les courbes sont regroupées sur la figure A3-2.

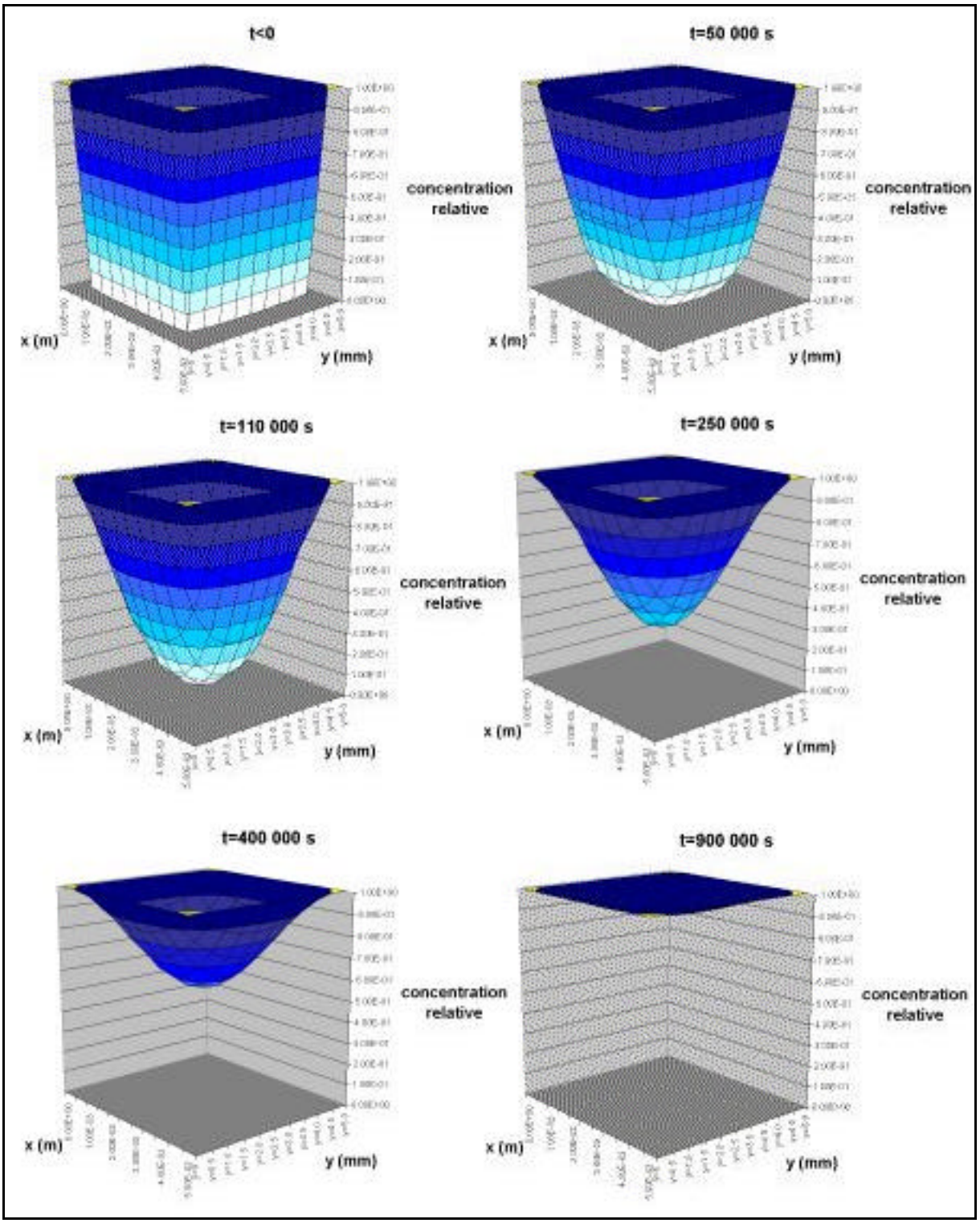


Figure A3-2: Allure du profil de concentration dans les éprouvettes d'Eponal 380 au cours du temps pour une diffusion de type loi de Fick uniquement (bonne approximation du cas de l'eau distillée) avec $D=3,75\cdot10^{-13}$ m^2/s.

➢ *Cas du joint de colle*

- **Position du problème**

Les éprouvettes utilisées dans notre étude sont décrites de la façon suivante (figure A3-3):
- L est la longueur, L=23mm
- l est la largeur: l=10mm
- b est l'épaisseur de la colle: b=4mm

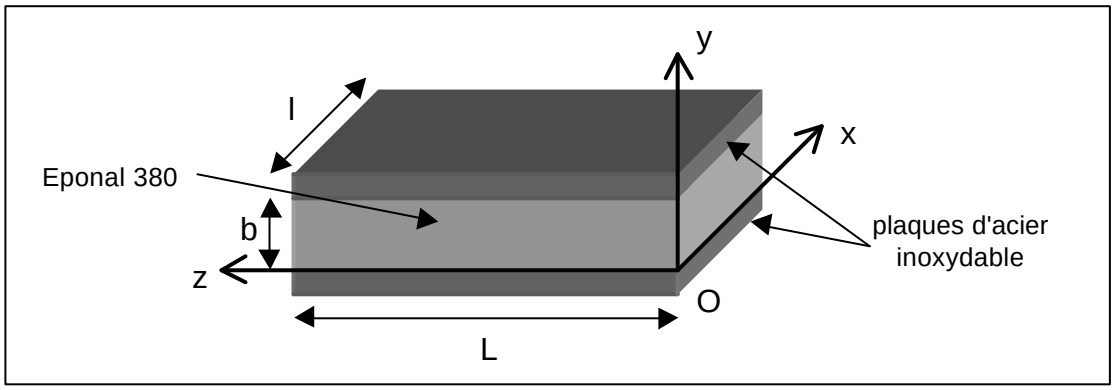


Figure A3-3: Assemblage collé de plaquettes d'acier inoxydable, utilisé pour les mesures d'absorption d'eau

Etant donné que les plaques d'acier bloquent la diffusion par les surfaces y=0 et y=b, on considérera que le gradient de diffusion est dans la section (x,z), les effets de bord étant négligeables. Le profil de concentration est donc fonction uniquement du temps et de la position dans la section: $C_F(x,z,t)$. Enfin, la symétrie du problème impose de respecter les conditions de symétrie suivantes: symétrie par rapport aux plans médians y=b/2, x=l/2 et z=L/2.

L'éprouvette est initialement sèche:

$$\forall(x,z),\ C_F(x,z,0)=0 \qquad \text{(A3-17)}$$

et la condition aux limites en x et z est telle que les surfaces extérieures sont plongées dans l'eau à l'instant $t=0^+$:

$$\forall t,\quad C_F(0,z,t)=C_F(l,z,t)=C_F(x,0,t)=C_F(x,L,t)=C_F^{\infty} \qquad \text{(A3-18)}$$

Enfin, le profil de concentration au sein de l'éprouvette tend à atteindre la saturation en eau:

$$\forall(x,z),\ \ C_F(x,z,t\to\infty)=C_F^{\infty} \qquad \text{(A3-19)}$$

En supposant que la diffusion soit uniforme et que l'adhésif soit isotrope, le profil de concentration suivra la deuxième loi de Fick:

$$\frac{\partial C_F}{\partial t}=D\cdot\Delta C_F \qquad \text{(IB-27)}$$

c'est-à-dire, en coordonnées cartésiennes:

$$\frac{\partial C_F}{\partial t}=D\cdot\left[\frac{\partial^2 C_F}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 C_F}{\partial z^2}\right] \qquad \text{(A3-20)}$$

- **Résolution du problème**

On résout le problème par la méthode de séparation des variables, en posant:

$$C_F(x,z,t) = X(x)\cdot Z(z)\cdot T(t) \tag{A3-21}$$

expression valable à une constante près.
Alors, l'équation différentielle sur C_F devient:

$$\frac{T'}{T} = D\cdot\left[\frac{X''}{X}+\frac{Z''}{Z}\right] \Rightarrow \begin{cases} \dfrac{T'}{T} = -\tau^2 \\ \dfrac{X''}{X} = -\alpha^2 \\ \dfrac{Z''}{Z} = -\beta^2 \end{cases} \text{ avec } \begin{cases} \dfrac{T'}{T} \le 0 \text{ car } C_F \text{ est finie} \\ \tau^2 = D\cdot\left(\alpha^2+\beta^2\right) \end{cases} \tag{A3-22}$$

Les différentes solutions s'écrivent sous la forme suivante:

$$\begin{cases} T(t) = a_t\cdot e^{-\tau^2\cdot t} \\ X(x) = a_{xc}\cdot\cos(\alpha x)+a_{xs}\cdot\sin(\alpha x) \\ Z(z) = a_{zc}\cdot\cos(\beta z)+a_{zs}\cdot\sin(\beta z) \end{cases} \tag{A3-23}$$

Or, la condition aux limites quand t tend vers l'infini impose pour C_F une expression de la forme:

$$(A3\text{-}19) \Rightarrow \forall(x,z),\quad C_F(x,z,t) = C_F^{\infty}\cdot\left[1-X(x)\cdot Y(z)\cdot T(t)\right] \tag{A3-24}$$

De plus, les symétries de l'éprouvette imposent:

$$\forall(x,z,t),\begin{cases} C_F(x,z,t) = C_F(x,b-z,t) \\ C_F(x,z,t) = C_F(b-x,z,t) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a_{xc} = a_{zc} \text{ et } a_{xs} = a_{zs} \text{ et } \alpha \equiv \beta[\pi] \\ a_{xc} = 0 \text{ et } \alpha = \dfrac{2k+1}{l}\pi \quad \text{avec } k\in\mathbb{N} \\ a_{zc} = 0 \text{ et } \beta = \dfrac{2n+1}{L}\pi \quad \text{avec } n\in\mathbb{N} \end{cases} \tag{A3-25}$$

Une solution pour un couple d'entiers (n,k) est donc de la forme:

$$C_{n,k}.\sin\left(\frac{2k+1}{l}\cdot\pi\cdot x\right)\cdot\sin\left(\frac{2n+1}{L}\cdot\pi\cdot z\right)\cdot e^{-\left(\frac{(2k+1)^2}{l^2}+\frac{(2n+1)^2}{L^2}\right)\cdot\pi^2\cdot D.t} \tag{A3-26}$$

On pose:

$$l_k = \frac{l}{2k+1} \text{ et } l_n = \frac{L}{2n+1} \tag{A3-27}$$

L'expression de la solution globale obtenue par superposition de chaque solution s'écrit alors:

$$X(x)\cdot Z(z)\cdot T(t) = \sum_{n=0}^{\infty}\sum_{k=0}^{\infty} C_{n,k}.\sin\left(\pi\cdot\frac{x}{l_k}\right)\cdot\sin\left(\pi\cdot\frac{z}{l_n}\right)\cdot e^{-\left(\frac{1}{l_k^2}+\frac{1}{l_n^2}\right)\cdot\pi^2\cdot D.t} \tag{A3-28}$$

Ce qui nous donne:

$$C_F(x,z,t) = C_F^{\infty} \cdot \left[1 - \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} C_{n,k} . \sin\left(\pi \cdot \frac{x}{l_k} \right) \cdot \sin\left(\pi \cdot \frac{z}{l_n} \right) \cdot e^{-\left(\frac{1}{l_k^2} + \frac{1}{l_n^2} \right) \pi^2 \cdot D.t} \right] \qquad \text{(A3-29)}$$

La valeur du coefficient $C_{n,k}$ est déterminée à l'aide de la condition initiale:

$$(A3-17) \Rightarrow \forall (x,z), \quad \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} C_{n,k} . \sin\left(\pi \cdot \frac{x}{l_k} \right) \cdot \sin\left(\pi \cdot \frac{z}{l_n} \right) = 1 \qquad \text{(A3-30)}$$

Il s'agit d'une décomposition en série de Fourier, d'où finalement:

$$C_{n,k} = \frac{4}{L \cdot l} \cdot \int_0^l \int_0^L 1 \cdot \sin\left(\pi \cdot \frac{x}{l_k} \right) \cdot \sin\left(\pi \cdot \frac{z}{l_n} \right) \cdot dx \cdot dz \Rightarrow C_{n,k} = \frac{16}{\pi^2} \cdot \frac{1}{2k+1} \cdot \frac{1}{2n+1} \qquad \text{(A3-31)}$$

Le profil de concentration dans une section de l'éprouvette sera donc:

$$C_F(x,z,t) = C_F^{\infty} \cdot \left[1 - \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} C_{n,k} . \sin\left(\pi \cdot \frac{x}{l_k} \right) \cdot \sin\left(\pi \cdot \frac{z}{l_n} \right) \cdot e^{-\left(\frac{1}{l_k^2} + \frac{1}{l_n^2} \right) \pi^2 \cdot D.t} \right] \qquad \text{(A3-32)}$$

avec $C_{n,k} = \frac{16}{\pi^2} \cdot \frac{1}{2k+1} \cdot \frac{1}{2n+1}$, $l_k = \frac{l}{2k+1}$ et $l_n = \frac{L}{2n+1}$

- **Allure du profil de concentration au sein de l'épaisseur du collage**

On a calculé le profil de concentration relative au sein du collage à différents instants à partir de ce résultat et en utilisant la valeur du coefficient de diffusion déterminée pour l'Eponal 380. Les courbes sont regroupées sur la figure A3-4.

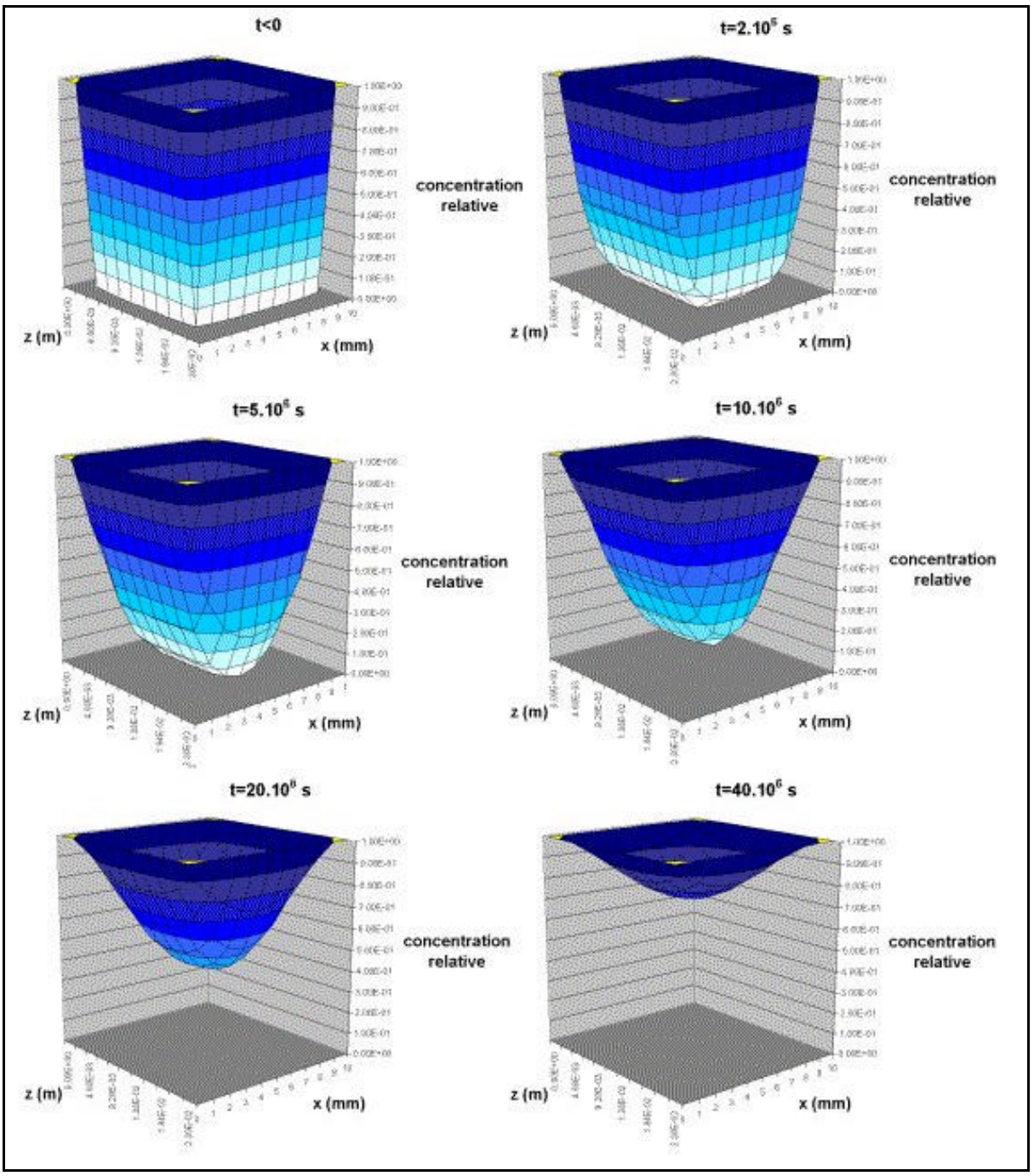


Figure A3-4: Allure du profil de concentration dans un joint de colle d'Eponal 380 au cours du temps pour une diffusion de type loi de Fick uniquement (bonne approximation du cas de l'eau distillée) avec $D=3,75\acute{}10^{-13}$ m^2/s.

LISTES

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I-A-1: Exemple de liaison chimique directe entre adhérent et adhéré 20

Figure I-A-2: Utilisation d'un agent de couplage pour former une liaison chimique 20

Figure I-A-3: Influence de la rugosité des substrats sur l'ancrage mécanique, d'après [10] 20

Figure I-A-4: Etalement d'une goutte sur un substrat solide 22

Figure I-A-5: Couches de faible cohésion du modèle de Bikerman, d'après [17] (données numériques d'après [18]) 24

Figure I-A-6: Décomposition du processus de collage suivant les principaux mécanismes d'adhésion mis en jeu, d'après [21] 25

Figure I-B-1: Synthèse de DGEBA et exemple de réaction de polymérisation pour les colles époxydes (DGEBA+diamine) 28

Figure I-B-2: Réaction de synthèse des polyuréthannes 29

Figure I-B-3: Réaction de synthèse des cyanoacrylates et des méthacrylates 30

Figure I-B-4: Synthèse d'un polyimide classique, le polyimide A 30

Figure I-B-5: Carte des propriétés croisées de certains polymères ou adhésifs usuels, d'après [28] 32

Figure I-B-6: Variation de différentes propriétés physiques en fonction du type d'adhésif, d'après [28] 33

Figure I-B-7: Ordre de grandeur de la viscosité des systèmes époxydes en fonction de l'application en Génie Civil 33

Figure I-B-8: Variation du module d'Young avec la température 39

Figure I-B-9: Variation du facteur d'amortissement avec la température 39

Figure I-B-10: Variation du volume spécifique avec la température 39

Figure I-B-11: Effet de la vitesse de refroidissement sur la température de transition vitreuse 40

Figure I-B-12: Effet de fréquence de sollicitation sur la température de transition vitreuse 40

Figure I-B-13: Variation du volume libre avec la température 40

Figure I-B-14: Réponse viscoélastique typique des polymères réticulés 42

Figure I-B-15: Principaux modèles viscoélastiques 42

Figure I-B-16: Evolution du volume spécifique lors du refroidissement d'un polymère à partir de l'état caoutchoutique 44

Figure I-B-17: Evolution du volume spécifique lors d'une montée en température du polymère à partir de l'état vitreux 45

Figure I-B-18: Superposition des courbes de complaisance en fluage obtenues à différents temps de vieillissement pour établir une courbe maîtresse 46

Figure I-B-19: Allure des variations de l'entropie conformationnelle S_c avec la température 48

Figure I-B-20: Décroissance en amplitude et décalage le long de l'axe des temps avec des temps de vieillissement croissants obtenus par le modèle de Kovacs, Aklonis, Hutchinson et Ramos [40] 50

Figure I-B-21: Schéma récapitulatif des différents modes de pénétration de l'eau dans un assemblage collé 53

Figure I-B-22: Schéma montrant la formation de cloques au niveau de l'interface 54

Figure I-B-23: Comportement typique des matériaux polymère en fatigue 62

Figure I-C-1: Notations pour l'analyse thermodynamique de la fissuration 67

Figure I-C-2: Allure de la zone cohésive en tête de fissure 73

Figure I-C-3: modèle de Dugdale 74

Figure I-C-4: Modèle de Palmer et Rice 74

Figure I-C-5: Modèle de Needleman avec expression polynomiale 75

Figure I-C-6: Modèle de Needleman avec expression exponentielle 75

Figure I-C-7: Modèle de Tvergaard 76

Figure I-C-8: Variantes du modèle de Michel et al. 76

Figure I-C-9: Modèle de Allix et al. 77

Figure I-C-10: Modèle de Frémond et al. 77

Figure I-C-11: Modèle de Chaboche et al. 78

Figure I-D-1: Différents paramètres et variables du modèle de Frémond 80

Chapitre II

Figure II-A-1 : Schéma de principe de la spectroscopie infrarouge 102

Figure II-A-2 : Allure des thermogrammes obtenus en DSC pour un adhésif époxyde (après réticulation à température ambiante) 103

Figure II-A-3 : Allure des spectres obtenus par sollicitation mécanique dynamique (f=5Hz) 105

Figure II-A-4 : Allure des courbes de traction sur éprouvette de résines époxydes 106

Figure II-A-5: Thermogrammes DSC du système modèle EPIKOTE/DETA, après des durées de polymérisation variables à température ambiante (vitesse de chauffe de 10°C/mn) 109

Figure II-A-6: Thermogrammes DSC du système commercial EPONAL 380, à différents stades de la polymérisation à température ambiante (la vitesse de chauffe de la DSC est de 10°C/mn) 110

Figure II-A-7: Evolutions du degré d'avancement de la réaction (a) et de la température de transition vitreuse T_g (b) en fonction de la durée de polymérisation à 20°C pour le système modèle EPIKOTE/DETA. 111

Figure II-A-8: Evolutions du degré d'avancement de la réaction (a) et de la température de transition vitreuse T_g (b) en fonction de la durée de polymérisation à 20°C pour le système commercial EPONAL 380. 111

Figure II-A-9: Evolutions du module de conservation E' et du facteur d'amortissement tan δ en fonction de la température (spectres isochrones à 5Hz) pour le système modèle EPIKOTE/DETA (a) et pour le système commercial EPONAL 380 (b). 112

Figure II-A-10: Evolutions du module E' (a) et de tan δ (b) en fonction de la fréquence de sollicitation et à différentes températures pour le système modèle EPIKOTE/DETA. 114

Figure II-A-11: Evolutions du module E' (a) et de tan δ (b) en fonction de la fréquence de sollicitation et à différentes températures pour le système commercial EPONAL 380. 115

Figure II-A-12: Courbes maîtresses en E' et E'' (a), et en tan δ (b) pour le système EPIKOTE/DETA (température de référence T_0 = 147,1°C) 116

Figure II-A-13: Courbes maîtresses en E' et E'' (a), et en tan δ (b) pour le système EPONAL 380 (température de référence T_0 = 80°C) 116

Figure II-A-14: Evolutions expérimentale et simulée par l'équation WLF des coefficients de translation $\log\left(a_{T/T_0}\right)$ en fonction de la température relative pour le système EPIKOTE/DETA 117

Figure II-A-15: Evolutions expérimentale et simulée par l'équation WLF des coefficients de translation $\log\left(a_{T/T_0}\right)$ en fonction de la température relative pour le système EPONAL 380 117

Figure II-B-1 : Evolution de l'excès d'enthalpie par rapport à l'état d'équilibre en fonction du temps, pour les systèmes EPIKOTE/DETA (a) et EPONAL 380 (b) 120

Figure II-B-2 : Allures des spectres du module de conservation E' (a) et du facteur d'amortissement tan δ (b) pour le système EPIKOTE/DETA, après différentes périodes de "vieillissement en conditions standards" (fréquence de 5 Hz) 121

Figure II-B-3 : Allures des spectres du module de conservation E' (a) et du facteur d'amortissement tan δ (b) pour l'EPONAL 380, après différentes périodes de "vieillissement en conditions standards" (fréquence de 5 Hz) 122

Figure II-B-4 : Evolution du module de conservation E' à 30°C en dessous de la relaxation mécanique en fonction du temps pour les systèmes EPIKOTE/DETA et EPONAL 380 123

Figure II-B-5 : Evolution de la masse relative des échantillons d'adhésifs immergés dans l'eau distillée et dans la solution béton – (1), en fonction du temps et (2), en fonction de la racine carrée du temps 125

Figure II-B-6 : Simulation de la cinétique d'absorption d'eau par le modèle couplant loi de Fick et absorption complémentaire par relaxation des chaînes. Courbes théoriques et valeurs expérimentales obtenues pour nos différents adhésifs (a) à (e) 128

Figure II-B-7 : Simulation des cinétiques d'absorption liées aux phénomènes de diffusion et de relaxation des chaînes macromoléculaires. Données théoriques brutes ou normalisées pour les différents adhésifs immergés dans l'eau distillée (a) ou dans la solution alcaline (b) 129

Figure II-B-8 : Cinétique d'absorption des adhésifs par mécanisme de diffusion (a) et par relaxation des chaînes (b) dans les deux types de milieux aqueux (eau distillée et solution alcaline) 130

Figure II-B-9: Bilan massique de la réaction d'hydrolyse des fonctions époxy 131

Figure II-B-10: Ecart entre la prédiction de l'absorption d'eau par la diffusion Fickienne et la prise de masse expérimentale (a) dans le cas de l'eau distillée et (b) dans le cas de la solution alcaline 133

Figure II-B-11 : Evolutions expérimentales et simulées de la masse relative des adhésifs en fonction du temps lors du processus de désorption à 20°C (échantillons saturés en eau distillée ou en solution alcaline à t=0). m_0 se rapporte à la masse de l'échantillon non vieilli. 135

Figure II-B-12 : Evolutions théoriques des pertes de masse normalisées en fonction du temps lors de la désorption dans l'air ambiant, pour les adhésifs initialement saturés en eau distillée (——) ou en solution alcaline (----). On distingue les pertes en masse liées au processus de diffusion Fickienne (a) et au processus de réorganisation des chaînes (b). 137

Figure II-B-13 : Cinétiques expérimentales d'absorption et de réabsorption pour l'adhésif EPONAL 380 immergé dans l'eau distillée et dans la solution alcaline. 138

Figure II-B-14 : Simulations des cinétiques de diffusion (a) et d'absorption par relaxation de chaînes (b) au cours des premières et seconde absorptions. Données pour l'EPONAL 380 immergé dans l'eau distillée et dans la solution alcaline. 138

Figure II-B-15 : Courbes force-allongement pour les éprouvettes d'EPONAL 380 soumises à différentes périodes de vieillissement en milieu aqueux (courbes moyennes) 140

Figure II-B-16: Evolution du module d'Young et de la contrainte à la rupture en fonction de la teneur en eau pour l'Eponal 380 - (a) échelle linéaire et (b) échelle logarithmique de l'ordonnée (les points clairs représentent les valeurs des éprouvettes après séchage) 141

Figure II-B-17 : Spectres isochrones (fréquence de 5 Hz) du module de conservation E' pour les éprouvettes des différents adhésifs vieillies dans l'eau distillée (a1) à (e1), ou vieillies dans la solution alcaline représentative du milieu béton (a2) à (e2) 143

Figure II-B-18 : Spectres isochrones (fréquence de 5 Hz) du facteur d'amortissement tan δ pour les éprouvettes des différents adhésifs vieillies dans l'eau distillée (a1) à (e1), ou vieillies dans la solution alcaline représentative du milieu béton (a2) à (e2) 144

Figure II-B-19 : Modélisation des effets de plastification sur la température de relaxation mécanique T_α de l'EPONAL 380 – Evolutions expérimentale et théorique de T_α en fonction de y(r). 146

Figure II-C-1: Thermogrammes DSC de l'adhésif EPONAL 380 prélevé sur les assemblages collés, après différentes périodes de conservation à température ambiante (zoom sur la partie des thermogrammes montrant le pic de relaxation structurale) - (vitesse de chauffage de 10°C/mn) 148

Figure II-C-2: Evolution de l'excès d'enthalpie par rapport à l'équilibre en fonction du temps de conservation à 20°C, pour les échantillons d'EPONAL 380 prélevés sur assemblages collés et pour les échantillons massiques - Données expérimentales (◊) régressions logarithmiques (——) 149

Figure II-C-3 : Comparaison entre les cinétiques d'absorption expérimentales des joints de colle EPONAL 380 et les simulations obtenues pour des échantillons massiques de dimensions équivalentes (immersion dans l'eau distillée et dans la solution alcaline représentative du milieu béton) 151

Figure II-C-4 : Cinétique de désorption expérimentale des joints d'EPONAL 380 (o) et simulations théoriques obtenues à partir du modèle de diffusion/relaxation pour les joints et les échantillons massiques immergés dans la solution alcaline 153

Figure II-C-5: Evolutions expérimentales et théoriques en fonction du temps des prises de masse des joints d'EPONAL 380 immergés dans la solution alcaline (absorption et réabsorption) 154

Figure II-C-6: Evolution expérimentale en fonction du temps des prises de masse des joints d'EPONAL 380 immergés dans la solution alcaline pour un cycle complet absorption-désorption-réabsorption (o) et évolution théorique pour un échantillon massique de mêmes dimensions immergé dans l'eau distillée (——) 155

Chapitre III

Figure III-A-1: Schéma de l'assemblage collé et du montage nécessaire à la réalisation de l'expérience de traction homogène 163

Figure III-A-2: Notations utilisées pour la résolution théorique du problème de traction homogène sur deux tubes cylindriques collés 165

Figure III-A-3: Allure des courbes théoriques issues du modèle du premier gradient de l'endommagement pour l'essai de traction homogène (les coefficients du modèle ont été choisis de façon à obtenir des résultats du même ordre de grandeur que les résultats expérimentaux) 168

Figure III-A-4: Expérience de traction homogène sur les tubes en acier collés à l'EPONAL 380 (hauteur du collage de 3mm). La force imposée est de 5,5kN, le déplacement des capteurs montre le fluage de l'adhésif sous chargement constant. L'expérience a été menée jusqu'à la rupture du joint de colle (rupture cohésive) au bout de 7630 secondes environ. 168

Figure III-A-5: Modélisation des résultats d'un essai de traction homogène à force imposée constante F=5.5kN. L'accroissement moyen de la hauteur du joint de colle est obtenu en effectuant la moyenne des déplacements mesurés par les trois capteurs. Les courbes théoriques sont obtenues en prenant: C_{vit} = 3,6×10^7 J.s/m^2, ω = 0,02 J/m^2, k_z = 1,1×10^{11} N/m^3. Le décalage d'origine est de 2μm. 169

Figure III-A-6: Cycles de chargements imposés sur l'assemblage des deux tubes en acier collés à l'EPONAL 380. La force varie entre 0 et 5,5 kN. 171

Figure III-A-7: Résultats expérimentaux pour une expérience de cycles charges/décharges à 5,5 kN sur les tubes en acier collés à l'EPONAL 380 171

Figure III-A-8: Evolution de l'écart moyen à l'épaisseur initiale du joint de colle au cours du temps après arrêt de la sollicitation 172

Figure III-A-9: Dépendance linéaire en temps du logarithme de l'épaisseur du joint de colle (l'approximation linéaire est effectuée simultanément sur les trois expériences, après avoir soustrait le déplacement résiduel, puis les exponentielles correspondantes ont été tracées pour chaque expérience) - Les fluctuations aux temps longs correspondent aux variations de température dans le laboratoire au cours de la nuit. 172

Figure III-A-10: Courbes de déplacement mesuré/force imposée pour les chargements successifs au cours d'une expérience de traction homogène 173

Figure III-A-11: Evolution de l'indicateur de l'endommagement au cours d'une expérience de traction homogène, comparée avec l'évolution de la variable d'endommagement du modèle (valeurs des paramètres adaptées à la modélisation du fluage sur le palier de 5000s de l'expérience correspondante: C_{vit} = 4,2×10^7 J.s/m^2, ω = 0,015 J/m^2, k_z = 1,3×10^{11} N/m^3) 174

Figure III-A-12: Courbe expérimentale présentant le signal des trois capteurs au cours de la rupture de l'assemblage. Le tracé correspondant au capteur 1 montre que la zone du joint de colle correspondante ne résiste plus à la traction: on a une nette augmentation de l'ouverture du joint de colle au niveau du capteur 1, alors qu'elle reste sensiblement la même au niveau des deux autres capteurs. 175

Figure III-A-13: Comparaison de l'évolution de la variable d'endommagement du modèle de premier gradient de l'endommagement avec le signal des trois capteurs de déplacement (valeurs des paramètres adaptées à la modélisation du fluage sur le palier de 5000s de l'expérience correspondante: C_{vit} = 4,2×10^7 J.s/m^2, ω = 0,015 J/m^2, k_z = 1,3×10^{11} N/m^3) 175

Figure III-A-14 : Résultat de la modélisation des données expérimentales par le modèle du premier gradient de l'endommagement amélioré pour une expérience de traction homogène à 5,5kN menée jusqu'à la rupture de l'assemblage. On trace également la courbe théorique correspondante pour la variable d'endommagement. Les valeurs des coefficients du modèle sont: C_{vit} = 7,2×10^4 J.s/m^2, k = 1,9×10^{12} N/m^3, ω = 10,3 J/m^2 et τ = 5500 s. 183

Figure III-A-15: Résultat de la modélisation des données expérimentales par le modèle du premier gradient de l'endommagement amélioré pour une expérience de recouvrance. Les valeurs des coefficients du modèle sont : C_{vit} = 7,2×10^4 J.s/m^2, k = 1,9×10^{12} N/m^3, ω = 10,3 J/m^2 et τ = 5500 s. 183

Figure III-B-1: Schéma de principe du montage de l'assemblage collé utilisé pour les essais en cisaillement pur. 185

Figure III-B-2 : Schéma de l'expérience de cisaillement sur des joints à double recouvrement. 186

Figure III-B-3 : Schémas des efforts s'exerçant sur un élément de plaque constituant l'assemblage collé 186

Figure III-B-4: Allure des efforts membranaires et du cisaillement (a), ainsi que des déplacements (b) prévus par un modèle élastique pour un joint acier/acier à double recouvrement dont les dimensions sont h=5mm, b=20mm, e=30mm et l=50mm, soumis à une force de traction de 2kN. 190

Figure III-B-5: Courbes force/allongement réalisées après différentes durées de traction du joint à double recouvrement à 10kN 194

Figure III-B-6: Evolution en fonction du temps d'essai cumulé d'un indicateur de l'endommagement de l'interface pour un joint à double recouvrement soumis à une force de 10kN 195

Figure III-B-7 : Courbes de relaxation à force imposée de 10kN, après différents cycles de chargement sur le joint à double recouvrement (allongement de 200 μm environ) 195

Annexes

Figure A3-1: Schéma d'une éprouvette parallélépipédique utilisée pour les mesures de prise en eau 219

Figure A3-2: Allure du profil de concentration dans les éprouvettes d'Eponal 380 au cours du temps pour une diffusion de type loi de Fick uniquement (bonne approximation du cas de l'eau distillée) avec $D=3.75\times10^{-13}$ m^2/s. 222

Figure A3-3: Assemblage collé de plaquettes d'acier inoxydable, utilisé pour les mesures d'absorption d'eau 223

Figure A3-4: Allure du profil de concentration dans un joint de colle d'Eponal 380 au cours du temps pour une diffusion de type loi de Fick uniquement (bonne approximation du cas de l'eau distillée) avec $D=3.75\times10^{-13}$ m^2/s. 226

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableau I-A-1: Exemples d'énergies de surface pour quelques matériaux courants (données du CETIM - Centre Technique des Industries Mécaniques) 23

Tableau A-I-2: Energies des différents types de liaisons intermoléculaires, d'après [22] 25

Tableau I-B-1: Compatibilité colle/matériau pour plusieurs matériaux de construction, d'après [29] 32

Chapitre II

Tableau II-A-1 : Système époxyde modèle EPIKOTE828/DETA 99

Tableau II-A-2 :Caractéristiques des systèmes époxydiques commerciaux mentionnées sur les notices techniques 100

Tableau II-A-3: Principaux résultats des analyses chimiques pour les différents systèmes époxydes étudiés (R se rapporte aux résines et D aux durcisseurs). 107

Tableau II-A-4 : Identification de certains constituants des adhésifs par spectroscopie IRTF (R se rapporte aux résines et D aux durcisseurs) 108

Tableau II-A-5: Températures de transition vitreuse mesurées en DSC au premier passage (T_g^1) et au deuxième passage (T_g^2) sur les différents systèmes époxydes après réticulation de plusieurs mois à température ambiante (vitesse de chauffe de 10°C/mn en DSC) 112

Tableau II-A-6: Grandeurs caractéristiques issues de l'analyse WLF pour les systèmes EPIKOTE/DETA et EPONAL 380. 117

Tableau II-B-1: Evolution de l'aire du pic endothermique en fonction du temps pour les systèmes EPIKOTE/DETA et EPONAL 380 (thermogrammes DSC réalisés avec une vitesse de chauffage de 10°C/mn) 120

Tableau II-B-2 : Rappel des taux de charges et de la nature des charges et des plastifiants identifiés par spectroscopie IRTF 128

Tableau II-B-3: Valeurs des paramètres d'absorption pour les différentes colles - La majuscule F se rapporte à la diffusion fickienne, et R au phénomène de relaxation - D est en m^2/s, k en s^{-2}, et m_F^∞ et m_R^∞ sont en pourcentage. L'erreur sur les différents paramètres est de l'ordre de 10% maximum. 127

Tableau II-B-4: Evolutions des concentrations en fonctions époxy et diol au cours de la réaction d'hydrolyse (n_i représente les quantités de matière et m_i les masses correspondantes) 132

Tableau II-B-5: Valeurs des paramètres de désorption à 20°C pour les différents adhésifs - La majuscule F se rapporte à la diffusion fickienne, et R au phénomène de relaxation - D est en m^2/s, k en s^{-2}, et m_F^∞ et m_R^∞ sont en pourcentage. L'erreur sur les différents paramètres est de l'ordre de 10% maximum. 136

Tableau II-B-6: Valeurs des paramètres du modèle permettant de simuler la réabsorption de l'EPONAL 380 (F se rapporte à la diffusion fickienne, et R à l'absorption par relaxation des chaînes). L'erreur sur les différents paramètres est de l'ordre de 10% maximum. 138

Tableau II-B-7: Propriétés mécaniques de l'Eponal 380 déterminées sur la presse Zwick après vieillissement humide à température ambiante dans l'eau distillée et dans la solution alcaline (moyennes sur 5 éprouvettes) 140

Tableau II-C-1: Evolution de l'aire des pics endothermiques liés au vieillissement physique en fonction du temps de conservation à 20°C. (*) L'aire est ramenée à la quantité de polymère effective dans l'adhésif EPONAL 380. 148

Tableau II-C-2 : Valeurs des paramètres du modèle d'absorption pour l'EPONAL 380 massique (F se rapporte à la diffusion fickienne, R au processus de relaxation des chaînes) 151

Tableau II-C-3: Valeurs des paramètres du modèle permettant de décrire la désorption de l'EPONAL 380 sous forme d'échantillon massique ou de joint pour les assemblages immergés dans la solution alcaline. 153

Tableau II-C-4: Valeurs des paramètres du modèle permettant de décrire les cinétiques de prise de masse du joint d'EPONAL 380 pour deux absorptions successives dans la solution alcaline. 154

Chapitre III

Tableau III-B-1: Valeurs des modules d'Young mesurés sur la partie linéaire des courbes force/allongement en fonction du temps d'essai cumulé (temps de maintien de la charge de 10kN) 194

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1 **THEILLOUT Jean-Noël**
Renforcement et réparation des ouvrages d'art par la technique des tôles collées
Th: Génie Civil, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1983

2 **SAUER J.**
New developments in composite bondings
Reinforced Plastics, 2001, February, pp 16-20

3 **HOLLAWAY L.C.**
The evolution and the way forward for advanced polymer composites in the civil infrastructure
Construction and Building Materials, 2003, 17, pp 365-378

4 **KARBHARI V.M., ZHAO L.**
Use of composites for 21st century civil infrastructure
Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 2000, 185, pp 433-454

5 **LAVIELLE L., SCHULTZ J.**
L'adhésion polymère-métal
Matériaux et Techniques, 1984, Juin-Juillet 1984, pp 215-222

6 **VALLAT M.F.**
Joints adhésifs et mesure de leur résistance
Matériaux et Techniques, 1989, Juillet-Août 1989, pp27-30

7 **BARQUINS M., FADEL K.**
Adhésion et collage
Découverte, 1999, 271, pp 31-46

8 **PETIT J.A.**
Bases scientifiques de l'assemblage par collage
Matériaux et Techniques, 1992, 4-5, pp 3-10

9 **MAC BAIN J.W., HOPKINS D.G.**
On adhesives and adhesive action
Journal of Physical Chemistry, 1925, 29, 2, pp 188-204

10 **MONTERNOT H., BENAZET D., ANCENAY H.**
Guide du collage du CETIM
Paris: Lavoisier, 1978 - 232p

11 **DERYAGIN B.V., KROTOVA N.A.**
Doklady Akademii Nauk SSSR, 1948, 61, p 849

12 **SKINNER S.M., SAVAGE R.L., RUTZLER I.E.**
Electrical phenomena in adhesion: electron atmosphers in dielectrics
Journal of Applied Physics, 1953, 24, p 438

13 **VOYUTSKII S.S.**
Autohesion and adhesion of high polymers
New-York: Wiley Interscience, 1963

14 **DE GENNES P.G.**
Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles
Journal of Chemical Physics, 1971, 55, pp 572-579

15 **SHARPE L.H., SCHONHORN H.**
Surface energetics, adhesion and adhesive joints
In: Contact angle, wettability and adhesion / ed par F.M. FOWKES
Washington: American Chemical Society, 1964, p 189 - (Advances in Chemistry Series, 43)

16 **BIKERMAN J.J.**
Causes of poor adhesion: weak boundary layers
Industrial and Engineering Chemistry, 1967, 59, 9, pp 40-44

17 **ROY A.**
Comportement mécanique en sollicitation monotone et cyclique d'assemblages collés composite-composite et composite-acier - 213p
Th: Science des Matériaux, Université de Poitiers - ENSAM, 1994

18 **BENZARTI K., CHAUSSADENT T., MOUTON Y.**
Adhesively bonded joints in civil engineering: some physico-chemical aspects interesting mechanical behaviour
In: Novel Approaches in Civil Engineering / ed. par M. FREMOND et F. MACERI
Berlin: Springer-Verlag, 2004 - pp 91-101 - (Lecture Notes in Applied and Computational Mechanics)

19 **GENT A.N., SCHULTZ J.**
Effect of wetting liquids on the strength of adhesion of viscoelastic materials
Journal of Adhesion, 1972, 3, 1, p 281

20 **GAY C., LEIBLER L.**
Theory of tackiness
Physical Review Letter, 1999, 82, pp 936-939

21 **SCHINDEL-BIDINELLI E.H.**
Pratique du collage industriel
Paris: Lavoisier, 1992 - 264p - (Technique et Documentation)

22 **HAIDARA H.**
Mécanismes fondamentaux du mouillage et de l'adhésion
JADH'2001 (8-12 Octobre 2001 ; Lège-Cap Ferret)
Société Française du Vide - 11èmes Journées d'Etude sur l'Adhésion, 2001 - Session de Formation - pp 1-19

23 **CARLAC'H D., HEMERY Y.**
Etude prospective sur le collage en France
Etude réalisée par Développement et Conseil pour le compte de la Digitp/Simap, décembre 2002, 237p
http://www.industrie.gouv.fr/pdf/collage.pdf

24 Pour en savoir plus sur le collage
http://materiaux.ecam.fr/savoirplus/collage/+Collage.html

25 **LAGRACIE I., SAINT-DRENANT S.**
Le collage structural
Etude réalisée en décembre 1998
http://www.utc.fr/dess/gti/accueil/05_techno_cles/collage_structural/collage.htm

26 **YOUNG R.J., LOVELL P.A.**
Introduction to Polymers - Second Edition
Londres: Chapman &Hall, 1991, 443p

27 **MOSS P.J., BATCHELAR M.L.**
Structural bonding using epoxy resin adhesives
New Zealan Engineering, 1975, 15 février 1975, pp 45-52

28 **SUAREZ J.C., DIEZ DE ULZURRUN I., BIEZMA M.V., et al.**
Case studies in adhesives selection
Journal of Materials Processing Technology, 2003, vol. 143-144, pp 219-224

29 **ISMRA en collaboration avec la Chambre des Métiers de Basse-Normandie**
Assembler par collage
Paris: Institut Supérieur des Métiers, 1994, 64p - (Guides Techniques de l'Artisan)

30 **WILLIAMS M.L., LANDEL R.F., FERRY J.D.**
The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids
Journal of the American Chemical Society, 1955, 77, 14, pp 3701-3707

31 **GIBBS J.H., DI MARZIO E.A.**
Nature of the glass transition and the glassy state
Journal of Chemical Physics, 1958, 28, pp 373-383

32 **VERDU J.**
Vieillissement des Plastiques
Paris : AFNOR Technique, 1984

33 **BARRAL L, CANO J., LOPEZ J., et al.**
Physical aging of an epoxy/cycloaliphatic amine resin
European Polymer Journal, 1999, 35, pp 403-411

34 **HUTCHINSON J.M.**
Physical aging of polymers
Progress in Polymer Science, 1995, 20, pp 703-760

35 **DOOLITTLE A.K.**
Studies in Newtonian flow II. The dependence of the viscosity of liquids on free-space
Journal of Applied Physics, 1951, 22, pp 1471-1475

36 **COHEN M.H., TURNBULL D.**
Molecular transport in liquids and glasses
Journal of Chemical Physics, 1959, 31, 5, pp 1164-1169

37 **MOYNIHAN C.T., EASTEAL A.J., DE BOLT M.A., et al.**
Dependence of the Fictive Temperature of Glass on Cooling Rate
Journal of the American Ceramics Society, 1976, 59, 1-2, pp 12-16

38 **WILLIAMS G., WATTS D.C.**
Non-symmetrical dielectric relaxation behavior. arising from a simple empirical decay function
Transactions of the Faraday Society, 1970, 66, pp80-85

39 **WANG B., GONG W., LIU W.H. et al.**
Influence of physical aging and side group on the free volume of epoxy resins probed by positron
Polymer, 2003, 44, pp 4047-4052

40 **KOVACS A.J., AKLONIS J.J., HUTCHINSON J.M., et al.**
Isobaric Volume and Enthalpy Recovery of Glasses II. A Transparent Multiparameter Theory
Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1979, 17, 7, pp 1097-1162

41 **ROBERTSON R.E., SIMHA R., CURRO J.G.**
Free Volume and the Kinetics of Aging of Polymer. Glasses
Macromolecules, 1984, 17, pp 911-919

42 **NGAI K.L.**
Universality of low-frequency fluctuation, dissipatin and relaxation properties of condensed matter. I
Comments on Solids State Physics, 1979, 9, pp 127-139

43 **ZHOU J., LUCAS J.P.**
Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy
Polymer, 1999, 40, pp 5505-5512

44 **APICELLA A., NICOLAIS L., DE CASTALDIS C.**
Characterization of the morphological fine structure of commercial thermosetting resins through hygrothermal experiments
Advances in Polymer Science, 1985, 66, pp 189-207

45 **LUO S., LEISEN J., WONG C.P.**
Study on mobility of water and polymer chain in epoxy and its influence on adhesion
Journal of Applied Polymer Science, 2002, 85, pp 1-8

46 **FERNÁNDEZ-GARCÍA M., CHIANG M.Y.M.**
Effect of hygorthermal aging history on sorption process, swelling, and glass transition temperature in a particle-filled epoxy-based adhesive
Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84, pp 1581-1591

47 **ZHOU J., LUCAS J.P.**
Hygrothermal effects of epoxy resins. Part II: variations of glass transition temperature
Polymer, 1999, 40, pp 5513-5522

48 **HAN S.O., DRZAL L.T.**
Water absorption effects on hydrophilic polymer matrix of carboxyl functionalized glucose resin and epoxy resin
European Polymer Journal, 2003, 39, pp 1791-1799

49 **IVANOVA K.I., PETHRICK R.A., AFFROSSMAN S.**
Investigation of hydrothermal ageing of a filled rubber toughened epoxy resin using dynamic mechanical thermal analysis and dielectric spectroscopy
Polymer, 2000, 41, pp 6787-6796

50 **NOGUEIRA P., RAMIREZ C., TORRES A. et al.**
Effect of water sorption on the structure and mechanical properties of an epoxy resin system
Journal of Applied Polymer Science, 2001, 80, pp 71-80

51 **ZANNI-DEFFARGES M.P., SHANAHAN M.E.R.**
Diffusion of water into an epoxy adhesive: comparison between bulk behaviour and adhesive joints
International Journal of Adhesion and Adhesives, 1995, 15, pp 137-142

52 **TU L., KRUGER D.**
Engineering properties of epoxy resins used as concrete adhesives
ACI Materials Journal, 1996, 93, 1, pp 26-35

53 **COGNARD J.**
Blistering of glass-epoxy amine adhesive joints in water vapour at high pressure. An indication of interfacial crumpling
Journal of Adhesion, 1994, 47, pp 83-93

54 **BOWDITCH M.R.**
The durability of adhesive joints in the presence of water
International Journal of Adhesion and Adhesives, 1996, 16, pp 73-79

55 **BISTAC S., VALLAT M.F., SCHULTZ J.**
Durability of steel/polymer adhesion in an aqueous environment
International Journal of Adhesion and Adhesives, 1998, 18, pp 365-369

56 **BREWER D., GASPARINI D.A., ANDREANI J.**
Diffusion of water in steel-to-steel bonds
Journal of Structural Engineering, 1990, 116, 5, pp 1180-1198

57 **PRITCHARD G., SPEAKE S.D.**
The use of water absorption kinetic data to predict laminate property changes
Composites, 1987, 18, 3, pp 227-232

58 **BERENS A.R., HOPFENBERG H.B.**
Diffusion and relaxation in glassy polymer powders: 2. Separation of diffusion and relaxation parameters
Polymer, 1978, 19, pp 489-496

59 **ROSA F., BORDADO J., CASQUILHO M.**
Kinetics of water absorbency in AA/AMPS copolymers: applications of a diffusion-relaxation model
Polymer, 2002, 43, pp 63-70

60 **TCHARKHTCHI A., BRONNEC P.Y., VERDU J.**
Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol-3,5-2,4-diaminotoluene networks
Polymer, 2000, 41, pp 5777-5785

61 **JACQUES B., WERTH M., MERDAS I., et al.**
Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water
Polymer, 2002, 43, pp 6439-6447

62 **MERDAS I., THOMINETTE F., VERDU J.**
Hydrolytic ageing of polyamide 11 - effect of carbon dioxyde on polyamide 11 hydrolysis
Polymer Degradation and Stability, 2003, 79, pp 419-425

63 **PFAFF F.A., GELFANT F.S.**
Osmotic blistering of epoxy coatings on concrete
Journal of Protective Coatings & Linings, 1997, december 1997, pp 52-64

64 **CASTAING P.**
Vieillissement des matériaux composites verre-polyester en milieu marin: délaminage d'origine osmotique - 143p
Th: Matériaux, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1992

65 **MAUGIS D.**
Contact, Adhesion and Rupture of elastic solids
Berlin: Springer-Verlag, 2000 - 414p - (Solid State Sciences - 130)

66 **GRIFFITH A.A.**
The phenomenom of rupture and flow in solids
Philosophical Transaction of the Royal Society (London), 1920, A221, pp 163-198

67 **WILLIAMS M.L.**
On the stress distribution at the base of a stationary crack
Journal of Applied Mechanics, 1957, 79, pp 109-144

68 **IRWIN G.R.**
Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate
Journal of Applied Mechanics, 1957, 79, pp 361-364

69 **IRWIN G.R.**
Fracture mechanics
In: Structural Mechanics / Ed. par J.N. GOODIER et N.J. HOFF
Elmsford: Pergamon, 1960 - pp 557-591

70 **RICE J.R.**
Mathematical Analysis in the mechanics of fracture
In: Fracture - volume 2 / Ed. par H. LIEBOWITZ
New-York: Academic, 1968, pp191-311

71 **WILLIAMS M.L.**
The stresses around a fault or a crack in dissimilat media
Bulletin of the Sismological Society of America, 1959, 49, 2, pp 199-204

72 **ENGLAND A.H.**
A crack between dissimilar media
Journal of Applied Mechanics, 1965, 32, pp 400-402

73 **ERDOGAN F.**
Stresses distribution in bonded dissimilar materials with cracks
Journal of Applied Mechanics, 1965, 32, pp 403-410

74 **MALYSHEV B.M., SALGANIK R.L.**
The strength of adhesive joints using the theory of crack
International Journal of Fracture Mechanics, 1965, 1, pp 114-128

75 **LEGUILLON D., MARION G., HARRY R., et al.**
Amorçage du délaminage entre bords libres des stratifiés croisés. Etude de deux critères
In: Comptes Rendus des Onzièmes Journées Nationales sur les Composites (JNC11, 1998, Arcachon)- Volume II / Ed. par J. LAMON et D. BAPTISTE
Paris: AMAC - 1998 - pp 1379-1388

76 **HASHIN Z.**
Finite thermoelastic fracture criterion with application to laminate cracking analysis
Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1996, 44, 7, pp 1129-1145

77 **FRANCFORT G.A., MARIGO J.J.**
Revisiting brittle fracture as an energy minimization problem
Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1998, 46, 8, pp 1319-1342

78 **LEMAITRE J., CHABOCHE J.L.**
Aspect phénoménologique de la rupture par endommagement
Journal de Mécanique Appliquée, 1978, 2, pp 317-365

79 **GERMAIN P., NGUYEN Q.S., SUQUET P.**
Continuum thermodynamics
Journal of Applied Mechanics, 1983, 3, pp 1010-1020

80 **DUGDALE D.S.**
Yielding of steel sheets containing slits
Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1960, 8, pp 100-104

81 **BARENBLATT G.I.**
The mathematical theory of equilibrium cracks in brittle fracture
Advances in Applied Mechanics, 1962, 7, pp 55-129

82 **MONERIE Y.**
Fissuration des matériaux composites: Rôle de l'interface fibre/matrice
Th: Mécanique, Université d'Aix-Marseille II, 2000

83 **PALMER A.C., RICE J.R.**
The growth of slip surfaces in the progressive failure of overconsolidated clay
Proceedings of the Royal Society of London, 1973, A332, pp 527-548

84 **NEEDLEMAN A.**
A continuum model for void nucleation by inclusion debonding
Journal of Applied Mechanics, 1987, 54, pp525-531

85 **NEEDLEMAN A.**
An analysis of tensile decohesion along an interface
Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1990, 38, 3, pp 289-324

86 **TVERGAARD V.**
Effect of fiber debonding in a whisker-reinforced metal
Materials Science and Engineering, 1990, A125, pp 203-213

87 **MICHEL J.C., SUQUET P., THEBAUD F.**
Une étude théorique et numérique de la décohésion d'interface dans les composites à matrice métallique et renfort particulaire
In: Comptes Rendus des Huitièmes Journées Nationales sur les Composites (JNC8, 1992, Palaiseau) / Ed. par O. ALLIX, J. FAVRE et P. LADEVEZE
Paris: AMAC, 1992, pp 835-846

88 **MICHEL J.C., SUQUET P., THEBAUD F.**
Une modélisation du rôle des interfaces dans le comportement des composites à matrice métallique
Revue Européenne des Elements Finis, 1994, 3, 4, pp573-595

89 **ALLIX O., LADEVEZE P., CORIGLIANO A.**
Damage analysis of interlaminar fracture specimens
Composites Structures, 1995, 31, 1, pp 61-74

90 **FREMOND M.**
Adhérence des solides
Journal de Mécanique théorique et Appliquée, 1987, 6, 3, pp 383-407

91 **CANGEMI L., COCU M., RAOUS M.**
Adhesion and friction model for the fiber/matrix interface of a composite
In: Third Biennal Joint Conference on engineering system design and analysis - volume 4 (1996, Montpellier) / Ed. A LAGARDE
New York: ASME, 1996, pp 157-163

92 **CANGEMI L..**
Frottement et adhérence: modèle, traitement numérique et application à l'interface fibre/matrice
Th: Mécanique des Solides, Université de la Méditerranée, Aix-Marseille II, 1997

93 **RAOUS M., CANGEMI L., COCU M.**
Un modèle couplant adhérence et frottement pour le contact entre deux solides déformables
Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, 1997, t.325, Série IIb, pp 503-509

94 **RAOUS M.**
Quasistatic Signorini Problem with Coulomb friction and coupling to adhesion
In: New Developments in Contact Problems / Ed. P. Wriggers et P. Panagiotopoulos
Berlin: Springer-Verlag, 1999 - 246p - (CISM Courses and Lectures - 384)

95 **RAOUS M., CANGEMI L., COCU M.**
A consistent model coupling adhesion, friction and unilateral contact
Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 1999, 177, pp 383-399

96 **RAOUS M., MONERIE Y.**
Unilateral contact, friction and adhesion : 3D cracks in composite materials
In: Contact Mechanics, Proceedings of the 3rd Contact Mechanics Symposium (CMIS, June 17-21 2002, Praia da Consolação, Peniche, Portugal) / Eds J.A.C. Martins et M.D.P. Monteiro Marques
Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002 – 448p – (Solid Mechanics ans its Applications – 103)

97 **RAOUS M.**
Friction and Adhesion
A paraître dans: Theoretical and Numerical Nonsmooth Mechanics – dedicated to 80th birthday of J.J. Moreau, Série: Advances in Mechanics and Mathematics, chez Kluwer Academic Publishers

98 **CHABOCHE J.L., GIRARD R., SCHAFF A.**
On the interface debonding model
International Journal of Damage Mechanics, 1997, 6, pp 220-257

99 **POINT N., SACCO E.**
A delamination model for laminated composites
International Journal of Solids and Structures, 1996, 33, 4, pp 483-509

100 **TRUONG DINH TIEN J.M.**
Contact avec adhérence - 127p
Th.: Mécanique, Université de Paris VI, 1990

101 **NEDJAR B., FREMOND M.**
Damage, gradient of damage and principle of virtual power
International Journal of Solids and Structures, 1996, 33, 8, pp 1083-1103

102 **RAOUS M., CANGEMI L., COCU M.**
A consitent model coupling adhesion, friction and unilateral contact
Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 1999, 177, pp 383-399

103 **FRAGA F., CASTRO-DIAZ C., RODRIGUEZ-NUNEZ E. et al.**
Physical aging for an epoxy network diglycidyl ether of bisphenol A/m-xylenediamine
Polymer, 2003, 44, 5779-5784

104 **MONERIE Y., RAOUS M., LEROY F.-H. et al.**
Comparaison de lois d'interface fibre/matrice sur la base d'un modèle uniaxiald'expérience de micro-indentation
In : Actes des 11èmes Journées Nationales sur les Composites / Eds J. Lamon et D Baptiste
Paris : AMAC, 1998 – pp 565-574

105 **MONERIE Y., RAOUS M.**
A model coupling adhesion to friction for the interaction between a crack and a fibre/matrix interface
Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik, 2000, 80, S1, pp S205-S208

106 **NACIRI T., EHRLACHER A., CHABOT A.**
Interlaminar stress analysis with a new multiparticle modelization of multilayered materials (M4)
Composites Science and Technology, 1998, 58, pp337-343