

Mécanismes d'adhésion sur tôles grasses et tenue mécanique en milieu humide

Marc Greiveldinger

▶ **To cite this version:**

Marc Greiveldinger. Mécanismes d'adhésion sur tôles grasses et tenue mécanique en milieu humide. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2000. Français. NNT : . tel-00005635

HAL Id: tel-00005635

https://pastel.hal.science/tel-00005635

Submitted on 5 Apr 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.

ECOLE DES MINES DE PARIS

Collège doctoral

N° attribué par la bibliothèque

□□□□□□□□□□□□

THESE

présentée par

Marc GREIVELDINGER

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE PARIS

Spécialité "Sciences et Génie des Matériaux"

MECANISMES D'ADHESION SUR TÔLES GRASSES ET TENUE MECANIQUE EN MILIEU HUMIDE

Soutenue le 26 avril 2000

Membres du Jury

Pr.	J. A.	PETIT	Président
Pr.	L.	LEGER	Rapporteur
Dr.	B.	DESBAT	Rapporteur
Mr.	D.	JACQUET	Industriel
Dr.	D.	VERCHERE	Industriel
Pr.	M.E.R.	SHANAHAN	Directeur de thèse

Centre des Matériaux P.M. Fourt de l'Ecole des Mines de Paris
BP.87 91003 EVRY Cedex

A ma famille.

REMERCIEMENTS

Ce doctorat est une convention CIFRE menée à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris en collaboration avec l'Institut de Recherche de la SIDérurgie (Groupe USINOR). A ce titre, je remercie Monsieur J.P. TROTTIER (Directeur du Centre des Matériaux P.M. Fourt de l'ENSMP) et Monsieur P. PETIT (Directeur de l'IRSID) pour m'avoir accueilli dans leur établissement respectif, ainsi que l'ANRT pour le soutien financier de cette étude.

J'exprime ma gratitude envers Monsieur J.A. PETIT, Madame L. LEGER et Monsieur DESBAT qui m'ont fait l'honneur d'être respectivement président, rapporteur et rapporteur bis de mon jury de thèse.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance à Monsieur M.E.R. Shanahan, Directeur de recherche au CNRS et responsable du laboratoire Adhésion, Mouillage, Collage, pour la confiance qu'il m'a accordée durant ces trois années de thèse.

Pour m'avoir donné une vision industrielle de la recherche et de ses contraintes, je remercie Monsieur D. VERCHERE, responsable de l'activité métal/polymère de l'IRSID.

Je tiens à exprimer ici toute mon amitié et mes remerciements à mes deux techniciens favoris, sans qui, ce travail ne serait pas ce qu'il est aujourd'hui :
-Yann AURIAC, technicien hors pair de l'équipe AMC : que de chemin parcouru ensemble, et notamment cette "fin de thèse". Merci pour ton soutien de tous les jours, camarade, que ce soit au labo ou hors labo,
- Denis JACQUET, expert infrarouge et pilier de l'activité métal/polymère de l'IRSID : merci pour tes conseils, pour ta vision scientifique, pour ta vivacité d'esprit ... mais aussi pour ces p'tits repas au resto entre midi et 14h.

Pour le travail, oh combien long et délicat, de relecture et de correction des "quelques fautes d'orthographe" de mon manuscrit (les personnes qui me connaissent bien mesureront l'ironie de cette phrase), je tiens à remercier ma soeur Agnès.

Que se voient remercier pour leur apport scientifique et non scientifique : Nicola P., Marielle F.C. et Fabienne P.

J'exprime également toute ma sympathie au personnel administratif, aux techniciens, ingénieurs et thésards (anciens et actuels) du CdM et de l'IRSID, pour leur aide et notamment, Anne P., Eric F., Lionel P., Serge G., Alexis P., Stéphanie R., Pamela A., Claudia S.,- mais aussi FC, XB, AG, ...

Enfin, ce travail n'aurait sans doute jamais abouti sans le soutien (tant moral que matériel) de ma famille et belle famille. Merci à Christelle, ma femme, qui a su me supporter (aux deux sens du terme) malgré mes horaires et mes humeurs, et à Yann, mon p'tit bonhomme, pour sa joie de vivre et l'équilibre qu'il m'a apporté.

RESUME

Le collage est largement utilisé dans l'industrie automobile comme mode d'assemblage de tôles grasses. Or, le lubrifiant initialement présent entre la tôle et l'adhésif peut dans certains cas poser problème et conduire à une déchéance de l'assemblage collé (avant ou après vieillissement). L'objectif de cette étude est de fournir des démarches et méthodes permettant d'acquérir une meilleure compréhension des phénomènes et mécanismes régissant le collage de tôles huilées.

Le système étudié est semi industriel (tôle galvanisée, huile et cycle de cuisson industriels, adhésif époxydique modèle).Basée sur l'analyse de l'assemblage avant et après cuisson, une approche multitechnique a permis de montrer que le contact tôle/adhésif s'établit par diffusion du lubrifiant dans l'adhésif. Cette approche a été complétée par une étude dynamique des phénomènes. Ainsi, la formation des interphases substrat/huile/adhésif a été suivie de façon continue au cours du cycle thermique de cuisson de l'adhésif. Ceci nous a permis de mieux appréhender le comportement et devenir de l'huile au sein de l'assemblage, par exemple a- en établissant la chronologie des phénomènes de diffusion d'huile et de réticulation de l'adhésif, b- en déterminant l'influence de l'huile sur les cinétiques et mécanismes de réticulation et de formation des interphases, et c- en identifiant les paramètres clefs de la compatibilité huile/adhésif (viscosité de l'adhésif, charges, solubilité et évolution des masses moléculaires).

Enfin, des essais mécaniques (torsion et traction cisaillement, avant et après vieillissement hygrothermique) ont montré une faible influence de l'huile sur la robustesse des assemblages.

Au delà de la caractérisation de notre système particulier, nos travaux ont été menés de façon à fournir et valider des démarches et appareillages utilisables pour une large gamme de systèmes modèles ou industriels.

Mots clés: adhérence, adhésion, ATR, colles époxy, essais mécaniques, huile, tôles grasses, mouillabilité, vieillissement.

ABSTRACT

Structural adhesives are increasingly being used in the automotive industry for bonding oil-contaminated steel. As a consequence, oil originally at the steel/adhesive interface may potentially modify both initial and long-term behaviour. The aim of this thesis is to supply some approaches and methods for a better understanding of phenomena and mechanisms occurring during the formation of this assemblage.

The study was undertaken using semi industrial materials : the galvanised steel, the oil and the curing process are industrial ; the epoxy resin is model.With a multitechnics approach (before and after the cure), it has shown that the contact between the galvanised steel and the epoxy resin was established by diffusion of oil towards the bulk resin. With an aim to study interphase formation (substrate/oil/adhesive) during the curing process of the adhesive, a dynamic approach has been developed. As a result, a better understanding of the behaviour and localisation of oil in the structural joint has been obtained. For example, our results point out : a- the importance of chronology in the phenomena of oil-elimination and curing within the interphase, b- the poor perturbations of oil on the kinetics and mechanisms of interphase formation, and c- the key parameters of oil/adhesive compatibility (viscosity, fillers, solubility and molecular mass evolution).

Finally, the mechanical behaviour of structural joints are estimated (by torsion test and single lap shear test). With the system studied, at least, the presence of oil did not significantly influence the mechanical performance.Beyond the characterisation of our system, methods and approaches developed in this work could be used for numerous system model or industrial.

Key words: adherence, adhesion, ageing, ATR, epoxy adhesives, mechanical tests, oil, oiled steel, weeting.

SOMMAIRE

Introduction.....1

Chapitre 1 : Collage structural et problématique.....3

I. L'adhésion structural 4
I.1. Définition 4
I.2. Théories de l'adhésion 4
I.2.1. Théorie mécanique 5
I.2.2. Théories spécifiques 5
I.2.3. Théories "massiques" 7
I.3. Adhérence : comportement mécanique des assemblages structuraux 8
I.3.1. Essais mécaniques : généralités 8
I.3.2. Facteurs influençant le comportement des joints structuraux 10
II. Les adhesifs epoxydiques 11
II.1. Généralités 11
II.1.1. Les prépolymères époxydiques 12
II.1.2. Les durcisseurs 13
II.1.3. Les additifs 13
II.2. Réticulation du système prépolymère époxydique/dicyandiamide 14
II.3. Réseau formé et caractéristique physico-chimique 17
III. Collage structural dans l'industrie automobile 18
III.1. Généralités 18
III.2. Intérêts du collage structural dans l'automobile 20
III.3. Limitations du collage structural 20
III.4. Bilan 21
IV. Problématique du collage de tôles grasses et démarche 21
IV.1. Problématique 22
IV.2. Etat des connaissances 23
IV.2.1. Compréhension des phénomènes rendant possible le collage de tôles huilées 23
IV.2.2. Performances mécaniques d'assemblages réalisés sur tôles huilées 28
IV.2.3. Bilan 30
IV.3. Axes de recherche et démarche adoptée 30
IV.3.1. Axes de recherche 30
IV.3.2. Choix de la démarche scientifique et méthodologique 31
V. Conclusion 34

Chapitre 2 : Matériaux et techniques expérimentales.....35

I. Matériaux 36
I.1. Tôle 36
I.2. Huile 37
I.3. Adhésifs structuraux 38
I.3.1. Formulation 38
I.3.2. Charge 39
II. Techniques expérimentales 40
II.1. Préparation des assemblages collés sur tôles grasses 40

II.1.1. Préparation des substrats 40
II.1.2. Réalisation de l'adhésif 41
II.1.3. Cycle thermique de réticulation 42
II.2. Techniques d'analyse des surfaces et interfaces 42
II.2.1. Par Spectrométrie InfraRouge à Réflexion Totale Atténuée au cours du cycle thermique de réticulation 42
II.2.2. Par mouillage en température 49
II.3. Techniques d'essais mécaniques 51
II.3.1. Elaboration des joints structuraux 51
II.3.2. Essais mécaniques 55
II.3.3. Conditions de vieillissement 58

Chapitre 3 : Mécanismes d'adhésion en présence d'huile – Devenir de l'huile 59

I. Démarche 60
II. Hypothèse du contact adhesif/substrat par chassage thermodynamique 61
II.1. Considération thermodynamique 62
II.2. Test avant cuisson par analyse ATR 65
II.2.1. Résultats 66
II.2.2. Domaine de validité 68
II.3. Test après cuisson par observation de fractures cryogéniques 71
Principe 71
II.3.2. Résultats 72
III. Hypothèse du contact adhesif/substrat par diffusion d'huile dans l'adhésif 73
III.1. Localisation de l'huile par marquage 73
III.1.1. Principe 74
III.1.2. Application et observation 76
III.1.3. Validation et limitations de la méthode 78
III.2. Localisation de l'huile par observation MEB 82
III.2.1. Principe 82
III.2.2. Application et observation 83
III.2.3. Validation et limitations 86
III.3. Détermination du gradient de concentration de l'huile dans l'adhésif 88
III.3.1. Principe et intérêt de cette approche 88
III.3.2. Application et observation 89
III.3.3. Limitations 90
IV. Bilan 90
IV.1. Bilan des mécanismes d'adhésion en présence d'huile 90
IV.2. Bilan de la localisation d'huile au sein de l'assemblage gras collé 92
IV.3. Discussion 93

Chapitre 4 : Influence de l'huile sur la formation des interphases et sur le comportement de l'adhésif 95

I. Suivi continu par ATR de l'interphase au cours du cycle thermique de cuisson 96
I.1. Objectif de la cellule ATR chauffante 97
I.1.1. Intérêt 97
I.1.2. Systèmes étudiés 98

I.2. Résultats "bruts" 99
I.2.1. Série de spectres obtenus en fonction de la température 100
I.2.2. Observations 100
I.3. Critères de suivi des phénomènes et traitement des résultats bruts 103
I.3.1. Définition des critères 103
I.3.2. Traitement de l'information 105
I.3.3. Reproductibilité 107
I.4. Suivi des phénomènes se déroulant à l'interphase en fonction du cycle de cuisson . 108
I.4.1. Diffusion d'huile 109
I.4.2. Réticulation de l'adhésif au sein de l'interphase 111
I.4.3. Chronologie des phénomènes 115
I.5. Résidus d'huile à l'interphase 118
I.5.1. A chaud 118
I.5.2. Après retour à température ambiante 119
I.6. Influence des charges 120
I.6.1. Sur la diffusion d'huile 121
I.6.2. Sur la réaction de réticulation 122
I.6.3. Sur la quantité d'huile résiduelle à l'interphase après retour à température ambiante 122
I.7. Bilan 124
II. Influence de l'huile sur l'étalement de l'adhésif sur tôle galvanisée 127
II.1. Influence sur l'évolution des angles de contact 128
II.1.1. Observation de l'état initial et final 129
II.1.2. Evolution des angles de contact au cours du cycle thermique de cuisson 130
II.1.3. Modèle prédictif de l'étalement d'une goutte d'adhésif au cours de sa cuisson .. 140
II.2. Démonstration de l'existence d'un film précurseur d'adhésif sur la tôle 145
II.2.1. Observation d'un halo autour de la goutte d'adhésif déposée sur la tôle huilée . 145
II.2.2. Caractérisation de la nature de ce halo 146
II.3. Bilan 155
III. Discussion 157

Chapitre 5 : Caractérisation mécanique d'assemblages de tôles huilées avant et après vieillissement 162

I. Essais mecaniques 163
I.1. Essai de torsion 164
I.1.1. Principe de mesure 164
I.1.2. Correction des grandeurs mécaniques mesurées 166
I.2. Essai de traction cisaillement 167
II. Caractérisation à l'état initial 169
II.1. Caractérisation mécanique par l'essai de torsion 169
II.1.1. Influence de l'état de surface du cylindre 169
II.1.2. Dispersion des résultats 171
II.1.3. Influence de l'huile 172
II.2. Caractérisation mécanique par traction cisaillement 174
II.2.1. Dispersion des résultats 174
II.2.2. Influence de l'huile et de sa composition 175
II.2.3. Influence des charges 177
II.3. Bilan 177

III. Caractérisation mécanique des assemblages après vieillissement hygrothermique..... 178
III.1. Evolution des caractéristiques en torsion 178
III.1.1. Influence de l'huile sur les grandeurs mécaniques 178
III.1.2. Influence de l'huile sur les faciès de rupture 183
III.2. Evolution des caractéristiques en traction cisaillement 186
III.2.1. Influence de l'huile et de sa composition 186
III.2.2. Influence des charges 189
III.3. Bilan..... 190
IV. Discussion 192

Conclusions et perspectives……..197

Annexes

1- Détermination des contributions aux énergies libres de surface par mouillabilité
2- Algorithme du programme d'acquisition et de traitement des angles de contact

INTRODUCTION

Le monde des adhésifs est entré depuis quelques années dans une phase de profonde mutation qui se manifeste par l'apparition sur le marché de produits sans cesse plus performants et par conséquent plus complexes. Si de plus en plus d'applications industrielles favorisent la solution collage au détriment des procédés plus classiques (tels que le rivetage, vissage, soudage, ...), c'est pour les nombreux avantages offerts par ce procédé : meilleure résistance à la fatigue et à la corrosion, étanchéité à l'eau des corps creux, allégement des structures, diminution des concentrations de contraintes inhérentes à la perforation des tôles, ...

Dans le domaine automobile, les colles représentent en moyenne 3 Kg du poids d'un véhicule de tourisme et cette quantité ne cesse de croître. En outre, les tôles commercialisées par les sidérurgistes sont recouvertes sur la ligne de production d'une huile (en quantité variable une fois chez le client, entre 1 et 3 g/m² suivant leur position durant le transport et le stockage...) jouant le double rôle d'agent anti-corrosion et de lubrifiant d'emboutissage. Or, les constructeurs automobiles réalisent des assemblages collés sans dégraissage préalable des tôles afin de gagner une étape du process de fabrication, ce qui peut parfois poser des problèmes. En effet, le comportement des lubrifiants situés initialement à l'interface entre la tôle et la colle va conditionner la qualité de l'assemblage collé non seulement à l'état initial mais aussi au cours de son utilisation (rôle néfaste de la température et de l'humidité).

Pour cette thèse, nous nous restreignons à un système semi-industriel pour être à la fois proche des assemblages réels tout en limitant leur complexité, et ce afin d'obtenir une meilleure compréhension des mécanismes fondamentaux et des paramètres influants. Pour ces raisons, une tôle galvanisée, une huile de protection et un cycle de cuisson industriel ont été considérés. Pour l'adhésif, une résine époxydique modèle (de composition connue et entrant dans la formulation de nombreuses colles industrielles) a été retenue.

Dans ce contexte, la problématique de cette étude est de mieux comprendre les mécanismes d'adhésion sur tôles grasses galvanisées et la tenue de tels assemblages en milieu

humide. Les recherches réalisées pour notre cas particulier ont été menées de façon à définir et mettre au point des démarches, à identifier des paramètres clefs et éventuellement à établir des tests prédictifs pouvant être applicables à une large gamme de systèmes.

Ce mémoire de thèse s'articule autour de cinq chapitres :

Le premier présente l'état des connaissances concernant l'adhésion structurale, les adhésifs époxydiques, le collage dans l'industrie automobile et plus spécifiquement sur tôles grasses. Cette partie a permis d'identifier les différents axes de recherches envisageables pour étudier notre sujet ainsi que la démarche que nous avons adopté.

Le deuxième chapitre décrit les matériaux et les techniques expérimentales utilisés. Une attention particulière est portée d'une part sur la préparation des assemblages collés sur tôles huilées, et d'autre part sur les techniques d'analyse de surfaces et interfaces innovantes employées ainsi que sur les essais mécaniques utilisés (sollicitations en torsion et en traction cisaillement).

L'identification des mécanismes d'adhésion en présence de lubrifiant et la localisation de l'huile au sein de l'assemblage font l'objet du troisième chapitre. Nous avons pour cela mis au point une démarche multi techniques permettant de tester les hypothèses de chassage et d'absorption de l'huile par l'adhésif.

Le quatrième chapitre étudie l'influence de l'huile sur la formation des interphases et sur le comportement des adhésifs. Grâce à des appareillages développés spécifiquement pour notre sujet, il a été possible de suivre *in situ* et en continu (au cours du cycle thermique de cuisson de la colle) les phénomènes de diffusion de l'huile vers l'adhésif massique, de réticulation à l'interphase et d'étalement de l'adhésif sur la tôle galvanisée (qu'elle soit dégraissée ou huilée).

Enfin, le dernier chapitre compare la tenue mécanique (essais de torsion et de traction cisaillement) des assemblages réalisés sur tôles huilées et dégraissées, avant et après un vieillissement hygrothermique.

Chapitre 1

Collage structural et problématique

I. L'adhésion structural 4
I.1. Définition 4
I.2. Théories de l'adhésion 4
I.2.1. Théorie mécanique 5
I.2.2. Théories spécifiques 5
I.2.3. Théories "massiques" 7
I.3. Adhérence : comportement mécanique des assemblages structuraux 8
I.3.1. Essais mécaniques : généralités 8
I.3.2. Facteurs influençant le comportement des joints structuraux 10
II. Les adhesifs epoxydiques 11
II.1. Généralités 11
II.1.1. Les prépolymères époxydiques 12
II.1.2. Les durcisseurs 13
II.1.3. Les additifs 13
II.2. Réticulation du système prépolymère époxydique/dicyandiamide 14
II.3. Réseau formé et caractéristique physico-chimique 17
III. Collage structural dans l'industrie automobile 18
III.1. Généralités 18
III.2. Intérêts du collage structural dans l'automobile 20
III.3. Limitations du collage structural 20
III.4. Bilan 21
IV. Problématique du collage de tôles grasses et démarche 21
IV.1. Problématique 22
IV.2. Etat des connaissances 23
IV.2.1. Compréhension des phénomènes rendant possible le collage de tôles huilées 23
IV.2.2. Performances mécaniques d'assemblages réalisés sur tôles huilées 28
IV.2.3. Bilan 30
IV.3. Axes de recherche et démarche adoptée 30
IV.3.1. Axes de recherche 30
IV.3.2. Choix de la démarche scientifique et méthodologique 31
V. Conclusion 34

Ce chapitre a pour vocation de décrire les bases nécessaires à la réalisation des travaux du présent mémoire mais aussi de présenter la problématique du collage de tôles huilées destinées à l'industrie automobile.
Pour ce faire, il est articulé en cinq parties : les deux premières synthétisent les connaissances bibliographiques concernant l'adhésion structural et les adhésifs époxydiques ; les avantages et les limitations liés à l'utilisation du collage structural dans l'industrie automobile font l'objet de la troisième partie ; la problématique, l'état de l'art et la démarche adoptée pour étudier le collage de tôles huilées sont décrits dans la quatrième partie ; et enfin, la dernière partie présente nos conclusions.

I. L'ADHESION STRUCTURAL

I.1. Définition

Une différence existe entre les termes "adhésion" et "adhérence". En effet, on peut définir l'*adhésion* comme l'étude des mécanismes qui participent à la formation d'une interface plus ou moins forte et stable entre deux matériaux, alors que l'*adhérence* est la résistance à rupture de l'assemblage.
Par ailleurs, nous avons été amené à distinguer au cours de nos travaux la notion "d'interphase" de celle "d'interface". Selon Roche [1991], on appelle *interphase* la zone d'épaisseur non nulle où les propriétés physico-chimiques et mécaniques sont différentes de celles du substrat d'une part et du polymère d'autre part. L'*interface,* quant à elle, se définit comme la frontière entre deux phases (elle n'inclut pas la notion d'épaisseur).

I.2. Théories de l'adhésion

Les mécanismes par lesquels deux matériaux solides sont maintenus ensemble par un contact interfacial intime ont été étudiés depuis de nombreuses années. Différentes théories ont été proposées afin d'expliquer la nature des forces et/ou interactions mises en jeu lors du processus d'adhésion, mais aucune de ces théories n'est capable à l'heure actuelle, d'expliquer de façon satisfaisante tous les cas rencontrés.
On trouve dans la littérature des synthèses de diverses théories relatives à l'adhésion, [Kinloch, 1987 ; Shanahan, 1991 ; Roche, 1991 ; Packham, 1992] qui montrent la complexité

des phénomènes mis en jeu au cours de l'adhésion de deux matériaux entre eux. Voilà ci-dessous un rappel des contributions principales reconnues à l'heure actuelle.

I.2.1. Théorie mécanique

Cette théorie fût proposée initialement en 1925 par McBain et Hopkins [1925] dont les travaux concernaient notamment le collage du bois.

L'adhésion est assurée par un ancrage mécanique du polymère qui pénètre dans les microcavités et irrégularités de surface du substrat avant la solidification. Un bon ancrage mécanique nécessite un choix judicieux de la rugosité de surface et dépend à la fois de la viscosité de l'adhésif et de la mouillabilité du substrat. Une bonne affinité adhésif/surface du substrat limite la formation de défauts liés à de l'air piégé.

I.2.2. Théories spécifiques

I.2.2.1. Théorie de la diffusion

Les bases de cette théorie furent proposées par Voyutskii [1963] pour décrire l'adhésion de deux blocs de polymères de même nature ("auto-adhésion"). L'assemblage est dû à des mouvements de segments moléculaires à travers l'interface ; l'interpénétration des chaînes de polymères assure l'adhésion. Ce phénomène nécessitant une bonne affinité entre les deux solides en contact ; il est limité aux assemblages pour lesquels les deux constituants sont des polymères.

Dans certains cas, l'emploi d'agents de couplage conduit à un mécanisme d'adhésion similaire à celui décrit ci-dessus, particulièrement dans le cas d'un collage entre une résine époxydique et un verre [Smith et coll., 1994].

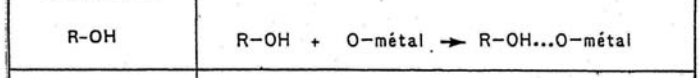
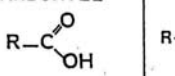
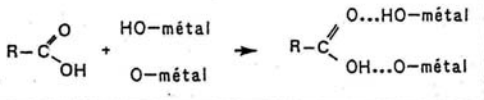
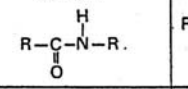
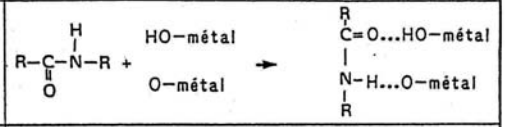
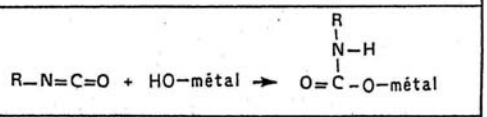
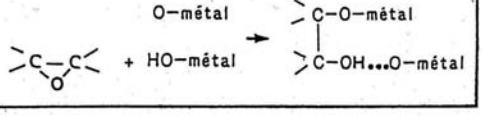
I.2.2.2. Théorie électrostatique

Deryagin et coll. [1957] ont observé, lors d'un essai de pelage sur le polychlorure de vinyle, des phénomènes électrostatiques qui les ont amenés à proposer une explication électronique au processus d'adhésion. On sait depuis que la dissipation d'énergie au cours d'un essai de pelage est liée principalement aux réponses visqueuses et viscoélastiques du matériau. Les transferts de charge observés seraient donc une conséquence de l'essai de pelage plutôt qu'une cause de l'adhésion entre les deux matériaux.

I.2.2.3. L'adhésion chimique

Cette théorie considère la formation de véritables liaisons chimiques, résultants d'interactions intermoléculaires ou interatomiques (par exemple de type covalente ou ionique) entre la surface du substrat et le polymère ; l'exemple du collage du caoutchouc sur certains métaux est à ce sujet bien connu. Ces interactions, très fortes, conduisent à une adhésion résistante (voir par exemple Tableau I - 1).

La formation de ce type de liaisons est favorisée par l'application d'agents de couplage, notamment à base de silanes, à la surface du substrat.

GROUPEMENT FONCTIONNEL	LIAISONS POSSIBLES SUR UNE SURFACE METALLIQUE
HYDROXYLE R-OH	
CARBOXYLE 	
AMIDE 	
ISOCYANATE R–N=C=O	
EPOXYDE 	

Types de liaisons			Energies (kJ/mol)	Distance d'interaction (Å)
Liaisons interatomiques	Ionique Covalente Métallique	Liaisons chimiques	160 - 600 300 - 800 -	1 - 2 " "
Liaisons intermoléculaires	Hydrogène Dispersion Orientation Induction	Liaisons type Van der Waals	8 - 40 <10	<2 3 - 5

Tableau I - 1 : Exemples d'interactions entre les groupements fonctionnels et un métal. Énergies de différentes interactions [Roche, 1991].

I.2.2.4. Théorie thermodynamique ou mouillage

La théorie thermodynamique considère que les interactions interatomiques et intermoléculaires faibles (par opposition aux liaisons fortes décrites dans l'adhésion chimique, cf. Tableau I - 1) constituent la base de l'adhésion. Elle est actuellement le modèle le plus

utilisé dans l'approche des phénomènes d'adhésion. D'une manière générale, on considère que l'adhésion est assurée à l'échelle moléculaire par des interactions de types van der Waals (essentiellement dispersives) et des interactions polaires, acido-basiques, … (non-dispersives). La résistance des assemblages collés dépend de la force et du nombre de ce type d'interaction.

Le processus d'adsorption et les forces de surface (responsables de l'énergie libre de surface) influent directement sur le travail thermodynamique d'adhésion, Wa, comme l'exprime la relation de Dupré [Kinloch, 1987] :

$$Wa = \gamma_a + \gamma_b - \gamma_{ab} \qquad \text{Eq. I - 1}$$

où γ_a, γ_b et γ_{ab} sont respectivement les énergies libres de surface des deux matériaux (a et b) et de l'interface. Cette équation ne considère ni les phénomènes de chimisorption, ni d'interdiffusion ; il s'agit simplement du travail d'adhésion réversible. Une valeur de Wa négative se traduit par une séparation spontanée des deux solides.

Il est possible de décomposer ce travail d'adhésion en plusieurs termes additifs liés aux diverses interactions dispersives et non-dispersives intervenant à l'interface [Kinloch, 1987] (cf. description en annexe 1 des différentes contributions aux énergies libres de surface).

I.2.3. Théories "massiques"

Les théories de l'adhésion massique sont fondées sur les propriétés intrinsèques des matériaux (substrat et adhésif), ainsi que sur les phénomènes interfaciaux susceptibles d'intervenir lors de la séparation [Shanahan, 1991].

Bikermann [1961] a introduit la notion d'interphase dans les années 1960. Pour lui, les faciès de rupture sont essentiellement cohésifs (cf. § I.3.2). Les fissures, naissant initialement à l'interface, sont déviées vers une zone moins performante (appelée couche de faible cohésion) propre à l'un des deux matériaux. Bikermann a défini sept classes de rupture à l'interphase. La première est provoquée par des poches d'air piégé. La migration d'impuretés persistante dans l'un et/ou l'autre des matériaux contribue à diminuer la résistance mécanique et à provoquer la rupture ; ces défauts sont à l'origine de la seconde et de la troisième classe de rupture. Les quatre autres classes font appel à des interactions air/matériaux ; l'environnement peut provoquer des dégradations physico-chimiques, diminuant ainsi la résistance de l'adhésion.

Depuis, beaucoup d'attention est portée au concept d'interphase pour lequel des études tendent à modéliser sa formation [Amdouni, 1989 ; Maguire et Coll., 1994 ; Gaillard et coll., 1994 ; Bouchet et coll., 99].

La théorie rhéologique, développée par Gent , Andrews et coll. [Gent et Petrich, 1969 ; Gent et Schultz, 1972 ; Andrews et Kinloch, 1973], est particulièrement adaptée à l'adhésion des élastomères. L'énergie d'adhésion, W, mesurée par pelage sur un substrat rigide, est souvent nettement supérieure à la valeur théorique de Dupré, Wa. De plus, W dépend fortement de la température et de la vitesse de sollicitation mais reste toutefois proportionnelle à Wa. En effet, l'excès d'énergie est dissipé par des processus viscoélastiques liés à la déformation du (des) substrat(s) lors de leur séparation.

Il a été démontré que l'énergie mesurée augmente avec la masse moléculaire entre nœuds de réticulation [Lake et Thomas, 1967]. Bien que les causes ne soient pas encore totalement déterminées, cet effet est attribué à une variation d'entropie liée à l'orientation de chaînes au cours de la séparation [Shanahan et Michel, 1991].

I.3. Adhérence : comportement mécanique des assemblages structuraux

Pour évaluer les performances et la durabilité des systèmes collés, la détermination expérimentale d'une grandeur permettant de caractériser l'adhérence d'un revêtement adhésif est nécessaire. Ce paramètre (force ou déplacement maximal avant rupture) est mesuré au moyen d'un test mécanique en appliquant au système étudié un mode de sollicitation donné jusqu'à ce qu'une fracture (délamination, décohésion) apparaisse.

I.3.1. Essais mécaniques : généralités

Le paramètre choisi est représentatif de l'adhérence si sa grandeur est liée aux variations des propriétés de l'interphase substrat/polymère et si l'amorçage (et éventuellement la propagation) de la fracture est de type adhésive, c'est-à-dire se produit au sein de l'interphase considérée. Dans le cas où la fracture est cohésive (donc survient au sein de l'adhésif ou du substrat), les variations du paramètre mesuré sont alors caractéristiques des propriétés intrinsèques (résistance à la décohésion ou à la rupture) du matériau où a lieu la rupture.

Il existe un très grand nombre d'essais destructifs normalisés permettant la caractérisation du comportement mécanique des assemblages collés [Kinloch, 1987]. Ceux-ci font toujours l'objet d'études comparatives afin d'uniformiser les protocoles d'essais [Ikegami et coll., 1996]. Le développement de nouvelles technologies de mesure de l'adhésion est par ailleurs toujours d'actualité (citons notamment Shanahan [1997] et Sener [1999]). Néanmoins, chaque essai peut se décomposer en quatre types de "sollicitations élémentaires" représentées sur la Figure I - 1 : le cisaillement, la traction, le pelage et le clivage. Aucun de ces essais n'est capable de mesurer directement une énergie d'adhésion étant donné l'importance des phénomènes dissipatifs au sein de l'adhésif et/ou du substrat lors de la rupture. Ils sont généralement utilisés pour déterminer les lois de comportement de l'adhésif et des substrats ainsi que le type de rupture.

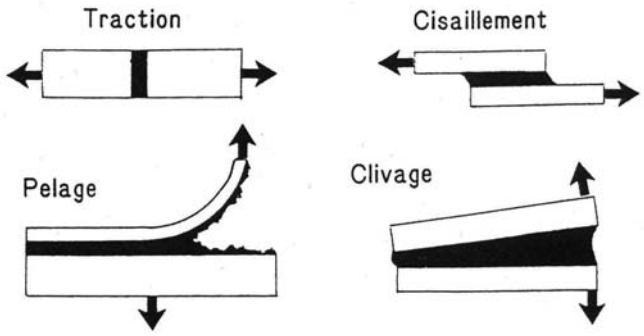


Figure I - 1 : "Sollicitations élémentaires" d'un joint structural.

Les essais de pelage sont utilisés lorsqu'au moins l'un des deux adhérents est flexible. Les essais de traction et de clivage nécessite l'utilisation de substrats épais afin de rendre négligeable les pertes par plasticité (ce qui n'est pas notre cas). Par conséquent, la sollicitation retenue dans le cadre de notre étude est celle de cisaillement, représentative des conditions de chargement réelles.

Deux types d'essais ont été considérés :

- l'essai de traction cisaillement ou essai de simple recouvrement. Facile à mettre en œuvre et nécessitant un équipement courant, ce test est le plus fréquemment utilisé, notamment dans l'industrie automobile. Toutefois, les contraintes mesurées ne sont qu'apparentes du fait du manque d'uniformité de celles-ci dans l'assemblage collé [Volkersen, 1938]. Il y a par ailleurs déformation des supports en flexion entraînant une sollicitation en traction en plus du cisaillement de l'adhésif et une augmentation de contrainte à l'extrémité du joint,

notamment au niveau de l'excédent d'adhésif formant les bourrelets [Goland et Reissner, 1944 ; Lang et Mallick, 1998, 1999],

- l'essai de torsion appliqué à la géométrie cylindre/plaque. Il présente l'avantage d'une sollicitation en cisaillement quasi-pure et permet, contrairement au test précédent, de remonter à des grandeurs intrinsèques de l'adhésif (contrainte et déformation à rupture, module élastique de cisaillement de l'adhésif). Cette géométrie [Haïdara, 1985 ; Shanahan et coll., 1987] dérive de l'essai de cisaillement annulaire ("napkin ring test") suggéré par de Bruyne [1951] et développée par Gillespie et Rideal [1956].

I.3.2. Facteurs influençant le comportement des joints structuraux

L'évaluation de l'adhérence des systèmes étudiés à l'aide de tests mécaniques demande par ailleurs une bonne appréciation de la valeur qu'il convient d'attacher aux résultats expérimentaux. En particulier, il est nécessaire de distinguer les paramètres qui affectent réellement les propriétés mécaniques, physiques ou chimiques de l'interphase substrat/polymère de ceux qui, sans modifier l'interphase considérée sont susceptibles de changer la valeur de la grandeur mesurée. Les influences des divers paramètres cités ci-après ont fait l'objet de nombreuses études, elles-mêmes ayant conduit à de nombreuses synthèses [Roche, 1991 ; Petit, 1997 ; Piccirelli, 1997]. Leur description détaillée ne présenterait que peut d'intérêt pour ce mémoire, c'est pourquoi les paragraphes I.3.2.1et I.3.2.2 se contentent de les énumérer.

I.3.2.1. Paramètres affectant l'interphase substrat/polymère

Parmi l'ensemble des paramètres pouvant affecter les propriétés mécaniques, physiques ou chimiques de l'interphase substrat/polymère, les plus pertinents sont :

- les propriétés physico-chimiques du substrat (nature chimique, rugosité),
- les propriétés physico-chimiques de la couche créée à la suite des traitements de surface des substrats (nature chimique, porosité, épaisseur),
- les propriétés physico-chimiques du polymère (nature chimique, viscosité, charges),
- les conditions d'application et de polymérisation de l'adhésif (température, hygrométrie),
- les conditions de vieillissement des assemblages collés (température, hygrométrie, durée),
- les conditions d'essais (température, hygrométrie).

I.3.2.2. Paramètres affectant la valeur de la grandeur mesurée

De façon analogue, les principaux paramètres influençant la valeur de la grandeur mesurée (sans pour autant affecter les propriétés de l'interphase substrat/polymère) sont :

- la nature de la sollicitation et du test mécanique,
- la vitesse de sollicitation,
- les épaisseurs des substrats et du joint collé, la forme des éprouvettes,
- la surface de recouvrement.

En conclusion, il apparaît que la maîtrise des conditions d'élaboration des joints d'adhésif est tout aussi importante que le choix des matériaux (adhésif + substrat) pour estimer de façon reproductible l'adhérence des joints.

II. LES ADHESIFS EPOXYDIQUES

Bien que les travaux sur les adhésifs aient débuter vers le milieu des années 20, les premières applications commerciales des colles époxydiques sont apparues pendant la seconde guerre mondiale. Ces matériaux ont dés lors connu un essor croissant dans des domaines tels que l'aéronautique, l'automobile, l'électronique, les matériaux composites, les revêtements résistants aux agents chimique, etc …

Beaucoup de travaux ont été effectués dans le domaine des adhésifs époxydiques. A ce titre, de nombreuses synthèses ont été rédigées ; citons notamment les auteurs suivants : [Saunders et coll., 1967 ; Zahir, 1982 ; Galy, 1985 ; Grenier Loustalot et coll., 1991 ; Eyquem, 1995 ; Espuche et coll., 1995], et au sein du laboratoire [De'Nève, 1993 ; Zanni Deffarges, 1994]. Un résumé succinct, sans toutefois être exhaustif, est présenté ici.

II.1.Généralités

Les résines époxydiques sont des oligomères réactifs thermodurcissables qui contiennent dans leur molécule au moins deux fonctions oxirannes (Figure I - 2):

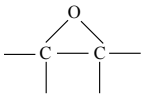


Figure I - 2 : Fonction oxiranne.

Elles forment, par réaction avec un durcisseur approprié, des réseaux réticulés très résistant, d'autant plus rigide que la longueur des chaînes entre nœuds de réticulation est petite. Parmi leurs atouts, il faut citer une bonne adhésion sur de nombreux substrats, un faible retrait après réticulation, une excellente résistance mécanique notamment à des environnements humide, corrosif ou à des températures élevées.

Industriellement, leurs formulations peuvent contenir plusieurs dizaines de constituants (selon leur marché : vernis, peintures, composites, adhésifs) dont les principaux sont : un (ou des) prépolymère(s) époxydique(s), un (des) durcisseur(s) et des additifs (catalyseur, agents flexibilisant, charges, …).

II.1.1. Les prépolymères époxydiques

Le type de prépolymère époxydique le plus couramment utilisé est le diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) ou, selon la nomenclature, le 4,4'-bisglycidylphényl 2,2'-propane [Kaelble, 1973].

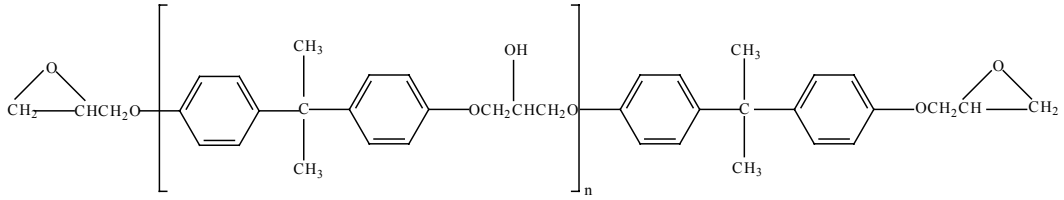


Figure I - 3 : Formule semi développée de la DGEBA."n" indique l'indice de polymérisation.

La DGEBA, représentée sur la Figure I - 3, est bifonctionnelle puisque cette molécule possède deux fonctions oxirannes [Kaelble, 1973 ; Meath, 1990]. Lorsque la masse moléculaire augmente, la chaîne époxydique conserve sa bifonctionnalité dans la mesure où le groupe se répète X fois.

On dénombre deux types de sites réactifs sur les prépolymères à base de bisphénol A : les groupements oxirannes et les groupements hydroxyles. Les premiers, plus actifs, sont le siège de la réaction conduisant au réseau final. La quantité exacte de durcisseur et d'additifs à incorporer dans la formulation pour obtenir une réticulation complète est déduite du calcul de la masse équivalente d'époxyde (masse moyenne de prépolymère époxydique contenant un cycle oxiranne) et de l'indice d'époxyde (nombre de cycle oxiranne par kilogramme) [Galy, 1985].

II.1.2. Les durcisseurs

La nature et quantité des durcisseurs, ou agents de réticulation, déterminent le type de liaisons chimiques formées et le degré de réticulation. Ils influent sur la vitesse de réaction, le degré d'exothermie, la température de transition vitreuse et donc affectent la résistance chimique et les propriétés mécaniques.

Les plus utilisés sont les fonctions amines (aliphatique, aromatique, …) et la dicyandiamide (encore dénommée DDA, dicy ou cyanoguanidine). C'est ce dernier qui nous intéresse dans le cadre de cette étude. Sa structure chimique peut être représentée par ses deux formes tautomères (Figure I - 4).

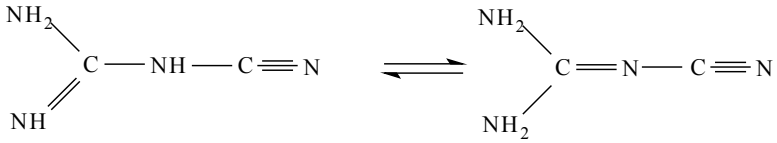


Figure I - 4 : Formes tautomères du durcisseur dicyandiamide.

La DDA se présente sous forme d'un solide blanc micronisé. Sa solubilité dans la DGEBA est faible : de l'ordre de 0,05% en poids à température ambiante [Hagnauer et Dunn, 1981]. Ne réagissant presque pas à des températures inférieures à 100°C, le mélange DGEBA/DDA peut subir un stockage prolongé (des températures supérieures à 150°C sont favorables à la réticulation). Les propriétés de la DDA semblent liées soit à ses produits de dissociation, soit à sa dissolution dans le prépolymère époxydique.

II.1.3. Les additifs

Dans le but de respecter les conditions de mise en œuvre et de propriétés (réduction des coûts, amélioration de la résistance aux chocs, diminution du retrait, …), des additifs sont traditionnellement incorporés aux mélanges de base.

II.1.3.1. Les accélérateurs

L'utilisation d'accélérateur (amine tertiaire, diurone, imidazole, …) permet de démarrer la réaction de polymérisation à des températures plus basses [SKW, 1997]. Les mécanismes réactionnels s'en trouvent modifiés, ce qui peut conduire à des structures de réseaux différentes.

II.1.3.2. Les agents flexibilisant

Les agents flexibilisant sont incorporés afin de diminuer la rigidité de la matrice époxydique. Les plus couramment utilisés sont des élastomères de type polybutadiène fonctionnalisé tels que les copolymères butadiène/acrylonitryle à terminaisons amines ou carboxyles : ATBN et CTBN respectivement [Drake et Siebert, 1975 ; Siebert et coll., 1986]. Ceux-ci sont à même de réagir avec la résine époxydique, sans modifier les propriétés mécaniques ou la tenue thermique, tout en améliorant fortement la résistance au choc et l'énergie de rupture de l'adhésif [Hagnauer et Dunn, 1981 ; Mika et Bauer, 1988 ; Goulding, 1994 ; McEwan et coll., 1999]. Il semblerait même que ces constituants aient, dans certaines proportions, un rôle bénéfique pour le collage de tôles huilées (cf. IV.2) [Goodrich, 1986 ; Siebert et coll., 1986 ; Ogawa et coll., 1999 ; Jha et coll., 1999].

II.1.3.3. Les charges

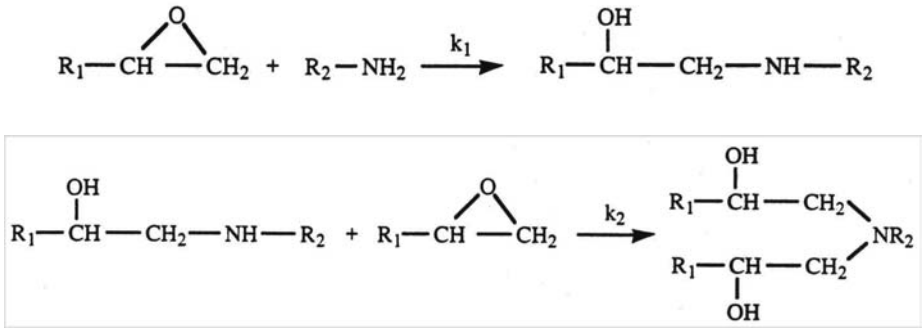
Les avantages inhérents à l'adjonction de charges dans les résines époxydiques sont bien connus : diminution du coût de fabrication de l'adhésif, limitation du retrait et des contraintes résiduelles, contrôle de la viscosité, amélioration de la dureté et ruptures de type cohésif favorisé [Delphin, 1991 ; Hong, 1992 ; Bowditch, 1996 ; Keller et Tavakoli, 1999]. Selon leur nature, les charges sont susceptibles d'affecter les réactions de réticulation, la résistance physique et chimique ainsi que les propriétés électriques des systèmes étudiés [Tse ; 1995].

II.2.Réticulation du système prépolymère époxydique/dicyandiamide

Les mécanismes réactionnels des systèmes prépolymère époxydique/dicyandiamide sont complexes. Ils sont gouvernés par les conditions de réticulation (température, cycle), par la nature du milieu, par la présence d'un catalyseur, par des additifs, par l'écart ou non à la stœchiométrie … Tous ces facteurs influencent le type de réaction [Berthonneau et Villoutreix, 1979].

Schématiquement, les mécanismes réactionnels résultent de la combinaison d'une amine primaire avec une fonction époxydique, qui peut conduire au réactions de la Figure I - 5 (ou les k_i désignent les constantes de vitesse) :

- Addition



- Ethérification

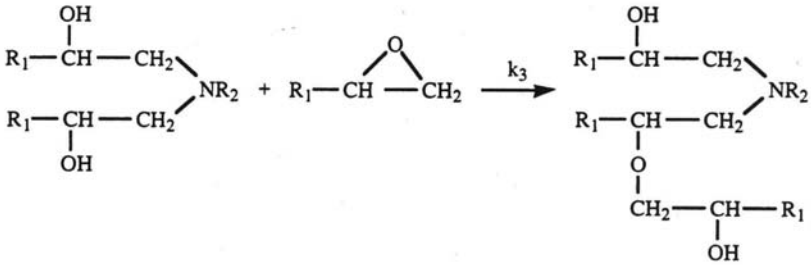


Figure I - 5 : Réactions possibles entre un amine primaire et une résine époxydique (avec $k_1>k_2>>k_3$) d'après [Lee et Neville, 1982].

Compte tenu des phénomènes d'encombrement stérique de l'amine secondaire, la troisième réaction est peu probable sans catalyseur [Galy, 1985] ou sans excès de groupements époxydiques [Plazek et Chay, 1991]. En outre, l'utilisation d'un catalyseur peut avoir différentes actions sur le schéma réactionnel : soit en accélérant la réaction d'addition, soit en favorisant les réactions entre les fonctions hydroxyles et les groupes oxirannes, soit en permettant l'homopolymérisation des cycles oxirannes.

Le mécanisme réactionnel de réticulation d'une résine époxydique par le dicyandiamide est un phénomène très complexe, qui a donné lieu à de nombreuses études aboutissant à des conclusions différentes.
Grenier Loustalot et coll. [1991] ont synthétisé les différentes étapes possibles proposées dans la littérature (Figure I - 6).

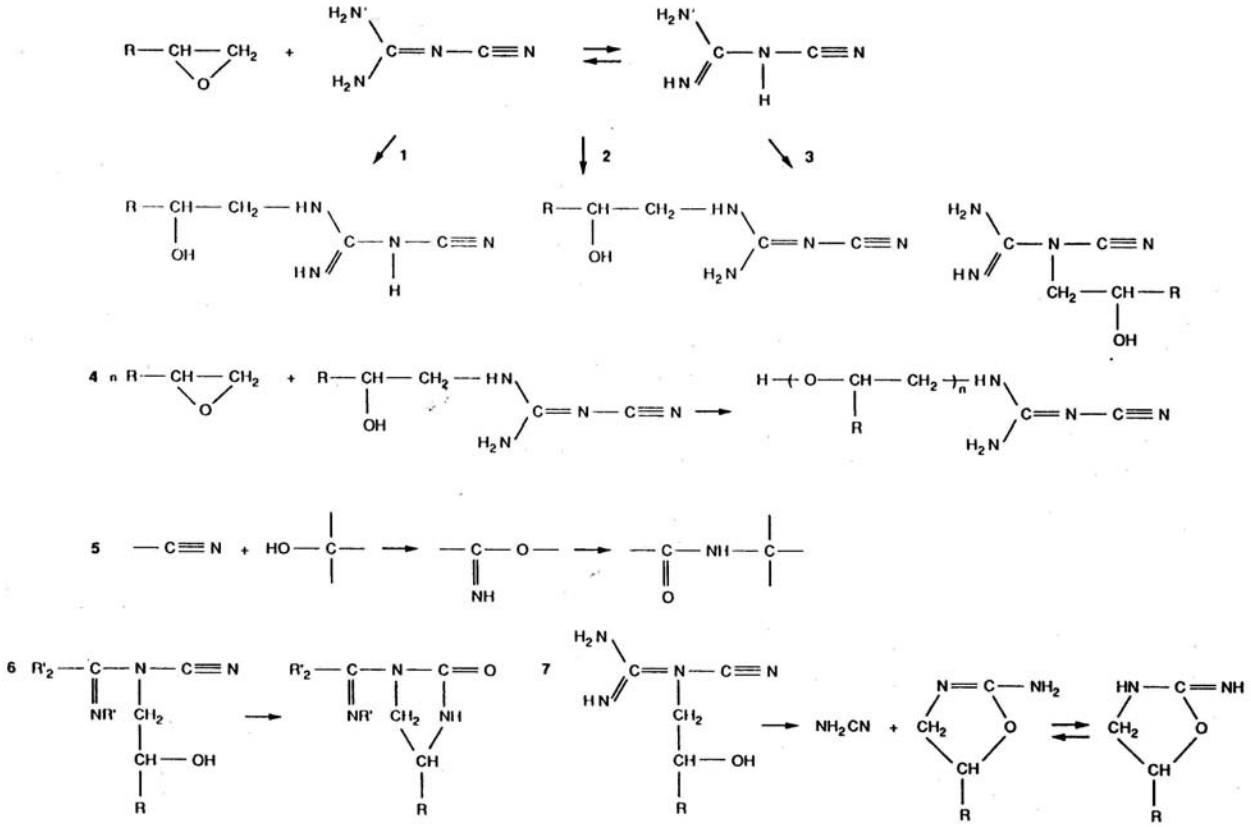


Figure I - 6 : Mécanismes réactionnels possibles entre une résine époxydique et la DDA [Grenier Loustalot et coll., 1991].

La principale réaction entre le prépolymère époxydique et la DDA est une addition résultant de l'ouverture d'un cycle oxiranne par une fonction amine de la DDA comme décrit précédemment. La haute fonctionnalité de la DDA conduit à trois chemins réactionnels envisageables (Figure I - 6, réactions 1, 2 et 3). Puis, la formation de polyéthers est possible. Des travaux antérieurs, basés sur la réaction du système PEG (phényl glycidyl éther)/DDA en présence de catalyseur [Saunders et coll., 1967], suggèrent les deux processus suivants :

- *première étape* : propagation de la chaîne polyéther, puis formation de α-hydroxy-N-alkyl cyanoguanidine avec les fonctions amino et imino de la DDA,
- *seconde étape* : formation d'iminoéther instable par réaction de la fonction nitrile avec les groupements voisins, qui se réarrangent sous forme de cétoimines ou guanylurée (Figure I - 6, réaction 5). A cette réaction intermoléculaire (conduisant à un allongement des chaînes) vient s'ajouter une réaction de cyclisation intramoléculaire (Figure I - 6, réaction 6).

En étudiant le même système que Saunders, Zahir [1982] a proposé des mécanismes différents. Selon lui, la formation de N-alkyl cyanoguanidine n'intervient pas. La DDA est

dimérisée en cyanamide et une cyclisation intramoléculaire conduit à la formation de cyclo-oxazoline qui catalyse l'addition des fonctions époxydiques sur les fonctions amines. Les principaux produits sont le dialkylcyanamide et les dérivés oxazolines. Pour des températures supérieures à 120°C, des réarrangements intra ou intermoléculaires peuvent conduire à la formation de dérivés possédant des groupements carbonyl urée.

Galy [1985] a menée une étude complète des réactions résine époxydique/DDA catalysées par une amine tertiaire, en faisant varier la stœchiométrie résine/durcisseur, la température de réticulation, et la présence ou l'absence de catalyseur. Elle propose que les deux réactions d'homopolymérisation (éthérification) et d'addition sont en compétition. A basse température, en diminuant la concentration de durcisseur ou en augmentant celle en catalyseur, c'est la réaction d'homopolymérisation qui est favorisée, avec la formation de ponts éthers.
Les produits identifiés par Galy ne correspondent pas à ceux obtenus par Saunders et coll. En revanche, une faible fraction de produit ressemble à ceux obtenus par Zahir, et serait dérivée de la 2-amino oxalidine.

Les différentes études citées ci-dessus mettent en évidence la complexité des mécanismes réactionnels des résines époxydiques en présence de DDA (avec ou sans catalyseur). Outre l'influence jouée par la nature de chaque réactif, la complexité est accrue en raison du rôle joué par le cycle thermique de réticulation [Lin, 1986], par la granulométrie et la porosité du durcisseur [Grenier Loustalot, 1991 ; SKW, 1993], par d'éventuels effets catalytiques des charges [Dutta et Ryan, 1979 ; Lu et coll., 1999] ou du substrat [Gaillard et coll., 1994 ; George et coll., 1997].

II.3.Réseau formé et caractéristique physico-chimique

Les résines époxydiques sont décrites comme des structures formant un réseau tridimensionnel régulier sous certaines conditions (co-solubilité résine/durcisseur optimale, processus de réticulation maîtrisé [Kaelble et coll., 1988]). Malheureusement, ces conditions idéales ne sont pas toujours atteintes.
Ainsi, Erath et Spurr [1958] ont mis en évidence la formation assez fréquente de globules de 400 à 900 Å de diamètre dans les résines phénoliques et époxydiques. Ces micelles, assez abondantes seraient dues à une plus grande rapidité des réactions de réticulation en certains points spécifiques de la résine. Ce type d'inhomogénéité structurale, caractérisée par des

régions de densité de réticulation plus ou moins forte, peuvent être reliées à des conditions de co-solubilité et de réticulation non-optimales.
Pour leur part, Lin [1986] et Hagnauer et Dunn [1981] relient l'hétérogénéité des réseaux époxydiques au type de durcisseur employé et à la température de réticulation. Par exemple, avec la DDA et pour des échantillons pré-réticulés à 100°C, la gélification a lieu à basse température et entraîne l'apparition d'agrégats cristallins formés par 20 à 30% de DDA résiduel. En revanche, si la pré-réticulation est effectuée à 160°C, la gélification intervient à haute température et la totalité de la DDA réagit.
Naturellement, le type de réseau formé influence les propriétés mécaniques (température de transition vitreuse, Tg ; module d'Young, E ; …). Lin [1986] a ainsi démontré que la formation d'agrégats de DDA à 100°C engendre une augmentation de Tg et de E, ainsi qu'une diminution des contraintes et déformations à la rupture en traction.

III. COLLAGE STRUCTURAL DANS L'INDUSTRIE AUTOMOBILE

III.1. Généralités

Le collage est un mode d'assemblage largement utilisé de nos jours pour des applications industrielles très variées : automobile, bâtiment, aéronautique, sport et loisirs …
Permettant d'assembler des matériaux de nature différente (acier, polymère, verre, …), cette technique a fait son apparition dans la construction automobile au début des années 70, avec le collage des sertissages d'ouvrants. Depuis, les applications se sont multipliées : collage de vitrages, de raidisseurs de structures, des embases de rétroviseurs, des baguettes de protection latérale, d'organes métalliques comme les éléments filetés et les emmanchements lisses, …
A titre d'exemple, la Figure I - 7 et la Figure I - 8 représentent respectivement des exemples de zones et longueurs d'adhésif nécessaires au collage d'une portière et d'un capot de véhicule.
De nos jours, la quantité moyenne de colle entrant dans la fabrication d'un véhicule est d'environ 3 kg, et cette proportion ne cesse d'augmenter. Citons pour exemple le cas de la Citroën Xantia qui utilise 39 m de cordon de colle contre 18 m pour la BX [Launay, 1993]!

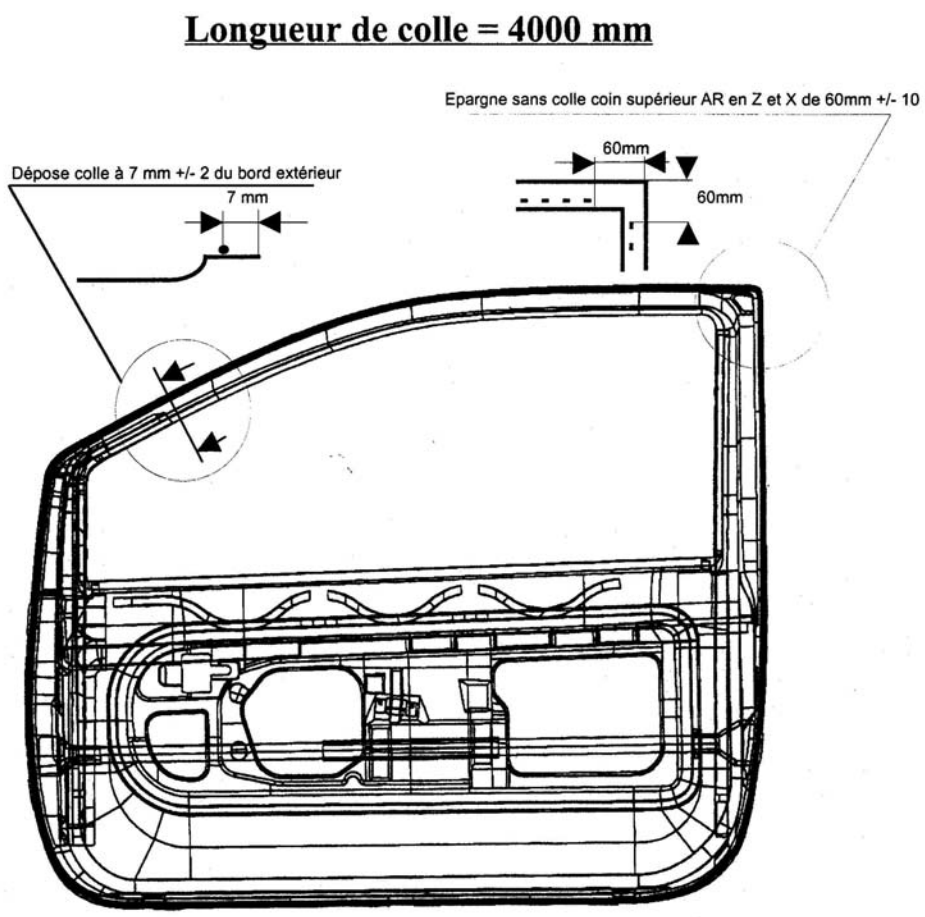


Figure I - 7 : Exemple de zone et longueur de colle nécessaire au collage d'une portière.

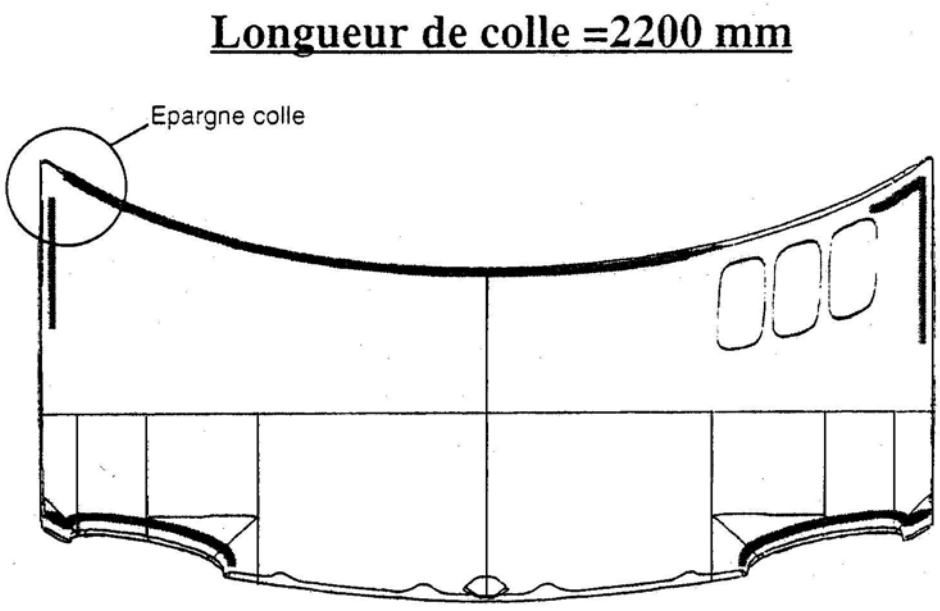


Figure I - 8 : Exemple de zone et longueur de colle nécessaire au collage d'un capot.

III.2. Intérêts du collage structural dans l'automobile

Un tel développement pose inévitablement la question suivante : "Quelles sont les raisons justifiant l'utilisation du collage comme moyen d'assemblage de tôles d'acier ?". En effet, si un des points forts de l'acier est sa très bonne soudabilité, l'utilisation standardisé d'acier revêtus (galvanisé, électrozingué, chromaté, aluminisé, …) rend plus délicate l'opération de soudage dans la mesure où les revêtements ont tendance à polluer les électrodes de soudage et par conséquent à diminuer leur durée de vie. Le soudage est par ailleurs très difficile, voire impossible, à réaliser pour des tôles pré-peintes ou des tôles sandwich. Pour ce type de produit, il est donc nécessaire d'envisager d'autres moyens d'assemblage, et le collage est l'un d'eux.

Le développement du collage s'effectue au détriment des procédés plus classiques (rivetage, vissage, clinchage, soudage, …), car les avantages présentés par ce mode d'assemblage sont nombreux :

- possibilité d'assembler des matériaux de nature différente, et par conséquent allégement des structures (d'où une diminution du prix de revient du produit final),
- répartition plus uniforme des contraintes sur toute la surface de recouvrement (comparativement aux assemblages par rivetage ou soudage par points), améliorant ainsi la résistance à la fatigue,
- bonne tenue aux chocs et amortissement des vibrations,
- meilleure étanchéité à l'eau des corps creux,
- meilleure résistance à la corrosion,
- conception simplifiée des structures à assembler et amélioration de leur esthétisme,

III.3. Limitations du collage structural

Certains facteurs sont cependant nuisibles à l'efficacité du collage structural. Citons notamment : le traitement (ou absence de traitement) de surface des substrats, des conditions de réticulation non-optimales, une mouillabilité (et donc une adhésion) moindre, une dégradation des joints en milieux "agressifs". De plus, l'assemblage par collage pâtit du fait qu'il n'existe pas, à l'heure actuelle une théorie unique capable d'expliquer les phénomènes observés lors du collage.

De nombreuses études ont été motivées par le besoin des constructeurs automobiles d'éliminer ou simplement de maîtriser ces phénomènes [Stampfer, 1992 ; De'Nève, 1993 ; Eyquem, 1995 ; Kucza et coll., 1997]. Au delà de la compréhension des processus conduisant à la mauvaise tenue d'un joint, les constructeurs cherchent à obtenir des critères prédictifs leur permettant de sélectionner les systèmes les plus aptes à former des joints robustes et durables et de prévoir la durabilité de ces joints.

III.4. Bilan

Compte tenu de ces différents avantages et limitations, le collage est souvent utilisé par les constructeurs automobiles en complément d'un autre système de fixation (sertissage, frittage, vissage, soudure par point, …), l'objectif ultime étant d'optimiser le compromis préstation/fiabilité/coût. Par exemple, le soudo-collage permet (en plus des avantages cités dans le paragraphe III.2) de diminuer le nombre et la tenue des zones soudées, et d'envisager l'utilisation de soudure de faibles résistances (sur une face de la pièce), notamment sur les parties visibles (caissons, panneaux extérieurs de porte, …)

En outre, il faut garder présent à l'esprit que le procédé de collage doit être pensé en fonction du process amont et aval de fabrication du véhicule. Ainsi, le produit utilisé à la tôlerie doit offrir une totale innocuité vis-à-vis du process aval : absence de marquage des tôles et de "souillures" lors de l'opération de sertissage, absence de pollution chimique et physique des différents bains (traitement de surface, dépôt d'huile anticorrosion ou de peinture). Dans les phases avales du process, l'adhésif doit avoir développé toutes ses caractéristiques mécaniques et donc contribuer à la raideur de l'ouvrant après le cycle thermique de cataphorèse. Ceci implique que ce n'est pas au process (cycle de cuisson) à s'adapter à l'adhésif, mais bien l'inverse. Au delà des contraintes liées au process de fabrication, l'adhésif doit être compatible avec les conditions de stockage, de distribution et de durée de vie. Cet ensemble conditionne la robustesse de l'assemblage [Yorkgitis, 1997].

IV. PROBLEMATIQUE DU COLLAGE DE TOLES GRASSES ET DEMARCHE

Dans cette partie, nous présentons la problématique de notre étude. Puis, sur la base des connaissances actuelles concernant le collage de tôles huilées, nous identifierons

différents axes de recherches possibles et nous justifierons la démarche scientifique et méthodologique pour mener à bien cette étude.

IV.1. Problématique

Les tôles destinées à l'industrie automobile sont recouvertes sur la ligne de production d'une huile (de quantité variable entre 1 et 3 g/m² suivant leur position durant le transport et le stockage…) jouant le double rôle d'agent anti-corrosion et de lubrifiant d'emboutissage. (Par ailleurs, certains constructeurs automobiles ajoutent à cette huile de protection d'autres lubrifiants afin d'augmenter les cadences d'emboutissage.) Dans le but de gagner une étape du process de fabrication, l'industrie automobile a exprimé le désir de réaliser des assemblages collés sans dégraissage préalable des tôles [Vistoli, 1993 ; Kucza et coll., 1997]. Par conséquent, l'acier revêtu huilé doit donc être compatible avec l'adhésif utilisé et permettre l'établissement de joints résistants mécaniquement et durablement dans le temps.

La capacité d'un adhésif à s'accommoder de l'huile de protection pour une gamme de cycle de cuisson est une des nombreuses conditions à prendre en compte pour former un assemblage robuste ; mais dans bien des cas, c'est le paramètre majeur différentiant un adhésif utilisable d'un autre non-utilisable.

Il est impossible à l'heure actuelle de savoir si un système "tôle/huile/adhésif pour un cycle de cuisson donné" conduira ou non à un assemblage collé de qualité tant que ce système n'a pas subit une batterie d'essais mécaniques non seulement avant mais aussi après un vieillissement humidotherme accéléré. Il suffit parfois de changer un seul paramètre du système pour modifier la tenue de l'assemblage. Cette dépendance du comportement en fonction des constituants du système est très gênant dans la mesure où il nécessite un grand nombre d'essais et beaucoup de temps. L'origine du problème provient essentiellement de la méconnaissance des mécanismes contrôlant l'adhésion et l'adhérence sur tôles huilées.

Compte tenu de ce contexte, notre étude a pour ambition d'améliorer la compréhension des phénomènes d'adhésion sur tôles huilées et la tenue des assemblages au cours d'un vieillissement d'une part, et de mettre en place des démarches applicables pour l'étude d'une large gamme de systèmes d'autre part.

IV.2. Etat des connaissances

IV.2.1. Compréhension des phénomènes rendant possible le collage de tôles huilées

La plupart des travaux concernant le collage de tôles huilées s'intéressent aux performances mécaniques des adhésifs choisis. Rares sont ceux qui cherchent à comprendre et à décrire comment l'adhésif peut s'accommoder de l'huile initialement présente entre lui et le métal pour établir des liaisons fortes avec le substrat, et dans quelle mesure la nature des constituants peut affecter ce ou ces phénomènes [Rosty et coll.[1], 1985 - a et b ; Debski et coll., 1986 - a et b; Foister, 1987 ; Maeda et coll., 1988 ; Hong, 1992 ; Rosty et coll, 1993 ; Hong et Shu, 1994 ; Ogawa et coll., 1999].

Debski et coll. [1986 - a] se sont intéressés à la question du devenir de l'huile au sein de joints collés. En considérant un assemblage : tôle (acier ou acier zingué) recouvert d'huile minérale ASTM3 (~3 g/m²)/colle époxydique modèle (DGEBA/dicy/charge), ils ont proposé deux mécanismes susceptibles d'intervenir pour éliminer l'huile de la surface (cf. Figure I - 9) durant la formation d'un joint de colle :

- soit le déplacement de l'huile par l'adhésif pour des raisons thermodynamiques, (formation de gouttelettes d'huile au sein de l'interphase substrat/adhésif),
- soit l'absorption de l'huile par l'adhésif grâce à un phénomène de diffusion.

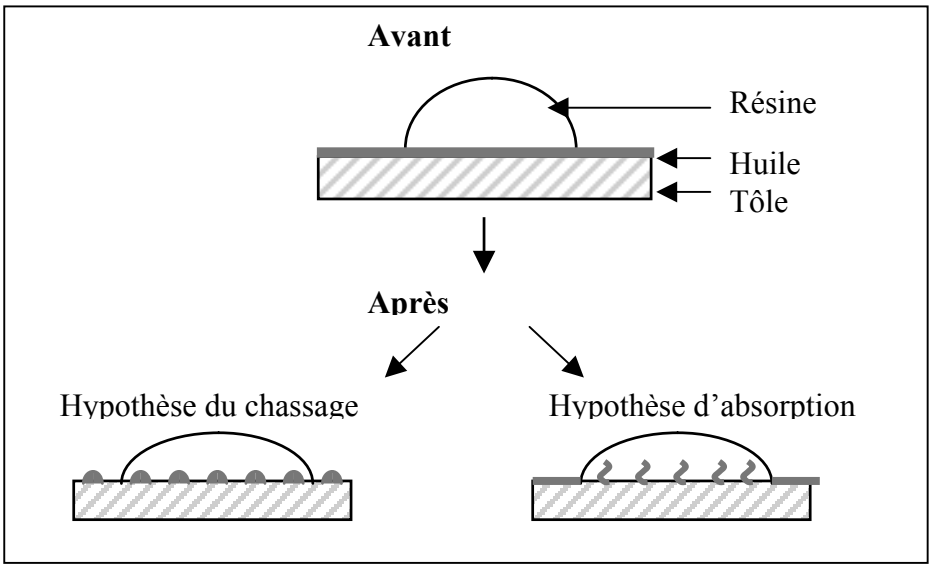


Figure I - 9 : Devenir possible de l'huile au cours du cycle de réticulation.

[1] Les rapports de Rosty et coll. n'ont pas pu être obtenus pour des raisons de confidentialité. Leur existence démontre néanmoins l'intérêt porté par l'armée américaine à ce sujet et à l'identification des liaisons formées par des adhésifs sur acier huilé.

Les mêmes auteurs [Debski et coll., 1986 - b] ont estimé l'importance relative de ces 2 mécanismes d'élimination de l'huile lors de l'établissement des liaisons métal/polymère de leur système. Selon eux, la rugosité de surface du substrat ainsi que le rapport volume sur surface de l'adhésif jouent un rôle prépondérant et peuvent favoriser de façon significative l'un ou l'autre des deux mécanismes.
En fait, les travaux menés depuis ont montré que d'autres facteurs interviennent : la nature du substrat, la nature (polaire ou apolaire) ainsi que l'épaisseur du film d'huile, la composition de l'adhésif, le cycle de cuisson. Les résultats obtenus pour chacun de ces paramètres sont résumés ci-dessous :

- Tôle : Hong et Shu [1994] ont étudié l'absorption d'une huile commerciale (Esso 357) par un adhésif époxydique bicomposant (Epon 828/amidoamine) sur diverses surfaces métalliques. Leurs expériences montrent que l'efficacité de l'adhésif à déplacer l'huile dépend de la nature de la surface. Pour les différentes surfaces utilisées, ils ont établi un ordre d'efficacité décroissant pour l'absorption d'huile par l'adhésif : Aluminium > Galvanisé > Electrozingué. Ainsi, une épaisseur de 20 µm d'huile sur un substrat d'aluminium est absorbée par l'adhésif époxydique, alors que sur l'électrozingué, 4,3 µm d'huile n'est pas facilement "digéré". Ce résultat est à priori surprenant, mais les auteurs proposent l'explication suivante : la différence de comportement serait due à une proportion de durcisseur plus importante à l'interphase métal/polymère pour un acier électrozingué que pour un acier galvanisé ou pour de l'aluminium. Ceci engendre une couche d'adhésif appauvrie en durcisseur et, par voie de conséquence, enrichie en DGEBA. Celle-ci étant proche de l'interphase adhésif/électrozingué, elle pourrait jouer un rôle barrière pour la diffusion de l'huile. L'interaction durcisseur/métal a été corroboré par Jacquet et coll. [1998]. En effet, leurs travaux ont mis en évidence une influence de la nature de la surface métallique sur les interactions surface/durcisseur et sur la nature des réactions se déroulant à l'interphase. Des effets catalytiques de la surface métallique sur la réaction de polymérisation ont même été observés [Gaillard et coll., 1994 ; George et coll., 1997].
Par ailleurs, dans le cas d'un adhésif époxydique (système Epon 828/amidoamine) et de l'huile ferrocote 61, Hong et Boerio [1990] et Hong [1992] ont constaté une meilleure absorption d'huile par l'adhésif pour un substrat d'acier laminé à froid que pour un substrat électrozingué.

- Huile : Debski et coll. [1986 - b] ont souligné l'importance de la composition de l'huile sur la proportion relative des phénomènes de déplacement thermodynamique et de diffusion. Selon

eux, une huile possédant une fraction polaire peut gêner le déplacement thermodynamique au profit de l'absorption. Une telle importance de la fraction polaire permettrait d'expliquer les résultats contradictoires obtenus par Hong [1992]. En effet, cet auteur a montré par XPS qu'une huile Ferrocote 61 n'est pas déplacée par la DGEBA contrairement aux prédictions du calcul thermodynamique (ce dernier négligeant le caractère polaire de l'huile). Une discussion plus détaillée de cet aspect est menée dans le chapitre 3 § II.1.

- Adhésif époxydique : Hong et Boerio [1990] et Hong [1992] ont étudié le comportement de deux constituants d'adhésifs époxydiques (système Epon 828/amidoamine) sur un acier laminé à froid recouvert d'huile ferrocote 61 en faisant varier le nombre d'amines du durcisseur. L'analyse XPS des faciès de rupture a montré que l'huile est déplacée de la surface métallique pour les faibles nombres d'amines et ne l'est pas pour des adhésifs préparés avec des amidoamines dont le nombre d'amines est élevé. Plus récemment, ces auteurs [1995] ont utilisé ces mêmes couples huile/adhésif pour étudier le comportement sur un acier laminé à froid et un électrozingué, tous deux étant polis miroir. Leurs travaux ont montré la capacité des agents de cuisson (ici amidoamines) à déplacer l'huile de la surface des deux substrats à température ambiante, alors que la DGEBA seule en est incapable même au bout de 48 heures. Dans le cas de l'acier laminé à froid, une analyse ATR (Attenuated Total Reflexion) a mis en évidence une absorption d'huile sur une épaisseur de l'ordre de 2 µm pour un adhésif époxydique cuit avec un durcisseur ayant un faible nombre d'amines, et sur seulement 0,3 µm pour un adhésif époxydique avec un durcisseur possédant un haut nombre d'amines.
D'un point vue plus général, les formulateurs d'adhésif ont modifié la composition de leurs colles pour favoriser l'absorption d'huile. Leurs solutions peuvent être regroupées en deux catégories.
La première consiste à utiliser un agent non réactif de type charge [Armstead, 1997 ; Fiche technique Qwarzwerke, 1997] ou un agent plastifiant de type éthylène glycol [Brevets CN 1033283, 1990 et JP 05302073, 1993] ne participant pas à la formation du réseau macromoléculaire. A titre d'exemple, le Tableau I - 2 rappèle les propriétés de quelques charges couramment utilisées dans la formulation de colles industrielles.

Charges	*Absorption d'huile (en g/100g de charges)*	*Surface spécif. BET (en m²/g)*	*Diamètre (en µm)*	*Fiche technique de référence*
$CaCO_3$	23 - 29	7 - 21	0.7 - 0.16	[Armstead, 1997]
Tremin 283 Wollastonite	23 - 27	2 - 5	2.5 - 50	[Qwarzwerke, 1997]
SiO_2	90 - 360	/	1 - 12	[Degussa, 1997]
Noir de Carbone	380 - 1 000	/	0.013 - 0.029	[Degussa, 1988]

Tableau I - 2 : Pouvoir d'absorption de l'huile pour des charges utilisées dans la formulation d'adhésifs (Norme ISO787/5)

La capacité d'absorption de l'huile par des charges immergées dans la DGEBA a été évoquée par certains auteurs [Verchère, 1991 ; Marquais et coll., 1994 ; Jha et coll., 1999] et récemment corroborés par Ogawa et coll. [1999]. En effet, en considérant un système voisin du nôtre (tôle d'acier nu/huile anticorrosion de 3 µm d'épaisseur/adhésif époxydique), ces auteurs ont montré que les différences de comportement observées sur les contraintes à rupture d'éprouvettes de simple recouvrements sont fortement dépendantes de la nature et de la quantité des éléments constituants l'adhésif : une influence bénéfique des charges de type silice a pu être mise en évidence alors que celles de $CaCO_3$ n'ont quasiment aucun effet. Les auteurs attribuent ce résultat à la haute surface spécifique de la silice (109 m²/g).

La seconde solution envisagée par les formulateurs d'adhésifs est d'utiliser un constituant réactif participant à la formation du réseau macromoléculaire. A titre d'exemple, Siebert et coll. [1986] de Goodrich utilise des CTBN (Carboxyl Terminated Butadiene acryloNitryl copolymer) qui, ajoutés à hauteur de 15 % en poids dans une résine époxydique (DGEBA/DDA/catalyseur/charge) permettent d'améliorer de façon conséquente les performances des tests standards de pelage et de traction - cisaillement sur tôles galvanisées huilées (cf. Figure I - 10). Cet effet, corroboré par les travaux d'Ogawa et Hongo [1997] et Ogawa et coll. [1999], explique sans doute l'existence de nombreux brevets basés sur ces additifs pour le collage de tôles huilées [brevets GB A 1484797, 1977 ; JP A 58083031, 1983 ; JP63227686, 1988; JP 63227681, 1988 ; JP 02045587, 1990 ; EP 0518067, 1992 ; JP 05271640, 1993]. Goodrich interprète ces résultats par un phénomène de concentration de l'huile autour des fonctions acrylonitriles. En effet, le CTBN X-13 (26% d'acrylonitrile) fournit de meilleurs résultats pour le collage de tôles huilées que le CTBNX-8 (18% d'acrylonitrile) d'après Goodrich [Fiche technique, 1986].

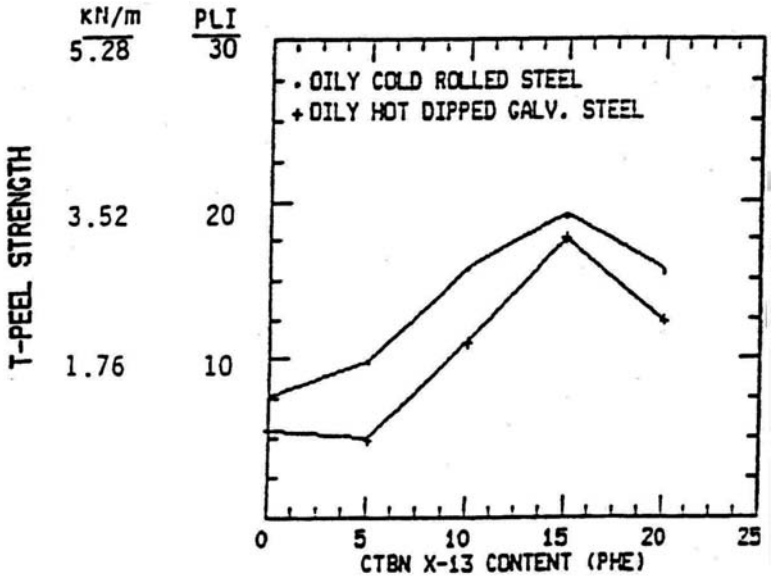


Figure I - 10 : Force de pelage en fonction du % de CTBN d'un adhésif réticulé sur de l'acier galvanisé [Fiche technique Goodrich, 1986]

Toutefois, une autre interprétation de la Figure I - 10 consisterait à attribuer l'amélioration des performances des colles incorporant des CTBN non pas à un phénomène d'absorption d'huile, mais simplement à une flexibilisation du réseau par plastification [McEwan et coll., 1999]. En effet, de la même façon que les nodules de butadiène sont responsables de la résistance à l'impact du "PS choc", les CTBN favorisent la dissipation d'énergie, augmentent la ténacité, diminuant par là même la fragilité du réseau.

- Cycle de cuisson : Dickie et coll. [1990] ont repris les mécanismes de chassage et d'absorption de l'huile suggérées par Debski et coll. [1986 –a et -b] pour expliquer la formation d'une interphase adhésif (DGEBA/DDA)/acier galvanisé indépendante de la présence ou non d'huile. Selon eux, ces deux mécanismes intervenant au cours du cycle thermique de réticulation seraient très sensibles aux conditions de cuisson.
Ogawa et coll. [1995] ont utilisé la simulation numérique pour analyser la diffusion d'une huile anti corrosion (Metal Guard 831 de Mobil Oil Co) dans un adhésif de type époxydique voisin du nôtre (DGEBA/DDA/charges/caoutchouc nitrile modifié). Pour cela, les auteurs ont considéré une épaisseur de 150 µm d'adhésif placée entre deux tôles d'acier recouvertes de 3 µm d'huile. Les hypothèses suivantes ont été posées : 1- le phénomène permettant à l'assemblage de s'accommoder de l'huile est de l'absorption par diffusion ; 2- la réaction de réticulation inhérente au cycle thermique est ignorée par le modèle ; et 3- la concentration à saturation d'huile dans l'adhésif est de 5%. Dans ces conditions, la simulation a permis de

montrer que la couche d'huile diffuse sur tout le joint industriel et disparaît essentiellement dans les premiers instants (~11s) de la cuisson (pour un isotherme à 180°C). Les auteurs observent que la vitesse de diffusion de l'huile dans l'adhésif augmente très rapidement avec la température. Ils en déduisent que le phénomène de diffusion précède celui de réticulation et par conséquent, le processus d'adhésion de l'adhésif époxydique considéré sur le métal n'est pas influencé par la présence d'huile. Ceci est en accord avec les travaux ATR (Attenuated Total Reflexion) de Hong et Shu [1992 et 1994] qui ont permis de montrer que la cuisson massique de l'adhésif époxydique étudié n'est en rien modifiée par la présence d'huile Esso 357.

IV.2.2. Performances mécaniques d'assemblages réalisés sur tôles huilées

Concernant l'influence de l'huile sur la tenue de l'assemblage collé, les résultats obtenus dans la littérature peuvent se classer en trois catégories :

IV.2.2.1. Effet bénéfique de l'huile

En considérant 13 surfaces métalliques (dont une galvanisée et deux électrozinguées) lubrifiées avec une huile minérale et collées avec un adhésif époxydique monocomposant, Arnold [1989] a montré que la durabilité des joints de traction cisaillement est dépendante de la résistance à la corrosion du substrat. De ce point de vue, l'huile pourrait donc avoir un effet bénéfique sur la tenue au vieillissement du joint. En effet, les agents anti-corrosion de l'huile retardent la corrosion de substrat [Jacquet, 1996]. Cette analyse semble confirmée par les travaux de Foister et coll. [1989] sur les performances après vieillissement humide d'adhésifs époxydiques (notamment à base de dicyandiamide) sur des aciers revêtus. Lors de tests de traction cisaillement, ils ont obtenu une meilleure adhérence en terme de contraintes à rupture pour les substrats ultra lisses huilés que pour les mêmes substrats non-huilés. L'huile peut donc avoir dans certains cas un rôle positif sur l'adhésion en retardant la chute de contrainte à rupture inhérente à la corrosion du substrat ayant lieu au cours du vieillissement.

La même équipe [Foister et Schroeder, 1987] a analysé l'adhésion de colles époxydiques mono et bicomposants sur des aciers électrozingués et galvanisés. Pour un adhésif et un substrat donné, les échantillons réalisés en présence et absence d'huile présentent le même lieu de rupture. Les auteurs en concluent que la morphologie du substrat est responsable de l'adhésion initiale alors que la durabilité des joints est principalement influencée par la chimie de surface du substrat.

Par ailleurs, Jones et Williams [1995] ont émis l'hypothèse selon laquelle l'huile pourrait protéger l'interphase acier/adhésif de l'agression provoquée par la présence d'eau (leurs résultats n'ont pas permis de vérification expérimentale).

IV.2.2.2. Effet neutre de l'huile

En utilisant le test de traction cisaillement sur trois sortes de substrats (aciers galvanisés et électrozingués), Commerçon et Wightman [1987] ont comparé les contraintes à rupture d'adhésifs commerciaux de type époxydique monocomposant en présence et absence d'huile (ASTM3). Leurs résultats n'ont pas mis en évidence de différences significatives en terme de contrainte à rupture. Des conclusions analogues ont été formulés par Minichelli et Holmesfarley [1991] pour des systèmes adhésif (acrylique ou époxydique à base de DDA)/huile industrielle où émulsion/tôle galvanisée ou électrozinguée.

Pour un système tôles zinguées à chaud/adhésif époxydique monocomposant soumis à des essais de traction cisaillement, Jones et Williams [1995] concluent que l'huile ne modifie pas de façon significative la vitesse de dégradation des joints par rapport à ceux réalisés sur tôles dégraissées.

Ogawa et Hongo [1997] ont étudié l'adhérence de colles époxydiques sur des tôles d'acier nu dégraissées et huilées (avec une huile anticorrosion) avant et après vieillissement en utilisant le test de pelage en T. Les résultats n'ont pas révélé de différences entre ces deux états de surface.

IV.2.2.3. Effet néfaste de l'huile

En considérant 5 sortes de tôles automobiles (tôles nues, électrozinguées, galvanisées), 3 adhésifs époxydiques différents et 5 sortes de lubrifiant (huile minérale et lubrifiant d'emboutissage), Natale [1989] a montré que les lubrifiants affectaient de façon significative les performances de plusieurs systèmes lors de leur vieillissement.

Yorkgitis [1997] a mis en évidence l'importance du cycle de cuisson en étudiant les contraintes à ruptures obtenues en traction cisaillement adhésif/huile/acier (nu, galvanisé, électrozingué). Pour cela, il a comparé deux adhésifs cuits pendant 30 minutes à 180°C, un des deux adhésifs ayant subit une pré-cuisson par induction. L'auteur a observé une influence néfaste imputable à la présence d'huile mais uniquement pour l'adhésif précuit.

IV.2.3. Bilan

Tous ces travaux nous amènent à conclure que chaque système "tôle/lubrifiant/adhésif-cycle de cuisson" constitue un cas particulier comme cela a été précédemment souligné [Ziane et coll., 1986 ; Natale, 1989 ; Yorkgitis, 1997 ; Ogawa et coll. 1999].
A titre d'exemple, sur une tôle d'acier éléctrozinguée, l'huile (identique à celle que nous avons étudiée) a un effet neutre sur le comportement d'un adhésif industriel ancienne génération et négatif avec l'autre adhésif époxydique nouvelle génération; en revanche, sur tôles galvanisées, l'effet est toujours neutre avec le premier adhésif cité mais semble positif avec le second [Jacquet, 1996]. Ceci démontre le rôle complexe que joue l'huile sur les propriétés mécaniques et confirme la nécessité de mieux comprendre les paramètres régissant le collage de tôles huilées et la tenue en milieu humidotherme de tels assemblages.

IV.3. Axes de recherche et démarche adoptée

IV.3.1. Axes de recherche

Pour aborder la problématique de cette étude dédiée au collage de tôles huilées et à la tenue mécanique de tels assemblages en milieu hygrothermique, nous avons identifié 4 axes et 10 thèmes de recherches possibles. Ceux-ci ont tous pour vocation d'apporter un éclairage nouveau à la question du rôle et de l'influence de l'huile initialement présent entre la tôle et l'adhésif.

Axe n°1 : Etude des phénomènes physico-chimiques avant cuisson de l'adhésif

- **Thème 1** : "mouillage à température ambiante". Un bon collage nécessite un bon contact entre l'adhésif et la tôle huilée, c'est-à-dire un bon *mouillage* et une bonne *affinité* entre les différents partenaires de l'assemblage.
- **Thème 2** : "solubilité huile/adhésif". Quel que soit le phénomène permettant le contact huile/adhésif, la *compatibilité* et donc la *solubilité* huile/adhésif joue un rôle déterminant.

Axe n°2 : Etude des phénomènes cinétiques intervenant au cours du cycle thermique de réticulation

- **Thème 3** : "mouillage en température". *L'étalement* de l'adhésif sur la tôle évolue en fonction de la température au cours du cycle thermique de réticulation. Comment se comporte l'adhésif en présence d'huile ?

- **Thème 4** : "mécanismes permettant le contact tôle/adhésif en présence d'huile". Pour qu'il y ait une adhésion de qualité, il faut que l'adhésif entre en contact avec le substrat. Quels sont les *mécanismes* permettant à l'adhésif de *s'accommoder de la présence de l'huile* ?
- **Thème 5** : "huile et interphase". Une interphase résistante est une condition nécessaire à la robustesse d'un assemblage. Quel est le *devenir de l'huile* initialement présente à l'interphase ?, quel est le rôle et l'influence de l'huile sur sa *formation* ?, l'huile modifie-t-elle les réactions et les mécanismes de réticulation se déroulant à l'interphase ?
- **Thème 6** : "liaisons métal/polymère". Il se forme des liaisons entre métal et polymère lors du cycle de cuisson de l'adhésif. La présence d'huile modifie-t-elle la *nature* et/où la *quantité* de ces liaisons ?

Axe n°3 : Tenue de l'assemblage au cours de son utilisation

- **Thème 7** : "huile et adhérence". Quel est l'influence de l'huile sur la *robustesse d'assemblages* collés, non seulement à l'état initial, mais aussi après un vieillissement hygrothermique accéléré. Ce thème peut être abordé d'une part d'un point de vue macroscopique en considérant des *essais mécaniques* de tenue de l'assemblage, et d'autre part d'un point de vue microscopique et mésoscopique, en analysant les *phénomènes de dégradation* du polymère, de l'interphase métal/polymère, de corrosion de la tôle, …

Axe n°4 : Paramètres intervenant durant toute la durée de vie de l'assemblage réalisé sur tôles grasses (avant et pendant sa réalisation, lors de sa durée de vie)

- **Thème 8** : "influence de l'huile". Quel est le rôle et l'influence de sa *formulation*, de son *grammage* et de son *homogénéité* ?
- **Thème 9** : "influence de l'adhésif". Nous avons vu précédemment que modifier la *formulation* de l'adhésif pouvait être une solution au collage de tôles huilées. Quel est l'action des *charges*, des agents *flexibilisant*, du *cycle thermique de réticulation*, …
- **Thème 10** : "influence de la tôle". *L'état de surface*, la *rugosité*, la *chimie de surface* du métal, … ont ils une influence sur le collage de tôles huilées ?

IV.3.2. Choix de la démarche scientifique et méthodologique

Les 4 axes de recherches sont abordés dans ce mémoire. Néanmoins, compte tenu des impératifs de délais et de résultats, nous avons été amenés à faire des choix scientifiques et méthodologiques que nous justifions ici.

- Des investigations ont été entreprises dans le cadre du thème 1 pour identifier les affinités entre les différents partenaires du système tôle/huile/adhésif étudié (cf. annexe 1). Des mesures de mouillabilité ont été menées pour déterminer les contributions des énergies libres de surface (contributions de Lifshitz-Van der Waals, acide et base de chaque solide et liquide étudié). Nos résultats, consignés en annexe 1, ont fortement suggéré la non-validité de l'approche de Good, van Oss et Chaudhury [van Oss et coll., 1988, 1996].
- Pour le thème 2, l'utilisation des paramètres de solubilité a été envisagée afin d'étudier la miscibilité huile/adhésif, puis abandonnée pour les raisons suivantes :

  L'huile a une formulation complexe qui nous est inconnue. La détermination de son paramètre de solubilité est donc plus délicate.

  Par ailleurs, les paramètres de solubilité sont mesurés à l'état initial. Or au cours du cycle thermique, ils sont amenés à évoluer. En effet, si l'adhésif est un liquide visqueux à l'état initial présentant une certaine solubilité avec un solvant donné ; après réticulation, il est réticulé, et donc insoluble dans tout solvant (mais peut gonfler dans un bon solvant).
- Pour le thème 3, nous avons conçu et mis au point un appareillage permettant de suivre l'étalement de l'adhésif en continu au cours de son cycle thermique de réticulation. Les résultats sont consignés dans le chapitre 4 § II.
- L'identification des mécanismes évoqués dans le thème 4 a été mené en testant les hypothèses de chassage thermodynamique et d'absorption émise par Debski et coll. [1986 - a]. Pour ce faire, nous avons développé (cf. chapitre 3) une approche multi techniques (ATR, Fracture cryogénique, observation au microscope électronique à balayage MEB, marquage de l'huile, cartographie IR). Ceci nous a amené à poser et répondre à la délicate question du devenir de l'huile au sein de l'assemblage (observation MEB, marquage de l'huile).
- Les questions posées par le thème 5 font l'objet du chapitre 4 § I. En raison de sa localisation entre le polymère et le métal, l'accès à l'interphase est complexe. Différentes possibilités d'investigation de l'interphase existent : coupe transverse, abrasion, observation MEB, dissolution anodique du substrat, fracture cryogénique, coupe biseautée, … Ces méthodes sont compliquées à mettre en œuvre et ne permettent pas l'étude *in situ* des phénomènes de diffusion durant le cycle de cuisson.

  Dans le but d'obtenir une information chimique et fonctionnelle de l'interphase, l'utilisation d'une technique vibrationnelle telle que l'ATR (Attenuated Total Reflexion) a été envisagée. Cet outil a en effet le double mérite de pouvoir reconstituer une interphase

substrat (cristal ATR)/huile/colle et de la sonder sur une profondeur de l'ordre du micron. Une cellule chauffante ATR a donc été développée dans le but de suivre en continu l'évolution d'une interphase cristal ATR/huile industrielle/adhésif époxydique modèle au cours du cycle de cuisson de l'adhésif et ainsi de mieux comprendre le rôle de la formulation de l'huile et du cycle thermique sur la formation de l'interphase.

- Les thèmes 6 et 10 n'ont pas été investigués dans le cadre de nos travaux mais entrepris à l'IRSID.
- La voie de recherche suggérée par le thème 7 a été étudiée dans le chapitre 5, mais uniquement d'un point de vue macroscopique. Ainsi, pour étudier l'influence de l'huile sur l'adhérence, nous avons utilisé le test de torsion (car le laboratoire dispose de compétences de plusieurs années dans ce domaine et parce que ce test permet de remonter à des grandeurs intrinsèques du joint adhésif) et le test de traction cisaillement (car ce type d'essai est facile à réaliser et se trouve être le test le plus utilisé dans l'industrie automobile). La comparaison de la tenue des assemblages réalisés sur tôles dégraissées et huilées a été menée avant et après un vieillissement hygrothermique (immersion dans de l'eau distillé à 70°C).
- Le thème 8 et 9 ont été abordés au travers des chapitres 3, 4 et 5 en considérant l'influence des différentes fractions de l'huile par rapport à l'huile entière et l'influence des charges.

Dans le but de mener à bien nos investigations, nous avons choisi de fixer un certain nombre de paramètres : étude d'un système tôle/huile/adhésif/cycle de cuisson. La tôle est un produit industriel ; l'huile aussi, nous considérons des grammages réels de 1 à 3 g/m² ; la colle étudiée est un adhésif époxydique modèle (dont les constituants entrent dans la formulation d'un grand nombre d'adhésifs industriels) ; nous avons étudié un seul cycle thermique qui est représentatif du cycle de cataphorèse.

Néanmoins, au delà des résultats obtenus pour l'étude de ce système particulier, nous orientons nos travaux de façon à définir des démarches applicables à une large gamme de systèmes tôle (de différentes nature, ayant subi divers traitement de surface)/lubrifiant (huile ou pré-lubrifié à sec)/adhésif (modèle ou industriel, époxydique, mastics, …).

Cette démarche, générale pour toute la thèse, a pour objectif d'accéder à une meilleure compréhension des phénomènes et paramètres régissant le collage de tôles grasses et, le cas échéant, de proposer des tests prédictifs simples utilisables industriellement.

V. CONCLUSION

Dans le présent chapitre, les concepts de bases concernant l'adhésion structurale et l'adhérence ont été rappelés dans un premier temps. Il apparaît que ces notions sont complexes et font intervenir simultanément plusieurs phénomènes conduisant à la formation et à la robustesse des assemblages collés.

Dans une deuxième partie, les adhésifs époxydiques ont été présentés. Bien que les réactions régissant leur réticulation ne soient que partiellement connues (notamment quand le durcisseur est la DDA), ces adhésifs sont largement utilisés en raison de leurs excellentes propriétés (ce qui explique les nombreuses études dont ils font l'objet, encore actuellement).

La troisième partie s'est attachée à décrire le contexte industriel de cette étude, à savoir le collage structural dans l'industrie automobile, ses avantages et ses limites.

Enfin, la problématique du collage de tôles grasses et de la tenue mécanique de tels assemblages en milieu humide a été énoncée dans la dernière partie. En outre, la synthèse de l'état actuel des connaissances sur ce sujet nous a permis d'identifier plusieurs axes et thèmes de recherche. Sur cette base, nous avons mis au point et choisi des approches, tant scientifiques que méthodologiques, pour apporter des réponses (ou éléments de réponses) aux nombreuses questions posées par la présence d'huile lors de la réalisation et de l'utilisation d'assemblages collés.

Chapitre 2

Matériaux et techniques expérimentales

I. Matériaux 36
I.1. Tôle 36
I.2. Huile 37
I.3. Adhésifs structuraux 38
I.3.1. Formulation 38
I.3.2. Charge 39
II. Techniques expérimentales 40
II.1. Préparation des assemblages collés sur tôles grasses 40
II.1.1. Préparation des substrats 40
II.1.2. Réalisation de l'adhésif 41
II.1.3. Cycle thermique de réticulation 42
II.2. Techniques d'analyse des surfaces et interfaces 42
II.2.1. Par Spectrométrie InfraRouge à Réflexion Totale Atténuée au cours du cycle thermique de réticulation 42
II.2.2. Par mouillage en température 49
II.3. Techniques d'essais mécaniques 51
II.3.1. Elaboration des joints structuraux 51
II.3.2. Essais mécaniques 55
II.3.3. Conditions de vieillissement 58

L'étude des mécanismes d'adhésion sur tôles grasses et de la stabilité des liaisons en milieu humide est réalisée par l'intermédiaire de diverses approches expérimentales. Les résultats obtenus, les phénomènes observés, leurs interprétations et discussions seront traités dans les chapitres 3, 4 et 5.

La "matière première" que constituent *les matériaux* et *les principales techniques expérimentales* sur lesquelles se basent ces approches fait l'objet du présent chapitre.
Compte tenu de la quantité de méthodes utilisées, seules les essais mécaniques et les techniques d'analyses de surfaces et interphases présentant un caractère innovant sont exposés ici (au détriment des techniques plus "classiques" d'observation et de caractérisation telles que la Microscopie Electronique à Balayage, l'analyse microsonde, l'analyse enthalpique différentielle ou DSC, la viscoélasticimétrie … de telles descriptions ayant été effectuées par ailleurs [Eyquem, 1995 ; Piccirelli, 1997 ; Graindorge, 1998]).

I. MATERIAUX

Dans le but d'étudier les assemblages gras collés, un système substrat métallique/lubrifiant/adhésif a été sélectionné de façon à être aussi proche que possible de la réalité industrielle (tôle et huile industrielle) tout en limitant la complexité des phénomènes (adhésif modèle). L'utilisation d'un système entièrement industriel a été exclue par la volonté de comprendre les aspects fondamentaux des mécanismes mis en jeu.

I.1. Tôle

Le substrat considéré est une tôle destinée à l'industrie automobile de type acier galvanisé (Extragal Z commercialisé par USINOR). Ce choix se justifie par le fait que la production de tôle galvanisée est amenée à se développer pour des raisons de moindre coût.
D'une épaisseur de 0,7 mm, la tôle d'acier est recouverte de chaque côté d'une couche de galvanisation de 10 µm. La surface présente une rugosité arithmétique moyenne (Ra) de 0,8

µm et possède une structure dite en "plateaux-vallées" (Figure II - 1), obtenue sur ligne de production par les rouleaux du "Skin Pass"[1] [Mataigne, 1996].

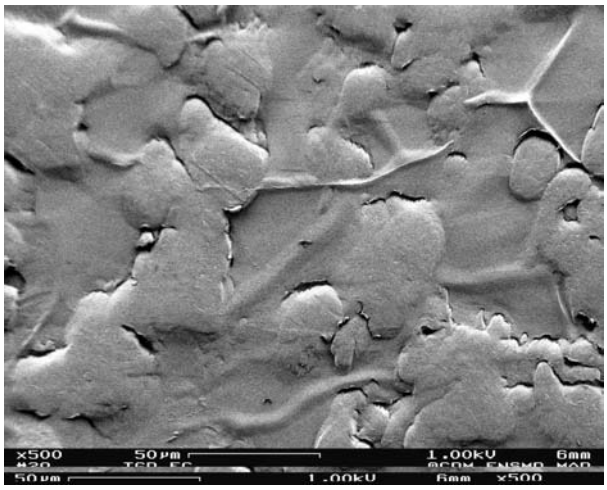


Figure II - 1 : Photographie MEB de la surface d'une tôle d'acier galvanisé Extragal Z skin passée.

I.2. Huile

Le lubrifiant considéré dans nos travaux est une huile commercialisée par la société Quaker. Industriellement, elle est appliquée sur la tôle directement sur ligne de production et joue le double rôle d'agent anti-corrosion et de lubrifiant d'emboutissage. Suivant la position des tôles durant le transport et le stockage, la quantité d'huile (ou grammage) varie de 1 à 3 g/m². De formulation complexe, elle contient :

- 77 % d'alcanes saturés (partie minérale),
- 12 % d'esters (partie polaire),
- 11 % d'additifs (sulfonates, agents antioxydants, …).

Une analyse des acides gras (dérivés des esters de la partie polaire) a révélé la présence d'acide oléique, d'acide palmitique, d'acide stéarique, …

Pour notre étude, nous avons disposé de l'huile entière, de sa partie minérale seule, de sa partie polaire seule et d'un mélange additifs/partie minérale. Nous avons également bénéficié d'échange d'information et en remercions la société Quaker.

[1] Les rouleaux de "Skin Pass" permettent de briser les oxydes de surface tout en imprimant une certaine rugosité.

I.3. Adhésifs structuraux

I.3.1. Formulation

Afin d'éviter d'une part le risque d'utiliser un adhésif dont la durée de vie commerciale serait inférieure à celle de l'étude et d'autre part, pour ne pas travailler avec une colle dont la formulation exacte (plusieurs dizaines de composants) ne serait pas divulguée, le choix de l'adhésif ne s'est pas orienté vers un produit industriel fini. En fait, des composés modèles caractéristiques des époxydes monocomposants ont été sélectionnés dans l'objectif d'appréhender le comportement de cette gamme d'adhésif et non celui d'une colle particulière. Pour ces raisons, le système pré-polymère/durcisseur/accélérateur/agent thixotrope décrit dans le Tableau II - 1 a été retenu.

Constituant	*Nom*	*Abréviation*	*Nom commercial*	*Fournisseur*
Pré-polymère époxydique	Diglycidyl ether de bisphénol A	DGEBA (M=380 g/mol)	Epikote 828EL	Shell
Durcisseur	Dicyandiamide	DDA	Dyhard 100S	SKW
Accélérateur	Imidazole	/	Epikure P1	Shell
Agent thixotrope	Silice	SiO_2	Aerosil R805	Degussa

Tableau II - 1 : Constituants de l'adhésif époxyde modèle considéré.

Les formules semi-développées du pré-polymère DGEBA et du durcisseur DDA sont respectivement représentées sur la Figure I - 3 et la Figure I - 4 du chapitre 1. Le pré-polymère DGEBA considéré se caractérise par un indice de polymérisation n de 0,1 par mélange de n=0 et de n=1 et par voie de conséquence par une masse moléculaire de 380 g/mol (cf. fiche technique de Shell [1995]). Le durcisseur DDA a une granulométrie inférieure à 10 µm (cf. rapport technique [SKW, 1993]).

Les mécanismes réactionnels étant différents en présence et en absence d'accélérateur, l'adjonction d'un accélérateur de type imidazole se justifie par la volonté d'être aussi proche que possible des formulations et des conditions de cuisson industrielles.

La DDA étant quasiment insoluble dans la DGEBA à température ambiante (0,05 % en poids [Hagnauer et Dunn, 1981]), l'utilisation d'un agent thixotrope (silice de diamètre inférieure à 12 nm – cf. fiche technique [Degussa, 1997]) s'est révélée indispensable pour garantir la

dispersion du durcisseur (solide à température ambiante) dans le pré-polymère (liquide) et ainsi éviter les problèmes de décantation.

Dans la suite de cette étude, on appellera "adhésif" le mélange des constituants du Tableau II - 1. Les proportions correspondent à celles utilisées par la société Shell : 100 g (pré-polymère)/8,46 g (durcisseur)/0,54 g (accélérateur)/5 g (agent thixotrope).

I.3.2. Charge

Dans le but de déterminer le rôle et l'influence des charges pour le collage de tôles huilées, nous avons ponctuellement considéré des systèmes chargés avec de la Wollastonite (cf. chapitre 3 § III.1.2.2, chapitre 4 § I.6 et chapitre 5 § II.2.3 et III.2.2). Le constituant étudié est sommairement décrit dans le Tableau II - 2.

Charge	*Nom commercial et fournisseur*	*Nature (en majorité)*	*Diamètre en µm*	*Surface spécifique en m^2/g*
Wollastonite	Tremin 283 –400 EST Quarzwerke	$CaSiO_3$	6 – 20	3

Tableau II - 2 : Quelques caractéristiques des charges de Wollastonite étudiées [Quarzwerke, 1997].

Ce choix se justifie par la large utilisation de la Wollastonite dans la formulation de colles destinées à l'industrie automobile (jusqu'à 50% en poids). Les principales propriétés de cette charge sont énumérées ci-dessous :

- elle peut absorber jusqu'à 25 g d'huile pour 100 g de charge (norme DIN ISO 787-5) [Quarzwerke, 1997 ; Armstead, 1997],
- elle diminue le coût des adhésifs tout en assurant une rupture cohésive (ce qui permet de satisfaire au cahier des charges des constructeurs automobiles) [Delphin, 1991],
- elle joue un rôle anti-corrosion au cours du vieillissement par régulation du pH à l'interphase [Hare, 1998].

II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Ce paragraphe a pour vocation de présenter successivement les méthodes de préparation des assemblages gras collés, les principales techniques d'analyse de surface et interface et les appareillages d'essais mécaniques.

II.1. Préparation des assemblages collés sur tôles grasses

II.1.1. Préparation des substrats

Tous les substrats utilisés dans cette étude ont été soumis à un traitement de surface avant collage dans le but de contrôler au mieux le paramètre "état de surface" et la reproductibilité des résultats.

L'influence de la propreté des substrats métalliques sur les valeurs d'énergie libre de surface a été étudié, entre autres, par Gaillard et coll. [1995] et Canourges et Simon [1997]. Bien que ces travaux attribuent les meilleurs nettoyages aux traitements plasma, cette solution a été écartée au profit du dégraissage par voie solvant, et ce dans le but de ne pas modifier la réactivité de surface [Montmitonnet, 1996].

II.1.1.1. Tôle galvanisée

Les tôles Extragal Z fournies par USINOR sont huilées à un grammage compris entre 1 et 3 g/m². Afin de fournir des états de surface reproductibles (que ce soit pour les essais mécaniques ou pour les autres expériences), tous les échantillons ont été soumis à un dégraissage par voie solvant et éventuellement à un rehuilage selon le protocole décrit par Tse [1995]. Les protocoles employés sont ceux utilisés par USINOR :

- le dégraissage des tôles consiste à plonger l'échantillon dans un bain d'acétate d'éthyle que l'on soumet aux ultra sons pendant 10 minutes. L'opération est effectuée deux fois en renouvelant le bain d'acétate d'éthyle,
- le rehuilage (1 à 3 g/m²) des échantillons de tôles préalablement dégraissées est réalisé par immersion de ceux-ci dans une solution huile/héptane (10% d'huile en volume). Les échantillons sont retirés aussitôt et mis à sécher verticalement pendant 30 minutes (passé ce délai, tout l'heptane s'est évaporé). L'extrémité inférieure de l'éprouvette est mise en contact avec du papier absorbant afin d'éliminer le bourrelet d'huile formé lors du séchage vertical. Le protocole de dépôt d'huile est étalonné et éventuellement ajusté en modifiant

le pourcentage volumique d'huile dans la solution initiale. Le grammage est contrôlé par pesée.

II.1.1.2. Cylindre d'aluminium

Les éprouvettes de torsion décrites dans le paragraphe II.3 ont été réalisées avec des cylindres en aluminium (alliage AU4G), nettoyés par immersion dans un bain d'acétone soumis aux ultra sons durant une période de 10 minutes. (Aucun intérêt ne sera porté à l'adhésion adhésif/aluminium dans cette étude, si ce n'est que celle-ci ne doit en aucune façon représenter le point faible de l'assemblage).

II.1.2. Réalisation de l'adhésif

L'adhésif pré-polymère/durcisseur/accélérateur/agent thixotrope a été réalisé dans les proportions décrites dans le paragraphe I.3.1. Pour ce faire, un mélange concentré de DGEBA/DDA (pourcentages massiques 60/40) fourni par SKW (cf. rapport technique [SKW, 1997]) a été dilué dans de la DGEBA pure. Cette façon de procéder permet de garantir l'homogénéité du mélange et élimine les risques d'agglomération de DDA solide lors de son introduction dans la DGEBA (ce qui conduirait à des comportements différents lors du phénomène de réticulation – cf. Figure II - 2). Les mélanges ont été utilisés avant d'atteindre leur limite de durée de vie (> 1 an pour un stockage à 20°C).

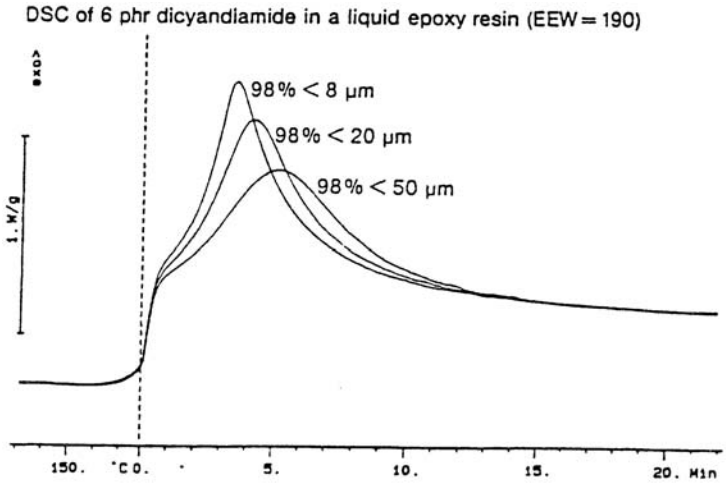


Figure II - 2 : Importance de la granulométrie de la DDA sur la réaction de réticulation d'une colle époxyde lors d'isothermes en DSC (cf. rapport technique [SKW, 1997]).

Le protocole de réalisation de l'adhésif pour 100 g de DGEBA est décrit ci-dessous :

- chauffage de 20 g du mélange maître DGEBA/DDA (% massiques 60/40) à 40°C,

- ajout de 88 g d'Epikote 828 EL, (elle - même préalablement chauffée à 40 - 60°C) et utilisation d'une pale de type turbine déflocculeuse permettant la dispersion de solides dans un liquide visqueux pour homogénéiser le mélange,
- décentrage de la turbine pour casser le vortex (et ce, afin d'éviter la formation d'agglomérats d'accélérateur avant dispersion) et introduction de 0,54 g d'Epikure P1 par passages successifs à travers des tamis de 315 µm et 200 µm.
- ajout de l'agent thixotrope : environ 5 g d'Aérosil R805. Ceci s'accompagne d'une augmentation de viscosité qui fixe le système dans un état dispersé.

II.1.3. Cycle thermique de réticulation

Tous les appareils de chauffage utilisés au cours de nos travaux (étuve, cellule et résistance chauffante) ont été régulés pour que les joints d'adhésif suivent le cycle de réticulation ci-après : rampe de 10 °C/min de 20 °C à 180 °C puis palier de 20 minutes à 180 °C (cycle globalement représentatif de l'étape de cataphorèse industriellement). Le refroidissement se fait par convection naturelle et est reproductible d'une expérience à l'autre.
La réaction de réticulation est supposée être totale pour le cycle de réticulation considéré, ce que nous avons pu vérifier en DSC (absence de pic résiduel lors d'une deuxième montée en température, même température de transition vitreuse à la première et deuxième montée en température) et en infrarouge (bande oxiranne située vers 915 cm^{-1} entièrement consommée).

II.2.Techniques d'analyse des surfaces et interfaces

II.2.1. Par Spectrométrie InfraRouge à Réflexion Totale Atténuée au cours du cycle thermique de réticulation

Cette technique a été utilisée dans le but de suivre la diffusion d'huile dans l'adhésif considéré en fonction de la température. La spectrométrie InfraRouge (IR) a été choisie pour obtenir des informations de type chimique et fonctionnelle, tout en distinguant l'huile de l'adhésif.
Parmi les nombreuses analyses IR possibles (par transmission, par réflexion, par photoacoustique, par microspectrophotométrie, cf. synthèse de Gardette [1996]), la technique de Réflexion Totale Atténuée (ATR) s'est révélée être la plus apte à respecter la configuration réelle de l'assemblage substrat/huile/adhésif (où le substrat métallique est remplacé par un cristal IR). En effet, celle-ci permet de rendre compte par une analyse *in situ* de l'aspect

localisé des phénomènes se déroulant à l'interphase (film d'huile confiné entre le cristal et l'adhésif à l'état initial) et des proportions relatives des composants huile/adhésif (1 µm d'huile pour plusieurs centaines de microns d'adhésif).
Une cellule ATR chauffante a été développée afin de prendre en considération l'influence du paramètre température sur les phénomènes intervenants à l'interphase au cours du cycle de réticulation de l'adhésif (diffusion d'huile, réticulation de l'adhésif, formation de l'interphase, …).

II.2.1.1. Rappel : principe de la spectrométrie IR et ATR

Spectrométrie IR :

La spectrométrie infrarouge (IR) est une technique donnant accès à des informations sur les liaisons chimiques existantes, par exemple au sein d'un matériau organique [Eyquem, 1995 ; Linossier, 1995]. En effet, quand un polymère absorbe des radiations électromagnétiques dont la fréquence correspond à une fréquence propre de la molécule, celle-ci vibre d'un état d'énergie à un autre, ce qui se traduit par une bande d'absorption dans le spectre [Harrick, 1966 ; Young, 1986]. Les spectres d'absorption sont effectués dans le cadre de notre étude pour des nombres d'onde[2] variant de 4000 à 400 cm^{-1}. A chaque bande est associé un mode de vibration d'un groupement fonctionnel particulier. Deux types de vibrations fondamentales existent dans la molécule : les vibrations de valence ν (dues au mouvement de deux atomes, l'un par rapport à l'autre suivant la liaison qui les unit) ; et les vibrations de déformation angulaire (se traduisant par une variation d'angle entre deux liaisons de valence dans le plan principal de la molécule -δ- ou hors de ce plan -γ-).

Spectrométrie ATR :

Le schéma de principe de la technique ATR est représenté à la Figure II - 3. Celle ci nécessite l'utilisation d'un cristal transparent aux IR (par exemple en ZnSe, Si, Ge ou diamant) de morphologie particulière (trapèze, prisme, sphère) pour que le Faisceau IR incident puisse y pénétrer, s'y réfléchir totalement et en ressortir.

[2] La notation en nombre d'onde (en cm^{-1}) est habituelle en spectrométrie IR et représente l'inverse de la longueur d'onde. A titre d'exemple, le moyen IR (4000 – 400 cm^{-1}) couvre la gamme de longueur d'onde de 2,5 à 25µm.

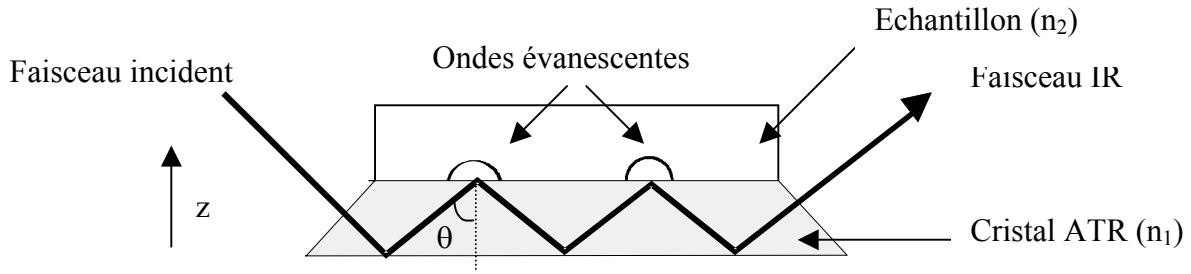


Figure II - 3 : Principe de la spectrométrie ATR.

Soit n_1, l'indice de réfraction du cristal et n_2, celui du milieu à étudier, la réflexion totale du faisceau incident sera absorbée si les deux conditions optiques suivantes sont remplies :

1- $n_2 > n_1$,

2- l'angle θ entre le faisceau incident et la normale de la surface de cristal doit être supérieur à l'angle de Snell θ_c donné par l'équation suivante :

$$\sin\theta_c = \frac{n_2}{n_1} \qquad \text{Eq. II - 1}$$

A titre d'exemple, pour le système ZnSe/huile : $n_1 = 2,4$; $n_2 = 1,5$ et $\theta_c = 38,7°$.

Le faisceau IR est injecté (recueilli) perpendiculairement à la face d'entrée (de sortie) du cristal (située à 45° dans le cas de cette étude – Figure II - 3). Il se propage par réflexion interne à 45° (θ).

Lors de chaque réflexion aux interfaces, les faisceaux incidents et réfléchis interfèrent pour générer un champ électrique évanescent à l'extérieur du cristal.

Cas d'un milieu non absorbant :

Dans le cas d'un milieu extérieur non absorbant, l'intensité du champ est décrit par l'équation suivante :

$$\frac{\langle E_z^2(\theta)\rangle}{\langle E_0^2(\theta)\rangle} = \exp\left(\frac{2.z}{d_p}\right) \qquad \text{Eq. II - 2}$$

où $\langle E_z^2(\theta)\rangle$ et $\langle E_0^2(\theta)\rangle$ sont respectivement les champs électriques évanescent à la surface et à la distance z du cristal, et d_p la profondeur de pénétration donné par :

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi.n_1.\sqrt{\sin^2\theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \qquad \text{Eq. II - 3}$$

avec λ, la longueur d'onde du faisceau incident.

Ainsi, l'épaisseur sondée dépend non seulement des indices du cristal et du milieu étudié, mais aussi de la longueur d'onde (et donc de la fréquence) du faisceau incident.

Pour le système ZnSe/huile sous un angle d'incidence de 45°, la Figure II - 4 représente un exemple d'évolution de l'amplitude du champ électrique évanescent en fonction de la distance à la surface z (le champ incident est normalisé à 100) pour différents nombres d'ondes.

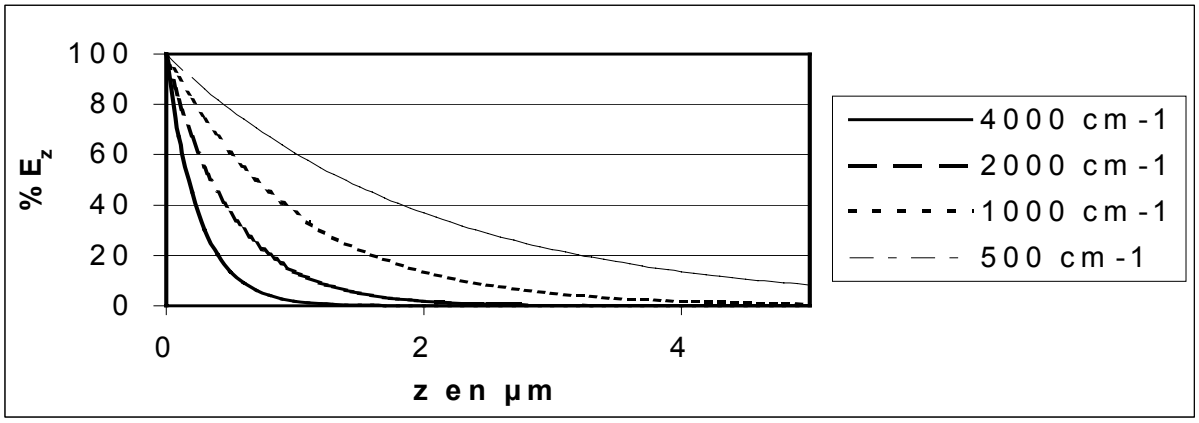


Figure II - 4 : Pourcentage d'atténuation du champ électrique en fonction de la distance par rapport à la surface z pour les nombres d'onde suivant : 4000, 2000, 1000 et 500 cm^{-1}.

La dépendance de la profondeur de pénétration en fonction du nombre d'onde est représentée sur la Figure II - 5.

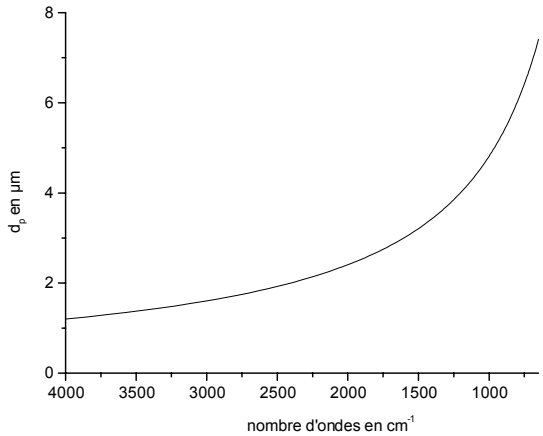


Figure II - 5 : Epaisseur sondée d_p en fonction du nombre d'onde (i.e. l'inverse de la longueur d'onde).

Cas d'un milieu absorbant :

L'existence de ce champ électrique localisé est à l'origine de la technique ATR. En effet, si l'on plaque un composé absorbant contre le cristal, le champ sera absorbé par le matériau. Il

est ainsi possible d'acquérir des spectres IR des premiers microns d'un composé minéral ou organique (dans l'hypothèse d'un bon contact). Les intensités de bandes ainsi obtenues sont représentatives de la nature et de la quantité de fonctions présentes dans l'épaisseur sondée (cf. les travaux suivants pour une description plus détaillée [Harrick, 1966 ; Ekgasit et Ishida, 1996, Buffeteau et coll., 1996]).

II.2.1.2. Spécificité de la cellule ATR chauffante et appareillage

L'intérêt de développer une cellule ATR chauffante réside dans le souhait de suivre l'évolution des premiers microns de l'interphase complexe cristal/huile/adhésif en continu au cours du cycle thermique de réticulation de l'adhésif. Néanmoins, un tel développement méthodologique est soumis à des contraintes, qu'il nous a fallu maîtriser :

- faisabilité et contrôle du dépôt huile/adhésif,
- chauffage uniforme de l'échantillon (sans échauffement du spectromètre) et contrôle précis de la température,
- choix du cristal selon les critères suivants : géométrie, stabilité thermique et optique,
- choix et maîtrise de la configuration optique,
- élimination de l'adhésif après réticulation et régénération du cristal.

La cellule ATR chauffante que nous avons conçue, développée et optimisée est représentée sur la Figure II - 6.

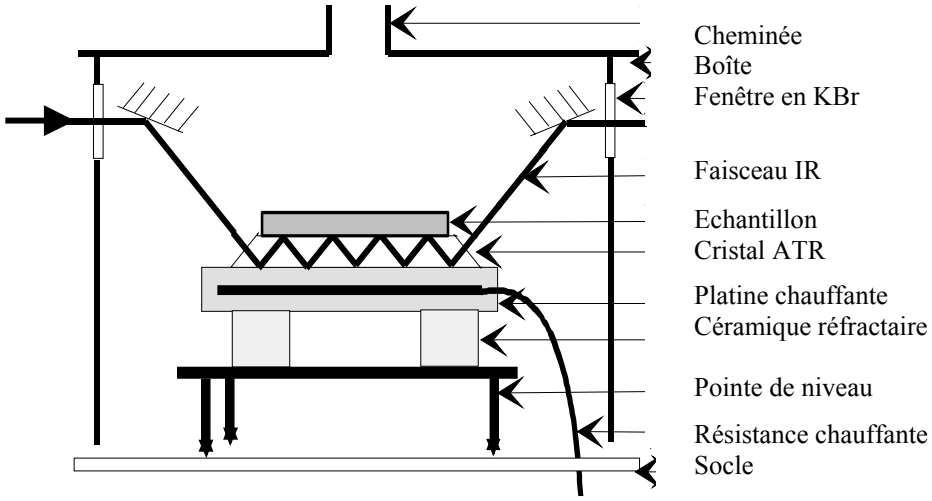


Figure II - 6 : Schéma de la cellule ATR chauffante.

Elle comprend :

- un jeu de miroirs plans permettant d'injecter le faisceau IR (réflexion à 45°) incident dans le cristal, de récupérer le faisceau de sorti et de le diriger vers le détecteur,
- une platine chauffante constituée d'une résistance chauffante placée dans un bloc d'aluminium massif (dont la surface est poli miroir et métallisé à l'or afin de ne pas parasiter l'analyse du composé en surface du cristal). Elle est pilotée par un régulateur thermique. Ce dispositif permet d'imposer des rampes et paliers de température au matériau déposé en surface du cristal. La régulation est effectuée de façon à ce qu'un thermocouple en surface du cristal suive le cycle thermique désiré (cf. § II.1.3). L'homogénéité de la température de surface du cristal au cours du cycle thermique ainsi que sa reproductibilité ont été vérifiées. La précision est de l'ordre du degré (°C),
- une boîte en polyméthacrylate de méthyle (munie d'une cheminée), des socles en céramiques réfractaires et un système de contact ponctuel (pointes) dont l'objectif est de limiter les transferts thermiques vers le spectromètre IR, ce dernier étant très sensible aux fluctuations de température. Le faisceau InfraRouge pénètre et ressort de la boîte en traversant des fenêtres de KBr (transparent à l'infrarouge),
- un cristal en ZnSe (trapèze de 50x30x2 mm commercialisé par Spectratech) d'indice 2,4 a été retenu (gamme de fréquence utilisable : 5000 cm^{-1} - 600 cm^{-1}, variation d'indice entre 0 et 200ºC : 0.002).

L'influence de la température sur le signal IR a été étudiée de façon expérimentale et sera évoquée dans le chapitre 4 § I.3.2.

II.2.1.3. Préparation du cristal et protocole expérimental

Les expériences menées avec la cellule ATR chauffante ont été réalisées exclusivement avec le spectromètre FTIR Nicolet 740. La résolution spectrale est de 4 cm^{-1} et la fenêtre d'acquisition de 4000 à 650 cm^{-1}. Dans ces conditions, la profondeur de l'interphase analysée varie linéairement avec la longueur d'onde entre 1,2 et 7,5 µm.

Préparation du cristal

Dans un souci de reproductibilité et afin d'éviter 1- le problème de saturation des spectres lors du dépôt d'une trop grande quantité de matière sur le cristal et, 2- les effets de bords liés au débordement soit de l'huile, soit de l'adhésif lors du dépôt de l'adhésif sur l'huile, nous avons métallisé le cristal avec de l'or à l'exception d'une fenêtre de 2,5 cm^2 (2,5 cm x 1 cm). La zone

utile pour le dépôt d'huile et/ou de résine (~5 cm²) est délimitée par une surépaisseur de PTFE (polytétrafluoroéthylène) adhésif dans le double objectif de limiter d'une part l'étalement de l'huile (c'est-à-dire de contrôler son grammage) et d'éviter d'autre part le débordement de l'adhésif sur la platine chauffante (cf. Figure II - 7).

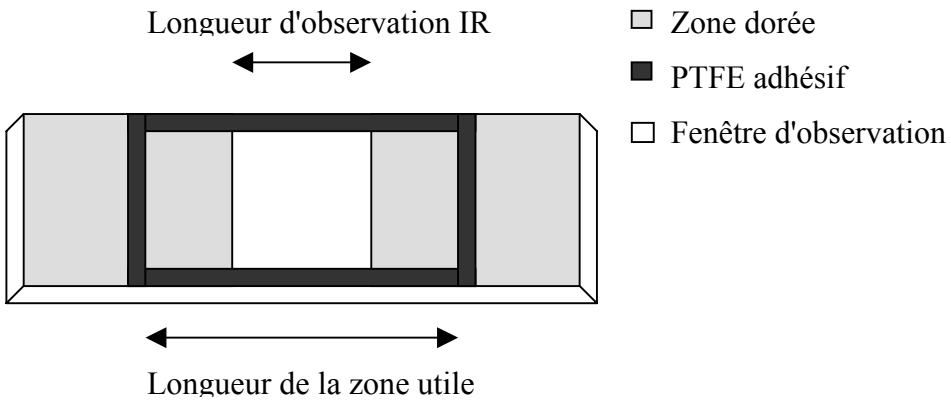


Figure II - 7 : Représentation de la préparation de surface du cristal ATR.

Dépôts de l'huile et de l'adhésif

Le protocole de dépôts de l'huile et de l'adhésif est le suivant :

- dépôt éventuel du film d'huile (environ 10 g/m^2) par voie solvant (mélange huile/héptane),
- dépôt d'un film d'environ 1 mm d'épaisseur d'adhésif sur la zone utile du cristal (qu'elle soit huilée ou non).

Acquisition des spectres IR au cours du cycle thermique

La procédure d'acquisition des spectres IR au cours du cycle thermique est décrite ci-dessous :

- prise du fond continu IR (background) à température ambiante du cristal métallisé et dégraissé,
- début du cycle thermique de cuisson de l'adhésif (cf. § II.1) et acquisition simultanée de spectres infrarouges à la fréquence de 1 spectre (16 scans) toutes les 9 secondes (soit 220 spectres par expériences). Chaque spectre est donc une moyenne de 16 scans (acquis sur un intervalle de 9 secondes),
- refroidissement contrôlé du cristal (pour éviter d'éventuels chocs thermiques) et acquisition d'un spectre de l'interphase après refroidissement, à température ambiante.

Le traitement des spectres IR "bruts" ainsi obtenus fait l'objet du paragraphe I.3.2 du chapitre 4. Le cristal est régénéré par immersion pendant trois semaines dans de l'eau à 90°C suivi d'un polissage fin (drap de polissage de 1µm) afin d'éliminer la métallisation à l'or.

II.2.2. Par mouillage en température

II.2.2.1. Principe

Dans le but de suivre le comportement physique (étalement, angle de contact) en continu de l'adhésif sur tôle galvanisée (huilée ou non) lors du cycle thermique de réticulation, nous avons été amené à développer un montage expérimental de mesures des angles de contact utilisable dans la gamme de température considérée (20 °C – 180 °C). Ce montage est représenté sur la Figure II - 8.

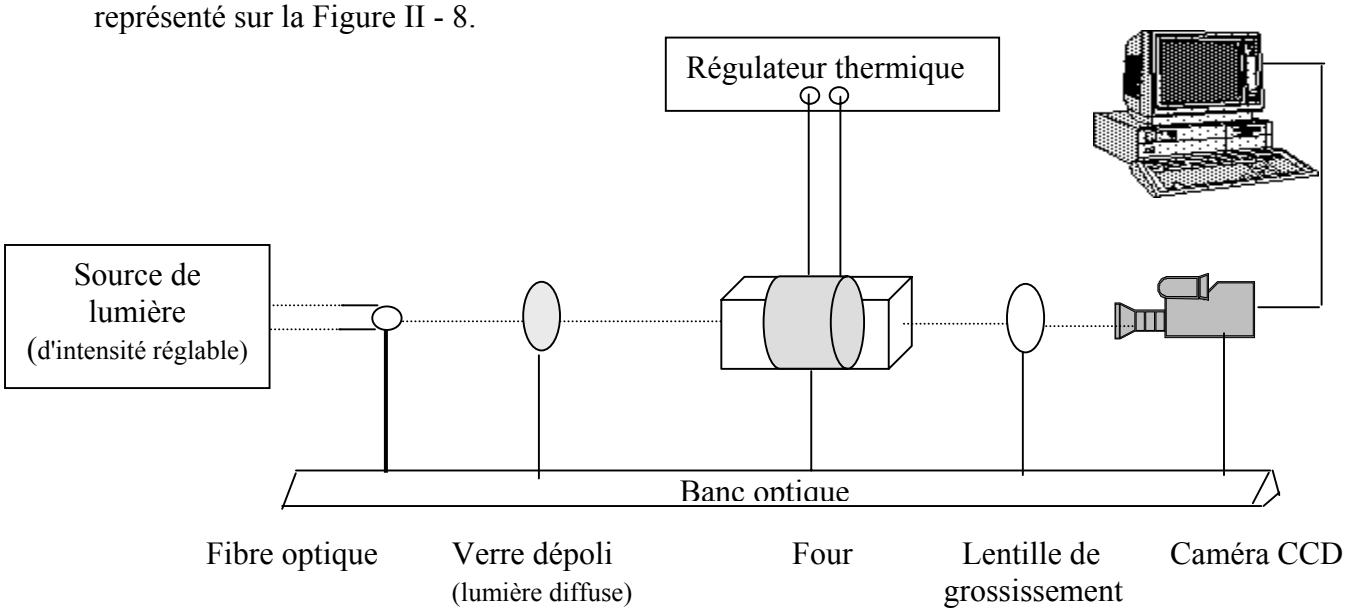


Figure II - 8 : Schéma du montage expérimental de suivi des angles de contact au cours d'un cycle thermique de réticulation.

L'échantillon est constitué d'une goutte d'adhésif déposée sur tôle galvanisée (soit huilée, soit dégraissée). Une lumière d'une source "froide" d'intensité variable, constituée d'une ampoule et d'une fibre optique, passe au travers d'un verre dépoli (ce dernier permet de diffuser la lumière et ainsi d'éviter la gêne qu'occasionnerait une source ponctuelle) et éclaire l'échantillon d'un faisceau de lumière homogène. Placé dans un four muni de deux fenêtres de façon à permettre le passage de la lumière, l'échantillon est chauffé par des résistances, elles mêmes pilotées par un régulateur thermique. La régulation se fait grâce à un thermocouple placé en surface de la tôle. Le cycle thermique est celui décrit dans le paragraphe II.1.3. Les

dimensions du four ont été optimisées de façon à minimiser le gradient de température induit par les deux surfaces "froides" que constituent les fenêtres de verre. L'image de l'échantillon vue par une caméra CCD noir et blanc est enregistrée sur PC. La difficulté réside dans l'obtention d'une image ayant un bon contraste.

II.2.2.2. Logiciel d'acquisition et de traitement

Afin de suivre l'évolution des angles de contact des gouttes déposées sur tôles galvanisées, un logiciel a été développé au sein du Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris[3]. Pour des "petites gouttes" (de dimensions inférieures à la longueur capillaire – cf. annexe 1), il permet :

- d'acquérir les images (512 x 512 pixels, 256 niveaux de gris) de gouttes lors du cycle de cuisson à une fréquence prédéterminée,
- de traiter en différé les images de façon à fournir les angles de contact observés à droite et à gauche des gouttes. Bien qu'automatisée, la procédure permet un contrôle visuel du traitement, ce qui assure l'élimination des aberrations liées aux artefacts lors de la détermination des limites de la goutte (imputables à des poussières, à un mauvais éclairage, …).

Le logiciel détermine les angles de contact en adoptant plusieurs approches :

- déduction de l'angle de contact θ à partir du rayon de contact r de la goutte, de sa hauteur h et de la relation trigonométrique suivante:

$$\tan \theta / 2 = h / r \qquad \text{Eq. II - 4}$$

- ajustement des extrémités de gouttes (gauche et droite) par régression linéaire et régression polynomiale.

L'organigramme des programmes d'acquisition et de traitement est consigné en annexe 2. Le principal intérêt de ce logiciel est de minimiser la dispersion de mesure $\Delta\theta$ en éliminant le facteur humain des résultats expérimentaux (subjectivité, méthode de mesure, …).

II.2.2.3. Protocole expérimental

Voici une présentation du protocole expérimental :

- Les surfaces de tôles galvanisées sont dégraissées (et éventuellement rehuilées) selon le(s) protocole(s) décrit(s) dans le paragraphe II.1.1.1.

[3] Cf. mémoire CNAM de Y. Auriac, à paraître.

- Le dépôt d'adhésif est une des étapes délicates du protocole. En effet, déposer de façon reproductible de faibles quantités d'adhésif (quelques µl) nécessite l'utilisation d'un système de seringue dont le piston est actionné par un pas de vis. De plus, la viscosité des adhésifs basés sur le système DGEBA/DDA est telle qu'à température ambiante, il est impossible de l'extruder à travers une seringue surmontée d'une aiguille. (Pour ne pas ajouter à ce problème d'autres difficultés, nous choisissons d'utiliser un système DGEBA/DDA exempt de charges, d'accélérateur et de tout autre adjuvant.)

  C'est pourquoi, nous avons chauffé la seringue à 50 – 70°C. Cette condition expérimentale semble être un bon compromis puisque dans cette gamme de température, la viscosité diminue de plus d'un facteur 10 et le système est stable pendant plusieurs heures (la "stabilité" du système soumis à une température de 70 °C pendant 10 heures a été vérifiée par DSC). Pour ne pas perturber les observations, il est impératif d'une part que l'adhésif refroidisse au contact de l'air avant d'être déposé délicatement sur la surface, et d'autre part qu'il s'étale sans contrainte extérieure. La même quantité d'adhésif est déposée sur chacune des surfaces considérées (environ 3µl).
- L'échantillon est délicatement placé dans le four à température ambiante.
- Un soin particulier est accordé aux réglages de lumière et de grossissement de façon à obtenir une image avec le meilleur contraste possible.
- Le cycle thermique et l'acquisition d'images (à une fréquence d'une image toutes les minutes) sont lancés simultanément.

II.3.Techniques d'essais mécaniques

II.3.1. Elaboration des joints structuraux

II.3.1.1. Préparations de surface des substrats

La préparation de surface des substrats est une étape essentielle qui conditionne la tenue et la durabilité de l'assemblage collé. Les plaques de tôles d'acier galvanisé sont soit dégraissées, soit dégraissées puis rehuilées à un grammage de 1 à 3 g/m² selon les protocoles décrit dans le paragraphe II.1.1.1.

Deux types d'essais mécaniques ont été considérés : les essais de torsion appliqués à la géométrie cylindre/plaque et les essais de traction – cisaillement plaque/plaque. Pour les essais de torsion, des cylindres annulaires d'aluminium ont été utilisés en raison de la facilité de mise en œuvre de ce matériau, de la bonne connaissance de ses caractéristiques en

déformation et surtout pour la large gamme de traitements de surface possibles. En plus du dégraissage décrit dans le paragraphe II.1.1.2, la surface d'aluminium a été sablé au corindon sous un angle de 45° afin de favoriser l'ancrage mécanique (la rugosité de surface, exprimé par le Ra passe de 0,06 µm à 3 µm).

II.3.1.2. Elaboration des joints de torsion

La géométrie cylindre/plaque a été utilisée pour la première fois par Haïdara [1985 ; Shanahan et coll., 1987] pour permettre l'étude du collage de tôles minces en cisaillement. La Figure II - 9 représente une photo et un schéma d'un joint de torsion.

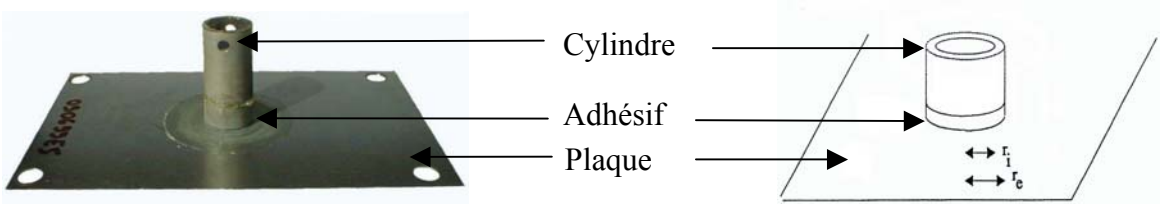


Figure II - 9 : Photo et schéma d'un joint de torsion.

Celui-ci est constitué :

- d'une plaque de tôle galvanisée (huilée ou non) de dimension 160 x 100 x 0,7 mm^3, percée près des quatre coins pour pouvoir être fixée sur le bâti de la machine de torsion,
- d'un cylindre creux d'aluminium (de rayon extérieur, r_e = 9,75 mm ; de rayon intérieur, r_i = 7 mm ; et de longueur l = 40 mm). Les rayons internes et externes de ce cylindre ont été déterminés suivant un compromis entre 3 critères : avoir une variation de contrainte la plus faible possible dans la largeur du joint, minimiser les gradients thermique dans cette même largeur et avoir une élaboration relativement aisée,
- un joint annulaire d'adhésif d'environ 1 mm. Cette épaisseur est un bon compromis pour optimiser la reproductibilité des résultats sans masquer les effets des interphases sur le comportement mécanique des assemblages.

L'élaboration du joint de torsion est très délicate. En effet, la colle passe par un état liquide de faible viscosité lors de sa cuisson pour lequel il est difficile de contenir l'adhésif entre la plaque et le cylindre. Ce problème a été résolu en utilisant un cylindre intérieur et deux demi-bagues extérieures (Figure II - 10). Le matériau utilisé pour cela est du PTFE (PolyTrétaFluoroEthylène) sur lequel l'adhésif ne colle pas (ce qui permet un démontage sans

sollicitation du joint). Ce dispositif minimise également la présence de bourrelets de colle sur l'assemblage fini.



Figure II - 10 : Colle liquide maintenue par la bague de PTFE.

Afin d'éliminer les bulles d'air contenues dans l'adhésif et conduisant à un joint poreux, le montage représenté dans la Figure II - 10 est placé durant 45 minutes dans un dessiccateur sous vide primaire. L'ensemble est ensuite placé dans un gabarit (Figure II - 11) dont les objectifs sont de contrôler l'épaisseur des joints par un système de serrage (préalablement étalonné), d'empêcher la formation de joints mal alignés par un système de guidage du cylindre perpendiculairement à la tôle et de maintenir l'assemblage lors du cycle thermique de réticulation.

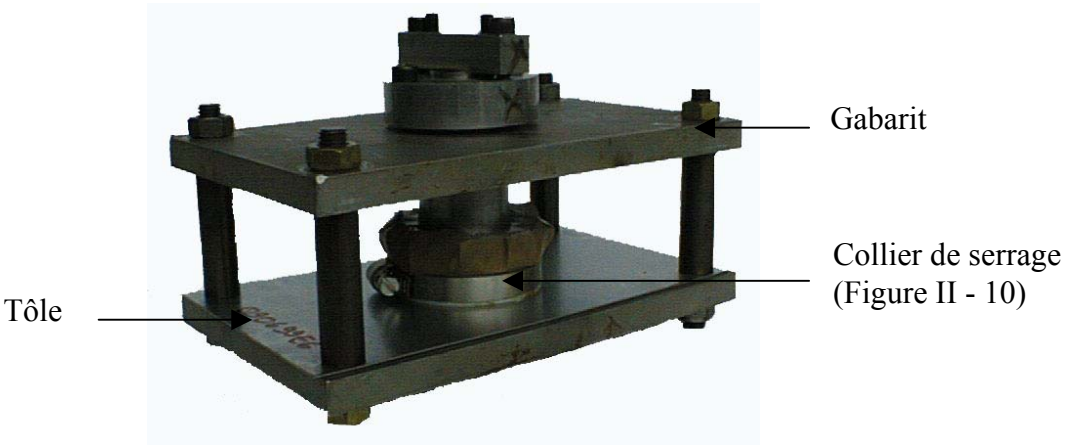


Figure II - 11 : Montage expérimental de réalisation des joints de torsion.

Le protocole expérimental de réalisation des joints de torsion est résumé ci-dessous :

- traitement de surface du cylindre,
- mesure de la hauteur du cylindre et de l'épaisseur de la plaque au pied à coulisse,

- dégraissage des cylindres et des plaques,
- huilage des plaques (selon essai),
- mise en place du PTFE et dépôt de l'adhésif liquide (Figure II - 10),
- mise sous vide au dessiccateur durant 45 minutes en cassant régulièrement le vide,
- l'ensemble est ensuite placé dans un gabarit et mis en contact avec la tôle (Figure II - 11),
- mise à l'étuve et cycle thermique de réticulation,
- retour à la température ambiante à vitesse lente et reproductible (inertie du four),
- démontage et mesure de l'assemblage tôle/adhésif/cylindre (Figure II - 9) au pied à coulisse (détermination de l'épaisseur exacte du joint).

II.3.1.3. Elaboration des joints de traction – cisaillement

Les éprouvettes de simple recouvrement (ou traction – cisaillement) ont été réalisées selon une procédure interne à USINOR (établie pour le secteur automobile). Les éprouvettes sont représentées sur la Figure II - 12.

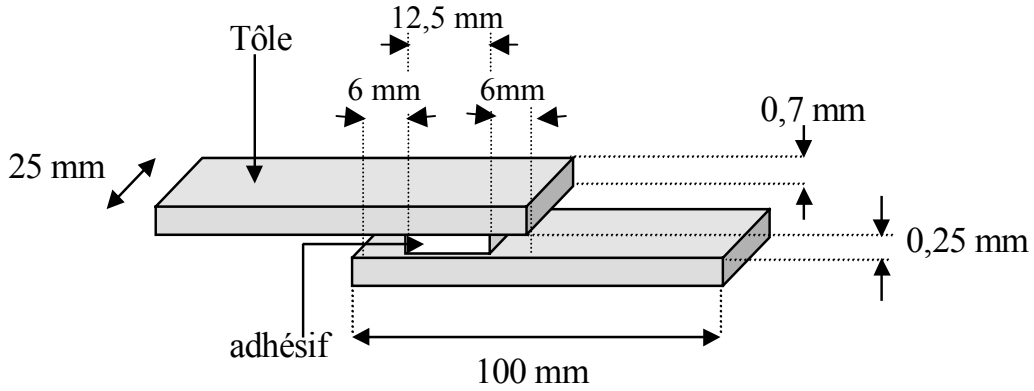


Figure II - 12 : Schéma d'une éprouvette de simple recouvrement selon la procédure Usinor appelée "RNUR/PSA".

Les dimensions des supports de tôles sont de 100 x 25 x 0,7 mm^3 ; celles du joint d'adhésif sont de 25 x 12,5 x 0,25 mm^3.

Au cours du cycle de cuisson, une épaisseur constante de colle sur toute la longueur du joint est assurée par l'utilisation d'un film de PTFE adhésif et par un gabarit (couplé à un système de poids) représenté sur la Figure II - 13.

Ce gabarit permet la fabrication des éprouvettes par série de 8 et garantit l'alignement des deux supports métalliques de chaque éprouvette (condition nécessaire à une bonne reproductibilité des résultats).



Figure II - 13 : Gabarit des échantillons de traction – cisaillement.

Le protocole expérimental de réalisation des joints de simple recouvrement est résumé ci-dessous :

- découpe des éprouvettes de tôle d'acier galvanisé selon les dimensions représentées sur la Figure II - 12,
- polissage des bords des éprouvettes pour éliminer les bavures induites par la découpe des tôles,
- dégazage de l'adhésif dans un dessicateur relié à une pompe à vide,
- dégraissage des tôles dans l'acétate d'éthyle,
- huilage (selon essai),
- collage de PTFE adhésif sur les éprouvettes pour contrôler l'épaisseur de l'adhésif,
- dépôt des éprouvettes dans un gabarit recouvert de PTFE adhésif (Figure II - 13),
- mise au four du gabarit et cycle thermique de réticulation,
- retour à température ambiante à vitesse lente et reproductible (inertie du four),
- démoulage des éprouvettes (facilité par la présence de PTFE adhésif en surface du gabarit) et mesure exacte de l'épaisseur des éprouvettes.

II.3.2. Essais mécaniques

Parmi les nombreux types d'essais destinés à étudier le comportement des joints adhésifs soumis à diverses sollicitations, nous retiendrons pour notre étude le test de torsion et celui de traction – cisaillement. Une comparaison sommaire des principaux avantages et inconvénients de ces deux essais est répertoriée dans le Tableau II - 3.

	Torsion	*Traction – cisaillement*
Avantages	- Sollicitation en cisaillement quasi "pur" - Fournit une courbe couple/rotation - Déduction des zones de déformations élastique et plastique, du module de cisaillement, de la contrainte et déformation à rupture.	- Préparation relativement aisée et rapide des échantillons - Test "standard", classiquement utilisé dans l'industrie automobile - Mesure de la force à rupture
Inconvénients	- Préparation longue et délicate des échantillons - Test peu utilisé dans l'industrie	- Sollicitation complexe (à la fois en traction et en cisaillement) - Contrainte non uniforme au sein de l'adhésif - Déformation des substrats
Bilan	**"TEST PUR"**	**"TEST COMPARATIF"**

Tableau II - 3 : Principaux avantages et inconvénients des essais mécaniques considérés.

II.3.2.1. Essai de torsion

Les essais de torsion sont effectués sur des joints dont la réalisation est décrite dans le paragraphe II.3.1.2. La machine d'essai utilisée a été conçue au laboratoire dans le cadre de la thèse de De'Nève [1993], puis optimisée dans celles de Zanni-Deffarges [1994] et de Piccirelli [1997]. Elle est représentée dans sa configuration cylindre/plaque sur la Figure II - 14.

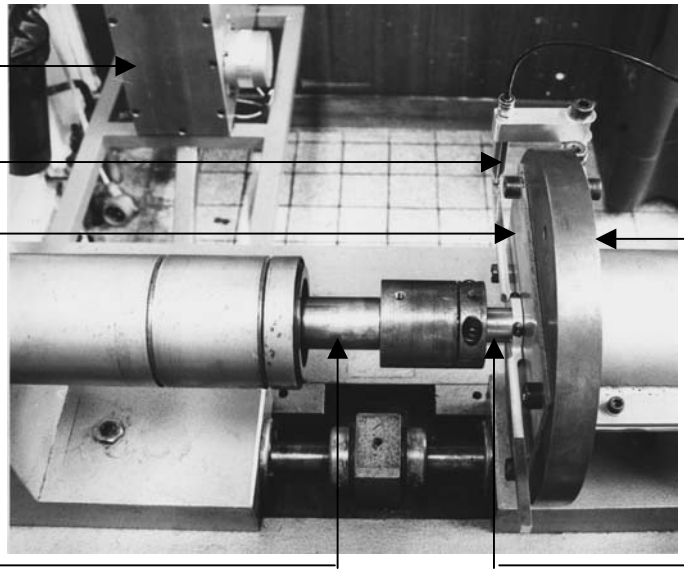


Figure II - 14 : Dispositif de test en torsion des assemblages gras collés.

Le principe est le suivant : un axe de rotation est emmanché dans l'extrémité du cylindre d'aluminium tandis que la tôle d'acier est fixée sur un socle.
Le couple est appliqué par un système de bras de levier actionné par un moteur pas à pas et mesuré par un ensemble de jauges de déformation placées derrière le socle de la machine.
Le système de mesure de l'angle de rotation est constitué d'un capteur LVDT (Linear Voltage Differential Transformer) mesurant le déplacement relatif de deux tiges : l'une située sur le socle (fixe) et l'autre sur le cylindre à une faible distance du joint de colle.
Un pilotage électronique permet le contrôle de la vitesse moteur ainsi que l'enregistrement du couple, M, et du déplacement du LVDT, δ, entre le début du chargement et la rupture du joint.
La fréquence d'acquisition est fixée à 5 Hz pour notre étude.
Les incertitudes absolues sur la mesure du couple et du déplacement du LVDT ont été estimées à : - $\Delta M = \pm 0{,}2$ Nm pour le couple ,

- $\Delta\delta = \pm 7$ µm pour le LVDT.

De ces grandeurs expérimentales seront déduites des courbes contraintes/déformations, et par voie de conséquence les grandeurs suivantes : le module élastique, la contrainte et la déformation à rupture.
Le traitement des données est décrit dans le chapitre 5 § I.1.

II.3.2.2. Essai de traction cisaillement

Les essais mécaniques de traction – cisaillement ont été réalisés sur une machine de traction à vis de type Instron couplée à un logiciel d'acquisition ATS (Acquisition et Traitement du Signal) commercialisé par Sysma.
Les éprouvettes (dont la réalisation est décrite dans le paragraphe II.3.1.3) sont fixées par des mors auto-serrant à une cellule de force (charge maximale d'une tonne) et à la traverse mobile de la machine de traction.
Tous les essais discutés dans cette étude ont été menés pour des vitesses de déplacement de traverse de 0,1 cm/min. Le logiciel d'acquisition assure l'enregistrement du temps et de la force (mesurée par la cellule) à une fréquence de 5 Hz entre le début du chargement et la rupture du joint.
L'incertitude absolue sur la mesure de la force est, selon les données constructeurs, de 10 N (0,1 % de la pleine échelle).

Ces grandeurs expérimentales seront utilisées pour tracer des courbes contraintes (éstimées)/temps et déduire une contrainte à rupture (cf. chapitre 5 § I.2).

II.3.3. Conditions de vieillissement

Afin d'étudier la dégradation des joints collés, certains échantillons subissent un vieillissement accéléré en immersion dans de l'eau distillé. Pour ce faire, ils sont placés dans des bocaux eux-mêmes au bain-marie dans des cuves à 70°C durant un temps choisi. Pour les échantillons sollicités en torsion, les temps de vieillissement sont de 4 heures, 2, 4, 7, 10, 14 et 18 jours. Pour ceux de traction cisaillement, ils sont de 2, 7, 14 et 18 jours.
A leurs sorties des bocaux, les éprouvettes sont essorées sur du papier absorbant et testées après retour à température ambiante (entre 30 min et 4 h suivant la sortie du bocal).

Chapitre 3

Mécanismes d'adhésion en présence d'huile - Devenir de l'huile

I. Démarche 60
II. Hypothèse du contact adhesif/substrat par chassage thermodynamique 61
II.1. Considération thermodynamique 62
II.2. Test avant cuisson par analyse ATR 65
II.2.1. Résultats 66
II.2.2. Domaine de validité 68
II.3. Test après cuisson par observation de fractures cryogéniques 71
Principe 71
II.3.2. Résultats 72
III. Hypothèse du contact adhesif/substrat par diffusion d'huile dans l'adhésif 73
III.1. Localisation de l'huile par marquage 73
III.1.1. Principe 74
III.1.2. Application et observation 76
III.1.3. Validation et limitations de la méthode 78
III.2. Localisation de l'huile par observation MEB 82
III.2.1. Principe 82
III.2.2. Application et observation 83
III.2.3. Validation et limitations 86
III.3. Détermination du gradient de concentration de l'huile dans l'adhésif 88
III.3.1. Principe et intérêt de cette approche 88
III.3.2. Application et observation 89
III.3.3. Limitations 90
IV. Bilan 90
IV.1. Bilan des mécanismes d'adhésion en présence d'huile 90
IV.2. Bilan de la localisation d'huile au sein de l'assemblage gras collé 92
IV.3. Discussion 93

Pour assembler les tôles destinées à l'industrie automobile par collage, la première étape consiste à déposer l'adhésif. Juste après la mise en contact, il y a donc un film d'huile qui sépare l'adhésif de la tôle (système tri - couches tôle/huile/adhésif). Or, pour qu'il y ait adhésion structurale, il faut que l'adhésif entre directement en contact avec la tôle soit avant, soit au cours du cycle de réticulation. La première question qui se pose est donc de savoir quel est le (les) mécanisme(s) permettant le contact adhésif/substrat et quels sont les paramètres gouvernant ce (ces) mécanisme(s) ?
Pour y répondre, nous sommes amenés à étudier une seconde question, intimement liée à la précédente : où se trouve l'huile au sein de l'assemblage gras collé après réticulation de l'adhésif ?

Le chapitre 3 s'attache à apporter des réponses à ces questions dans le cas précis du système choisi pour cette étude (tôle galvanisée/huile/adhésif chargé et non chargé). Nous avons volontairement adopté une approche statique en faisant abstraction de la dynamique des phénomènes se déroulant au cours du cycle de cuisson (cette dernière faisant l'objet du chapitre 4).
De plus, la démarche mise au point pour ce cas particulier a été définie dans le soucis d'être applicable à une large gamme d'assemblages : tôle (inoxydable, électrozinguée et galvanisée, avec ou sans traitement de surface)/lubrifiant (huile ou prélubrifié à sec)/adhésif (mono et bi-composants, mastics, …).

I. DEMARCHE

La majorité des auteurs s'accordent à considérer l'absorption d'huile par diffusion comme étant le phénomène prépondérant permettant le contact métal/adhésif au cours du cycle de cuisson d'un assemblage gras collé. Toutefois, les différents travaux cités au chapitre I § IV.2 ont montré que l'importance relative des phénomènes de diffusion/chassage thermodynamique, ainsi que l'amplitude de diffusion de l'huile au sein de l'époxy est fonction de la nature de chaque partenaire de l'assemblage tôle/huile/adhésif et du cycle thermique de cuisson de l'époxy. Les distances de migration de l'huile au sein de l'adhésif varient, selon les auteurs, entre 0,3 et 150 µm (cf. chapitre I § IV.2). Une telle dispersion semble assez surprenante, voire contradictoire. En effet, les huiles considérées dans les précédents travaux ont toutes une fraction minérale majoritaire et devraient diffuser au sein d'assemblages époxy

(tous à base du monomère DGEBA) d'une façon semblable pour un cycle de cuisson donné. Cette dispersion met en lumière l'insuffisance des connaissances actuellement disponibles concernant le comportement de l'huile et de ses constituants au sein de l'assemblage.

Dans le but d'identifier le processus permettant le contact adhésif/substrat et de répondre à la question du devenir de l'huile, nous avons considéré les deux hypothèses émises par Debski et coll. [1986 - a] (représentées à la Figure I - 9 du chapitre 1), à savoir : 1- le chassage thermodynamique de l'huile par l'adhésif, et 2- l'absorption de l'huile par l'adhésif. Nous avons mis au point plusieurs méthodes testant chaque hypothèse sous un angle différent dans le but de valider ou réfuter chacun de ces deux mécanismes. Elles sont donc complémentaires et donnent accès à une compréhension plus fine du rôle et du devenir de l'huile dans l'assemblage collé. Pour cela, le système considéré a été étudié soit avant, soit après réticulation (c'est à dire en faisant abstraction des phénomènes se déroulant au cours du cycle thermique). Les techniques permettant de répondre aux problèmes posés en terme d'interphase ont été privilégiées.

Pour l'hypothèse du chassage thermodynamique, la première technique est basée sur des considérations thermodynamiques. Les deux autres consistent à observer l'interphase soit avant cuisson par analyse infrarouge, soit après cuisson par analyse de fractures cryogéniques. Les méthodes utilisées pour tester l'hypothèse d'absorption consistent d'une part à localiser l'huile (ou une partie de l'huile) au sein de l'assemblage après cuisson soit par marquage, soit par observation microscopique, et d'autre part à déterminer le gradient de concentration de l'huile dans l'adhésif.

II. HYPOTHESE DU CONTACT ADHESIF/SUBSTRAT PAR CHASSAGE THERMODYNAMIQUE

Le chassage thermodynamique correspond au phénomène physique (faisant intervenir les énergies libres de surfaces et interfaces) qui provoque le démouillage de l'huile de la surface métallique par l'adhésif. Nous excluons de cette définition le déplacement pouvant avoir lieu pour des raisons de gravité (densité) lors du dépôt de la colle sur le substrat huilé.

Sur la base de considérations thermodynamiques, nous avons dans un premier temps cherché à estimer si le phénomène physique de chassage thermodynamique pouvait avoir lieu spontanément dans le cas du système étudié. A ce titre, l'importance de la nature polaire de l'huile a été mise en évidence. Par la suite, deux méthodes expérimentales ont été envisagées pour tester l'hypothèse de chassage thermodynamique. La première permet de voir si ce phénomène est susceptible d'intervenir à température ambiante, c'est-à-dire avant polymérisation de l'adhésif. La seconde méthode est basée sur l'examen de l'état final (c'est à dire après le cycle thermique de réticulation de l'adhésif et retour à température ambiante).

II.1.Considération thermodynamique

Sur la base d'un argument thermodynamique faisant intervenir les énergies libres de surface, Shanahan et coll. [1982] ont défini un critère de déplacement d'un liquide (H) par un autre liquide (A) d'une surface (S). Ce critère est représenté par l'équation thermodynamique suivante :

$$\Delta F = \gamma_{SA} - \gamma_{AH} - \gamma_{SH} < 0 \qquad \text{Eq. III - 1}$$

où ΔF est l'énergie libre de changement lors du processus de déplacement,

γ_{ij}, l'énergie libre d'interface entre i et j (où i, j peuvent être la surface métallique S, l'adhésif A ou l'huile H).

Le terme γ_{ij} peut être estimé en utilisant l'équation de Fowkes [1964] :

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - 2.\sqrt{\gamma_i^d.\gamma_j^d} - I_{ij}^p \qquad \text{Eq. III - 2}$$

avec I_{ij}^p le terme d'interaction polaire entre i et j.

Si ΔF est négatif, alors les considérations thermodynamiques prédisent un déplacement spontané de l'huile de la surface considérée par l'adhésif. En utilisant l'équation III – 2, le critère défini dans l'équation III – 1 devient :

$$\Delta F = 2.\left(-\gamma_H - \sqrt{\gamma_S^d.\gamma_A^d} + \sqrt{\gamma_A^d.\gamma_H^d} + \sqrt{\gamma_S^d.\gamma_H^d}\right) - I_{SA}^p + I_{AH}^p + I_{SH}^p < 0 \qquad \text{Eq. III - 3}$$

En appliquant ce critère thermodynamique au cas d'une huile minérale apolaire ($\gamma_H^d = \gamma_H$, $I_{SH}^p = I_{AH}^p = 0$), Debski et coll. [1986 - a] ont montré qu'une résine époxydique de type bisphénol A peut déplacer spontanément une huile minérale (apolaire) ASTM3 d'une surface d'acier nue et d'acier zingué ($\Delta F < 0$).

En utilisant le même argument et en négligeant la contribution polaire de l'huile Ferrocote 61, Hong [1992] arrive à la même conclusion : l'huile devrait être spontanément déplacée par la

résine DGEBA des surfaces d'acier laminé à froid et d'acier électrozingué. Or, ce résultat est en contradiction avec les observations XPS réalisées par le même auteur (la DGEBA s'étant révélée expérimentalement incapable de déplacer l'huile des surfaces étudiées). Pour expliquer cette contradiction, Hong propose une série d'hypothèse dont la plus pertinente semble être la non prise en compte du caractère polaire de l'huile (γ_H^p).

En reprenant le calcul de Hong, mais cette fois-ci en considérant la polarité de l'huile utilisée (cf. Eq. III – 3 : γ_H^d = 23,5 mJ/m², γ_H = 26,3 mJ/m², $I_{AH}^p \neq 0$ et $I_{SH}^p \neq 0$), une valeur de ΔF proche de 0 est obtenue. Par conséquent, le déplacement thermodynamique de l'huile Ferrocote 61 par la DGEBA n'aura pas lieu spontanément, ce qui est en accord avec les résultats XPS de l'auteur. Cette analyse démontre l'importance de la contribution polaire de l'huile qui, même si elle est faible, ne peut être négligée.

Dans le cadre de notre étude, nous avons cherché à appliquer le critère de chassage thermodynamique spontanée à notre système : tôle galvanisée Extragal Z/huile industrielle/DGEBA. Pour ce faire, nous avons utilisé la décomposition du terme d'interaction polaire suggéré par Owens et Wendt [1969] et Kaelble [1970] :

$$I_{ij}^p = 2.\sqrt{\gamma_i^p.\gamma_j^p} \qquad \text{Eq. III - 4}$$

avec γ_i^p la contribution polaire de l'énergie libre de la surface i telle que :

$$\gamma_i^p = \gamma_i - \gamma_i^d \qquad \text{Eq. III - 5}$$

Les contributions des énergies libres de surfaces de la tôle galvanisée et de la résine DGEBA calculées par cette approche à température ambiante (cf. annexe 1 pour les détails de la démarche et des résultats expérimentaux) sont reportées dans le Tableau III - 1.

Contribution	Tôle galvanisée dégraissée	DGEBA M_n = 380 g/mole	Huile
γ^d en mJ/m²	37,2	43,1	-
γ^p en mJ/m²	13,3	5,5	-
γ en mJ/m²	50,5	48,6	30,5

Tableau III - 1 : Contributions aux énergies libres de surfaces de la tôle galvanisée dégraissée, de la résine DGEBA (mesurées à partir des angles de contact) et contribution totale de l'huile (mesurée par une balance Krüss). (L'obtention des valeurs ainsi que leurs précisions sont discutées dans l'annexe 1).

Toutefois, les contributions dispersive et polaire de l'énergie libre de surface de l'huile n'ont pu être calculé. En effet, cette dernière a tendance à s'étaler parfaitement sur toutes surfaces modèles (à l'exception du PTFE : $\theta \approx 40°$). Or les conditions d'exploitation des mesures de mouillage supposent des angles finis et pas trop proche de zéro (c'est à dire > 10°). Les valeurs ainsi obtenues sont donc inexploitables (cf. annexe 1)[1]. L'équation III – 5 comporte donc, pour l'huile étudiée, une inconnue que nous appellerons par la suite X ($X = \gamma_H^d$).

En introduisant les équations III – 4 et III – 5 dans l'équation III – 3, le critère s'écrit sous la forme d'une équation à une seule variable :

$$\Delta F(X) = 2.\left[\sqrt{X}.\left(\sqrt{\gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_A^d}\right) + \sqrt{\gamma_H - X}.\left(\sqrt{\gamma_A^p} + \sqrt{\gamma_S^p}\right) - \gamma_H - \sqrt{\gamma_S^d.\gamma_A^d} - \sqrt{\gamma_S^p.\gamma_A^p}\right] < 0 \qquad \text{Eq. III - 6}$$

où X peut varier en principe entre 0 et γ_H. L'évolution de $\Delta F(X)$ est représentée par la Figure III - 1 en considérant les valeurs expérimentales des contributions d'énergies libres de surfaces répertoriées dans le Tableau III - 1.

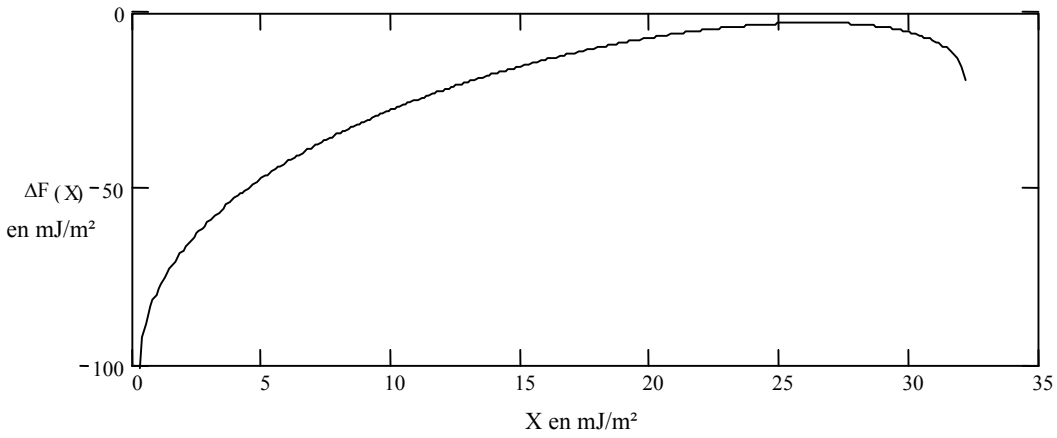


Figure III - 1 : Evolution du critère de déplacement de l'huile en surface de la tôle galvanisée dégraissée par la DGEBA en fonction de la contribution dispersive de l'huile.

Quelle que soit la contribution dispersive de l'huile, le critère défini précédemment semble prédire un chassage thermodynamique favorable ($\Delta F < 0$). Il faut toutefois tempérer une telle

[1] Une approche utilisant la technique à 2 liquides a été envisagée puis abandonnée car il nous a été impossible de trouver un liquide sonde à la fois insoluble et inerte vis-à-vis de l'huile.

analyse car ΔF varie en fonction des valeurs de γ_H^d dans une gamme de – 100 à – 3 mJ/m². Ainsi, pour $\gamma_H^d \approx 26$ mJ/m², ΔF est légèrement inférieure à zéro (- 3 mJ/m²) et résulte de la somme de deux termes de signes opposés (valeur absolue de chaque terme de l'ordre de 160 mJ/m²). Par conséquent, la valeur de ΔF obtenue pour $\gamma_H^d \approx 26$ mJ/m² n'est pas significativement différente de zéro et ne permet pas de conclure si le chassage thermodynamique sera favorable ou non.

Bien que les contributions à l'énergie libre de surface de l'huile n'aient pas pu être calculées, il est vraisemblable que sa contribution dispersive soit majoritaire dans la mesure ou l'huile est à 75% minérale. En effet, les alcanes linéaires dont le nombre de carbone varie de 8 à 20 possèdent des énergies libres de surfaces entièrement dispersives dont les valeurs sont comprises entre 22 et 29 mJ/m² [Jasper, 1972].

Par ailleurs, dans l'hypothèse où le moteur du phénomène serait la différence d'énergies libres des interfaces représentée par ΔF, le chassage thermodynamique susceptible d'avoir lieu pour une valeur négative de ΔF de quelques mJ/m² aurait toutes les chances de se dérouler différemment de celui ayant lieu pour ΔF < - 50 mJ/m² (cf. II.2.2).
Au vu de ce raisonnement, le contrôle des contributions d'énergie libre de surface pourrait être un moyen de maîtriser l'importance du phénomène de chassage thermodynamique ! Toutefois, il ne faudrait pas négliger l'importance du modèle d'intéraction polaire adopté (Eq. III - 4). En effet, la moyenne géométrique a souvent été contestée pour les contributions polaires [Fowkes et coll., 1991 ; van Oss, 1996].

II.2.Test avant cuisson par analyse ATR

Cette méthode utilise la technique de Réflexion Totale Atténuée ou ATR (cf. principe au chapitre 2 § II.2.1). Elle permet l'analyse, à température ambiante, des produits placés en surface d'un cristal sur une épaisseur variant selon la nature du cristal, la nature du dépôt et la longueur d'onde du faisceau infrarouge.
L'expérience consiste à déposer sur un cristal ATR un film d'huile de 10 g/m² (soit environ 10 µm) et de le recouvrir d'adhésif selon le protocole décrit dans le chapitre 2 § II.2.1.3. L'analyse de l'interphase s'effectue environ 1 minute après le dépôt, au travers du cristal par réflexion interne.

II.2.1. Résultats

La Figure III - 2 présente la comparaison des spectres ATR obtenus en utilisant un cristal de germanium à la surface duquel on dépose : 1- de l'huile seule, et 2- de l'huile recouverte d'adhésif (environ 1 mm).

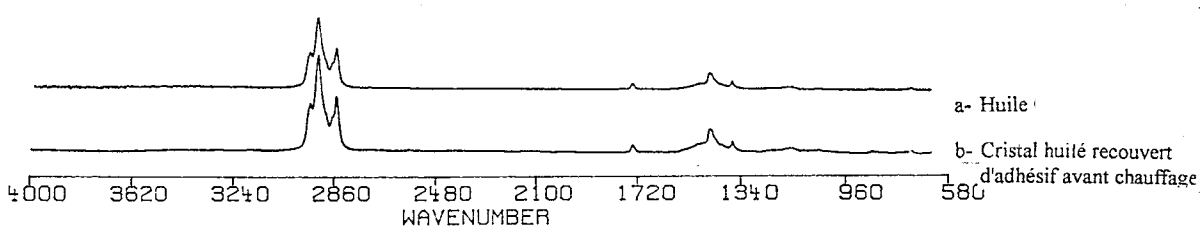


Figure III - 2 : Spectres ATR en absence de chauffage : a- huile, b- huile recouverte d'adhésif avant chauffage après 5 minutes de contact.

Le premier spectre constitue un spectre de référence de l'huile seule tandis que le second spectre nous ramène à la situation de la Figure I - 9 pour laquelle la tôle serait remplacée par le germanium. S'il y avait chassage thermodynamique, alors la surface du cristal devrait être recouverte d'une fraction ϕ d'huile et d'une fraction 1-ϕ d'adhésif. Dans ce cas, le spectre du système cristal/huile/adhésif devrait présenter à la fois des bandes FTIR caractéristiques de l'huile et de l'adhésif. Or, dans la mesure où les deux spectres obtenus sont à première vue quasi - identiques et qu'aucune évolution significative n'a pu être mise en évidence durant un laps de temps de 15 minutes, on en déduit qu'il demeure un film d'huile à l'interface entre l'adhésif et le cristal. Ce constat rejette l'hypothèse du chassage thermodynamique à température ambiante, du moins en ce qui concerne notre systèmes et pour les 15 premières minutes.

L'expérience décrite ci dessus a été reproduite en remplaçant le germanium par un cristal de séléniure de zinc (ZnSe). Ceci permet d'augmenter la profondeur d'analyse (variant entre 1,2 et 7,5 µm pour le ZnSe contre 0,7 – 4 µm pour le Ge). La Figure III - 3 compare à température ambiante (a) le spectre de l'interphase cristal/adhésif avec (b) la soustraction : cristal huilé/adhésif – cristal huilé. S'il y avait eu chassage thermodynamique, la soustraction (b) devrait présenter un spectre identique à celui de l'adhésif (a) dans la mesure où la contribution ϕ de l'huile aurait été éliminée par la soustraction, ce qui n'est pas le cas.

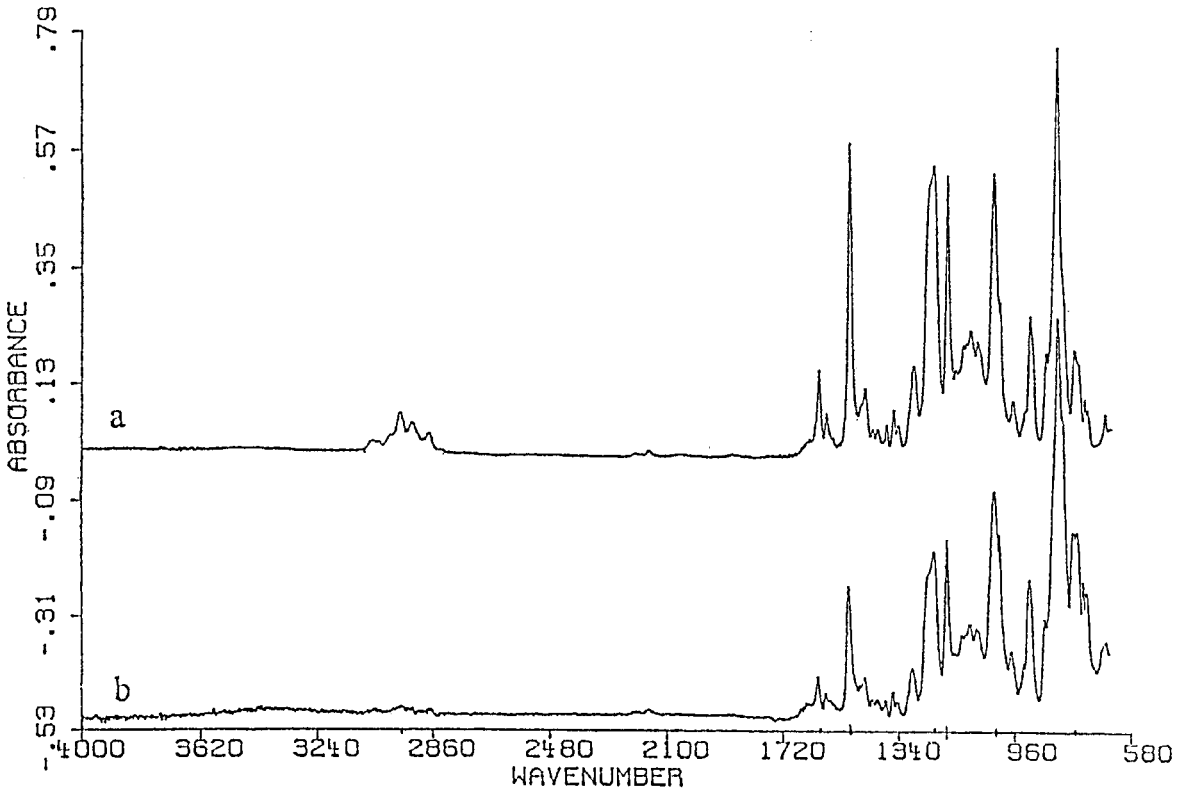


Figure III - 3 : (a) Spectre de l'adhésif sur le cristal et (b) soustraction de spectres : adhésif sur cristal huilé – huile sur cristal.

En fait, pour expliquer l'allure du spectre (b), nous suggérons l'interprétation suivante : la décroissance de l'intensité des bandes d'adhésif en fonction du nombre d'onde (inversement proportionnel à la longueur d'onde) serait attribuable à l'observation de l'adhésif, vu à partir d'une certaine longueur d'onde, au travers du film d'huile présent initialement entre le substrat et l'adhésif.

En comparant les bandes de l'huile (Figure III - 2 - a) avec celles de l'adhésif (Figure III - 3 - a), des bandes distinctives de résine sont mises en évidence (c'est à dire des bandes pour lesquelles l'huile n'a aucune contribution) : la première est située vers 830 cm^{-1} (attribuée aux mouvement δ C – C des aromatiques), la dernière visible sur la soustraction de la Figure III - 3 se trouve vers 1608 cm^{-1} (mouvement ν C – H des aromatiques).

L'étude du système cristal/huile/adhésif ne met en évidence aucune de ces bandes quand le cristal est du germanium. Par conséquent, le film d'huile est supérieur à la profondeur analysée pour la longueur d'onde correspondant à la bande située vers 830 cm^{-1} (~3 µm).

En revanche, avec le cristal de ZnSe, les bandes d'adhésif sont vues au travers du film d'huile, traduisant une épaisseur d'huile inférieure à la profondeur d'analyse de la bande située vers 1608 cm^{-1} (~3 μm).
La confrontation de ces deux expériences nous amène donc à estimer l'épaisseur du film d'huile à environ 3 μm.

Ainsi, lors du dépôt de l'adhésif sur le cristal initialement huilé à un grammage de 10 g/m², il demeure entre le cristal et l'adhésif un film d'huile homogène dont l'épaisseur correspond approximativement à un grammage de 2 - 3 g/m² (c'est à dire l'ordre de grandeur du grammage industriel). Pour expliquer la différence entre le grammage initial d'huile (avant contact) et celui effectif (après contact), nous suggérons l'hypothèse suivante : lors du dépôt de l'adhésif (densité $\rho = 1.16$) sur l'huile ($\rho = 0.89$), cette dernière peut être partiellement chassée. Il s'agirait alors d'un chassage ayant lieu pour des raisons de gravité et non thermodynamique.
Afin de tester cette hypothèse, nous avons cherché à estimer l'importance relative des forces gravitationnelle et capillaire influençant l'étalement d'une goutte. Pour cela, la longueur capillaire κ^{-1} a été considérée :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma_H}{\rho.g}} \qquad \text{Eq. III - 7}$$

où γ_H est l'énergie libre de surface de l'huile et g l'accélération gravitationnelle. En principe, si κ^{-1} est négligeable (prépondérant) devant la taille r de la goutte, les forces gravitationnelles (capillaires) sont prépondérantes. Dans notre cas : $\kappa^{-1} \approx 2$ mm et $r \approx 20$ mm, on se trouve donc dans une situation où les forces gravitationnelles ne peuvent pas être négligées, ce qui conforte l'hypothèse émise ci dessus.

Quoi qu'il en soit, notre approche démontre qu'il demeure un film d'huile sous l'adhésif d'une épaisseur de quelques microns. Il n'y a donc pas de chassage thermodynamique dans ces conditions.

II.2.2. Domaine de validité

Il est possible que pour un chassage thermodynamique favorable, le phénomène ne se produise pas en raison d'une cinétique trop lente. Dans ce cas de figure, notre conclusion est

valable dans la limite du temps de contact huile/adhésif considéré avant cuisson, à savoir 15 minutes (ce qui est long, comparé au cycle industriel).

Sur la base de considérations rhéologiques, nous avons tenté de déterminer l'ordre de grandeur du temps nécessaire à l'adhésif pour chasser l'huile de la surface du substrat sous l'effet de la différence d'énergies libres des interfaces ΔF (cf. §II.1). Pour ce faire, nous avons supposé ce problème analogue à celui d'un écoulement type Poiseuille : déplacement d'un fluide visqueux newtonien situé entre deux plaques parallèles et induit par une différence de pression ΔP (Figure III - 4).

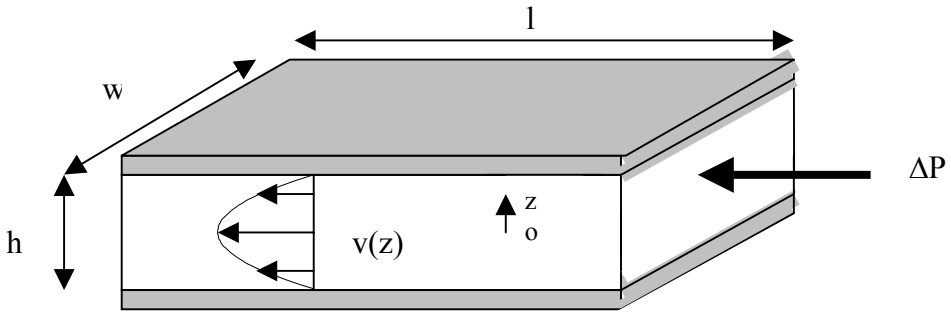


Figure III - 4 : Représentation du problème de déplacement d'un fluide visqueux newtonien situé entre deux plaques parallèles sous l'effet d'une différence de pression.

Sur la Figure III - 4 : l, w et h représentent respectivement la longueur, la largeur et la hauteur de l'élément de volume du fluide (huile) à déplacer ; v(z) est le champ de vitesse du fluide provoqué par la différence de pression ; et l'axe z représenté a son origine à mi-distance entre les deux plaques. Dans ces conditions, le champ de vitesse a pour expression :

$$v(z) = \frac{\Delta P}{8.\eta.l}.(h^2 - 4.z^2) \qquad \text{Eq. III - 8}$$

et la vitesse moyenne v_{moy} peut s'écrire sous la forme : $v_{moy} = \frac{\Delta P.h^2}{12.\eta.l}$ Eq. III - 9

où η est la viscosité du fluide. Le temps τ nécessaire à déplacer le fluide de la distance l est en moyenne de :

$$\tau = \frac{l}{v_{moy}} = \frac{12.\eta.l^2}{\Delta P.h^2} \qquad \text{Eq. III - 10}$$

Dans le cas qui nous intéresse, la force motrice de déplacement de l'huile n'est pas due à la pression (ΔP.w.h) mais aux forces capillaires, liées directement aux énergies libres de

surfaces (|ΔF|.w). Dans l'hypothèse où ces forces sont équivalentes (et en négligeant les éventuelles effets de bords), l'équation Eq. III - 10 peut se réécrire :

$$\tau = \frac{12.\eta.l^2}{|\Delta F|.h} \qquad \text{Eq. III - 11}$$

(Cette équation n'est pas sans rappeler celle établie par Rideal – Washburn [Davies et Rideal, 1963] décrivant la cinétique de mouillage d'un matériaux poreux :

$$t = \frac{2.\eta.l^2}{a.\gamma.\cos\theta} \qquad \text{Eq. III - 12}$$

où a, γ, η , l, θ et t font respectivement référence au rayon du pore (assimilé à un tube capillaire), la tension de surface du liquide, sa viscosité, la distance que parcourt le liquide dans le pore, l'angle de contact et le temps.)

η en Pa.s	*l en cm*	*h en µm*	*/ΔF/ en mJ/m²*	*τ en s*
0,023 à 40°C	2,2	~1	3 – 100	**46000 – 1400**

Tableau III - 2 : Valeurs typiques de la viscosité de l'huile (donnée fournisseur), de la longueur et hauteur du film d'huile, de la différence d'énergie libre de surface (cf. § II.1) et temps calculé par l'équation Eq. III - 11.

Les valeurs utilisées ne sont pas rigoureusement exactes, mais permettent d'établir un ordre de grandeur pour le temps de déplacement. En considérant les valeurs répertoriées dans le Tableau III - 2, τ varie entre quelques dizaines de minutes (pour ΔF ≈ - 100 mJ/m²) et quelques heures (pour ΔF ≈ - 3 mJ/m²). Ce dernier cas étant le plus probable compte tenu de la faible polarité de l'huile (cf. § II.1). Par conséquent, le calcul de τ nous indique que le temps nécessaire à l'adhésif pour chasser l'huile du substrat est de l'ordre de quelques heures.
Les conclusions de ces considérations sont en accord avec les résultats expérimentaux de Fernandez et coll. [cité dans Marquais, 1994]. Sur un système analogue (Epikote 828 (DGEBA)/dicy/catalyseur/agent thixotrope non-cuit déposé sur un cristal huilé avec une huile industrielle), ces auteurs ont en effet observé par ATR une perte d'huile de l'ordre de 30% au bout de 2 heures de contact en utilisant les bandes spectrales des CH (2800 - 3000 cm^{-1}), caractéristiques de l'huile. Ils attribuent ce résultat à un processus de diffusion de l'huile dans

l'adhésif. Compte tenu de nos travaux, nous pensons pour notre part qu'à cette échelle de temps (plusieurs heures), le chassage thermodynamique ne peut être négligé.

De plus, l'épaisseur de la couche d'huile est un facteur déterminant pour le chassage thermodynamique. En effet, des interactions pourraient s'établir entre le substrat et l'adhésif pour de faibles épaisseurs d'huile et disparaître quand celles-ci augmentent. Par conséquent, les conclusions des expériences décrites ci-dessus sont valables pour des épaisseurs d'huile au moins égales à celles correspondant au grammage industriel (~1-2 g/m²).

Enfin, la dernière limitation identifiée de cette approche provient de la non prise en compte de la nature du substrat, inhérente au remplacement de la tôle galvanisée par des cristaux ATR.

Ces limitations justifient la recherche d'une autre méthode pour tester l'hypothèse du chassage thermodynamique prenant en compte la nature du substrat et s'affranchissant des problèmes cinétiques.

II.3.Test après cuisson par observation de fractures cryogéniques

II.3.1. Principe

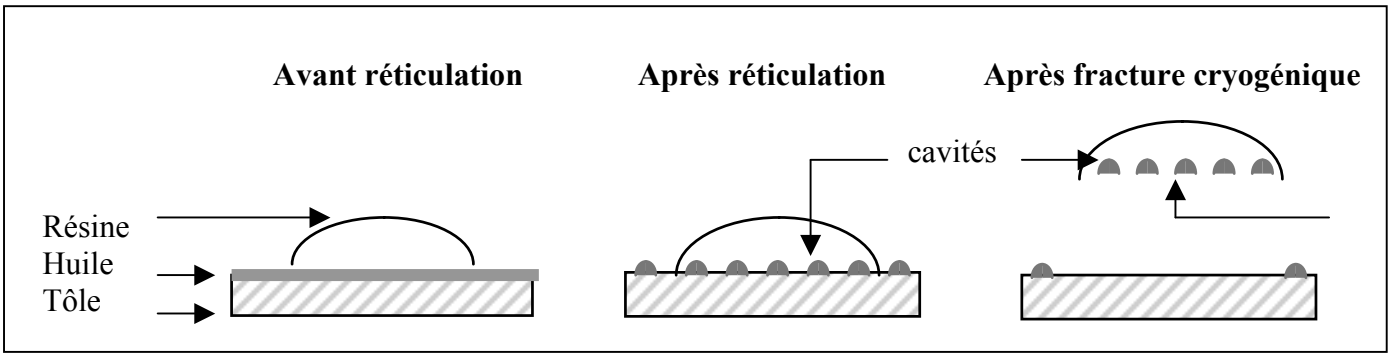


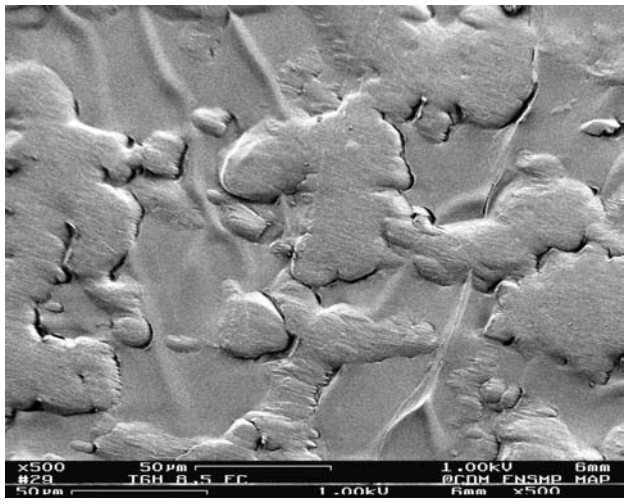
Figure III - 5 : Schéma des cavités d'huile observées à l'interface après fracture cryogénique en cas de chassage thermodynamique

Pour savoir si un chassage thermodynamique important peut intervenir au cours du cycle de réticulation, nous avons considéré un assemblage tôle galvanisée huilée (grammage de 8,5 g/m²)/adhésif. Après le cycle de réticulation et retour à température ambiante, nous avons effectué une fracture cryogénique interfaciale (choc en tapant sur la tranche d'un

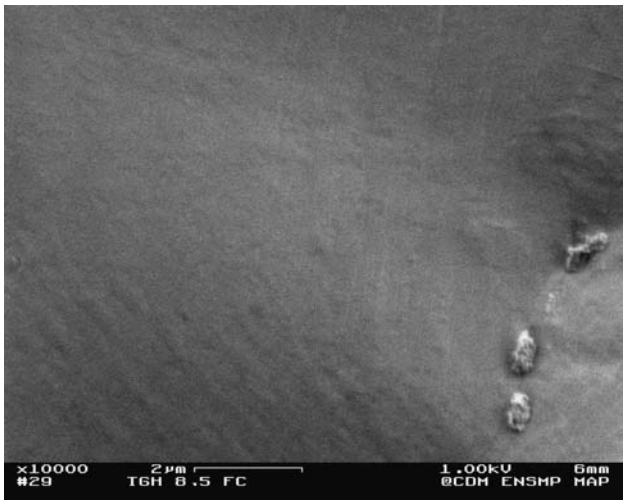
échantillon trempé au préalable dans l'azote liquide) dans le but d'avoir une rupture la plus adhésive possible. Dans l'hypothèse d'un chassage thermodynamique, des cavités caractéristiques de l'huile devraient être présentes en surface (comme schématisé dans la Figure III - 5). Il faudrait alors comparer ces photos avec un témoin sans huile pour pouvoir affirmer que ces cavités correspondent en fait à des gouttelettes d'huile piégées à l'interphase huile/galva.

II.3.2. Résultats

Le faciès de rupture du côté de l'adhésif, observé par microscopie électronique à balayage à divers grossissements, est représenté sur la Figure III - 6 et ne révèle la présence d'aucune gouttelette.



a



b

Figure III - 6 : Fracture cryogénique d'un assemblage tôle galvanisée huilée/adhésif. Côté résine : a- G x 500 et b- G x 10 000.

Or, elles seraient visibles si elles avaient un diamètre de quelques dizaines de nanomètres. En dessous de cette taille, leur nombre ainsi que la pression de Laplace (plusieurs dizaines d'atmosphères) rendent cette éventualité peu probable.

La difficulté principale de cette approche est l'obtention d'une rupture réellement interfaciale de type adhésive. Dans notre cas, le relief observé sur la Figure III - 6 - a correspond au négatif de la rugosité de surface de la tôle galvanisée ; une telle observation confirme que notre protocole donne accès à l'interface (rupture adhésive).

Les trois méthodes proposées dans ce paragraphe (calcul thermodynamique, analyse ATR avant cuisson, fractures cryogéniques de l'interface après cuisson) débouchent sur la même conclusion : l'hypothèse de chassage thermodynamique ne peut être retenue comme phénomène prépondérant pour expliquer le devenir de l'huile dans un joint de colle pour notre système.

III. HYPOTHESE DU CONTACT ADHESIF/SUBSTRAT PAR DIFFUSION D'HUILE DANS L'ADHESIF

En cas d'absorption d'huile par l'adhésif au cours du cycle de réticulation, il existe une couche de l'assemblage dans laquelle les molécules d'huile sont mélangées à celles de l'adhésif. Nous avons considéré trois méthodes différentes dans le but de localiser l'huile dans l'adhésif au sein de l'assemblage cuit. Les informations obtenues par chaque méthode sont complémentaires (informations qualitatives et quantitatives) et permettent une meilleure compréhension du devenir de l'huile au sein de l'assemblage collé.

III.1. Localisation de l'huile par marquage

Afin de répondre à la question de la localisation de l'huile au sein de l'adhésif, nous avons envisagé dans un premier temps de suivre un élément caractéristique de l'huile. Dans la mesure où les analyses élémentaires préliminaires de l'huile et de l'adhésif ont révélé une composition voisine en éléments majoritaires (C, O, H, N), nous avions tenté de suivre les éléments de l'huile non présents dans l'adhésif (Ca, Ba, S, Na) par analyse EDS (Energy Dispersive Selection – résolution : 1 μm^3). Cette tentative s'est révélée infructueuse en raison des faibles quantités d'éléments à détecter, même avec des grammages dix fois plus important que les grammages industriels.

Cette tentative a néanmoins attiré notre attention sur la possibilité de marquer l'huile. Le marquage radioactif a été envisagé, mais nous lui avons préféré le marquage au tétroxyde d'osmium, qui s'est avéré être une technique plus rapide, plus accessible et plus commode d'utilisation.

III.1.1. Principe

L'huile considérée a une composition complexe comportant plusieurs dizaines de constituants. Néanmoins, elle résulte principalement du mélange de deux parties : l'une minérale et l'autre organique et polaire. Cette dernière partie a été analysée ; elle est composée d'esters d'acides gras dont les éléments majoritaires sont des dérivés de l'acide oléique (Figure III - 7) seule molécule parmi celles identifiées possédant une double liaison carbone-carbone (>C=C<).

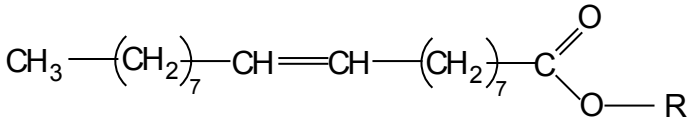
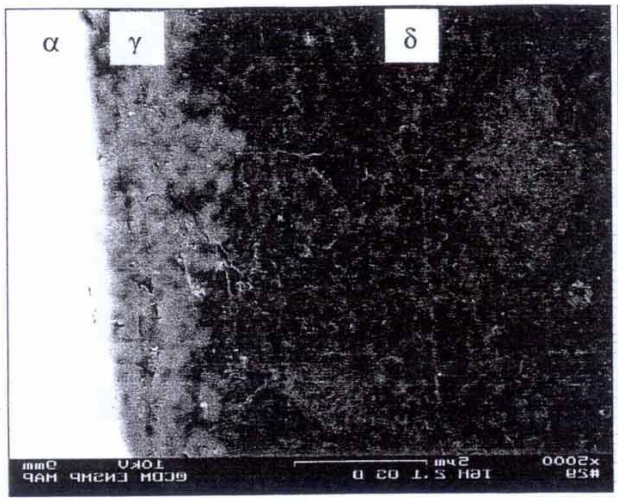


Figure III - 7 : Formule semi développée des esters de l'acide oléique.

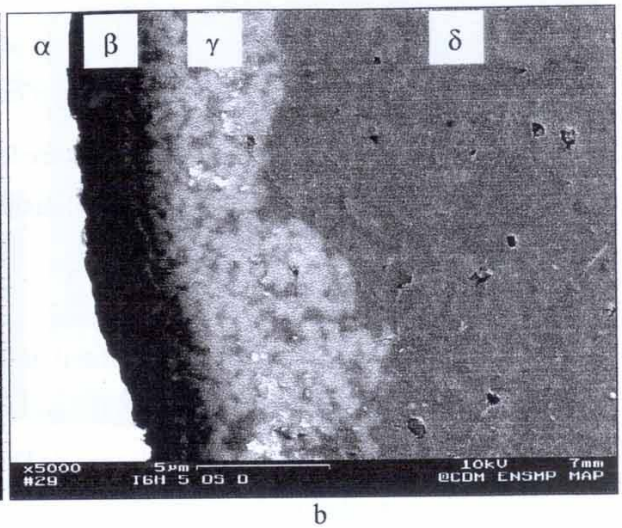
Or en biologie, le marquage au tétroxyde d'osmium est une technique couramment utilisée pour révéler au MET (Microscope Electronique à Transmission) les cellules possédant certaines molécules insaturées [Seligman, 1965]. Plus récemment, certains auteurs [Kato, 1967 ; Riew, 1971 ; Verchère, 1989] ont utilisé la propriété de fixation du tétroxyde d'osmium sur les doubles liaisons carbone-carbone pour révéler des nodules d'élastomères dans une résine ABS (Acrylonitrile Butadiène Styrène Rubber) ou dans une matrice époxy.

Par analogie avec ces travaux, nous avons employé le tétroxyde d'osmium pour marquer l'huile. Pour ce faire, nous avons suivi le protocole expérimental décrit ci-après :

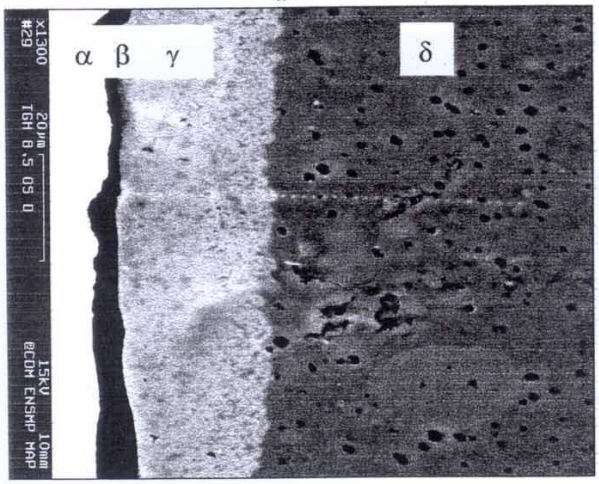
Des tôles d'acier galvanisé sont dégraissées puis rehuilées au grammage souhaité (cf. protocole au chapitre 2 § II.1.1). L'huile est ensuite marquée au tétroxyde d'osmium en phase vapeur, puis recouverte d'adhésif. Après cuisson, les échantillons sont coupés dans le sens transverse puis polis afin d'observer au MEB (Microscope Electronique à Balayage) les différentes couches de l'assemblage. La détection des atomes d'osmium (représentatifs des molécules de l'huile dérivées de l'acide oléique) est réalisée par analyse des électrons rétrodiffusés au MEB. En raison de la masse atomique importante de l'osmium, comparée aux autres éléments de l'huile et de l'adhésif, les zones de présence des molécules d'huile marquées apparaissent de couleur très claires (par rapport à la zone d'adhésif exempte d'huile marquée).



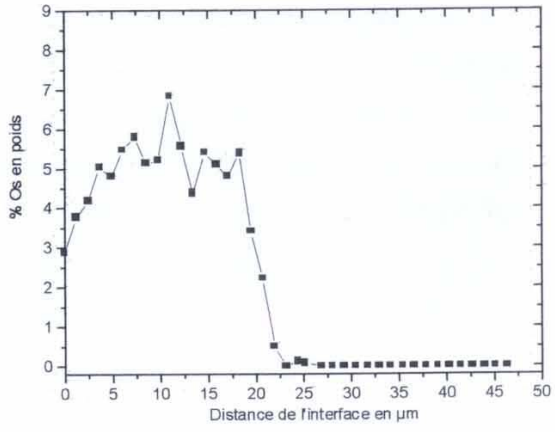
a



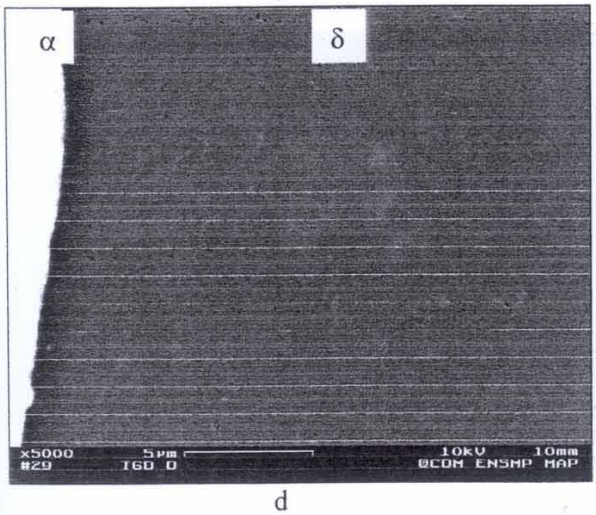
b



c



e



d

Figure III - 8 : Tôles galvanisées huilées marquées au tétroxyde d'osmium et recouvertes de résine. Observations après un cycle de réticulation. Influence du grammage : a- 2 g/m² ; b- 5 g/m² ; c- 8,5 g/m² ; d- 0 g/m² ; e- détection des atomes d'osmium par analyse EDX de l'échantillon correspondant à la photo c.

La zone α représente la tôle et β un trou dû au décollement. Les zones γ et δ sont respectivement représentatives de l'adhésif en présence et absence d'huile marquée au tétroxyde d'osmium.

III.1.2. Application et observation

III.1.2.1. Influence du grammage d'huile

La Figure III - 8 (photos a, b et c) montre les résultats obtenus pour des échantillons de tôles recouvertes de l'huile marquée (de grammage respectif : 2 - 5 et 8,5 g/m²). On y observe de gauche à droite :

- la tôle galvanisée (en blanc – zone α),
- un trou, dû au décollement de l'adhésif au moment de la découpe des échantillons, sur les photos b et c de la Figure III - 8 (en noir – zone β),
- une zone correspondant à la présence de l'huile marquée par OsO_4 (zone claire γ),
- une zone d'adhésif sans osmium (en gris – zone δ).

A titre de référence, la photo d de la Figure III - 8 montre une zone interfaciale identique aux précédentes mais obtenue pour un assemblage non huilé. Elle démontre que la zone claire de l'adhésif observée sur les 3 premières photos est bien attribuable à des molécules d'huile marquées par du tétroxyde d'osmium ayant diffusé dans la colle. L'étendue de cette zone est variable selon le grammage d'huile déposé :

- 2 g/m² $\rightarrow$ 2 - 4 µm (photo de grossissement X5000)
- 5 g/m² $\rightarrow$ 4 - 6 µm (photo de grossissement X5000)
- 8,5 g/m² $\rightarrow$ ~ 20 µm (photo de grossissement X1300)

On remarque des trous dans l'adhésif sur certaines photographies. Une telle observation sera discutée dans le paragraphe III.2.

III.1.2.2. Influence des charges

Lors d'études bibliographiques concernant le collage de tôles grasses (décrites dans le chapitre 1 § IV.2), il a été souligné qu'une solution industrielle couramment retenue pour augmenter la capacité des adhésifs à absorber l'huile consiste à ajouter de fortes quantités de charges à la formulation de base des adhésifs. La Wollastonite est une des charges largement utilisée dans le domaine des adhésifs (elle est majoritairement constituée de $CaSiO_3$).

Dans le but de tester cette solution, des échantillons d'adhésif modèle ont été préparés en y incorporant 50 % de charge Wollastonite. Ils ont ensuite été réticulés soit sur tôle galvanisée huilée (8,5 g/m² - préalablement marquée au tétroxyde d'osmium), soit sur tôle galvanisée dégraissée. La comparaison des coupes transverses Figure III - 9 (a et b) met en évidence l'existence d'une zone exempte de charges pour le système huilé correspondant à la zone où se

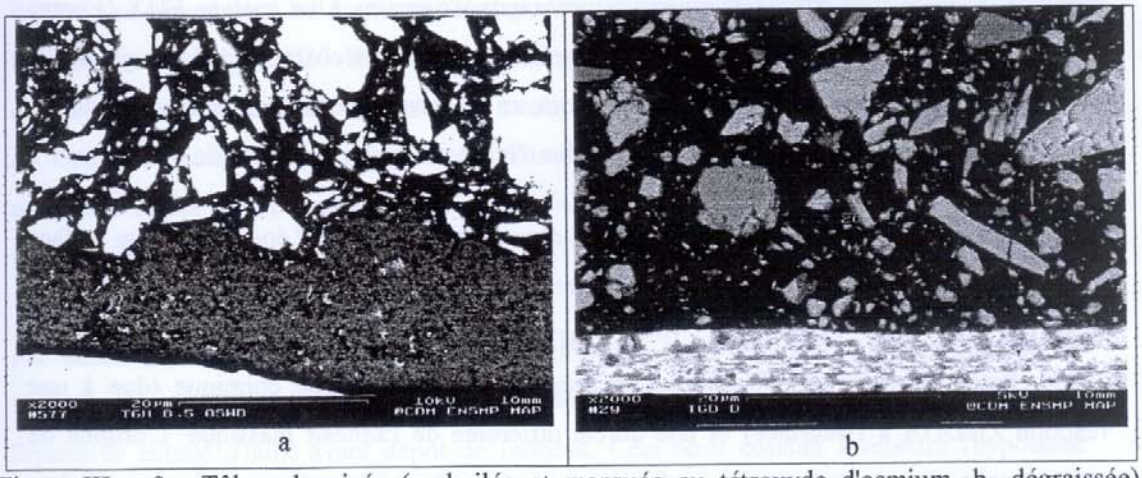


Figure III – 9 : Tôle galvanisée (a- huilée et marquée au tétroxyde d'osmium, b- dégraissée) recouverte d'adhésif chargé à 50% avec de la Woolastonite. Observation après cycle de réticulation.

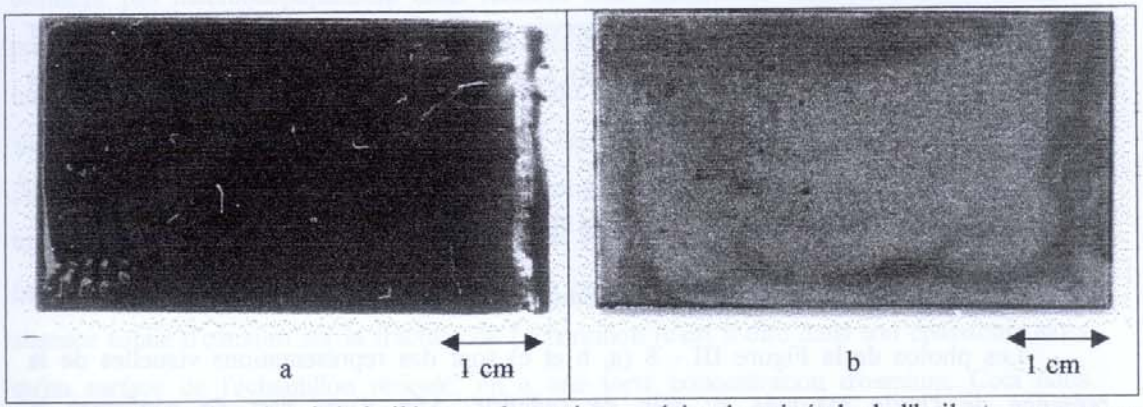


Figure III – 10 : Tôle galvanisée huilée avec la partie a- polaire, b- minérale de l'huile + marquage au tétroxyde d'osmium

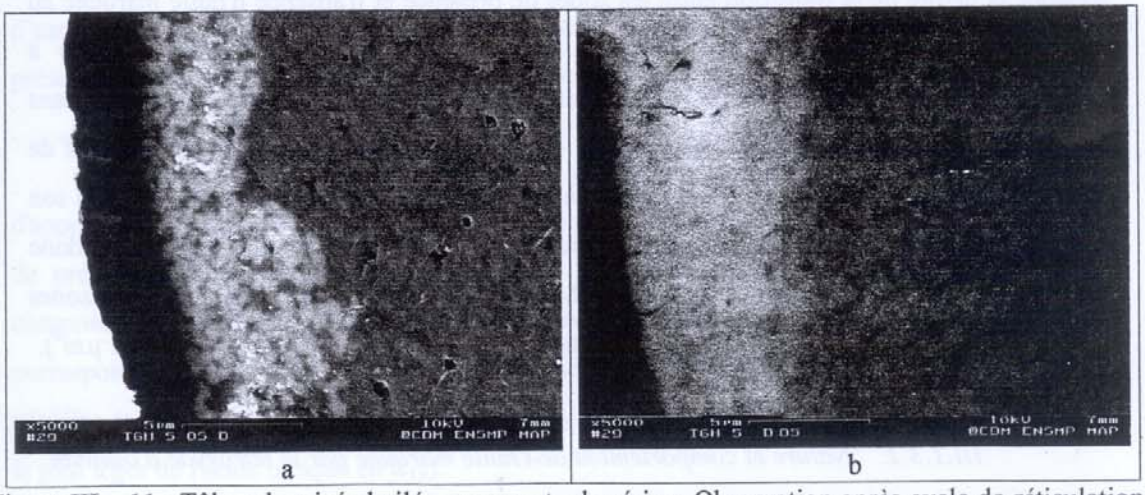


Figure III – 11 : Tôle galvanisée huilée recouverte de résine. Observation après cycle de réticulation. Marquage de l'huile au tétroxyde d'osmium a- avant, b- après diffusion.

trouvent les molécules d'huile marquées au tétroxyde d'osmium. Une analyse EDX (Energy Dispersive X-ray analysis) des éléments présents en surface des charges situées à proximité de cette zone ne révèle pas de présence d'osmium, ce qui permet de démontrer l'incapacité des charges de Wollastonite à absorber les molécules d'huile marquées au tétroxyde d'osmium.

L'existence d'une couche d'adhésif exempte de charge entre un adhésif époxyde et une surface métallique (aluminisée, électrozinguée et galvanisée) a déjà été observée [Pao et coll., 1990 ; Rivens et coll., 1990, Law et coll., 1996 ; Taylor et coll., 1996 ; Kellar et Medhi Tavakoli, 1999]. Selon leurs travaux, cette couche présente une composition chimique (due à une réaction Zn/DDA à l'interface) et une dureté différente de l'adhésif massique. L'origine de cette couche n'est cependant pas parfaitement connue. Pour un système analogue au nôtre (adhésif époxyde monocomposant à base de DDA avec des charges de $CaSiO_3$ sur acier galvanisé), une région sans charge a été observée par Taylor et coll. [1996] (40 µm) et par Kellar et Mehdi Tavakoli [1999] (15 – 20 µm). Les auteurs ne précisent toutefois pas l'état de propreté de leurs surfaces.

III.1.3. Validation et limitations de la méthode

III.1.3.1. Dosage quantitatif d'osmium de la surface vers l'adhésif massique

Les photos de la Figure III - 8 (a, b et c) sont des représentations visuelles de la présence de l'huile marquée au sein de l'adhésif. Afin d'une part de confirmer la correspondance entre la zone de présence réelle et celle vue sur les photos, et d'autre part d'établir la nature de la transition entre les zones de présence et d'absence d'huile marquée au tétroxyde d'osmium, un dosage quantitatif d'osmium sur une ligne perpendiculaire à l'interface a été effectué en partant du métal vers le cœur de l'adhésif. Le résultat obtenu dans le cas d'un grammage de 8,5 g/m² (Figure III - 8 - e) montre que l'osmium (représentatif de l'huile marquée) est présent à hauteur de 5% en poids dans la zone claire, alors qu'au-delà son pourcentage est nul. L'étendue de la zone de présence des molécules marquées est donc parfaitement identique à celle observée au MEB. En outre, la transition entre ces zones s'effectue de façon abrupte (sur 3-4 µm) compte tenu de la résolution de la technique (1 μm^3).

III.1.3.2. Nature et comportement de l'huile marquée par le tétroxyde d'osmium

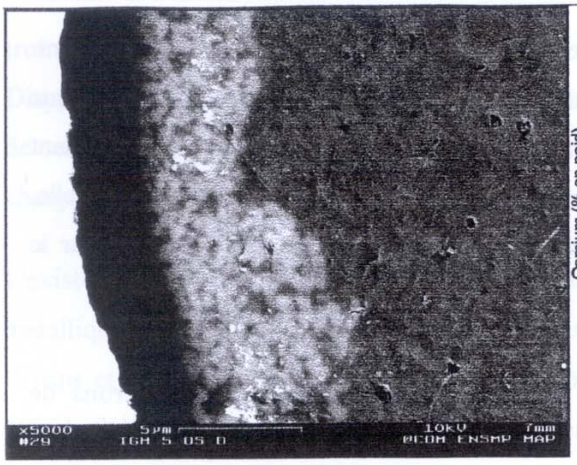
Nous avons supposé que le tétroxyde d'osmium marque les insaturations des molécules de l'huile. Pour apporter des arguments en faveur de cette thèse, nous avons essayé

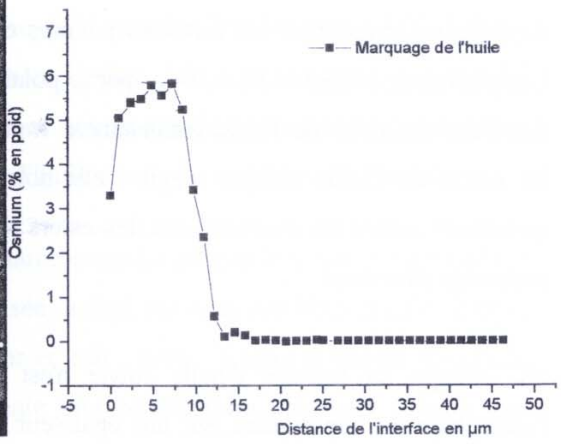
de marquer séparément les fractions polaires et minérales de l'huile fournies par le fabricant. Les photos de la Figure III - 10 (a- partie polaire, b- partie minérale) montrent clairement que des deux fractions de l'huile (initialement transparentes), seule la fraction polaire contenant les esters de l'acide oléique réagit : elle noircit. Ce résultat conforte l'idée selon laquelle, quasiment seules les insaturations des esters d'acide oléique de l'huile sont marquées par le tétroxyde d'osmium.

Par ailleurs, la fraction d'huile suivie n'est présente que dans les premiers microns de l'interphase métal/polymère, sur une épaisseur dont l'ordre de grandeur correspond à celle de l'épaisseur initiale d'huile avant dépôt de l'adhésif. Ceci nous conduit à émettre l'hypothèse selon laquelle les esters de l'acide oléique (molécules marquées par le tétroxyde d'osmium) ne diffusent pas macroscopiquement dans l'adhésif mais demeurent dans la zone où ils sont présents initialement. Ce raisonnement est cohérent avec la Figure III - 8 - e qui représente une évolution en paliers (et non pas continue) du pourcentage de tétroxyde d'osmium établie sur une ligne perpendiculaire à l'interface pour l'échantillon représenté à la Figure III - 8 - c. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons considéré un échantillon de résine réticulée en immersion dans l'acide oléique (en absence de substrat). L'observation MEB d'une coupe perpendiculaire à la surface de l'échantillon et marquée au tétroxyde d'osmium révèle une absence totale d'osmium sur la fracture de l'échantillon (c'est à dire dans son épaisseur) alors qu'en surface de l'échantillon réticulé, on a une forte concentration d'osmium. Ceci nous permet d'affirmer que l'acide oléique ne diffuse pas dans l'adhésif (que ce soit avant ou pendant le cycle de réticulation) et tend à valider l'hypothèse de non-diffusion (ou du moins d'une cinétique de diffusion très faible) de ses esters (moins de 4% de l'huile[2]), leurs présences dans l'adhésif ne s'expliquant que par des raisons de confinement.

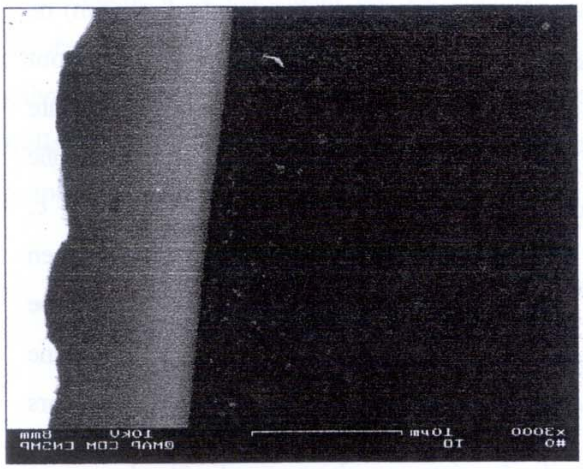
La question qui se pose est de savoir pourquoi ces esters ne diffusent pas ? Afin d'apporter des éléments de réponse, nous avons comparé sur la Figure III - 12 les profondeurs de présence d'osmium et les transitions entre les zones avec et sans osmium pour trois composés insaturés déposés sur tôles galvanisées à un grammage de 5 g/m². Le premier correspond à l'huile (dont les esters insaturés sont de masse inconnue. Le second est de la trioléine (triesters lourds de l'acide oléique en C_{57}) et le troisième de l'oléate de méthyle (ester le plus léger de l'acide oléique en C_{19}).

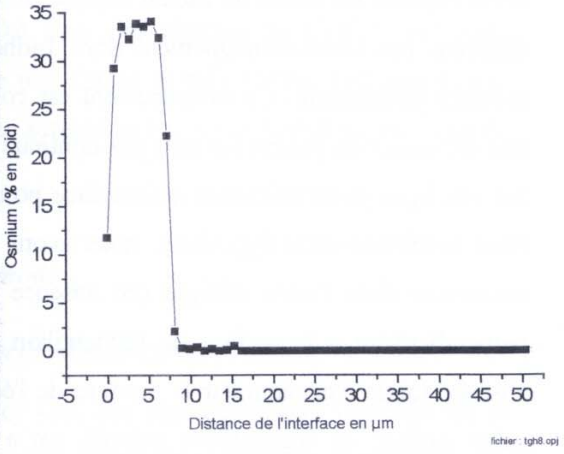
[2] La quantité d'esters d'acide oléique de l'huile n'est pas connue avec précision. Une analyse des acides gras fournit une valeur de 4,2% alors qu'une analyse FAME (Fatty Acid Methyl Esterification) fait état de moins de 1% d'esters d'acide oléique.



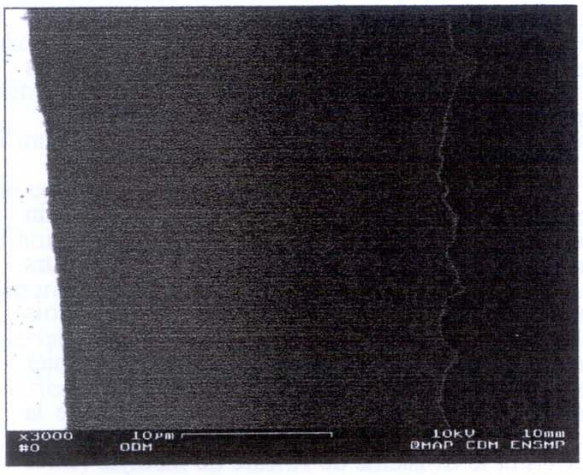


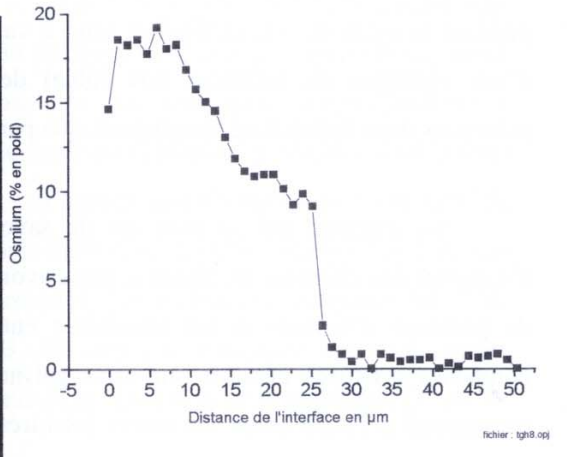
Huile industrielle a b





Trioléine (C_{57}) c d





Oléate de méthyle (C_{19}) e f

Figure III – 12 : Comparaison des profondeurs de présence d'osmium et des transitions zone avec/zone sans osmium pour l'huile considérée (a et b), la trioléine (c et d) et l'oléate de méthyl (e et f).

Sur la Figure III - 12 (c et d), il apparaît que la trioléine ne diffuse pas, ce que nous attribuons à la gêne stérique engendrée par sa structure ramifiée et son haut poids moléculaire. En effet, on la retrouve sur une épaisseur identique à son épaisseur initiale et elle présente une zone de transition abrupte.

A l'inverse, l'oléate de méthyle (Figure III - 12 - e et f), moins lourd et moins encombré que la trioléine, diffuse dans l'adhésif sur une épaisseur cinq fois plus importante que son épaisseur initiale. La zone de transition est progressive entre sa zone de concentration maximale et la zone correspondant à l'adhésif massique.

En comparaison, les esters de l'huile marqués par le tétroxyde d'osmium (Figure III - 12 - a et b) présentent un comportement assez similaire à celui de la trioléine. Nous en déduisons que la fraction d'huile marquée est de haut poids moléculaire, ce qui expliquerait sa non-diffusion. Une autre explication pourrait être une participation ou interaction de ces esters avec un des composés de l'adhésif lors de la réaction de réticulation. Un argument favorable à cette hypothèse est que pour les trois cas décrit ci-dessus, la profondeur de diffusion est toujours faible (quelques microns).

III.1.3.3. Influence du marquage sur la diffusion d'huile

Tel que nous avons défini notre protocole, l'huile est marquée avant sa diffusion. Or les observations effectuées ne pourraient être validées si le fait de marquer la molécule avec du tétroxyde d'osmium perturbait sa diffusion. Pour vérifier cette hypothèse, l'huile contenue dans l'adhésif a été marquée sur une coupe transverse de l'assemblage (tôle/huile/adhésif) après cuisson de la colle (c'est à dire après diffusion). Dans la mesure où les mêmes zones de diffusion ont été révélées sur la Figure III - 11 - a et b (huile marquée respectivement avant et après cuisson de l'adhésif), nous sommes en mesure d'affirmer que le marquage au tétroxyde d'osmium ne perturbe en rien la diffusion de l'huile. Ceci valide donc notre approche.

III.1.3.4. Limitations

Une première limitation peut être évoquée à l'encontre de cette méthode : elle ne permet l'observation que d'une fraction de l'huile (pas forcément représentative du comportement global de l'huile). Le suivi de son devenir n'est donc que partiel mais n'en constitue pas moins une première approche. De plus, compte tenu du fait que l'huile est un mélange complexe de plusieurs dizaines de constituants, la précédente remarque s'appliquerait

quelle que soit la molécule suivie. Une façon de contourner le problème serait de suivre chaque constituant de l'huile (par marquage), ce qui représente une méthode complexe (voir impossible) et d'intérêt limité compte tenu de l'information recherchée.

Le marquage au tétroxyde d'osmium est une méthode simple, facile à mettre en œuvre pour étudier le devenir d'une certaine fraction de l'huile lors du collage de tôles huilées. Les résultats démontrent que l'adhésif s'accommode de l'huile (essentiellement par absorption et non par chassage thermodynamique). Nous avons pu montrer la quasi non-diffusion de l'huile marquée par cette technique. Toutefois, ce raisonnement ne peut pas être étendu à l'ensemble des constituants de l'huile. En effet, dans la mesure où l'adhésif diffuse à travers l'huile pour venir en contact de la surface métallique, la loi de conservation de la matière et du volume implique qu'une fraction de l'huile doit diffuser simultanément dans l'adhésif : il y a donc interdiffusion entre l'huile et l'adhésif. Pour observer cette fraction (prépondérante), nous avons donc dû envisager une seconde méthode, complémentaire à la première.

III.2. Localisation de l'huile par observation MEB

Par rapport à la technique décrite précédemment, cette méthode a pour intérêt d'être représentative du comportement majoritaire de l'huile et non de quelques pour cent.

III.2.1. Principe

Si on considère la réalisation d'un assemblage gras collé d'un point de vue microscopique, lors du contact adhésif/substrat huilé, la première couche d'adhésif se trouve en présence de ce qui lui semble être un réservoir infini d'huile. Toutefois, d'un point de vue macroscopique, l'huile est en très faible quantité par rapport à l'adhésif (~ 2-3 µm d'huile pour 200 µm d'adhésif pour un joint industriel, soit à peu près 1 %), ce qui rend sa détection délicate. Afin de prendre en compte l'aspect microscopique et d'améliorer la qualité de la détection macroscopique, nous choisissons de nous placer dans les conditions optimales d'absorption de l'huile par l'adhésif en considérant des grammages infinis.

La méthode consiste à déposer une goutte d'adhésif sur du PTFE, puis à l'immerger dans un bain d'huile auquel on fait subir le cycle de réticulation. La longueur et la largeur de l'échantillon doivent être suffisantes pour éviter les effets de bords. L'échantillon doit être

assez épais pour avoir en son centre une zone massique sans huile, mais pas trop pour éviter la dégradation du cœur consécutive à l'exothermie de la réaction. (Cette exothermie peut être très importante suivant l'épaisseur de l'adhésif. Elle a été mise en évidence sur des mélanges DGEBA/DDA dans le cadre de la thèse de Amdouni [1989]. Pour ces raisons, nos échantillons ont un diamètre de l'ordre de 1 à 2 cm et une épaisseur de 2 à 4 mm. Après réticulation, on effectue une fracture cryogénique perpendiculaire à la surface de l'échantillon dans le but d'observer au MEB le faciès de rupture depuis la surface jusqu'au cœur de l'échantillon. L'objectif est de pouvoir estimer quantitativement la capacité de diffusion et d'absorption de l'huile dans l'adhésif en déterminant la frontière entre la couche adhésif + huile et celle où il n'y a plus que l'adhésif.

III.2.2. Application et observation

III.2.2.1. Localisation de l'huile

En considérant un échantillon cuit selon le cycle suivant : rampe de 8°C/min de l'ambiante jusqu'à 180°C puis maintient à 180°C pendant 35 minutes, la Figure III - 13 représente une série de 4 photos de grossissement X1000 obtenu par observation MEB de la fracture cryogénique perpendiculaire à la surface de l'échantillon. La photo à l'extrême droite de la série représente la frontière entre l'échantillon et la zone où il y avait l'huile liquide. Plus on se déplace vers la gauche et plus on va vers le cœur de l'échantillon.
Sur les 250-300 premiers microns de l'échantillon, on observe de nombreuses cavités sphériques de diamètre compris entre 0,5 et 2 µm comme le révèle la photo de grossissement X5000 de la Figure III - 14. Ces cavités sont soit des gouttelettes d'huile, soit des bulles d'espèces volatiles issues d'une interaction huile/adhésif. Elles ne sont pas dues à des bulles d'air car elles sont inexistantes pour un échantillon cuit en absence d'huile. Nous considérerons par la suite qu'il s'agit de gouttelettes d'huile.

Une analyse d'image a été effectuée sur la série de photos de la Figure III - 13. Elle consiste à décomposer la série de photos en bandes de 20 µm et à compter le nombre de gouttelettes sur chacune de ces bandes. Cette analyse nous a permis de tracer l'évolution du nombre de gouttelettes (quelque soit leurs tailles) en fonction de la distance par rapport à la surface. L'histogramme correspondant (Figure III - 15) constitue une estimation semi-quantitative de la répartition de l'huile au sein de la zone où elle a diffusé. Il apparaît

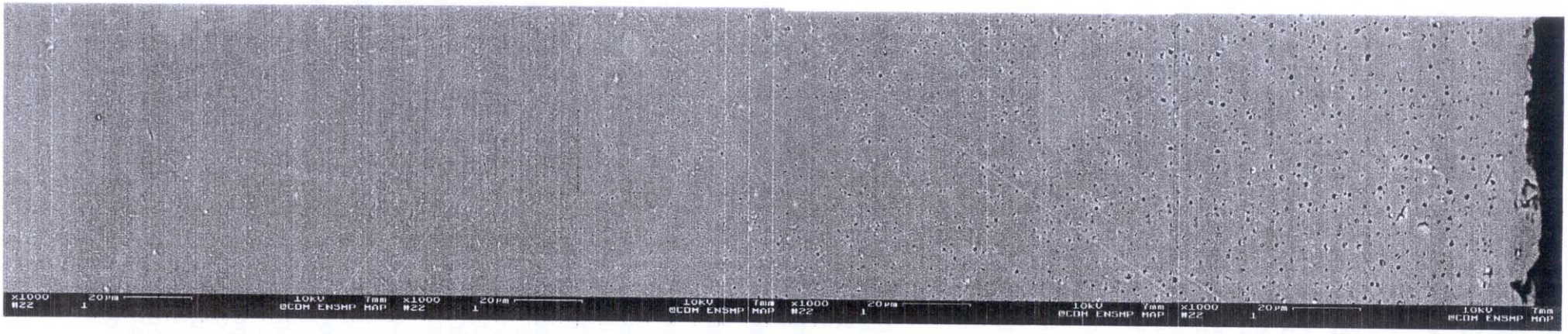


Figure III – 13 : Coupe transverse d'un échantillon cuit dans les conditions de grammage infini pour un cycle de réticulation de : 8°/min de 20 à 180°C + palier à 180°C, durée totale du cycle de 55 min. - Extrême droite = surface de l'échantillon, - Extrême gauche = cœur de l'échantillon

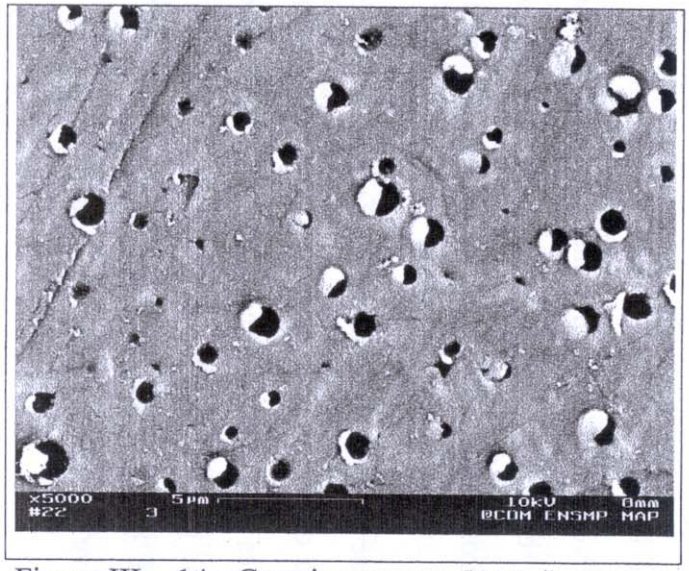


Figure III – 14 : Grossissement x 5000 d'une zone présentant des gouttelettes.

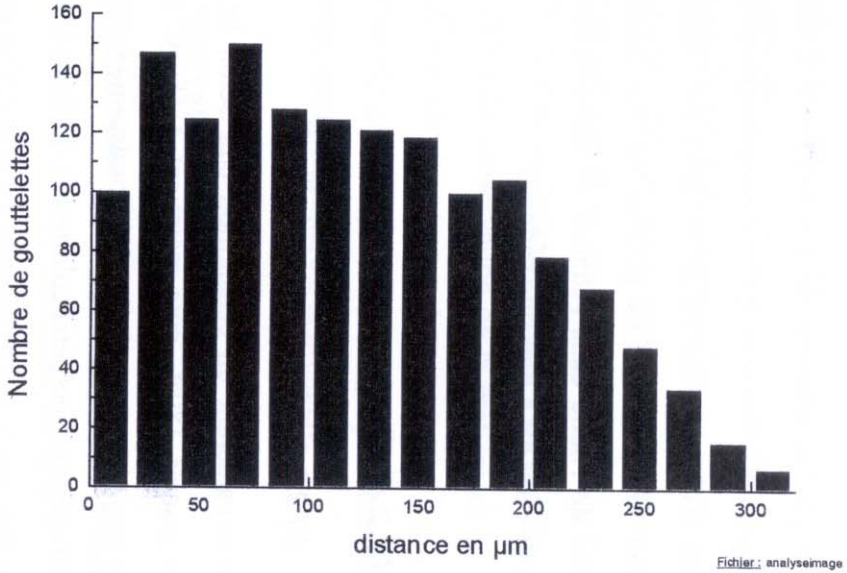


Figure III – 15 : Evolution du nombre de gouttelettes en fonction de la distance dans la série de photos de la figure III – 15.

clairement que l'huile est présente sur 300 µm et que sa quantité décroît en se déplaçant de la surface vers le cœur de l'échantillon. Une telle répartition est caractéristique d'un phénomène de diffusion : cf. forme correspond aux profils de concentrations prédit par Crank [1956] (diffusion d'une source ponctuelle) et obtenue expérimentalement par Challa et coll. [1996] (diffusion de cristaux liquides dans un adhésif). Cette observation peut sembler à priori contradictoire avec le résultat illustré par la Figure III - 8 - e. Cette contradiction n'est qu'apparente dans la mesure où la Figure III - 8 - e n'est représentative que d'une fraction de la partie polaire de l'huile (moins de 4% en poids) alors que la Figure III - 15 représente le comportement de la majorité de l'huile (polaire et minérale).

III.2.2.2. Influence de la vitesse de montée en température sur la diffusion

Nous avons fait réticuler des échantillons d'adhésif en immersion dans de l'huile pour plusieurs vitesses de réticulation (3°C/min, 5°C/min, 8°C/min et isotherme à 180°C) suivies d'un palier à 180°C dans le but de mettre en évidence l'influence de la vitesse de montée en température sur la diffusion d'huile. La durée totale du cycle thermique est de 55 minutes dans tous les cas.

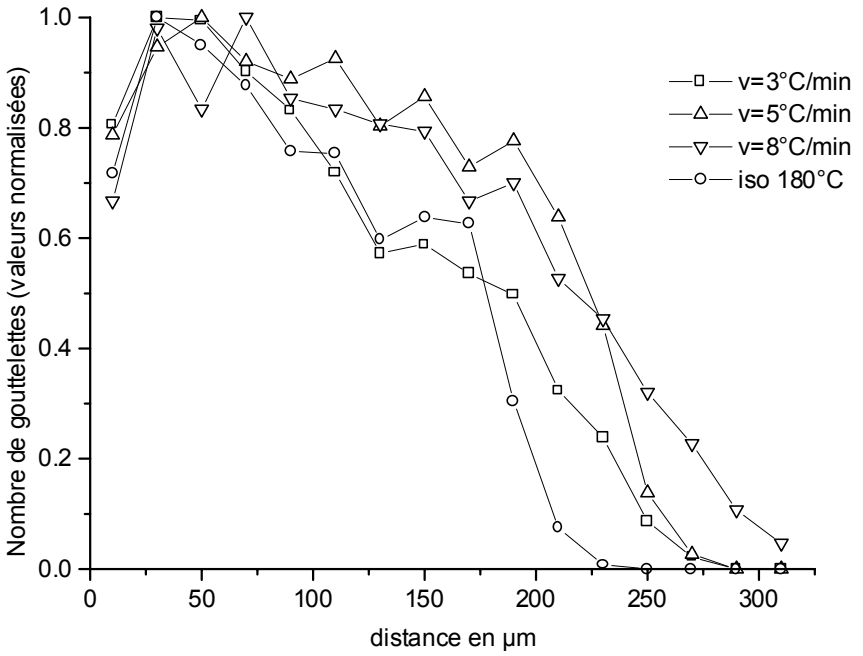


Figure III - 16 : Evolution du nombre de gouttelettes en fonction de la distance par rapport à la surface pour différentes vitesses de montée en température (huile compléte).

En effectuant un raisonnement analogue à celui du paragraphe précédent, et en normalisant les courbes d'évolutions du nombre de gouttelettes en fonction de la distance par rapport à la surface, nous avons comparé sur la Figure III - 16 les résultats obtenus pour les différentes vitesses de montée en température considérées. Ceux - ci indiquent que la profondeur de diffusion est maximale pour v = 8°C/min et minimale pour l'isotherme à 180°C. (Les résultats pour 3°C/min et 5°C/min sont intermédiaires). Toutefois, ces résultats ne sont à considérer que comme des tendances. En effet, l'analyse d'image effectuée est fortement dépendante de l'état de surface des échantillons (difficilement reproductible d'un échantillon à l'autre) et ne prend pas en compte la dispersion de taille des gouttelettes.

De plus, augmenter la cinétique de cuisson peut avoir des effets antagonistes sur la diffusion d'huile : favorable dans la mesure où la viscosité diminue plus vite, et défavorable puisque la solidification de l'adhésif intervient plus tôt.
Quoi qu'il en soit, les résultats illustrés sur la Figure III - 16 s'accordent à montrer que l'huile est susceptible de diffuser sur plusieurs centaines de microns (c'est-à-dire sur toute l'épaisseur d'un joint industriel) et ce quelque soit le cycle de cuisson. En effet, la dimension de la zone de présence des gouttelettes d'huile ainsi que leur diamètre semblent relativement peu dépendant de la vitesse de montée en température.

III.2.3. Validation et limitations

III.2.3.1. Comportement des fractions polaires et minérales de l'huile

Comme pour la méthode précédente, nous avons comparé le comportement de chaque fraction d'huile (partie minérale et polaire). Pour cela nous avons utilisé le même protocole que celui décrit ci-dessus, mais en remplaçant l'huile soit par sa partie minérale, soit par sa partie polaire. Comme pour l'huile entière, des gouttelettes se forment. Elles sont présentes sur 150-200 µm pour la partie minérale de l'huile (leur diamètre est de l'ordre de 0,5 µm) et sur 200-250 µm pour la partie polaire (leur diamètre est plus dispersé que pour la partie minérale : entre 0,5 et 2,5 µm).
Les deux parties de l'huile diffusent dans l'adhésif et contribuent à la formation des gouttelettes. Nous avons donc bien une méthode représentative du comportement global de l'huile.

III.2.3.2. Proposition d'explication justifiant la présence de gouttelettes

La présence de gouttelettes sur plusieurs centaines de microns (c'est à dire sur toute l'épaisseur d'un joint industriel) ne s'explique pas par une diffusion de l'huile sous forme de gouttelettes. Si on raisonne par analogie avec la formation de nodules de polymère dans une matrice thermoplastique par réaction in situ d'un monomère initialement miscible avec la matrice [Greiveldinger, 1996 ; Vivier, 1996], il est plus vraisemblable qu'au cours de l'élévation de température, l'huile soit absorbée par diffusion dans l'adhésif, et ce d'autant plus facilement que la viscosité de l'adhésif diminue lors du chauffage. Comme la température continue à augmenter, l'adhésif commence à réticuler : la masse moléculaire et donc la viscosité augmente, atteint une valeur critique pour laquelle l'huile devient non miscible dans le mélange huile + résine. Il y a alors séparation de phase et formation de gouttelettes. Ce phénomène est non réversible car contrôlé par les réactions de réticulation.

Puisque le diamètre des gouttelettes ainsi que l'étendue où on les trouve semblent peu dépendants de la vitesse de montée en température (de 3°C/min à l'isotherme à 180°C) et de la distance par rapport à la surface, ceci appuie l'hypothèse selon laquelle la diffusion de l'huile précède la séparation de phase. Dans cette optique, le moteur de la séparation de phase serait davantage la cinétique chimique de réaction que la cinétique de chauffage.

La séparation de phase ainsi définie ne peut être assimilée au chassage thermodynamique tel qu'il est décrit sur la Figure I - 9. En effet, la formation des gouttelettes est précédée de la diffusion d'huile. Elles sont présentes sur une certaine épaisseur (plusieurs centaines de microns) alors que dans le cas du chassage thermodynamique, les gouttelettes attendues devraient se trouver exclusivement à l'interface, c'est à dire à l'endroit où se trouve l'huile à l'instant du contact substrat huilé/adhésif.

III.2.3.3. Limitation : sensibilité de détection d'huile

Pour tester la validité de cette méthode, nous avons cherché à déterminer la concentration limite d'huile dans l'adhésif engendrant l'apparition de gouttelettes. Pour ce faire, des mélanges adhésif/huile (avec une concentration en huile comprise entre 0 et 30 % en poids) ont été préparés, homogénéisés puis réticulés selon le même protocole que précédemment (avec une rampe de température de 10°C/min). Les fractures cryogéniques de tels échantillons analysées au MEB montrent des gouttelettes réparties de façon uniforme sur toute la surface étudiée, ce qui confirme l'homogénéité du mélange. Elles apparaissent dès 1% d'huile dans l'adhésif démontrant ainsi la sensibilité de la méthode.

Par conséquent, la détermination optique de la frontière zone avec gouttelette/zone sans gouttelette correspond approximativement à la limite de diffusion de l'huile dans l'adhésif. En effet, la fraction d'huile susceptible d'être présente dans l'adhésif au delà de cette frontière est inférieure à 1% puisqu'elle ne forment pas de gouttelettes). Par ailleurs, la dispersion de taille des gouttelettes augmente en fonction du pourcentage d'huile comme le montre la Figure III - 17. Si on utilise cette figure pour déterminer le pourcentage d'huile dans l'adhésif correspondant à des diamètres de gouttelettes de l'ordre de 0,5 à 2 µm (cas des échantillons réticulés en présence d'un grammage infini), on obtient une valeur maximale de 8%. Cependant, il ne faut considérer ce résultat qu'à titre indicatif, puisque cette figure a été établie pour un protocole expérimental différent de celui utilisé pour les photos de la Figure III - 13.

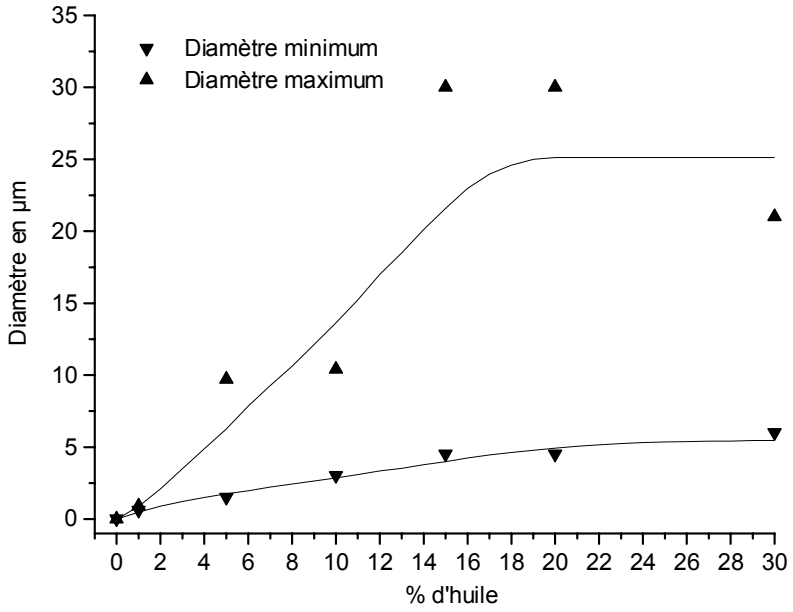


Figure III - 17 : Evolution de la dispersion du diamètre des gouttelettes en fonction du % d'huile dans l'adhésif. Mélange réalisé avant réticulation et observé après.

III.3. Détermination du gradient de concentration de l'huile dans l'adhésif

III.3.1. Principe et intérêt de cette approche

Dans l'hypothèse où l'absorption d'huile par l'adhésif est prépondérante par rapport au chassage thermodynamique, l'intérêt de cette approche par rapport aux précédentes est

d'essayer d'établir un gradient de concentration quantitatif de l'huile dans la résine de l'interface vers l'adhésif massique.

Pour cela, on considère un échantillon d'adhésif cuit dans les conditions de grammage infini (cf. § III.2.1). La technique consiste à effectuer une cartographie IR en reflectance d'une fracture cryogénique perpendiculaire à la surface. Pour cela, on considère les spectres (après transformation de Kramers-Kronig) d'une fenêtre de 200 µm par 30 µm parallèles à la surface se déplaçant par pas de 30 µm de la surface de l'échantillon initialement en contact avec l'huile vers le cœur de l'adhésif. On utilise la bande des CH des spectres située entre 2800 et 3100 cm^{-1} et plus particulièrement le rapport des bandes suivantes : 2930 cm^{-1} sur 2875 cm^{-1} comme critère de la présence d'huile.

III.3.2. Application et observation

L'évolution du rapport d'intensité des bandes situées à 2930 cm^{-1} et 2875 cm^{-1} pour un échantillon de grammage infini est reportée sur la

Figure III - 18. On observe une décroissance du rapport dans les 120 premiers microns alors que la méthode précédente a démontré que dans ces conditions la diffusion a lieu sur plus de 250 µm. Au delà, la valeur obtenue est identique à celle d'un échantillon réticulé en absence d'huile. Par conséquent cette troisième méthode semble être moins sensible que l'observation MEB.

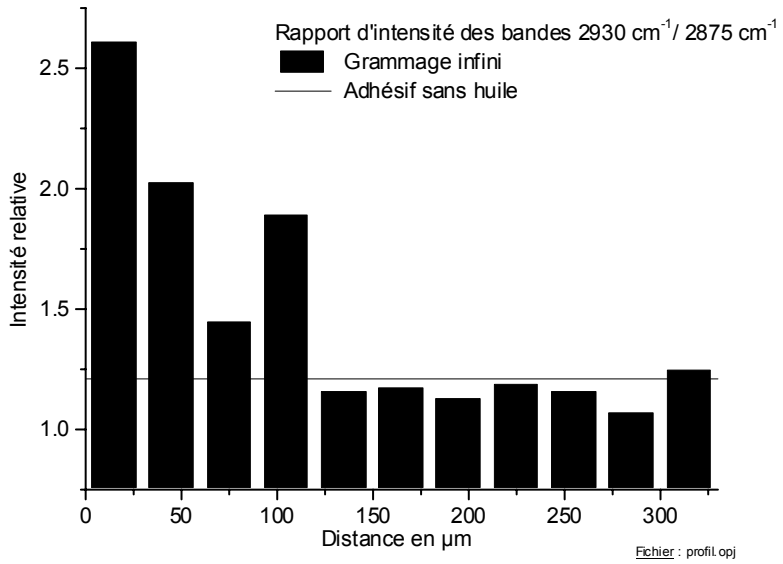


Figure III - 18 : Gradient de concentration de l'huile considérée dans l'adhésif réticulée pour un grammage infini - Analyse par cartographie IR en reflectance.

Pour des échantillons de grammage non infini, la technique IR n'est pas assez sensible pour distinguer la zone avec huile de la zone sans huile.

III.3.3. Limitations

L'approche envisagée confirme le fait que l'huile diffuse dans l'adhésif, malheureusement elle n'est pas assez sensible pour apporter la précision recherchée sur le gradient de concentration de l'huile dans l'adhésif. Si cela avait été le cas, un étalonnage du rapport d'intensité 2852 cm^{-1} / 2871 cm^{-1} en fonction de la quantité d'huile présente dans des échantillons étalons nous aurait permis d'estimer quantitativement la répartition de l'huile dans un joint de colle.
Si cette méthode n'a pas fourni les résultats escomptés dans le cas particulier de notre système, il n'en demeure pas moins qu'elle conserve tout son potentiel dans le cas d'un assemblage utilisant une autre huile ou un film sec pour lesquels la sensibilité IR serait meilleure.

IV. BILAN

Les assemblages constitués de métaux gras collés sont largement utilisés par les constructeurs automobiles. Or, les mécanismes permettant l'adhésion sur tôles grasses ainsi que la localisation de l'huile au sein de l'assemblage sont encore mal connus. La difficulté provient partiellement du fait que chaque assemblage substrat/huile/adhésif constitue un cas particulier. C'est pourquoi, sur la base du système Galva Z/huile/adhésif modèle, nous avons défini une approche pour identifier le ou les phénomènes permettant à un adhésif d'adhérer sur tôles grasses ou revêtues d'un prélubrifiant à sec. Cette démarche est tout à fait générale et peut très bien être appliquée à tout système : huile/adhésif ou prélubrifié/adhésif. Nous avons précisé les limites de validité de chacune des méthodes mises au point.

IV.1. Bilan des mécanismes d'adhésion en présence d'huile

Dans le cas particulier du système étudié, les hypothèses de chassage thermodynamique et d'absorption de l'huile par l'adhésif DGEBA/DDA/catalyseur/agent

thixotrope ont été testées. Les informations fournies par chacune des 6 techniques envisagées, leurs avantages et inconvénients sont résumées dans le Tableau III - 3.

	Techniques	Informations	Avantages	Inconvénients
Hypothèse du chassage thermodynamique	Mouillabilité	-Critère de spontanéité du chassage en fonction de chaque partenaire -Importance de γ_H^p	-Critère prédictif -Pris en compte de la cinétique de chassage	-Connaissance de tous les γ_i^d, γ_i^p nécessaires -Décomposition de γ_H
	Etude ATR **avant chauffage**	-Pas de chassage thermodynamique à température ambiante après 15 min de contact -Persistance d'un film d'huile (1-2 g/m²)	-Rapide -Commode	-Substrat remplacé par cristal ATR
	Fracture cryogénique de l'interface (RA) **après cuisson**	Pas de chassage thermodynamique détecté après réticulation	-Rapide -Commode	-Difficulté pour obtenir une bonne rupture adhésive
Hypothèse d'absorption	Marquage de l'huile au tétroxyde d'osmium	-Huile marquée (esters de l'acide oléique) absorbée par l'adhésif -Pas de diffusion macroscopique -Pas de charges dans la zone de l'huile marquée (rôle neutre des charges)	-Détection facile des atomes d'osmium -Pas d'influence du marquage sur la diffusion	Représentatif d'une faible quantité d'huile
	Observation MEB pour un grammage infini	-Diffusion de l'huile sur 200-300 µm. -Diffusion des parties polaire et minérale -Distance de diffusion et diamétre des cavités peu dépendant de la vitesse de cuisson	-Suivi de la majorité de l'huile (> 80%) -Seuil de détection < 1%	
	Cartographie IR	-Diffusion de l'huile sur plus de 100 µm	-Gradient d'huile dans l'adhésif	Sensibilité de la méthode

Tableau III - 3 : Hypothèses, informations obtenues (huile ; adhésif DGEBA/DDA/catalyseur/agent thixotrope), avantages et inconvénients de chacune des techniques utilisées pour étudier le devenir de l'huile durant la réalisation d'un joint de colle.

Selon les résultats obtenus, le chassage thermodynamique de l'huile par l'adhésif peut être négligé aussi bien avant qu'après réticulation, du moins pour le système considéré. L'hypothèse d'absorption de l'huile par l'adhésif a pu être validée par trois méthodes. Celles-ci se sont révélées complémentaires pour localiser l'huile après réticulation et apporter des informations, à la fois qualitatives et quantitatives, sur les phénomènes de diffusion. Toutefois, les considérations thermodynamiques nous ont permis de montrer que le contrôle de la décomposition de l'énergie libre de surface de l'huile en contributions polaire et dispersive pourrait être un moyen d'influencer l'importance relative entre diffusion et chassage thermodynamique.

Nos travaux ont confirmé ce que postulent la majorité des auteurs, à savoir que le phénomène prépondérant permettant le contact adhésif/substrat est la diffusion de l'huile vers l'adhésif massique.

IV.2. Bilan de la localisation d'huile au sein de l'assemblage gras collé

La démarche expérimentale que nous avons élaborée nous permet de localiser l'huile et de mettre en évidence son comportement dual (Figure III - 19).

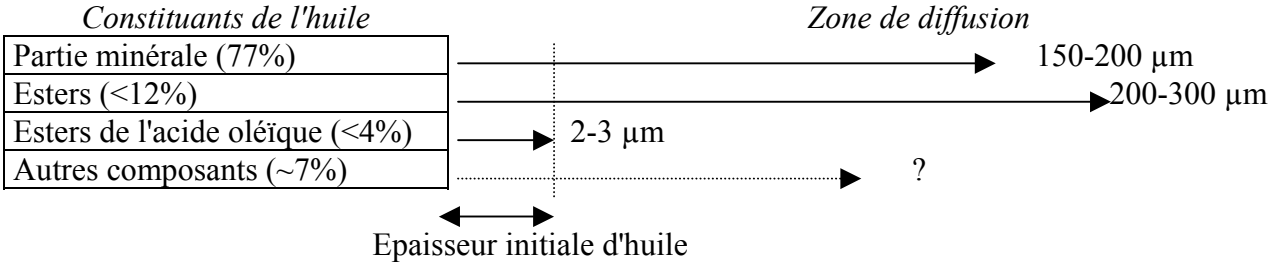


Figure III - 19 : Localisation des différents constituants de l'huile au sein d'un assemblage collé.

1- Une fraction minoritaire de l'huile (attribuée aux esters de l'acide oléique) demeure dans les premiers microns de l'interphase et ne diffuse pas de façon macroscopique dans l'adhésif. Son comportement est de ce fait analogue aux esters de haut poids moléculaire. Par ailleurs, pour un assemblage réalisé avec un adhésif chargé, la zone de présence de cette fraction dans l'adhésif correspond à une zone appauvrie en charges. Celles-ci se révélant incapable d'absorber les esters d'acide oléique de l'huile utilisée.

2- Une autre fraction (majoritaire), constituée de la partie minérale et de la majorité de la partie polaire de l'huile diffuse sur des épaisseurs de plusieurs centaines de microns, c'est à dire sur l'ensemble d'un joint industriel. Cette observation est en accord avec les résultats d'Ogawa et coll.[1995].

   La profondeur de diffusion et surtout le diamètre des gouttelettes semblent peu dépendant de la vitesse de montée en température (entre 3°C/min et un isotherme à 180°C). Ceci nous a amené à poser l'hypothèse selon laquelle l'huile diffuse à l'échelle moléculaire à travers l'adhésif non réticulé. Les gouttelettes sont en fait le résultat d'une séparation de phase dont le moteur est l'augmentation (la réduction) de masse moléculaire M_w (de

masse entre nœuds de réticulation M_c) de l'adhésif, c'est à dire la cinétique chimique de réaction et non directement la cinétique de chauffage.

La différence de profondeur de diffusion entre les esters de l'acide oléique (quelques microns) et les autres esters (200 –300 μm) est surprenante. Une explication possible pourrait être la participation des insaturations (de type éthylénique) des esters de l'acide oléique à la réaction de réticulation se déroulant à l'interphase.

IV.3. Discussion

Au vu des résultats de ce chapitre, il semble nécessaire de découpler les effets des deux fractions de l'huile pour mieux comprendre le rôle de l'huile sur l'établissement de l'interphase, sur la tenue d'un joint collé en terme d'adhérence ou encore sur le lieu de rupture (adhésif, cohésif). En effet, si la première fraction ne représente que quelques pour cent de l'huile, il n'en demeure pas moins que son rôle (bénéfique, neutre ou néfaste ?) en terme d'adhérence peut être crucial (niveau d'adhérence et mode de rupture).

La seconde fraction quant à elle, pourrait influencer les propriétés massiques de l'adhésif au sein de l'assemblage. En effet, dans le cas d'un joint industriel de 200 microns d'épaisseur confiné entre deux tôles huilées avec un grammage de 1 g/m², on se place à la limite de concentration pour l'apparition de gouttelettes (1%). Or, les cavités ont une influence néfaste sur la tenue d'un joint lors d'une sollicitation en raison du phénomène de concentration de contraintes [François et coll., 1995]. A titre d'exemple, l'équation suivante exprime la contrainte σ au sommet d'une fissure elliptique de longueur 2a dans une plaque soumis à une contrainte nominal σ_N :

$$\sigma = \sigma_N.(1 + 2.\sqrt{\frac{a}{\rho}}) \qquad \text{Eq. III - 13}$$

où ρ est le rayon de courbure en sommet de fissure.
Dans le cas particulier d'une fissure circulaire (équivalent au cas à deux dimensions des cavités sphériques observés dans ce chapitre) : a = ρ . Par conséquent, la contrainte nominale est triplée au niveau de la cavité.

Dans cette partie, nous avons localisé l'huile au sein de l'assemblage et identifié les mécanismes permettant le contact et par conséquent l'adhésion en présence de lubrifiant. Pour ce faire, le système a été étudié soit avant, soit après le cycle thermique de réticulation. Or, il nous paraît fondamental d'avoir une connaissance plus fine de l'interphase (et du comportement de l'adhésif en son sein) en continu au cours du cycle thermique de réticulation dans le but de répondre aux questions suivantes :

1- Quels sont les paramètres contrôlant la diffusion d'huile ?
2- A quel moment l'huile diffuse t'elle dans l'assemblage ? (quand le contact adhésif/substrat s'établit-il ?)
3- Comment se déroule la réaction de réticulation au sein de l'interphase ? Quelle est l'influence de chaque fraction d'huile ?
4- Quelle est l'influence de l'huile sur l'étalement de l'adhésif ?, sur les réactions métal/polymères ?

Chapitre 4

Influence de l'huile sur la formation des interphases et sur le comportement de l'adhésif

I. Suivi continu par ATR de l'interphase au cours du cycle thermique de cuisson 96
I.1. Objectif de la cellule ATR chauffante 97
I.1.1. Intérêt 97
I.1.2. Systèmes étudiés 98
I.2. Résultats "bruts" 99
I.2.1. Série de spectres obtenus en fonction de la température 100
I.2.2. Observations 100
I.3. Critères de suivi des phénomènes et traitement des résultats bruts 103
I.3.1. Définition des critères 103
I.3.2. Traitement de l'information 105
I.3.3. Reproductibilité 107
I.4. Suivi des phénomènes se déroulant à l'interphase en fonction du cycle de cuisson . 108
I.4.1. Diffusion d'huile 109
I.4.2. Réticulation de l'adhésif au sein de l'interphase 111
I.4.3. Chronologie des phénomènes 115
I.5. Résidus d'huile à l'interphase 118
I.5.1. A chaud 118
I.5.2. Après retour à température ambiante 119
I.6. Influence des charges 120
I.6.1. Sur la diffusion d'huile 121
I.6.2. Sur la réaction de réticulation 122
I.6.3. Sur la quantité d'huile résiduelle à l'interphase après retour à température ambiante 122
I.7. Bilan 124
II. Influence de l'huile sur l'étalement de l'adhésif sur tôle galvanisée 127
II.1. Influence sur l'évolution des angles de contact 128
II.1.1. Observation de l'état initial et final 129
II.1.2. Evolution des angles de contact au cours du cycle thermique de cuisson 130
II.1.3. Modèle prédictif de l'étalement d'une goutte d'adhésif au cours de sa cuisson .. 140
II.2. Démonstration de l'existence d'un film précurseur d'adhésif sur la tôle 145
II.2.1. Observation d'un halo autour de la goutte d'adhésif déposée sur la tôle huilée . 145
II.2.2. Caractérisation de la nature de ce halo 146
II.3. Bilan 155
III. Discussion 157

Dans le chapitre précédent, nous avons identifié les mécanismes d'adhésion en présence d'huile et répondu à la question du devenir de l'huile. Pour ce faire, nous avons considéré les assemblages soit avant, soit après la cuisson de l'adhésif, en occultant la dynamique des phénomènes pouvant se dérouler au cours du cycle thermique de réticulation. C'est la raison pour laquelle nous consacrons le présent chapitre aux processus thermiques et chronologiques (cinétiques) se déroulant au cours du cycle de cuisson de l'adhésif. Nous avons pour cela concentré nos investigations sur l'influence de l'huile lors de la formation des interphases métal/polymère et le comportement de l'adhésif (structure, propriétés physiques et chimiques).

Ce chapitre est composé de deux parties : la première traite du suivi *in – situ* des phénomènes (diffusion d'huile, réticulation, pourcentage d'huile résiduelle, …) se déroulant à l'interphase lors du cycle thermique de l'adhésif (que ce soit en présence ou en absence d'huile) par spectrométrie infrarouge. L'influence de la composition de l'huile et de l'adhésif est prise en compte.
La seconde partie étudie plus particulièrement l'action de l'huile par rapport à l'étalement de l'adhésif sur tôles galvanisées. Pour ce faire, un suivi continu des angles de contact au cours du cycle thermique de réticulation a été effectué par une technique de mouillage en température que nous avons mise au point. Par ailleurs, l'existence d'un film précurseur d'adhésif en surface de la tôle a pu être démontrée.

Bien qu'établis pour un cas particulier, nos travaux ont conduit une fois de plus à la mise en place d'outils pouvant être transposés sans difficultés majeures à l'étude d'autres systèmes (tel que le collage de tôles prélubrifiées ou de multicouches par des adhésifs ou mastics).

I. SUIVI CONTINU PAR ATR DE L'INTERPHASE AU COURS DU CYCLE THERMIQUE DE CUISSON

La nature des interphases métal/polymère conditionne non seulement les propriétés initiales d'adhérence (niveau d'adhérence et mode de rupture) des assemblages collés et des revêtements organiques mais aussi leur stabilité dans le temps. Afin de mieux comprendre la

formation et les paramètres pouvant influencer une interphase, il apparaît nécessaire de pouvoir étudier cette dernière de façon continue au cours de sa formation lors du cycle thermique de réticulation.

I.1. Objectif de la cellule ATR chauffante

I.1.1. Intérêt

Par nature, l'étude de l'interphase est complexe en raison de sa taille, de sa localisation entre le polymère et le métal et parce qu'elle présente des propriétés différentes de celles de l'adhésif massique et du métal. Le problème de la formation dynamique de l'interphase en présence de lubrifiants au cours du cycle de cuisson de l'adhésif est encore plus complexe dans la mesure où 1- les propriétés de l'adhésif évoluent en fonction de la température de réticulation (miscibilité, mobilité, viscosité, degré de réticulation, …), 2- l'interphase, initialement assimilable à un système tri couches (substrat/huile/adhésif), évolue au cours du cycle thermique de réticulation vers un système multicouches (substrat/huile + 10% d'adhésif/ … / huile + 90% d'adhésif), au fur et à mesure que l'huile et l'adhésif s'interpénètrent.

Différentes possibilités d'investigation de l'interphase métal/polymère existent : coupe transverse, abrasion, observation MEB et MET, dissolution anodique du substrat, fracture cryogénique, coupe biseautée, polissage ionique, coupe microtome… Ces méthodes sont compliquées à mettre en œuvre et ne permettent pas l'étude *in - situ* du phénomène de diffusion durant le cycle de cuisson.

Il est possible d'étudier les interphases par spectrométrie infrarouge de réflexion absorption sous angle rasant (IRRAS) en les simulant par des films minces de quelques dizaines de nanomètres [Gaillard, 1991 ; Legros, 1991 ; Bistac, 1992 ; Locquet, 1993 ; Szumilo, 1994 ; Gaillard et coll., 1995 ; Débontride et Verchère, 1995 ; Guerder, 1996 ; Szumilo et coll., 1997 ; Pascucci, 1997 ; Turner et Boerio, 1999]. Cette voie de recherche est particulièrement intéressante dans la mesure où l'utilisation d'une cellule chauffante permet de rendre compte de la dynamique des phénomènes se déroulant à l'interphase. Toutefois, cette méthode ne peut pas être utilisée pour étudier le devenir de l'huile au sein d'un assemblage gras collé car elle ne rend pas compte du caractère "massique" de l'adhésif.

La réflexion totale atténuée (Attenuated Total Reflection – ATR) est une technique de grand intérêt pour l'étude des interphases qui a déjà fait l'objet de développement dans ce sens [Hong, 1992 ; Juhel, 1993 ; Linossier, 1995 ; Ekgasit et Ishida, 1996 ; Buffeteau et coll., 1996 ; Poston et coll., 1998 ; Linossier et coll., 1999]. Elle permet en effet d'étudier l'interphase sans la perturber sur une profondeur de l'ordre de quelques microns.

Une approche basée sur cette technique a été définie dans le but de prendre en compte l'influence de l'huile sur la formation de l'interphase. Son principe consiste à remplacer le métal de l'assemblage tôle/huile/adhésif par un cristal diélectrique transparent dans le moyen InfraRouge. L'observation de l'interphase s'effectue par conséquent du côté du substrat, au travers du cristal ATR (cf. chapitre 2, Figure II – 3). Dans le but d'avoir accès à la nature et à l'évolution de l'interphase en continu au cours du cycle de réticulation de l'adhésif (apparition, disparition de composés, …), une cellule ATR chauffante a été mise au point (cf. chapitre 2 § II.2.1.2). Conçue pour étudier le devenir de l'huile au cours de la cuisson de l'adhésif dans un assemblage cristal[1]/huile/adhésif, cette cellule a pour vocation de modéliser le comportement et l'influence de l'huile au sein d'un assemblage collé sur tôle grasse. Pour atteindre cet objectif, les étapes suivantes ont pu être identifiées :

- déterminer à quel moment du cycle de cuisson le contact adhésif/substrat s'établit (en effet, le chapitre 3 § II.2 a mis en évidence la persistance d'un film d'huile entre l'adhésif et la tôle à température ambiante ; or, pour qu'il y ait une bonne adhésion, il faut que l'adhésif entre directement en contact avec le substrat),
- mettre en évidence les paramètres clefs de la compatibilité huile/adhésif,
- comparer les cinétiques de diffusion d'huile et de polymérisation de l'adhésif au sein de l'interphase,
- connaître le rôle et l'influence de l'huile sur la réaction de polymérisation et la nature de l'interphase,
- estimer l'influence de la formulation de l'huile et de l'adhésif (rôle des charges) sur les phénomènes se déroulant à l'interphase.

I.1.2. Systèmes étudiés

La cellule chauffante ATR a été utilisée pour suivre et comparer l'évolution des interphases des systèmes suivants :

1^er^ système : cristal/adhésif

[1] Un cristal de ZnSe a été choisi en fonction de contraintes thermiques et optiques (cf. chapitre II § II.2.1.2).

2ème système : cristal/huile (2-3 g/m²)/adhésif

3ème système : cristal/partie polaire de l'huile (2-3 g/m²)/adhésif

4ème système : cristal/huile (2-3 g/m²)/adhésif chargé à 50% en poids de Wollastonite

La préparation du cristal est décrite dans le chapitre 2 § II.2.1.3, le contrôle du grammage d'huile a été validé au chapitre 3 § II.2.1 et le cycle de cuisson de l'adhésif est décrit dans le chapitre 2 § II.1.3.

I.2. Résultats "bruts"

Les expériences ont été effectuées selon le protocole décrit au chapitre 2 § II.2.1.3. Pour chaque expérience, 220 spectres ont été enregistrés à raison d'un spectre toutes les 9 secondes. En d'autres termes, chaque spectre représente un temps différent du cycle de réticulation (associé de façon univoque à une température) et, à ce titre, est différent du spectre précédent tant que l'évolution du système n'est pas achevée.

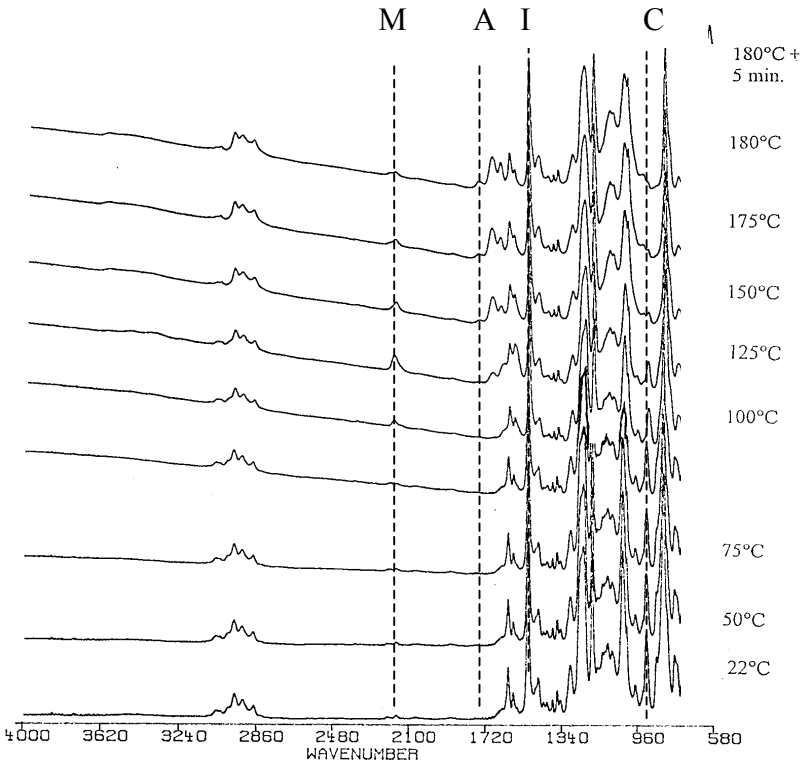


Figure IV - 1: Evolution des spectres de l'interphase du système 1 (cristal/adhésif) en fonction de la température. Bandes considérées pour définir les critères de suivi des phénomènes : I (Invariance), A (Apparition), C (Consommation) et M (Modification).

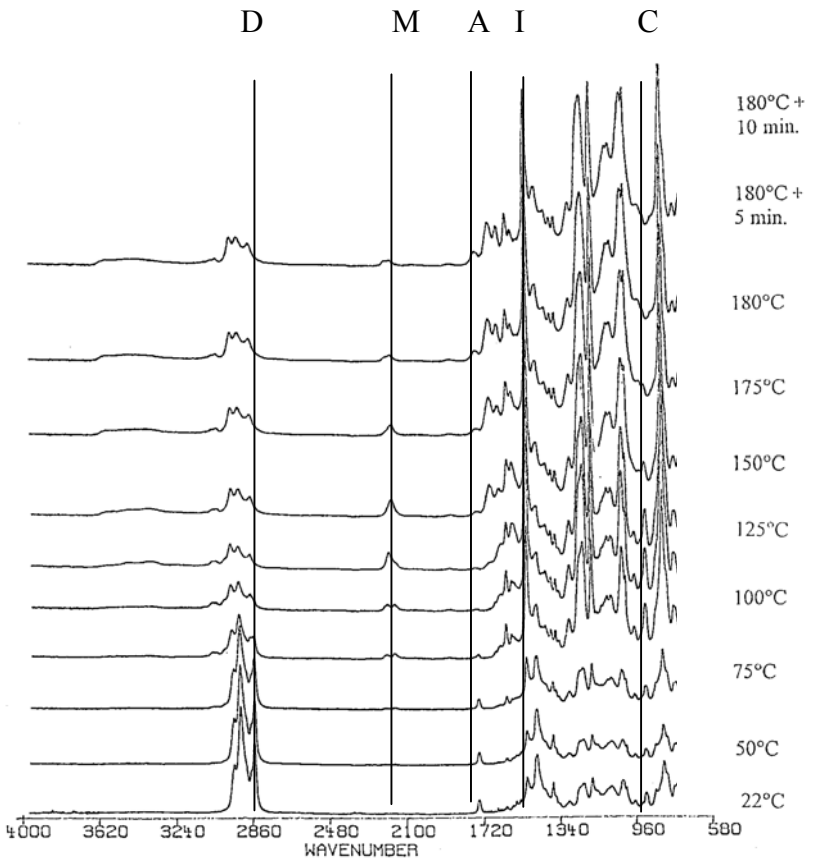


Figure IV - 2: Evolution des spectres de l'interphase du système 2 (cristal/huile/adhésif) en fonction de la température. Bandes considérées pour définir les critères : I (Invariance), A (Apparition), C (Consommation), M (Modification) et D (Disparition).

I.2.1. Série de spectres obtenus en fonction de la température

La Figure IV - 1 et la Figure IV - 2 représentent à titre d'exemple quelques uns des spectres obtenus pour les systèmes 1 et 2 (respectivement cristal/adhésif et cristal/huile/adhésif) lors du cycle thermique de réticulation de l'adhésif (pour 22°, 50°, 75°, 100°, 125°, 150°, 175°, 180°C, 180°C + 5 min, 180°C + 10 min). L'attribution des principales bandes des spectres représentés dans ces figures est répertoriée dans le Tableau IV - 1.

I.2.2. Observations

La Figure IV - 1 et la Figure IV - 2 montrent clairement une évolution des spectres au cours du cycle thermique de réticulation de l'adhésif.

Ainsi, pour le premier système cristal/adhésif (Figure IV - 1), des bandes apparaissent (par exemple les fonctions carbonyles vers 1745 cm^{-1}), d'autres disparaissent (fonctions oxirannes de la DGEBA vers 915 cm^{-1}) ou se modifient (fonctions nitriles de la DDA).

Nombre d'onde des Bandes (cm^{-1})	**Attribution**	
	Type de vibration	**Composé ou fonction**
3565	νOH associé	Réseau polymère
3462	νNH associé	Réseau polymère
3370	νNH libre et νOH associé	Réseau polymère
3065	νCH_2 Alcènes	Adhésif
3045	νCH Aromatiques	Adhésif
2990	νCH et νCH_2	Adhésif
2960	νCH_3	Huile + Adhésif
2925	νCH_2	Huile + Adhésif
2870	νCH_3 et νCH_2-O	Huile + Adhésif
2852	νCH_2	Huile
Doublet 2210 - 2160	νC≡N	DDA
2178	νC≡N	DDA
1887	Aromatique	DGEBA
1745	Carbonyle - Ester	Réseau polymère + huile
1686	C=N	Réseau polymère
1658	$\delta NH - NH_2$	DDA
1649	C=N	Réseau polymère
1510	νC-C aromatique	DGEBA
1499		Huile (additifs)
1465	δCH	DGEBA
1454	δCH_2 carbone/éther	DGEBA
1430	δCH_2 carbone/époxy	DGEBA + huile (additifs)
1298	νC-O	DGEBA
1248	Ether aromatique	DGEBA
1184	C-C + CH aromatique + C-$(CH_3)_2$	DGEBA
1117	νC-O éther	DGEBA
1086	Noyau aromatique	DGEBA
1073		Silice
972	δcycle époxy	DGEBA
915	νC-O cycle époxy	DGEBA
862	δcycle époxy	DGEBA
830	δC-H aromatique	DGEBA
814	δ C-$(CH_3)_2$	DGEBA
757	δC-H aromatique	DGEBA

Tableau IV - 1 : Attribution des principales bandes de spectres observés sur la Figure IV - 1 et la Figure IV - 2 : fréquence des bandes, type de vibration (ν, valence ; δ, déformation) et composé ou fonction concernée.

Sur la Figure IV - 2, le spectre obtenu à température ambiante est très proche de celui de l'huile (cf. spectre de l'huile seule sur la Figure IV - 3) dans la mesure où le massif de pics prépondérant est celui des CH de l'huile (situés entre 2700 et 3000 cm^{-1}).

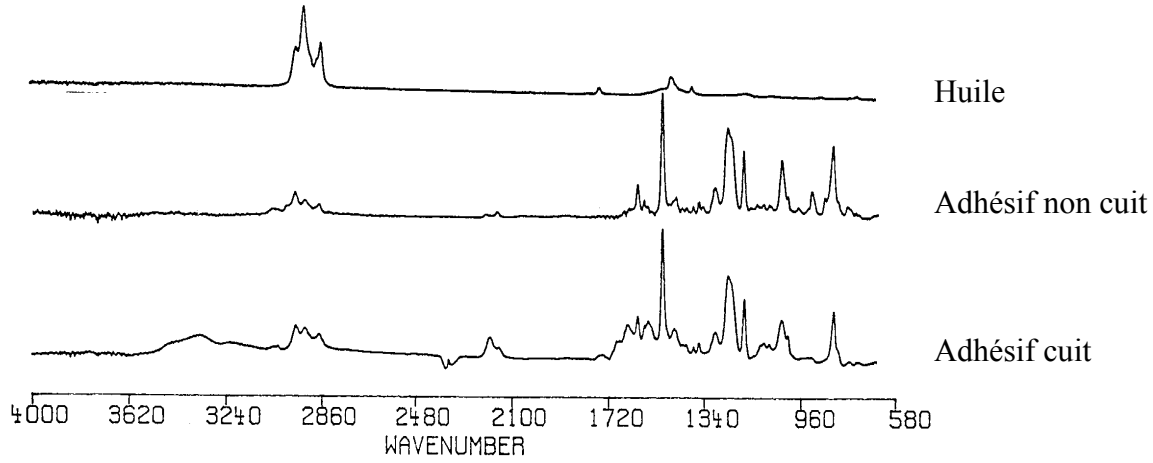


Figure IV - 3 : Comparaison des spectres obtenus en transmission de l'huile, de l'adhésif avant et après cuisson.

Au cours de la rampe en température (Figure IV - 2), l'importance de ce massif diminue au profit des bandes caractéristiques de l'adhésif. Des modifications analogues à celles mise en évidence pour le système sans huile sont alors observées. Le spectre obtenu en fin de cuisson est très proche de celui de l'adhésif réticulé tel qu'il a été obtenu avec le système 1 (cristal/adhésif), ce qui tend à confirmer la diffusion d'huile dans l'adhésif et l'absence de chassage thermodynamique discutées dans le chapitre 3. (En effet, dans le cas d'un chassage thermodynamique, on s'attend à ce que le spectre de l'interphase soit une combinaison des spectres de l'adhésif et de l'huile seul, l'huile étant en quantité non négligeable).

La fréquence d'acquisition utilisée pour chaque système (1 spectre toutes les 9 secondes) permet de suivre finement l'évolution du spectre de l'interphase au cours du cycle thermique de réticulation appliqué à l'adhésif. Certaines bandes caractéristiques peuvent dés lors être sélectionnées pour identifier la présence de l'adhésif (quel que soit son état de réticulation), ou encore suivre l'apparition, la disparition et la consommation de certains composés au cours du cycle thermique de réticulation. Dans ce but, des critères de suivi des phénomènes ont été définis.

I.3. Critères de suivi des phénomènes et traitement des résultats bruts

I.3.1. Définition des critères

Les évolutions des bandes sont le reflet de phénomènes se déroulant au sein de l'interphase. Pour les suivre, nous définissons dans le Tableau IV - 2 un certain nombre de critères. Selon les cas, ces critères font références aux aires où hauteurs de bandes. Dans cette étude, nous travaillons essentiellement en considérant les aires ; toutefois, quand les bandes à suivre font parties d'un massif, on préfère mesurer la hauteur de bande afin d'éviter la déconvolution nécessaire au calcul d'aire. Les hauteurs ne seront pas systématiquement considérées car certaines bandes sont soumises à des décalages en fréquences induites soit par les réactions (modifications des fonctions et de leur environnement), soit par la température. Il est supposé en première approximation que l'aire d'une bande donnée est proportionnelle à sa hauteur (c'est-à-dire que la largeur à la base est à peu près constante).

Evolution attendue	*Phénomène représenté*	*Fonction suivie*	*Bande et critère considérée*
Invariance (I)	Présence de noyaux aromatique (indépendant de la Réticulation)	Cycle aromatique	1504 cm^{-1} – 1538 cm^{-1} Hauteur
Consommation (C)	1ère étape de réticulation	Oxiranne	926 cm^{-1} – 888 cm^{-1} Aire
Apparition (A)	Dernière étape de Réticulation	Carbonyles (esters)	1781 cm^{-1} – 1727 cm^{-1} Aire
Modification (M)	Comportement de la DDA	Nitriles	2240 cm^{-1} – 2105 cm^{-1} Aire
Disparition (D)	Diffusion d'huile	CH	2852 cm^{-1} / 2870 cm^{-1} (ligne de base à 2760 cm^{-1}) Rapport de hauteurs

Tableau IV - 2 : Utilisation de l'évolution de certaines bandes comme critère de suivi des phénomènes ayant lieu à l'interphase au cours du cycle thermique de réticulation.

Les bandes mises en jeu pour étudier la présence d'adhésif quel que soit son état de réticulation (I), la consommation (C), l'apparition (A) et la modification (M) de fonctions sont identifiées directement sur la Figure IV - 1 et la Figure IV - 2. (D'autres fonctions peuvent être considérées : OH, -C=N, … Elles ne sont pas représentés ici car nécessitent un dépouillement

plus délicat : déconvolution, shift de bandes, …). La justification de l'attribution des bandes à leurs phénomènes respectifs nécessite la prise en compte des mécanismes de polymérisation des adhésifs basés sur le mélange DGEBA/DDA. Ces derniers ont fait l'objet de nombreuses études [Saunders et coll., 1967 ; Zahir, 1982 ; Galy, 1985 ; Lin, 1986 ; Grenier Loustalot et coll., 1991 ; Fernandez et coll., 1992 ; Jacquet et coll., 1998].

La polymérisation débute par la réaction d'addition entre la DGEBA et la DDA (consommation des cycles oxirannes -C- et des amines, formation d'esters et d'hydroxyles). En compétition avec la réaction principale, une réaction d'éthérification de la DGEBA intervient (réaction favorisée par la présence de catalyseur, pour une température inférieure à 150 °C et pour un rapport DDA/DGEBA faible). Globalement, la réaction d'addition tend à créer des structures cycliques réticulées, l'éthérification aboutissant plutôt à la formation d'oligomères.

Dans une seconde phase, les groupements nitriles (M : doublet à 2210 et 2160 cm^{-1}) réagissent avec les alcools secondaires pour former des carbonyles (A : bande vers 1745cm^{-1}) ou des imines éthers qui, par réarrangement intermoléculaire, conduisent également à la formation de groupement carbonyles. La bande située vers 1510 cm^{-1} (I) est quant à elle attribuée aux noyaux aromatiques (bisphénol A). C'est une bande intense et indépendante de l'avancement de la réaction de réticulation de l'adhésif.

La définition du critère de suivi de la disparition d'huile par diffusion a été plus difficile. En effet, comme le montre les spectres en transmission de la Figure IV - 3, l'huile ne présente pas de bandes distinctes de celles de l'adhésif (quelque soit son état de cuisson) : la bande esters situés vers 1745 cm^{-1} interfère avec la bande des carbonyles formée au cours de la réticulation de l'adhésif ; le massif des CH est présent à la fois dans l'huile et dans l'adhésif, …

Néanmoins, l'observation plus fine de la région des CH présentant les bandes les plus intenses de l'huile et située entre 2700 et 3200 cm^{-1} (Figure IV - 4) met en évidence une bande dont le maximum se trouve vers 2852 cm^{-1} pour l'huile. A cette fréquence ne correspond aucun maximum de bande du spectre de l'adhésif. Toutefois, son intensité est parasitée par une bande (présente dans l'huile et l'adhésif) dont le maximum est situé vers 2870 cm^{-1}. C'est pourquoi l'utilisation de plusieurs critères a été envisagée pour suivre la disparition d'huile. Le plus sensible s'est avéré être le rapport de bande 2852 / 2870 cm^{-1} (ligne de base située à 2760 cm^{-1}).

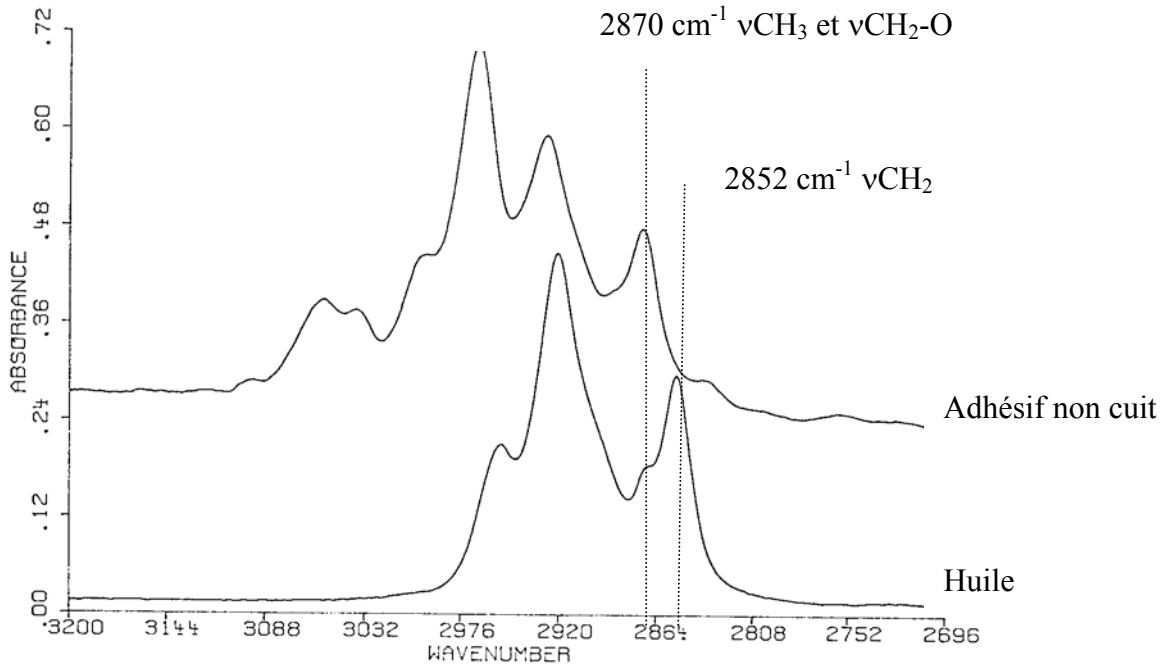


Figure IV - 4 : Comparaison de la région située entre 2700 et 3200 cm^{-1} pour l'huile et l'adhésif non cuit (l'échelle d'intensité de bande est différente d'un spectre à l'autre).

I.3.2. Traitement de l'information

Les différents phénomènes se déroulant au sein de l'interphase ont été suivis en traçant l'aire, la hauteur ou le rapport de hauteur de bandes infrarouges adéquates en fonction du temps (au cours du cycle de cuisson) ou de la température. Cependant les premières expériences ont montré que l'intensité des signaux IR dépendait de la température (l'évaporation du dépôt est négligeable et ne peut être invoquée pour expliquer cette observation). Cette dépendance de l'intensité des bandes IR en fonction de la température complique fortement l'interprétation des courbes. Une procédure a donc été développée afin de corriger ce problème. Elle s'appuie sur une expérience réalisée sur un film d'adhésif déjà réticulé. La Figure IV - 5 présente, pour ce film, les évolutions entre 20 et 180ºC des hauteurs de deux bandes aromatiques (1510 cm^{-1} et 830 cm^{-1}). La dépendance signal/température est linéaire en première approximation et ne dépend que faiblement de la fréquence (les pentes des deux droites sont proches). L'évolution du signal en fonction de la température peut donc s'écrire :

$$I_\nu(T) = f_\nu(T) \qquad \text{Eq. IV - 1}$$

où $I_\nu(T)$ est l'intensité de la bande ν à la température T,

et $f_\nu(T)$ la fonction de dépendance linéaire du signal avec la température que l'on peut écrire sous la forme :

$$f_\nu(T) = I_{\nu 0}.(1 - \alpha_\nu.\Delta T) \qquad \text{Eq. IV - 2}$$

où $I_{\upsilon 0}$ est l'intensité de la bande située à la fréquence υ à la température de référence T_0 ; α_ν, un coefficient directeur tel que $-\alpha_\nu \times I_{\nu 0}$ est la pente de la droite et ΔT, la différence entre T et T_0.

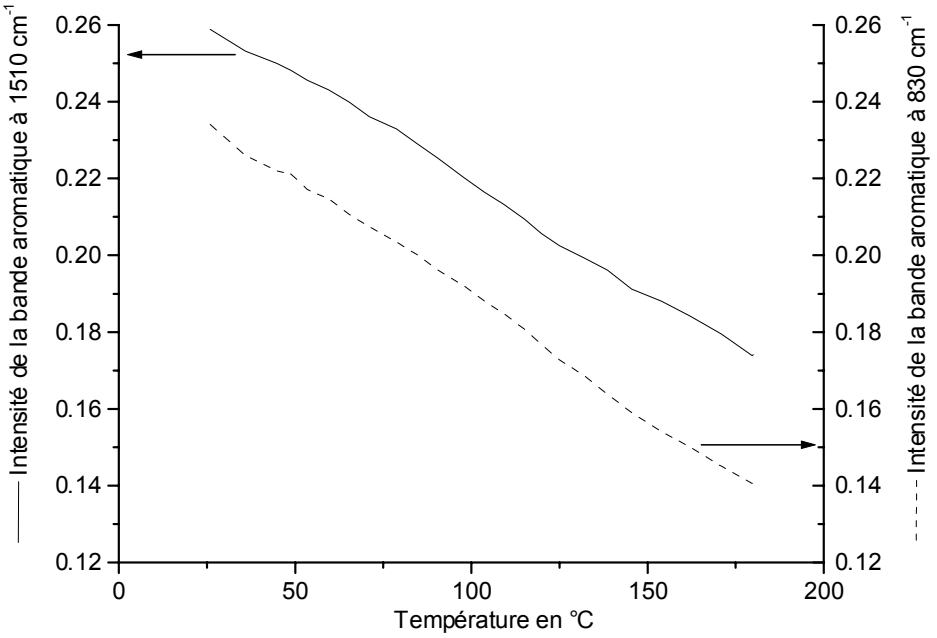


Figure IV - 5 : Influence de la température sur l'évolution de l'intensité des bandes IR pour le système cristal ATR/adhésif réticulé.

Pour les expériences où l'adhésif réticule au cours du cycle thermique, l'intensité $I_\nu(T,C)$ sera dépendante à la fois de la température et de la concentration de l'espèce suivie C. Nous supposons qu'elle pourra alors s'écrire en première approximation sous la forme :

$$I_\nu(T,C) = f_\nu(T).g_\nu(C) \qquad \text{Eq. IV - 3}$$

où $g_\nu(C)$ est la fonction de dépendance du signal avec la concentration de l'espèce observée. Dans ce cas, on admet l'indépendance des fonctions $f_\nu(T)$ et $g_\nu(C)$.
La procédure de correction du signal consiste alors à diviser les courbes expérimentales $I_\nu(T,C)$ par la courbe de référence $I_n(T)$ obtenue à la fréquence de 1510 cm^{-1} sur l'adhésif déjà réticulé. Compte tenue de la faible dépendance de la fonction $f_\nu(T)$ vis à vis de la fréquence (Figure IV - 5), on approxime ce rapport en une expression indépendante de la température :

$$\frac{I_\nu(T,C)}{I_n(T)} = \frac{f_\nu(T)}{f_n(T)}.g_\nu(C) = \frac{I_{\nu 0}}{I_{n0}}.F(T).g_\nu(C) \approx \frac{I_{\nu 0}}{I_{n0}}.g_\nu(C) \qquad \text{Eq. IV - 4}$$

avec : $$F(T) = \frac{1-\alpha_\nu.\Delta T}{1-\alpha_n.\Delta T} \approx 1-(\alpha_\nu - \alpha_n).\Delta T \qquad \text{Eq. IV - 5}$$

Comme le montre l'équation Eq. IV - 5, ce traitement n'est pertinent que si F(T) est constant, c'est à dire si : $(\alpha_\upsilon - \alpha_n) . \Delta T << 1$.
Cette condition a été vérifiée pour la Figure IV - 5 : $(\alpha_\upsilon - \alpha_n) . \Delta T \leq 0{,}08$ et sera admise en première approximation pour toutes les bandes suivies.
Par conséquent, la normalisation des bandes décrite ci dessus consiste à ramener artificiellement l'ensemble des intensités de bandes mesurées au cours du cycle de cuisson à celles qu'elles auraient à la température de référence T_0 (pour un état d'avancement des réactions chimiques identique à celui observé à T).

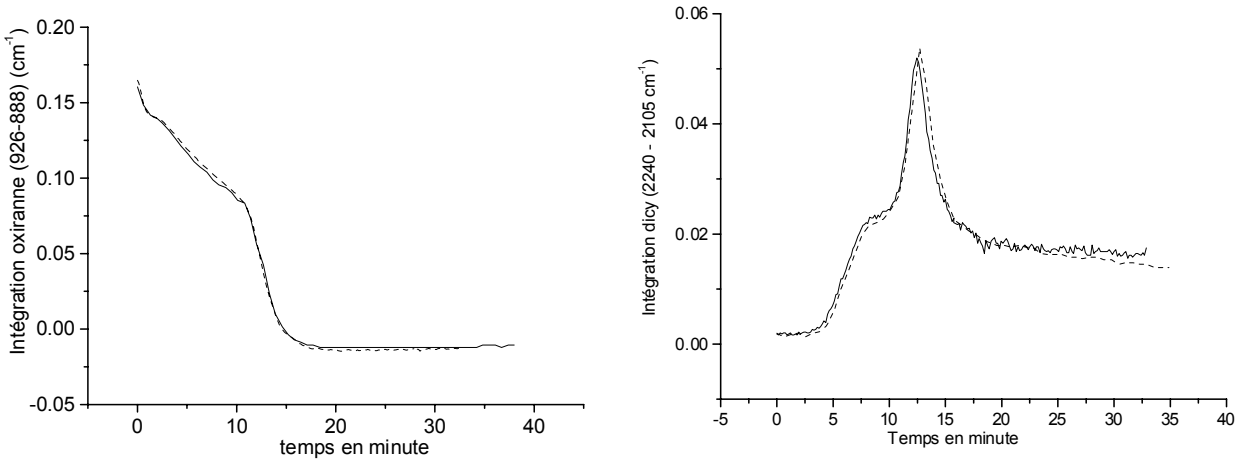
Dans la limite des approximations effectuées ci-dessus, il est alors possible de suivre semi quantitativement les évolutions de bandes au cours du cycle thermique en s'affranchissant de l'effet de la température.
Lors de l'étude d'un système cristal/huile/adhésif, l'huile initialement présente entre le substrat et l'adhésif perturbe l'évolution des bandes d'adhésif. Par conséquent, dans le cas d'un système huilé, le facteur de normalisation $I_n(T)$ appliqué sera celui du système analogue non huilé.

I.3.3. Reproductibilité

La reproductibilité du cycle thermique a été vérifiée en suivant l'évolution de la température mesurée par un thermocouple placé en surface du cristal en fonction du temps pour chacun des systèmes décrit dans le paragraphe I.1.2. Les courbes ainsi obtenues étant

quasiment confondues, la reproductibilité du cycle thermique de réticulation imposé par la platine ATR chauffante est démontrée.

Dans le but de valider la reproductibilité concernant les phénomènes observés, nous avons doublé les expériences et comparé les évolutions de bandes des résultats bruts, c'est-à-dire avant application du traitement décrit dans le paragraphe I.3.2. A titre d'exemple, la Figure IV - 6 représente des évolutions de bandes obtenues pour deux expériences identiques menées à des fréquences d'acquisitions différentes (1 spectre / 38 s et 1 spectre / 9 s) dans le cas a- du système 1 (sans huile) et b- du système 2 (avec huile).
Les observations confirment la bonne reproductibilité des résultats expérimentaux, tant en intensité (ordonnée), qu'en temps (abscisse).



.a .b

Figure IV - 6 : Reproductibilité de l'évolution des critères de bandes : a- oxiranne (C- 915 cm^{-1}) pour le système 1 (cristal/adhésif) et b- nitriles (doublet vers 2200cm^{-1}) pour le système 2 (cristal/huile/adhésif).

I.4. Suivi des phénomènes se déroulant à l'interphase en fonction du cycle de cuisson

Les évolutions des critères définis dans le Tableau IV - 2 relatives à la présence (I – bande relative à l'adhésif, indépendante de l'état de réticulation et située vers 1510 cm^{-1}), la consommation (C – bande oxiranne situé vers 915 cm^{-1}), l'apparition (A – bande carbonyle située vers 1745 cm^{-1}) et la disparition (D – rapport de bandes 2852 cm^{-1}/2870 cm^{-1}) de bandes sont représentées en fonction du temps au cours du cycle thermique de réticulation sur la Figure IV - 7.

Les résultats de la Figure IV - 7 – a sont tout à fait conformes avec les évolutions théoriques attendues. Comparé au système 1 (sans huile), le système 2 (avec huile) présente des évolutions perturbées par un phénomène indépendant de la réticulation, à savoir la diffusion d'huile (cf. chapitre 3 § IV.1). L'étude détaillée des évolutions de ces critères fait l'objet des paragraphes suivants. Les évolutions de bandes des systèmes 3 (cristal/partie polaire de l'huile/adhésif) et 4 (cristal/huile/adhésif chargé) sont voisines de ceux de la Figure IV - 7 - b. Elles seront utilisées ultérieurement pour discuter des phénomènes.

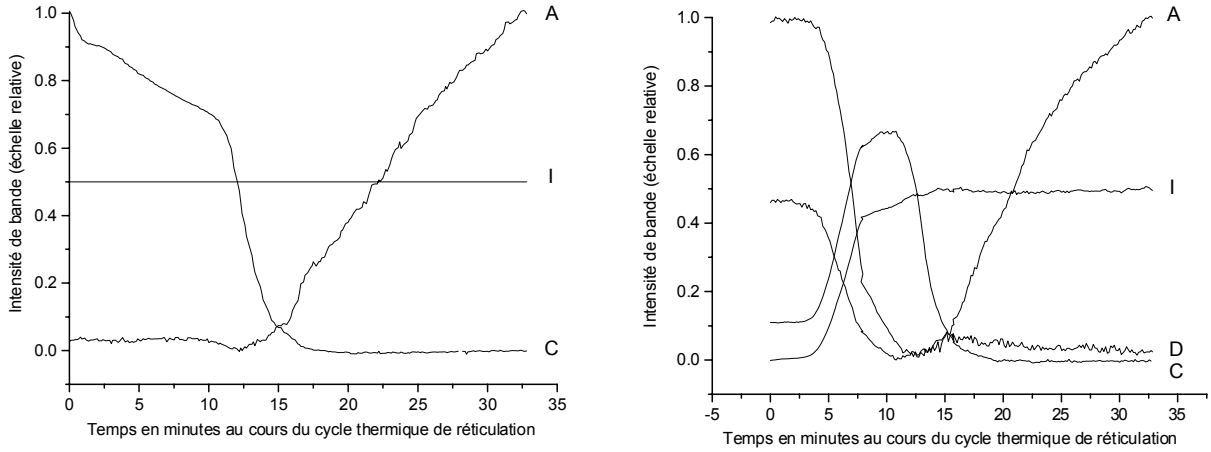


Figure IV - 7 : Evolution des critères décrits dans le Tableau IV - 2 en fonction du temps au cours du cycle thermique de cuisson. a- cas du système 1 (cristal/adhésif) ; b- cas du système 2 (cristal/huile/adhésif). I : critère de présence de l'adhésif indépendant de l'état de réticulation (1510 cm^{-1}), A : bande carbonyle (1745 cm^{-1}), C : bande oxiranne (915 cm^{-1}), D : critère de présence d'huile (2852 cm^{-1}/2870 cm^{-1})

I.4.1. Diffusion d'huile

Pour suivre le comportement de l'huile au sein de l'interphase, le critère de diffusion d'huile défini dans le Tableau IV - 2 a été appliqué aux séries de spectres obtenues lors du cycle de cuisson des systèmes 2 (cristal/huile/adhésif) et 3 (cristal/partie polaire de l'huile/adhésif). La Figure IV - 8 reporte ces évolutions en fonction du temps lors du cycle thermique de réticulation.

L'évolution de l'interphase du système 2 montre sans ambiguïté que l'huile disparaît rapidement dans les 11 premières minutes du cycle de cuisson (c'est à dire lors de la montée en température) et de façon très importante entre la 3ème minute (60°C) et la 9ème minute

(120°C). Cette disparition est attribuable à un processus de diffusion de l'huile vers l'adhésif massique.

La comparaison des diffusions d'huile des systèmes 2 (huile majoritairement minérale – cf. chapitre 2 § I.2) et 3 (fraction polaire de l'huile) montre clairement, compte tenue de la reproductibilité expérimentale décrite dans le paragraphe I.3.3, une diffusion plus tardive et plus rapide (pentes différentes) de la partie polaire.

Après la 15ème minute, le pourcentage d'huile résiduel à l'interphase est plus important pour la fraction polaire (~9%) que pour l'huile seule (< 2%). Cette observation s'explique par la non diffusion d'une fraction de la partie polaire de l'huile démontrée dans le chapitre 3 § III.1.

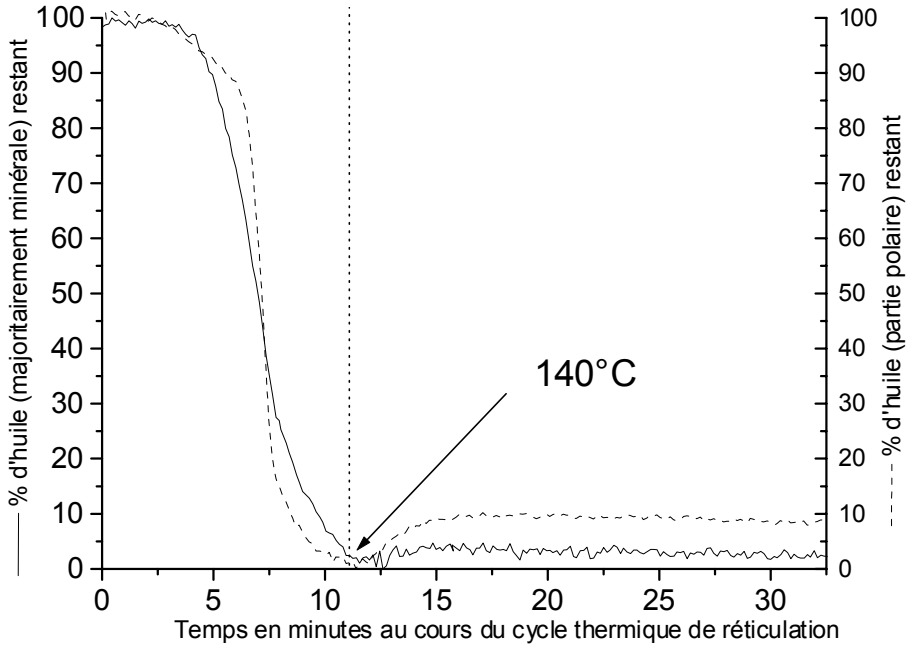


Figure IV - 8 : Evolution du critère D de disparition d'huile de l'interphase (2852 cm^{-1}/2870 cm^{-1}). Comparaison pour l'huile entière (majoritairement minérale) et pour sa fraction polaire seule.

La diffusion d'huile de l'interphase vers l'adhésif massique a été suivie en considérant le critère de disparition D de l'huile (2852 cm^{-1}/2870 cm^{-1}). La même information aurait pu être déduite de l'évolution du critère I (1510 cm^{-1} , cf. Figure IV - 7 – b) représentant l'arrivée d'adhésif à l'interphase. En effet, ces deux évolutions sont complémentaires dans la mesure où il y a interdiffusion entre l'huile et l'adhésif. En d'autres termes, étudier la disparition d'huile de l'interphase est équivalent à étudier l'arrivée d'adhésif.

I.4.2. Réticulation de l'adhésif au sein de l'interphase

I.4.2.1. Consommation des oxirannes et apparition des esters

Dans le but de déterminer l'influence de l'huile sur les mécanismes de réticulation, la formation de l'interphase cristal/adhésif a été étudiée en absence et en présence d'huile (systèmes 1 et 2). Ainsi, la Figure IV - 9 trace les évolutions des critères représentatifs des premières et dernières étapes de réticulation (cf. Tableau IV - 2) pour ces deux systèmes.

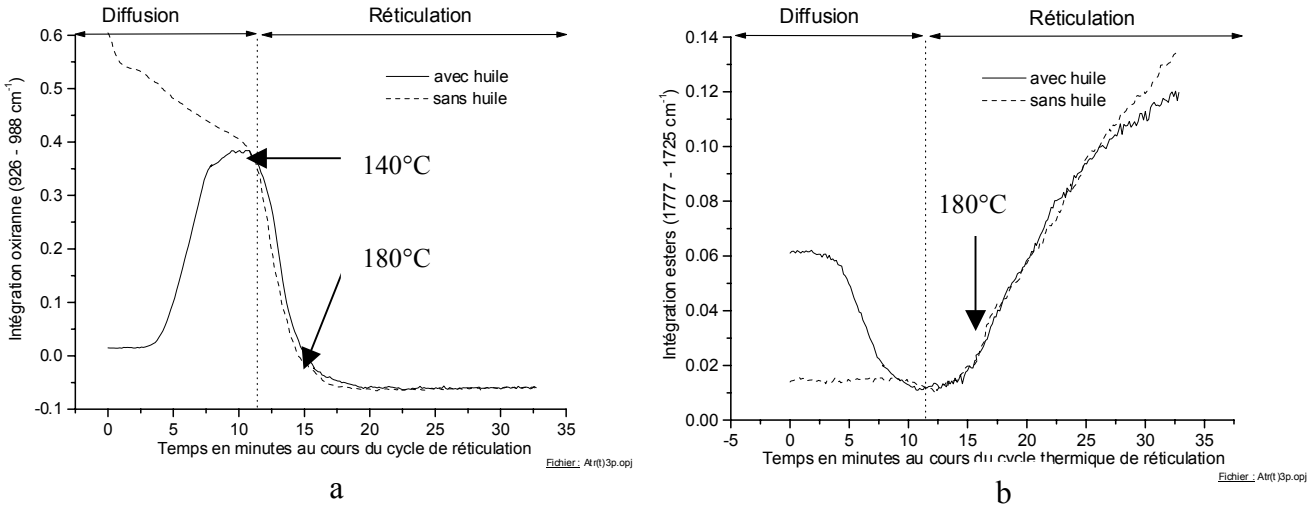


Figure IV - 9 : Evolution des critères représentatifs de l'état de réticulation de l'adhésif (a- 1ère étape : ouverture du cycle oxiranne (915 cm^{-1}) ; b- dernière étape : formation des fonctions esters : 1745 cm^{-1}) au cours du temps lors du cycle de cuisson. Comparaison de l'interphase dans le cas d'un cristal huilé (—) et non huilé (---).

Les différences observées dans les 11 premières minutes entre les systèmes 1 et 2 sont indépendantes du phénomène de réticulation. Elles sont uniquement dues à la diffusion d'huile se déroulant pour le système 2 durant ce laps de temps (sur la Figure IV - 9 - a, l'augmentation de la bande oxiranne s'explique par l'arrivée conséquente de l'adhésif à l'interphase induite par la diffusion de la couche d'huile, initialement présente en surface du cristal ; sur la Figure IV - 9 - b, la diminution de la bande carbonyle correspond à la diffusion des esters de l'huile vers l'adhésif massique[2]).

Ainsi, en faisant abstraction de ce qui se passe durant les 11 premières minutes, la comparaison des interphases pour chaque critère de réticulation ne fait pas apparaître de différence significative entre le système huilé (2) et non huilé (1) : les pentes de

[2] Ce phénomène de disparition des esters de l'huile par diffusion est indépendant du phénomène de formation d'esters par polymérisation.

consommation des fonctions oxirannes de la DGEBA et d'apparition des fonctions carbonyles (esters) issues de la réaction sont identiques et les courbes quasi superposables.

Quel que soit le système considéré, le début de la réaction de réticulation (mise en évidence par l'ouverture des cycles oxirannes – cf. § I.3.1) commence à être conséquent vers la 11ème minute (vers 140 °C). Cette observation a été validée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour une vitesse de montée en température de 10 °C / min : en effet, un pic exothermique de réticulation intervient pour l'adhésif considéré entre 142 °C et 200 °C avec un maximum vers 175°C et une enthalpie de 497 J/g.

Par ailleurs, la comparaison sur une échelle de temps des phénomènes de réticulation représentées par la Figure IV - 9 – a et – b révèle que l'augmentation de la bande ester débute de façon significative vers la 15ème minute (~180 °C), c'est à dire quand la consommation des fonctions oxirannes est quasiment terminée. Il semble donc y avoir un décalage de quelques minutes (~40 °C) entre l'ouverture des fonctions oxirannes (représentative de la 1ère étape de réticulation) et la formation des fonctions esters (représentative de la dernière étape de réticulation).

Dans la limite de résolution de la cellule ATR chauffante et pour un grammage de l'ordre de 2 à 3 g/m², l'huile semble donc n'avoir aucune influence sur la cinétique et les mécanismes de réticulation de l'adhésif se déroulant au sein de l'interphase. En effet, si tel était le cas, les critères de polymérisation avec et sans huile auraient des pentes différentes, d'autres bandes apparaîtraient (modifiant ainsi les bandes suivies), ou encore, les courbes auraient une allure identique, mais seraient décalées l'une par rapport à l'autre.

Par ailleurs, compte tenu des observations suivantes :

a- le maximum de la bande oxiranne en présence d'huile retrouve quasiment la même valeur en absence d'huile,

b- le taux d'esters de l'huile après diffusion est comparable a celui en absence d'huile,

il apparaît d'une part que la diffusion du lubrifiant considéré est terminée avant que ne débute la réaction de réticulation et d'autre part que la concentration d'huile au sein de l'interphase (après diffusion) est trop faible pour être détectée par ces critères.

De plus, nous avons vu que l'augmentation de la fonction oxiranne durant les 11 premières minutes traduit l'arrivée de chaînes à base de DGEBA à l'interphase. L'évolution de cette bande est donc représentative du contact adhésif/substrat. Quand le maximum de cette bande retrouve la valeur obtenue en absence d'huile, vers la 11ème minute, ce contact est optimale.

I.4.2.2. Comportement particulier de la DDA

Sur le spectre obtenu à 22°C par ATR et représenté sur la Figure IV - 1, la DDA se caractérise par un doublet situé vers 2200 cm^{-1}. Or, l'intensité de ce doublet est faible compte tenu de la quantité de DDA dans l'adhésif (cf. chapitre 2 § II.1.2). En effet, si on compare les spectres de volume et de surface de l'adhésif non réticulé de la Figure IV - 10, on constate que la quantité de DDA en surface (doublet 2207 et 2158 cm^{-1}, triplet 3330, 3376 et 3425 cm^{-1}) n'est pas représentative de celle en volume.

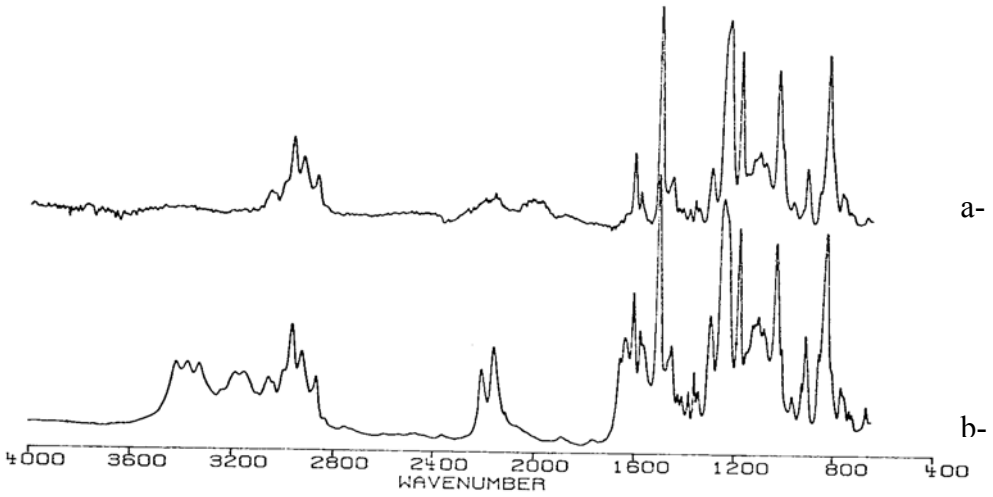


Figure IV - 10 : Comparaison après correction des spectres a- de surface et b- de volume de l'adhésif non-cuit obtenus respectivement par micro ATR et transmission.

L'hypothèse suivante peut être avancée pour expliquer cette observation : lors du contact cristal ATR/adhésif, le pré-polymère DGEBA est plus à même de mouiller la surface que le mélange DGEBA/DDA. En effet, la DDA étant quasiment insoluble dans la DGEBA à température ambiante, l'adhésif présente une viscosité η supérieure à celle du pré-polymère seul. Par conséquent, il y aurait une couche d'adhésif appauvrit en durcisseur sur le cristal. Un phénomène analogue (où l'élément insoluble est une charge) a pu être mis en évidence par Fernandez et coll. [1994] et Reigner et coll. [1997] : par observation MEB après polissage ionique d'une interphase "tôle/adhésif chargé", ces travaux ont révélé une couche d'adhésif de 1 μm exempte de charges Wollastonite ($\eta_{\text{adhésif sans charge}} < \eta_{\text{adhésif chargé}}$).

Au cours du cycle de cuisson, la Figure IV - 1 et la Figure IV - 2 montrent une évolution du doublet des fonctions nitriles de la DDA situés vers 2200 cm^{-1} tant dans la forme qu'en intensité (également observé par Gaillart et coll. [1994]). En effet, entre 22 et 100°C,

l'intensité relative des bandes du doublet change ; vers 125°C, un singulet apparaît dont l'intensité augmente de façon importante avant de rediminuer. L'évolution fine de cette région du spectre en fonction du temps est reportée sur la Figure IV - 11 pour les systèmes 1 et 2 (sans et avec huile).

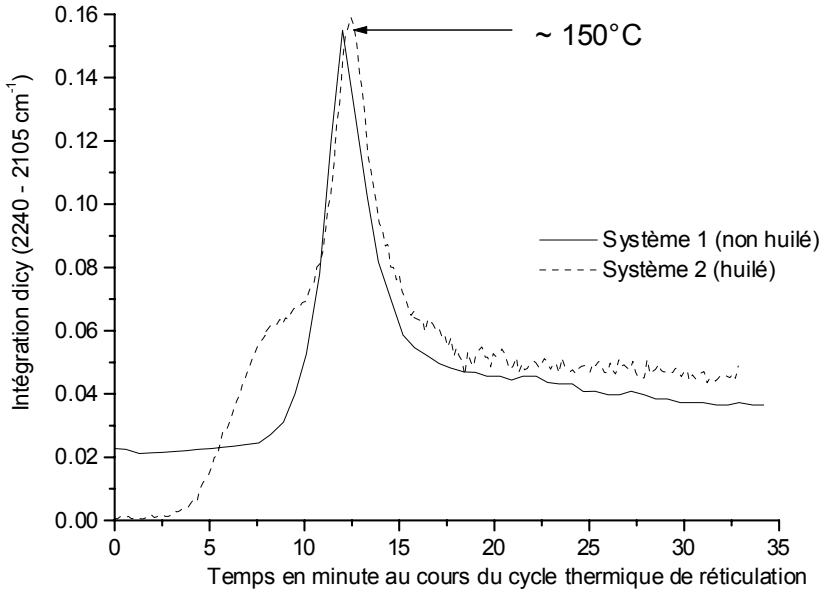


Figure IV - 11 : Evolution du critère de suivi de la DDA au cours du cycle thermique pour les systèmes 1 (sans huile) et 2 (avec huile).

Sur les deux systèmes, on observe une augmentation de l'aire de la zone considérée puis une diminution. Ce phénomène est rapide dans la mesure où il se déroule majoritairement en moins de 5 minutes (entre 130 et180 °C). Dans les deux cas, le maximum est obtenu vers 150°C. Nous suggérons l'interprétation suivante pour expliquer l'allure atypique de cette bande : quasiment insoluble à température ambiante dans la DGEBA, la solubilité de la DDA augmente sous l'effet de la rampe de température. Une fois solubilisée, le mouvement brownien favoriserait une homogénéisation du mélange (ce qui se traduirait sur le spectre par le singulet dont l'intensité est liée à la quantité de DDA solubilisée à l'interphase). Plus la température augmente, plus la DDA se solubilise et plus elle est visible à l'interphase. Puis, la réticulation de l'adhésif intervient et consomme la DDA solubilisée, ce qui se traduit sur le spectre par une diminution de la bande correspondante.

Un argument en faveur de cette analyse est représenté par la Figure IV - 12 – a : on y voit l'évolution en fonction de la température de bandes attribuables à la DDA sous forme solubilisée et cristallisée (l'attribution des bandes aux formes solubilisées et cristallisées de la

DDA est justifiée sur la Figure IV - 12 - b). La forme solubilisée suit la description ci-dessus. Il en est de même pour la forme cristallisée, du moins dans un premier temps (diminution d'intensité de la bande). La seconde partie de courbe (augmentation de la bande de DDA cristallisée) peut trouver son explication dans la contribution à la bande suivie d'un phénomène parasite inhérent à la réaction de réticulation (apparition du massif des OH vers 3500 – 3200 cm^{-1} par exemple).

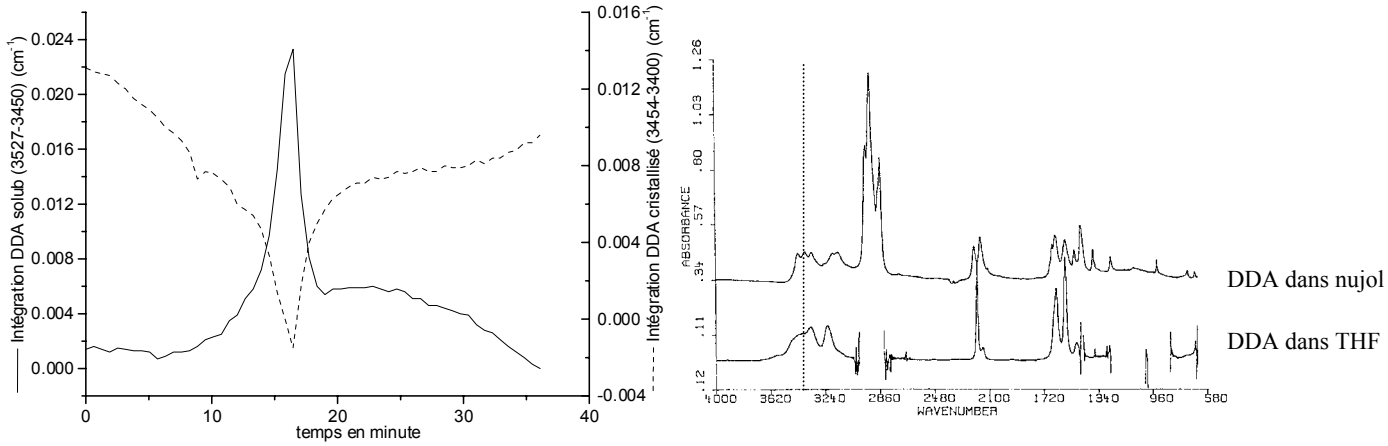


Figure IV - 12 : a- Evolution des pics caractéristiques de la forme solubilisée et cristallisée de la DDA par ATR pour un mélange DGEBA/DDA. b- Spectre en transmission de la DDA sous forme solide (dans du nujol) et sous forme solubilisée (dans du THF).

Sur la Figure IV - 11, il est à noter que l'évolution de l'aire du doublet nitrile débute plus tôt pour le système huilé que pour son homologue non huilé. Selon le raisonnement précédent, cette observation pourrait s'interpréter par une solubilité de la DDA plus précoce dans l'huile que dans l'adhésif seul au cours du cycle thermique.

I.4.3. Chronologie des phénomènes

La compétition des phénomènes de diffusion d'huile et de réticulation de l'adhésif au cours du cycle thermique nous apparaît être fondamentale pour la tenue des assemblages collés. En effet, dans l'hypothèse où la polymérisation et la diffusion d'huile se dérouleraient simultanément, le risque d'avoir de l'huile piégée en grande quantité à l'interphase serait non négligeable (fragilisant ainsi cette dernière). *A contrario*, si les deux phénomènes sont consécutifs, le risque de transition abrupte de composition, et donc de propriétés, induite par la présence d'huile entre l'interphase et l'adhésif massique sera faible.

Jusqu'à présent, le problème rencontré pour comparer ces deux phénomènes était l'impossibilité de connaître la vitesse de disparition de l'huile de l'interphase. Cette vitesse

ainsi que celle de réticulation est aujourd'hui rendue accessible par l'utilisation de la platine ATR chauffante dans des conditions de réticulation industrielles.

I.4.3.1. Cas de notre système

La Figure IV - 13 compare l'évolution en fonction de la température des critères représentatifs de la diffusion d'huile et de la première étape de réticulation de l'adhésif à l'interphase lors du cycle thermique de réticulation de l'adhésif. Il apparaît clairement que la réticulation débute de façon conséquente (maximum vers 140°C du critère de début de réticulation) quand la concentration d'huile est à son minimum, c'est-à-dire après disparition de l'huile de l'interphase par diffusion. Les réactions de diffusion d'huile et de réticulation de l'adhésif sont donc consécutives pour le couple huile/adhésif considéré dans cette étude. (Il peut en être autrement pour d'autres couples).

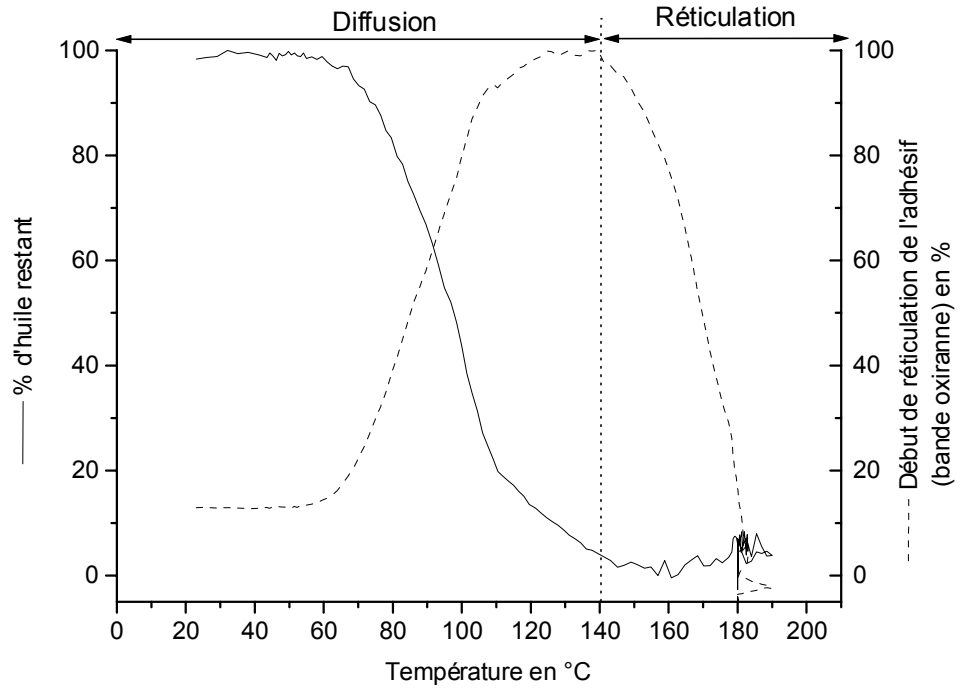


Figure IV - 13 : Compétition des phénomènes de début de réticulation de l'adhésif massique (bande oxiranne : 915 cm^{-1}) et de disparition de l'huile de l'interphase au cours du cycle thermique de réticulation.

I.4.3.2. Proposition d'un test prédictif de la capacité des couples huile/adhésif à former un assemblage collé de qualité

Dans cette optique, et bien que cela reste à valider par des essais mécaniques, nous suggérons d'utiliser la comparaison des phénomènes de diffusion d'huile et de réticulation de l'adhésif illustrée par la Figure IV - 13 comme test prédictif de l'aptitude d'un adhésif à "digérer" le lubrifiant initialement présent en surface du substrat pour un cycle thermique donné. En effet, si le pic exothermique observé en DSC intervient après la diffusion de l'huile, alors le couple adhésif/huile sera susceptible de former un assemblage collé de qualité dans les conditions de cuisson de ces essais. En revanche, si ces deux courbes se recouvrent partiellement, alors une grande quantité d'huile sera piégée à l'interphase ; le couple sera alors jugé inapte. Il est à noter que ce test, dans l'hypothèse où il serait validé, constituerait une condition nécessaire mais pas suffisante pour la formation d'un assemblage gras collé de qualité. En effet, un couple rejeté par ce test n'aurait pas conduit à un résultat satisfaisant. A l'inverse, un couple accepté ne conduira pas forcément à un collage de qualité. En fait, ce test est à considérer comme un premier outil de sélection des couples huile/adhésif susceptibles d'être utiliser pour le collage de tôles grasses. Les couples retenus devront tout de même subir l'épreuve des essais mécaniques avant d'être acceptés.
Basé sur une expérience rapide et d'interprétation immédiate, le test proposé permet de prendre en compte le comportement de lubrifiants au sein de l'interphase, celui d'adhésifs et ce, pour un spectre très large de cycle de cuisson. Il faut toutefois souligner le fait qu'il ne permet pas de tenir compte, à l'heure actuelle, de la nature et de la rugosité du substrat.

Le couple huile/adhésif de notre système est donc accepté par le test défini ci-dessus. Il est par conséquent susceptible de former un assemblage collé de qualité sur tôles grasses. Ce résultat est à relier avec le fait que les adhésifs de type époxyde sont une solution couramment adoptée pour le collage de tôles grasses recouvertes d'huile. Une telle observation tend à appuyer le test proposé ci-dessus. Néanmoins, la seule façon de valider ce test serait de l'appliquer à une large gamme de systèmes lubrifiant/adhésif (lubrifiant : huile, graisse, prélubrifiant à sec, … ; adhésif : époxy mono où bi-composant, mastic à base de caoutchouc, …) et de comparer ces résultats avec ceux issus d'essais mécaniques.

I.5. Résidus d'huile à l'interphase

I.5.1. A chaud

Les résultats de la Figure III – 19 (chapitre 3) et du paragraphe I.4 (chapitre 4) ont montré de façon incontestable que la majorité de l'huile (fraction polaire et minérale) diffuse au cours du cycle thermique de réticulation. Afin de savoir s'il reste des résidus d'huile à l'interphase, la soustraction des spectres d'interphases du système huilé (2) et non huilé (1) a été réalisée (Figure IV - 14). Les spectres considérés sont ceux obtenus en fin de réticulation pour T = 180 °C et t = 35 minutes. La soustraction met en évidence un résidu de l'ordre de 3% des fonctions CH (que le chapitre 3 § III.1 nous permet d'attribuer majoritairement à une fraction de la partie polaire de l'huile : les esters d'acide oléique) ainsi que plusieurs autres bandes : a- massif entre 1720 cm^{-1} et 1340 cm^{-1}, b- bandes vers 1240 cm^{-1}, 1180 cm^{-1}, 1140 cm^{-1}, 1060 cm^{-1} et 860 cm^{-1}.

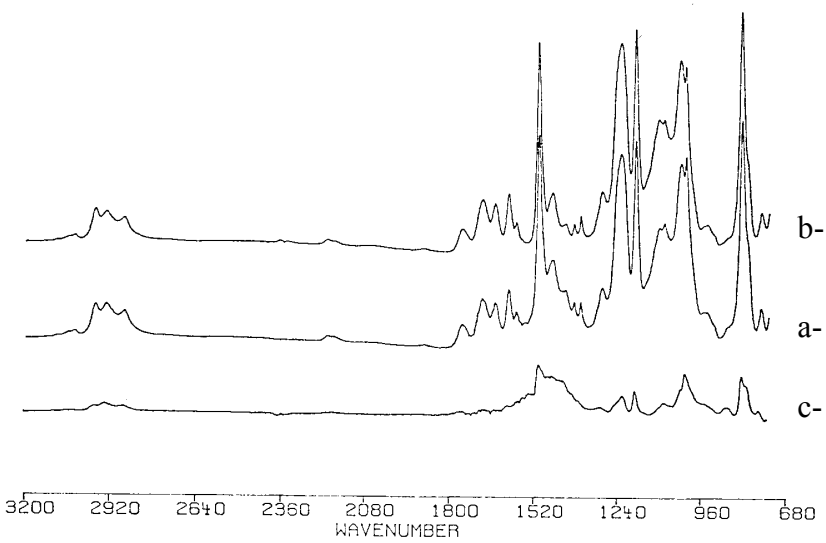


Figure IV - 14 : Spectre de fin de réticulation à chaud pour a- le système 2 (avec huile) et b- le système 1 (sans huile). Le spectre c représente les résidus d'huile à l'interphase et résulte de la soustraction des deux précédents (a – b).

Dans le but d'attribuer l'origine de ces différentes bandes, ce spectre a été comparé à celui résultant de la soustraction des fractions suivantes de l'huile considérée : additifs de l'huile (agents anti-oxydants, sulfonates, …) dilués dans la partie minérale, et fraction contenant la partie minérale seule (Figure IV - 15). La comparaison des 2 spectres ainsi obtenus révèle une bonne concordance. Ceci démontre que les résidus d'huile à l'interphase sont essentiellement

les additifs de l'huile de type agents anti-oxydants et sulfonates. Les bandes observées sur la Figure IV - 14 et la Figure IV - 15 sont attribuées ci dessous :

1- le massif situé entre 1720 cm^{-1} et 1340 cm^{-1}, les bandes 1060 cm^{-1} et 860 sont imputables à des carbonates hydratés,
2- la bande vers 1240 cm^{-1} peut être attribuée aux sulfonates et aux éthers aromatique,
3- les bandes vers 1140 cm^{-1} et 1180 cm^{-1} ont été observées sur les deux spectres mais n'ont pas pu être attribuées. Elles proviennentt néanmoins d'un composant de l'huile.

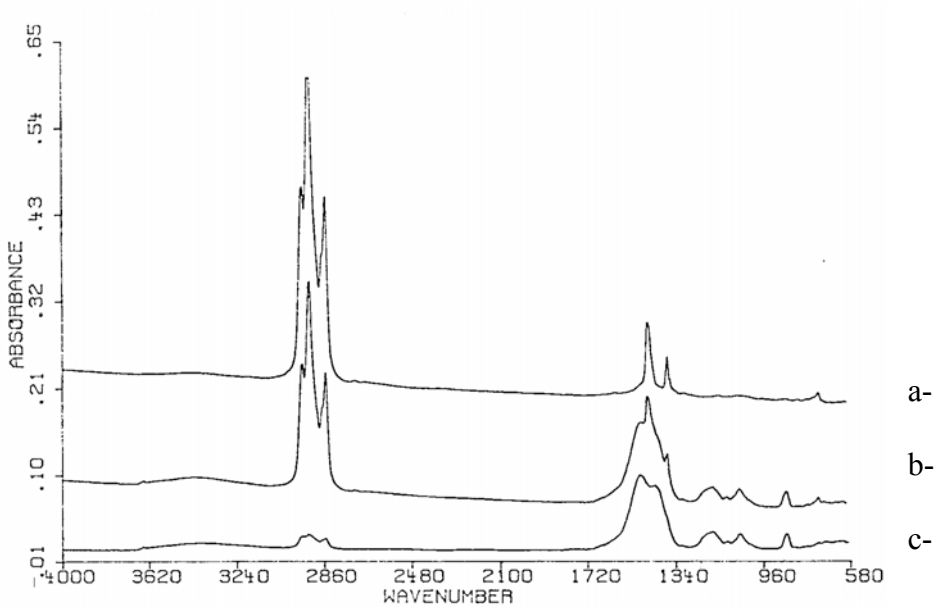


Figure IV - 15 : Spectres des fractions de l'huile : a- additifs de l'huile (anti-oxydants, sulfonates, …) dilués dans la partie minérale, et b- partie minérale. Le spectre c représente les additifs de l'huile et résulte de la soustraction des deux précédents (a – b).

Si ces constituants ne modifient pas les propriétés initiales d'adhérence de l'assemblage, leur rôle est susceptible de s'exprimer au cours du vieillissement en retardant la corrosion du substrat et par voie de conséquence la baisse des propriétés mécaniques [Foister et coll., 1989 ; Arnold, 1989 ; Maéda, 1996].

I.5.2. Après retour à température ambiante

La Figure IV - 16 montre une comparaison entre a- le spectre de l'huile recouvert d'adhésif avant réticulation, b- la soustraction des spectres d'interphases des systèmes huilés et non huilés à 180°C après réticulation et c- la même soustraction mais à température ambiante, après refroidissement du système réticulé. L'observation de la zone correspondant aux CH montre que si le résidu d'huile à l'interphase après réticulation n'excède pas 3% à chaud, le

refroidissement provoque un afflux massif d'huile à l'interphase (entre 25 et 30% par rapport à la quantité initiale d'huile avant cuisson). Ce processus s'étale sur 24 heures après retour à température ambiante. Il est reproductible d'une expérience à l'autre, que ce soit avec l'huile entière ou la fraction polaire de cette huile.

Une hypothèse pour expliquer ce phénomène de retour d'huile consiste à invoquer les effets de la contraction du réseau lors du refroidissement. En effet, à 180°C, on dépasse la température de transition vitreuse de l'adhésif de près de 50°C. Les segments de chaînes macromoléculaires entre nœuds de réticulation peuvent adopter des conformations qui leurs sont interdites à température ambiante. Par conséquent, une plus grande quantité d'huile est susceptible d'être contenu dans l'adhésif. En refroidissant, le réseau macromoléculaire tridimensionnel va se comprimer, agissant comme une éponge en expulsant l'huile.

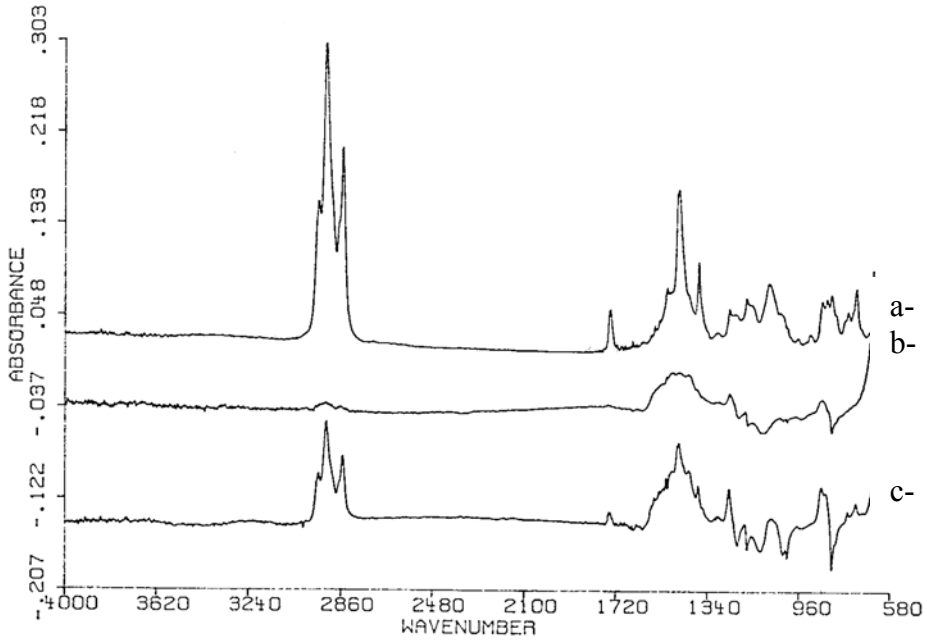


Figure IV - 16 : a- spectre de l'huile recouvert d'adhésif avant réticulation
b- soustraction des spectres d'interphases des systèmes huilés et non huilés à 180°C après réticulation
c- idem après refroidissement et retour à température ambiante

I.6. Influence des charges

La quasi-totalité des adhésifs industriels possède des charges. La Wollastonite (cf. chapitre 2 § III.1.3.2) est couramment utilisée pour les adhésifs destinés à l'industrie automobile. Ces charges ont pour propriétés de pouvoir absorber plusieurs dizaines de grammes d'huile pour 100 g de charges [Quarzwerke, 1997]. Toutefois, on s'interroge sur leur

influence quant aux phénomènes pouvant se dérouler à l'interphase. Ceci a motivé l'étude de l'interphase du système 4 : cristal/huile/adhésif chargé en Wollastonite (50% en poids).

I.6.1. Sur la diffusion d'huile

Pour savoir si les charges influencent ou non la diffusion d'huile, nous avons comparé dans la Figure IV - 17 – a le critère de diffusion d'huile (2852 cm^{-1} / 2870 cm^{-1}) appliqué aux systèmes 2 (cristal/huile/adhésif) et 4 (idem pour un adhésif chargé à 50%).

La courbe de disparition d'huile est fortement différente en présence de charge : alors que le système 2 (non chargé) présente un gradient de diffusion au cours du cycle de réticulation (pente variable), le système 4 (chargé) révèle quant à lui une diffusion indépendante du temps et de la température (pente unique).

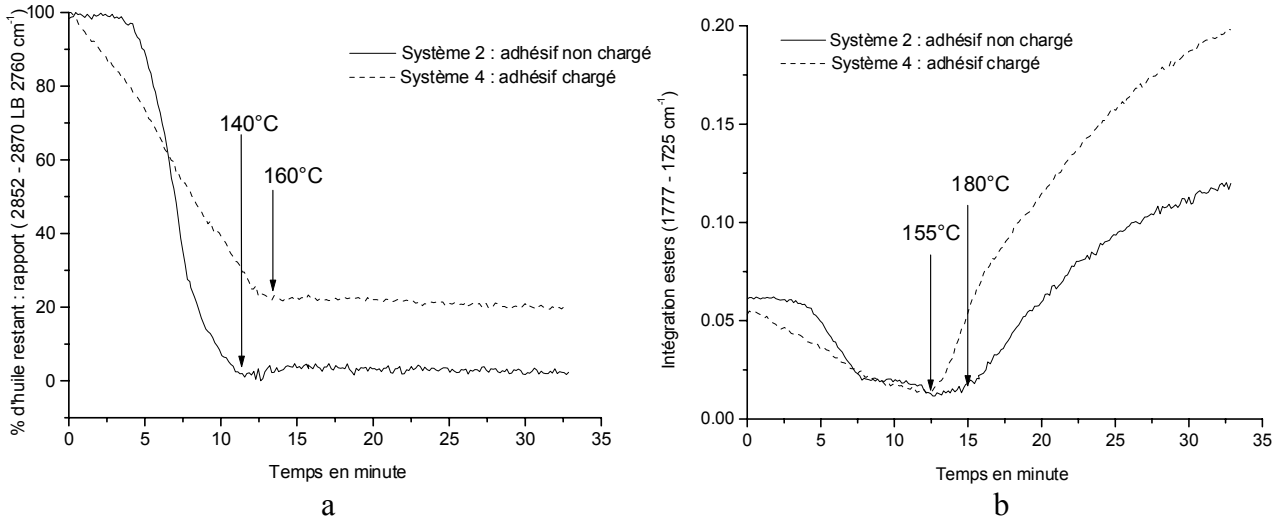


Figure IV - 17 : Comparaison de critères pour les systèmes 2 (cristal/huile/adhésif) et 4 (idem mais pour un adhésif chargé à 50%) : a- diffusion D d'huile (2852 cm^{-1}/2870 cm^{-1}), b- Apparition A d'esters (1745 cm^{-1}).

Toutefois, le temps de diffusion dans ce dernier cas est plus long (13 minutes pour le système 4 contre 11 minutes pour le système 2), la pente inférieure (reflétant une cinétique plus lente) et le résidu d'huile à l'interphase bien plus important (20% contre 3%).

L'analyse des 13 premières minutes de la Figure IV - 17 – b, représentatives de la diffusion des esters de l'huile conduit aux mêmes conclusions.

La différence d'allure des courbes d'huile résiduelle à l'interphase pour un adhésif chargé (système 4) et un adhésif non chargé (système 2) suggère des mécanismes de diffusion différents : la linéarité observée pour le système chargé serait cohérent avec un processus

d'adsorption immédiate de l'huile sur les charges alors que l'évolution correspondant au système non chargé semble indiquer la nécessité d'atteindre une valeur seuil avant que ne débute la diffusion. Quoi qu'il en soit, cette différence démontre que la diffusion d'huile dans l'adhésif est contrôlée par les charges.

I.6.2. Sur la réaction de réticulation

La Figure IV - 17 – b (pour des temps supérieurs à 13 minutes) compare pour les systèmes 2 et 4 la vitesse de formation des esters, (fonction représentative de la dernière étape de la réaction de réticulation). Comme pour la diffusion d'huile, on observe des différences significatives dues aux charges : d'une part la formation des esters débute dès la 13ème minute (~160 °C) pour le système chargé (15ème minute, soit ~180 °C, pour le système non-chargé), et d'autre part la quantité d'esters formée en présence de charges représente quasiment le double de ce qui est formé pour l'adhésif non chargé. Nous déduisons de ces observations que les charges modifient non-seulement la vitesse de diffusion, mais aussi la vitesse de polymérisation, voire les mécanismes de réticulation. Les charges ont donc un effet catalytique sur la réaction de polymérisation. Ce résultat est validé par DSC (température de transition vitreuse à 10 °C/min en présence de charges: 118,8°C inférieure à celle obtenue en absence de charges 125,8°C) et corrobore les conclusions de Lu et coll. [1999] (établies pour des zéolites) et de Dutta et Ryan [1979] (charges de noir de carbone).

La dernière étape de réticulation débute pour le système chargé vers la 13ème minute, au moment précis où la diffusion d'huile s'arrête (sans qu'elle soit totale). Tout se passe comme si la réticulation de l'adhésif chargé bloquait la diffusion d'huile selon le scénario décrit au paragraphe I.4.3.2 (diffusion et réticulation ne sont plus consécutif, mais partiellement concomitant). Le système adhésif chargé/huile conduit donc à un système moins favorable à 180°C que le système non chargé dans la mesure où le résidu d'huile à l'interphase est plus important.

I.6.3. Sur la quantité d'huile résiduelle à l'interphase après retour à température ambiante

Pour déterminer lequel des deux systèmes (adhésif chargé/adhésif non chargé) est le plus favorable après retour à température ambiante, nous avons reporté sur la Figure IV - 18 : le spectre de l'huile recouvert d'adhésif chargé non cuit (la bande des CH constituant la

référence : 100% d'huile), la soustraction des spectres d'interphases des systèmes 4 et 1 obtenus à 180°C après le cycle de réticulation, et la même soustraction mais appliquée après retour à température ambiante.

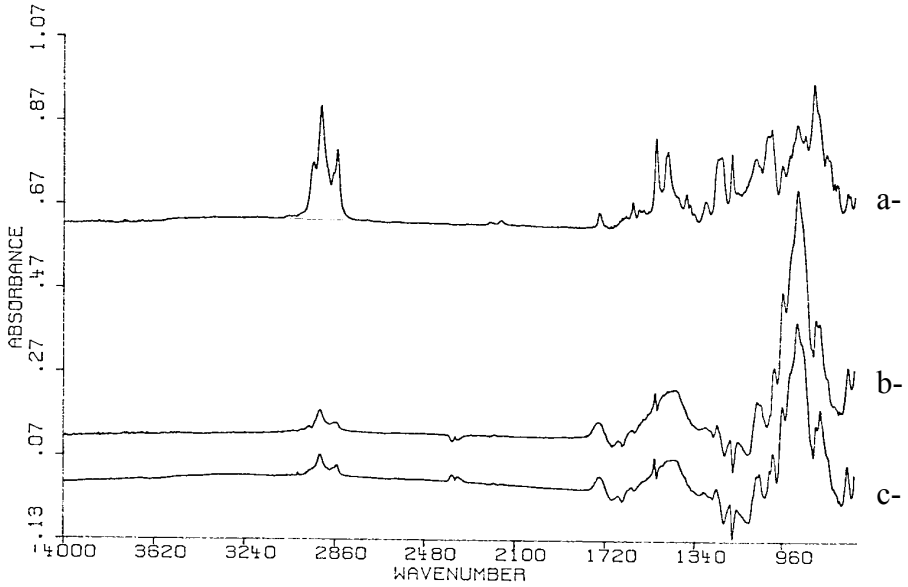


Figure IV - 18 : a- spectre d'huile recouvert d'adhésif chargé non cuit, b- soustraction des spectres d'interphases des systèmes 4 et 1 à 180°C après réticulation, et c- idem mais après retour à température ambiante.

Alors que la Figure IV - 16 (établie pour l'adhésif non chargé) met en évidence un retour d'huile de l'ordre de 25 à 30%, aucun reflux significatif d'huile n'a pu être mis en évidence en présence de charge sur la Figure IV - 18, même après un délai de 48h à température ambiante. Pour expliquer une telle différence de comportement, nous suggérons les deux hypothèses suivantes :

- soit l'huile est piégée par les charges et par voie de conséquence est insensible à la contraction du réseau,
- soit l'importante quantité de charge (50%) est susceptible d'inhiber, dans une certaine mesure, la contraction du réseau par rapport au cas non chargé.

Quoi qu'il en soit, le système adhésif chargé/huile se trouve être plus favorable à 20°C que son homologue exempt de charges (quantité d'huile à l'interphase moins importante). Ce résultat est donc l'inverse de celui obtenu à 180°C.

I.7. Bilan

Bilan des phénomènes se déroulant à l'interphase au cours du cycle de cuisson

La cellule ATR chauffante nous a permis d'étudier les phénomènes se déroulant à l'interphase en continu au cours du cycle thermique de réticulation de l'adhésif en tenant compte des proportions relatives huile/adhésif utilisées dans les joints industriels (2-3 µm / plusieurs 100^{aine} de µm).

Nos investigations nous ont permis d'obtenir de nombreuses informations dont les plus pertinentes sont :

1- La majorité de l'huile (parties polaire et minérale) diffuse dans l'adhésif sélectionné en moins de 11 minutes au cours du cycle thermique (soit entre 60°C et 140°C lors de la montée en température). Ce départ d'huile de l'interphase est compensé par l'arrivée d'adhésif (interdiffusion). Par conséquent, le contact adhésif/substrat, indispensable à une bonne adhésion, est optimal vers la 11ème minute (~140°C), quand la diffusion d'huile est quasi totale.

La Figure IV - 19 représente l'évolution du critère de disparition de l'huile en fonction de la température au cours du cycle thermique de réticulation. La pente de disparition d'huile (reflétant la cinétique) varie peu entre 70°C (température où l'huile commence à diffuser) et 110°C (où 80% de l'huile a déjà diffusé). La comparaison de cette disparition avec la courbe d'évolution de la viscosité de l'adhésif en fonction de la température (mesurée de façon dynamique par pompage annulaire (entrefer de 1 mm) en viscoélasticimétrie pour une rampe de 3°C de 20 à 200°C et représentée sur la Figure IV - 19) met en évidence un début de diffusion d'huile quand la viscosité de l'adhésif atteint sa valeur minimale. Par conséquent, le paramètre gouvernant la diffusion d'huile pour le système étudié semble être la viscosité de l'adhésif $\eta_a(T)$, qui agit comme un frein.

2- L'huile semble n'avoir aucune influence sur les cinétiques et mécanismes de réaction, compte tenu de la sensibilité de la technique et des grammages utilisés. En effet, aucune différence significative n'a pu être mise en évidence sur la figure de consommation des cycles oxirannes (Figure IV - 9 - a) et celle d'apparition des esters (Figure IV - 9 - b).

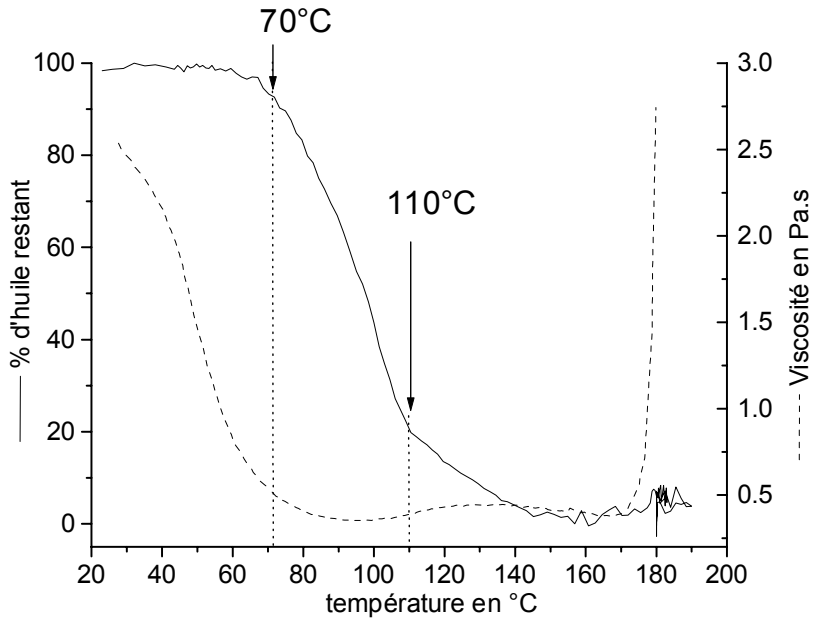


Figure IV - 19 : Comparaison des évolutions de quantité d'huile à l'interphase et de viscosité dynamique de l'adhésif en fonction de la température au cours du cycle de réticulation de l'adhésif.

3- Le durcisseur dicyandiamide présente un comportement particulier lié à l'évolution de sa solubilité en fonction de la température. La DDA est à ce titre plus soluble dans l'adhésif en présence qu'en absence d'huile (vraisemblablement en raison d'une meilleure solubilité dans l'huile que dans l'adhésif).

4- Les phénomènes de diffusion d'huile et de réticulation de l'adhésif à l'interphase sont consécutifs. En rendant accessible l'évolution de ces phénomènes au sein de l'interphase, la cellule ATR chauffante nous a permis de proposer un test d'aptitude du couple huile/adhésif à former des assemblages collés de qualité.

5- Il existe des résidus d'huile à l'interphase : les additifs et environ 3% d'huile demeurent à l'interphase. Cette observation permet de compléter la Figure III – 19 établie au chapitre précédent (cf. Figure IV - 20).

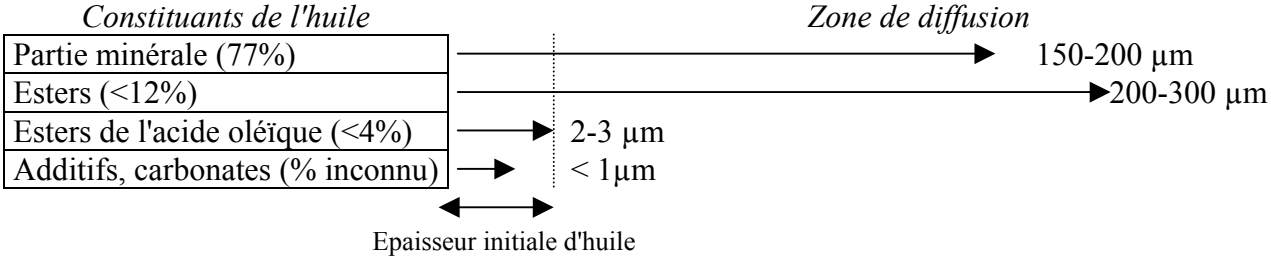


Figure IV - 20 : Localisation des différents constituants de l'huile au sein de l'assemblage collé.

En considérant la fraction polaire du lubrifiant considéré, le résidu d'huile obtenu en observant les fonctions CH situées vers 2800 cm^{-1}- 3000 cm^{-1} passe de 3 à 9%. Ceci tend à valider ce que nous avons décrit dans le chapitre 3 § III.1 : une fraction de la partie polaire (les esters de l'acide oléique) demeure dans les premiers microns de l'interphase (où ils sont initialement présents) et ne diffuse pas dans l'adhésif.

6- Lors du refroidissement qui suit le cycle de réticulation, un phénomène de retour d'huile a pu être observé (attribuable vraisemblablement à la contraction du réseau réticulé et/ou à une variation de solubilité).

7- Les charges modifient de façon notable les phénomènes se déroulant à l'interphase : elles contrôlent la cinétique de diffusion de l'huile (diffusion plus lente comparée au système non chargé), catalyse la réaction de réticulation (voir modifie les mécanismes) et empêche le phénomène de retour d'huile lors du refroidissement (rendant le système chargé plus favorable à former une bonne adhésion à température ambiante que son homologue non chargé).

L'effet catalytique des charges sur la réaction de réticulation rend les phénomènes de diffusion et de réticulation partiellement concomitant. Une fraction de l'huile (~20%) se trouve alors bloquée à l'interphase par la réticulation (c'est à dire par l'augmentation de masse moléculaire).

Bilan et limites de la cellule ATR chauffante

L'observation fine des phénomènes se déroulant aux interphases a été rendue possible par la mise au point d'une cellule ATR chauffante. L'application a montré tout le potentiel de la démarche. Les résultats valident notre montage expérimental comme outil d'étude des interfaces/interphases en continu au cours du cycle thermique de réticulation de l'adhésif.

Les avantages de la cellule ATR chauffante sont multiples : établi pour étudier les phénomènes aux interphases du système adhésif époxyde modèle/huile industrielle, cet appareil peut être transposé sans difficulté majeure à l'analyse d'une large gamme de systèmes lubrifiant (huile ou prélubrifié à sec)/adhésif (époxyde, polyuréthane, mastic à base de caoutchouc, …).

La limitation essentielle de l'approche décrite dans ce chapitre est la non prise en compte de la nature et l'influence du substrat métallique. En effet, l'emploi de la cellule ATR

chauffante impose l'utilisation comme substrat d'un cristal répondant à certaines contraintes expérimentales (cf. chapitre 2 § II.2.1.2).
Toutefois, l'influence du substrat sur la formation de l'assemblage a été étudiée par d'autres [Foister et coll., 1989 ; Hong et Boerio, 1990 ; Hong, 1992 ; Hong et Shu, 1994] et a notamment permis de classer les surfaces analysées selon leur efficacité à favoriser l'absorption d'huile par l'adhésif (aluminium > galvanisé > électrozingué). En outre, une solution pour se rapprocher du cas industriel (assemblage tôle/huile/adhésif) avec la cellule ATR chauffante consisterait à métalliser le cristal par un film de faible épaisseur (oxydes de Zn, Fe, Al, …) voir un traitement type phosphatation. En effet, l'onde évanescente ATR devrait être capable de sonder l'interphase ainsi reconstituée en traversant le film d'oxyde métallique (quelques dizaines de nanomètres). Cette approche présenterait l'avantage de prendre en compte l'ensemble des partenaires métal/huile/adhésif.

Une seconde limitation pouvant être évoquée à l'encontre de cette technique est sa sensibilité pour détecter les fonctions. En effet, si on peut suivre l'huile avec une bonne précision pour notre système (3% d'huile dans l'adhésif peut être distingué), rien ne permet de prévoir qu'il en sera de même pour un prélubrifiant à sec ou pour d'autres fonctions.

II. INFLUENCE DE L'HUILE SUR L'ETALEMENT DE L'ADHESIF SUR TOLE GALVANISEE

Dans ce chapitre, nous avons jusqu'à présent considéré l'influence de l'huile sur les phénomènes se déroulant à l'interphase. Dorénavant, nous allons adopter un autre point de vue et étudier l'influence de l'huile sur le comportement macroscopique de l'adhésif vis-à-vis de la tôle galvanisée au cours du cycle de cuisson. Cette analyse se base sur la mouillabilité (évolution des angles de contact) et l'établissement d'un film précurseur.

L'adhésif considéré est un mélange réactif DGEBA / DDA pour les raisons décrites dans le chapitre 2 § III.2.2.3. Les proportions sont celles préconisées par Shell. Les expériences consistent à déposer quelques microlitres d'adhésif sur la tôle galvanisée (soit dégraissée, soit dégraissée puis re-huilée selon le protocole décrit dans le chapitre 2 § II.1.1.), puis d'observer les angles de contact avant, après et au cours du cycle thermique de réticulation. L'angle de contact θ se définit par l'angle que fait une goutte de liquide déposée sur une surface solide

au point triple air/liquide/solide, tangentiellement à la goutte [van Oss, 1996] (cf. représentation sur la Figure IV - 21).

II.1. Influence sur l'évolution des angles de contact

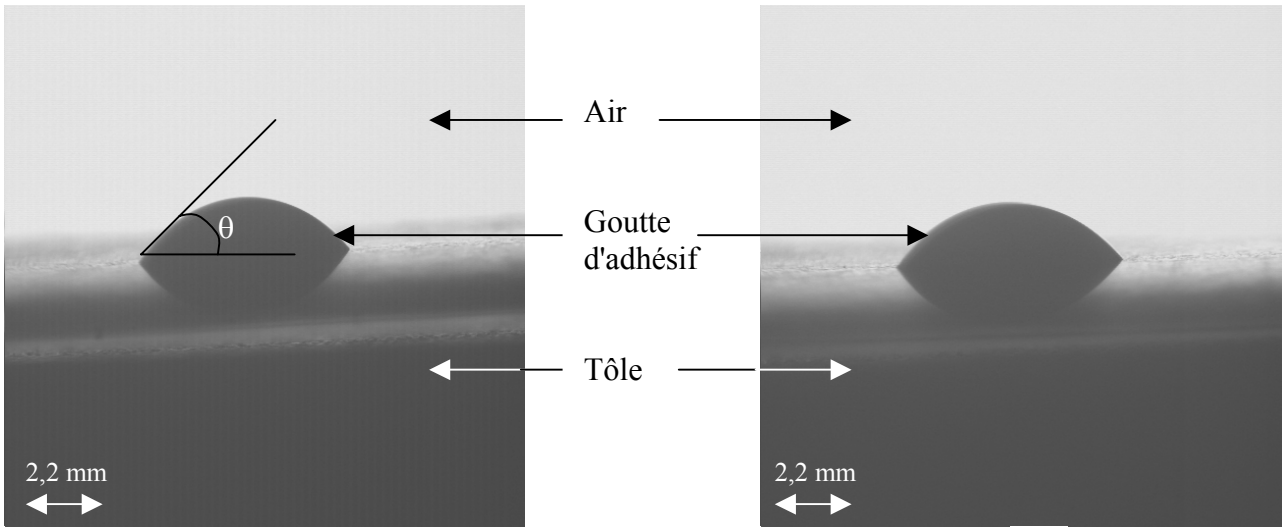
Lors du dépôt d'un liquide sur un substrat, un contact intime entre partenaires est nécessaire pour que des liaisons physiques et chimiques puissent s'établir. En effet, plus un liquide recouvre une surface totale importante du substrat, plus les liaisons susceptibles de se former seront nombreuses et meilleure sera l'adhésion. Par conséquent, quelle que soit la nature des liaisons interfaciales, une condition nécessaire à une bonne adhésion est l'existence d'un bon mouillage[(1)].

Le protocole expérimental de réalisation d'assemblages collés nécessite d'appliquer une pression sur l'assemblage, soit avant, soit au cours de la cuisson de l'adhésif. Une des raisons justifiant l'application de cette pression est de forcer le mouillage (pour augmenter la surface de contact adhésif/substrat). Or, si cette étape est réalisée pour des conditions inadaptées (pression imposée trop rapidement, température trop faible – c'est à dire viscosité trop élevé, …), il peut se produire un phénomène de mouillage inefficace de l'adhésif sur la tôle. Dans cette hypothèse, il pourrait y avoir formation de cavités d'huile sous l'adhésif dont les effets sur la tenue d'assemblages gras collés seraient catastrophiques : rupture précoce en raison des concentrations de contraintes autour des cavités (cf. chapitre 3, équation III.13). La détermination des conditions favorables à l'application d'une pression passe donc par la connaissance de l'évolution des propriétés de mouillage de l'adhésif au cours du cycle thermique de réticulation. En ce sens, nos travaux constituent une première approche. Par conséquent, l'effet d'une pression sur les propriétés de mouillage ne sera pas considéré ici. Par ailleurs, on peut penser qu'au cours du cycle thermique, le mouillage de l'adhésif se fait différemment sur tôle huilée et dégraissée. Dans cette partie, nous allons tenter de valider cette hypothèse et essayer de quantifier une éventuelle différence de comportement entre la tôle galvanisée huilée et dégraissée.

[1] Il existe des exceptions à cette condition de "bon mouillage" : étalement forcé par un chiffon, pinceau, …. Ces cas ne sont pas pris en compte ici, car ils nécessitent une chimie spécifique de la colle qui bloque le film avnt qu'il ne puisse y avoir démouillage (ce qui n'est pas le cas de nos systèmes).

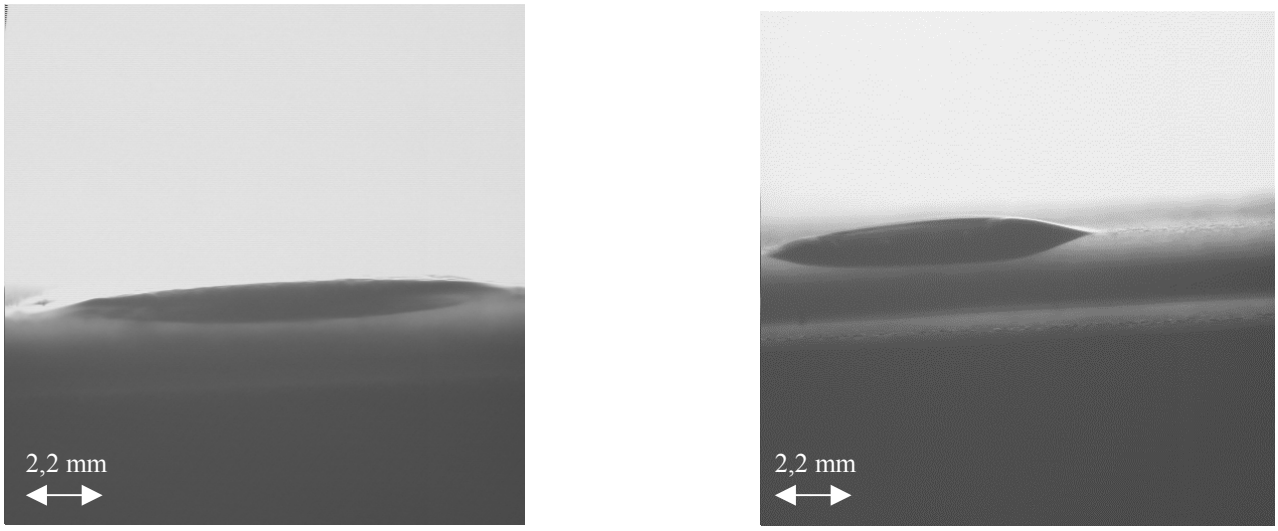
II.1.1. Observation de l'état initial et final

Avant réticulation, aucune différence significative entre tôle galvanisée huilée et dégraissée n'a été observée en terme d'angles de contact. Tous nos résultats présentent les angles decontact « avançant » θa. Dans les 2 cas, l'angle de contact est compris entre 45° et 50° environ, comme le montre la Figure IV - 21.



a b

Figure IV - 21 : Angle de contact d'un même volume de mélange DGEBA/DDA sur une tôle galvanisée a-huilée, b- dégraissée à 20°C (après 5 minutes de contact).



a b

Figure IV - 22 : Etalement contact d'un même volume de mélange DGEBA/DDA sur une tôle galvanisée : a- huilée et b- dégraissée après réticulation.

En revanche, au cours du cycle de réticulation, l'adhésif a un comportement différent selon qu'il y a ou non de l'huile. Ainsi, l'adhésif est plus étalé après réticulation en présence qu'en absence d'huile. En effet, si on compare les photos correspondant à l'état huilé et à l'état

dégraissé (Figure IV - 22 - a et b), la détermination des limites de la goutte d'adhésif semble délicate pour l'échantillon huilé ($\theta << 10°$), alors que sur tôle dégraissée, la goutte conserve un angle de contact fini ($\theta > 15°$). (Les quantités d'adhésif sont identiques pour la Figure IV - 21 et la Figure IV - 22).

Ainsi, au cours du cycle de cuisson, l'étalement de l'adhésif sur tôles galvanisées huilées et dégraissées est différent. Dans le but de suivre l'évolution des angles de contact en continu au cours du cycle de cuisson et pour chaque état de surface de la tôle, un protocole expérimental a été défini (cf. chapitre 2 § III.2.2.3) et un logiciel d'acquisition et de traitement d'image a été développé (cf. annexe 2).

II.1.2. Evolution des angles de contact au cours du cycle thermique de cuisson

II.1.2.1. Considérations théoriques de la dynamique d'étalement d'un liquide

Le phénomène de dissipation visqueuse intervenant dans un coin de liquide a déjà été décrit [Huh et Scriven, 1971 ; de Gennes, 1985]. L'essentiel de cette analyse est rappelée ci après. Lors de l'étalement d'une goutte, le bilan dynamique peut être exprimé par :

$$F_m = F_v \qquad \text{Eq. IV - 6}$$

Où F_m est la force motrice capillaire faisant avancer le coin du liquide, et F_v la force de frottement visqueuse freinant l'étalement.

La force motrice s'écrit en fonction de l'énergie libre de surface du solide γ_S, de celle du liquide γ, de l'énergie libre d'interface γ_{SL} et de l'angle de contact dynamique $\theta(t)$:

$$F_m = \gamma_S - \gamma_{SL} - \gamma.\cos\theta(t) \qquad \text{Eq. IV - 7}$$

La vitesse d'étalement U, est obtenue en suivant la variation du rayon de contact de la goutte r, soit : dr/dt. F_m peut s'exprimer simplement en fonction de γ, $\theta(t)$ et de l'angle de contact statique à l'équilibre θ_0 et s'obtient par unité de longueur de la ligne triple (solide/liquide/vapeur), à l'aide de l'équation suivante :

$$F_m = \gamma.[\cos\theta_0 - \cos\theta(t)] \qquad \text{Eq. IV - 8}$$

En admettant des angles de contact suffisamment faibles ($\theta < 1$ radian), la vitesse dans le liquide peut être considérée comme ayant une distribution parabolique. Avec les conditions de l'approximation de lubrification (écoulement unidirectionnel, pas de glissement à la surface du solide), et celle de non cisaillement à la surface libre du liquide, la distribution de la vitesse v(z) en fonction de la distance au dessus du solide, z, est donnée par :

$$v(z) = \frac{3.U}{2.h^2}.(2.h.z - z^2) \qquad \text{Eq. IV - 9}$$

où h est la hauteur de liquide au dessus de la surface solide (Figure IV - 23).

Dans la mesure où la dissipation visqueuse par unité de volume est $\eta.(\partial v / \partial z)^2$ (où η est la viscosité), la dissipation par unité de longueur de la ligne triple et par unité de temps est donnée par l'expression suivante [de Gennes, 1985] :

$$F_v.U \approx \frac{3.\eta.l.U^2}{\theta(t)} \qquad \text{Eq. IV - 10}$$

où l est le logarithme népérien du rapport du rayon de la goutte, r, sur une distance de coupure x_m (cf. Figure IV - 23).

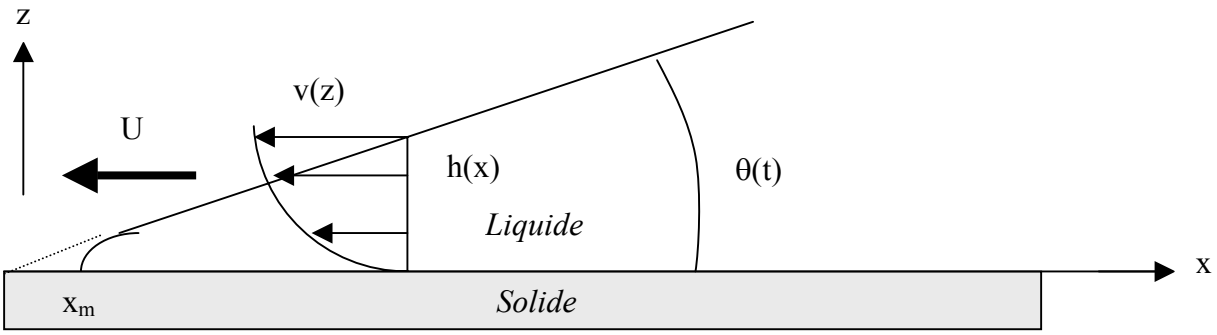


Figure IV - 23 : Représentation schématique d'un coin de liquide en mouvement.

En utilisant les équations Eq. IV - 8 et Eq. IV - 10, l'équation Eq. IV - 6 peut se réécrire :

$$U = \frac{dr}{dt} = \frac{\gamma.\theta(t).(\cos\theta_0 - \cos\theta(t))}{3.\eta.l} \qquad \text{Eq. IV - 11}$$

Par ailleurs, comme la goutte d'adhésif est assimilable à une calotte sphérique de faible angle, son volume a pour expression :

$$V \approx \frac{\pi}{4}.\theta(t).r^3(t) \qquad \text{Eq. IV - 12}$$

Dans l'hypothèse de conservation de volume au cours du cycle de cuisson, la dérivée de l'équation Eq. IV – 12 par rapport au temps conduit à :

$$\frac{d\theta}{dt} = -3.\left(\frac{\pi}{4.V}\right)^{\frac{1}{3}}.\theta^{\frac{4}{3}}.\frac{dr}{dt} \qquad \text{Eq. IV - 13}$$

En combinant les équations Eq. IV – 11 et Eq. IV – 13, on obtient l'expression suivante :

$$\frac{d\theta}{dt} = K.\frac{\theta^{\frac{7}{3}}(t).\gamma.\left(\cos\theta(t) - \cos\theta_0\right)}{\eta} \qquad \text{Eq. IV - 14}$$

où K regroupe les constantes numériques.

II.1.2.2. Evolution de la forme de la goutte

Le logiciel de mouillage développé et optimisé au laboratoire permet l'acquisition de photos représentant le profil de gouttes de liquide déposées sur une surface solide. La Figure IV - 24 et la Figure IV - 25 montrent les photos obtenues lors du cycle de réticulation (défini au chapitre 2 § II.1.3) d'une goutte d'adhésif pour des états de surface de tôle respectivement huilés (de 1 à 3 g/m²) et dégraissés. Les quantités d'adhésifs déposées sont quasi identiques d'une expérience à l'autre (~20 µl). L'acquisition a été effectuée à une fréquence d'une photo toutes les minutes durant toute la durée du cycle de cuisson (~30min). Chaque figure représente l'évolution de la forme de la goutte lors des 16 premières minutes (c'est à dire quand les angles de contact varient le plus).

La Figure IV - 24 et la Figure IV - 25 montrent sans ambiguïté que l'adhésif s'étale sur tôle galvanisée (quel que soit son état de surface) au cours du cycle thermique de réticulation, conduisant de ce fait à une diminution des angles de contact. La comparaison de la dernière photo de chaque figure met en évidence un meilleur étalement de l'adhésif pour l'état dégraissé de la tôle à ce stade de la cuisson (16ème minute), alors qu'en fin de cuisson (30ème minute) on observe l'inverse (cf. § II.1.1).

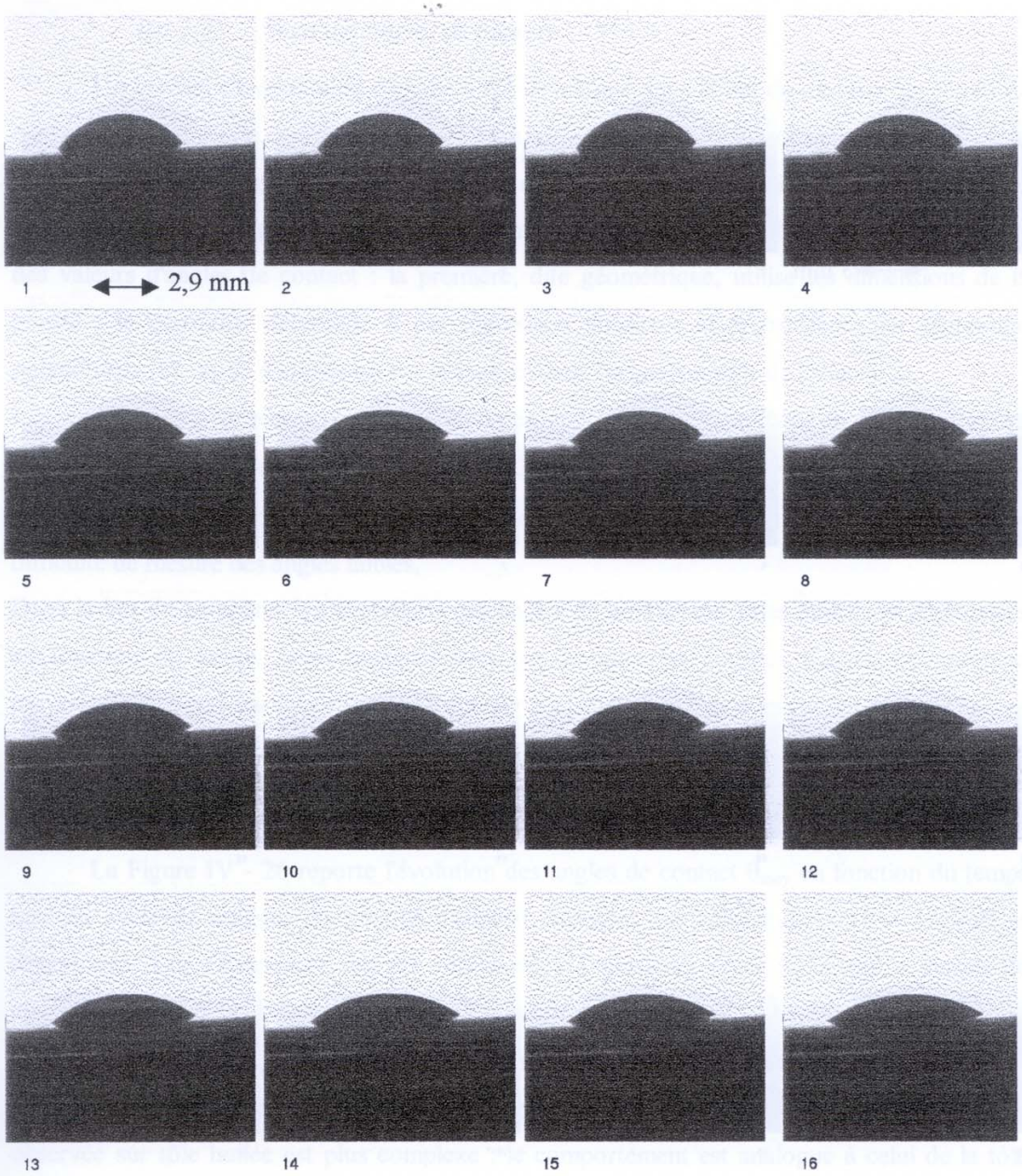


Figure IV - 24 : Série de photos du profil d'une goutte d'adhésif déposée sur tôle galvanisée huilée au cours des 16 premières minutes du cycle thermique de réticulation à la fréquence d'acquisition d'une photo toutes les minutes. (Grossissement : x 3,45).

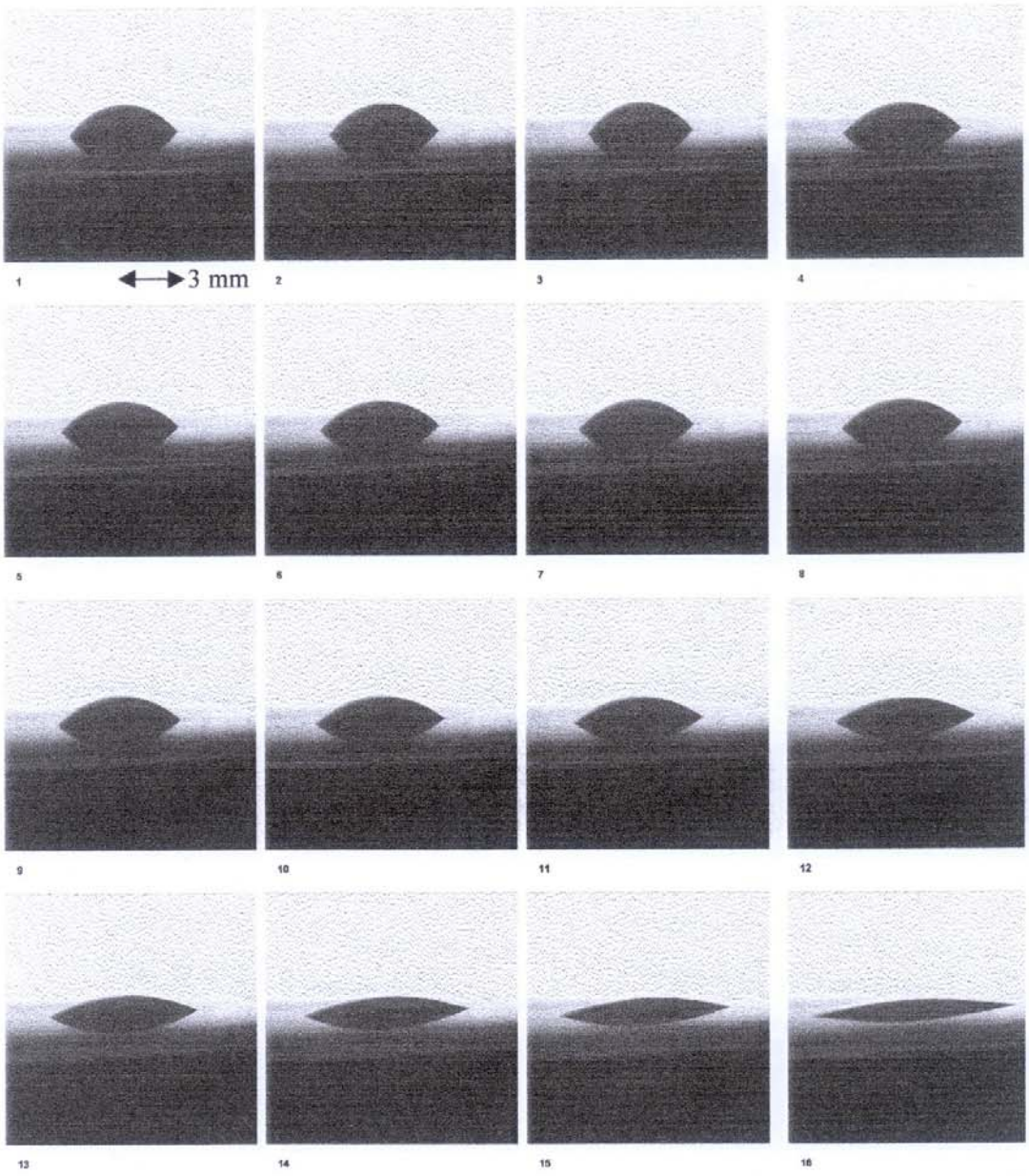


Figure IV - 25 : Série de photos du profil d'une goutte d'adhésif déposée sur tôle galvanisée dégraissée au cours des 16 premières minutes du cycle thermique de réticulation à la fréquence d'acquisition d'une photo toutes les minutes. (Grossissement : x 3,35).

II.1.2.3. Suivi des angles de contact

Un logiciel d'exploitation d'image a été développé dans le but de mesurer les angles de contact, θ, en fonction du temps. Pour ce faire, les photos des expériences représentées par la Figure IV - 24 et la Figure IV - 25 ont été traitées et filtrées pour identifier les extrémités et ne conserver que l'enveloppe de la goutte. Trois approches ont ensuite été utilisées pour fournir des valeurs d'angles de contact : la première, dite géométrique, utilise les dimensions de la goutte ; la deuxième détermine θ par régression linéaire ; et la troisième par régression polynomiale (cf. mode d'utilisation par le logiciel dans l'organigramme de l'annexe 2).

Les valeurs de θ obtenues par les différentes approches et pour une photo donnée sont quasiment identiques dans un intervalle de 3 à 7° sauf quand $\theta < 20°$. L'augmentation systématique de la dispersion pour des valeurs de θ inférieures à 20° peut s'expliquer par la difficulté de mesure des angles faibles.

Dans le but de comparer les évolutions des angles de contact sur tôles huilées et dégraissées en fonction du temps, nous considérerons par la suite les courbes $\theta_{moy}(t)$, obtenues en moyennant et lissant les valeurs déterminées par les trois approches considérées.

II.1.2.4. Comparaison des évolutions de $\theta_{moy}(t)$ sur tôles huilées et dégraissées

La Figure IV - 26 reporte l'évolution des angles de contact θ_{moy} en fonction du temps lors du cycle de cuisson de gouttes d'adhésif déposées sur tôles huilées (1 – 3 g/m²) et dégraissées. Les expériences ont été renouvelées à plusieurs reprises, ce qui a permis de confirmer la reproductibilité des valeurs et de l'allure des courbes θ_{moy} (t).

Sur tôle dégraissée, $\theta_{moy}(t)$ décroît de façon continue dès la 3ème minute ($\theta = 48°$, T = 49°C) jusque vers la 18ème minute (12°, 180°C depuis 1 minute). En revanche, la décroissance observée sur tôle huilée est plus complexe : le comportement est analogue à celui de la tôle dégraissé jusque vers la 4ème minute (46°, 62°C) ; puis, la diminution s'accélère entre la 4ème et la 7ème minute (36°, 83°C) ; il s'en suit un plateau jusque vers la 13ème minute (34°, 141°C) ; et de nouveau une décroissance jusque vers la 24ème minute (~11°, 180°C depuis 7 minutes).

Si sur tôle huilée, l'étalement est plus rapide durant les 7 premières minutes, le plateau a pour conséquence de retarder l'étalement de l'adhésif à partir de la 10ème minute (35°, 102°C) par rapport au cas dégraissé. A l'issu du plateau, la décroissance de $\theta_{moy}(t)$ reprend à une vitesse voisine de celle observée pour l'échantillon dégraissé (pente voisine). L'angle minimum est

atteint vers la 24ème minute pour l'état huilé, soit environ 6 minutes après celui de l'état dégraissé.

Il est à noter que la valeur absolue de l'angle minimum (< 20°) est entachée d'une forte incertitude relative empêchant toute comparaison en terme d'étalement entre les deux états après réticulation (même si l'écart est assez faible en absolu).

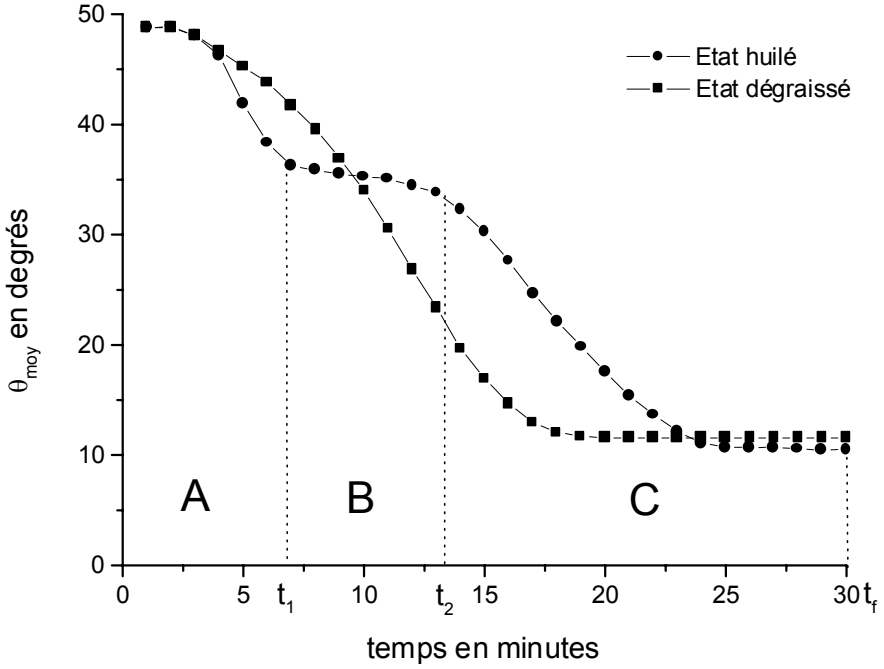


Figure IV - 26 : Comparaison des évolutions $\theta_{moy}(t)$ pour des tôles huilées (1-3 g/m²) et dégraissées en fonction du temps au cours du cycle de cuisson de l'adhésif. A, B et C représentent respectivement les trois zones de la courbe $\theta_{moy}(t)$ obtenue sur tôle galvanisée huilée correspondant aux intervalles de temps : $[0 - t_1]$, $[t_1 - t_2]$ et $[t_2 - t_f]$.

II.1.2.5. Explication de l'allure particulière de $\theta_{moy}(t)$ sur tôles huilées

L'objectif de ce paragraphe est d'essayer d'expliquer l'évolution particulière de $\theta_{moy}(t)$ observée sur tôles huilées comparativement à celle obtenue sur tôles dégraissées. Dans ce but, on défini 3 zones pour $\theta_{moy}(t)$ dans le cas huilé (cf. Figure IV - 26) : la zone A (située entre $t = 0$ et $t = t_1$) correspond aux premiers instants du cycle thermique de réticulation et s'apparente à la chute rapide de $\theta_{moy}(t)$; la zone B (entre t_1 et t_2) comprend le quasi plateau de $\theta_{moy}(t)$; et enfin, la zone C (entre t_2 et t_f) est assimilée à la dernière zone de diminution de $\theta_{moy}(t)$. Une représentation schématique des gouttes d'adhésif sur tôles huilées et dégraissées est illustrée sur la Figure IV - 27.

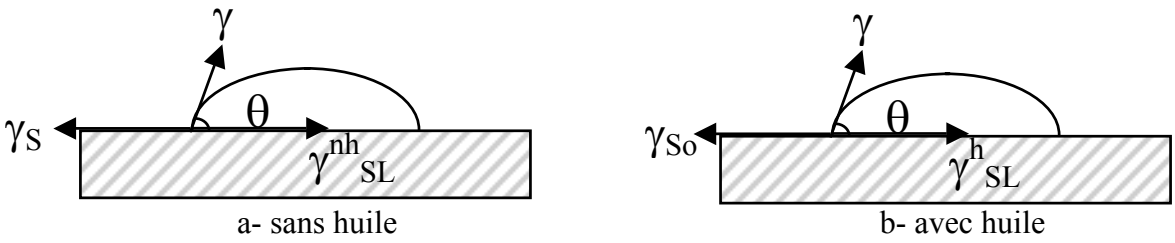


Figure IV - 27 : Représentation schématique des systèmes : a- tôle / adhésif et b- tôle / huile / adhésif.

- γ_S (γ_{So}) représente l'énergie libre de surface de la tôle en absence (en présence) d'huile. Les valeurs numériques de ces grandeurs ont été estimées (annexe 1) :

$$\gamma_S \approx \gamma_{So} \approx 49 - 50 \text{ mJ/m}^2 \qquad \text{Eq. IV - 15}$$

- γ est l'énergie libre de surface du liquide (c'est-à-dire de l'adhésif dans notre cas).

- γ_{SL}^{nh} (γ_{SL}^{h}) est l'énergie libre d'interface solide/liquide en absence (présence) d'huile.

Au cours du cycle thermique de réticulation, il paraît raisonnable, en première approximation, de considérer la variation de γ_{SL}^{nh} comme négligeable devant celle de γ_{SL}^{h} en raison de la diffusion d'huile dans l'adhésif. De plus, le système sur tôle huilée (tôle/huile/adhésif) est très différent de son homologue sur tôle dégraissée (tôle/adhésif) avant cuisson (t = 0). En revanche, les deux systèmes sont relativement analogues (tôle/adhésif + quelques % d'huile ~ tôle/adhésif) après cuisson ($t = t_f$). Par conséquent, $\gamma_{SL}^{h}(t)$ évolue au cours du cycle thermique de réticulation. On suppose que $\gamma_{SL}^{h}(t = 0)$ est faible, étant donné la présence de deux liquides organiques en contact.

$$\gamma_{SL}^{nh}(t=0) \approx \gamma_{SL}^{nh}(t=t_f) \approx \gamma_{SL}^{h}(t=t_f) > \gamma_{SL}^{h}(t<t_f) \qquad \text{Eq. IV - 16}$$

Cette analyse permet dès lors de proposer une interprétation des différentes zones de la Figure IV - 26.

Pour la zone A ($t = 0 - t_1$) ; en supposant la diffusion d'huile négligeable dans cet intervalle de temps et en comparant l'expression de la force motrice d'étalement (Eq. IV - 7) des systèmes huilé et dégraissé, il apparaît que la différence entre les deux est majoritairement due à la différence existant entre γ_{SL}^{h} et γ_{SL}^{nh}. En effet, $\gamma_S \approx \gamma_{So}$ (cf. Eq. IV - 15) et comme θ est inférieur au radian, la différence de cos $\theta_{moy}(t)$ des deux systèmes peut être négligée dans l'intervalle de temps considéré.

Dans la mesure où $\gamma_{SL}^{h}(t) < \gamma_{SL}^{nh}(t)$ dans la zone A (cf. Eq. IV - 16), l'équation Eq. IV - 7 conduit à une force motrice d'étalement supérieure sur tôle huilée que sur son homologue dégraissé et donc à un étalement plus rapide. Cette analyse est en accord avec l'observation expérimentale de la zone A. (Pour être complet, on peut également invoquer, dans une moindre mesure l'action lubrifiante de l'huile pour expliquer un étalement plus rapide sur tôle huilée).

Pour la zone B ($t = t_1 - t_2$) ; avec l'augmentation de température, l'huile et l'adhésif s'interpénètrent par un processus de diffusion (ce que nous avons démontré précédemment et illustré par la Figure IV - 13). En supposant, en première approximation, une dépendance linéaire de la diffusion d'huile et de γ_{SL}^{h} avec le temps (au fur et à mesure de la diffusion, l'adhésif voit une surface d'acier de plus en plus "propre"), on admettra l'expression suivante pour la zone B :

$$\gamma_{SL}^{h}(t) = \gamma_{SL}^{h}(t= t_1) + \alpha.(t - t_1) \qquad \text{Eq. IV - 17}$$

où α, la pente, s'écrit : $$\alpha = \frac{\gamma_{SL}^{h}(t = t_2) - \gamma_{SL}^{h}(t = t_1)}{t_2 - t_1}$$

En reportant l'équation Eq. IV - 17 dans l'équation Eq. IV - 7, et en définissant θ'_0 comme l'angle de contact statique théorique à l'équilibre dans l'hypothèse de non diffusion de l'huile, alors l'équation Eq. IV - 14 serait modifiée de la façon suivante :

$$\frac{d\theta}{dt} = -K.\frac{\theta^{\frac{7}{3}}(t).\left[\gamma.\left(\cos\theta'_0 - \cos\theta(t)\right) - \alpha.(t - t_1)\right]}{\eta} \qquad \text{Eq. IV - 18}$$

En fait, le terme supplémentaire $\alpha.(t - t_1)$ a pour effet de diminuer en valeur absolue la pente qu'aurait $\theta(t)$ en absence de diffusion d'huile (cf. zone A). Cette interprétation est en ce sens tout à fait cohérente avec le quasi – plateau observé dans la zone B (cf. Figure IV - 26).

Pour la zone C ($t = t_2 - t_f$) ; après diffusion de l'huile, les systèmes tôle/adhésif et tôle/adhésif + quelques % d'huile sont très proches. Ceci expliquerait pourquoi le comportement de l'adhésif redevient voisin de celui observé pour le système dégraissé. En effet, malgré un décalage, $\theta_{moy}(t)$ présente une vitesse de diminution comparable à celle observée sur tôle huilée (pente voisine).

Certes, cette interprétation n'est à considérer que comme une tentative pour expliquer l'allure atypique de la courbe d'évolution de $\theta_{moy}(t)$ sur tôle huilée ; toutefois, un argument en accord avec ce raisonnement est présenté dans la Figure IV - 28. Il s'agit d'une comparaison en fonction de la température des évolutions d'angles de contact et de la disparition d'huile. L'angle de contact $\theta_{moy}(t)$ est obtenu par dépôt d'une goutte d'adhésif sur tôle galvanisée huilée. La disparition d'huile de l'interphase par diffusion est déduite des expériences menées avec la cellule ATR chauffante (cf. § I.4.1). Que ce soit sur tôle ou sur cristal, le grammage d'huile est comparable (1 à 3 g/m²).

La courbe de disparition d'huile indique que la diffusion débute vers 70°C pour se terminer vers 140°C. Or, cette plage de température coïncide avec le plateau observé pour $\theta_{moy}(t)$. Par conséquent, la Figure IV - 28 démontre sans ambiguïté que l'angle de contact de l'adhésif sur tôle huilée ne varie quasiment pas lors du processus de diffusion d'huile dans l'adhésif.

Bien que l'argument présenté ici soit sensiblement différent, le raisonnement fondé sur la variation d'une énergie libre d'interface solide/liquide *au cours du mouillage* peut être comparé au comportement des liquides réactifs vis-à-vis du substrat [Shanahan et de Gennes, 1997] et des liquides s'orientant à l'échelle moléculaire en surface du solide [Shanahan et coll., 1998].

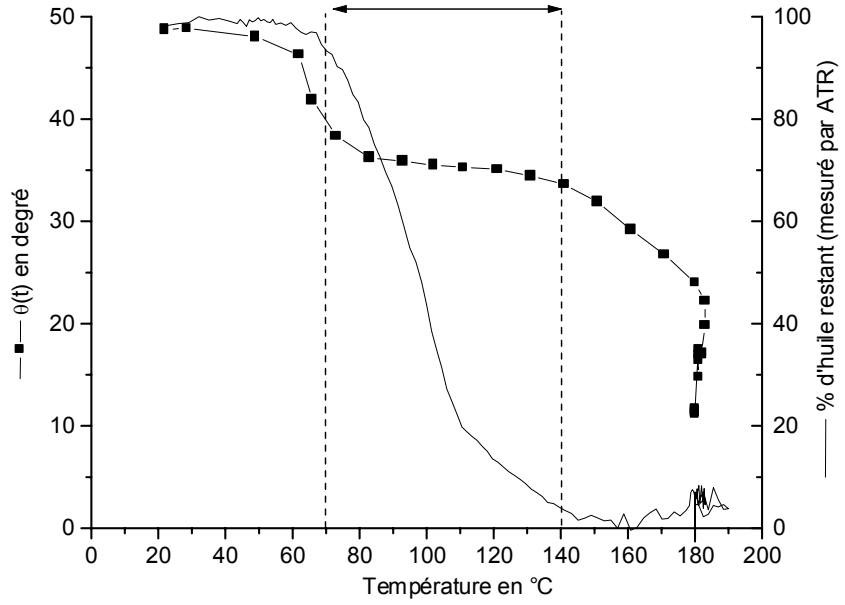


Figure IV - 28 : Comparaison en fonction de la température : 1- de l'évolution d'angle de contact de l'adhésif sur tôle huilée, et 2- de la disparition du film d'huile de l'interphase observée par ATR. (Les grammages d'huile sont comparables pour ces deux expériences).

II.1.3. Modèle prédictif de l'étalement d'une goutte d'adhésif au cours de sa cuisson

Afin de prédire l'étalement d'une goutte d'adhésif sur une surface au cours de son cycle de cuisson, le modèle suivant, prenant en compte les influences de la température, de la viscosité et de la réticulation de l'adhésif, a été envisagé. Celui-ci constituant une première approche, on considérera le système le plus simple (c'est-à-dire exempt huile).

II.1.3.1. Prise en compte de l'effet de la viscosité sur l'étalement

L'équation Eq. IV – 14 fait intervenir la viscosité de l'adhésif. Or, l'évolution de cette grandeur au cours du cycle de cuisson de l'adhésif résulte de deux phénomènes antagonistes. En effet, l'augmentation de température provoque une diminution de viscosité du liquide alors que la réaction de réticulation a l'effet inverse. Il a donc été choisi de dissocier le problème en deux cas simples. Pour cela, on considère une température critique, Tc, au delà de laquelle les effets de la réticulation ne peuvent plus être négligés. (On admet en première approximation que la variation d'énergie libre de surface est faible dans la plage de température considérée).

Quand la réticulation est négligeable (T < Tc) :

Dans la plage de température pour laquelle la réticulation est négligeable (faibles températures), la chute de viscosité est dominante. Cette dépendance peut s'exprimer pour un liquide visqueux sous la forme d'une loi d'Arrhénius [Glasstone, 1946] :

$$\eta = \eta_0 . \exp(\frac{F}{R.T}) \qquad \text{Eq. IV - 19}$$

où η_0 et R sont des constantes et F une énergie d'activation.
Dans ces conditions, l'équation Eq. IV – 14 peut se réécrire sous la forme :

$$\frac{d\theta(t)}{dt} = A.\theta^{\frac{7}{3}}(t).(\cos\theta(t) - \cos\theta_0).\exp(-\frac{F}{R.T}) \qquad \text{Eq. IV - 20}$$

où A est une constante regroupant les valeurs numérique (A = K . γ / η_0 ; ayant pour unité l'inverse d'un temps). On suppose que $\frac{d\gamma}{dT}$ est faible.

Quand la réticulation est prépondérante (T > Tc) :

Pour prendre en compte l'effet de la réticulation, on considère l'adhésif s'apparentant approximativement à un caoutchouc durant le cycle de cuisson. Or, pour un caoutchouc, le module de cisaillement G a pour expression :

$$G \sim \frac{\rho.R.T}{Mc} \sim G' \qquad \text{Eq. IV - 21}$$

où G' est la contribution réelle du module de cisaillement complexe (ou contribution élastique) ; ρ, la masse volumique du caoutchouc ; R, la constante des gaz parfaits ; T, la température et Mc la masse moléculaire moyenne entre nœuds de réticualtion.

Phénoménologiquement, Shanahan et Michel [1991] ont montré que le rapport entre les contributions imaginaires (module de perte) et réelles (module élastique) appelé tan δ est relié à Mc par la relation :

$$\tan\delta \sim Mc - Mc_0 \qquad \text{Eq. IV - 22}$$

où Mc_0 est une valeur critique pour laquelle Mc correspond à de l'élasticité pure (défini par Shanahan et Michel [1991] par l'intersection avec l'axe des abscisses de la régression linéaire tan δ = f(Mc) pour différentes densités de réticulation).

En conséquence, tan δ peut s'écrire :

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'} = \frac{\eta'.\omega}{G'} \approx \frac{\eta.\omega}{G} \qquad \text{Eq. IV - 23}$$

où η' est la contribution réelle de la viscosité complexe et ω la fréquence de sollicitation.

En combinant les équations Eq. IV – 21, Eq. IV – 22 et Eq. IV - 23, on déduit la relation suivante :

$$\eta = K'.\frac{\rho.R.T}{\omega}.\left(1 - \frac{Mc_0}{Mc}\right) \qquad \text{Eq. IV - 24}$$

où K' est une constante.

Dans le domaine considéré (plage de température pour laquelle la réticulation devient significative), Mc >> Mc_0. Par conséquent, il existe une relation de proportionnalité entre la viscosité et la température (dans la limite des approximations effectuées) :

$$\eta \sim T \qquad \text{Eq. IV - 25}$$

Dans ces conditions, l'équation Eq. IV – 14 peut se réécrire sous la forme :

$$\frac{d\theta(t)}{dt} = B.\frac{\theta^{\frac{7}{3}}(t).\left(\cos\theta(t) - \cos\theta_0\right)}{T} \qquad \text{Eq. IV - 26}$$

où B est une constante numérique.

II.1.3.2. Modèle proposé

Lors de la rampe en température du cycle de cuisson, T évolue en fonction du temps selon l'expression suivante :

$$T = T_0 + \phi.t \qquad \text{Eq. IV - 27}$$

où T_0 est la température ambiante (293°K) et ϕ, la vitesse de montée en température (10°K/min pendant 16 minutes).

Dans le but de prédire l'évolution des angles de contact en fonction de la température, les équations Eq. IV – 20 et Eq. IV – 26 ont d'être intégrées.

Quand la réticulation est négligeable (T < Tc) :

Dans la mesure où $\phi t / T_0$ est inférieur à ½, on applique à l'exponentielle de l'équation Eq. IV – 20 un développement limité au premier ordre qui conduit à l'expression :

$$\exp(-\frac{F}{R.T}) = \exp(-\frac{F}{R.T_0}).\exp(C.t) \qquad \text{Eq. IV - 28}$$

avec $C = \frac{F.\phi}{R.T_0^2}$ une constante.

Un second développement limité, cette fois-ci au second ordre, est appliqué aux cosinus et se justifie par le fait que les angles de contacts considérés sont inférieurs au radian. Dans la limite de ces approximations, l'équation Eq. IV – 20 devient :

$$\frac{d\theta(t)}{dt} \sim A.\exp(-\frac{F}{R.T_0}).\theta^{\frac{7}{3}}(t).\left(\theta_0^{\,2} - \theta^2(t)\right).\exp(C.t) \qquad \text{Eq. IV - 29}$$

Pour intégrer cette équation, on est amené à résoudre le système suivant :

$$\int \frac{\theta^{-\frac{7}{3}}.d\theta}{\theta_0^{\,2} - \theta^2} \sim \frac{A}{2}.\exp(-\frac{F}{R.T_0}).\int \exp(C.t).dt \qquad \text{Eq. IV - 30}$$

- Si $\theta_0 \neq 0$, l'intégrale de la partie gauche de l'équation ci-dessus est délicate (ce cas de figure ne sera pas envisagé dans notre étude par souci de simplification).
- Si $\theta_0 = 0$ et en posant $\theta = \theta_i$ à t = 0 comme condition limite d'intégration, alors, le modèle de prédiction de l'angle de contact en fonction du temps (lors d'une rampe en température) peut s'écrire de la façon suivante dans le respect des hypothèses effectuées :

$$\theta(t) \sim \theta_i . \left[\frac{3.C}{3.C + 5.A.\exp\left(-\frac{F}{R.T_0}\right).\theta_i^{\frac{10}{3}}.\left(\exp(C.t) - 1\right)} \right]^{\frac{3}{10}} \quad \text{pour } T<Tc, \qquad \text{Eq. IV - 31}$$

Quand la réticulation est prépondérante (T > Tc) :

En considérant 1- l'équation Eq. IV – 27, 2- le développement limité au second ordre des cosinus, 3- $\theta_0 = 0$ et 4- les mêmes conditions limites que précédemment ; alors l'intégration de l'équation Eq. IV – 26 conduit à l'expression suivante :

$$\theta(t) \sim \theta_i . \left[\frac{3.\phi}{3.\phi + 5.B.\theta_i^{\frac{10}{3}}.\ln\left(1 + \frac{\phi.t}{T_0}\right)} \right]^{\frac{3}{10}} \quad \text{pour } T>Tc, \qquad \text{Eq. IV - 32}$$

II.1.3.3. Utilisation du modèle

L'utilisation du modèle d'étalement de goutte réactive au cours du cycle thermique de réticulation nécessite la connaissance des paramètres suivants :

- T_0 , ϕ et t : ils sont définis par les conditions expérimentales. Ils valent respectivement 293°K, 10°K/min, de 0 à 16 minutes dans notre étude,
- θ_i correspondant à l'angle de contact initial, obtenu à T_0,
- F / R, obtenu par ajustement de la courbe expérimentale $\eta(T)$ par l'équation Eq. IV – 19 dans la zone T_0 – Tc,
- C, déduit des grandeurs précédentes (F / R, T_0 et ϕ),
- A et B, ils sont respectivement obtenus par régressions linéaires des équations Eq. IV – 20 et Eq. IV – 26. Pour ce faire, on utilise d'une part la courbe expérimentale $\theta(t)$ dont on déduit la dérivé et d'autre part les angles de contact d'équilibre expérimentaux θ_0 obtenus par des isothermes (de un à plusieurs jours) à différentes températures (ces dernières valeurs ont dû être approximées au delà de 80°C car la mesure expérimentale est entachée d'une incertitude inhérente à l'évaporation de la DGEBA pour des long temps d'exposition

aux hautes températures. Néanmoins, compte tenu de la faiblesse de valeurs de θ_0, la dispersion sur les cosinus ne prête pas à conséquence).

Le modèle proposé a été appliqué à des gouttes d'adhésif DGEBA/DDA et comparé avec l'étalement expérimental de telles gouttes sur une surface d'acier galvanisé dégraissé. La Figure IV - 29 compare les évolutions en fonction du temps (lors de la montée en température du cycle de cuisson) des angles de contact mesurés avec ceux prédits par l'équation Eq. IV – 31 (les valeurs expérimentales de A et B sont respectivement de $1{,}9 \times 10^{10}$ et 400). L'équation Eq. IV – 32 n'est pas représentée sur la Figure IV - 29 car ne s'applique pas à la gamme de température considérée. En effet, l'augmentation de viscosité induite par la réticulation commence à devenir significative pour Tc = 200°C (température jamais atteinte avec le cycle de cuisson considéré).

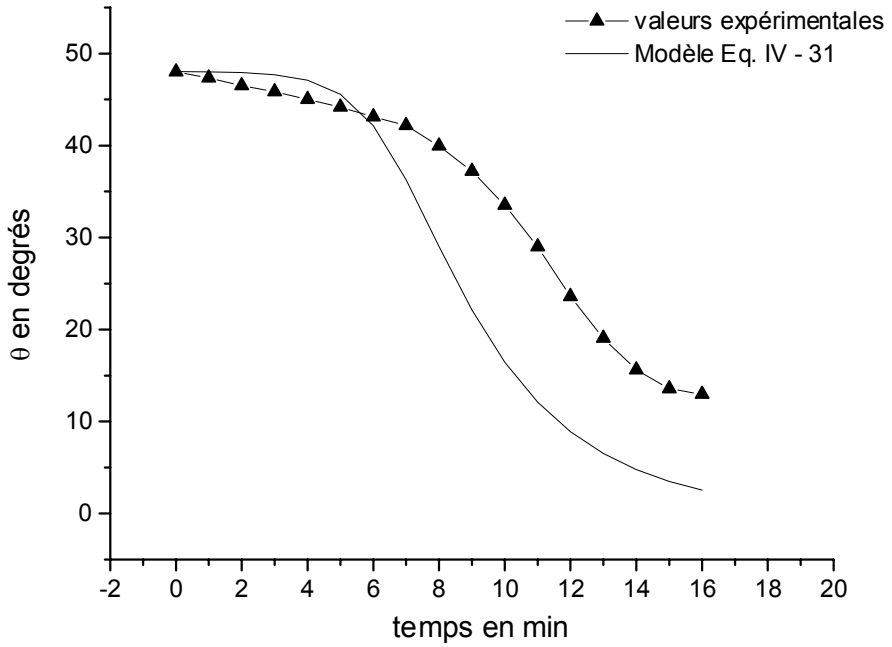


Figure IV - 29 : Comparaison de l'étalement expérimental d'une goutte de DGEBA sur tôle galvanisée dégraissée avec celui prédit par l'équation Eq. IV – 31 (pour T<Tc).

L'application de l'équation Eq. IV – 31 (T<Tc) du modèle est en bon accord en terme d'allure avec la courbe d'étalement expérimental. En effet, il faut rappeler que le modèle proposé est une première approche simplifiée et basée sur les effets de la température, de la viscosité et de la réticulation. La simplicité du modèle a nécessité une série de postulats et d'approximations

qui sont sans aucun doute à l'origine de l'écart à l'idéalité observé dans la Figure IV - 29. Parmi ceux-ci, les conditions les plus contraignantes semblent être :

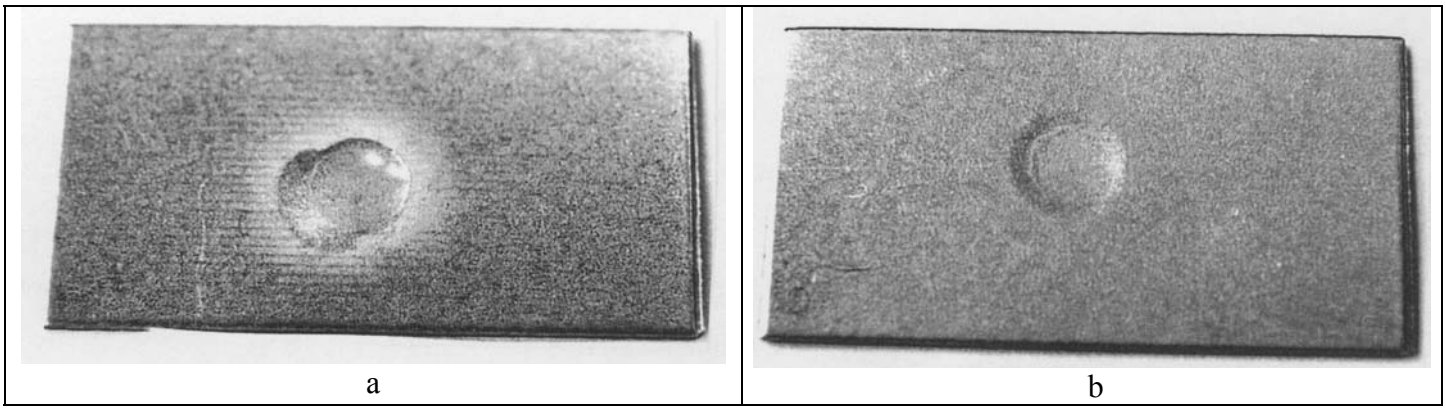
1- l'approximation $\theta_0 = 0$ nécessaire à l'intégration des équations Eq. IV – 20 et Eq. IV – 26,
2- l'impossibilité de connaître précisément les valeurs de θ_0 au delà d'une certaine température en raison de problèmes d'évaporation de la DGEBA,
3- la difficulté pour mesurer de faibles angles ($\theta < 20°$) et l'incertitude importante qui en découle (cf. Figure IV - 29 pour 14 min < t < 16 min).

De plus, le modèle ne prend en compte ni la nature, ni la rugosité de la surface. Ce dernier paramètre pourrait être partiellement responsable de l'apparent retard à l'étalement de la courbe expérimentale comparé à la prédiction du modèle.

En conclusion, le modèle proposé est une première approche simplifiée pour décrire l'étalement d'un adhésif au cours de son cycle de cuisson en tenant compte des effets conjugués de la température, de la viscosité et de la réticulation. Compte tenue des nombreuses approximations effectuées, les résultats de la modélisation nous paraissent satisfaisants pour cette première approche.

II.2.Démonstration de l'existence d'un film précurseur d'adhésif sur la tôle

II.2.1. Observation d'un halo autour de la goutte d'adhésif déposée sur la tôle huilée



a b

Figure IV - 30 : Apparence après réticulation d'une goutte de DGEBA / DDA déposée sur a- tôle galvanisée huilée, et b- tôle galvanisée dégraissée.

Lors de l'extraction des échantillons du four de mouillage, nous avons observé une différence d'aspect des échantillons préparés sur tôle galvanisée huilée et dégraissée. En effet,

comme le montrent les photos de la Figure IV - 30 (a et b), la goutte d'adhésif déposée sur tôle galvanisée huilée est entourée après réticulation d'un halo blanc de 1 à 2 mm de large. (Une observation fine de cet halo par microscopie optique met en évidence une série de stries concentriques). Ceci est parfaitement reproductible et n'a jamais été observé à l'état dégraissé(ce qui exclut un simple effet Marangoni).

II.2.2. Caractérisation de la nature de ce halo

La Figure IV - 30 (a) révèle un halo blanc autour de la goutte. L'explication la plus probable serait d'attribuer ce halo à l'interaction d'un constituant de l'adhésif (soit le pré-polymère DGEBA, soit le durcisseur DDA) avec la tôle. Cette explication est cohérente avec l'hypothèse d'une interphase adhérente composée majoritairement de DDA émise par Holubka et Ball [1990]. En considérant les constituants de l'adhésif séparément, Pascucci [1997] a montré que la DDA est beaucoup plus réactive vis-à-vis d'une surface éléctrozinguée et galvanisée que la DGEBA seule (conduisant à une véritable attaque chimique du zinc par la DDA dans le cas de l'électrozingué).

Par conséquent, nous émettons l'hypothèse selon laquelle le halo blanc autour de la goutte serait dû à une interaction (voir une attaque chimique) entre la DDA et la tôle galvanisée. Dans cette optique, la différence d'observation entre l'état huilé et dégraissé pourrait s'expliquer par une étendue plus importante de l'interaction DDA/tôle galvanisée en présence d'huile et ce en raison d'une solubilité plus précoce de la DDA (cf. Figure IV - 11).

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé des observations et analyses IR, MEB et microsonde des échantillons représentés dans la Figure IV - 30 dans le but de déterminer la nature du halo ainsi que son étendue.

II.2.2.1. Par analyse InfraRouge

La technique infrarouge utilisée est la spectroscopie de réflexion absorption sous incidence rasante ou IRRAS dont l'angle d'incidence est de 80° et le spot d'analyse de 100 µm de diamètre.

<u>Tôle galvanisée huilée</u>

L'échantillon correspondant à la Figure IV - 30 (a) ainsi que les zones de pointés infrarouges sont schématisés sur la Figure IV - 31. Le premier pointé (1) est sur le halo, à la limite (macroscopique) de la goutte ; le deuxième (2) est toujours sur le halo, mais un peu plus

éloigné de la goutte ; les trois autres (3, 4 et 5) sont pris sur la tôle en s'éloignant de plus en plus du halo visible.

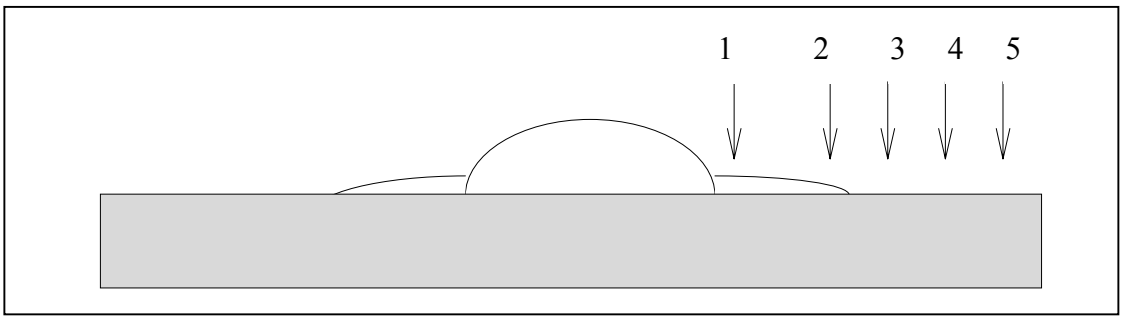


Figure IV - 31 : Représentation schématique de la Figure IV - 30 (a) et des zones de pointés IR.

Les spectres obtenus pour chaque pointé entre 1850 cm^{-1} et 830 cm^{-1} sont reportés sur la Figure IV - 32.

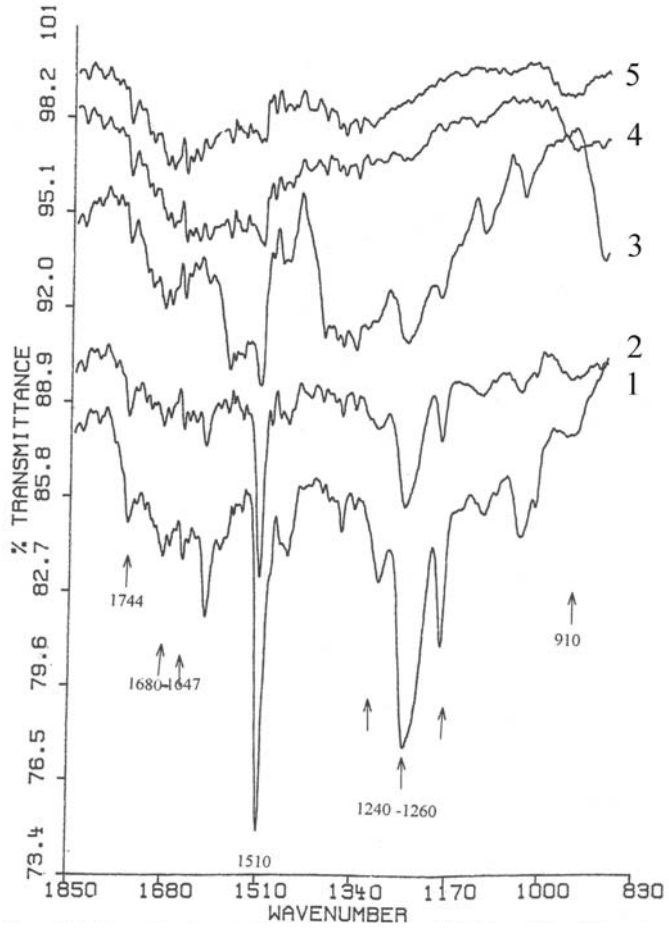


Figure IV - 32 : Superposition de spectres IR obtenus sur tôle galvanisée huilée recouverte d'adhésif (DGEBA/DDA). 1, 2, 3, 4 et 5 correspondent aux zones de pointé schématisé sur la Figure IV - 31 (1 et 2 sont dans le halo ; 3, 4 et 5, hors du halo visible).

Nombre d'onde des Bandes (cm^{-1})	**Attribution**	
	Type de vibration	**Composé ou fonction**
1744	Carbonyle – ester	Réseau polymère + huile
Doublet 1647 – 1680	C=N	Réseau polymère
1510	νC-C aromatique	DGEBA
Triplet 1240 – 1260	δCH, δCH_2	DGEBA
910	νC-O cycle époxy	DGEBA non réticulé

Tableau IV - 3 : Attribution de quelques bandes observées sur les spectres IRRAS de la Figure IV - 32 (tôle huilée) et de la Figure IV - 33 (tôle dégraissée) pour des zones situées au delà des limites macroscopiques de la goutte : fréquence des bandes, type de vibration (ν, valence ; δ, déformation) et composé ou fonction concernée.

Si on considère le pointé (1) où les bandes sont les plus intenses, on retrouve les bandes caractéristiques de la DGEBA (1 pic à 1510 cm^{-1}, 1 triplet à 1240 - 1260 cm^{-1}). De plus, l'absence de la bande caractéristique du cycle oxiranne (vers 910 cm^{-1}) nous permet de supposer que le halo blanc est en fait constitué de DGEBA réticulée par la DDA. Cette hypothèse est confirmée par le doublet situé vers 1647 - 1680 cm^{-1} caractéristique du réseau polymérique contenant de la DGEBA.

Lorsqu'on s'éloigne de la limite macroscopique de la goutte (pointés 2, 3 et 4), les intensités de bandes précitées décroissent jusqu'à disparaître (pointé 5). Il y a donc migration de l'adhésif hors de la goutte puisqu'on le retrouve non seulement dans le halo blanc, mais aussi au-delà de celui-ci. La DGEBA n'est toutefois pas observée sur toute la surface. Cette analyse est parfaitement reproductible d'un échantillon à l'autre. La bande située vers 1744 cm^{-1} pourrait être attribuable soit au polymère réticulé, soit à des groupements esters de l'huile. Cette dernière hypothèse est la plus probable, car ce pic est présent sur toute la surface.

Tôle galvanisée dégraissée

Une analyse analogue a été menée pour les échantillons d'adhésifs ayant réticulés dans les mêmes conditions sur tôle galvanisée dégraissée (cf. Figure IV - 30 - b). Les spectres correspondant aux différents pointés sont reportés dans la Figure IV - 33 (les spectres des pointés 4 et 5 sont identiques) et présentent les mêmes bandes significatives que ceux de la Figure IV - 32 (cf. Tableau IV - 3 pour l'attribution des bandes).

Le spectre correspondant au pointé 1 pris à proximité de la goutte d'adhésif révèle que le pré-polymère DGEBA diffuse même sur la tôle dégraissée. Cependant les autres spectres (2, 3, 4 et 5) montrent que cette diffusion est beaucoup plus limitée comparativement au cas précédent (huilé).

La série de pointés IR que nous avons entreprise nous a permis d'attribuer au moins partiellement le halo blanc visible autour de la goutte sur la tôle galvanisée huilée à un film d'adhésif réticulé. Ce film est très étendu à l'état huilé (même au-delà du halo blanc) alors qu'à l'état dégraissé il est présent, mais très restreint. L'huile semble donc jouer un rôle favorable à l'étalement de ce halo. La couleur blanche observée pour l'échantillon huilé pourrait s'expliquer par des interférences avec la lumière pour une certaine épaisseur du film de polymère constituant le halo.

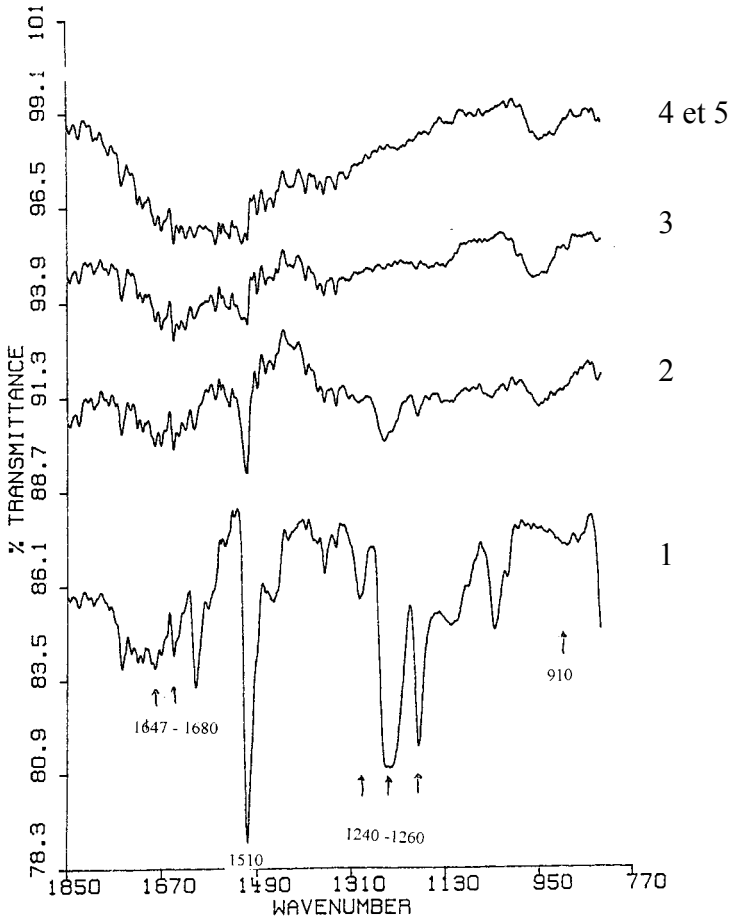


Figure IV - 33 : Superposition de spectres IR obtenus sur tôle galvanisée dégraissée recouverte d'adhésif (DGEBA/DDA). 1, 2, 3, 4 et 5 correspondent aux zones de pointé schématisé sur la Figure IV - 31 (1 et 2 sont dans le halo ; 3, 4 et 5, hors du halo visible).

II.2.2.2. Par Microscopie Électronique à Balayage

La limite macroscopique de la goutte a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les photos correspondantes aux tôles galvanisées huilées et dégraissées sont reportées sur la Figure IV - 34 : l'adhésif apparaît en noir (pour des épaisseurs suffisantes), la tôle galvanisée en gris (on retrouve la structure plateau – vallée imprimée par le rouleau de "skin pass" lors de la fabrication de la tôle). L'adhésif s'étend au delà de la limite macroscopique de la goutte pour la tôle huilée, sans toutefois former un film homogène. En effet, il semble diffuser de la goutte vers la tôle exempte d'adhésif préférentiellement par les vallées de la tôle.

II.2.2.3. Par microsonde

Si les analyses IR et observations MEB ont permis la mise en évidence d'un film précurseur, il nous a paru intéressant de connaître et de comparer l'étendue de ce film autour de l'adhésif sur tôle galvanisée, huilée et dégraissée. Pour cela, nous avons suivi par analyse microsonde l'évolution des éléments C, O et N (qui sont représentatifs à la fois de la DGEBA et de la DDA) lorsque l'on s'éloigne des limites macroscopiques de la goutte d'adhésif déposée sur la tôle.

La préparation des échantillons a consisté à déposer la même quantité d'adhésif (m = 18 mg) DGEBA / DDA R=1 sur une tôle galvanisée huilée (1 - 3 g/m²) et une autre dégraissée. Cette fois - ci, l'adhésif n'a pas été déposé sous forme d'une goutte sphérique mais sous forme d'un ruban pour que l'interface adhésif/tôle galvanisée soit linéaire avant réticulation (avec une goutte classique elle aurait été circulaire). Le cycle thermique de réticulation correspond à celui décrit dans le chapitre 2 § II.1.3.
Les échantillons ainsi préparés ont été métallisés par une fine couche d'aluminium puis maintenus pendant environ 12 heures sous un vide secondaire avant d'être introduits dans la chambre d'analyse.

Des cartographies (2 x 1 mm) des éléments C, N et Zn ont été réalisées sur tôles galvanisées huilées et dégraissées. Elles sont représentés sur la Figure IV - 35. La limite macroscopique de l'adhésif se situe à gauche des cartographies (en rouge pour le carbone).
Il apparaît que la concentration de carbone est maximale dans l'adhésif puis diminue graduellement lorsqu'on s'éloigne de la limite macroscopique de la goutte. Sur tôle

galvanisée huilée, ce dégradé se produit sur environ 1 mm alors que sur la tôle dégraissée, celui-ci est plus abrupt et n'excède pas 200 µm.

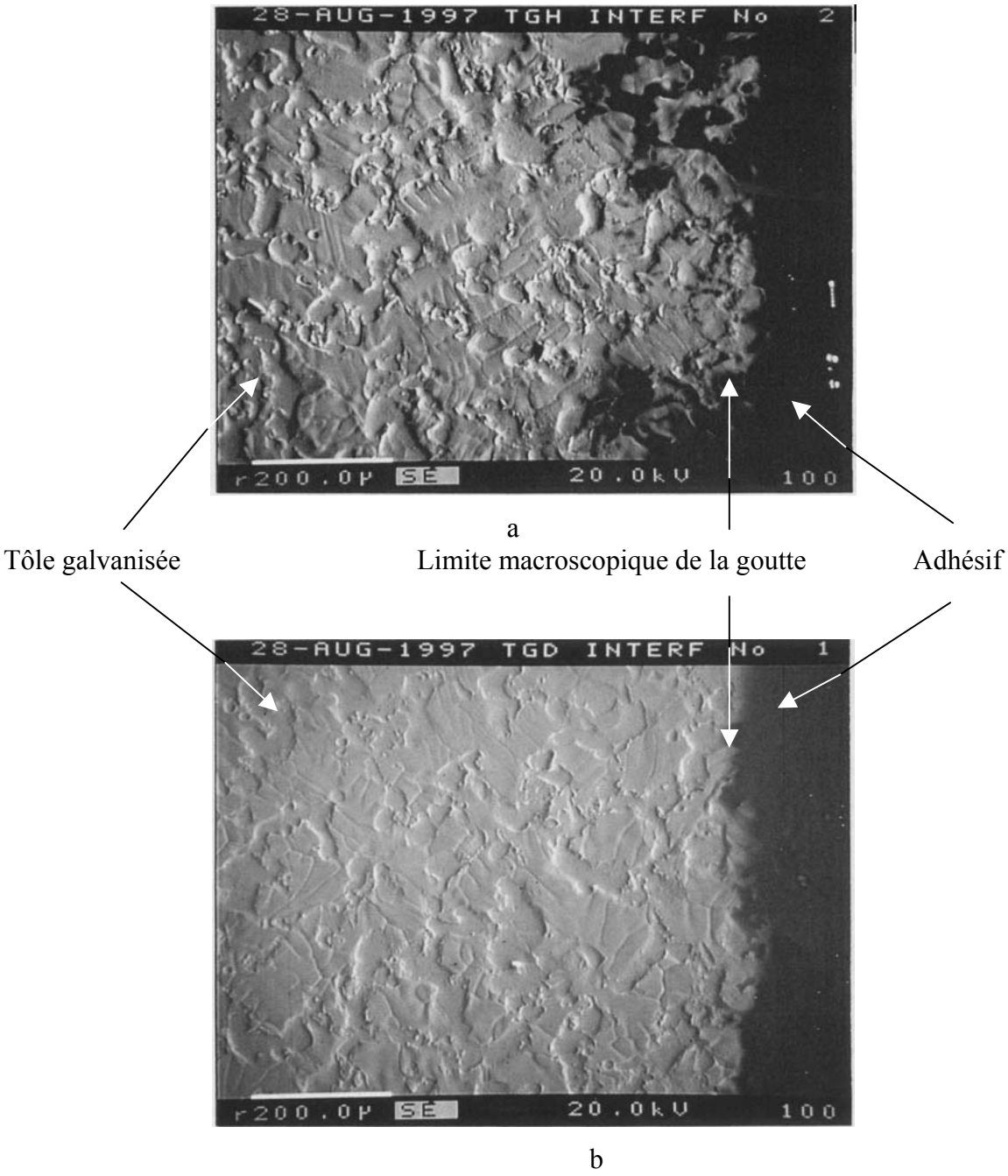


Figure IV - 34 : Photos MEB de la limite macroscopique de l'adhésif sur la tôle galvanisée pour un état de surface a- huilé, et b- dégraissé.

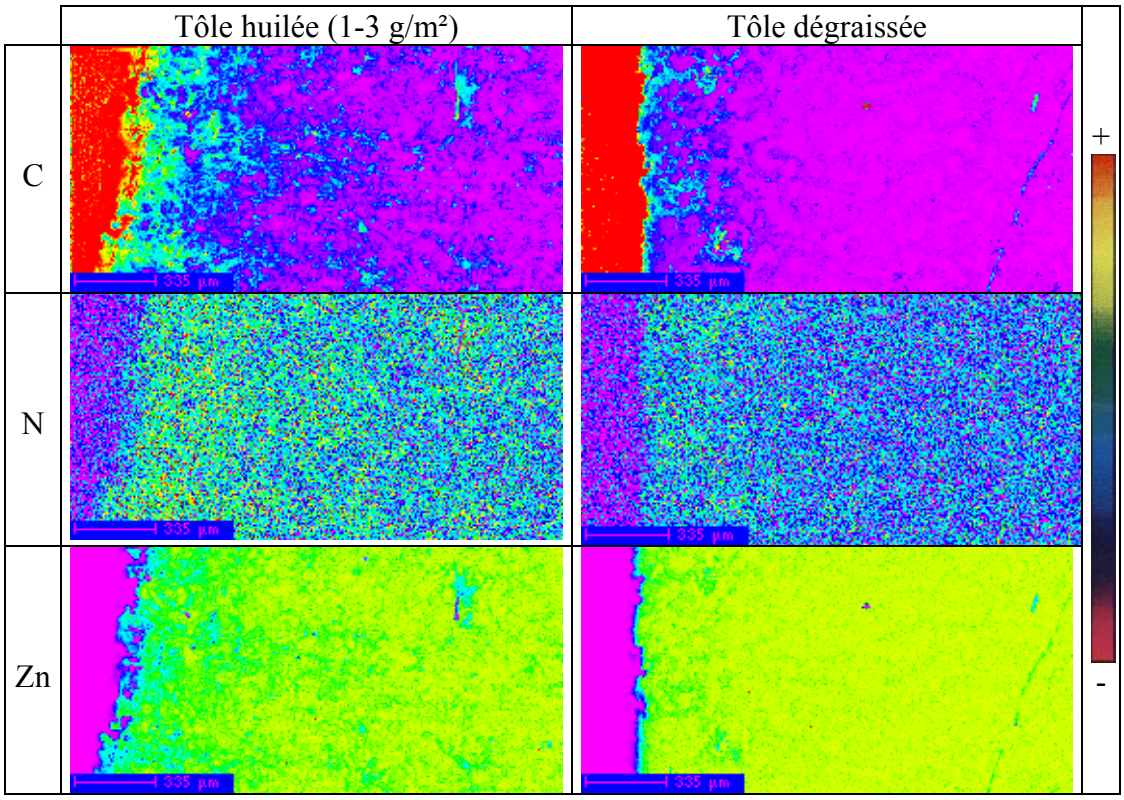


Figure IV - 35 : Cartographies des éléments C, N et Zn dans le film précurseur. L'adhésif est à gauche des photos (en rouge sur les cartographies du carbone). a- sur tôle galvanisée huilée, et b- sur tôle galvanisée dégraissée

Des observations identiques sont faites sur les cartographies de l'azote et du zinc. Ceci permet de visualiser et de confirmer le fait que la diffusion de l'adhésif est plus importante à l'état huilé qu'à l'état dégraissé. On confirme en ce sens les observations MEB.
Les cartographies correspondant à l'azote sont d'interprétation plus délicates que celles du carbone et du zinc en raison de la faible quantité d'azote.

Une analyse quantitative des éléments C, N et O a été menée sur une ligne perpendiculaire à la ligne triple adhésif/tôle/air. On fait un pointé de 10 x 10 µm tous les 100 µm sur 2 cm en partant de 100 µm dans la résine puis en s'éloignant vers la tôle galvanisée nue.
Les résultats bruts de l'évolution du % de C en fonction de la distance d'éloignement à la goutte sont reportés sur la Figure IV - 36 pour les tôles galvanisées huilées (a) et dégraissées (b). Les deux courbes présentent une décroissance de forme approximativement hyperbolique. Les points expérimentaux obtenus à l'état huilé présentent une forte dispersion qui n'existe pas pour ceux obtenus à l'état dégraissé. Ainsi, sur la Figure IV - 36 (a), il peut y avoir une

différence de plus de 10 % sur deux pointés consécutifs. En effet, on a constaté que lorsqu'on est dans une vallée sur tôle galvanisée huilée, les pourcentages en C, O, N sont plus élevés que sur un plateau. Ceci tend à confirmer l'hypothèse précédente, à savoir que le film se propage plus rapidement par les vallées que par les plateaux. Une telle dispersion interdit toute comparaison fine des courbes de la Figure IV - 36 ainsi que du chiffrage de l'étendue du film précurseur.

Il n'en demeure pas moins qu'en terme de tendance, le film s'étend plus sur la tôle quand celle-ci est huilée (Figure IV - 37).

Les évolutions des pourcentages d'azote et d'oxygène sont analogues à ceux du carbone et ne seront par conséquent pas présentés ici.

Dans le but d'avoir une idée de la composition du film précurseur, les rapports massiques des éléments C/O, C/N et O/N (mesurés par microsonde) correspondant au halo ont été comparés dans le Tableau IV - 4 avec les rapports théoriques (calculés à partir de la composition moléculaire) et expérimentaux (obtenus par dosage quantitatif des éléments) de l'adhésif.

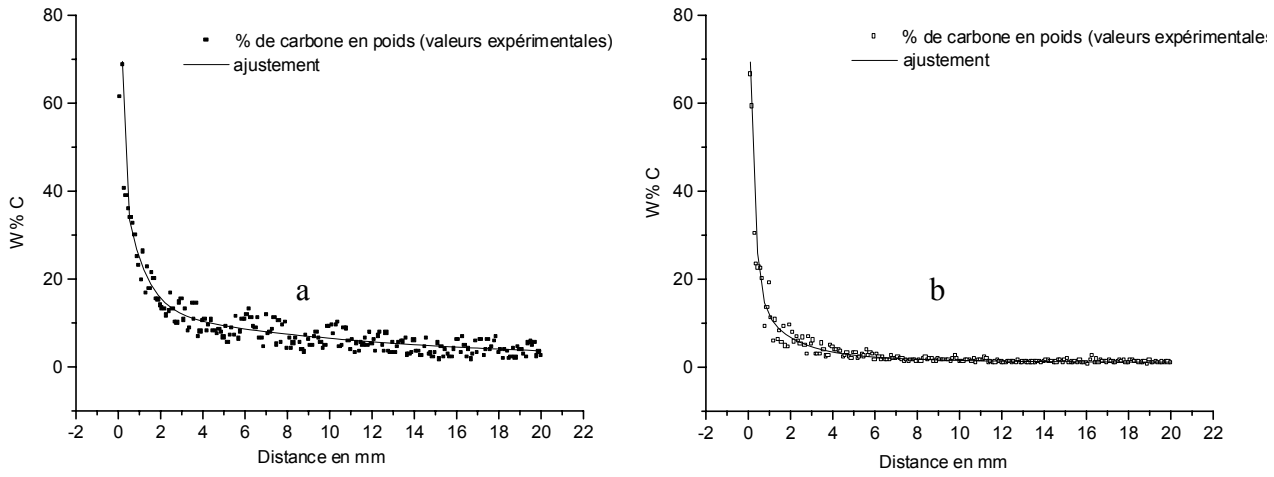


Figure IV - 36 : Evolution du pourcentage de carbone en fonction de la distance d'éloignement de la goutte macroscopique d'adhésif. Résultats bruts et ajustement a- sur tôle galvanisée huilée, et b- sur tôle galvanisée dégraissée.

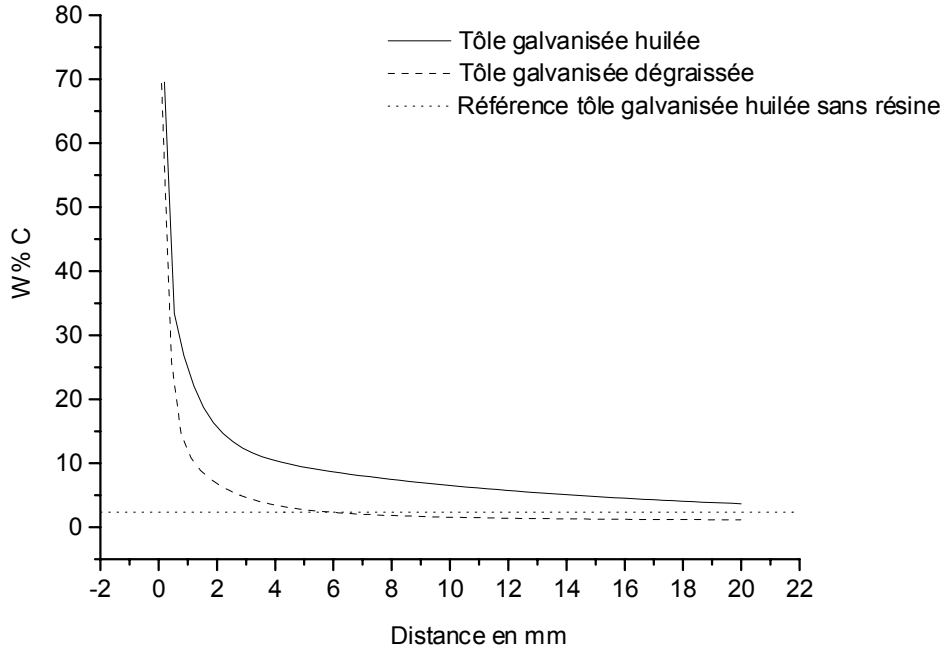


Figure IV - 37 : Evolution du pourcentage de C en fonction de la distance d'éloignement à l'adhésif sur tôle galvanisée huilée et dégraissée (les courbes correspondant aux ajustements de la Figure IV - 36 sont comparées à celles obtenues pour un échantillon huilée ayant subit le cycle thermique mais en absence d'adhésif).

		Rapport des éléments		
		C/O	C/N	O/N
Observation microsonde du halo	Tôle huilée	5 – 6	10 - 30	2,5 - 6
	Tôle dégraissée	4 – 5	10 - 30	5 – 10
Adhésif	Calculé	4,1	10,2	2,5
	Mesuré	3,8	9,6	2,5

Tableau IV - 4 : Rapport massique des éléments : comparaison des valeurs mesurées dans le halo (état huilé et dégraissé) de celles correspondant à l'adhésif (calculé à partir de la composition moléculaire et mesuré par analyse élémentaire).

Les rapports d'éléments mesurés dans le halo présentent un bon accord avec les valeurs correspondant à l'adhésif (qu'elles soient calculées ou mesurées). La légère surestimation des valeurs mesurées dans le halo par rapport à l'adhésif, ainsi que leurs dispersions sont attribuables à l'effet conjugué de la contamination de surface, de la contribution des oxydes de

la surface métallique et de l'incertitude sur les valeurs de l'azote (les pourcentages d'azote ne dépassent pas 2 à 3% alors que les pourcentages d'oxygène et d'azote peuvent atteindre 10 et 70%).
Néanmoins, il apparaît que le halo a une composition relativement voisine de celle de l'adhésif et, en tout état de cause, est composé à la fois du pré-polymère DGEBA et du durcisseur DDA.

Les analyses infrarouge, MEB et microsonde démontre l'existence d'un film précurseur au delà des limites macroscopiques de la goutte d'adhésif. Ce dernier est constitué d'un mélange DGEBA/DDA réticulé (et pas uniquement de DDA comme nous l'avions supposé dans un premier temps). Les proportions sont proches de celles de l'adhésif massique. L'étendu du film s'effectue préférentiellement par les vallées des structures plateaux – vallées de la tôle galvanisée et est plus importantes pour un état de surface huilé.

II.3.Bilan

Bilan des phénomènes d'étalement au cours du cycle thermique de réticulation

Dans l'objectif d'étudier l'influence de l'huile sur le comportement macroscopique de l'adhésif vis-à-vis de la tôle galvanisée au cours du cycle de cuisson, une approche axée sur la détermination continue des angles de contact a été développée. Pour ce faire, un montage expérimental ainsi qu'un logiciel d'acquisition et de traitement d'image ont été mis au point pour mesurer les valeurs de θ au cours du cycle de cuisson de l'adhésif. Cette approche a permis de mettre en évidence des différences de comportement entre les tôles galvanisées huilées (1 à 3 g/m²) et dégraissées. Les informations les plus pertinentes sont :

1- Au cours du cycle thermique de réticulation, les angles de contact de l'adhésif (représentatifs de son étalement) diminuent quel que soit l'état de surface de la tôle galvanisée (dégraissée ou huilée de 1 à 3 g/m²). Toutefois, la décroissance présente une évolution différente pour les deux états de surface considérés (cf. Figure IV - 26) :

- A l'état dégraissé, l'angle de contact décroît de façon continue entre la 3ème et la 18ème minute pour le cycle de cuisson considéré (cf. chapitre 2 § II.1.3).
- A l'état huilé, la décroissance est plus complexe et se déroule dans un laps de temps plus long (entre la 3ème et la 24ème minute). Tout d'abord plus rapide qu'à l'état dégraissé (de la 4ème à la 7ème minute), la décroissance de l'angle de contact est ensuite quasiment nulle

(entre la 7ème et 13ème minute) avant d'évoluer à nouveau (à vitesse constante) jusque vers la 24ème minute.

Pour expliquer une telle évolution, nous avons proposé l'interprétation suivante :

La décroissance rapide observée dans un premier temps serait due, peut être, à un effet lubrifiant de l'huile mais surtout à un effet capillaire (la force motrice d'étalement serait fonction de l'énergie libre d'interface tôle/adhésif qui évolue pour le cas huilé lors du phénomène de diffusion. Avant diffusion, cette force serait supérieur en présence qu'en absence d'huile).

Le plateau observé dans un deuxième temps correspond à la période où l'huile diffuse de façon conséquente dans l'adhésif (cf. Figure IV - 28) et s'expliquerait par une diminution de la force motrice de mouillage (induite par l'augmentation de l'énergie libre d'interface tôle/adhésif lors du processus de diffusion).

Après diffusion, l'évolution de l'angle de contact est analogue a celle observée sur tôle huilée mais décalé dans le temps (en raison du plateau).

2- Après le cycle de cuisson, l'étalement de l'adhésif sur la tôle galvanisée huilée est plus important que sur son homologue dégraissée.

Par ailleurs, un modèle décrivant l'étalement d'une goutte d'adhésif (en considérant les effets conjugués de la température, de la viscosité et de la réticulation) a permis de rendre compte de l'allure de la courbe d'évolution expérimentale de l'angle de contact observée sur tôle galvanisée dégraissée au cours du cycle de cuisson de l'adhésif.

L'observation optique des gouttes d'adhésif après réticulation sur tôles galvanisées a révélé un halo blanc (1 – 2 mm) présent autour des gouttes, mais uniquement à l'état huilée. Les études InfraRouge, MEB et microsonde s'accordent à montrer qu'il s'agit en fait d'un film d'adhésif DGEBA/DDA réticulé et de composition voisine à celle de l'adhésif massique. Il existe donc un film d'adhésif s'étalant au delà de la limite macroscopique de la goutte (un tel film précurseur a déjà été observé par Sawicki [1978] pour des gouttes de polydiméthylsulfone sur de l'acier). Nos investigations ont montré que ce film s'étend préférentiellement par les vallées de la tôle galvanisée. En outre, il existe également sur la tôle dégraissée mais dans une moindre mesure.

Bilan de la technique de mouillage en température

L'appareillage et le logiciel de mouillage développés dans le cadre de cette étude permettent de suivre l'évolution de l'étalement de gouttes d'adhésifs au cours de leurs cycles thermique de réticulation. Assurant non seulement l'acquisition et le traitement différé des images, ce logiciel non commercial, pour permettre une meilleure évolutivité calcule également les angles de contacts par différentes méthodes en s'affranchissant des sources d'incertitudes liées à l'utilisateur : fatigue, différence de mesure de deux observateurs différents, …

L'automatisation de la mesure d'angle de contact permet un gain de rapidité et d'efficacité. De plus, son couplage avec des logiciels de calcul simplifierait la détermination des valeurs et composantes d'énergie libre de surface.

Deux limitations peuvent toutefois être citées à l'encontre de ce logiciel : d'une part la numérisation (qui tend à favoriser certaines valeurs d'angles), et d'autre part la forte incertitude pour la mesure d'angles inférieurs à 15 - 20°.

En ce qui concerne l'expérience de mouillage en température, la limitation essentielle pourrait être pour des liquides volatiles l'évaporation de l'adhésif au cours du chauffage.

III. DISCUSSION

Le présent chapitre est consacré à l'étude de la dynamique des phénomènes pouvant se dérouler au cours du cycle thermique de réticulation de l'adhésif aussi bien d'un point de vue thermique que chronologique (cinétique). Pour ce faire, deux approches, fournissant des informations complémentaires, ont été envisagées et mises au point.

La première a pour vocation de suivre *in - situ* la formation de l'interphase et par voie de conséquence les phénomènes (réticulation, diffusion, contact adhésif/substrat, …) qui s'y déroulent. Dans cet objectif, une cellule ATR chauffante a été conçue, développée et utilisée pour suivre la formation d'interphases cristal ATR (huilé ou non)/adhésif époxydique modèle (chargé ou non) durant un cycle thermique. Une meilleure compréhension du comportement

et de l'influence de l'huile au sein de l'interphase de l'assemblage a ainsi pu être obtenue. L'influence de la composition de l'huile et de celle de l'adhésif a également été abordée.
La seconde approche consiste à suivre en continu l'étalement de l'adhésif au cours du cycle thermique de réticulation. Dans cette optique, un logiciel d'acquisition et de traitement d'image a été développé. Celui-ci a permis d'obtenir une meilleure connaissance de l'évolution des angles de contact d'une goutte d'adhésif sur tôle galvanisée en présence et absence d'huile.

Les informations les plus pertinentes obtenues par ces deux approches sont discutées ci-dessous.

Au cours du chauffage, nos travaux ont montrés une diffusion de l'huile considérée en moins de 11 minutes (entre 60°C et 140°C), que ce soit pour la partie minérale ou polaire (cf. Figure IV - 8). Une telle rapidité de diffusion est en accord avec les conclusions du chapitre précédent (pas de chassage thermodynamique, grande profondeur de diffusion) et confirme les résultats d'Ogawa et coll. [1995]. Toutefois, ces auteurs supposent une augmentation très rapide de la diffusion avec la température, ce qui est en contradiction avec nos résultats expérimentaux. En effet, nos travaux montrent que le paramètre contrôlant la diffusion d'huile dans le cas de notre système n'est pas directement la température comme le suppose Ogawa et coll. [1995], mais plutôt la viscosité de l'adhésif. (En fait, nous émettons l'hypothèse selon laquelle, du lubrifiant ou de l'adhésif, c'est le constituant de plus forte viscosité qui sera amené à freiner le phénomène de diffusion). Il faut toutefois souligner que si la viscosité est le paramètre prépondérant contrôlant la diffusion d'huile pour notre système, d'autres paramètres (tel que la solubilité huile/adhésif) sont susceptibles d'intervenir pour des systèmes différents. En d'autres termes, la généralisation des résultats de cette étude nous conduit à identifier la viscosité comme étant un des paramètres à considérer pour connaître le comportement d'un lubrifiant donné à l'interphase adhésif/substrat, mais ce n'est pas forcément le seul.

Compte tenu de la sensibilité et des grammages utilisés (de 1 à 3 g/m²), aucune influence significative de l'huile sur les mécanismes de réaction n'a pu être mise en évidence. Cette conclusion est en accord avec les résultats de Foister et coll. [1989] et Ogawa et Hongo [1997]. En effet, ces auteurs n'ont obtenu aucune différence notable entre l'adhésion de colles époxydes sur tôles huilées et dégraissées en terme de force de pelage et de contrainte à rupture en traction cisaillement. Il semble donc y avoir une bonne cohérence entre nos résultats concernant les vitesses et mécanismes de réaction se déroulant à l'interphase, et les résultats d'adhérence avant vieillissement décrits dans la littérature.

Pour le système étudié, la diffusion de l'huile et la réticulation de l'adhésif sont deux phénomènes essentiellement consécutifs (illustrés par la Figure IV - 13). La compétition de ces deux processus ayant une incidence directe sur la tenue de l'assemblage (niveau d'adhérence et faciès de rupture), nous avons suggéré d'utiliser leur comparaison (chronologique) comme test prédictif de l'aptitude des couples huile/adhésif à former des assemblages collés de qualité.

Si l'huile ne semble pas modifier les réactions de réticulation, elle favorise toutefois la dissolution du durcisseur dicyandiamide dans l'adhésif et modifie l'évolution de l'étalement de l'adhésif sur tôle galvanisée (cf. Figure IV - 26). En effet, la diminution des angles de contact est continue sur tôle galvanisée dégraissée (l'allure de cette décroissance a d'ailleurs pu être retrouvée par un modèle simplifié prenant en compte les effets conjugués de la température, de la viscosité et de la réticulation). En revanche, l'évolution est plus complexe sur tôle galvanisée huilée. Une interprétation, axée sur les modifications d'énergie libre de surface induite par la présence d'huile, a été proposée pour expliquer les différences d'étalement de l'adhésif pour les deux états de la tôle (huilé et dégraissé).

Par ailleurs, la comparaison des expériences menées en présence d'huile (avec la cellule ATR chauffante et avec le montage de mouillage en température) a révélé que le quasi plateau observé sur la courbe $\theta(T)$ correspond à la plage de diffusion de l'huile dans l'adhésif (entre 70°C et 140°C pour un chauffage de 10°C/min). Cette observation est expliquée par notre interprétation et permet de relier les phénomènes observés par les deux approches.

Industriellement, le protocole expérimental de réalisation des assemblages collés s'effectue en appliquant une pression sur le joint (ce qui revient à forcer le mouillage). Or, si cette étape est réalisée dans des conditions inadaptées (pression trop élevée ou trop faible, temps de contact trop long ou trop court, température non optimale), il peut se produire un phénomène de mouillage inefficace de l'adhésif sur la tôle, conduisant à un assemblage peu résistant. L'influence de la pression n'a pas été considérée dans cette première approche que constitue nos travaux. Toutefois, il semble préférable d'appliquer cette dernière avant la disparition de l'huile (c'est à dire avant l'établissement du plateau de la courbe $\theta(T)$ de la Figure IV - 28) afin de bénéficier des phénomènes favorisant le mouillage (force motrice d'étalement élevée et éventuellement action lubrifiante de l'huile) : c'est à dire avant 70 – 80°C pour le système étudié.

Après réticulation, une faible quantité d'huile résiduelle a pu être détectée à l'interphase. Celle ci est majoritairement constituée d'additifs de l'huile et d'esters de l'acide

oléique (corroborant en ce sens les résultats du chapitre 3 § IV.2). Lors du refroidissement, un phénomène de retour d'huile à l'interphase (attribuable à la contraction du réseau) a été mis en évidence.

Par ailleurs, l'existence d'un film précurseur d'adhésif (de composition voisine de celle de l'adhésif massique) s'étalant au delà des limites macroscopiques de la goutte a pu être démontrée.

La prise en compte des charges dans la formulation de l'adhésif a permis d'étudier leur influence sur les phénomènes se déroulant à l'interphase : elles contrôlent la diffusion, semblent catalyser la réaction de réticulation et empêchent le retour d'huile lors du refroidissement.
Il a été mentionné dans le chapitre 1 § IV.2 que les distances de diffusion de l'huile varient selon l'auteur entre 0,3 µm à 150 µm. Une telle disparité peut être partiellement expliquée par le phénomène de retour d'huile à l'interphase observé dans la présente étude lors du refroidissement du système réticulé (Figure IV - 16) et surtout par l'influence potentielle des charges sur ce retour (Figure IV - 18).

Le Tableau IV - 5 récapitule les paramètres étudiés par l'intermédiaire de la cellule ATR chauffante ainsi que leurs effets sur les phénomènes se déroulant à l'interphase.

Composant étudié	Influence sur les phénomènes		Chronologie des phénomènes	Résidu à l'interphase	
	Diffusion d'huile	Réticulation de l'adhésif		A chaud	A froid
Huile entière		Aucune	Consécutive	3% + additifs	25 – 30%
Fraction polaire de l'huile	+ tardive, mais + rapide	Aucune	Consécutive	9% + additifs	30 – 35%
Charges (50%)	+ lent, et + long	Catalytique	Simultanée	20% + additifs	20%

Tableau IV - 5 : Effet des paramètres étudiés sur les phénomènes se déroulant à l'interphase, leur chronologie et les résidus d'huile demeurant à l'interphase.

En définitive, quelques paramètres clefs gouvernant la compatibilité huile/adhésif ont pu être identifiés : il s'agit de la viscosité, de la solubilité et donc la réticulation (à travers l'évolution de masse moléculaire) ainsi que des charges.

En conclusion, l'étude dynamique d'assemblages gras collés menée dans ce chapitre a conduit, pour le système considéré, à une meilleure compréhension des phénomènes prépondérants ayant lieu au cours du cycle thermique de réticulation. Quelques paramètres clefs ont également pu être identifiés. Ces résultats sont en ce sens tout à fait complémentaires de ceux obtenus au chapitre précédent (études menées à température ambiante avant et après le cycle de cuisson de l'adhésif).

Comme précédemment, les approches mises au point dans le présent chapitre ont été définies de façon à être utilisables pour une large gamme de systèmes : tôles de différentes natures (ayant éventuellement subi divers traitements de surface), huilées ou prélubrifiées à sec et adhésifs modèles ou industriels (quelque soit leur nature).

Chapitre 5

Caractérisation mécanique d'assemblages de tôles huilées avant et après vieillissement humide

I. Essais mecaniques 163
I.1. Essai de torsion 164
I.1.1. Principe de mesure 164
I.1.2. Correction des grandeurs mécaniques mesurées 166
I.2. Essai de traction cisaillement 167
II. Caractérisation à l'état initial 169
II.1. Caractérisation mécanique par l'essai de torsion 169
II.1.1. Influence de l'état de surface du cylindre 169
II.1.2. Dispersion des résultats 171
II.1.3. Influence de l'huile 172
II.2. Caractérisation mécanique par traction cisaillement 174
II.2.1. Dispersion des résultats 174
II.2.2. Influence de l'huile et de sa composition 175
II.2.3. Influence des charges 177
II.3. Bilan 177
III. Caractérisation mécanique des assemblages après vieillissement hygrothermique 178
III.1. Evolution des caractéristiques en torsion 178
III.1.1. Influence de l'huile sur les grandeurs mécaniques 178
III.1.2. Influence de l'huile sur les faciès de rupture 183
III.2. Evolution des caractéristiques en traction cisaillement 186
III.2.1. Influence de l'huile et de sa composition 186
III.2.2. Influence des charges 189
III.3. Bilan 190
IV. Discussion 192

Les constructeurs automobiles réalisent des assemblages collés sans dégraissage préalable des tôles. Or, l'huile (située initialement à l'interface entre la tôle et la colle) va conditionner la qualité et les performances de ces assemblages non seulement à l'état initial, mais aussi au cours de leur utilisation.
Les chapitres précédents ont permis, par des approches aux échelles micro et mésoscopiques, d'identifier les mécanismes permettant à l'adhésif de s'accommoder de l'huile (chapitre 3), de localiser le lubrifiant au sein de l'assemblage (chapitre 3) et d'estimer l'influence de l'huile à la fois sur la formation de l'interphase métal/polymère et sur le comportement de l'adhésif considéré (chapitre 4).

Dans le but de compléter ces informations par une approche macroscopique et pragmatique, des essais mécaniques (torsion et traction cisaillement) ont été réalisés pour caractériser le comportement mécanique d'assemblages collés sur tôles huilées à la fois avant et après un vieillissement hygrothermique accéléré.
Les résultats d'adhérence exposés dans le présent chapitre ont pour vocation d'estimer une éventuelle influence de l'huile sur la tenue mécanique de joints réalisés avec la tôle galvanisée (huilée ou non) et l'adhésif époxydique modèle considéré. Le choix d'étudier le rôle de paramètres tels que la formulation de l'huile ou la présence de charges dans l'adhésif a été effectué au détriment d'analyses fines notamment sur les faciès de rupture, les phénomènes de corrosion, les produits de lixiviation, des mesures de pH local …

I. ESSAIS MECANIQUES

L'étude de la résistance d'assemblages collés a été menée en considérant des essais de torsion et de traction cisaillement. Le choix de ces tests est justifié dans le chapitre 1 § I.3. L'élaboration des éprouvettes ainsi que les principes et protocoles d'essai sont exposés dans le chapitre 2 § II.3.
L'objectif du présent paragraphe est de décrire les traitements permettant de passer des résultats bruts (force, couple, déplacement du LVDT[1]) à des grandeurs caractéristiques des assemblages (contrainte, déformation, module de l'adhésif).

[1] Linear Voltage Differential Transformer.

I.1. Essai de torsion

I.1.1. Principe de mesure

La description élémentaire du comportement d'un cylindre quelconque soumis à un couple de torsion nécessite les quatre hypothèses suivantes :

- le matériau est supposé homogène et isotrope,
- le matériau obéit à la loi de Hooke,
- chaque section plane du cylindre reste circulaire au cours de la sollicitation,
- les sections sont considérées comme rigides au cours de la rotation, chaque diamètre tournant avec le même angle.

Soit un joint structural composé d'un cylindre annulaire (de rayons interne et externe respectivement notés r_i et r_e) collé à une plaque par un adhésif annulaire d'épaisseur e (cf. chapitre 2 Figure II - 11), les informations "brutes" enregistrées au cours de l'essai (déplacement δ du LVDT, couple M appliqué) permettent d'avoir accès à différentes grandeurs caractéristiques de l'adhésif et de l'adhérence (contrainte de cisaillement τ, déformation γ et module de cisaillement apparent G_{app}) en leur appliquant respectivement le traitement suivant :

I.1.1.1. Pour la déformation γ

Comme l'illustre la Figure V - 1, le déplacement δ du LVDT situé à la distance l de l'axe de sollicitation permet de déterminer la rotation θ par la relation suivante (approximation des petits angles) :

$$\theta \approx \tan\theta = \frac{\delta}{l} \qquad \text{Eq. V - 1}$$

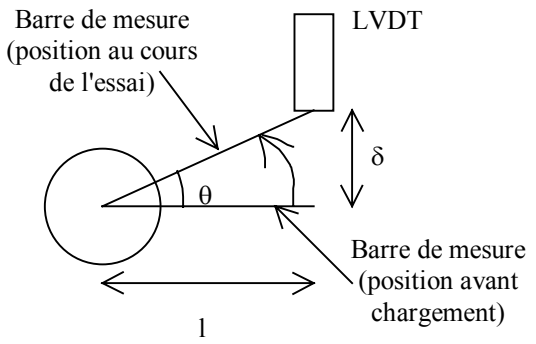


Figure V - 1 : Dispositif de mesure de la rotation θ par la machine de torsion.

La Figure V - 2 représente l'épaisseur d'un joint d'adhésif sollicité en torsion. La déformation maximale en cisaillement, notée γ_m, est obtenue au rayon externe r_e et s'exprime simplement en fonction de la rotation par l'équation suivante :

$$\gamma_m = \frac{\theta . r_e}{e} \qquad \text{Eq. V - 2}$$

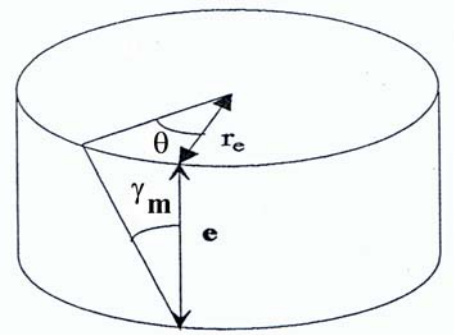


Figure V - 2 : Schéma d'un joint sollicité en torsion.

I.1.1.2. Pour la contrainte de cisaillement τ

La connaissance du couple M permet de remonter à la contrainte au sein du joint structural :

- si les déformations sont considérées comme étant élastiques, la contrainte maximale τ_m est obtenue en r_e par la relation suivante [Bryant et Dukes, 1965] :

$$\tau_m = \frac{2 . r_e . M}{\pi . (r_e^4 - r_i^4)} \qquad \text{Eq. V - 3}$$

- si la plastification est importante, la contrainte maximale vaut [Nadaï, 1931] :

$$\tau_m = \frac{3 . M}{2 . \pi . (r_e^3 - r_i^3)} \qquad \text{Eq. V - 4}$$

I.1.1.3. Pour le module de cisaillement apparent G_{app}

Dans le domaine de déformation élastique, les équations Eq. V - 2 et Eq. V - 3 permettent de déduire le module apparent de l'assemblage G_{app} :

$$G_{app} = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{2 . M . e}{\pi . (r_e^4 - r_i^4) . \theta} \qquad \text{Eq. V - 5}$$

La déformation et le module de cisaillement ainsi déterminés par les relations précédentes ne sont qu'apparents et ne correspondent pas aux valeurs de l'adhésif seul. En effet la rotation θ mesurée inclut à la fois celle de l'adhésif et celle des substrats, aussi est-il nécessaire de corriger cette valeur pour aboutir au θ de l'adhésif seul.

I.1.2. Correction des grandeurs mécaniques mesurées

La rotation θ mesurée est déduite du déplacement du capteur LVDT fixé d'une part sur le socle et d'autre part sur le cylindre à une distance d de l'adhésif. Par conséquent, θ mesuré correspond à la rotation de l'ensemble plaque (θp), adhésif (θa) et cylindre (θc), ce qui peut s'écrire sous la forme :

$$\theta = \theta p + \theta a + \theta c \qquad \text{Eq. V - 6}$$

En assimilant la plaque à un disque de rayon R tel que R>>re, l'angle de rotation de la plaque sous le joint est donnée par l'expression suivante [Zanni-Deffarges et Shanahan, 1995]:

$$\theta p = \frac{M}{2.\pi.t.r_e^{\,2}.G_p} \qquad \text{Eq. V - 7}$$

où t est l'épaisseur de la plaque (t = 0,7 mm) et G_p, le module de cisaillement de l'acier (la valeur de G_p, ~80 Gpa, est déduit du module de traction et du coefficient de poisson de l'acier [Metals Handbook, 1985]).

Puisque la tige du capteur LVDT est fixée sur le cylindre à une distance d du joint collé, l'angle de rotation du cylindre est de :

$$\theta c = \frac{2.M.d}{\pi.(r_e^{\,4} - r_i^{\,4}).G_e} \qquad \text{Eq. V - 8}$$

où G_c est le module de cisaillement de l'aluminium[2].

De la mesure de θ et du calcul de θp et θc, l'équation Eq. V - 6 permet de déduire θa et par voie de conséquence le module de cisaillement G_a de l'adhésif :

$$G_a = \frac{2.M.e}{\pi.(r_e^{\,4} - r_i^{\,4}).\theta a}$$

Les courbes "contrainte maximale en r_e (τ_m) en fonction de la déformation maximale en r_e (γ_m)" obtenues à l'issu de l'essai de torsion vont être exploitées pour déterminer les grandeurs

[2] Dans la gamme de contrainte étudiée (<50 MPa), nous nous sommes assurés être en deçà de la limite d'élasticité de l'AU4G (~90 MPa) [Chevalier, 1984].

suivantes : - G_a,

- la contrainte à rupture τ_r,
- la déformation à rupture γ_r.

I.2. Essai de traction cisaillement

Contrairement à l'essai de torsion, les joints de simple recouvrement ne permettent pas de remonter aux propriétés intrinsèques de la colle. En effet, les contraintes dans la couche d'adhésif ne sont pas uniformes et des concentrations de contraintes apparaissent en raison de la déformation des substrats, ainsi que de l'excentricité de la force appliquée [Volkersen, 1938 ; Goland et Reissner, 1944 ; Kinloch, 1987].

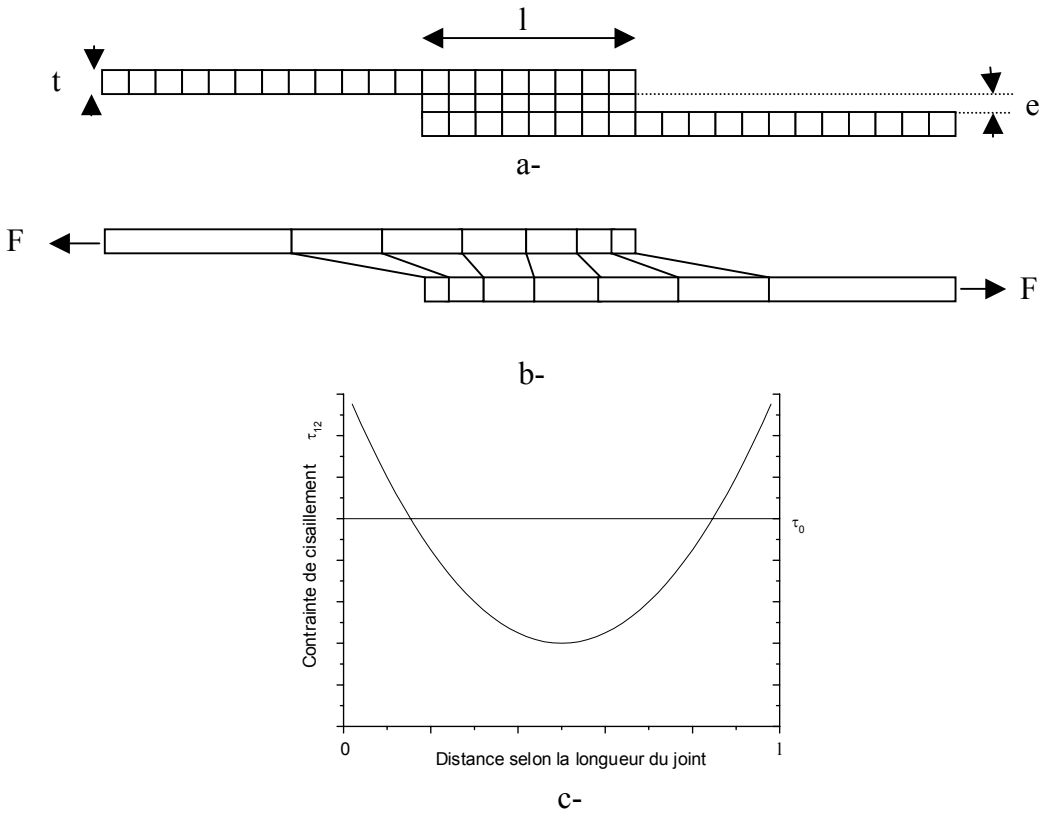


Figure V - 3 : Représentation schématique d'un joint de simple recouvrement a- non chargé, b- chargé. La figure c représente la distribution de contrainte de cisaillement τ_{12} dans le joint d'adhésif (τ_0 étant la contrainte moyenne – cf. [Kinloch, 1987]).

L'analyse simplifiée de Volkersen [1938] est représentée sur la Figure V - 3. Elle considère l'adhésif et les substrats comme des solides élastiques (l'adhésif se déformant uniquement en cisaillement et les substrats en traction) et ne tient pas compte des contraintes dans l'adhésif

résultant de l'excentricité des forces appliquées sur le joint (ce dernier point étant considéré par l'approche de Goland et Reissner [1944] – cf. Figure V - 4).

La Figure V - 3 – c illustre le gradient de contrainte dans le joint d'adhésif. τ_0 représente la contrainte moyenne déduite de l'expression :

$$\tau_0 = \frac{F}{l.L} \qquad \text{Eq. V - 9}$$

où l (L) est la longueur (largeur) du joint d'adhésif et F, la force enregistrée au cours de l'essai (cf. chapitre2 § II.3.2.2).

La contrainte de cisaillement maximale τ_m estimée par l'analyse de Volkersen [1938] aux extrémités du joint est :

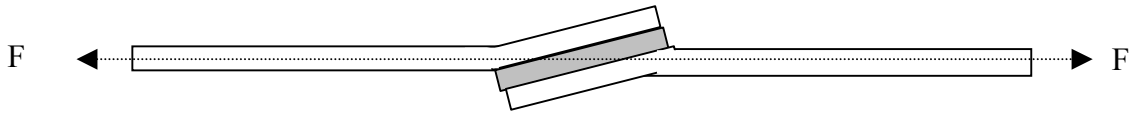
$$\frac{\tau_m}{\tau_0} = a.\coth(a) \qquad \text{avec} \quad a = \sqrt{\frac{G_a.l^2}{2.Ep.t.e}} \qquad \text{Eq. V - 10}$$

où Ep est le module de traction de la tôle [Metals Handbook, 1985]; t et e respectivement les épaisseurs de la tôle et de l'adhésif.

Le gradient de contrainte représenté sur la Figure V - 3 – c n'est pas parfaitement représentatif de la réalité. En effet, la contrainte en extrémité de joint (en 0 et en l) doit être nulle puisqu'il s'agit de surfaces libres (et non être maximale comme cela est le cas sur la précédente figure). Cette représentation a toutefois le mérite de mieux rendre compte de la réalité que la contrainte moyenne.



a- Assemblage non déformé



b- Assemblage déformé

Figure V - 4 : Représentation schématique de la déformation du substrat induite par l'excentricité des forces appliquées pour un joint de simple recouvrement.

L'essai de traction cisaillement a fait l'objet de modélisation par éléments finis qui ont permis de mettre en évidence le rôle néfaste des bourrelets d'adhésif sur la contrainte à rupture [Lang

et Mallick, 1998 et 1999]. Dans le cadre de notre étude, les bourrelets sont éliminés par un léger polissage (en prenant garde à ne pas induire de contraintes et faiblesses trop importantes). Les essais de traction cisaillement sont utilisés comme outil de comparaison des différents systèmes (tôle huilée ou non, adhésif chargé ou non). A ce titre, nous nous contenterons des valeurs de contrainte moyenne au moment de la rupture du joint, notée τ_{rupt} dans la suite.

II. CARACTERISATION A L'ETAT INITIAL

II.1. Caractérisation mécanique par l'essai de torsion

II.1.1. Influence de l'état de surface du cylindre

L'intérêt des joints de torsion est de rendre compte du comportement réel d'assemblages tôle/adhésif soumis à une sollicitation de cisaillement pur. Pour ce faire, il apparaît indispensable d'avoir une rupture soit à l'interface plaque/adhésif, soit dans la masse de l'adhésif mais surtout pas à l'interface cylindre/adhésif (cette dernière devant être suffisamment forte pour ne pas être le point faible de l'assemblage).

Pour cette raison, différents traitements de surface ont été appliqués aux cylindres d'aluminium pour améliorer l'adhérence cylindre/adhésif :

- un sablage avec des billes de verre sphériques sous un angle de 45° (conduisant à une rugosité Ra de 1,02 ± 0,28 µm),
- une attaque sulfochromique consistant à plonger les cylindres pendant 15 minutes dans la solution suivante : 1 l d'eau distillée, 164 ml d'H_2So_4, 64 g de $Na_2Cr_2O_7$, à une température comprise entre 66 et 71°C [Adams et Wake, 1986 ; Mahoney, 1990],
- un sablage au corindon (particules d'alumine anguleuse) sous un angle de 45° (Ra = 2,96 ± 0,33 µm).

Un primaire d'adhérence de type γ-GPS (γ-glycidoxypropyltrimethoxysilane) a également été utilisé selon le protocole décrit par Digby et Shaw [1998]. Ce traitement de surface n'a toutefois pas été retenu dans le cadre de notre étude dans la mesure où aucune amélioration significative de l'adhérence (en terme de contrainte et faciès à rupture) n'a pu être observée comparée aux autres traitements. Il s'est par ailleurs révélé pénalisant en augmentant de façon significative la complexité et la durée d'élaboration des éprouvettes.

Pour les trois traitements de surface considérés, les faciès de rupture obtenus pour des assemblages tôle galvanisée dégraissée/adhésif époxydique modèle/cylindre sont de type adhésif après observation optique : en partie à l'interphase plaque/adhésif et en partie à l'interphase cylindre/adhésif. La Figure V - 5 représente, pour chaque éprouvette, le pourcentage de rupture côté cylindre en fonction de la contrainte maximale au moment de la rupture τ_r (on admet τ constant entre r_e et r_i en première approximation car $\frac{r_e - r_i}{r} << 1$).

Une droite propre à chaque traitement de surface est déduite par régression linéaire des points expérimentaux correspondants.

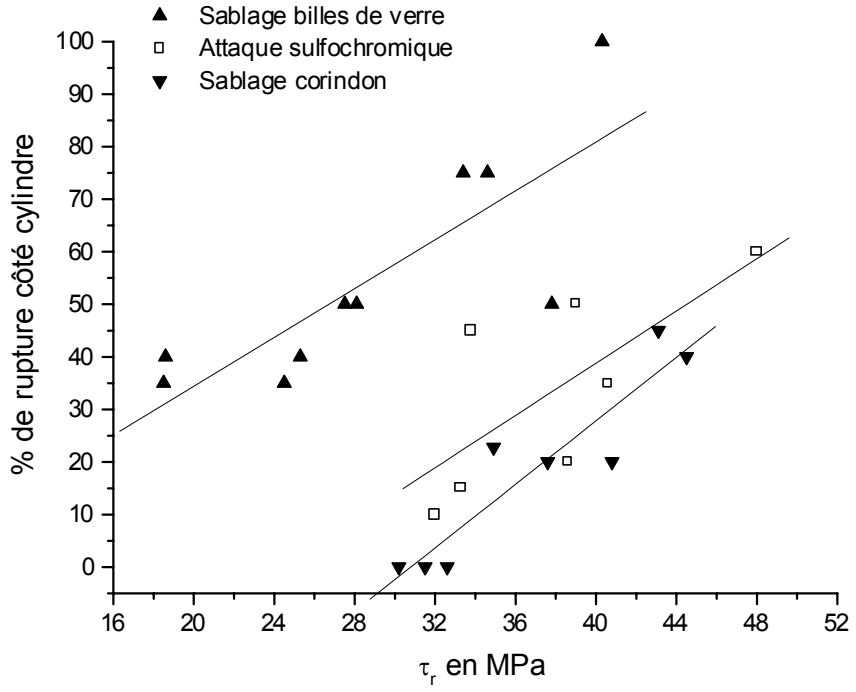


Figure V - 5 : Comparaison des évolutions du pourcentage de rupture côté cylindre en fonction de la contrainte à rupture τ_r pour les trois états de surface considérés du cylindre d'aluminium.

L'interface cylindre/adhésif semble être la plus faible quand le cylindre est sablé avec des billes de verres. Les deux autres traitements améliorent la tenue entre l'adhésif et le cylindre sans pour autant éliminer la rupture côté cylindre. Pour expliquer cette observation expérimentale, nous proposons l'interprétation suivante : la rupture s'initie à l'interface plaque/adhésif, s'y propage jusqu'à rencontrer un défaut qui l'oblige à changer de direction ; la

propagation se poursuit dès lors selon l'axe des contraintes maximales (situé à 45°) jusqu'à l'interface cylindre/plaque. Un argument en faveur de cette hypothèse réside dans l'observation expérimentale d'un angle de 45° pour le transfert de rupture d'une interface à l'autre.

Nous ne pouvons pas affirmer avec certitude (cf. Figure V - 5) que la différence entre les résultats obtenus sur les cylindres ayant subit une attaque sulfochromique et ceux sablés au corindon est significative. Ce dernier traitement a néanmoins été retenu pour la suite de nos travaux.

II.1.2. Dispersion des résultats

L'élaboration des joints de torsion est particulièrement délicate (cf. protocole du chapitre 2 § II.3.1.2). En éliminant de nos valeurs expérimentales les résultats correspondant à des joints ayant des problèmes d'alignement ou avec des défauts (bulles d'air dans l'adhésif, bourrelets), les courbes "brutes" (couple/déplacement du LVDT) obtenues pour des échantillons réalisés dans des conditions identiques présentent une dispersion dont une représentation est illustrée par la Figure V - 6.

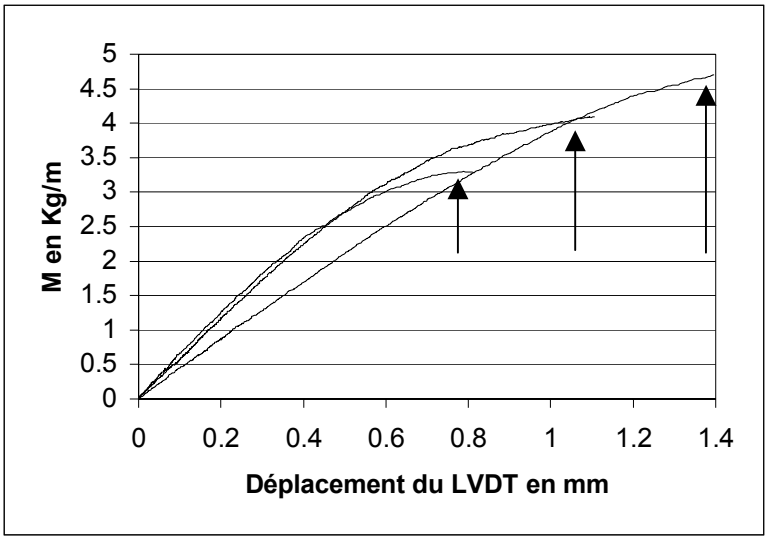


Figure V - 6 : Couple M en fonction du déplacement δ du LVDT pour des échantillons réalisés sur tôles dégraissées. Représentation de la dispersion des résultats expérimentaux.

Sans être exhaustif, les principaux facteurs responsables de la dispersion des résultats sont :

- l'épaisseur de l'adhésif (entre 0,8 et 1,2 mm pour nos essais) : de précédentes études [Zanni-Deffarges, 1994 ; Piccirelli, 1997] ont montrés que la préparation de

joints, d'épaisseur de l'ordre de 1 mm, est un bon compromis pour approcher les phénomènes d'interphases avec une reproductibilité acceptable,

- des microdéfauts non visibles à l'œil nu,
- d'éventuelles inhomogénéité d'épaisseur.

Pour rendre compte de cette dispersion, nos résultats expérimentaux mentionnent la moyenne et l'écart type obtenus sur des populations de 8 à 12 éprouvettes préparées et testées dans des conditions identiques.

II.1.3. Influence de l'huile

II.1.3.1. Sur les grandeurs mécaniques

L'objectif de ce paragraphe est de déterminer s'il existe ou non une différence en terme d'adhérence entre des assemblages réalisés sur tôles galvanisées dégraissées et huilées (avec un grammage d'huile de 1 – 2 g/m²) avec notre adhésif modèle.

Le Tableau V - 1 présente les valeurs moyennes et écarts types des contraintes et déformations à rupture (τ_r, γ_r ; cf. définitions au paragraphe I.1) ainsi que du module de cisaillement de l'adhésif G_a obtenus pour chacun des deux états de surface considérés.

Etat de surface de la tôle	*τ_r en MPa*	*γ_r*	*G_a en MPa*
Dégraissé	34,9 (4,0)	0,09 (0,05)	1100 (40)
Huilé	34,4 (3,3)	0,13 (0,04)	890 (60)

Tableau V - 1 : Valeurs expérimentales moyennes (et écarts types) des contraintes et déformations à rupture (τ_r, γ_r) ainsi que du module de cisaillement de l'adhésif G_a en fonction de l'état de surface de la tôle.

L'ordre de grandeur de ces résultats est conforme aux valeurs de la littérature pour des systèmes métal/colle époxydique [De'Nève, 1993 ; Zanni Deffarges, 1994].

La contrainte et la déformation à la rupture ne présentent pas de différence significative entre l'état huilé et l'état dégraissé compte tenu de la dispersion des résultats. En revanche, le module de l'adhésif semble être sensible à la présence d'huile. En effet, il est inférieur en présence d'huile, ce qui peut s'expliquer par un effet plastifiant de celle-ci sur l'adhésif réticulé. Deux arguments valident cette interprétation :

1- Le premier provient de la mesure du module de traction E de la colle modèle par sollicitation en traction d'une éprouvette d'adhésif massique sur laquelle a préalablement été collée une jauge de déformation. La comparaison d'éprouvettes d'adhésif en présence et absence d'huile révèle des différences significatives :

   - Adhésif massique sans huile : E = 3980 (30)
   - Adhésif massique avec 1% d'huile : E = 3700 (10)

   La diminution du module observée en torsion et induite par la présence d'huile est donc confirmée par les essais de traction menés sur l'adhésif massique.

2- Le deuxième argument est l'évolution de la température de transition vitreuse Tg d'un mélange adhésif + X% d'huile pour lequel X varie de 0 à 20% (cf. Figure V - 7). (La Tg a été déterminée sur une DSC 7 de Perkin Elmer au second passage pour une vitesse de montée en température de 10°C/min).

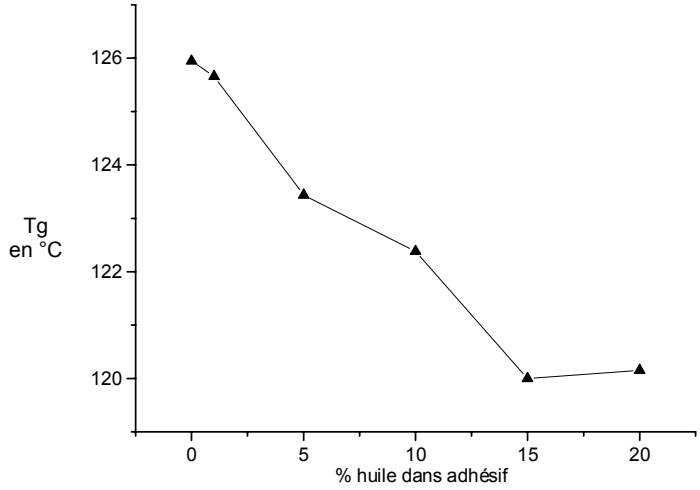


Figure V - 7 : Evolution de la température de transition vitreuse Tg d'un mélange adhésif + X % d'huile (où X varie de 0 à 20 %) en fonction du pourcentage d'huile.

Ces arguments sont en parfait accord avec les résultats de Harris et Tod [1996]. En effet, ces auteurs ont montré que la présence d'huile (3,3 % en poids), dans une plaque d'adhésif massique (résine époydique monocomposant), diminue significativement la valeur du module d'élasticité et a peu d'influence sur la Tg.

Ceci confirme que l'huile a bien un effet plastifiant sur l'adhésif, et que l'essai de torsion y est sensible.

II.1.3.2. Sur les faciès de rupture

Les assemblages (tôle galnanisée/adhésif époxydique modèle) sollicités en torsion fournissent des ruptures jugées adhésives par observation optique (en toute rigueur, il peut donc s'agir de rupture soit adhésive, soit cohésive superficielle dans une couche de faible cohésion proche de l'interface). La Figure V - 8 représente à titre d'exemple des photographies des faciès de rupture côté plaque observés sur tôles galvanisées dégraissées et huilées.

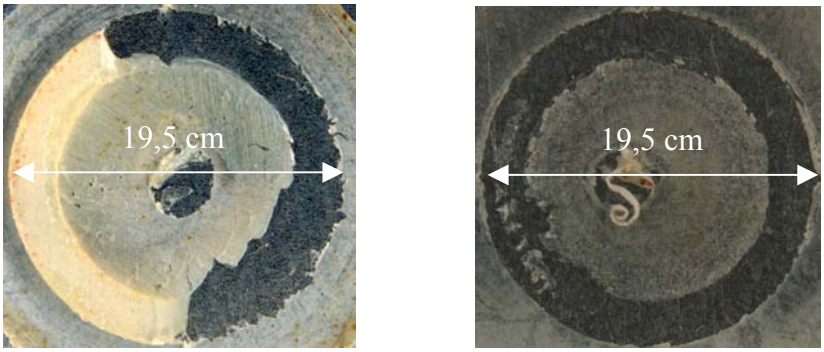


Figure V - 8 : Photographies des faciès de rupture, côté plaque, obtenus sur tôles galvanisées dégraissées (à gauche) et huilées à 1-2 g/m² (à droite).

La rupture semble systématiquement adhésive et a lieu majoritairement à l'interface plaque/adhésif. La fraction minoritaire (en blanc) observée sur la photographie de la tôle dégraissée de la Figure V - 8 correspond à l'adhésif. Sa présence s'explique par le transfert de la zone de rupture de l'interface plaque/adhésif à l'interface cylindre/adhésif (cf. § II.1.1). L'étude détaillée des côtés des faciès et côtés de rupture n'a pas été menée compte tenu de la dispersion existant au sein d'une même population d'échantillons (cf. Figure V - 5).
En outre, la formation de facettes a été observée dans l'épaisseur du joint lors de la rupture. Elles sont inclinées à environ 45° par rapport à la tôle. Ce phénomène a déjà été observées par Zanni-Defarges [1994] pour le système acier inoxydable/adhésif époxydique industriel, elles correspondent à la direction de contraintes maximales (cf. § II.1.1).

II.2.Caractérisation mécanique par traction cisaillement

II.2.1. Dispersion des résultats

La Figure V - 9 représente l'évolution de la force mesurée en fonction du temps au cours d'essais de traction cisaillement pour diverses éprouvettes réalisées et testées dans les mêmes conditions. Chaque courbe représente le comportement d'une éprouvette différente.

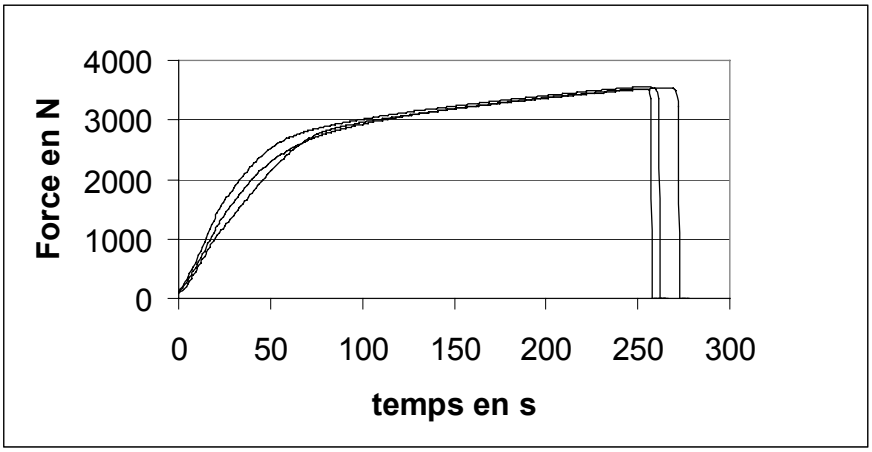


Figure V - 9 : Evolution de la force mesurée en fonction du temps au cours d'essais de traction cisaillement réalisés sur des éprouvettes de tôle galvanisée huilée (1-2 g/m²)/adhésif époxydique modèle/tôle galvanisée huilée.

La dispersion des résultats des essais de traction cisaillement est plus faible que pour ceux de torsion. Par conséquent, les valeurs présentées par la suite correspondent à des moyennes (avec leurs écarts types) obtenues sur des populations de seulement 4 à 8 échantillons préparés et testés dans des conditions identiques.

II.2.2. Influence de l'huile et de sa composition

II.2.2.1. Influence de l'huile

Le Tableau V - 2 compare les forces à rupture, les contraintes à rupture moyennes τ_r (calculées par l'équation Eq. V – 9) et maximales τ_{mrupt} (calculées selon l'approche de Volkersen[3], Eq. V – 10) obtenues pour des assemblages réalisés avec des tôles d'une part dégraissées et d'autre part huilées.

Etat de surface de la tôle	*Force à rupture en N*	τ_{rupt} *en MPa*	τ_{mrupt} *en MPa*
Dégraissé	3220 (50)	10,3 (0,1)	17,6 (0,2)
Huilé	3530 (20)	11,3 (0,1)	17,9 (0,2)

Tableau V - 2 : Moyennes (et écarts types) des forces et contraintes à rupture (équations Eq. V – 9 pour la contrainte moyenne τ_{rupt} et Eq. V – 10 pour la contrainte maximale déduite de l'analyse de Volkersen τ_{mrupt}) obtenues pour des échantillons de traction cisaillement préparés sur tôles dégraissées et huilées (1-2 g/m).

[3] où les valeurs de module de cisaillement de l'adhésif en présence et absence d'huile correspondent à celles du Tableau V - 1.

L'augmentation de force observée quand on passe d'une tôle dégraissée à une autre huilée conduit à une valeur de contrainte moyenne à rupture plus importante τ_{rupt}. Toutefois, en considérant la contrainte maximale à rupture calculée selon l'approche de Volkersen, cette augmentation semble compensée par la diminution de module (cf. Tableau V - 1) puisque la valeur τ_{mrupt} calculée est quasiment la même en présence et en absence d'huile. (Un tel effet n'est pas observable en torsion compte tenu de la "pureté" de la contrainte ainsi mesurée.)

II.2.2.2. Influence de la composition d'huile

Le Tableau V - 3 compare les contraintes moyennes à rupture obtenues pour des tôles galvanisées huilées pour un même grammage (1-2 g/m²) avec : a- l'huile entière, b- la fraction polaire de l'huile (représentant 12 % de l'huile entière – cf. chapitre 2 § I.2), c- les additifs dilués dans la partie minérale en proportion massique 50 %/50 % (contre 11 %/77 % dans l'huile entière), et d- la partie minérale (représentant 77 % de l'huile entière).

Etat de la tôle	τ_{rupt} *en Mpa*
a- Huile entière	11,3 (0,1)
b- Fraction polaire de l'huile	10,3 (0,4)
c- Additifs et partie minérale	10,3 (0,3)
d- Fraction minérale	10,2 (0,3)

Tableau V - 3 : Moyennes (et écarts types) des contraintes moyennes à rupture (cf. équation Eq. V – 9) obtenues pour des échantillons de traction cisaillement préparés sur tôles galvanisées huilées (1-2 g/m²) avec : a- l'huile entière, b- la fraction polaire de l'huile, c- les additifs et la fraction minérale (50%/50% en poids) et d- la fraction minérale.

Les résultats de traction cisaillement semblent indiquer que les assemblages réalisés avec les différentes fractions séparées de l'huile sont de performances analogues entres elles. Leurs valeurs sont comparables à celles obtenues sur tôles dégraissées et demeurent inférieures à celle mesurée avec l'huile entière, ce qui ne permet pas d'identifier quelle partie de l'huile plastifie le joint d'adhésif.

II.2.3. Influence des charges

Afin de prendre en compte l'influence de charges de type Wollastonite (cf. chapitre 2 § I.3.2) sur la tenue de joints en traction cisaillement, le Tableau V - 4 compare les valeurs de contrainte moyenne à rupture d'assemblages réalisés avec un adhésif chargé (50% en poids de Wollastonite) ou non chargé et pour une tôle dégraissée ou huilée.

Etat de la tôle	τ_{rupt} *en Mpa pour l'adhésif chargé*	τ_{rupt} *en Mpa pour l'adhésif non chargé*
Tôle dégraissée	9,4 (0,1)	10,3 (0,1)
Tôle huilée	10,8 (0,2)	11,3 (0,1)

Tableau V - 4 : Contrainte moyenne à rupture, cf. équation Eq. V – 9, (et écart type) pour un adhésif chargé (50% en poids de Wollastonite) sur tôles dégraissées et huilées (1-2 g/m²). Comparaison avec les valeurs obtenues pour un adhésif non chargé (cf. Tableau V - 2).

La différence de τ_{rupt} entre la tôle huilée et dégraissée semble indépendante de la présence de charges (du moins, c'est le cas pour la Wollastonite). En revanche, la valeur absolue de contrainte pour un état donné de la tôle est plus faible en présence de charges. Cette diminution, également observée par d'autres [Taylor et coll., 1996 ; Ogawa et coll., 1999], s'expliquerait par le fait que la rupture s'initie à l'interface charge/adhésif, favorisant ainsi les ruptures cohésives [Kellar et Tavakoli, 1999]. (Ce type de rupture étant une exigence dans l'industrie automobile, l'adjonction de charges permet aux fabricants d'adhésif de passer le cahier des charges des constructeurs, même si le corolaire s'avère être le dégradation de la résistance initiale de leur produit.)

II.3.Bilan

La caractérisation des assemblages collés, avec et sans huile, a été menée à l'état initial (avant vieillissement hygrothermique).

L'essai de torsion n'a pas révélé de différence significative en terme de contrainte et déformation à rupture compte tenu de la dispersion des résultats. En revanche, l'huile a un effet plastifiant qui se traduit par une diminution du module de cisaillement de l'adhésif. Cet effet a été confirmé par des essais de traction menés sur des éprouvettes d'adhésif massique

d'une part, et d'autre part par la mesure de la température de transition vitreuse de mélanges huile/adhésif.

L'essai de traction cisaillement ne permet pas de remonter au module de cisaillement de l'adhésif. Néanmoins, en utilisant les valeurs déterminées par les essais de torsion, il a été montré que malgré une force et une contrainte moyenne à rupture supérieures en présence qu'en absence d'huile, la contrainte maximale à rupture (estimée par l'analyse de Volkersen – cf. équation Eq. V – 10) semble identique pour les deux états de surface de la tôle.
Si la contrainte moyenne à rupture est plus élevée pour une tôle huilée que sur son homologue dégraissée, aucun effet n'a été observé en considérant les fractions séparées de l'huile (au même grammage : 1-2 g/m²). De ce point de vue, la présence de l'huile semble bénéfique.
L'adjonction de 50% de charges de type Wollastonite diminue les valeurs de contrainte moyenne à rupture, tout en confirmant un meilleur comportement sur tôle huilée, ce qui est en accord avec les résultats d'Ogawa et coll. [1999].

III. CARACTERISATION MECANIQUE DES ASSEMBLAGES APRES VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE

La dégradation de la tenue des joints collés constitue le principal frein à l'utilisation et à la durée de vie de ce type d'assemblage. L'objectif de ce paragraphe est d'étudier le comportement d'éprouvettes de torsion et de traction cisaillement au cours d'un vieillissement hygrothermique accéléré. (Les conditions de vieillissement sont décrites dans le chapitre 2 § II.3.3).

III.1. Evolution des caractéristiques en torsion

III.1.1. Influence de l'huile sur les grandeurs mécaniques

III.1.1.1. Résultats sur tôles galvanisées dégraissées

Pour des échantillons réalisés sur tôles dégraissées, un exemple des courbes de contrainte en fonction de la déformation pour différents temps de vieillissement (0, 7 et 14 jours à 70°C) est représenté sur la Figure V - 10.

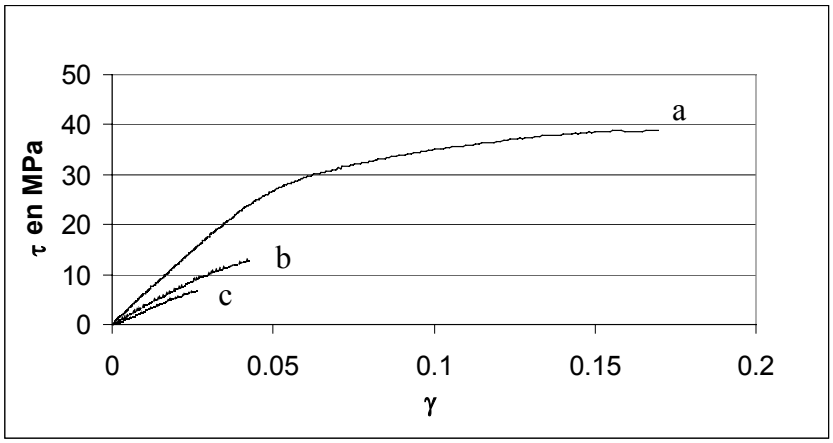


Figure V - 10 : Courbes contrainte/déformation pour des éprouvettes de torsion réalisées sur tôles dégraissées. Sollicitation à l'état initial (a) et après un vieillissement en immersion dans un bain de 70°C pendant 7 (b) et 14 jours (c).

La Figure V - 10 révèle une diminution des grandeurs mécaniques (τ_r, γ_r, G_a) induite par le vieillissement de l'assemblage. L'étendue de la zone de déformation plastique diminue en fonction du temps t de vieillissement : à t = 0, l'échantillon rompt après déformation plastique de l'adhésif (ou du moins dans une zone de déformation non linéaire) ; à t = 7 jours, la rupture intervient au début de la zone non linéaire (plastique) ; et enfin, à t = 14 jours, le joint cède dans la zone de déformation élastique. De plus, la pente de la courbe $\tau(\gamma)$ dans la zone linéaire (correspondant au module apparent G_{app}) diminue très nettement au cours du vieillissement.

Après vieillissement, les joints de torsion sont plus fragiles et deviennent plus délicats à tester : les risques de rupture lors de la manipulation et de la mise en place des éprouvettes dans la machine de torsion augmentent avec le temps de vieillissement.

Le Tableau V - 5 répertorie les moyennes des grandeurs mécaniques pour les échantillons obtenus sur tôles dégraissées. Sont ainsi énumérés la contrainte à rupture, la déformation à rupture et le module de cisaillement de l'adhésif (les écarts types figurent entre parenthèses). Compte tenu de l'importance des incertitudes relatives, les déformations ne seront pas prises en compte dans la suite de nos travaux.

Temps de vieillissement	τ_r *en MPa*	γ_r	G_a *en MPa*
0	34,9 (4,0)	0,091 (0,054)	1100 (40)
4 heures	25,6 (3,6)	0,098 (0,002)	670 (100)
2 jours	17,8 (10,8)	0,049 (0,028)	810 (80)
4 j	11,7 (2,9)	0,064 (0,015)	520 (90)
7 j	10,2 (4,2)	0,032 (0,003)	550 (60)
10 j	6,1 (1,9)	0,037 (0,013)	380 (80)
14 j	6,9 (2,8)	0,041 (0,018)	210 (110)
18 j	1,9 (1,1)	0,014 (0,028)	190 (140)

Tableau V - 5 : Récapitulatif des grandeurs mécaniques obtenues en torsion (avec leurs écarts types) pour une tôle dégraissée en fonction du temps de vieillissement (immersion dans de l'eau à 70°C).

Ce tableau confirme et quantifie la diminution des grandeurs mécaniques au cours du temps de vieillissement (cf. Figure V - 10).

III.1.1.2. Résultats sur tôles galvanisées huilées

Par un raisonnement identique à celui du paragraphe précédent, les résultats obtenus sur tôles galvanisées huilées (à un grammage de 1 à 2 g/m²) sont représentés sur la Figure V - 11 et résumés dans le Tableau V - 6.

Les analyses de la Figure V - 11 et du Tableau V - 6 concernant l'évolution des propriétés mécaniques au cours du vieillissement sont globalement similaires, en terme d'évolution, à celles effectuées sur tôles dégraissées (cf. Figure V - 10 et Tableau V - 5).

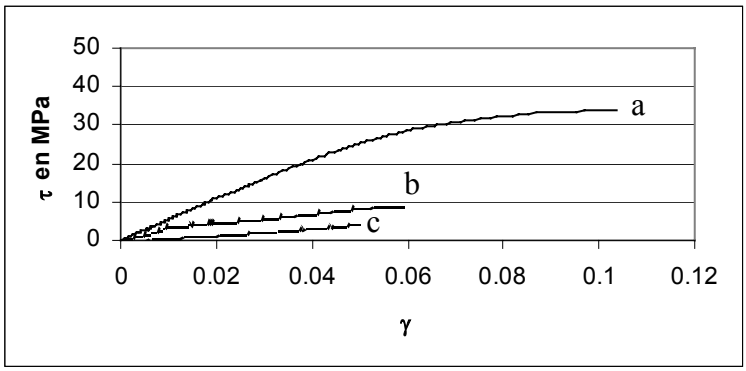


Figure V - 11 : Courbes contrainte/déformation pour des éprouvettes de torsion réalisées sur tôles huilées. Sollicitation à l'état initial (a) et après un vieillissement en immersion dans un bain de 70°C pendant 7 (b) et 14 jours (c).

Temps de vieillissement	τ_r *en MPa*	γ_r	G_a *en MPa*
0	34,4 (3,3)	0,13 (0,04)	890 (60)
4 heures	28,6 (1,9)	0,096 (0,026)	620 (60)
2 jours	14,2 (2,7)	0,072 (0,019)	630 (70)
4 j	8,1 (0,9)	0,035 (0,008)	450 (90)
7 j	6,3 (3,0)	0,047 (0,012)	240 (40)
10 j	1,8 (0,9)	0,012 (0,002)	240 (50)
14 j	4,2 (0,1)	0,045 (0,015)	170 (60)
18 j	0,6	0,051	69

Tableau V - 6 : Récapitulatif des grandeurs mécaniques obtenues en torsion (avec leurs écarts types) pour une tôle galvanisée huilée en fonction du temps de vieillissement (immersion dans de l'eau à 70°C).

III.1.1.3. Comparaison tôles dégraissées/tôle huilées

La Figure V-12 compare les évolutions de la contrainte à rupture en fonction du temps de vieillissement pour des assemblages réalisés sur tôles dégraissées et huilées (valeurs correspondantes au Tableau V - 5 et au Tableau V - 6).

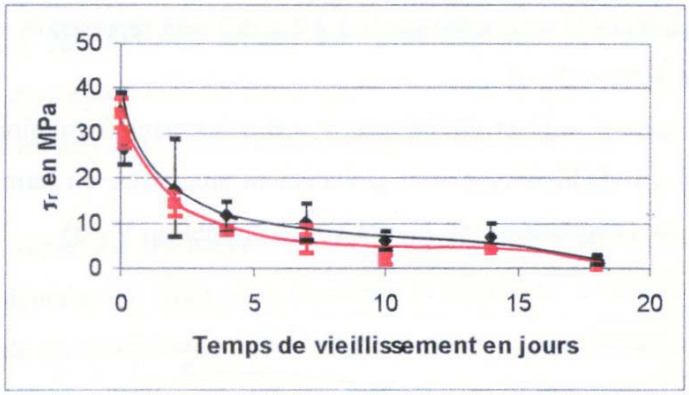


Figure V - 12 : Evolution de la contrainte à rupture en fonction du temps de vieillissement (immersion dans l'eau à 70°C) pour des éprouvettes de torsion réalisées sur tôles huilées (□) et dégraissées (◊).

La contrainte à rupture présente une évolution analogue pour les tôles huilées et dégraissées : chute rapide initialement (- 50 % en 2 jours, - 70 % en 4 jours), puis un quasi palier entre 4 et 14 jours (-80%). Dans la mesure où la majorité des incertitudes entre l'état huilé et celui

dégraissé se chevauche, on ne peut pas être catégorique quant à l'apparente meilleure tenue des joints réalisés sur tôles galvanisées dégraissées.

La Figure V - 13 compare les évolutions du module de cisaillement de l'adhésif en fonction du temps de vieillissement des assemblages réalisés sur tôles dégraissées et huilées (cf. Tableau V - 5 et Tableau V - 6).

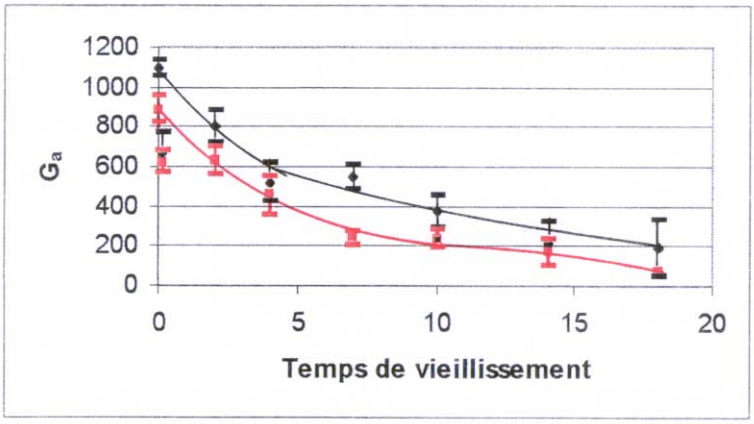


Figure V - 13 : Evolution du module de cisaillement de l'adhésif en fonction du temps de vieillissement (immersion dans l'eau à 70°C) pour des éprouvettes de torsion réalisées sur tôles huilées (□) et dégraissées (◊).

Malgré une incertitude relativement grande, le module diminue de façon significative. Cette décroissance est plus régulière que celle obtenue pour τ_r dans la mesure où la valeur du module chute de 50 % en 4 jours, 70 % en 10 jours et 80 % en 14 jours sans réellement atteindre un palier.

Dans le paragraphe II.1.3.1, correspondant à la caractérisation des assemblages avant vieillissement, il a été montré qu'en présence d'huile, l'adhésif au sein de l'assemblage possède un module inférieur à celui obtenu en absence d'huile. Au cours du vieillissement, cette différence s'amenuise compte tenu des incertitudes. Les allures des courbes sont relativement similaires.

La courbe correspondant aux tôles dégraissées semble être au dessus de celle correspondant aux tôles huilées (cf. 0, 2, 7 et 10 jours), mais cette différence n'est à considérer qu'à titre indicatif et ne peut être en aucune façon considérée comme étant significatif.

III.1.2. Influence de l'huile sur les faciès de rupture

III.1.2.1. Observation optique

Les photographies de la Figure V - 14 représentent un exemple d'évolution au cours du vieillissement des faciès de rupture obtenus sur tôles galvanisées dégraissées et huilées (à un grammage de 1 à 2 g/m²).

A l'état initial, les ruptures sont (apparemment) adhésives, majoritairement à l'interface plaque/adhésif et minoritairement à l'interface cylindre/adhésif. En revanche, après seulement 4h de vieillissement la rupture a lieu systématiquement côté plaque, démontrant de ce fait l'influence néfaste du vieillissement sur l'interface plaque/adhésif. Pour de long temps de vieillissement, la rupture peut devenir partiellement cohésive superficielle[4].

Une étude détaillée des faciès de rupture n'a pas été effectuée compte tenu de la dispersion existante au sein d'une même population d'échantillons. Nous avons toutefois estimé à 30 % environ la corrosion (rouille blanche) de la couche de galvanisation sous le joint de colle après 7 jours de vieillissement et à 70 % après 14 jours (et ce, aussi bien sur tôles dégraissées que huilées).

Le rôle de la corrosion est difficile à identifier : elle est soit la cause, soit la conséquence de la dégradation de l'interface acier galvanisé/adhésif époxydique et résulte de la diffusion d'eau.

En comparant l'énergie d'activation de la perte d'adhérence avec celles de la diffusion d'eau à l'interface métal/polymère et de la corrosion de la surface métallique, Foister et coll. [1989] ont identifié la diffusion d'eau à l'interface comme étant le phénomène responsable de la chute de propriétés mécaniques d'assemblages collés acier/adhésif époxydique (la corrosion n'étant qu'une conséquence). En revanche, pour des tôles électrozinguées : c'est l'inverse, la corrosion causant la perte des propriétés mécaniques.

III.1.2.2. Observation microsonde

Sur certains faciès de rupture, l'observation de la tôle révèle que l'anneau de rayons re = 9,75 mm et ri = 7 mm peut être décomposé en trois anneaux concentriques, comme représenté sur le schéma de la Figure V - 15 [De'Nève et Shanahan, 1992].

[4] On appelle "rupture cohésive superficielle" une rupture ayant lieu à l'interphase métal/polymère, c'est à dire dans une couche d'adhésif proche du métal et influencée par sa présence.

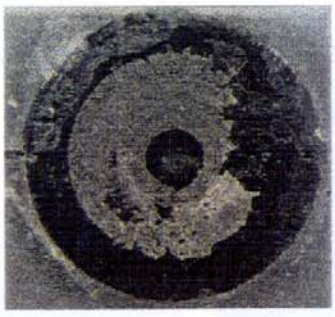
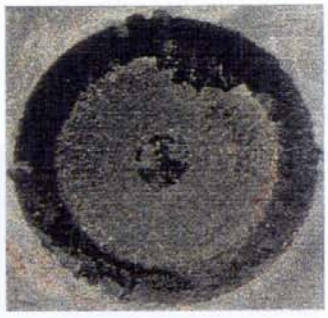
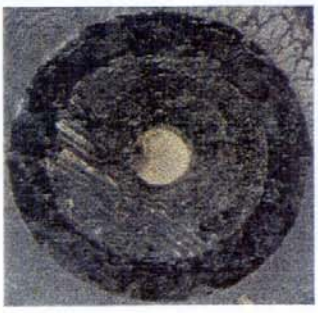
Temps de vieillissement	*Tôle dégraissée*	*Tôle huiléee*
0		
2 jours		
7 jours		
14 jours		

Figure V - 14 : Exemple de faciès de rupture observés côté plaque pour des échantillons de torsion réalisés a- sur tôles dégraissées et b- sur tôles huilées. Evolution des faciès en fonction du temps de vieillissement (immersion dans de l'eau à 70°C).

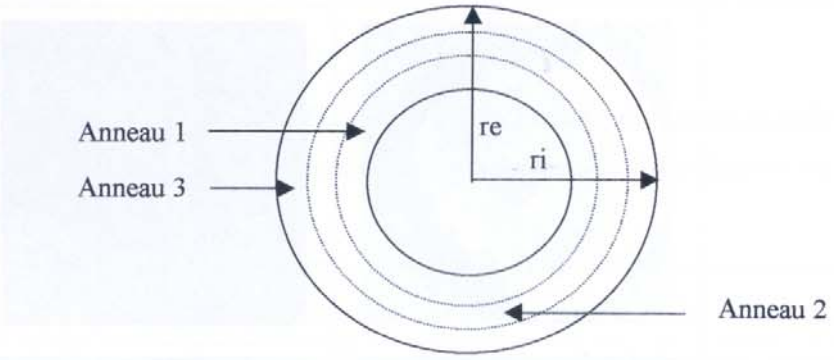


Figure V - 15 : Représentation schématique des anneaux observés sur certains faciès de rupture.

La mise en évidence de ces anneaux est difficile, c'est pourquoi une analyse microsonde de la surface du faciès de rupture côté plaque a été réalisée.

Soit un échantillon vieilli 2 jours à 70°C, la Figure V - 16 présente d'une part la photographie optique du faciès de rupture côté plaque, et d'autre part la cartographie microsonde de l'élément oxygène correspondant à la zone rouge identifiée sur la photographie. (L'échelle de la cartographie selon l'axe y est dilatée d'un facteur 2 par rapport à celle de l'axe x).

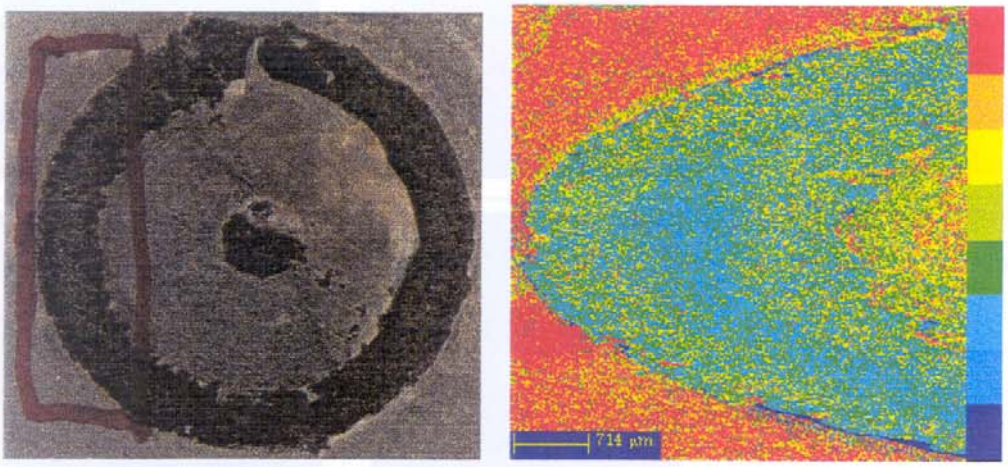


Figure V - 16 : Représentation du faciès de rupture côté tôle d'un échantillon réalisé sur tôle galvanisée dégraissée et testé après 2 jours de vieillissement en immersion à 70°C. a- photographie, b- cartographie microsonde de l'oxygène correspondant à la zone rouge mentionnée sur la photographie optique.

La cartographie microsonde révèle une quantité plus importante d'oxygène pour les deux anneaux externes (1 et 3) que pour l'anneau central. Afin d'expliquer cette observation, nous

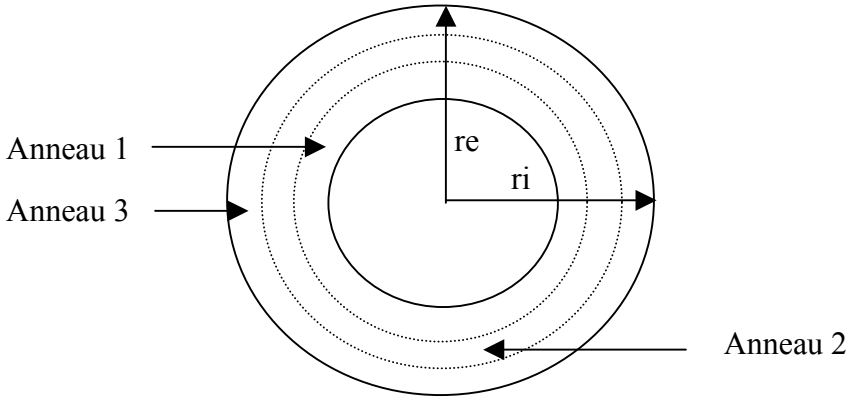


Figure V - 15 : Représentation schématique des anneaux observés sur certains faciès de rupture.

La mise en évidence de ces anneaux est difficile, c'est pourquoi une analyse microsonde de la surface du faciès de rupture côté plaque a été réalisée.

Soit un échantillon vieilli 2 jours à 70°C, la Figure V - 16 présente d'une part la photographie optique du faciès de rupture côté plaque, et d'autre part la cartographie microsonde de l'élément oxygène correspondant à la zone rouge identifiée sur la photographie. (L'échelle de la cartographie selon l'axe y est dilatée d'un facteur 2 par rapport à celle de l'axe x).

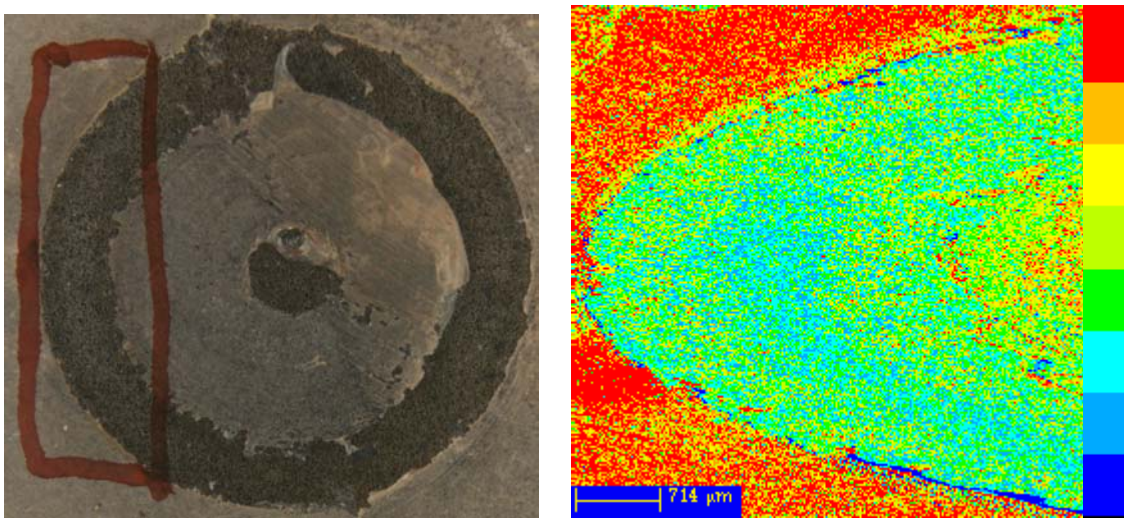


Figure V - 16 : Représentation du faciès de rupture côté tôle d'un échantillon réalisé sur tôle galvanisée dégraissée et testé après 2 jours de vieillissement en immersion à 70°C. a- photographie, b- cartographie microsonde de l'oxygène correspondant à la zone rouge mentionnée sur la photographie optique.

La cartographie microsonde révèle une quantité plus importante d'oxygène pour les deux anneaux externes (1 et 3) que pour l'anneau central. Afin d'expliquer cette observation, nous

suggérons l'interprétation suivante : les deux anneaux extérieurs correspondent à une zone de l'interface plaque/adhésif pour laquelle l'eau a diffusé, ce qui se traduit par une augmentation des oxydes de surface et donc par une quantité plus importante d'oxygène. L'anneau central, quant à lui, est attribué à une zone de l'interface pour laquelle l'eau n'aurait pas encore diffusé (et serait donc analogue à un échantillon non vieilli).

De tels fronts de diffusion d'eau à l'interface métal/polymère ont déjà été observés pour un assemblage adhésif époxydique/acier inoxydable [De'Nève et Shanahan, 1992 ; Zanni Deffarges, 1994 ; Zanni Deffarges et Shanahan, 1995]. Ces travaux ont débouchés sur un modèle estimant le coefficient de diffusion de l'eau à l'interface (non applicable à notre cas, dans la mesure où le module de l'adhésif massique vieilli est inconnu).

III.2. Evolution des caractéristiques en traction cisaillement

III.2.1. Influence de l'huile et de sa composition

III.2.1.1. Influence de l'huile

Comme pour les essais de torsion, des éprouvettes de traction cisaillement ont été réalisées avec des tôles galvanisées soit dégraissées, soit huilées à un grammage de 1 à 2 g/m². Elles ont ensuite été vieillies avant d'être testées dans le but de comparer les évolutions de contraintes moyennes à rupture τ_{rupt} au cours d'un vieillissement hygrothermique accéléré. Les résultats sont reportés dans le Tableau V - 7.

Temps de vieillissement (jours)	*Tôle dégraissée*	*Tôle huilée*
0	10,3 (0,1)	11,3 (0,1)
2	8,2 (0,2)	6,7 (0,2)
7	6,3 (0,7)	5,7 (0,5)
14	5,7 (0,3)	6,1 (0,4)
18	4,9 (0,6)	4,4 (0,9)

Tableau V - 7 : Evolution des τ_{rupt}, cf. équation Eq. V – 9, (et écarts types) au cours d'un vieillissement hygrothermique (en immersion dans l'eau à 70°C) pour des éprouvettes de traction cisaillement réalisées avec des tôles dégraissées et huilées (1-2 g/m²).

Les valeurs présentées sont une moyenne de 4 à 8 échantillons. Les écarts types (précisés entre parenthèses) augmentent en fonction du temps de vieillissement mais restent très faibles comparés à ceux obtenus avec le test de torsion.

Les évolutions des contraintes à rupture obtenues sur tôles dégraissées et huilées (Tableau V - 7) sont comparées sur la Figure V - 17.

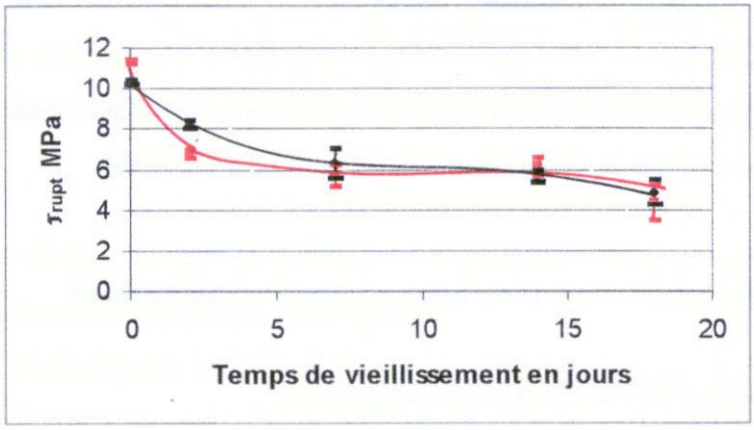


Figure V - 17 : Comparaison des évolutions de τ_{rupt} en fonction du temps de vieillissement (immersion dans de l'eau à 70°C) pour des échantillons de traction cisaillement réalisés sur tôles huilées (□) et dégraissées (◊).

Chaque courbe présente une décroissance rapide durant les deux premiers jours, puis la contrainte moyenne à rupture semble atteindre un pseudo-palier (à partir de 7 jours de vieillissement). En comparant les évolutions obtenues sur les tôles huilées et dégraissées, une différence de comportement est observée avant les 7 premiers jours de vieillissement. En effet, la contrainte moyenne à rupture chute de 40% en 2 jours et de 50% en 7 jours pour les tôles huilées contre seulement 20% et 40% pour les tôles dégraissées. Initialement, les assemblages collés sur tôles huilées présentent des valeurs de τ_{rupt} supérieures à celles observées sur tôles dégraissées ; entre 2 et 7 jours de vieillissement, c'est l'inverse. Au delà de 7 jours, les comportements des joints réalisés en présence et absence d'huile semblent analogues. Pour expliquer ces observations, nous proposons l'interprétation suivante : l'huile jouerait un rôle bénéfique à l'état initial en rendant le système moins rigide par plastification du réseau. Très tôt au cours du vieillissement (< 2 jours), la souplesse engendrée par la présence d'huile pourrait permettre à l'eau de diffuser plus rapidement que pour les échantillons préparés sur tôles dégraissées. Cela induirait une diminution plus rapide de la τ_{rupt} induite par la dégradation de l'interface métal/polymère. Au delà de 7 jours de vieillissement,

les comportements des assemblages de traction cisaillement en présence et absence d'huile sont analogues compte tenu de la dispersion des résultats.

III.2.1.2. Influence de la composition de l'huile

Afin d'estimer l'influence de la formulation de l'huile, des essais ont été menés en recouvrant la tôle soit de la fraction polaire de l'huile, soit d'une fraction composée d'une quantité égale d'additifs et d'huile minérale. Les résultats obtenus dans ces conditions pour un grammage de 1 à 2 g/m^{-2} sont répertoriés et comparés avec ceux obtenus pour l'huile complète dans le Tableau V - 8.

Temps de vieillissement (jours)	*Tôle huilée*	*Tôle huilée polaire*	*Tôle huilée minérale + additifs*
0	11,3 (0,1)	10,3 (0,4)	10,3 (0,3)
2	6,7 (0,2)	8,0 (0,7)	6,5 (0,6)
7	5,7 (0,5)	5,9 (0,5)	4,5 (0,4)
14	6,1 (0,4)	3,9 (0,5)	3,2 (0,3)

Tableau V - 8 : Evolution des τ_{rupt}, cf. équation Eq. V – 9, (et écarts types) au cours d'un vieillissement hygrothermique (en immersion dans l'eau à 70°C) pour des éprouvettes de traction cisaillement réalisées avec des tôles huilées (1-2 g/m²) : a- huile entière, b- fraction polaire et c- additifs dilués dans la fraction minérale.

L'évolution des contraintes à rupture en fonction du temps de vieillissement pour chacun des cas du tableau précédent (huile entière, fraction polaire seule de l'huile, et mélange additifs/huileminérale) est représentée sur la Figure V-18.

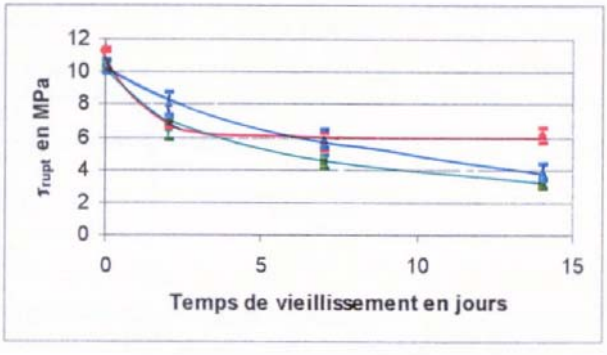


Figure V - 18 : Comparaison des évolutions de τ_{rupt} en fonction du temps de vieillissement (immersion dans de l'eau à 70°C) pour des échantillons de traction cisaillement réalisés sur tôles huilées avec a- l'huile entière (◊), b- la fraction polaire de l'huile (Δ) et c- un mélange additifs fraction minérale de l'huile (□).

Avant vieillissement, les assemblages réalisés avec l'huile entière ont un comportement mécanique légèrement meilleur à ceux réalisés avec les fractions considérées. En revanche, après deux jours de vieillissement, la fraction polaire semble avoir tendance à améliorer légèrement la tenue de l'assemblage par rapport à l'huile entière et au mélange additifs + huile minérale.

Après sept jours de vieillissement, aucune différence significative n'est observée entre l'huile entière et la fraction polaire. Par contre, le mélange additifs + huile minérale conduit à une tenue légèrement moins bonne.

Après 14 jours, les fractions de l'huile ont un comportement nettement moins bon que celui de l'huile entière.

La fraction polaire de l'huile semble avoir une légère tendance à améliorer la tenue de l'assemblage pour les temps courts (2 jours). Dans tous les autres cas, les fractions de l'huile conduisent à une tenue inférieure ou égale à celle de l'huile entière.

En conclusion, les résultats illustrés dans la Figure V - 18 démontrent que la formulation de l'huile étudiée permet de limiter la dégradation des assemblages pour de longs temps de vieillissement.

III.2.2. Influence des charges

Une partie des essais de traction cisaillement a été réalisée pour un adhésif chargé avec 50% de Wollastonite. Le Tableau V - 9 répertorie les résultats obtenus selon l'état de la tôle et le temps de vieillissement.

Temps de vieillissement (jours)	*Tôle dégraissée (adhésif chargé)*	*Tôle huilée (adhésif chargé)*
0	9,4 (0,1)	10,8 (0,2)
2	6,8 (0,2)	8,7 (0,6)
7	5,5 (0,6)	5,4 (0,7)
14	5,1 (0,5)	2,9 (0,3)

Tableau V - 9 : Evolution des τ_{rupt}, cf. équation Eq. V - 9, (et écarts types) au cours d'un vieillissement hygrothermique (en immersion dans l'eau à 70°C) pour des éprouvettes de traction cisaillement réalisées avec un adhésif chargé (50 % en poids de wollastonite) et des tôles soit dégraissées, soit huilées (1-2 g/m²).

Pour ces systèmes, la comparaison des évolutions de τ_{rupt} en fonction du temps de vieillissement est représenté sur la Figure V-19

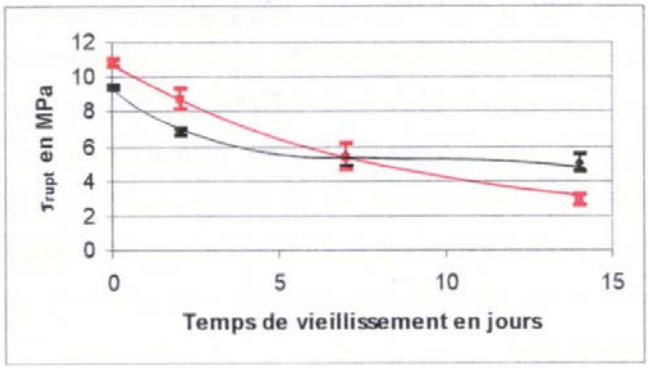


Figure V - 19 : Evolution de τ_{rupt} en fonction du temps de vieillissement (en immersion dans de l'eau à 70°C) pour des assemblages réalisés avec un adhésif chargé (50 % en poids de Wollastonite) sur tôles dégraissées (◊) et huilées à 1-2 g/m² (□).

Cette comparaison met en évidence un rôle positif de l'huile aux temps courts de vieillissement (< à 7 jours) pour les assemblages utilisant un adhésif chargé et néfaste aux temps longs (14 jours). En superposant cette figure avec celle obtenue pour un adhésif non chargé (Figure V - 17), il apparaît que les charges ont tendance à prolonger l'effet bénéfique initial de l'huile au cours du vieillissement (observé à t = 0 jour pour un adhésif non chargé et à t = 0 et 2 jours pour un adhésif chargé), mais détériorent la tenue des joints aux longs temps de vieillissement (14 jours).

III.3. Bilan

La caractérisation des joints collés a été menée au cours du vieillissement en comparant la tenue d'assemblages réalisés en présence et en absence d'huile. Les conditions de vieillissement utilisées ont permis d'étudier la dégradation rapide des propriétés mécaniques de ces assemblages.

L'essai de torsion n'a pas permis de mettre en évidence de différences significatives de comportement en terme de contraintes à rupture pour les échantillons réalisés sur tôles dégraissées et huilées.
Toutefois, le vieillissement s'accompagne d'une chute importante du module de l'adhésif mesuré en torsion. Compte tenu de la dispersion des résultats, la meilleure tenue des

assemblages réalisés sur tôles dégraissées à l'état initial ne peut être considérée que comme une tendance au cours du vieillissement (ne permettant pas de conclure de façon catégorique sur un éventuel effet de l'huile sur le module de l'adhésif lors du vieillissement).
L'observation des faciès de rupture a montrer l'effet néfaste d'une immersion dans de l'eau à 70°C sur l'interface plaque/adhésif des joints (ce que nous attribuons à la diffusion d'eau à l'interface ou à l'interphase métal/polymère, et qui se traduit par une dégradation des propriétés mécaniques des assemblages). Si la rupture a été identifiée comme étant (apparemment) adhésive aux interfaces plaque/adhésif et cylindre/adhésif à l'état initial, le vieillissement conduit à des ruptures soit adhésives, soit cohésives superficielles, mais exclusivement du côté plaque.)

L'utilisation de l'essai de traction cisaillement, dont les incertitudes sont plus faibles, fournit des résultats nuancés. Bénéficiant d'une meilleure tenue à l'état initial en terme de contrainte moyenne à rupture (effet plastifiant de l'huile cf. § II.3), les échantillons réalisés sur tôles huilées semblent se détériorer plus rapidement que leurs homologues dégraissées (temps de vieillissement < 2 jours) mais retrouvent très vite les mêmes performances (t > 2 jours). Une étude de l'influence de la composition d'huile a montrée que sa formulation est optimisée pour limiter la dégradation aux longs temps de vieillissement (les fractions séparées jouant un rôle néfaste).
L'influence de la formulation de l'adhésif a par ailleurs été investiguée. Il semblerait que les charges de type Wollastonite prolongent l'effet bénéfique initial de l'huile, mais détériorent la tenue des joints aux longs temps de vieillissement (14 jours).

La comparaison de l'évolution des propriétés mécaniques des assemblages de torsion et de traction cisaillement (cf. allure de la Figure V - 12 et de la Figure V - 17) met en évidence un meilleur comportement des joints de simple recouvrement au cours du vieillissement. En effet, la contrainte à rupture chute de 50% en moins de 2 jours en torsion, alors qu'il faut environ 14 jours en traction cisaillement.
Nous proposons une interprétation basée sur un argument géométrique pour expliquer (ne serait ce que partiellement) une telle différence : en supposant la chute de propriétés proportionnelle à la quantité d'eau diffusant dans le polymère de volume V, le comportement de celui-ci sera optimal pour une surface S de contact (et donc de diffusion) polymère/eau minimale. Par conséquent, plus le rapport S/V est grand, plus la dégradation du polymère est rapide.

Selon ce raisonnement, la valeur de ce rapport pour une éprouvette de torsion devrait donc être supérieure à celle d'un échantillon de traction cisaillement. Ce calcul est effectué dans le Tableau V - 10 en considérant nos dimensions d'éprouvettes.

	Surface S en mm²	*Volume V en mm³*	*Rapport S/V en mm⁻¹*
Torsion	$2.\pi.e.(r_e + r_i)$	$\pi.e.(r_e^2 - r_i^2)$	$\frac{2}{(r_e - r_i)} = 0,9$
Traction cisaillement	$2.(l + L).e$	$l.L.e$	$\frac{2.(l + L)}{l.L} = 0,2$

Tableau V - 10 : Expressions de la surface S (par laquelle l'eau pénètre dans l'adhésif) et du Volume V des joints de torsion et de traction cisaillement. Calcul du rapport S/V en considérant les valeurs définies dans les paragraphes I.1 et I.2.

Les résultats de ce tableau valident le raisonnement décrit ci-dessus et contribuent à expliquer pourquoi la dégradation des propriétés mécaniques est plus rapide pour les joints de torsion.

IV. DISCUSSION

Dans le présent chapitre, la question du collage de tôles grasses et de la stabilité des liaisons en milieu chaud et humide a été abordée d'un point de vue macroscopique (par opposition aux approches micro et mésoscopique utilisées dans les chapitres précédents). Dans cette optique, des essais d'adhérence en torsion et en traction cisaillement ont été mis au point pour étudier le comportement d'assemblages collés avant et après un vieillissement hygrothermique accéléré. Nos investigations ont été menées de façon à détecter d'éventuelles influences induites par la présence d'huile, par sa formulation, ainsi que par la présence de charges dans l'adhésif.

L'interprétation des essais a été axée sur la comparaison de systèmes avec (grammage de 1 à 2 g/m²) et sans huile au détriment d'analyses fines des faciès de rupture [cf. Foister, 1987 ; Commerçon et Wightman, 1987 ; Stampfer, 1992 ; Eyquem, 1995 ; Jacquet, 1996], des mécanismes de rupture [Maeda et coll., 1988], de la caractérisation de l'éléctrolyte à l'interface métal/polymère [Khorzenko et coll., 1999], des phénomènes et produits de corrosion [Kasperek et coll., 1998], de lixiviation, …

Les principales conclusions concernant les essais que nous avons menés sont discutées ci dessous.

1- A la question : "l'huile a-t-elle une influence sur la tenue d'assemblages collés ?", la réponse dépend entre autre de la nature du test et de la grandeur considérée (Tableau V - 11).

	Influence de l'huile ?				
	En torsion			*En traction cisaillement*	
	τ_r	γ_r	G_a	τ_{rupt}	τ_{mrupt}
Non vieilli	Non	Non	Oui (effet plastifiant)	Oui	Non
vieilli	Non	Non	Non (tendance)	Oui pour T<2 jours	

Tableau V - 11 : Résumé de la détection d'éventuelles influences de l'huile sur les grandeurs mécaniques considérées par les essais de torsion avant et après vieillissement.

Globalement, l'huile n'a pas de forte influence induisant un changement de comportement radical des assemblages pour le système étudié. Néanmoins, l'essai de torsion a permis de montrer le rôle plastifiant joué par l'huile sur l'adhésif à l'état initial (au cours du vieillissement, cette différence s'amenuise et ne peut plus être considérée comme significative : il s'agit d'une tendance). L'utilisation d'éprouvettes de traction cisaillement a également permis de mettre en évidence un effet bénéfique initial (en terme de τ_{rupt})[5] et néfaste après 2 jours de vieillissement. Au delà, les valeurs de contraintes en présence et en absence d'huile sont sensiblement similaires.

Les faibles différences existantes entre les éprouvettes préparées sur tôles dégraissées et huilées sont tout à fait cohérentes avec les conclusions des chapitres 3 et 4. En effet, il a été prouvé que la majorité de l'huile diffuse bien dans l'adhésif (chapitre 3) et rapidement (chapitre 4) conduisant à un matériau relativement homogène. Le fait de ne pas trouver de différences significatives de tenue des assemblages collés réalisés sur tôles huilées et dégraissées confirme donc la bonne compatibilité du couple huile/adhésif étudié (telle que nous l'avons démontré dans le chapitre 4). Ce résultat tend à valider l'utilisation du test

[5] La contrainte maximale à rupture τ_{rupt} déduite de l'approche de Volkersen est en revanche analogue sur tôles huilées et dégraissées.

proposé au chapitre 4 § I.4.3.2 comme test prédictif de la capacité de couples lubrifiant/adhésif à former des assemblages collés de qualité (c'est-à-dire de tenue voisine à celle d'un assemblage analogue exempt d'huile).

(Il est à noter que les écarts types fournis au cours de ce chapitre sont relatifs à la population considérée. Par conséquent, les faibles différences entre les systèmes dont les écarts types ne se recouvrent pas sont à considérer comme des tendances et non comme des différences significatives.)

D'autres auteurs ont abordés la question de l'influence ou non influence de l'huile sur le comportement mécanique d'assemblages collés (cf. chapitre 1 § IV.2.2) :

- certains concluent que l'huile ne modifie pas de façon significative le comportement des joints adhésifs [Commerçon et Whightman, 1987 ; Minichelli et Holmesfarley, 1991 ; Jones et Williams, 1995 ; Ogawa et Hongo; 1997],
- d'autres voir les mêmes mais pour d'autres adhésifs ont mis en évidence un effet bénéfique de l'huile [Foister et Schroeder, 1987 ; Arnold, 1989 ; Foister et coll., 1989 ; Jacquet, 1996 ; Kucza et coll., 1997 ; Ogawa et coll., 1999],
- et d'autres encore où les mêmes pour d'autres adhésifs un effet néfaste [Natale, 1989; Jacquet, 1996 ; Yorkgitis, 1997 ; Ogawa et coll., 1999]

En fait, comme cela a été souligné dans le chapitre 1, chaque système tôle/lubrifiant/adhésif constitue un cas particulier pour lequel l'huile peut jouer un rôle complexe conduisant à un effet soit positif, soit neutre (c'est le cas avec notre système), soit négatif. Notre conclusion rejoint celles de Jacquet [1996] et de Ogawa et coll. [1999].

2- L'étude des parties constitutives séparées de l'huile a montré que la partie polaire à tendance à améliorer la tenue des joints aux temps courts de vieillissement (< 2 jours). En revanche, elle joue un rôle néfaste au delà de 2 jours. Ce comportement particulier de la partie polaire est probablement à relier avec le fait qu'une fraction de cette partie (attribuée aux esters de l'acide oléique) demeure dans les premiers microns de l'interphase (~4 %, cf. chapitre 3 § III.1).

Il faut toutefois souligner le rôle clef qu'est susceptible de jouer la concentration en additifs dans l'huile entière. En effet, nous avons exprimé dans le chapitre 4 que la majorité des additifs demeurent en surface de la tôle, même après cuisson de l'adhésif. Or, si ces additifs ont un rôle neutre sur l'adhérence quand ils sont présents en faible proportion (comme dans l'huile entière), il est probable que leur rôle devienne néfaste quand ils sont présents en forte concentration (comme dans le mélange 50/50 : additifs/fraction minérale de l'huile), par exemple, en empêchant les liaisons métal/polymère de s'établir.

L'ensemble des résultats nous conduit à la conclusion suivante : la formulation de l'huile est idéale pour ne pas dégrader les performances de l'assemblage aux temps longs.

3- L'emploi d'un adhésif chargé avec 50% en poids de Wollastonite abaisse les contraintes à rupture par rapports aux systèmes non chargé. Au cours des deux premiers jours de vieillissement, les charges semblent prolonger l'effet bénéfique initial de l'huile (observé à l'état initial avec et sans charges), mais accélèrent la dégradation des performances mécaniques aux temps longs.

   En absence de vieillissement, Hong [1992] et Ogawa et coll. [1999] ont démontré le rôle prédominant des charges sur le comportement (τ_{rupt} en traction cisaillement) d'assemblages collés sur tôles grasses. Ainsi, cette dernière équipe a mis en évidence un effet positif des charges de silice. Cet effet est d'autant plus marqué que la concentration en charges augmente, ce que les auteurs attribuent à l'adsorption/absorption de l'huile par les charges de SiO_2 (de haute surface spécifique).

4- L'analyse sommaire des faciès de rupture obtenus sur les éprouvettes de torsion a mis en évidence une diffusion d'eau à l'interface métal/polymère lors du vieillissement, fragilisant de ce fait cette zone de l'assemblage. Nos conclusions recoupent à ce titre celles d'autres travaux du laboratoire [Zanni Deffarges, 1994 ; Zanni Deffarges et Shanahan, 1995].

   La chute des propriétés mécaniques induite par la diffusion d'eau est un phénomène partiellement réversible ayant déjà fait l'objet de nombreux travaux pour des adhésifs époxydiques massifs [De Néve, 1993 ; De Néve et Shanahan, 1995 ; Grave et coll., 1998 ; Chiang et Fenandez-Garcia, 1999 ; Vanlandingham, 1999 ; Zhou et Lucas, 1999] mais aussi des assemblages métal/polymère [Holubka et coll., 1989 ; Dickie et coll., 1990 ; Zanni Deffarges 1994 ; Zanni Deffarges et Shanahan, 1995].

   Pour un système analogue au nôtre (tôle galvanisée/huile industrielle/adhésif époxydique industriel), Jacquet [1996] a montré que la présence d'huile favorise les ruptures cohésives superficielles au détriment des ruptures adhésives et mixtes (observées sans huile) aussi bien avant qu'en cours de vieillissement hygrothermique. Cet effet est plus marqué pour un acier galvanisé qu'électrozingué.

D'un point de vue expérimental, les valeurs numériques fournies par les essais de torsion (de l'ordre de 35 MPa à l'état initial) ne sont pas comparables à celles obtenues par traction cisaillement (environ 18 MPa pour la contrainte maximale à rupture selon l'approche de Volkersen) pour les raisons suivantes : la torsion est une sollicitation en cisaillement pure alors que la traction cisaillement est une sollicitation plus complexe ; les épaisseurs et formes

des joints sont différents. Par ailleurs, si la torsion permet de remonter aux grandeurs caractéristiques de l'adhésif (τ_r, G_a), la mise en œuvre des échantillons est longue et délicate et les résultats présentent une dispersion importante. A *contrario*, la traction cisaillement fournit des valeurs plus reproductibles (faible écart type) mais ne peut être utilisée pour caractériser finement ce qui se passe au sein de l'adhésif. Néanmoins, les différences d'évolutions des grandeurs mécaniques entre les deux types d'essais considérés ont pu être expliquées sur la base de considérations géométriques.

Les courbes de vieillissement font état d'une chute rapide des propriétés mécaniques de l'adhésif étudié. Un facteur pouvant être invoqué pour expliquer une telle chute est la formulation de l'adhésif, qui dans notre cas est modèle (4-5 composants), alors que les formulations industrielles comprennent plusieurs dizaines de composants. Pour exemple, Hong [1992] et Ogawa [Ogawa et Hongo 1997 ; Ogawa et coll., 1999] ont montré que l'adjonction d'agent flexibilisant (CTBN) améliore les performances (en terme de contrainte à rupture) des joints adhésifs de type époxydique notamment au cours du vieillissement. Un autre facteur pouvant expliquer la chute rapide des propriétés mécaniques est la sévérité des conditions de vieillissement (immersion dans de l'eau distillée à 70°C). En effet, si la température de vieillissement représente environ Tg – 50°C à l'instant initial ; après 14 jours de vieillissement la Tg de la colle époxydique modèle n'est supérieure que de 10°C à la température de vieillissement, ce qui accélère la dégradation de l'adhésif.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les constructeurs automobiles réalisent des assemblages collés en utilisant des tôles huilées à un grammage de 1 à 3 g/m². Or, à l'heure actuelle, il est impossible de prédire si un système tôle/huile/adhésif fournira ou non un assemblage collé de qualité sans avoir recours à des essais mécaniques longs (avant et après vieillissement). Dans ce contexte, les objectifs de la thèse étaient de fournir des démarches et méthodes permettant d'expliquer comment l'adhésif s'accommode de l'huile (initialement présente entre lui et la tôle) et de déterminer le rôle et l'influence de l'huile sur la tenue des assemblages réalisés sur tôles grasses ainsi que les paramètres clefs contrôlant la qualité de tels assemblages.

Dans cette optique, nous avons rappelé dans le premier chapitre les concepts de base que sont l'adhésion et l'adhérence. Puis, après une synthèse des connaissances concernant les adhésifs de type époxydique, nous avons présenté le contexte du collage dans l'industrie automobile, ses avantages et limitations, ce qui nous a permis de définir clairement la problématique de notre étude et de l'approche adoptée.

Le deuxième chapitre est consacré aux matériaux et techniques expérimentales. Ainsi, la nature et les caractéristiques de chaque constituant du système tôle galvanisée/huile/adhésif modèle ont été présentées. Par ailleurs, les méthodes et protocoles de préparation des constituants ont été décrits car, rappelons le, leur maîtrise constitue une condition indispensable à la reproductibilité des résultats. De plus, nous avons développé des outils pour étudier les surfaces et interfaces, notamment une cellule ATR (Attenuated Total Reflexion) chauffante et un appareillage de mouillage en température. Enfin, une description des techniques d'élaboration, d'essai et de test des joints de torsion et de traction cisaillement a été effectuée.

Le chapitre 3 s'est intéressé à la question du devenir de l'huile et à celle de l'identification des phénomènes permettant le contact adhésif/substrat quand ces deux constituants sont initialement séparés par un film d'huile. Pour ce faire, une approche multi-technique a permis de tester les hypothèses de chassage thermodynamique de l'huile (par

mouillabilité, par ATR, par fracture cryogénique et observation au microscope électronique à balayage ou MEB) et de diffusion de l'huile dans l'adhésif (par marquage de l'huile, par observation MEB de coupes transverses d'adhésif cuit dans des conditions de grammages infini et par cartographie infrarouge).
Appliquées au système qui nous intéresse, ces méthodes ont montré que le phénomène de chassage thermodynamique est négligeable comparé à celui de diffusion de l'huile dans l'adhésif. Nous avons également souligné que la contribution polaire de l'énergie libre de surface de l'huile est un des paramètres clefs contrôlant l'importance relative de ces deux phénomènes.
La localisation de l'huile dans l'adhésif a permis de mettre en évidence le comportement dual du lubrifiant. En effet, si la majorité de l'huile diffuse sur plusieurs centaines de microns (150-200 µm pour la partie minérale de l'huile, 200-300 µm pour l'essentiel de la partie polaire), une minorité (esters de l'acide oléique) demeure dans les premiers microns de l'interphase.
Par ailleurs, en considérant un adhésif chargé avec de la Wollastonite, nous avons démontré l'existence d'une interphase exempte de charges dont l'épaisseur correspond approximativement à celle de la couche initiale d'huile.

L'étude de la dynamique des phénomènes pouvant se dérouler à l'interphase au cours du cycle thermique de réticulation fait l'objet du chapitre 4. Deux approches complémentaires ont été envisagées et mises au point : la première a permis de suivre *in situ* la formation de l'interphase et par voie de conséquence les phénomènes s'y déroulant (diffusion d'huile et de l'adhésif, réticulation, …) ; la seconde a rendu possible le suivi continu de l'étalement de l'adhésif.
Ainsi, nous avons prouvé que l'huile diffuse de la surface vers l'adhésif massique rapidement (en moins de 11 minutes pour notre cycle de cuisson, soit entre 60 et 140 °C) et que le paramètre limitant contrôlant la diffusion est, dans notre cas, la viscosité de l'adhésif.
En outre, pour les grammages considérés (1-3 g/m²), nous n'avons pas observé de modifications, en termes de mécanisme et cinétique de réticulation, induite par la présence du lubrifiant. Pour notre système, les phénomènes de diffusion d'huile et de réticulation de l'adhésif sont consécutifs. Or, la compétition entre ces deux processus ayant une incidence directe sur la tenue de l'assemblage, nous suggérons d'utiliser cette comparaison comme test prédictif de l'aptitude du couple huile/adhésif à former des assemblages collés de qualité.
Bien que le lubrifiant ne semble pas modifier les réactions de réticulation, nous avons pu mettre en évidence une dissolution plus rapide du durcisseur DDA dans le prépolymère

DGEBA, la formation d'un film précurseur d'adhésif au delà des limites macroscopiques de la goutte et une modification de la cinétique d'étalement de l'adhésif induite par la présence d'huile. De plus, la comparaison de ces deux approches s'accorde à montrer que la zone de quasi invariance de l'angle de contact au cours de la cuisson coïncide avec la plage de température pour laquelle l'huile diffuse dans l'adhésif.
Après réticulation, il existe à chaud une faible quantité d'huile détectée à l'interphase. Il s'agit essentiellement d'additifs et d'esters de l'acide oléique (corroborant les observations du chapitre 3). En revanche, un phénomène de retour d'huile vers l'interphase a été mis en évidence lors du refroidissement.
L'étude de l'adhésif contenant de la Wollastonite a montré que ces charges contrôlent la diffusion de l'huile, semblent catalyser la réaction de réticulation et évitent le retour d'huile lors du refroidissement.
En bref, ce chapitre a permis d'identifier quelques paramètres clefs contrôlant la compatibilité huile/adhésif. Il s'agit de la viscosité de l'adhésif, des charges, de la solubilité et donc de la réticulation (au travers de la cinétique d'évolution de la masse moléculaire).

Des essais mécaniques ont été menés dans la chapitre 5 dans le but de compléter, par une approche macroscopique, les observations micro et mésoscopiques effectuées dans les chapitre 3 et 4. Pour ce faire, nous avons caractérisé le comportement mécanique en torsion et traction cisaillement d'assemblages collés, à la fois avant et après vieillissement hygrothermique. Pour cela, nous avons comparé les résultats de tenue de joints en présence et absence d'huile. Il apparaît que le lubrifiant étudié n'a globalement pas ou peu d'influence sur la robustesse des assemblages. Ceci est tout à fait en accord avec les conclusions du chapitre 4 et tend à valider le test prédictif proposé alors.
L'étude séparée des différentes parties constitutives de l'huile a révélé que la formulation de l'huile est idéale pour ne pas dégrader les performances de l'assemblage, surtout aux temps longs de vieillissement.

En définitive, notre étude a permis d'atteindre l'objectif que nous nous étions fixé, à savoir une meilleure compréhension des phénomènes et mécanismes régissant le collage de tôles huilées, l'identification de paramètres favorables à un collage de qualité (et à la bonne tenue mécanique des assemblages) et même la proposition d'un test prédictif. Au delà de la caractérisation de notre système particulier, nos travaux ont été menés de façon à fournir et valider des démarches et appareillages utilisables pour une large gamme de systèmes,

modèles ou industriels : tôle (acier nu, électrozingué, galvanisé, inoxydable, chromaté, …), lubrifiant ou revêtement organique (huile ou prélubrifié à sec, peinture, …), adhésif (époxydique, acrylique, mastic, …).

Il existe de nombreuses perspectives aux travaux que nous avons menés. Toutefois, il nous paraît particulièrement important de poursuivre nos investigations sur les thèmes de recherches identifiés dans ce mémoire (cf. chapitre1 § IV.3.1), par exemple en appliquant les démarches et appareillages mis au point à d'autres systèmes posant problème industriellement, ou encore en poursuivant l'étude de l'influence et de la formulation des constituants de l'assemblage (analyse de l'effet d'autres constituants de l'adhésif, d'une huile modèle, …).
Par ailleurs, nous préconisons également d'étudier les thèmes de recherches non abordés par nos travaux expérimentaux. Citons notamment : l'analyse de la nature et quantité des liaisons chimiques se développant entre le métal et le polymère (et surtout l'influence de l'huile sur celles-ci), ou encore l'influence de la nature et de l'état de surface de la tôle. Sur ce dernier point, il est envisageable de métalliser le cristal de la cellule ATR chauffante que nous avons développé dans le but de parfaire la caractérisation des interphases tôle/huile/adhésif. En effet, ceci permettrait de prendre en compte l'influence du paramètre métal sur les phénomènes d'interphase et ouvrirait, à ce titre, un nouveau champ d'investigation.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

ADAMS R.D., WAKE W.C., "Structural Adhesive Joints in Engineering", Elsevier Applied Science Publishers, (1986)

AMDOUNI N., "Caractérisation et rôle d'une interphase élastomère au sein de matériaux composites polyépoxy/renfort de verre", Thèse INSA Villeurbanne, (1989)

ANDREWS E.H., KINLOCH A.J., "Mechanics of Adhesive Failure", *Proc. Roy. Soc. London*, **A332**, pp 385 - 414, (1973)

ARMSTEAD J.C., ″Precipitated Calcium Carbonate's Particle size, Surface treatment Affect Sealent Rheology″, *Adhesives Age*, pp 18 - 22, (July 1997)

ARNOLD J.R., "Adhesive Bonded″, *Automotive Eng.*, **97**, pp 39 - 44, (1989)

BERTHONNEAU C., VILLOUTREIX G., "Conditions de réticulation de résines thermodurcissables par analyse calorimétrique différentielle", *Matériaux et Technique*, **6**, p 67, (1979)

BIKERMANN J.J., "The Science of Adhesive Joints", Academic Press, (1961)

BISTAC S., "Rôle et caractéristique d'interface et d'interphase dans les propriétés des structures amortissantes", Thèse de doctorat, Mulhouse, (1992)

BOUCHET J., BENTADJINE S., ROCHE A.A., "Formation et Caractérisation des Interphases", Proceeding de JADH'99, La Bourboule, France, pp 171 - 173, (1999)

BOWDITCH M.R., "The Durability of Adhesive Joints in the Presence of Watrer", *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **16**, pp 73 - 79, (1996)

Brevet GB A 1484 797, MINA UK SEC for Defense,(1977)

Brevet JP A 58 083 031, TOHO BESLON KK (TOXF), (1983)

Brevet JP 63 227 681, UBE INDUSTRIES KK and MFG, (1988)

Brevet JP 63 227 686, UBE INDUSTRIES KK, (1988)

Brevet JP 02 045 587, UBE INDUSTRIES KK, (1990)

Brevet CN 103 3283, RES INST ENVIRONMEN, (1990)

Brevet EP 05 18 067, BEIERSDORF AG, (1992)

Brevet JP 05 271 640, UBE INDUSTRIES KK, (1993)

Brevet JP 05 30 2073, TOYODA GOSEI KK, (1993)

BRUYNE N.A. de, in "Adhesion and Adhesives", N.A. de BRUYNE and R. HOWINK, Ed. Elsevier, [1951]

BRYANT R.W., DUKES W.A., "The Measurement of Shear Strength of Adhesive Joints in Torsion", *Brit. J. Appl. Phys*., **16**, pp 101 - 108, (1965)

BUFFETEAU T., DESBAT B., EYQUEM D., "Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Microspectrometry : Theory and Application to Polymer Samples", *Vibrational Spectroscopy*, **11**, pp 29 – 36, (1996)

CANOURGUES N., SIMON C., ″Influences des paramètres liés au substrat (rugosité, propreté de surface) sur la mouillabilité des surfaces zinguées - Approche Acido - Basique″, Rapport Sollac CED/97/5039/NLT, (1997)

CHALLA S.R., WANG S.Q., KOENIG J.L., "In Situ Diffusion Studies Using Spatially Resolved Infrared Microspectroscopy", *Applied Spectroscopy,* **50** (11), pp 1339 – 1344, (1996)

CHEVALIER A., "Guide du dessinateur industriel", 15ème édition, Ed. Hachette Technique, Paris, Ch. 56, p 257, (1984)

CHIANG M.Y.M., FERNANDEZ-GARCIA M., "The Effect of Hygrothermal Aging on Swelling and Tg Depression for a Particle-Filled, Epoxy-Based Adhesive", Adhesion Society, Proceeding of the 22nd Annual Meeting, Panama City Beach Florida, United States, pp 218 - 220, (1999)

COMMERCON P., WIGHTMAN J.P., ″The Application of Surface Analysis Techniques in the Adhesive Bonding of Oily Automotive Steel″, *J. Adhesion*, **22**, pp 13 - 21, (1987)

CRANK J., "The mathematics of diffusion", Ed. Oxford University Press, London, ch. II, pp 9 – 25, (1956)

DAVIES J.T., RIDEAL E.K., "Interfacial Phenomena", Ed. Academic Press, New York, ch. VIII, pp 343 - 442, (1963)

DEBONTRIDE H., VERCHERE D., "Etude de Couche de Chromatation sur Acier Revêtu par Spectroscopies FTIR et Raman : Application aux Propriétés d'Adhérence", *La Revue de Métallurgie*, pp 645 – 659, (1995)

DEBSKI M., SHANAHAN M.E.R. and SCHULTZ J., ″Mechanisms of Contaminant Elimination Oil - Accomodating Adhesives : part 1 : Displacement and adhesion″, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **6**, pp 145 - 149, (1986 - a)

DEBSKI M., SHANAHAN M.E.R. and SCHULTZ J., ″Mechanisms of Contaminant Elimination Oil - Accomodating Adhesives : Part2 : A Model of the Process Involved″, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **6**, pp 150 - 152, (1986 - b)

DEGUSSA, ″Noirs pigmentaires pour encre d'impression, peintures et matières plastiques″, Pig. 804205691 Ha, (1988)

DEGUSSA, ″Synthetic Silicas for Sealants″, Technical Bulletin Pigments, **63**, (1997)

DELPHIN J., "L'apport des charges à l'amélioration des propriétés physico-chimiques des matières plastiques", MOFFIS 91, International Symposium, Le Mans, France, pp 113 - 122, (1991)

DE'NEVE B., "Etude du vieillissement hygrothermique de joints collés adhésif époxydique/aciers : relations entre l'évolution des propriétés mécaniques et les modifications physico-chimiques de l'adhésif et de l'interface", Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, (1993)

DE'NEVE B. and SHANAHAN M.E.R., "Effects of Humidity on an Epoxy Adhesive", Int. J. Adhesion and Adhesives, 12 (3), pp 191 - 196, (1992)

DE'NEVE B. and SHANAHAN M.E.R., "Physical an Chemical Effects in an Epoxy Resin Exposed to Water Vapour", *J. Adhesion*, **49**, pp 165 - 176, (1995)

DERYAGIN B.V., KROTOVA N.A., KARASSEV V.V., KIRILLOVA Y.M., ALEINIKOVA I.N., Proceeding of the 2nd Int. Congress on Surface Activity – III, Butterworth, London, p 417, (1957)

DEVELAY R. "Matériaux métalliques – Alliage d'Aluminium de Transformation" dans "Technique de l'Ingénieur", M2 III, p M446-1, (1996)

DICKIE R.A., HOLUBKA J.W., DEVRIES J.E., "Interfacial Chemistry of Corrosion–Induced Bond Degradation for Epoxy/dicyandiamide Adhesive Bonded to Cold-Rolled and Galvanized Steels", *J. Adhesion Sci. Technol.*, **4** (1), pp 57 - 67, (1990)

DIGBY R.P. and SHAW S.J., "The International Collaborative Programme on Organosilane Coupling Agents : an Introduction", *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **18**, pp 261 - 264, (1998)

DRAKE R., SIEBERT A., "Elastomer-Modified Epoxy Resins for Structural Applications", *SAMPE Quaterly*, **6** (4), AB-11, (1975)

DUTTA A., RYAN M.E., "Effect of Fillers on Kinetics of Epoxy Cure", *J of Appl. Polymer Sci.*, **24**, pp635 - 649, (1979)

EKSGASIT S. and ISHIDA H., "Optical Depth Profiling by Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy: A New Approach", *Applied Spectroscopy*, **50** (9), pp 1187 – 1195, (1996)

ERATH E.H., SPURR R.A., *J. of Polym. Sci*, **35**, p 390, (1958)

ESPUCHE E., GALY J., GERARD J.F., PASCAULT J.P., SAUTEREAU H., "Influence de la Densité de Réticulation et de la Flexibilité des Chaînes sur les Propriétés Mécaniques de Réseaux Epoxydes modèles", *La Revue de Métallurgie*, pp 1017 - 1026, (Septembre 1995)

EYQUEM D., "Comportement au choc d'assemblages tôle/adhésif/tôle : caractérisation physico-chimique des différents constituants et des joints collés après rupture", Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, (1995)

FERNANDEZ E., FLANDIN-REY Y., VERCHERE D., "Vieillissement hygrothermique des systèmes Extragal/époxy", Rapport IRSID RI 92.650, (1992)

FERNANDEZ E., VERCHERE D., BALLADON, "Vieillissement hygrothermique des résines époxydiques modifiées à l'impact pour le collage d'aciers revêtus", Rapport IRSID RC 94.602, (1994)

FOISTER R.T., ″Adhesion Bonding to Galvanized Steel. II. Substrate Chemistry, Morphology and Bond Failure Analysis″, *J. Adhesion*, **24**, pp 279 - 313, (1987)

FOISTER R.T., NIKS L.F., BARKER M.J., "Strength Loss Mechanisms for Adhesive Bonds to Electroplated Zinc and Cold Rolled Steel Substrates Subjected to Moist Environnements″, *J. Adhesion*, **30**, pp 105 - 118, (1989)

FOISTER R.T., SCHROEDER K.J., "Adhesive Bonding to Galvanized Steel. I. Lap Shear Strengths and Environmental Durability″, *J. Adhesion,* **24**, pp 259 - 278, (1987)

FOWKES F. M., "Attractive forces at interfaces", *Ind. Eng. Chem.,* **56** (12), pp 41-54, (1964)

FOWKES F. M., KACZINSKI M.B., DWIGHT D.W., ″Characterisation of Polymer Surface Sites with Contact Angles of Test Solution″, *Langmuir*, **7**, pp 2464 - 2470, (1991)

FRANCOIS D., PINEAU A., ZAOUI A., "Comportement mécanique des matériaux", Ed. Hermés, chapitre 3, pp 313 - 398, Paris, (1995)

GAILLARD F., ″Dépôt et analyse de films ultra-minces de matériaux organiques sur métal pour l'étude de phénomènes aux interphases″, Rapport IRSID RI 91604, (1991)

GAILLARD F., PEILLEX E., ROMAND M., VERCHERE D., HOCQAUX H., "Influence of Surface Treatments of Hot Dip Galvanised Steels on their Acid – Base Properties and on their Reactions with some Organic Compounds", *Surface and Interface Analysis*, **23**, pp 307 – 312, (1995)

GAILLARD F., ROMAND M., VERCHERE D., HOCQAUX H., "Zinc Coated Steel/Epoxy Adhesive Systems : Investigation of the Interfacial Zone by FTIR Spectroscopy", *J. Adhesion*, **46**, pp 227 - 241, (1994)

GALY J., "Mécanisme de réaction entre un prépolymère époxyde et un durcisseur cyanoguanidine - Caractérisation des réseaux obtenus", Thèse Doct. d'Etat : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 231p, (1985)

GARDETTE J.L., "Caractérisation des polymères par spectroscopie optique", dans Technique de l'Ingénieur, traité plastiques et composites, pp AM 3271 1 – AM 3271 11, (1996)

GENNES P.G. de, "Wetting: Statics and Dynamics", *Rev. Mod. Phys.*, **57** (3), pp 827 - 863, (1985)

GENT A.N., PETRICH R.P., "Adhesion of Viscoelastic Materials to Rigid Substrates", *Proc. Roy. Soc. London*, **A310**, p 433, (1969)

GENT A.N., SCHULTZ J., "Effect of Wetting Liquids on the Strength of Adhesion of Viscoelastic Materials", *J. Adhesion*, **3**, pp 281 - 294, (1972)

GEORGE B., TOUYERAS F., GROHENS Y., VEBREL J., "Spectroscopic and Mechanical Evidence of the Influence of the Substrate on an Anaerobic Adhesive Cure", *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **17**, pp 121 - 126,(1997)

GILLESPIE T., RIDEAL E., "The Deformation and Strength of Napkin-Ring Metal/Adhesive/Metal Joints", *J. colloid Science*, **11**, pp 732 - 747, (1956)

GLASSTONE S., "Textbook of Physical Chemistry", Ed. D. van Nostrand Company Inc., Princeton, US, Second Edition, ch VII, pp 479 – 523, (1946)

GOLAND M., REISSNER E., "Stresses in Cemented Joints", *Journal of Applied Mechanics, Transactions of the American Society of Mechanical Engineers*, **66**, pp A17 – A27, (1944)

GOODRICH B.F., ″HYCAR Reactive Liquid Polymers″, Fiche technique, Réf. AB-250, (1986)

GOULDING T.M., in "Handbook of Adhesive Technology", A. PIZZI and K.L. Mittal Eds., Dekker, New York, Chap. 33, (1994)

GRAINDORGE S., "Etude expérimentale et théorique du comportement viscoélastique non-linéaire des matériaux composites", Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, (1998)

GRAVE C., MCEWAN I., PETHRICK R.A., "Influence of Stoichiometric Ratio on Water Absorption in Epoxy Resins", *J. of Appl. Polym. Sci.*, **69**, pp 2369 - 2376, (1998)

GRENIER-LOUSTALOT M.F., BENTE M.P., GRENIER P., "Réactivité du dicyandiamide vis-à-vis des groupements O et N- époxyde -1- Mécanisme réactionnel", *Eur. Polym. J.*, **27** (11), 1201-1216, (1991)

GREIVELDINGER M., "Formation au sein d'une matrice thermoplastique de billes thermodurcies par séparation de phase induite par réaction radicalaire″, Rapport de 2ème année EAHP, Strasbourg, (1996)

GREIVELDINGER M., "Mécanismes d'adhésion sur tôles grasses", Rapport IRSID RI 98.003, (1998)

GUERDER Elisabeth, ″Etude des interactions Métal / Polymère par spectroscopie IR sous incidence rasante″, Rapport de stage IRSID, (1996)

HAGNAUER G.L., DUNN D.A., "Dicyandiamide Analysis and Solubility in Epoxy Resins", *J. of Appl. Polym. Sci.*, **26**, pp 1837 - 1846, (1981)

HAÏDARA H., "Etude de la cohésion et de l'adhésion de revêtements protecteurs minéraux et organiques sur acier", Thèse de l'Université de Haute Alsace, Mulhouse, (1985)

HARE C.H., "Mechanisms of corrosion protection with surface-treated wollastonite pigments", *Paint and Coatings Industry*, **14** (3), pp 74 – 82, (1998)

HARRICK N.J., "Internal Reflection Spectroscopy", Ed. Interscience Publishers, ch II – IV, pp 13 – 145, (1966)

HARRIS J.A., TOD D.A., "The Role of Bulk Adhesive Property Measurements on the Life Assessment of Adhesive Joints for Automotive Applications", Euradh'96, Inst. of Materials Ed., pp 449 - 454, (1996)

HOLUBKA J.W., BALL J.C., "Molecular Modelling of Reduction Reactions of Dicy on Zinc : a Theoretical Study of Epoxy Adhesives Galvanised Steel Adhesion", *J. Adh. Sci. Tech.*, **4** (6), pp 443 – 452, (1990)

HOLUBKA J.W., CHUN W., DICKIE R.A., "Durability of Adhesive Bonds to Zinc-Coated Steels : Effects of Corrosive Environments on Lap Shear Strength", *J. Adhesion*, **30**, pp 173 - 183, (1989)

HONG S.G., "The performance of epoxy adhesives on clean and oil-contaminated metal substrates", Ph. D., University of Cincinnati, 192p, (1992)

HONG S.G, BOERIO F.J., "Adhesive Bonding of Oil-Contaminated Steel Substrates″, *J. Adhesion*, **32**, pp 67 - 68, (1990)

HONG S.G, BOERIO F.J., ″Assimilation of Oil from Metal Surfaces by Epoxy Adhesives : XPS and ATR Analyses″, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **55**, pp 437 – 449, (1995)

HONG S.G, SHU X., "ATR Analysis of the Oil-Absorption Ability to a Two-Part Epoxy Adhesive on Oil-Contaminated Metal Substrates″, *J. Polymer Sci. : Part B : Polymer Physics*, **32**, pp 2421 – 2433, (1994)

HUH C., SCRIVEN L.E., "Hydrodynamic Model of Steady Movement of a Solid/Liquid/Fluid Contact Line", *J. Colloid Interface Sci*., **35** (1), pp 85 – 101, (1971)

IKEGAMI K., FUJII T., KAWAGOE H., KYOGOKU H, MOTOIE K., NOHNO K., SUGIBAYASHI T., YOSHIDA F., "Benchmark Tests on Adhesive Strengths in Butt, Single and Double Lap Joints and Double-Cantilever Beams", *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **16** (4), pp 219 - 226, (1996)

JACQUET D., CORNU M.J., FERNANDEZ E., VERCHERE D., ″Collage des aciers revêtus pour l'industrie automobile. Influence de la chimie de surface des substrats galvanisés et électrozingués sur la formation de l'interphase acier zingué/adhésif époxy″, Rapport IRSID RI 98.028, (1998)

JACQUET D., ″Aptitude au collage des aciers galvanisés et électrozingués mesurée au moyen de tests de traction cisaillement et de clivage en coin. Influence de l'adhésif, du substrat, de l'état de propreté et du vieillissement en humidotherme sur les faciès de rupture″, Rapport IRSID CMO 96.N20, (1996)

JASPER J.J., "The Surface Tension of Pure Liquids Compounds", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1** (4), pp 841 – 980, (1972)

JHA A., DUTTA B., BHOWMICK A.K., "Effect of Fillers and Plasticizers on the Performance of Novel Heat and Oil-Resistant Thermoplastic Elastomers from Nylon-6 and Acrylate Rubber Blends", *J. Appl. Polymer Sci.*, **74** (6), pp 1490 - 1501, (1999)

JONES T.B. and Williams R.A., "The Effect of Environment and Temperature on the Long Term Durability of Adhesive Bonded Joints in Zinc and Organic Coated Steels", British Steel Technical, FRW 334-7941, (1995)

JUHEL G., JACQUET D., "Simulation du vieillissement d'un revêtement organique en milieu agressif", Note N IRSID CMO 93/30, (1993)

KAELBLE D.H., ″Dispersion - Polar Surface - Tension Properties of Organic Solids″, *J. Adhesion*, **2**, pp 66 - 81, (1970)

KAELBLE D.H., "Physical and Chemical Properties of Cured Resins", in "Epoxy Resins, Chemistry and Technology", Ed. C.A. May and Y. Tanaka, Chap. 5, pp 327 - 369, (1973)

KAELBLE D.H., MOACANIN J., GUPTA A., in "Epoxy Resins, Chemistry and Technology", C.A. May Ed., Dekker, New York, 2nd Edition, Chap. 6, (1988)

KASPEREK J., VERCHERE D., JACQUET D., PHILLIPS N., "Analysis of the Corrosion Products on Galvanized Steels by FTIR Spectroscopy", *Materials chemistry and Physics*, **56**, pp 205 - 213, (1998)

KATO K., "The Osmium Tetroxyde Procedure for Light and Electron Microscopy of ABS Plastics″, *Polym. Eng. Sci.,* **7**, pp 38 – 39, (1967)

KELLAR E.J.C. and MEHDI TAVAKOLI S., "Fractographic and Cross Section Analysis of Adhesively Bonded Joints Subjected to Fatigue Loading", Adhesion'99 : 7th International Conference on Adhesion and Adhesives, Cambridge, United Kingdom, pp 419 - 424; (1999)

KINLOCH A.J., "Adhesion and Adhesives : Science and Technology", Ed. Chapman and Hall, London, (1987)

KORZHENKO A.A., SHAPOVAL G.S., PUD A.A., "Investigation of Processes Occurring at the Metal/Polymer Coating/Electrolyte Interface", *J. Adhesion*, **71**, pp 55 - 80, (1999)

KUCZA J.C., BUTRUILLE J.R., HANK E., LANCRENON B., "Aluminium As-Rolled Sheet for Automotive Applications – Effect of Surface Oxide on Resistance Spot Welding and Adhesive Bonding Behavior", *Society of Automotive Engineers*, **SP 1251** (970013), pp 11 - 22, (1997)

LAKE G.J., THOMAS A.G., *Proc. Roy. Soc. London*, **A300**, p108, (1968)

LANG T.P. and MALLICK P.K., "Effect of Spew Geometry on Stresses in Single-Lap Adhesive Joints", *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **18**, pp 167 - 177, (1998)

LANG T.P. and MALLICK P.K., "The Effect of Recessing on the Stresses in Adhesively Bonded Single-Lap Joints", *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **19**, pp 257 - 271, (1999)

LAUNAY, dans "Tôles Grasses-Adhésifs : Quel Mariage ?", *Assemblages*, **2**, pp 14 - 20, (1993)

LAW W.C., CHADWICK D.L., TAYLOR H., "Characterisation of Interfaces between Galvanised Steel Substrates and Epoxy Adhesives", Euradh'96, Cambridge, United Kingdom, pp 213 - 218, (1996)

LEE H., NEVILLE K., "Characterization of Uncured Epoxy Resins" and "Epoxy-Resin Curing Mechanisms", in "Handbook of Epoxy Resins", Chapter 4 and 5, Ed. Mc. Graw-Hill, [1982]

LEGROS A, "Etude des propriétés interfaciales entre polypropylène fonctionnalisée et substrat d'acier", Thèse de doctorat, Lyon I, (1991)

LIN Y.G., "Formation et caractérisation d'un réseau époxyde - Effet renforçant d'une interphase élastomère entre une charge et ce réseau", Thèse Doct. d'Etat : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 195p, (1986)

LINOSSIER I., Thèse de doctorat, Université C.Bernard, Lyon I, (1995)

LINOSSIER I., GAILLARD F., ROMAND M., NGUYEN T., "A Spectroscopic Technique for Studies of Water Transport Along the Interface and Hydrolytic Stability of Polymer/Substrate Systems", *J. Adhesion*, **70**, pp 221 – 239, (1999)

LOCQUET N., "Etude des interactions résine époxydique – tôle d'acier galvanisée. Tentative de modélisation de la matrice organique et du substrat", Mémoire CNAM, Paris, (1993)

LU M., SHIM M., KIM S., "Effet of Filler on Cure Behavior of an Epoxy System : Cure Modeling", *Polym. Eng. Sci.*, **39** (2), pp 274 – 285, (1999)

MAEDA S., "Surfaces Chemistry of Galvanized Steel Sheets Relevant to Adhesion Performance", *Progress in Organic Coating*, **28**, pp 227 – 238, (1996)

MAEDA S., ASAI T., FUJII S., NOMURA Y., NOMOTO A., ″Mechanisms of adhesion failure of epoxy galvanized steel sheets exposed to a wet atmosphere″, *J. Adhesion Sci. Technol.,* **2** (4), pp 271 – 286, (1988)

MAGUIRE J.F., PEGGY L. T., LUPKOWSKI M., "The Interphase in Adhesion, Bridging the Gap", *J. Adhesion*, **45**, pp 269 - 290, (1994)

MAHONEY C.L., "Surface Preparation for Adhesive Bonding" in "Handbook of Adhesives", Third Edition, Ed. I. Skeist, ch. 4, p 81, (1990)

MANTEL M. and WIGHTMAN J. P., ″Influence of the Surface Chemistry on the Wettability of Stainless Steel", *Surface and Interface Analysis*, **21**, pp 595 - 605, (1994)

MANTEL M. and WIGHTMAN J. P., ″Energie de surface et adhésion : application aux aciers inoxydables″, in SFA, J Adh'94

MARQUAIS T., BONNAIRE C., SALVADOR G., ″Influence of the Surface Chemistry on the Wettability of Stainless Steel", *Surface and Interface Analysis*, **21**, pp 295 - 305, (1994)

MATAIGNE J.M., "Hot Dip Metallizing" in "The Book of Steel", G. Béranger, G. Henry, G. Sanz, Technique et Documentation, Lavoisier Publishing Inc., France, chapter 26, pp 603 – 626, (1996)

MEATH A.R., "Epoxy Resin Adhesives", in "Handbook of Adhesives", Ed. I. Skeist, 3rd edition, Chap. 19, pp 347 - 358, (1990)

"Metals Handbook, Desk Edition", ch2 : "Mechanical, Physical and Chemical Properties of metals", American Society for Metals, Ohio, USA, p 2.16, (1985)

McBAIN J.W., HOPKINS D.G., *J. Phys. Chem*., **29**, p 188, (1925), cité par KINLOCH A.J., "Adhesion and Adhesives", Ed. Chapman and Hall, (1987)

McEWAN I., PETHRICK R.A., SHAW S.J., "Water absorption in a rubber-modified epoxy resin ; carboxy terminated butadiene acrylonitrile-amine cured epoxy resin system", *Polymer*, **40**, pp 4213 - 4222, (1999)

MIKA T.F., BAUER R.S., in "Epoxy Resins, Chemistry and Technology", 2nd Edition, C.A. May Ed., New York, Chap. 4, (1988)

MINICHELLI J.L., HOLMES FARLEY S.R., "The Mechanisms of Cure Initiation of a Surface-Activated Adhesive", *J. of Adh. Sci. Technol.*, **5**, pp 409 - 420, (1991)

MONTMITONNET P., ″Mise en forme des matériaux : contact outil - produit - lubrifiant″, 1ère réunion du conseil scientifique, Contrat de programme de recherche entre l'IRSID, le CNRS, Pechiney, le Collège de France, l'Ecole Centrale de Lyon, l'Université de Paris XI, l'ENSMP, l'INSA, l'INPT, (1996)

NADAI A., in "Plasticity : A Mechanics of the Plastic State of Matter", Ed. Mc Graw Hill, (1931)

NATALE V.N., "Environmental Durability of Epoxy Adhesive/Galvanized Steel Tensile Shear Joints″, *S.A.E. Tech. Pap. Ser.,* **880532**, pp 2.386 - 2.392, (1989)

OGAWA T., HONGO M., "Fracture Mzcanism and Oil Absorption of an Oil-Accomodating Adhesive″, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **11** (9), pp 1197 - 1209, (1997)

OGAWA T., OCHIAI K., MASUICHI M., ″Simulation Analysis on the Diffusion of a Rust - Preventing Oil into an Oil - Accommodating Adhesive″, *J. Adhesion*, **49**, pp 83 - 96, (1995)

OGAWA T., TAKE NOUCHI T., OSAWA S., ″Effect of Components on Apparent Shear Strength in Oil - Accommodating Adhesive″, *J. Adhesion*, **71**, pp 143 - 152, (1999)

OWENS D.H., WENDT R.C., ″Estimation of the Surface Free Energy of Polymers″, *J. Appl. Polym. Sci*., **13**, pp 1741 – 1747, (1969)

PACKHAM D.E., "The Mechanical Theory of Adhesion-Changing Perceptions 1925–1991", *J. Adhesion*, **39**, pp 137 - 144, (1992)

PAO Y.H., MORMAN K.N., DICKIE R.A., "On the Effect of an Interfacial Layer on the Fracture Behaviour of Interface and Sub-interface Cracks in Single Lap Shear Joints", *J. Adhesion Sci. Technol*., **4** (6), pp 503 – 520, (1990)

PASCUCCI B., ″Etude des mécanismes d'adhésion d'acier revêtu - Formation des interphases Métal /

Polymère″, Rapport de stage IRSID, (1997)

PETIT J.A., "Durabilité des Joints Adhésifs", JADH'97, Session Formation, S^{t} Lary, France, (1997)

PICCIRELLI N., "Propriétés mécaniques et physico-chimiques d'un adhésif structural thermostable : fluage et oxydation", Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, (1997)

PLAZEK D.J., CHAY I.C., "The Evolution of the Viscoelastic Retardation Spectrum During the Development of an Epoxy Resin Network", *J. of Polymer Science B. Polymer Phys.*, **29**, pp 17 - 29, (1991)

POSTON P.E., RIVERA D., UIBEL R., HARRIS J.M., "*In Situ* Detection of Adsorbates at Silica/Solution Interfaces by Fourier Transform Spectroscopy Using a Silica-Coated Internal Reflection Element", *Applied Spectroscopy*, **52** (11), pp 1391-1398, (1998)

QWARZWERKE, ″Tremin 283 Wollastonite″, Fiche technique, (1997)

REIGNIER A., VERCHERE D., DRILLET P., "Etude microstructurale de l'interphase acier zingué/adhésif époxy", Rapport IRSID MPM 97.966, (1997)

RIEW C.K., "Modified Osmium Tetroxyde Strain for the Microscopy of Rubber Toughened Resins″, *J. Polym Sci.,* **9**, pp 2739 - 2744, (1971)

RIVENS J.Y, BOULONNAIS D., BARTHES LABROUSSE M.G., "Etude des mécanismes d'adhérence époxy-zinc", Rapport IRSID RE 90313, (1990)

ROCHE A., "Les théories de l'adhésion et mesure de l'adhérence", *Le Vide, les Couches Minces*, **257**, pp 197 - 230, (1991)

ROSTY R.A., RUSSELL W.J., WEGMAN R.F., LEVI D.W., SICILIANO M., U.S. Army Armament Research and Development Center Technical Report ARSCD-TR-85002, Dover, NJ, (1985-a)

ROSTY R.A., RUSSELL W.J., WEGMAN R.F., LEVI D.W., U.S. Army Armament Research and Development Center Technical Report ARSCD-TR-8402, Dover, NJ, (1985-b)

ROSTY R.A., WEGMAN R.F., ADELSON K.M., GARNIS E.A., LEVI D.W., U.S. Army Armament Research and Development Center Technical Report ARSCD-TR-83011, Dover, NJ, (1993)

SAUNDERS T.F., LEVY M.F., SERINO J.F., "Mechanism of the tertiary amine catalysed dicyandiamide cure of epoxy resins", *J. Polym. Sci. Part A_1*, **5**, 1609 – 1617, (1967)

SAWISKI G.C., "Dynamic Surface Phenomena Associated with the Spontaneous Spreading of Silicone Fluids", in "Wetting, Spreading and Adhesion", J.F. Padday, Ed. Academic Press Inc., London, chapter 16, pp 361 - 375, (1978)

SELIGMAN A.M., HANKER J.S., WASSERKRUG H., DMOCHOWSKI, KATZOFF L., "Histochemical Demonstration of some Oxidized Macromolecules with Thiocarbohydrazine or Thiosemicarbazide and Osmium Tetroxyde″, *J. Histochem. Cytochem.,* **13**, pp 629 – 637, (1965)

SENER J.Y., "Développement de nouvelles méthodologies de mesure de l'adhésion d'assemblages collés et de revêtements sur substrat métallique", Thèse de l'Université Catholique de Louvain, (1999)

SHANAHAN M.E.R., "Adhesion and Wetting : Similarities and differences", Rubber World, p 28, (1991)

SHANAHAN M.E.R., "A Novel Test for the Appraisal of Solid/Solid Interfacial Interactions", *J. Adhesion*, **63**, pp 15 - 29, (1997)

SHANAHAN M.E.R., CAZENEUVE C., CARRE A., SCHULTZ J., "Wetting Criteria in Three Phase Solid/Liquid/Liquid Systems", *J. Chim. Phys.*, **79** (3), pp 241 – 245, (1982)

SHANAHAN M.E.R. and GENNES P.G. de, "Start-up of a Reactive Droplet", *C. R. Acad. Sci.*, **t. 324**, Série IIB, pp 261 – 268, (1997)

SHANAHAN M.E.R., HAÏDARA H., SCHULTZ J., "Shearing Methods Developed for the Evaluation of Structural Adhesives and Protective Coatings", in "Mechanical Behaviour of Adhesive Joints", Ed. Pluralis, pp 105 – 116, (1987)

SHANAHAN M.E.R., HOUZELLE M.C., CARRE A., "Strange Spreading Behavior of Tricresyl Phosphate", *Langmuir*, **14** (2), pp 528 – 532, (1998)

SHANAHAN M.E.R., MICHEL F., "Physical adhesion of rubber to glass: cross-link density effects near equilibrium", *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **11** (3), pp 170 – 176, (1991)

SHELL CHEMICALS, ″Epikote 828 EL″, Fiche technique, (1995)

SIEBERT A.R., TOLLE L.L., DRAKE R.S., "CTBN-Modified Epoxies Work in Poor Bonding Conditions", *Adhesives Age*, **29**, pp 19 - 23, (1986)

SKW, ″Dicyandiamide″, Rapport technique, SKW Trotsberg, (1993)

SKW, ″Dyhard D50EP, epoxy resin hardeners″, Rapport technique, SKW Trotsberg, (1997)

SMITH O.W., PARKER J.K., MILLS P.J., "Tailored Adhesion at Polymer/non Polymer Interfaces", *J. Polym. Sci. Polym. Phys Ed*., **32**, pp 1731 - 1744, (1994)

STAMPFER F., "Contribution à l'étude de la dégradation d'un collage structural par vieillissement humide : cas des adhésifs époxydes sur tôles zinguées", Thèse de doctorat de l'Université de Franche Comté, (1992)

SZUMILO C., "Etude par spectroscopie vibrationnelle de l'interaction de molécules organiques (époxydes, anhydrides, acides) avec les substrats de zinc polycristallins", Thèse de doctorat, Paris VI, (1994)

SZUMILO C., DUBOT P., VERCHERE D., HOCQUAUX H., REI-VILAR M., DUMAS P., "Vibrational Spectroscopy of the Gas-Solid Interaction Between Anhydride Molecules and Oxide-Covered Polycristalline Zinc Substrate", *J. Adhesion Sci. Technol.*, **11**, pp 553 – 572, (1997)

TAYLOR H., LAW W.C., CHADWICK D.L., "Fracture of Epoxy Bonded Dynamic Peel Specimen Containing Interfacial Layers", Conférence Futuroscope, Ed. J. Petit, pp 633 - 638, (1996)

TSE M.F., "Semi-Structural Hot Melt Adhesives Based on Crosslinkable Functionalized Polyolefins", *J. Adhesion*, **50**, pp 215 - 232, (1995)

TURNER R.H., BOERIO F.J., "Characterisation of Plasma Polymerized Polymer/Metal Interfaces using Infrared Spectroscopy", Proceeding of the 22nd Annual Meeting, Panama City Beach Florida, Adhesion Society, (1999)

VANLANDINGHAM M.R., EDULJEE R.F., GILLESPIE J.W., "Moisture Diffusion in Epoxy Systems", *J. Appl. Polym. Sci*., 7**1**, pp 787 - 798, (1999)

VAN OSS C.J., ″Forces interfaciales en milieux aqueux″, Ed. Masson, Paris, (1996)

VAN OSS C.J., GOOD R.J., CHAUDHURY M.K., "Additive and non-Additive Surface Tension Components and the Interpretation of Contact Angles", *Langmuir*, **4**, pp 884 - 891, (1988)

VERCHERE D., ″Collage de tôles huilées″, **UNIREC** RI 91 627, (1991)

VERCHERE D., "Réseaux Epoxy Modifiés par des Elastomères – Séparation de Phases – Morphologie et Propriétés Mécaniques", Thèse INSA Villeurbanne, (1989)

VISTOLI, dans "Tôles Grasses-Adhésifs : Quel Mariage ?", *Assemblages*, **2**, pp 14 - 20, (1993)

VIVIER T., "Formation de nodules thermodurcis au sein d'une matrice thermoplastique″, Thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, (1996)

VOLKERSEN O., "Die Nietkraftverteilung in Zugbeanspruchten mit Konstaten Laschenquerschritten", *Luftfahrtforschung*, **15**, pp 41 - 47, (1938)

VOYUTSKII S.S., "Autoadhesion and Adhesion of High Polymers", Wiley and Sons, (1963)

YORKGITIS E.M., "Robustness of 2K Structural Adhesives : What it is and How it Benefits the Adhesive User", *SAE Transactions : Journals of Materials Manufacturing*, **106**, pp 987 - 995, (1997)

YOUNG R.J., "Spectroscopic Analysis of Polymers", dans "Introduction to Polymers", Ed. Chapman and Hall, ch III, pp 137 – 143, (1986)

ZAHIR S.A., "The mechanism of the cure of epoxide resins by cyanamide and dicyandiamide", *Adv. Org. Coat. Sci. Technol*., **4**, pp 83-101, (1982)

ZANNI-DEFFARGES M.P., "Assemblage d'acier inoxydable par un adhésif structural époxydique : effets du vieillissement hygrothermique", Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, (1994)

ZANNI-DEFFARGES M.P. and SHANAHAN M.E.R., "Diffusion of Water into an Epoxy Adhesive : Comparison between Bulk Behaviour and Adhesive Joints", *int. J. Adhesion and Adhesives*, **15**, pp 137 - 142, (1995)

ZHOU J, LUCAS J.P.; "Hygrothermal Effects of Epoxy Resin. Part I : the Nature of Water in Epoxy" and "Part2 : Variations of Glass Transitions Temperature", *Polymer*, **40**, pp 5505 - 5512 and 5513 - 5522, (1999)

ZIANE E., BERANGER G., CODDET C., CHARBONNIER J.C., "A Study of Adhesive/Material/Surface Interactions for Galvanized Steel Sheet Assemblies″, *J. Adhesion.,* **19**, pp 197 - 205, (1986)

ANNEXES

Annexe 1

Détermination des contributions aux énergies libres de surface par mouillabilité

Dans le but de déterminer les affinités existantes entre les différents partenaires du système étudié (tôle galvanisée industrielle/huile industrielle/adhésif époxydique modèle), nous avons tenté de déterminer les contributions des énergies libres de surface en utilisant la théorie acido-basique de Good, van Oss et Chaudhury [cf. références 10 et 11 de l'article qui suit].

Les rappels théoriques ainsi que les méthodes de mesures et de calculs sont décrits dans l'article ci-après. Les résultats de caractérisation de la tôle galvanisée sont exposés dans le tableau 1. Pour l'huile et l'adhésif, il n'existe pas de méthode directe, comme c'est le cas pour un solide. Nous avons donc envisagé une méthode indirecte faisant appel à des surfaces sondes. Au préalable, nous avons voulu vérifier la validité de l'approche de Good, van Oss et Chaudhury. Les résultats sont consignés dans l'article qui suit.

SOLIDE Etat	Protocole de dégraissage	γ_S^{LW} (mJ/m²)	γ_S^+ (mJ/m²)	γ_S^- (mJ/m²)	γ_S (mJ/m²)	Calcul d'erreur (mJ/m²)²
Galva h	/	41.3	0.56	52.87	52.2	254.5
Galva nh	"Sollac"	41.2	0.42	35.56	48.9	132.1
	CPR	41.7	0.26	34.5	47.7	29

Tableau 1 : Contributions de Lifshitz van der Waals, acides et basiques de la tôle Galva Z à l'état huilé et dégraissé (protocoles "Sollac" et CPR). Approche de Good, van Oss et Chaudhury, méthode de Kaelble (cf. article). Estimation des erreurs (cf. article).

Journal of Colloid and Interface Science 215, 170–178 (1999)
Article ID jcis.1999.6259, available online at http://www.idealibrary.com on IDEAL®

A Critique of the Mathematical Coherence of Acid/Base Interfacial Free Energy Theory

Marc Greiveldinger*,† and Martin E. R. Shanahan*,‡,[1]

*Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Centre des Matériaux P. M. Fourt, B.P. 87, 91003 Evry Cédex, France; †IRSID—Groupe USINOR, Service CMO, Voie Romaine, B.P. 30320, 57283 Maizieres-Les-Metz Cédex, France; and ‡Université d'Evry Val d'Essonne, Boulevard François Mitterand, 91025 Evry Cédex, France

Received December 28, 1998; accepted March 30, 1999

Acid/base theory has, over the last decade or so, been developed to describe interfacial free energies, or tensions, in wetting theory. An approach put forward by van Oss and co-workers, involving van der Waals/Lifshitz and Lewis electron acceptor/donor contributions to surface/interfacial free energies, has often been employed. The present study considers use of this theory for evaluating surface data for various polymeric surfaces employing known, characterized liquid probes for obtaining contact angle data. Results are analyzed using extended matrix analyses, originally proposed for treating the dispersive/polar interpretation of wetting results, and good agreement with literature values is obtained. By "inverting" the system, i.e., by treating the known solids as probes and rederiving surface data for liquids, inconsistencies are found to arise. Results for wetting of the same polymers and mica, using a two-liquid system (*n*-octane/water), are exploited to attempt to rederive the surface characteristics of water. Again, serious incoherence is manifest. Despite the conceptual interest of acid/base theory, clearly the mathematical formulation is presently inadequate. © 1999 Academic Press

Key Words: **acid/base theory; contact angle; electron acceptor/donor theory; interfacial free energy; surface free energy; wetting.**

INTRODUCTION

As is well known to surface scientists, surface tensions or free energies of liquids may readily be measured directly by force methods such as the Wilhelmy plate or the du Noüy ring, or by other techniques involving capillary rise, whereas the direct assessment of surface free energies of solids is impossible, except in rare cases (one example is by the measurement of negative strain rate of a metal wire at zero load (1)). In the case of solid polymers, there is no well-accepted direct method. In the main, estimation of solid surface properties is effected indirectly by measuring contact angles, θ (assumed to be equilibrium values), of probe liquids on the solid in question and applying Young's equation (2),

$$\gamma_S - \gamma_{SL} = \gamma_L \cos\theta, \qquad [1]$$

where γ_S and γ_L are, respectively, solid and liquid surface free energies and γ_{SL} their common, interfacial free energy. (In the present context, we shall neglect any distinction between γ_S and γ_{SV}—the latter representing the surface free energy of the solid after adsorption of the local vapor; this is reasonable for low energy solids.) Assuming precise data concerning γ_L and θ (in the case of θ, this assumption can sometimes be precarious, bearing in mind the phenomenon of wetting hysteresis), Eq. [1] supplies the difference $(\gamma_S - \gamma_{SL})$, but without further information on the relationship between γ_{SL} and γ_S, the specific surface properties of the solid cannot be established. Presumably γ_{SL} will be a function of both γ_S and γ_L and their various contributions originating from different types of molecular interaction but, as yet, no definitive answer has been forthcoming to describe this function. It may indeed be that no single formula for such a description exists and different relations exist for different combinations of materials! Determination of a suitable functional form for γ_{SL} is a problem which has been with us for many years, even in the (relatively) simple cases represented by organic liquids in contact with polymeric solids. Notwithstanding, much careful work has been devoted to this topic over the years, especially since the pioneering work of Zisman (3) in which the concept of a critical surface tension for a solid was put forward. Many contributions have been made by many noted scientists and, although the list is far from complete, let us mention Fowkes (4), Girifalco and Good (5), Neumann (6), Owens and Wendt (7), and Wu (8).

Over the past decade or so, considerable interest has developed in the field of acid/base, or electron acceptor/donor, theory and its application to interfacial free energies (e.g., (9–11)). One of the appealing features of the concept based on Lewis-type electron acceptor/donor interactions is that it introduces the possibility of negative interfacial free energies. The philosophy of introducing a certain symmetry into interfacial interactions, as is made possible by use of the theory developed by van Oss *et al.* (10, 11), seems very plausible and intellectually "correct." Until the advent of this theory, negative interfacial tensions were impossible within the confines of van der Waals bonding.

[1] To whom correspondence should be addressed.

0021-9797/99 $30.00
Copyright © 1999 by Academic Press
All rights of reproduction in any form reserved.

Despite a certain elegance of the acid/base theory, it would seem to present a few shortcomings and has recently been criticized (12–20). The majority of experimental studies adopting the analysis of van Oss *et al.* lead to the finding that virtually all solid surfaces are basic, a conclusion seemingly unlikely (21). Also worrying is the appearance of the square roots of negative numbers in the analysis (16, 22).

In this context, Lee has changed the reference values of water acidity and basicity, such that their ratio is 1.8, in an attempt to take into account the acidic predominance in the Lewis sense. This was achieved using solvatochromic parameters (14, 20). He achieved higher acidic and lower basic components to surface free energies (γ^+ and γ^-, respectively—see below for definitions), specifically when hydrogen bonding was the chief interaction, but admitted that much work remained to be done in the subject.

Della Volpe *et al.* have developed an elegant approach but this, unfortunately, requires considerable mathematical dexterity and a considerable number of data to be exploited realistically (17, 19). An interesting aspect is their attempt to evaluate simultaneously solid and liquid surface force energy parameters. It was assumed that $\gamma^+/\gamma^- = 6.5$, based on a solvatochromatic scale. Comparison may be made with the assumptions of Lee described above. Although this assumption was defended to some extent, there still appears to be no absolute criterion for choosing a given Lewis acid/base ratio for water.

A problem encountered by some authors in the multiplicity of minimum solutions corresponding to regression analysis (17, 18).

The aforementioned studies constitute essential contributions to the understanding of acid/base interfacial interactions yet none is yet capable of explaining the apparent predominance of basic surfaces and the fact that no known liquid is more acidic than water (of course, in the Lewis sense). In light of the above, we decided to undertake a different, yet complementary study.

In the present study, we have endeavored to test the validity of acid/base theory by studying the wettability of various solids, mainly polymeric, by well-known, probe liquids. Analysis of results using the theory of van Oss *et al.* (10, 11) has been effected using developments of matrix methods originally suggested for use with (assumed) surface tension components of a dispersive and polar nature (23, 24), yet readily converted to the present objective. By "inverting" the systems, we may calculate the properties of probe liquids from wetting measurements on solids previously characterized. The findings suggest inconsistencies in the mathematical treatment of van Oss *et al.*, and thus we infer that theoretical developments are required. Our aim is not to criticize the rationale behind the concepts put forward but to indicate the inadequacies of the present mathematical description. Indeed, only time will tell if a truly, general, quantitative theory of interfacial free energies will one day become available!

EXPERIMENTAL

The essential experimental technique used is that of a sessile drop of a liquid deposited on a solid surface in the presence of air (saturated in liquid vapor), although some experiments were conducted using the two-liquid method in which a drop of liquid is considered on a solid surface in the presence of a second, immiscible liquid (25).

Probe liquids were chosen for the measurements of advancing contact angle, θ, (assumed to represent equilibrium values). The liquids were chemically inert with respect to the polymeric surfaces, the apolar liquids used being diiodomethane (CH_2I_2) and tricresyl phosphate (TCP), and those of a polar nature being double-distilled water, glycerol, and ethylene glycol. Six polymeric solids were employed as substrates: polyethylene (PE) and polytetrafluoroethylene (PTFE) (both considered to be apolar); and polyethylene terephthalate (PET), polyetherimide (PEI), polyvinylchloride (PVC), and polymethylmethacrylate (PMMA) (polar). Smooth, clean surfaces were obtained either by polishing the polymer surfaces and then rinsing copiously with ethanol or acetone in an ultrasonic bath, or, in the case of PE and PMMA, by moulding melted granules of the polymer onto a mirror and cleaning the separated polymer in acetone (PE) or ethanol (PMMA) after cooling, as for the other polymers. In certain cases (when dissolution was not a problem), trials were undertaken using either ethanol or acetone as the cleaning agent and subsequent contact angle measurements were virtually identical, indicating that surface preparation was correct and led to reproducible pure polymer surfaces.

Drops of probe liquids of a few μl were deposited on the flat, smooth, horizontal polymer surfaces, such that their dimensions were below the capillary length, κ^{-1}, assuring sphericity (capillary length, $\kappa^{-1} = (\gamma_L/\rho g)^{1/2}$ where γ_L is liquid surface tension, ρ is liquid density, and g is gravitational acceleration). Static, advancing, contact angles, θ, were obtained from magnifications of the drops obtained using an optical bench setup. Values of θ employed represent the averages of at least 30 and at most 60 measurements and correspond to measurements taken within approximately 5 s, with the exception of glycerol. For this liquid, of relatively high viscosity (ca. 1 Pas), a longer time was required before spreading equilibrium was established. Even so, measurements were taken after ca. 20 s or less. These short times should effectively limit any surface modifications (26). Standard deviations (as opposed to standard errors) of contact angles were in the range 1.2 to 3°, showing high reproducibility and surface homogeneity. Bearing this in mind, errors on θ will not be quoted systematically below.

Values of surface tension, γ_L, of the probe liquids and their various components, described below, as obtained from the literature (11, 27), are given in Table 1, together with γ_L (exp), our own evaluation established by tensiometer.

The two-liquid method (25) was also employed to consider the wetting properties of the six polymeric solids listed above and also Muscovite mica. The latter was used since it is one of

TABLE 1

Surface Free Energy Data for Probe Liquids, in mJm^{-2}, as Found from Literature Sources (rows 1–4) (11, 27) and Our Experimental Evaluation of γ_L(exp) (row 5)

Probe liquid	CH_2I_2	TCP	H_2O	Glycerol	Ethylene glycol
γ_L^{LW} (mJm^{-2})	50.8	39.2	21.8	34	29
γ_L^+ (mJm^{-2})	0	ca.0	25.5	3.9	1.9
γ_L^- (mJm^{-2})	0	ca.0	25.5	57.4	47
γ_L (mJm^{-2})	50.8	40.9	72.8	64	48
γ_L (exp) (mJm^{-2})	51.4	40.6	71.7	64.1	47.6

the rare solids reported with an apparently nonnegligible value for γ_S^+, its electron acceptor character (see below) ($\gamma_s^+ = 1.8$ mJ m^{-2} (21)). Prepared samples of the polymers were immersed in *n*-octane ($\gamma_L = \gamma_H = 21.3$ mJ m^{-2}) in a glass cell and small drops of distilled water (a few μl) deposited on the substrates. In the case of mica, the solid was cleaved under *n*-octane, before adding water droplets, to ensure freshly produced surfaces. The advantages of this technique are that (potentially) high energy solids may be investigated and that effects due to contamination and adsorption from the atmosphere are eliminated. Conversely, a potential pitfall is any possible adsorption of the alkane modifying behavior at the water–mica interface (28). When using the two-liquid method described above, Young's equation [1] becomes

$$\gamma_{SH} - \gamma_{SW} = \gamma_{HW}\cos\theta_W, \qquad [2]$$

where γ_{SH}, γ_{SW}, and γ_{HW} are, respectively, solid–*n*-octane (H = hydrocarbon), solid–water, and *n*-octane–water interfacial free energies and θ_w the equilibrium contact angle of water on the solid in the presence of *n*-octane. Contact angles were measured using the same optical system as for the one-liquid technique.

BASICS OF ACID/BASE APPROACH TO INTERFACIAL FREE ENERGY

Following Zisman's (3) pioneering efforts and definition of a critical surface tension for a solid, γ_C, as equivalent in value to the surface tension of a liquid which will just spread on the substrate ($\theta = 0$), various attempts were made to "decompose" the interfacial term of Eq. [1], γ_{SL}. Most relevant to us in this context is the contribution due initially to Fowkes (4) in which he proposed that γ_{SL} should be expressed as

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\gamma_S\gamma_L)^{1/2}, \qquad [3]$$

in the case where both liquid and solid present purely dispersive contributions to their surface free energies. Admitting that, in general, both phases also contain a polar contribution, such that surface free energy, γ_i (i = S (solid), L (liquid)), is equal to the sum of dispersive, γ_i^D, and polar, γ_i^P, components, a further term, I_{SL}^P, representing polar interfacial interactions must be subtracted from the right hand side of Eq. [3]. The terms within the geometric mean now adopt the superfix D. Various functional forms for I_{SL}^P were subsequently suggested, of which the most favored is $2(\gamma_S^P\gamma_L^P)^{1/2}$ (7), although rejected by Fowkes himself.

Fowkes later considered the above theory inadequate, or at least outdated, and proposed to regroup the aforementioned dispersive and polar (dipole–dipole) terms of the surface tension together and refer to them as "Lifshitz–van der Waals contributions," γ_i^{LW} (9), the name of Lifshitz being evoked for his theoretical contributions to the knowledge of surface forces (29). Inasmuch as polar interactions (including hydrogen bonding) represent part of the acid/base family, van Oss *et al.* (10, 11) defined a corresponding (Lewis) acid/base contribution to surface free energy denoted γ_i^{AB}, such that $\gamma_i = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB}$. Electron acceptor, or acidic (γ_i^+), and electron donor, or basic (γ_i^-) parameters were taken to satisfy the relation

$$\gamma_i^{AB} = 2(\gamma_i^+\gamma_i^-)^{1/2}, \qquad [4]$$

there being a certain parallel between the earlier dispersive/polar (and indeed Girifalco and Good theory (5)) and the Lewis acid/base (mathematical) presentations.

Development led to the suggestion of a solid–liquid interfacial free energy being expressed as (11)

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW})^{1/2} - 2(\gamma_S^+\gamma_L^-)^{1/2} - 2(\gamma_S^-\gamma_L^+)^{1/2}. \qquad [5]$$

In this approach, acidic (respectively, basic) sites in the liquid are considered to interact with basic (acidic) sites on the solid, and the combination of Eqs. [1] and [5] leads to the Dupré thermodynamic energy of adhesion, W_{SL} (30):

$$W_{SL} = \gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\{(\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW})^{1/2} + (\gamma_S^+\gamma_L^-)^{1/2} + (\gamma_S^-\gamma_L^+)^{1/2}\}. \qquad [6]$$

Using this approach, there is uncertainty about absolute values of (γ_i^+) and (γ_i^-) and, in general, it is (arbitrarily) taken that for water, $\gamma_w^+ = \gamma_w^- = 25.5$ mJm^{-2}. Fowkes pointed out in his final paper (31) that the use of a single parameter to characterize acidity and basicity neglects the "hard" and "soft" nature of acids and bases.

The use of wetting phenomena for the appraisal of solid surface parameters depends to a large extent on obtaining finite contact angles, i.e., $\theta > 0$. Also, in the case of high energy solids, the likelihood is greater of adsorption of vapor of the wetting liquid leading to a significant difference between intrinsic surface free energy, γ_S, and that pertaining to the solid

surface with an adsorbed layer of the liquid, γ_{sv} ($\gamma_s - \gamma_{sv} = \pi_e$: the equilibrium spreading pressure). A method for limiting the importance of any potential adsorption and obtaining higher contact angles on high energy solids is that of employing a two-liquid wetting system (25, 32–35).

In a system of two immiscible liquids, Young's equation takes the form of relation [2], and by using the Fowkes relationship for the interfacial tensions γ_{sH} and γ_{sw}, it can be shown for a drop of water (W) in an *n*-alkane (H) that (25)

$$\gamma_W - \gamma_H + \gamma_{HW}\cos\theta_W = 2(\gamma_S^D)^{1/2}[(\gamma_W^D)^{1/2} - (\gamma_H)^{1/2}] + I_{SW}^P. \quad [7]$$

(Note that $\gamma_H^D = \gamma_H$ since *n*-alkanes are apolar liquids.) It should be emphasized that this relation relies basically on the older Fowkes concept in which surface free energy is considered to be the sum of dispersive and polar components. In the light of the developments to wetting theory due to van Oss *et al.* (10, 11), in which dispersive and polar contributions are put together under the term γ_i^{LW}, and γ_i^+ and γ_i^-, electron acceptor and donor contributions are combined to give γ_i^{AB}, the two-liquid method may be interpreted differently and the equation equivalent to relation [7] becomes

$$\gamma_W - \gamma_H + \gamma_{HW}\cos\theta_W = 2(\gamma_S^{LW})^{1/2}[(\gamma_W^{LW})^{1/2} - (\gamma_H^{LW})^{1/2}] + 2(\gamma_S^+)^{1/2} \times [(\gamma_W^-)^{1/2} - (\gamma_H^-)^{1/2}] + 2(\gamma_S^-)^{1/2}[(\gamma_W^+)^{1/2} - (\gamma_H^+)^{1/2}], \quad [8]$$

where the suffixes and superfixes have their previous meanings.

MATRIX METHODS FOR SOLUTION OF EQUATIONS

The equations presented above show that for a given solid (or liquid) phase, i, the acid/base interpretation requires the evaluation of three parameters: γ_i^{LW}, γ_i^+, and γ_i^-. Considering specifically the investigation of a solid with known liquid probes, we see that, in principle, we may take the wetting data of surface free energy and contact angles on the solid for three liquids (i, j, and k, say) and solve the three resulting simultaneous equations corresponding to Eq. [6], for γ_S^{LW}, γ_S^+, and γ_S^-. In matrix form, we may write

$$\mathbf{A}_{3\times3}\mathbf{X}_{3\times1} = \mathbf{B}_{3\times1}, \quad [9]$$

where

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} (\gamma_i^{LW})^{1/2} & (\gamma_i^-)^{1/2} & (\gamma_i^+)^{1/2} \\ (\gamma_j^{LW})^{1/2} & (\gamma_j^-)^{1/2} & (\gamma_j^+)^{1/2} \\ (\gamma_k^{LW})^{1/2} & (\gamma_k^-)^{1/2} & (\gamma_k^+)^{1/2} \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} (\gamma_S^{LW})^{1/2} \\ (\gamma_S^+)^{1/2} \\ (\gamma_S^-)^{1/2} \end{bmatrix} \quad \text{and} \quad \mathbf{B} = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} \gamma_i(1 + \cos\theta_i) \\ \gamma_j(1 + \cos\theta_j) \\ \gamma_k(1 + \cos\theta_k) \end{bmatrix}$$

Angles θ_i, θ_j, and θ_k refer to equilibrium contact angles of the three probe liquids on the solid.

Two methods of solution of Eq. [9] have been given in the literature (23, 24), although in a simpler form in which only two unknowns are to be evaluated. ($\mathbf{A}_{2\times2}\mathbf{X}_{2\times1} = \mathbf{B}_{2\times1}$ when it is assumed that $\gamma_i = \gamma_i^D + \gamma_i^P$, corresponding to dispersive and polar components.) We have extended both methods to be capable of solving for three unknowns, as necessary for application to the theory of van Oss *et al.* Both methods of solution present the advantage of being oversatisfied if more than three probe liquids are used, thus enabling the estimation of errors to be effected (five liquids will be used in the following).

Method 1

The first method, denoted *K* for Kaelble (23), and as extended for application in the case of three unknowns, requires wetting data corresponding either to three polar liquids or to two polar liquids and 1 apolar liquid. With data for three polar and two apolar liquids (see Experimental section above), there are in principle seven possible sets of equations to be solved, corresponding to the various allowable combinations [1 + (3!/(2!1!)) × (2!/(1!1!))]. In his study using the earlier Fowkes theory (4) combined with Owens and Wendt's geometric mean relation for the polar interaction (7), Kaelble arbitrarily eliminated systems for which Det ($\mathbf{A}_{2\times2}$) < 10. In a similar manner, we have neglected sets of equations for which Det ($\mathbf{A}_{3\times3}$) < 60. This arbitrary criterion permitted us to disregard all cases for which square roots of negative numbers occurred in the solutions. With our experimental results discussed below, we were left with four valid combinations: the three containing glycerol and ethylene glycol together as probe liquids did not satisfy the criterion.

Having obtained four solutions for $\mathbf{X}_{3\times1}$ for a given polymer, each noted $\mathbf{X}_r$, we may define the arithmetic mean value, $\hat{\mathbf{X}}$, and estimate the least square regression error, [**e**], from the expression

$$[\mathbf{e}]_{1\times1} = \sum_{r=1}^{4} (\hat{\mathbf{X}} - \mathbf{X}_r)'_{1\times3} \cdot (\hat{\mathbf{X}} - \mathbf{X}_r)_{3\times1}, \quad [10]$$

where $(\hat{\mathbf{X}} - \mathbf{X}_r)'$ is the transpose matrix of $(\hat{\mathbf{X}} - \mathbf{X}_r)$.

Method 2

The second method of solution, denoted *KK*, introduced by Kinloch and Kodokian (24) also for use with (assumed) dispersive and polar contributions only to surface free energy, but here developed for use with three unknowns, presents the

TABLE 2

Surface Free Energies, in mJm^{-2}, for the Six Polymers Studied and Their Various Components, as Established Using the Approach of van Oss *et al.* (10, 11) and Extended Matrix Analyses of Kaelble (K) (23) and of Kinloch and Kodokian (KK) (24) and Literature Values Are Also Given (L) (11, 36, 37)

	Polymer	PE	PTFE	PET	PEI	PVC	PMMA
γ_S^{LW} (mJm^{-2})	K	33.5	19.9	40.3	43.2	42.8	40.0
	KK	33.5	20.0*	40.1	43.5	43.0	39.9
	L	35–35.7	17.9–19	35.6–41	—	39.5–43	29.6–42.7
γ_S^+ (mJm^{-2})	K	0.09	0.19	0.06	0.11	0.18	0.07
	KK	0.09	*	0.02	0.02	0.11	0.07
	L	~0	~0	—	—	0.04	~0
γ_S^- (mJm^{-2})	K	1.56	0.75	15.91	8.31	3.17	15.23
	KK	1.57	0.72*	16.08	8.41	3.21	15.32
	L	~0	~0	—	—	3.50	12–20.4
γ_S (mJm^{-2})	K	34.2	20.7	42.3	45.1	44.3	42.1
	KK	34.3	*	41.2	44.3	44.2	42.0
	L	33–36.8	19–25.7	42.1–45.4	—	41.5–43.8	40–43.2
Error $(mJm^{-2})^2$	K	0.1	2.7	9.7	41.5	23.8	3.0
	KK	0.1	1.3	2.3	7.5	5.3	0.6

Note. The last two lines are errors calculated from Eqs. [10] and [13] and * corresponds to the square root of a negative number for γ_S^+ and thus γ_S^{LW}, γ_S^-, and γ_S of limited use.

bonus of error minimization by considering the results of all five probe liquids simultaneously. We no longer have to solve three equations in three unknowns, but m equations ($m = 5$ here) in three unknowns:

$$\mathbf{A}_{5\times3}\mathbf{X}_{3\times1} = \mathbf{B}_{5\times1}. \quad [11]$$

The techniques developed by the authors are best referred to in the original publication (24). Development leads to an expression for the solution of the form:

$$\mathbf{A}'_{3\times5}\mathbf{A}_{5\times3}\mathbf{X}_{3\times1} = \mathbf{A}'_{3\times5}\mathbf{B}_{5\times1}, \quad [12]$$

with the error estimates as

$$[\mathbf{e}]_{1\times1} = [\mathbf{A}_{5\times3}\mathbf{X}_{3\times1} - \mathbf{B}_{5\times1}]' \cdot [\mathbf{A}_{5\times3}\mathbf{X}_{3\times1} - \mathbf{B}_{5\times1}]. \quad [13]$$

The above methods have been described for the case of a solid of unknown surface characteristics being investigated using a series of known, probe liquids. Given the symmetry of Eq. [6] and bearing in mind that γ_L is known (see Table 1) and θ is measured, the above matrix techniques may be simply "inverted" to obtain the characteristics of a given liquid from its wetting behavior on different solids of established surface properties. As described below, this was done and constitutes a fundamental part of this study.

In the case of the two-liquid method, we can rewrite Eq. [8] as

$$\gamma_W - \gamma_H + \gamma_{HW}\cos\theta_W + 2(\gamma_H\gamma_S^{LW})^{1/2} = 2\{(\gamma_S^{LW}\gamma_W^{LW})^{1/2} + (\gamma_S^+\gamma_W^-)^{1/2} + (\gamma_S^-\gamma_W^+)^{1/2}\}, \quad [14]$$

when taking into account that $\gamma_H^{LW} = \gamma_H$, $\gamma_H^+ = \gamma_H^- = 0$.

The left hand member of Eq. [14] is known from established values of γ_W (see Table 1), γ_H (= 21.3 mJm^{-2} for n-octane (25)) and γ_{HW} (= 49.8 mJm^{-2} (25)), and (measured) θ_W. Thus, in Eq. [9], $\mathbf{B}_{3\times1}$ may be written as

$$\mathbf{B} = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} \gamma_W - \gamma_H + \gamma_{HW}\cos\theta_i + 2(\gamma_H\gamma_{Si}^{LW})^{1/2} \\ \gamma_W - \gamma_H + \gamma_{HW}\cos\theta_j + 2(\gamma_H\gamma_{Sj}^{LW})^{1/2} \\ \gamma_W - \gamma_H + \gamma_{HW}\cos\theta_k + 2(\gamma_H\gamma_{Sk}^{LW})^{1/2} \end{bmatrix}, \quad [15]$$

where indices i, j, and k now refer to parameters concerning the three probe *solids:* i, j, and k. Our objective in this case is to attempt to redetermine the characteristics of water from a knowledge of contact angles on probe solids and in n-octane. The system is thus inverted and in Eq. [9], we may take it that $\mathbf{A}_{3\times3}$ has the same form as given above, yet, i, j, and k refer to different probe solids. In this case $\mathbf{X}_{3\times1}$ is given by

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} (\gamma_W^{LW})^{1/2} \\ (\gamma_W^+)^{1/2} \\ (\gamma_W^-)^{1/2} \end{bmatrix}. \quad [16]$$

RESULTS AND DISCUSSION

Surface Properties of Polymers

The average surface free energies of the six polymers studied by wetting with probe liquids are listed in Table 2 together with components, as found by the extended matrix analyses of Kaelble (K), and of Kinloch and Kodokian (KK). Ranges or approximates values from the literature (L) are given where appropriate (11, 36, 37). In addition, we present least squares errors as obtained from Eqs. [10] and [13]. These have a

TABLE 3

Values of the Various Components of Surface Free Energy, in mJm^{-2}, for Six Polymers, Established Using the Extended Kaelble (K) Analysis Together with Estimated Errors from Eq. [17] and Relative Percentages

	PE	PTFE	PET	PEI	PVC	PMMA
γ_S^{LW}	33.7	19.1	40.0	40.3	40.5	40.6
$\Delta\gamma_S^{LW}$	0.7	1.0	0.3	0.2	0.2	0.2
$\Delta\gamma_S^{LW}/\gamma_S^{LW} \times 100$	2	5	1	1	0.5	0.5
γ_S^+	0.06	0.07	0.0005	0.02	0.08	0.02
$\Delta\gamma_S^+$	0.06	0.09	0.004	0.03	0.07	0.02
$\Delta\gamma_S^+/\gamma_S^+ \times 100$	90	140	900	200	80	120
γ_S^-	1.6	0.6	17.5	9.8	4.0	15.8
$\Delta\gamma_S^-$	1.1	1.1	2.9	2.7	1.6	2.2
$\Delta\gamma_S^-/\gamma_S^- \times 100$	65	180	17	27	40	14

Note. Probe liquids: TCP, water, and ethylene glycol.

somewhat unfamiliar form and so we have also calculated errors using more conventional, standard, propagation of errors theory. Using the K analysis, a given component of the surface free energy of a polymer, γ_S^n, where n = LW, + or −, will depend essentially on the measured values of contact angles of three probe liquids (assuming errors on the γ_L and components to be negligible). Thus, we may write $\gamma_S^n = f^n(\theta_i, \theta_j, \theta_k)$ and the standard deviation of γ_S^n, $\Delta\gamma_S^n$, will be given by

$$\Delta\gamma_S^n = \left[\left(\frac{\partial f^n}{\partial \theta_i}\right)^2 \Delta\theta_i^2 + \left(\frac{\partial f^n}{\partial \theta_j}\right)^2 \Delta\theta_j^2 + \left(\frac{\partial f^n}{\partial \theta_k}\right)^2 \Delta\theta_k^2\right]^{1/2}, \quad [17]$$

where the $\Delta\theta$ are standard deviations obtained on the measured contact angles. A full appraisal of all the various combinations would be very long and tedious, but Table 3 presents an example corresponding to all six polymers and one set of liquids: TCP, water, and ethylene glycol. As can be seen, the error values are acceptably small in absolute terms, yet relative percentage errors can be significant in the case of γ_S^+ and γ_S^-. This is demonstrated graphically in Fig. 1 for the same six polymers, but the set of liquids CH_2I_2, water, and glycerol.

In general, the K, KK, and L values are very similar. Notwithstanding, some anomalies appear. The KK analysis leads to the square root of a negative value when attempting to calculate γ_S^+ for PTFE and, as a consequence, doubtful values for γ_S^{LW}, γ_S^-, and γ_S. The K method leads to several such complex numbers or unrealistic values, when analyzing all combinations, but our (arbitrary) criterion of neglecting systems for which Det $(\mathbf{A}_{3\times3}) < 60$ allowed these to be eliminated. This problem was previously noted by others (12, 13, 16) and in Ref. (16), the authors even proposed a modification to Eq. [5] to avoid arriving at (mathematically) complex results.

Our results are in good agreement with those found in the literature and suggest that these polymers, as indeed most solids, are essentially basic, or monopolar.

Neither Della Volpe *et al.* nor Lee obtain square roots of negative numbers in their analyses. Nevertheless, their calculations led systematically to basic parameters for solid surfaces.

Van Oss *et al.* (21) attribute this finding to the predominance of oxygen near the Earth's surface whereas Morra (15) observes an experimental contradiction with other techniques. As an example, Berg (38) found PVC to contain acidic sites by using inverse chromatography, in some contradiction with our findings and those reported elsewhere obtained by similar wetting techniques.

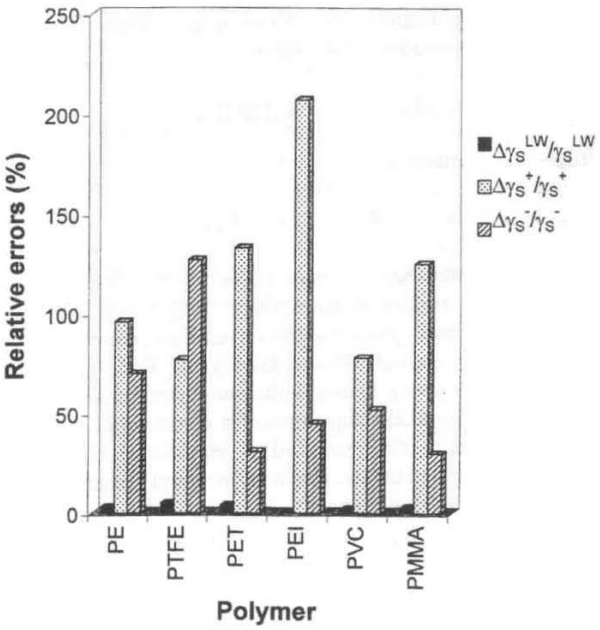


FIG. 1. Relative errors, in percent, of the components of surface free energy ■ γ_S^{LW}, ▨ γ_S^+, and ▨ γ_S^- for six polymers as determined from the extended Kaelble (K) matrix analysis with liquids CH_2I_2, water, and glycerol.

TABLE 4

Summary of Attempts to Rederive, by the K Analysis, the Surface Free Energy Parameters of Water, Glycerol, and Ethylene Glycol Using Established Values for Six Polymers Given in Table 2 (Values Corresponding to K Analysis)

	Liquid		
Nature of solution	H_2O	Glycerol	Ethylene glycol
Complex numbers	8 systems	6 systems	13 systems
Unrealistic values	5 systems: $\gamma_L^- > 800$	3 systems: $\gamma_L^- < 1$; $2 \times \gamma_L^- > 500$	3 systems: $\gamma_L^- \geq 2000$
Others	3 systems: $3 \times \{\gamma_L^{LW} \approx 24;\ \gamma_L^+ \approx 24;\ \gamma_L^- < 6.5\}$	7 systems: $5 \times \{\gamma_L^{LW} \approx 32;\ \gamma_L^+ \approx 3.5\text{–}5;\ \gamma_L^- \approx 110\text{–}135\}$; $1 \times \{\gamma_L^{LW} = 42;\ \gamma_L^+ = 3;\ \gamma_L^- = 13\}$; $1 \times \{\gamma_L^{LW} = 28;\ \gamma_L^+ = 6;\ \gamma_L^- = 160\}$	

Note. Units are mJm^{-2} where applicable.

Surface Properties of Probe Liquids

Thus far, our findings are in satisfactory, if not perfect, agreement with the literature. Potential problems may be suspected but nothing is so far inconsistent. In our test of self-consistency, we have "inverted" the analysis procedure. With the reasonable values of γ_S^{LW}, γ_S^+, and γ_S^- for the six polymers established, and in agreement with the literature, we may treat the solids as probes and attempt to rederive liquid surface free energies and their components from Eq. [6], or in matrix form, Eq. [9]. We present here the cases corresponding to the three polar liquids used, viz. water, glycerol, and ethylene glycol. The values of solid surface free energies and their components for the six polymers used are those to be found in Table 2, corresponding to the K analysis.

Six systems polymer–liquid are available for each liquid, with four polar polymers and two apolar polymers. To obtain three equations in three unknowns, we may employ systems consisting of two polar polymers and one apolar polymer giving $(4!/(2!2!) \times 2!/(1!1!))$, or 12 possibilities, or alternatively three polar polymers giving $(4!/(3!1!))$, or four possibilities. With these 16 available systems, we attempted to rederive the surface free energies of water, glycerol, and ethylene glycol (48 systems in all). Results corresponding to application of the K analysis are summarized in Table 4. In all cases, the KK analysis extended to the form $\mathbf{A}_{6\times3}\mathbf{X}_{3\times1} = \mathbf{B}_{6\times1}$ led to (mathematically) complex solutions.

As can be seen, the overall situation is highly unsatisfactory. Considering the K analysis, in no case were we able to "complete the cycle" and obtain realistic values for the various contributions to the accepted surface free energy of water ($\gamma_W^{LW} \approx 21.8\ mJm^{-2}$, $\gamma_W^+ \approx \gamma_W^- \approx 25.5\ mJm^{-2}$), nor its overall value ($\gamma_W \approx 72.8\ mJm^{-2}$). The "best" values obtained correspond to three systems in which $\gamma_W^{LW} \approx \gamma_W^+ \approx 24\ mJm^{-2}$, but even here, γ_L^- is unacceptably low ($<6.5\ mJm^{-2}$). Much the same picture is apparent with the results of glycerol with only seven solutions giving anything like the accepted values presented in Table 1. All findings for ethylene glycol were totally meaningless.

We can thus see that, in general, although our findings for solid polymeric surface free energies and their various components are in keeping with accepted values, and therefore seemingly coherent, the situation is totally different when attempting to recalculate probe liquid properties from established values for the solid substrates. Apart from the highly undesirable occurrence of complex numbers, even when Eq. [6] leads to real solutions, it is the exception rather than the rule that reasonable values for the various surface free energy components of the liquids emerge.

Surface Properties of Water: The Two-Liquid Method

The two-liquid method was employed using water and *n*-octane as the contact liquids on the six polymers previously discussed and whose accepted surface free energy parameters correspond to the K analysis figures given in Table 2 and also on cleaved Muscovite mica (values employed for this last solid (21): $\gamma_S^{LW} = 40.6\ mJm^{-2}$, $\gamma_S^+ = 1.8\ mJm^{-2}$, $\gamma_S^- = 51.5\ mJm^2$). This last solid was chosen because it is one of the rare solids encountered in the literature for which the acidic nature (γ_S^+) is non-negligible.

TABLE 5

Summary of Attempts to Rederive, by the K Analysis, the Surface Free Energy Parameters of Water Using the Two-Liquid Method (*n*-Octane–Water), and the Six Polymers Given in Table 2 (Values Corresponding to the K Analysis) Together with Muscovite Mica, as Substrates

Number of systems	Comment	γ_w^{LW}	γ_w^+	γ_w^-	$\gamma_w^{AB} = 2(\gamma_w^+\gamma_w^-)^{1/2}$	$\gamma_w = \gamma_w^{LW} + \gamma_w^{AB}$
16	Complex numbers	—	—	—	—	—
4	Unrealistic values	<5	—	>10³	—	—
3	—	20	7	68–76	44–45	64–65
2	—	14–15	21–23	0–0.3	2–5	18–20
2	—	14	17–18	14–17	32–34	45–48
1	—	17	18	3	13	30
1	—	21	12	16	27	47
1	—	23	6	22	22	45

Note. Where applicable, units are mJm^{-2}.

We thus have two apolar solids (PE and PTFE) and five polar solids (PET, PEI, PVC, PMMA, and mica). Since we may use the contact angle results of the *n*-octane–water system corresponding to three polar solids or two polar solids and one apolar solid to evaluate the surface properties of water, the total number of systems of equations available corresponds to [(5!(3!2!)) + (5!/(3!2!)) × (2!/(1!1!))], or 30.

Table 5 gives a summary of the results obtained using the K matrix analysis discussed above as applied to Eq. [8]. As can be seen, no system gave any complete set of results remotely resembling accepted values of γ_w^{LW}, γ_w^+, and γ_w^-. Five systems gave more or less acceptable values of γ_L^{LW} in the range of 20–23 mJm^{-2} but these led to estimations of γ_w^+ which were far too low (6–12 mJm^{-2}). The values found for γ_w^- were either ridiculously high (68–76 mJm^{-2}) or somewhat too feeble (16–22 mJm^{-2}), below the "target" value of 25.5 mJm^{-2}. Even if we accept that the division of the polar nature of the surface free energy of water into equal parts, i.e., $\gamma_w^+ = \gamma_w^- = 25.5$ mJm^{-2}, is arbitrary, as has been previously suggested (10, 11), then the acid/base component of the surface free energy, $\gamma_w^{AB} = 2(\gamma_w^+\gamma_w^-)^{1/2}$, should be close to 51 mJm^{-2}. Three systems give values of γ_w^{AB} in the correct approximate range, even if they are a little low (44–45 mJm^{-2}), yet these correspond to cases where γ_w^- is unacceptably high (68–76 mJm^{-2}). As for the remainder of the solutions, values of γ_w^{AB} are considerably too low.

The overall value of $\gamma_w = \gamma_w^{LW} + \gamma_w^{AB}$ should be on the order of 72–73 mJm^{-2}, yet Table 5 shows only three (out of 30!) solutions of the correct order (64–65 mJm^{-2}) and these again correspond to cases where γ_w^- is found to be unacceptably high.

From the above analysis, it can be clearly seen that, despite acceptable values for the surface properties of the probe solids, it was impossible to rederive reasonable values of the surface free energy and its components for water using this technique.

It is perhaps noteworthy that nine of the only ten solutions giving values of surface energy parameters of water at least in the correct range involve mica as one of the solids. This may tend to suggest that the "instability" of this type of calculation may be related to the fact that most solids are taken as monopolar—and usually basic—whereas mica also possesses a non-negligible acidic component, according to the literature. For most solids, any potential error in γ_s^+, viz. $\Delta\gamma_s^+$, will be considerable, often such that $\Delta\gamma_s^+/\gamma_s^+ \gg 0.2$, since the accepted absolute values of γ_s^+ are feeble (cf. Fig. 1). This relative error is less predominant with mica and is probably related to the fact that the matrix is better conditioned in this case. Notwithstanding, we still do not find the accepted acid/base contributions for water.

CONCLUSIONS

The interpretation of interfacial free energies, or tensions, has been a moot point for many years. Relatively recently, theories have been proposed accounting for contributions to interfacial free energy stemming from acid/base (Lewis) or electron acceptor/donor interactions. We have addressed, in particular, the theory of van Oss *et al.* (10, 11) which has the appeal of, at least potentially, allowing for the existence of negative interfacial free energies.

In order to consider the applicability of this theoretical development, we have developed extensions to the Kaelble (23), and Kinloch and Kodokian (24), matrix methods for solving the basic equations resulting from the acid/base approach of van Oss *et al.* for evaluating surface free energy components. We have applied these to contact angle data obtained with various polymeric substrates. Overall, our findings are in good agreement with values of surface parameters available in the literature. A few problems were nevertheless encountered, related to the appearance of the square roots of negative numbers. In addition, the predominance of basic surfaces is a little worrying and possibly related to the arbitrary nature of taking water to be equally acidic and basic.

With an aim to test the self-consistency of the electron acceptor/donor theory and its applicability to wetting theory,

we have taken acceptable values of the components of surface free energy for the polymers studied and, again using measured (advancing, assumed equilibrium) contact angles, attempted to rederive equivalent parameters for the polar liquids used as probes. Our results show, at best, a vague resemblance between initial, accepted values and those rederived. For the main part, analysis gave unacceptable results.

It is perhaps worth remarking that absolute errors on values of acid/base components, as evaluated, are reasonably small, but due to the typically small values of the these parameters, particularly the acidic component, γ_s^+, the relative error, viz. $\Delta\gamma_s^+/\gamma_s^+$, may be considerable. This again, may be a repercussion of the arbitrary acid/base standard for water.

We have also used the two-liquid method for determining wetting properties of the above mentioned polymers and, in addition, Muscovite mica. The simple system *n*-octane–water was adopted, the aim being to rederive the surface properties of water using the developed matrix methods for analysis of experimental results. Again, we obtained inconsistency in the group of results. Of 30 potential solutions, only 10 gave anything like reasonable results and these were incoherent amongst themselves or when compared to accepted data. Of these 10, nine involved mica, the only significantly acidic solid—this may be a clue as to the instability of the system of equations to be solved.

Using the arbitrary (and, apparently, wrong) reference for water, assuming its acidity and basicity values to be numerically equal, we obtain results suggesting the predominance of monopolar (basic) surfaces. This is probably directly related to the matrices used being ill-conditioned. By contrast, taking a reference leading to a more equilibrated range of acidity and basicity values would probably lead to better-conditioned matrices and, as a consequence, to a self-consistent theory (17). However, such a choice of reference would itself appear arbitrary in the light of present knowledge.

We conclude that, although from a philosophical point of view the acid/base or electron acceptor/donor theory seems very reasonable, and constitutes a useful addition to the understanding of interfacial free energies, in its present form, it seems clear that the mathematical presentation is inadequate. Modifications would seem to be necessary in order to achieve self-consistency. A last note: it may be, of course, that no *general*, mathematical theory of interfacial interactions is feasible, the range and variability of materials being too vast for all factors to be adequately allowed for in a single formulation.

ACKNOWLEDGMENT

The authors acknowledge useful discussions with Professor M. K. Chaudhury.

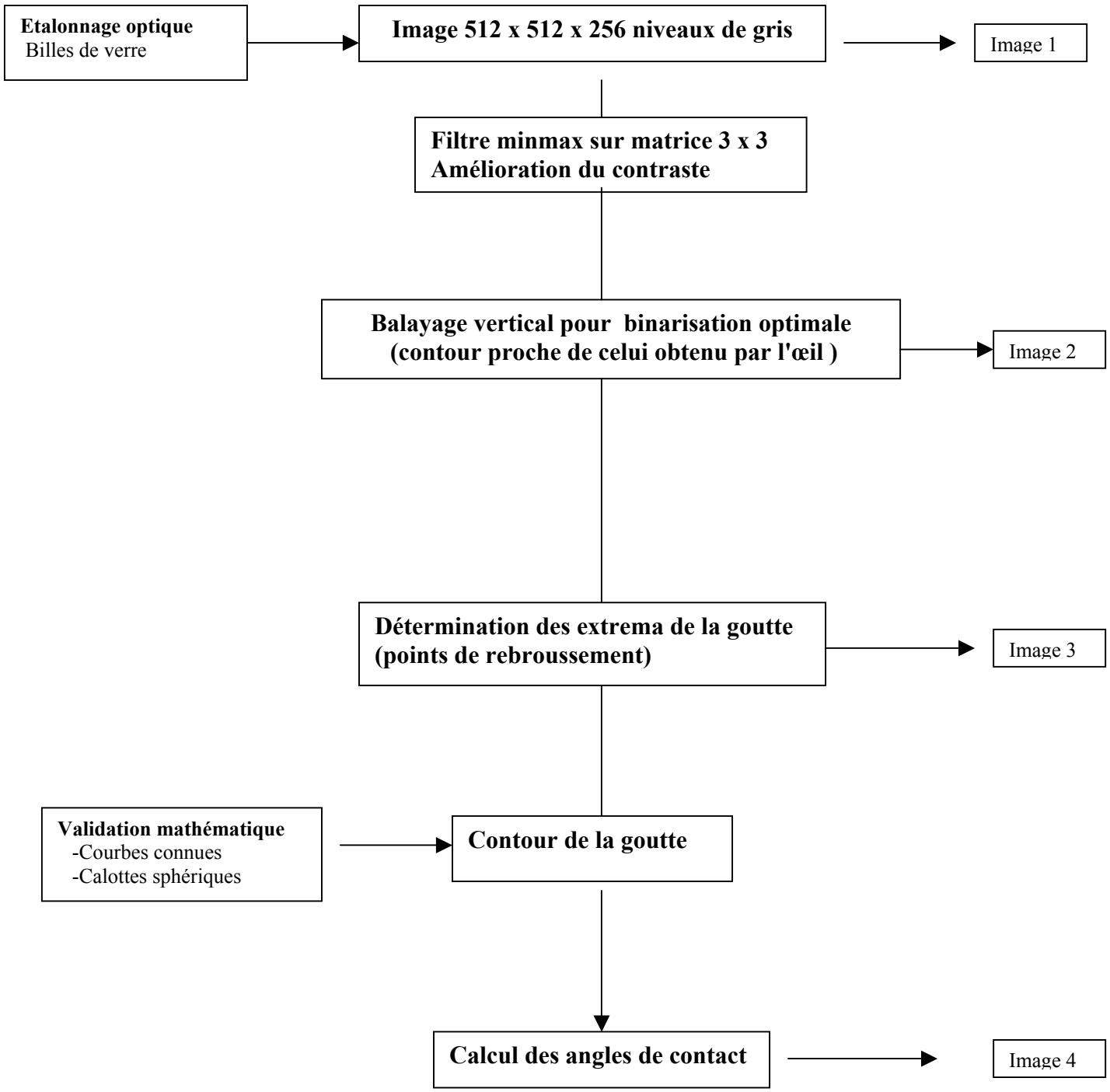
REFERENCES

1. Adamson, A. W., "Physical Chemistry of Surfaces," 4th ed., p. 280. Wiley, New York, 1982.
2. Young, T., *Phil. Trans. Roy. Soc.* **95,** 65 (1805).
3. Zisman, W. A., *Adv. Chem. Ser.* **43,** 1 (1964).
4. Fowkes, F. M., *Ind. Eng. Chem.* **56,** 41 (1964).
5. Girifalco, L. A., and Good, R. J., *J. Phys. Chem.* **61,** 904 (1957).
6. Neumann, A. W., *Adv. Colloid Interface Sci.* **4,** 105 (1974).
7. Owens, D. H., and Wendt, R. C., *J. Appl. Polym. Sci.* **13,** 1741 (1969).
8. Wu, S., *J. Adhesion* **5,** 39 (1973).
9. Fowkes, F. M., *J. Adhesion Sci. Tech.* **1,** 7 (1987).
10. van Oss, C. J., Good, R. J., and Chaudhury, M. K., *Langmuir* **4,** 884 (1988).
11. van Oss, C. J., "Interfacial Forces in Aqueous Media." Dekker, New York, 1994.
12. Li, D., and Neumann, A. W., *Langmuir* **9,** 3728 (1993).
13. Kwok, D. Y., Li, D., and Neumann, A. W., *Colloids Surf.* **89,** 181 (1994).
14. Lee, L. H., *Langmuir* **12,** 1681 (1996).
15. Morra, M., *J. Colloid Interface Sci.* **182,** 312 (1996).
16. Dalet, P., Papon, E., and Villenave, J. J., *in* "SFA, *J. Adh'97,* 9ème Journées d'étude sur l'Adhésion," p. 160 (1997).
17. Della Volpe, C., and Siboni, S., *J. Colloid Interface Sci.* **195,** 121 (1997).
18. Good, R. J., and Hawa, A. K., *J. Adhesion* **63,** 5 (1997).
19. Della Volpe, C., Deimichei, A., and Ricco, T., *J. Adhesion Sci. Technol.* **12,** 1141 (1998).
20. Lee, L. H., *J. Adhesion* **67,** 1 (1998).
21. van Oss, C. J., Giese, R. F., and Wu, W., *J. Adhesion* **63,** 71 (1997).
22. Hawa, A. K., and Good, R. J., "Proc. 20th Annual Meeting Adhesion Society," p. 535, 1997.
23. Kaelble, D. H., *J. Adhesion* **2,** 66 (1970).
24. Kinloch, A. J., and Kodokian, G. K. A., *J. Adhesion* **34,** 41 (1991).
25. Schultz, J., Tsutsumi, K., and Donnet, J. B., *J. Colloid Interface Sci.* **59,** 272 (1977).
26. Carré, A., Moll, S., Schultz, J., and Shanahan, M. E. R., *in* "Adhesion 11" (K. W. Allen, Ed.), Ch. 6, p. 82. Elsevier Appl. Sci., London, 1987.
27. Wu, S., "Polymer Interfaces and Adhesion," Dekker, New York, 1982.
28. Shanahan, M. E. R., Cazeneuve, C., Carré, A., and Schultz, J., *J. Chim. Phys.* **79,** 241 (1982).
29. Lifshitz, E. M., *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **29,** 94 (1955).
30. Dupré, A., "Théorie mécanique de la chaleur." Gauthier-Villars, Paris, 1869.
31. Fowkes, F. M., Kaczinski, M. B., and Dwight, D. W., *Langmuir* **7,** 2464 (1991).
32. Peper, H., and Berch, J., *J. Phys. Chem.* **68,** 1586 (1964).
33. Tamai, Y., Makuuchi, K., and Suzuki, M., *J. Phys. Chem.* **71,** 4146 (1967).
34. Hamilton, W. C., *J. Colloid Interface Sci.* **40,** 219 (1972).
35. Hamilton, W. C., *J. Colloid Interface Sci.* **47,** 672 (1974).
36. van Oss, C. J., Giese, R. F., Wentzek, R., Norris, J., and Chuvilin, E. M., *in* "Contact Angle, Wettability and Adhesion" (K. L. Mittal, Ed.), p. 677. *VSP,* Utrecht, 1993.
37. Lee, L. H., *J. Adhesion* **63,** 187 (1997).
38. Berg, J. C., *in* "Wettability" (J. C. Berg, Ed.), Chap. 2, p. 75. Surfactant Science Series No. 49, Dekker, New York, 1993.

Annexe 2

Algorithme du programme d'acquisition et de traitement des angles de contact

I. Algorithme



II. Exemple d'application

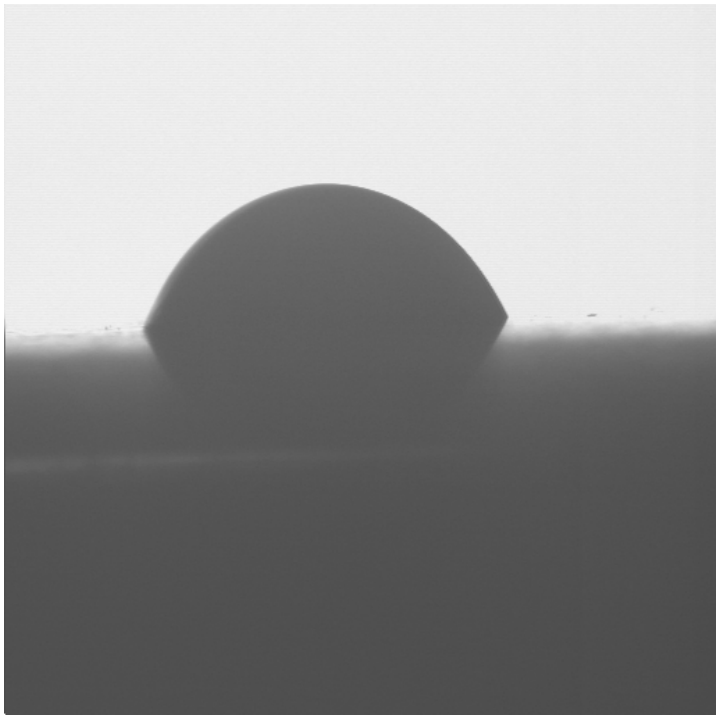


Image 1: image enregistrée



Image 2: image binarisée

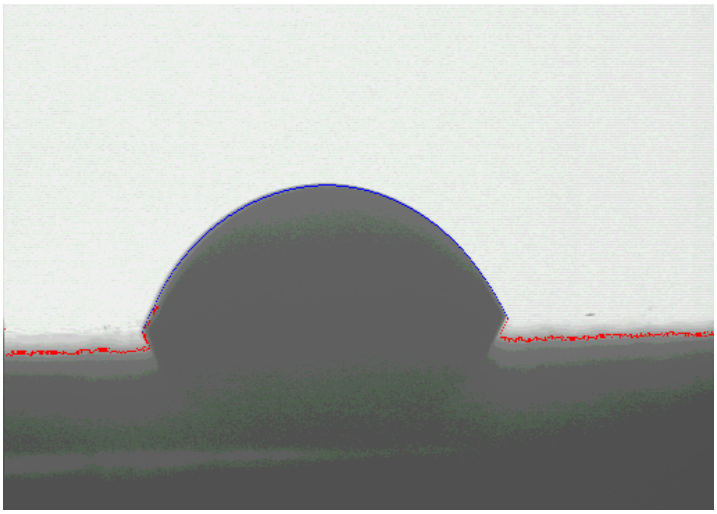


Image 3: Contour sur l'image enregistrée (bleu contour utilisé pour le calcul)

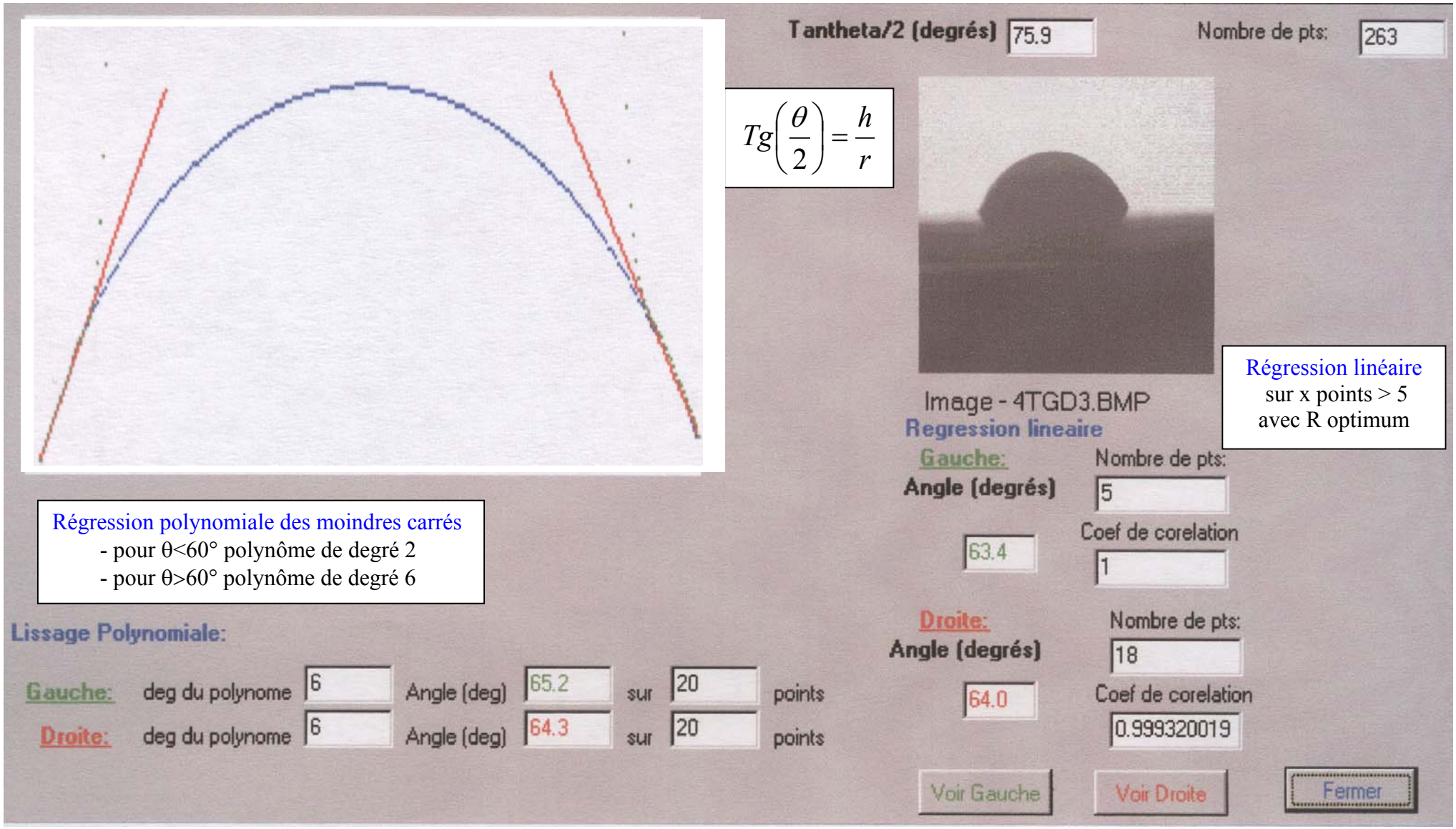


Image 4 : Résultat obtenu suivant la méthode utilisée