

THÈSE DE DOCTORAT

Romain GRANGEAT

UNIVERSITÉ DE NANTES

Comue Université Bretagne Loire

ÉCOLE DOCTORALE N° 602

Sciences pour l'Ingénieur

Spécialité : Génie mécanique et science des matériaux

Durabilité des assemblages collés en environnement humide – Instrumentation par capteurs à fibre optique

Thèse présentée et soutenue en vue de l'obtention du grade de Docteur de l'Université de Nantes, à Saint-Nazaire le 12/12/2019

Unité de recherche : Institut de recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM)

Rapporteurs :

Lucas Da Silva
Valérie Nassiet

Professeur de l'Université de Porto
Professeur de l'École Nationale d'Ingénieurs de Tarbes

Composition du Jury :

Président :
Examineurs :

Bruno Castanié
Maëlen Aufray
Romain Créach'cadec

Professeur de l'INSA de Toulouse
Maître de conférences de l'ENSIACET de Toulouse
Maître de conférences de l'Université de Bretagne Occidentale

Directeur de thèse :
Co-encadrant de thèse :

Frédéric Jacquemin
Marion Girard
Cyril Lupi

Professeur de l'Université de Nantes
Maître de conférences de l'Université de Nantes
Maître de conférences de l'Université de Nantes

REMERCIEMENTS

Après trois ans, il est maintenant l'heure de remercier les différentes personnes qui ont, de près ou de loin, permis la réalisation de ces travaux. Tout d'abord un grand merci aux membres du jury d'avoir acceptés de rapporter mes travaux, c'est extrêmement gratifiant d'être évalué par différents experts du domaine.

Maintenant place à mon équipe encadrante, merci au professeur Frédéric Jacquemin pour avoir dirigé ces travaux et pour la confiance qu'il m'a accordée. Les différents points que nous avons faits durant ces trois ans ont, de mon côté en tout cas, toujours été bénéfiques. Évidemment il n'a pas été le seul à m'orienter dans mes recherches. Un énorme merci à Cyril Lupi, l'opticien de la bande, pour m'avoir formé sur les différentes techniques optiques utilisées. Je terminerai par une de ces citations, qui selon moi gagne à être connue : « L'optique c'est fantastique ! » (C.Lupi, 2019). Pour terminer je ne peux pas, ne pas remercier son compère de toujours Dominique Leduc qui a également apporté quelques pierres à ces travaux. Pour terminer un énorme merci à Marion Girard ! Elle a été le moteur de ces travaux et je pense m'être énormément amélioré grâce à elle. Sa disponibilité et son engagement dans ce projet m'a vraiment donné l'envie de me dépasser. Bon je vais faire un peu mon caliméro, je ne vais pas vous mentir, il m'est arrivé plusieurs fois de vous haïr lorsque je devais dénuder et insérer des cylindres de verre d'une centaine de micromètres de diamètre au cœur d'une éprouvette. Mais sinon c'était génial de travailler avec vous, merci !

Ces travaux se sont déroulés au sein de l'équipe E3M du laboratoire GeM. Tout d'abord merci aux doctorants. Ameni pour ta capacité à persuader, Emmanuel pour ta bonne humeur (mais sérieux arrête de supporter Manchester United), et à Valentin le petit nouveau par contre tu forces à faire des trails de 250 km. Merci également à mes deux kabyles préférés Nadjib et Hicham (ismiw Romain), et également à Fahmi dont son bureau m'a permis de retrouver pas mal de chose (fahimt). Merci à Julie pour m'avoir fait démonter et remonter plusieurs fois la DMA, pour les pauses manga mais surtout pour ton sourire et ta joie de vivre. Évidemment, je ne vais pas oublier son collègue de bureau le plus faux des vrais Brestois, le docteur Alexandre dont son pied droit ne lui sert qu'à monter dans le bus. Merci également à Quentin (le grand) qui est également docteur. J'aimerai d'ailleurs corriger une partie de ces remerciements de son manuscrit, en vrai il n'a pas souvent gagné nos parties de squash. Là où il a été très fort c'est qu'il a réussi à réinventé le marquage individuel au foot. Un autre Quentin est à remercier, le petit cette fois. Je ne vais pas parler de la remontada mais plutôt de sa qualité athlétique dans le pôle dance et les roues, sans oublier également nos parties de squash. Je vais te lancer un défi, penses-tu me rendre mon pied à coulisse avant que je parte ? Si il fallait sortir quelques souvenirs de ces deux joyeux lurons : les accras de la p'tite case, la paix dieu, les matchs de ligue 1, le squash, le scénario et la fameuse punchline « Allez, juste une bière ? ».

Merci également à la personne qui m'a supporté, mon collègue de bureau Mael Peron. Je t'ai vu grandir et je pense que tu iras loin. Merci pour ta bonne humeur, ta gentillesse et ta disponibilité ! C'était cool de partager ton bureau, et surtout n'oublie : « Ah bah c'est bien Nils ! ».

Merci à mes potes de l'INSA, Antonin pour l'histoire des hippocampes, Nicolas pour ton invincibilité avec un casque, Alexis pour la bière, Julie pour le rosé pamp et l'ordinateur que tu m'as cassé, Simon pour le feu, Coco pour tes apéros, Julia pour ton rire, Pierre pour les fins de

soirée (t'es vraiment Papa ?), Hugues pour ta présence, et un grand merci à Adrien. Pour l'anecdote ils pensent toujours que ce n'est pas possible que je fasse une thèse. Est-ce que ce manuscrit n'en serait pas la preuve ? Pour conclure, merci à vous tous pour votre joie de vivre et votre bonne humeur.

Un énorme merci à ma copine Alice, qui m'a soutenu, m'a fait manger et m'a fait avancer dans les moments compliqués. Pour les corrections que tu m'as apportées sur ce manuscrit. Promis cette fois on ira à Disney Land !

Merci à Étienne et Yann pour les liens que j'ai pu créer avec vous, Denis et Jacqueline pour l'accueil que je reçois quand je viens chez vous.

Un énorme merci à ma famille qui est, pour la plupart, resté dans les montagnes Savoyardes. Et plus particulièrement à mes parents et à ma petite sœur Élodie (si je ne mets pas son nom je suis mort).

Merci à ceux qui ont le courage de lire le reste de ce manuscrit !

L'important c'est les trois points !

SOMMAIRE GÉNÉRAL

TABLE DES NOTATIONS	9
INTRODUCTION GÉNÉRALE	13
CHAPITRE 1 – POSITIONNEMENT SCIENTIFIQUE	15
1. Les assemblages collés au sein des énergies marines renouvelables	17
1.1. Les énergies marines	17
1.2. Les assemblages collés	18
1.3. Les assemblages collés en environnement humide	21
1.4. Cadre de l'étude et problématiques scientifiques	24
2. État de l'art sur la zone interfaciale.....	25
2.1. L'adhésif : Les systèmes époxyde/amine	25
2.2. La réaction de réticulation	26
2.3. Les théories de l'adhésion	28
2.4. La zone interfaciale : Lieu de création des interphases	30
2.5. Les interphases : Point faible des assemblages collés	36
3. État de l'art sur les assemblages collés en environnement humide.....	39
3.1. L'eau dans les polymères	39
3.2. Modélisation de la diffusion d'eau	41
3.3. Conséquences de l'absorption d'eau par les polymères	45
3.4. Conclusion sur les assemblages collés en environnement humide.....	50
4. Les capteurs à fibre optique appliqués aux assemblages collés	50
4.1. L'intérêt des capteurs à fibre optique pour les assemblages collés	51
4.2. La fibre optique	53
4.3. Propagation de la lumière au sein d'une fibre optique	54
4.4. Les capteurs associés	57
4.5. Le capteur basé sur la réflexion de Fresnel	58
4.6. Le capteur à réseau de Bragg.....	61
5. Conclusion du chapitre : Positionnement de ces travaux de recherches	63
CHAPITRE 2 – ÉTUDE ET INSTRUMENTATION DE LA RÉACTION DE RÉTICULATION D'UN ADHÉSIF ÉPOXY	65
1. Introduction du chapitre	67
2. Choix de l'adhésif structural	68
2.1. Caractérisation mécanique d'adhésifs à l'aide d'essais DMA	68
2.2. Détermination de la température de transition vitreuse.....	72
2.3. Détermination du module élastique	73
2.4. Conclusion sur le choix de l'adhésif.....	73

3.	Étude du cycle de mise en œuvre	74
3.1.	Évolution des propriétés mécaniques au cours de la réaction de réticulation	74
3.2.	Évolution de l'enthalpie de la réaction à l'aide d'essais DSC.....	81
3.3.	Le modèle de Di-Benedetto	84
3.4.	Lien entre le module élastique et le taux de conversion.....	85
3.5.	Conclusion sur l'étude du cycle de mise en œuvre	85
4.	Instrumentation à l'aide du réseau de Bragg.....	86
4.1.	Géométrie d'insertion	86
4.2.	Insertion par moulage	87
4.3.	Insertion par injection.....	90
4.4.	Mesure du retrait de l'adhésif lors de la réaction de réticulation	93
5.	Suivi <i>in situ</i> de la réaction de réticulation de l'adhésif à l'aide du capteur de Fresnel ...	96
5.1.	Évolution de l'indice de réfraction de l'adhésif	96
5.2.	Lien entre le taux de conversion et l'indice de réfraction	99
6.	Conclusion du chapitre.....	101
CHAPITRE 3 – ÉTUDE DE LA DURABILITÉ D'UN ADHÉSIF ÉPOXY EN IMMERSION		103
1.	Introduction du chapitre	105
2.	Cinétique de diffusion d'eau	106
2.1.	Cinétique de sorption macroscopique.....	106
2.2.	Champ de teneur en eau locale	111
2.3.	Cinétique de désorption	114
2.4.	Cinétique de seconde sorption.....	115
2.5.	Cycle de sorption/désorption en immersion	116
3.	Effet de l'eau sur l'adhésif	117
3.1.	Évolution des propriétés mécaniques lors du vieillissement.....	117
3.2.	Mesure du gonflement hygroscopique	127
4.	Simulation par éléments finis du gonflement hygroscopique	138
4.1.	Modélisation du modèle hygroélastique.....	139
4.2.	Champ de teneur en eau locale	140
4.3.	Problème hygroélastique découplé.....	141
4.4.	Problème hygroélastique couplé.....	143
5.	Mesure de la teneur en eau locale à l'aide du capteur de Fresnel	144
5.1.	Instrumentation d'une éprouvette avec un capteur de Fresnel	144
5.2.	Distribution de la teneur en eau locale au niveau du capteur	145
5.3.	Évolution de l'indice de réfraction de l'adhésif lors de l'immersion	147
5.4.	Détermination de la teneur en eau locale à partir de l'indice de réfraction.....	148
6.	Conclusion du chapitre.....	152

CHAPITRE 4 – MISE EN ÉVIDENCE ET CARACTÉRISATION DES INTERPHASES D’UN ASSEMBLAGE COLLÉ ÉPOXY/MÉTAL	155
1. Introduction du chapitre	157
2. Création des interphases lors de la réaction de réticulation	158
2.1. Instrumentation d’un assemblage collé par capteur de Fresnel	158
2.3. Mesure de l’indice de réfraction dans la zone interfaciale	160
2.4. Propriétés des interphases.....	162
3. Diffusion d’eau au sein d’un assemblage collé	164
3.1. Mise en évidence des interphases lors de la diffusion d’eau	165
3.2. Caractérisation des interphases à l’aide d’un modèle double couche	167
3.3. Caractérisation des interphases à l’aide du modèle à gradient	175
3.4. Conclusion et comparaison des deux modèles	183
4. Simulation de la diffusion d’eau et des états mécaniques dans un assemblage collé	183
4.1. Modélisation du modèle hygroélastique	183
4.2. Champ de teneur en eau dans un assemblage collé	185
4.3. Contraintes hygroscopiques dans un assemblage collé	187
5. Conclusion du chapitre.....	194
CONCLUSION GÉNÉRALE & PERSPECTIVES.....	197
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	203

TABLE DES NOTATIONS

B, K	Fonctions de Bessels	-
\vec{B}	Vecteur champ magnétique	T
c	Teneur en eau locale	%
c_1	Teneur en eau locale du premier processus du modèle Dual-Fick	%
c_2	Teneur en eau locale du second processus du modèle Dual-Fick	%
C	Teneur en eau macroscopique	%
C_1	Teneur en eau macroscopique du premier processus du modèle Dual-Fick	%
$C_{1,ini}$	Teneur en eau initiale avant désorption du premier processus Dual-Fick	%
$C_{1,res}$	Teneur en eau résiduelle après désorption du premier processus Dual-Fick	%
C_2	Teneur en eau macroscopique du second processus du modèle Dual-Fick	%
$C_{2,ini}$	Teneur en eau initiale avant désorption du second processus Dual-Fick	%
$C_{2,res}$	Teneur en eau résiduelle après désorption du second processus Dual-Fick	%
C_p	Capacité calorifique	J.K ⁻¹
C_{ref}	Teneur en eau de référence du modèle d'Adamson	%
C_{sat}	Teneur en eau à saturation	%
C_{s1}	Teneur en eau à saturation du premier processus du modèle Dual-Fick	%
$C_{s1,sorption2}$	Teneur en eau à saturation du premier processus du modèle Dual-Fick	%
C_{s2}	Teneur en eau à saturation du second processus du modèle Dual-Fick	%
$C_{s2,sorption2}$	Teneur en eau à saturation du second processus du modèle Dual-Fick	%
D	Coefficient de diffusion	mm ² .s ⁻¹
D_1	Coefficient de diffusion du premier processus du modèle Dual-Fick	mm ² .s ⁻¹
$D_{1,désorption}$	Coefficient de désorption du premier processus du modèle Dual-Fick	mm ² .s ⁻¹
$D_{1,sorption2}$	Coefficient de diffusion seconde sorption premier processus Dual-Fick	mm ² .s ⁻¹
D_2	Coefficient de diffusion du second processus du modèle Dual-Fick	mm ² .s ⁻¹
$D_{2,désorption}$	Coefficient de désorption du second processus du modèle Dual-Fick	mm ² .s ⁻¹
$D_{2,sorption2}$	Coefficient de diffusion seconde sorption second processus Dual-Fick	mm ² .s ⁻¹
e	Épaisseur d'une éprouvette	mm
\vec{E}	Vecteur champ électrique	V.m ⁻¹
E^*	Module complexe	MPa
E'	Module élastique	MPa
E'_{glob}	Module élastique global	MPa
E'_{loc}	Module élastique local	MPa
E''	Module visqueux	MPa
$ E_i $	Amplitude du champ électrique de l'onde incidente	V.m ⁻¹
$ E_r $	Amplitude du champ électrique de l'onde réfléchie	V.m ⁻¹
E_z	Composante z du champ électrique	V.m ⁻¹
f	Fraction volumique d'eau	-
F	Force appliquée lors d'un essai DMA	N
g	Facteur géométrique d'une éprouvette DMA	mm ⁻¹
\vec{OM}	Vecteur position	mm
\vec{J}	Flux de matière	mm.s ⁻¹
\vec{J}_{e^-}	Vecteur densité de courant	A.m ⁻²
k	Partie imaginaire de l'indice de réfraction (propriétés d'absorption)	-

k_2	Partie imaginaire de l'indice de réfraction du milieu environnant	-
k_{fibre}	Partie imaginaire de l'indice de réfraction de la fibre optique	-
\vec{k}	Vecteur d'onde	m^{-1}
k_0	Nombre d'onde	m^{-1}
l	Longueur d'une éprouvette	mm
L	Tenseur des rigidités	MPa
m	Masse du polymère	g
m_0	Masse initiale du polymère (avant immersion)	g
n	Indice de réfraction	-
n_0	Indice de réfraction de l'adhésif quand $\alpha = 0$	-
n_a	Indice de réfraction de l'adhésif	-
n_w	Indice de réfraction de l'eau	-
$n_{a/w}$	Indice de réfraction du système adhésif/eau	-
n_∞	Indice de réfraction de l'adhésif quand $\alpha = 1$	-
n'	Partie réelle de l'indice de réfraction	-
n'_2	Partie réelle de l'indice de réfraction du milieu environnant	-
n'_{eff}	Partie réelle de l'indice de réfraction effectif de la fibre optique	-
k_{fibre}	Partie imaginaire de l'indice de réfraction de la fibre optique	-
n_2	Indice de réfraction du milieu environnant	-
n_{air}	Indice de réfraction de l'air	-
n_c	Indice de réfraction du cœur optique	-
n_{eff}	Indice de réfraction effectif de la fibre optique	-
n_{fibre}	Indice de réfraction de la fibre optique	-
n_g	Indice de réfraction de la gaine optique	-
n_{libre}	Teneur en eau des molécules libres du modèle de Langmuir	%
n_{silice}	Indice de réfraction de la silice	-
$N_{\text{liée}}$	Teneur en eau des molécules liées du modèle de Langmuir	%
n_{sat}	Teneur en eau à saturation des molécules libres du modèle de Langmuir	%
N_{sat}	Teneur en eau à saturation des molécules liées du modèle de Langmuir	%
\overrightarrow{OM}	Vecteur position	-
P	Puissance de l'onde électromagnétique	W
p_{11}, p_{12}	Composantes photoélastiques	-
P_2	Puissance de l'onde réfléchie du milieu environnant	W
P_{air}	Puissance réfléchie dans l'air	W
P_i	Puissance de l'onde incidente	W
P_r	Puissance de l'onde réfléchie	W
r_{coeur}	Rayon du cœur de la fibre optique	mm
r_{fresnel}	Coefficient de réflexion de Fresnel	-
r_n	Coefficient de Fresnel normal	-
r_p	Coefficient de Fresnel perpendiculaire	-
R_{fresnel}	Coefficient de réflexion de Fresnel en termes de puissance	-
t	Variable temps	s
t^*	Temps spécifique : $t^*=(D.t)/e$	mm
T	Température	°C
$\tan \delta$	Facteur d'amortissement	-
T_g	Température de transition vitreuse de l'adhésif	°C
T_{g0}	Température de transition vitreuse quand $\alpha = 0$	°C
$T_{g\infty}$	Température de transition vitreuse quand $\alpha = 1$	°C

U	Tension	V
V_a	Volume de l'adhésif	m^3
V_w	Volume d'eau	m^3
v_{fibre}	Vitesse de propagation de l'onde au sein de la fibre optique	$m^2.s^{-1}$
W	Largeur d'une éprouvette	mm
x, y, z	Variables espace en coordonnées cartésiennes	mm
x, θ, ϑ	Variables espace en coordonnées cylindriques	mm
α	Taux de conversion (ou d'avancement) de la réaction de réticulation	-
α^{th}	Coefficient de dilatation thermique	-
$\alpha_{\text{moy}}^{\text{th}}$	Coefficient de dilatation thermique moyen	-
$\alpha_{\text{inst}}^{\text{th}}$	Coefficient de dilatation thermique instantané	-
β^{hyg}	Coefficient de gonflement hygroscopique	-
$\beta_{\text{glob}}^{\text{hyg}}$	Coefficient de gonflement hygroscopique global	-
$\beta_{\text{loc}}^{\text{hyg}}$	Coefficient de gonflement hygroscopique local	-
γ	Probabilité de passage d'une molécule d'eau libre à lier (Langmuir)	-
δ	Coefficient thermo-optique de l'adhésif	-
ΔH_t	Enthalpie de la réaction de réticulation à un instant t	$J.g^{-1}$
ΔH_{tot}	Enthalpie totale de la réaction de réticulation	$J.g^{-1}$
ΔT	Différentiel de température	$^{\circ}C$
ϵ_0	Permittivité électrique du vide	$F.m^{-1}$
ϵ_a	Retrait de l'adhésif lors de la réaction de réticulation	%
ϵ_{aT}	Déformation thermique de l'adhésif	%
ϵ_{rT}	Déformation thermique et thermo-optique de la fibre optique	%
ϵ^{hyg}	Déformation hygroscopique	%
$\epsilon_{\text{glob}}^{\text{hyg}}$	Déformation hygroscopique globale	%
$\epsilon_{\text{loc}}^{\text{hyg}}$	Déformation hygroscopique locale	%
ϵ_{fibre}	Permittivité électrique de la fibre optique	$F.m^{-1}$
ϵ_r	Permittivité relative de la fibre optique	-
ϵ_{silice}	Permittivité électrique de la silice	$F.m^{-1}$
ϵ^{th}	Déformation thermique	%
ϵ_{xx}	Déformation longitudinale de la fibre optique	%
θ_{contact}	Angle de contact entre une goutte et un substrat	rad
θ_i	Angle de l'onde incidente	rad
θ_t	Angle de l'onde transmise	rad
λ_B	Longueur d'onde de Bragg	nm
λ_{DB}	Paramètre matériau du modèle de Di-Benedetto compris entre 0 et 1	-
λ^{th}	Conductivité thermique	-
Λ	Pas de modulation d'indice du réseau de Bragg	-
μ	Déplacement mesuré lors d'un essai DMA	mm
μ_0	Perméabilité du vide	$N.A^{-2}$
μ_{fibre}	Perméabilité de la fibre optique	$N.A^{-2}$
ν	Coefficient de poisson de la fibre optique	-
ρ	Masse volumique	$kg.m^{-3}$
ρ_w	Masse volumique de l'eau	$kg.m^{-3}$
ρ_{e-}	Charges électriques	C
σ^{hyg}	Contrainte hygroscopique	MPa
σ^{th}	Contrainte thermique	MPa

σ_{yy}	Contrainte hygroscopique dans le sens transverse	MPa
σ_{zz}	Contrainte hygroscopique dans le sens de diffusion transverse	MPa
τ	Constante de propagation	-
φ	Probabilité de passage d'une molécule d'eau liée à libre (Langmuir)	-
ω	Pulsation de l'onde	Hz
ω_{DB}	Paramètre matériau de l'analogie du modèle de Di-Benedetto	Hz

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Actuellement, la technique du collage est devenue indispensable dans l'industrie. Elle permet l'assemblage de deux pièces par un adhésif. On retrouve ce type d'assemblage dans des secteurs tels que l'automobile, l'aéronautique mais également au sein des énergies marines renouvelables (EMR). C'est dans ce dernier secteur que se positionnent ces travaux. Les structures permettant de capter les différentes énergies marines sont toutes soumises à un environnement humide (Figure 1).

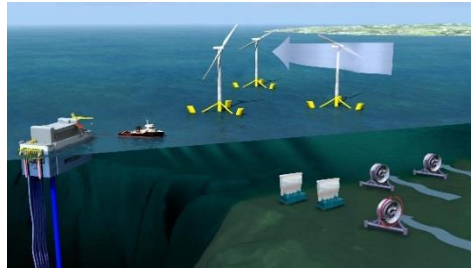


Figure 1. Les différentes structures EMR utilisées de nos jours

L'un des freins au développement des EMR sont les phases de maintenance pouvant être coûteuses et fastidieuses. Dans le cas d'un environnement humide, ces phases de maintenance sont obligatoires afin de vérifier l'état de santé de la structure. En effet, dans le cas des assemblages collés, où le joint de colle est généralement un matériau polymère, il s'y produit une diffusion d'eau pouvant nuire à la tenue mécanique de l'assemblage. La teneur en eau au sein du joint de colle peut alors être utilisée comme un indicateur du vieillissement. Un grand nombre d'études ont d'ores et déjà montré comment déterminer les propriétés diffusives d'un matériau polymère massif par rapport à l'eau. La même démarche peut être appliquée pour la colle, cependant, ces propriétés sont valables uniquement lorsque l'adhésif se trouve dans un état libre : ce n'est pas le cas de l'assemblage collé où l'adhésif se retrouve confiné entre deux substrats. Dans ce cas, il est important de s'intéresser à l'interface adhésif/substrat. En effet, il a été montré un changement du faciès de rupture d'un assemblage collé soumis à un environnement humide : dans ses travaux de thèse, (Bordes, 2009) a montré notamment le passage d'une rupture cohésive (rupture dans l'adhésif) à une rupture mixte (une partie de la rupture se produit au niveau de l'interface) après le vieillissement d'un assemblage collé dans de l'eau de mer (Figure 2).

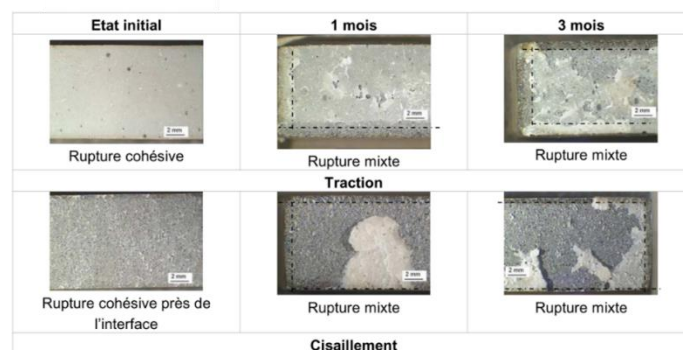


Figure 2. Évolution du faciès de rupture en traction et en cisaillement d'un assemblage collé (adhésif époxy/substrats acier) pour différents temps de vieillissement en eau de mer (Bordes, 2009)

Ce changement de faciès montre qu'il se produit des phénomènes particuliers lors de la diffusion d'eau au sein de la zone interfaciale. Cette zone où s'établissent des liaisons chimiques et physiques est le point faible des assemblages collés et reste un verrou scientifique.

Dans ces travaux, notre stratégie pour essayer de caractériser les propriétés de la zone interfaciale est d'utiliser une instrumentation par capteurs à fibre optique au cours du procédé de mise en œuvre, mais également lors du vieillissement de l'assemblage. Industriellement ce dernier point a pour but de mettre en place un suivi de l'état de santé de la structure collée. Ce contrôle de la structure permettra, dans le cas des structures EMR, de diminuer les phases de maintenance. Ces travaux ont pour but d'apporter des éléments de réponse au verrou scientifique autour de la zone interfaciale en caractérisant ses propriétés. Ils s'articulent autour de quatre chapitres.

Le premier chapitre permet, dans un premier temps, de positionner les assemblages collés au sein des énergies marines renouvelables afin d'introduire la zone interfaciale. En se basant sur les travaux existants, il est alors possible de comprendre les différents phénomènes physiques et chimiques pouvant se produire au sein de l'interface, au cours de la mise en œuvre et lors de la prise en eau de l'assemblage collé. Il est montré la présence d'une couche particulière que l'on appelle interphase. Elle se situe dans la zone interfaciale, et possède des propriétés différentes de l'adhésif. Pour terminer, afin d'interroger cette interphase, différents arguments sont mis en avant afin de justifier le choix d'utiliser des capteurs à fibre optique. Un état de l'art est alors proposé sur ces capteurs appliqués aux assemblages collés.

Dans le deuxième chapitre, la mise en œuvre de l'adhésif seul dans un état libre est étudiée. Un adhésif structural est d'abord sélectionné en fonction du cahier des charges du partenaire industriel du projet. Pour cela, des caractérisations mécaniques sont réalisées afin de choisir le meilleur candidat pour ces travaux. Suite à cette sélection, ce chapitre permet de mettre en avant la nécessité de suivre le procédé de mise en œuvre. Pour cela, deux capteurs à fibre optique sont utilisés. Les résultats obtenus permettent, selon notre point de vue, de choisir le capteur le plus à même d'effectuer des mesures au sein d'un assemblage collé.

À l'instar du second chapitre, ce troisième chapitre s'intéresse à l'adhésif dans un état libre. Après sa mise en œuvre, la cinétique de diffusion d'eau au sein de l'adhésif est étudiée. L'effet de l'eau sur l'adhésif entraîne une chute de certaines propriétés mécaniques et un gonflement hygroscopique. Ces différents phénomènes sont mis en avant expérimentalement grâce à des essais mécaniques. Un modèle hygroélastique est alors mis en place, la résolution de ce modèle à l'aide d'un calcul par élément fini permet de représenter le champ de teneur en eau et le gonflement hygroscopique de l'adhésif. Pour terminer ce chapitre, une instrumentation est utilisée afin de réaliser des mesures de teneur en eau locale au sein du matériau. L'idée est de se servir de cette grandeur comme un indicateur de vieillissement.

Pour conclure ces travaux, le dernier chapitre permet de mettre en évidence la présence des interphases. Pour cela, des mesures au cœur de l'assemblage collé lors du procédé de mise en œuvre sont réalisées à l'aide d'un capteur à fibre optique. Ces interphases, jouent un rôle important sur la cinétique de diffusion d'eau. En effet, elle est souvent plus rapide et la teneur en eau y est plus importante qu'au sein de l'adhésif. C'est dans ce cadre que se positionne la fin de ce dernier chapitre. Deux modèles sont développés afin de déterminer les propriétés diffusives des interphases par rapport à l'eau. En utilisant ces différents résultats, la résolution d'un modèle hygroélastique permet de simuler le champ de teneur en eau d'un assemblage en prenant en compte les interphases et de déterminer les contraintes hygroscopiques provenant de la diffusion d'eau.

CHAPITRE 1

POSITIONNEMENT SCIENTIFIQUE

La fabrication des structures dédiées aux énergies marines renouvelables repose souvent sur l'assemblage de matériaux par collage structural. La durabilité des structures collées en environnement humide fait l'objet d'un grand nombre de problématiques industrielles et académiques. Dans ce chapitre, le contexte de l'étude et son application industrielle permettront de fixer ces différentes problématiques. Elles conduiront à des états de l'art sur la zone interfaciale, sur les assemblages collés en environnement humide et sur les capteurs à fibres optiques.

SOMMAIRE DU CHAPITRE 1

1.	Les assemblages collés au sein des énergies marines renouvelables	17
1.1.	Les énergies marines	17
1.2.	Les assemblages collés	18
1.2.1.	L'assemblage collé structural	18
1.2.2.	L'assemblage collé par rapport aux autres types d'assemblage.....	18
1.2.3.	Les différents types de colle.....	19
1.2.4.	Les traitements de surface	20
1.3.	Les assemblages collés en environnement humide	21
1.3.1.	Mécanismes de diffusion de l'eau dans l'assemblage.....	21
1.3.2.	Conséquences de la diffusion d'eau	22
1.4.	Cadre de l'étude et problématiques scientifiques	24
1.4.1.	Le projet INDUSCOL	24
1.4.1.	Problématique scientifique de la thèse	24
2.	État de l'art sur la zone interfaciale.....	25
2.1.	L'adhésif : Les systèmes époxyde/amine	25
2.2.	La réaction de réticulation	26
2.3.	Les théories de l'adhésion	28
2.3.1.	L'ancrage mécanique	28
2.3.2.	Les interactions physico-chimiques	29
2.3.2.	Les couches de faible cohésion	30
2.4.	La zone interfaciale : Lieu de création des interphases	30
2.4.1.	L'interphase.....	30
2.4.2.	Les réactions d'adsorption	30
2.4.3.	La migration du durcisseur.....	32
2.4.4.	La dissolution du substrat.....	33
2.4.5.	Les complexes organométalliques	34
2.4.6.	Modèle de formation des interphases.....	34
2.5.	Les interphases : Point faible des assemblages collés	36
2.5.1.	Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des interphases.....	36
2.5.2.	L'eau dans les interphases.....	37

3.	État de l'art sur les assemblages collés en environnement humide.....	39
3.1.	L'eau dans les polymères	39
3.1.1.	La théorie du volume libre	39
3.1.2.	L'affinité eau/polymère.....	40
3.2.	Modélisation de la diffusion d'eau	41
3.2.1.	Généralités.....	41
3.2.2.	Le modèle de Fick	42
3.2.3.	Le modèle Dual-Fick.....	43
3.2.4.	Le modèle Langmuir	44
3.3.	Conséquences de l'absorption d'eau par les polymères	45
3.3.1.	Les effets réversibles : vieillissement physique	45
3.3.2.	Les effets irréversibles : vieillissement chimique	47
3.3.3.	Le gonflement hygroscopique	48
3.4.	Conclusion sur les assemblages collés en environnement humide.....	50
4.	Les capteurs à fibre optique appliqués aux assemblages collés	50
4.1.	L'intérêt des capteurs à fibre optique pour les assemblages collés	51
4.2.	La fibre optique	53
4.3.	Propagation de la lumière au sein d'une fibre optique	54
4.3.1.	Description par l'optique géométrique.....	54
4.3.1.	Description par l'optique ondulatoire.....	54
4.4.	Les capteurs associés	57
4.5.	Le capteur basé sur la réflexion de Fresnel	58
4.6.	Le capteur à réseau de Bragg.....	61
5.	Conclusion du chapitre : Positionnement de ces travaux de recherches	63

1. Les assemblages collés au sein des énergies marines renouvelables

1.1. Les énergies marines renouvelables

Les Énergies Marines Renouvelables (EMR) comprennent l'ensemble des technologies permettant de produire de l'électricité à partir des différentes ressources du milieu marin à savoir notamment la houle, les courants marins ou les gradients de température. La France étant l'un des pays les mieux dotés en termes de ressources sous-marines (10 millions de kilomètres carrés en incluant les DOM-TOM), le développement des filières EMR est incontestablement prometteur.

Il existe plusieurs types de structures basées sur différentes catégories d'énergie :

- *L'énergie éolienne* : Elle provient de l'énergie cinétique du vent qui, convertie en énergie mécanique, est ensuite transformée en énergie électrique à l'aide d'un générateur électrique ;
- *L'énergie marémotrice* : Elle consiste à profiter de la marée pour alternativement remplir ou vider un bassin de retenue, ce qui permet d'actionner des turbines incorporées dans le barrage entraînant un générateur électrique ;
- *L'énergie houlomotrice* : Elle provient du mouvement des vagues et des oscillations de la surface de l'eau ;
- *L'énergie thermique des mers* : Cette technique particulière se base sur la présence des gradients de température entre les eaux superficielles chaudes et les eaux profondes des océans froids. Cette différence de température peut être exploitée par une machine thermique qui permet d'actionner une turbine ;
- *L'énergie hydrolienne* : Elle provient des courants marins, concentrés dans certains endroits près des côtes, provoqués par les marées. Les hydroliennes permettent de transformer l'énergie cinétique des courants marins en électricité.

La principale application de ces travaux de recherche concerne la dernière catégorie. La Figure I-1 représente une hydrolienne lors d'une phase de maintenance. Contrairement aux vents, les courants marins sont prévisibles à long terme. Le bilan global annuel, exprimé en heures de fonctionnement à pleine puissance, est de l'ordre de 11 à 14 heures par jours. Le facteur de charge des hydroliennes atteint donc 46 à 57 %, comparés aux 30 à 35 % moyens de l'éolien offshore.



Figure I-1. Phase de maintenance sur une hydrolienne

Les hydroliennes sont des structures multi-matériaux constituées de matériaux métalliques, composites et polymères. Le tripode de la Figure I-2 permet l'immersion de la structure par

l'effet de son poids, pour cela des matériaux métalliques sont utilisés. Les pales sont en matériaux composites et sont assemblées sur la structure.

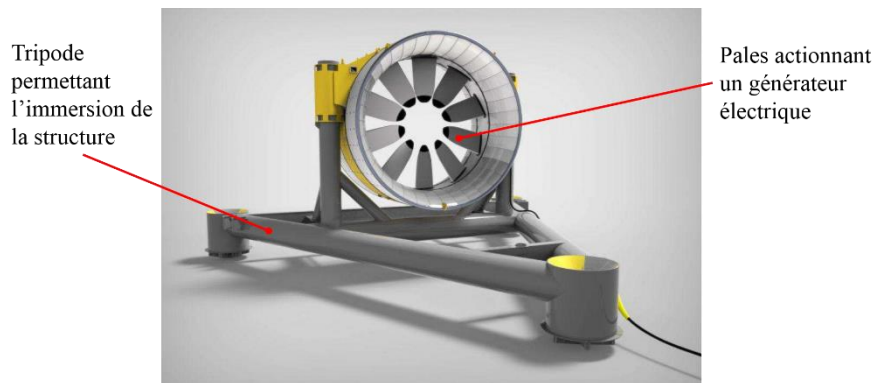


Figure I-2. Hydrolienne posée sur un tripode permettant son immersion

Afin de diminuer la masse des structures hydroliennes et de limiter les concentrations de contraintes, l'assemblage des différentes pièces s'effectue de plus en plus à l'aide d'adhésifs structuraux. Les assemblages collés se développent de plus en plus, et deviennent une alternative utilisée par la plupart des industriels, quels que soient leurs domaines d'application (EMR, automobile, aéronautique ...).

1.2. Les assemblages collés

1.2.1. L'assemblage collé structural

Un assemblage collé se compose de deux substrats assemblés à l'aide d'un élément liant (Figure I-3).

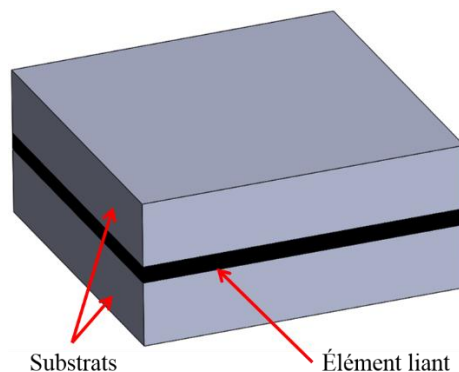


Figure I-3. Représentation d'un assemblage collé

Le collage structural est l'assemblage de deux pièces par un adhésif (colle structurale). La fonction de cet assemblage est de résister à des efforts mécaniques dans un environnement donné et pendant la durée de vie prévue de la structure.

1.2.2. L'assemblage collé par rapport aux autres types d'assemblage

Le collage entre en compétition avec d'autres procédés d'assemblage, tels que le soudage, le rivetage ou le vissage (Figure I-4). Lors de l'utilisation du soudage, l'augmentation locale de la température du matériau entraîne l'apparition de contraintes résiduelles et des changements microstructuraux (Joly, 2005). Concernant le rivetage ou le vissage, ces méthodes consistent à

mettre en place des rivets ou des vis, pour effectuer un assemblage entre deux matériaux. Le perçage est alors nécessaire dans les deux cas et entraîne une localisation des contraintes (Reyne, 2019). Ces trois techniques d'assemblage, le soudage, le rivetage et le vissage, peuvent jouer un rôle néfaste sur la durabilité de la structure. En effet, la localisation de contraintes est souvent à l'origine de la fissuration d'un ou des deux matériaux assemblés. Au contraire de ces procédés, le collage permet une distribution de contraintes homogène (Figure I-4). La surface de collage étant souvent bien supérieure à celle créée par assemblage mécanique, les contraintes appliquées sont alors plus faibles pour un même type de sollicitation et l'assemblage est moins sensible à un amorçage de la rupture.

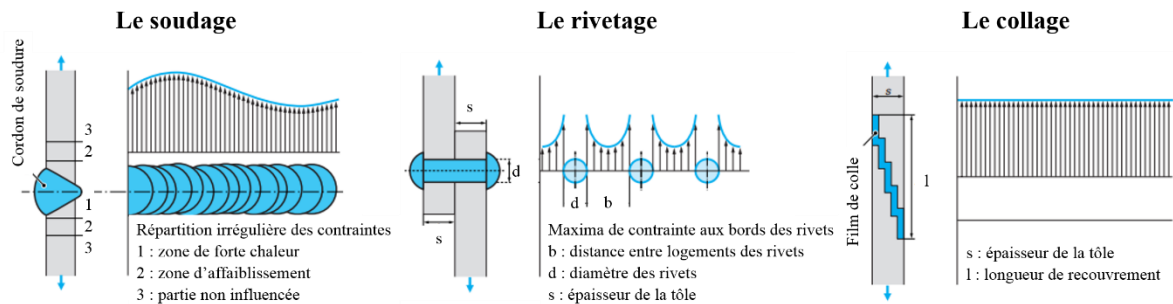


Figure I-4. Distribution des contraintes en fonction de la méthode d'assemblage utilisée (Cognard, 2017)

Le gain de masse est également un avantage important du collage, ne serait-ce que par la suppression des moyens traditionnels de fixation (vis, rivets,...). De plus, dans le cas d'un assemblage mécanique, pour faire face aux problèmes de concentrations de contraintes, un surdimensionnement des épaisseurs est souvent nécessaire. À titre d'exemple, au sein des avions militaires, le revêtement du fuselage est réalisé en matériau composite assemblé par collage sur la structure, ce qui permet une réduction de 30 % de la masse (Cognard, 2003).

Pour finir, il est également possible d'obtenir des fonctions secondaires supplémentaires avec les adhésifs telles que l'étanchéité, l'isolation thermique, électrique ou sonore. Dans le cadre d'assemblage structural, les joints de colle utilisés sont exclusivement des adhésifs polymères thermodurcissables. En effet, ce type de polymère possède des caractéristiques mécaniques (rigidité, contrainte à rupture, tenue en température...) plus élevées que les thermoplastiques ou les élastomères. Il n'existe pas d'adhésif universel pour les collages structuraux, la partie suivante met en exergue les différents types de colle.

1.2.3. Les différents types de colle

Généralement, la classification s'effectue par nature chimique en prenant en compte les performances mécaniques et le mode de réticulation (Bretton & Villoutreix, 2005). Les adhésifs structuraux peuvent être classés en 4 catégories selon la nature de la résine utilisée :

- *Les adhésifs époxydiques* : Ils se présentent sous la forme d'un bicomposant (prépolymère/durcisseur) ou d'un monocomposant (mélange déjà réalisé). Le prépolymère possède un cycle époxy et le durcisseur est à base d'amine. En mélangeant les deux composants, une réaction de réticulation, pouvant être thermoactivée (dans le cas par exemple d'un monocomposant), permet d'obtenir l'adhésif dans son état final ;
- *Les adhésifs polyuréthanes* : Ils se présentent sous la forme de monocomposant ou bicomposant. Dans le cas d'un monocomposant, la colle est à base d'uréthane qui peut polymériser de deux façons : soit grâce à l'humidité présente dans l'air, soit en

augmentant la température. Dans le cas d'un bicomposant, un prépolymère uréthane avec un durcisseur à base d'isocyanate est utilisé. Il se produit alors une réaction de polyaddition qui permet d'obtenir l'adhésif dans son état final ;

- *Les adhésifs phénoliques* : Ils sont obtenus à partir de la polycondensation du phénol et du formol ;
- *Les adhésifs acryliques* : Il existe plusieurs types d'adhésifs acryliques selon la réaction chimique permettant le passage de l'état liquide à solide : les acryliques modifiés qui polymérisent à l'aide d'activateurs, les acryliques anaérobies qui s'activent en l'absence d'oxygène, les acryliques photosensibles qui réagissent à la lumière UV et les cyanoacrylates qui réticulent rapidement à l'aide d'une légère humidité ambiante.

Le Tableau I-1 récapitule les différents types d'adhésifs structuraux et leurs caractéristiques.

Nature de l'adhésif	Caractéristiques
<i>Adhésifs époxydiques</i>	Bonnes propriétés mécaniques, bonne faculté d'adhésion, bonne tenue en fatigue et au vieillissement, rigidité élevée, bonne tenue en température
<i>Adhésifs polyuréthanes</i>	Bonne résistance au pelage, tenue à basse température, bonnes caractéristiques de résilience et de souplesse
<i>Adhésifs phénoliques</i>	Bonne résistance en cisaillement, bonne résistance aux basses températures, bonne résistance à l'humidité
<i>Adhésifs acryliques</i>	Bonne résistance à la traction (acryliques modifiés et photosensibles), bonne résistance en cisaillement (acryliques anaérobies et cyanoacrylates), bonne tenue en température (acryliques modifiés et acryliques anaérobies)

Tableau I-1. Tableau récapitulatif des adhésifs structuraux et leurs caractéristiques

En plus des propriétés de l'adhésif, pour que l'assemblage soit performant et durable, il est également important d'obtenir un niveau d'adhésion satisfaisant entre les substrats et le joint de colle. Pour cela un traitement de surface est nécessaire afin de préparer les substrats à l'assemblage.

1.2.4. Les traitements de surface

Il existe trois types de traitements de surface : les traitements mécaniques, chimiques et physiques.

- *Les traitements mécaniques* : Ils permettent de supprimer les couches de pollutions et d'augmenter la rugosité de la surface. Plusieurs méthodes sont couramment appliquées : le meulage, le ponçage, le sablage ou le grenailage (Lu, 2006) ;
- *Les traitements chimiques* : L'un des plus simples à mettre en œuvre est le dégraissage. Il consiste à éliminer les corps gras présents à la surface du substrat à l'aide d'un solvant (acétone, Méthyléthylcétone (MEK)...). Lorsque des matières polluantes sont liées à la surface des substrats (oxydes dans le cas des substrats métalliques), un décapage chimique est généralement utilisé à l'aide de solutions acides ou basiques. Et enfin les traitements dits de « conversion » qui consistent à créer une nouvelle couche afin d'établir des liaisons fortes avec le substrat. Pour cela des promoteurs d'adhésion sont généralement utilisés (Darque-ceretti & Monasse, 2019) ;
- *Les traitements physiques* : Les traitements par plasma ou corona permettent de supprimer les couches de pollutions en surface des substrats. Ces traitements consistent à augmenter la tension de surface du substrat en envoyant une décharge de plasma (gaz ionisé par perte d'électrons) ou une décharge électrique (dans le cas du traitement

corona). Le traitement corona remplace le plasma dans le cas de surfaces larges nécessitant un traitement à haute vitesse (Gras, 2019).

Il est possible de coupler deux types de traitement : par exemple un traitement mécanique par sablage suivi d'un traitement chimique pour dégraisser la surface.

Les structures hydroliennes sont amenées à se retrouver dans des environnements humides et la durabilité de ses assemblages collés peut alors être un frein au développement industriel. Il est donc important d'étudier la durabilité des assemblages collés dans l'environnement d'utilisation, c'est-à-dire en immersion.

1.3. Les assemblages collés en environnement humide

Le joint de colle étant un polymère, il est, par définition, de nature hydrophile. Beaucoup plus que les autres techniques d'assemblage, le collage est fortement influencé par le milieu environnant, particulièrement lorsqu'il est humide. Dans le cadre hydrolien, il est donc important d'étudier la problématique de la durabilité en environnement humide de ces structures.

1.3.1. Mécanismes de diffusion de l'eau dans l'assemblage

Différents mécanismes sont responsables de la diffusion de l'eau au sein du joint collé. Dans ses travaux, (Comyn, 1983) liste les différentes possibilités d'incursion de l'eau au sein d'un assemblage collé illustrées Figure I-5 :

- Une diffusion d'eau dans le joint de colle ;
- Une diffusion d'eau le long de l'interface substrat/adhésif ;
- Une diffusion d'eau par capillarité à travers les pores et les fissures du joint de colle ;
- Une diffusion d'eau à travers le substrat si ce dernier est perméable.

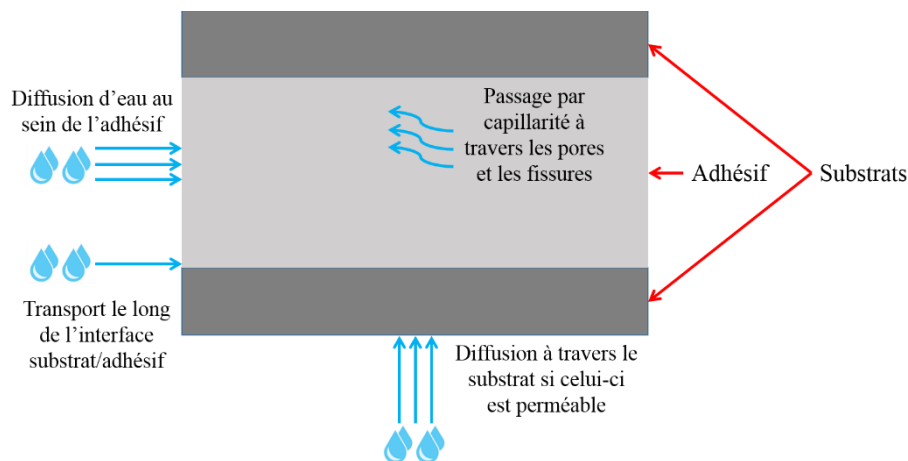


Figure I-5. Les différents modes de diffusion d'eau dans un assemblage collé, schéma inspiré par (Comyn, 1983)

Il existe donc plusieurs modes de diffusion d'eau au sein d'un assemblage collé. Cette diffusion peut avoir des conséquences sur les propriétés de la structure.

1.3.2. Conséquences de la diffusion d'eau

Un grand nombre d'études ont mis en évidence l'effet néfaste de la diffusion d'eau sur les adhésifs. En présence d'eau, les propriétés mécaniques sont souvent dégradées. Par exemple, (Crocombe et al., 2006) ont montré une chute importante de la rigidité d'un adhésif époxy en fonction de sa teneur en eau (Figure I-6).

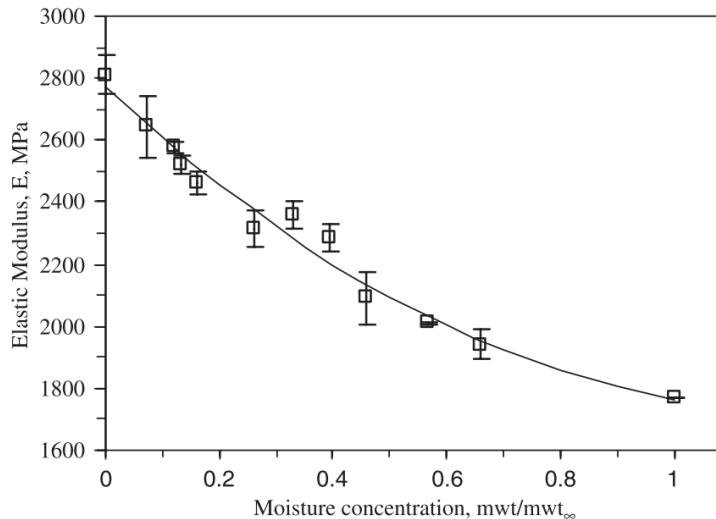


Figure I-6. Évolution du module élastique d'un adhésif époxy en fonction de sa teneur en eau (Crocombe et al., 2006)

Un autre effet fréquemment observé lors de la diffusion d'eau est le gonflement hygroscopique. (Loh et al., 2005) ont mesuré la variation du volume d'un adhésif époxy soumis à un environnement humide (Figure I-7).

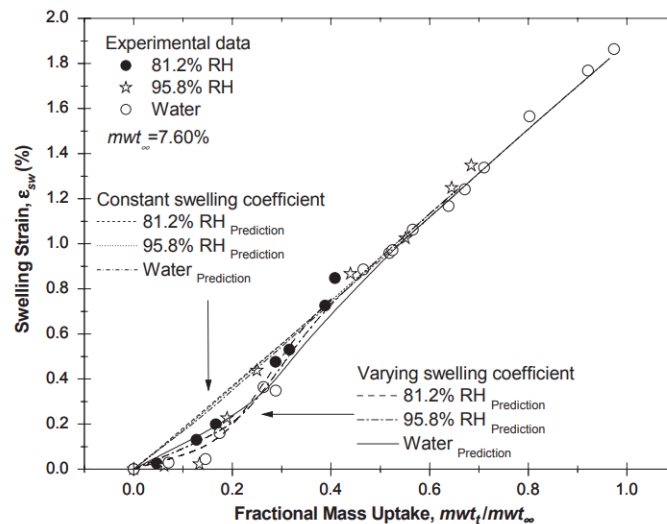


Figure I-7. Gonflement hygroscopique d'un adhésif époxy lors de la diffusion d'eau (Loh et al., 2005)

Lors du gonflement hygroscopique, dans le cas d'un adhésif seul, ce dernier est libre de se déformer. En condition humide, lorsque le régime permanent est atteint et que le matériau est uniformément saturé, le champ de déformation est homogène et les dimensions de l'éprouvette ont changé par rapport à l'état sec. Il n'y a alors plus de gradient de teneur en eau et le champ de contraintes est nul. Lorsque ce même adhésif est confiné entre deux substrats, le gonflement

hygroscopique du joint de colle est contrarié (Figure I-8). La déformation contrariée entraîne la création de contraintes internes pouvant nuire à la bonne tenue de la structure.

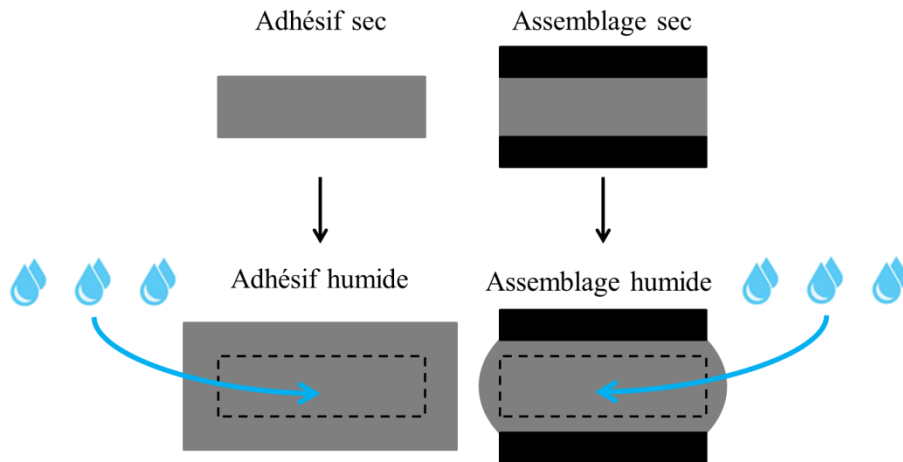


Figure I-8. Principe de gonflement hygroscopique sur un adhésif libre (déformation libre) et confiné au sein d'un assemblage (déformation contrariée)

En plus d'affecter les propriétés mécaniques intrinsèques de l'adhésif et de générer des contraintes internes, la diffusion d'eau peut affecter la zone interfaciale entre le substrat et l'adhésif. (Cognard, 1994) propose un mécanisme d'endommagement en quatre phases (Figure I-9).

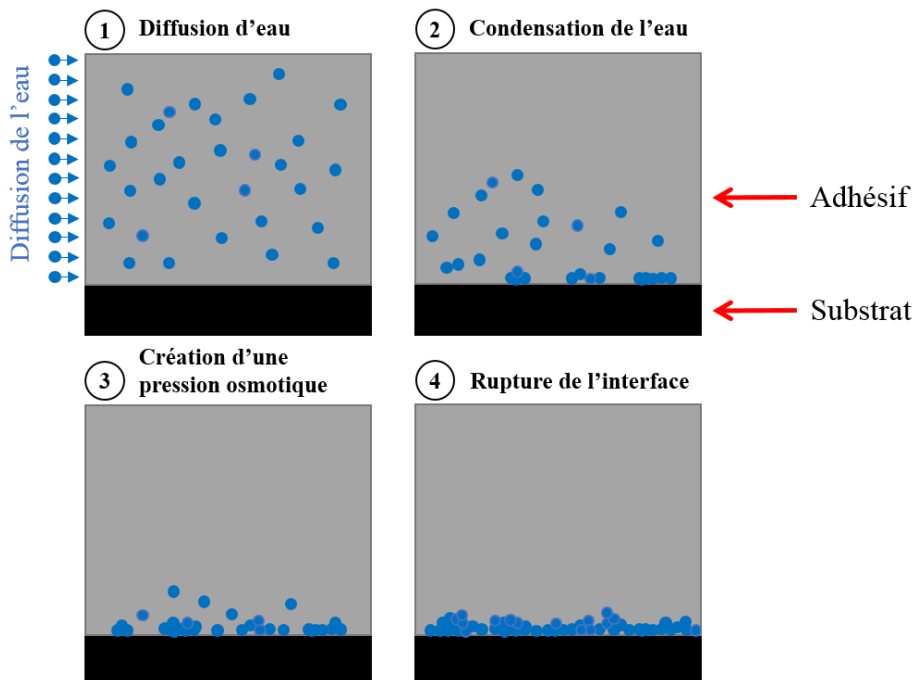


Figure I-9. Mécanisme d'endommagement par l'eau des joints de colle, schéma inspiré par (Cognard, 1994)

Dans un premier temps les molécules d'eau diffusent au sein du joint collé, par la suite elles condensent au niveau du substrat et commencent à s'agglomérer à proximité de l'interface. Ce qui entraîne la création d'une pression osmotique. Cette pression est telle, qu'elle peut entraîner la rupture de l'interface et donc la décohésion de l'assemblage. Ce mécanisme

d'endommagement permet d'expliquer le passage d'une rupture cohésive à adhésive qui a été observée lors du vieillissement d'une structure collée (Bordes, 2009, McKague et al., 1978, Chen et al., 2001).

En conclusion, les molécules d'eau peuvent affecter les propriétés mécaniques de l'adhésif, entraîner la création de contraintes internes et endommager l'interface.

1.4. Cadre de l'étude et problématiques scientifiques

1.4.1. Le projet INDUSCOL

Cette étude intervient au sein du projet INDUSCOL : INstrumentation et DURabilité des Structures multi-matériaux COLLés de systèmes EMR. Ce travail a bénéficié d'une aide de France Énergies Marines et de l'État, gérée par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) au titre du programme Investissements d'avenir, portant la référence ANR-10-IEED-0006-08. Le projet est piloté par France Énergies Marines (FEM) et fait intervenir plusieurs partenaires académiques (ENSTA Bretagne, Université de Nantes et Université de Bretagne Sud), un partenaire industriel (Naval Group) et deux sous-traitants (Méca Nantes et Bureau Veritas).

L'objectif de ce projet concerne l'établissement de règles de conception et de maintenance pour les systèmes EMR multi-matériaux collés en environnement sévère. Cette approche s'appuie sur deux problématiques principales, la première concerne l'étude de la durabilité des assemblages collés en immersion. L'objectif est d'étudier les modes de dégradation d'un assemblage collé en immersion et de développer des modèles adéquats permettant de décrire l'effet de l'environnement sur la tenue mécanique d'une structure multi-matériaux collés. La seconde problématique concerne les phases de maintenance des hydroliennes. En effet, les coûts sont souvent assez élevés et restent un frein au développement de cette technologie EMR. Le problème provient de la nécessité de devoir remonter les structures à la surface pour vérifier leur état de santé. Pour pallier ce problème, l'idée est de mettre en place une instrumentation permettant d'obtenir des informations *in situ* de l'assemblage collé. Dans ce sens, des capteurs à fibre optique ont été sélectionnés. En effet, ces derniers permettent d'effectuer des mesures dans des environnements humides (hydrophobes) et leurs géométries semblent adaptées à la problématique des assemblages collés.

Dans ce contexte, afin de se concentrer sur les mécanismes de vieillissement du joint collé, des substrats en acier inoxydable et un adhésif époxy, tous les deux proposés par l'industriel, ont été choisis. L'application étant les hydroliennes, le sujet est borné à un vieillissement en immersion.

1.4.2. Problématique scientifique de la thèse

L'objectif de ces travaux de thèse est d'estimer la tenue en service du collage dans le contexte hydrolien, pour cela la détermination de l'évolution du champ de teneur en eau dans l'assemblage collé est un enjeu majeur. Il est alors nécessaire de comprendre les différents modes de transport des molécules d'eau dans le joint collé et de mettre en évidence les phénomènes prépondérants. La zone interfaciale, point clef de la durabilité des assemblages collés, reste de nos jours un verrou scientifique. Ces travaux ont pour but de caractériser cette zone d'un point de vue diffusif. Au sein du projet INDUSCOL, des travaux parallèles permettent de caractériser mécaniquement cette zone. La mise en place d'une instrumentation *in situ* par fibre optique pour contrôler l'état de santé du joint de colle est également un point important de ces travaux de thèse. L'instrumentation a pour but de répondre à la fois à la problématique industrielle, mais également d'apporter des informations pour la compréhension

des mécanismes intervenant dans la zone interfaciale. Les différents points cités précédemment mènent, dans un premier temps, à un travail bibliographique poussé sur la zone interfaciale au sein des assemblages, du comportement de ces derniers en environnement humide et également sur les capteurs à fibre optique afin de mettre en place une instrumentation de la structure.

2. État de l'art sur la zone interfaciale

La zone interfaciale est la zone où se produit la transition structurelle entre le substrat et l'adhésif (Figure I-10).

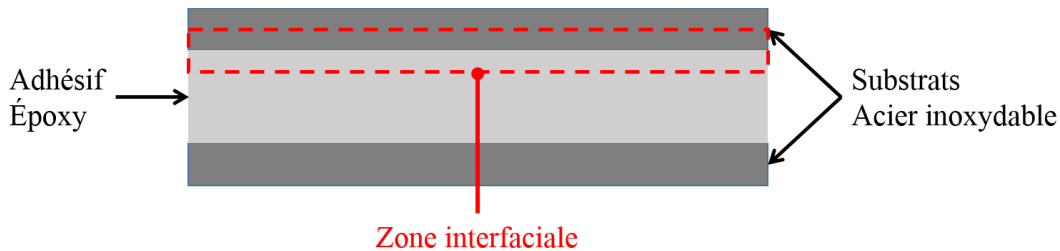


Figure I-10. Schéma de rappel sur la position de la zone interfaciale

Dans un premier temps, un état de l'art sur les systèmes époxyde/amine est réalisé ce qui permettra d'introduire la problématique de réticulation de ce type d'adhésif. Par la suite, en étudiant les différentes théories sur l'adhésion, les phénomènes pouvant se produire au sein de la zone interfaciale seront présentés. Cette zone particulière est le point faible des assemblages collés.

2.1. L'adhésif : Les systèmes époxyde/amine

Les systèmes époxyde/amine sont des polymères thermodurcissables. Par rapport aux autres adhésifs, ils présentent une bonne rigidité, une bonne tenue en traction et en cisaillement. En condition de service, leur tenue thermique est satisfaisante jusqu'à des températures, dans certains cas proches de 180°C, et une bonne tenue en environnement humide. Par contre, les deux principaux inconvénients de ces polymères sont leur ténacité et leur ductilité. Les adhésifs époxy sont commercialisés sous forme de film ou de deux produits, liquide ou pâteux, à mélanger conditionnés en cartouche bicomposant ou en bidons. Afin d'obtenir un joint de colle possédant les caractéristiques citées précédemment, il est important de maîtriser la phase de réticulation. Il faut mélanger (en respectant les proportions stœchiométriques) une résine époxyde et un durcisseur amine.

Les adhésifs ou résines époxy sont, par définition, constitués de groupements époxydiques (Figure I-11).

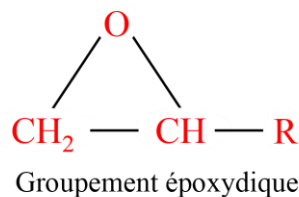


Figure I-11. Groupement époxydique (Bretton & Villoutreix, 2005)

La fonction amine, quant à elle peut être primaire, secondaire ou tertiaire (Figure I-12).

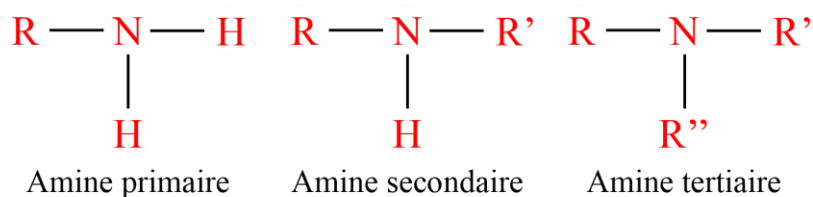


Figure I-12. Les différentes fonctions amines (cas général) (Barrère & Maso, 1997)

En mélangeant une résine époxy avec un durcisseur amine, il se produit une réaction de réticulation. Pour cela, il y a ouverture des groupements époxydiques qui, dans un premier temps réagissent avec les amines primaires (Figure I-13). La réaction permet la formation d'amines secondaires qui peuvent, à leurs tours, réagir avec les groupements époxydiques n'ayant pas réagi précédemment. En conclusion la présence d'amines primaires, secondaires ou tertiaires peut entraîner l'enchaînement de plusieurs réactions chimiques.

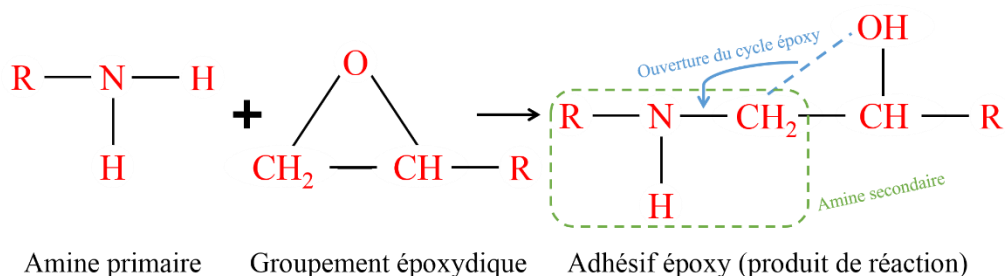


Figure I-13. Principe de réaction chimique ayant lieu lors de la réticulation entre un groupement époxydique et un durcisseur à base d'amine primaire

En pratique la réticulation est gouvernée par la température, la présence ou non de catalyseur et par les additifs.

2.2. La réaction de réticulation

La réaction de réticulation permet d'obtenir le matériau dans son état final. L'avancement de cette réaction peut être caractérisé par un taux de conversion (ou d'avancement), qui est noté α . Il représente un taux de conversion de la réaction chimique, et peut être calculé à partir de l'enthalpie ΔH_t de la réaction à un instant t et de l'enthalpie totale ΔH_{tot} (I-1).

$$\alpha(t) = 1 - \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{\text{tot}}} \quad \text{avec} \quad \Delta H_t = \int_0^t \frac{\partial H}{\partial t} dt \quad (\text{I-1})$$

De manière conventionnelle, le taux de conversion est déterminé par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) (Borchardt & Daniels, 1957). Il existe également des mesures à l'aide du PVT- α (Péron et al., 2017). Ces deux types de mesures se basent sur une analyse thermique de la réaction de réticulation. Ce taux de conversion dépend évidemment du couple temps/température. Plus la température est élevée, plus la réaction est rapide. Il est parfois nécessaire de passer par une phase de post cuisson qui consiste à augmenter la température afin d'apporter suffisamment d'énergie pour terminer la réaction de réticulation. Les propriétés mécaniques sont fortement dépendantes de l'avancement de la réaction. (Zhao et al., 2017) ont montré une dépendance importante du module élastique pour une résine époxy en fonction du taux de conversion (Figure I-14).

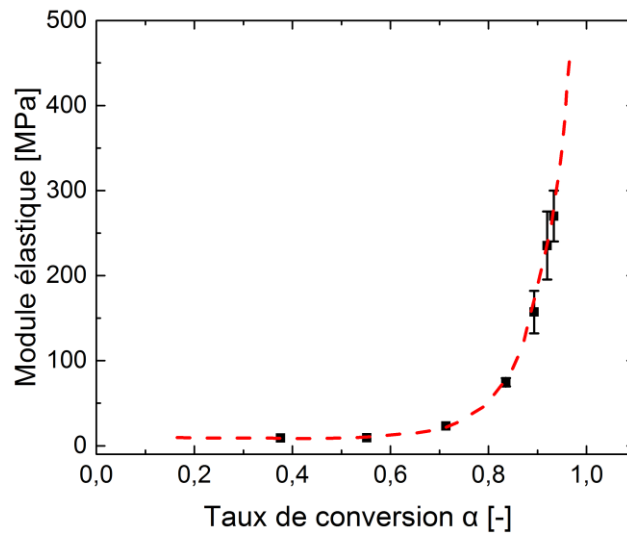


Figure I-14. Évolution du module élastique d'une résine époxy en fonction de son taux de conversion (Zhao et al., 2017)

Dans un cadre industriel, il est important de contrôler la réaction de réticulation afin d'obtenir un adhésif avec des propriétés (module élastique, limite d'élasticité, température de transition vitreuse, limite de rupture...) les plus élevées possible. Ce constat est vrai pour les structures composites, mais également pour les assemblages collés.

De plus, le procédé de mise en œuvre joue un rôle important sur la durabilité des matériaux polymères en environnement humide. En effet, la diffusion d'eau peut être accélérée en cas de sous réticulation par rapport au même matériau complètement polymérisé (De Parscau du Plessix et al., 2016). Les chaînes macromoléculaires n'étant pas totalement formées, l'eau a plus de facilité à se mouvoir et à diffuser au sein du matériau. La quantité maximale d'eau absorbée est alors plus élevée et entraîne une chute de propriétés mécaniques plus importantes.

D'un point de vue physico-chimique, une sous réticulation entraîne une température de transition vitreuse plus faible. Dans ses travaux de thèse, (Mounif, 2017) a montré la dépendance de la température de transition vitreuse au taux de conversion de la réaction de réticulation grâce à des essais DSC réalisés à différents instants de la réaction (Figure I-15).

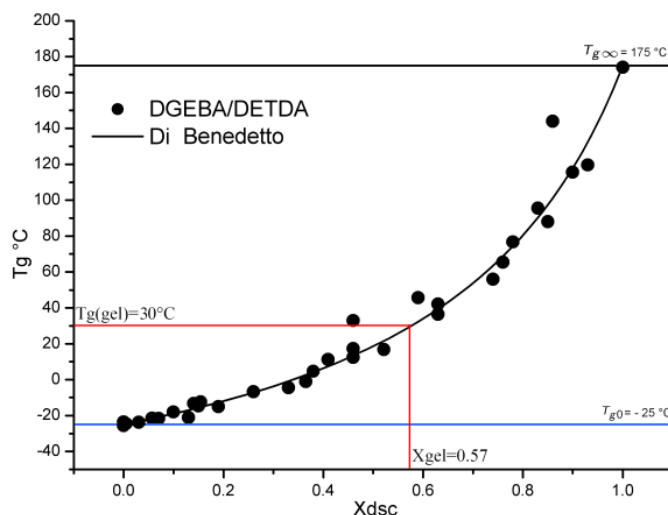


Figure I-15. Évolution de la température de transition vitreuse en fonction du taux de conversion d'un adhésif époxy et comparaison avec le modèle de Di-Benedetto (Mounif, 2017)

(Pascault & Williams, 1990) se sont basés sur les travaux de (Dibenedetto, 1987) pour mettre en place un modèle reliant le taux de conversion à la température de transition vitreuse d'un polymère.

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\alpha \lambda_{DB}}{1 - (1 - \lambda_{DB})\alpha} \quad (\text{I-2})$$

où T_{g0} et $T_{g\infty}$ représentent respectivement la température de transition vitreuse au début et à la fin de la réaction de réticulation, α le taux de conversion de la réaction et λ_{DB} un paramètre matériau compris entre 0 et 1. À noter que pour le cas d'une colle modèle, c'est-à-dire sans charge, le paramètre λ tend vers 1, on peut alors considérer une relation linéaire entre le taux de conversion et la T_g .

Le contrôle de la réaction de réticulation est donc une donnée importante qu'il ne faut pas négliger. Les propriétés mécaniques d'un adhésif sont importantes, mais il faut également s'intéresser à sa liaison avec le substrat. En effet, dans le cadre d'un assemblage collé les propriétés d'adhésion jouent un rôle important sur la tenue en service de la structure. Ces propriétés proviennent du phénomène d'adhésion (liaison adhésif/substrat).

2.3. Les théories de l'adhésion

Afin d'obtenir un assemblage performant et durable, il est important d'avoir une bonne compréhension du phénomène d'adhésion. Il existe de nombreuses théories permettant d'expliquer les mécanismes du collage. Dans un premier temps, un bref état de l'art de ces théories est réalisé. Cependant, aucune d'entre elles ne permet d'expliquer à elle seule le phénomène d'adhésion car il résulte de la superposition de nombreux mécanismes élémentaires.

2.3.1. L'ancrage mécanique

L'ancrage mécanique est l'une des premières théories avancées pour justifier l'adhésion. Elle a été proposée par (McBain & Hopkins, 1925). En considérant la pénétration de la colle dans les irrégularités, les microcavités et les pores du substrat, il y a une augmentation de la surface de contact, ce qui entraîne de nombreux points d'ancrage et favorise les interactions physico-

chimiques entre la colle et le substrat (Figure I-17-a). En suivant cette théorie, il est nécessaire d'avoir des surfaces possédant une certaine rugosité. Dans ce cadre, les traitements de surface mécaniques peuvent être intéressants. De plus, la mouillabilité de la colle vis-à-vis du substrat est un paramètre important. Il caractérise le comportement d'un liquide en contact avec une surface solide. En mesurant l'angle θ_{contact} que fait une goutte d'adhésif lorsqu'elle est déposée sur un substrat, il est possible d'apprécier et de quantifier la qualité du mouillage (Figure I-16).

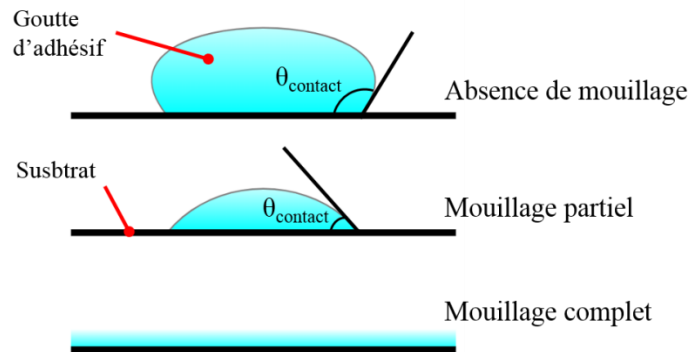


Figure I-16. Différents types de mouillage lors du dépôt d'une goutte d'adhésif sur un substrat

Lorsque l'angle de contact est inférieur à 90° , le mouillage peut être considéré de bonne qualité. Un mauvais mouillage lors du collage, peut entraîner la création de bulles d'air à l'interface (Figure I-17-b).

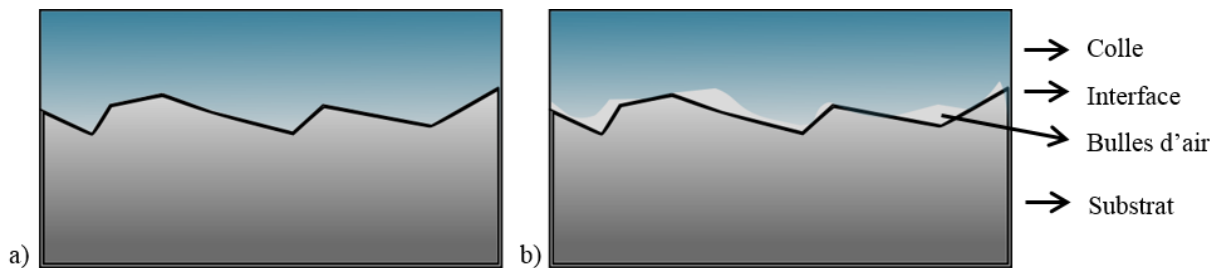


Figure I-17. Ancrage mécanique d'une colle sur un substrat : a) Bon mouillage de la colle ; b) Mauvais mouillage de la colle

2.3.2. Les interactions physico-chimiques

Il existe plusieurs modèles relatifs aux interactions physico-chimiques entre l'adhésif et le substrat :

- *Le modèle de l'attraction électrostatique* : Ce modèle considère un transfert de charges lorsque deux matériaux de natures différentes sont mis en contact (Derjaguin & Smilga, 1967) ;
- *L'adhésion par liaisons chimiques* : Il est parfois possible de créer, à l'interface entre la colle et le substrat, des liaisons covalentes ou ioniques lors de réactions chimiques. Dans ce cas, l'adhésion est attribuée à l'adsorption du polymère sur le substrat par chimisorption (Buchan & Rae, 1946) ;
- *La théorie thermodynamique* : Cette théorie s'intéresse aux énergies libres interfaciales et met l'accent sur le mouillage du substrat par la colle. Dans ce modèle, le phénomène

de mouillage traduit l'aptitude de l'adhésif à créer des liaisons Van-der-Waals ou des liaisons de type acide-base avec le substrat (Sharpe & Schonhorn, 1963).

2.3.3. Les couches de faible cohésion

Cette théorie concerne plutôt la rupture des interfaces qu'un modèle d'adhésion. En effet, dans le cas d'une forte cohésion de l'assemblage, la rupture n'a pas lieu dans l'interface, mais sur une couche voisine. C'est dans ce cadre que (Bikerman, 1967) a postulé l'hypothèse d'une interphase entre deux matériaux. En effet, il considère une rupture au sein de la couche présentant la force de cohésion la plus faible, appelé couche de faible cohésion. Cette couche, également appelée interphase, constitue une zone de transition avec des gradients de propriétés et de structures.

Les interphases sont encore un verrou scientifique et de nombreuses études portent sur ce sujet.

2.4. La zone interfaciale : Lieu de création des interphases

2.4.1. L'interphase

(Bikerman, 1967) est le premier à émettre l'hypothèse de la présence d'une interphase d'épaisseur finie entre deux matériaux. Cette couche de plus faible cohésion serait due à la présence d'imperfections provenant de la mise en œuvre (bulles d'air,...) et/ou la discontinuité entre les phases chimiques présentes dans l'adhésif. La zone interfaciale est le siège de création de liaisons chimiques ou physiques entre le polymère et le substrat. Cette zone de transition présente des gradients de propriétés importants (Figure I-18).

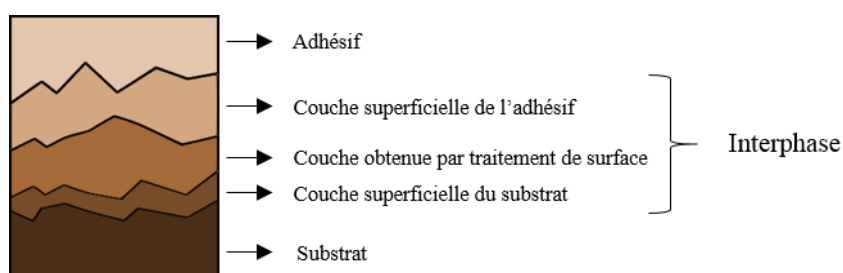


Figure I-18. Schéma d'une interphase au sein d'un assemblage collé polymère/substrat métallique

Dans leurs travaux de thèse, (Aufroy, 2006) et (Pomes-Hadda, 2015) ont mesuré par spectroscopie infrarouge une épaisseur d'interphase comprise entre 200 et 300 μm dans le cas d'adhésif époxy sur substrat métallique.

La création de ces interphases a fait l'objet d'un grand nombre d'études. La suite de ce mémoire met en exergue les différents phénomènes pouvant se produire au sein de cette zone interfaciale. Ces différents phénomènes permettent d'expliquer comment se forme les interphases entre un adhésif époxy/amine et un substrat métallique.

2.4.2. Les réactions d'adsorption

De nombreux auteurs ont mis en évidence des réactions d'adsorption pouvant se produire au niveau des interfaces. Ces réactions peuvent affecter le substrat, les groupements époxydiques et les groupements amines.

a. L'adsorption des amines

(Kelber & Brow, 1992) ont montré qu'il peut se produire une protonation de l'amine (ajout d'un proton $^1\text{H}^+$) lorsque ce dernier se retrouve en contact avec des substrats métalliques possédant des hydroxydes de surface. En prenant comme exemple le cas d'une amine primaire avec un hydroxyde métallique, la réaction de protonation est la suivante :

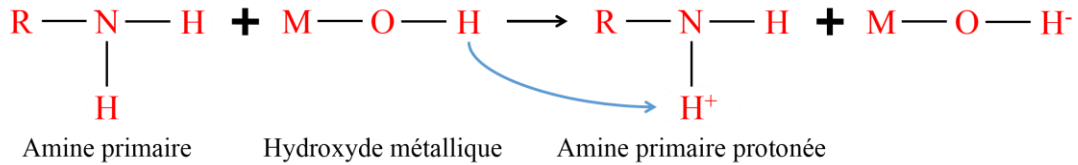


Figure I-19. Réaction de protonation d'une amine primaire sur une surface métallique hydroxylée

Il peut également se produire la formation d'un complexe chélaté (Turner et. al, 1981, Bolouri et al., 1985). La chélation est un processus physico-chimique au cours duquel est formé un complexe, entre un ligand et un ion métallique. Cette réaction se produit entre l'adhésif et le substrat métallique par élimination d'une molécule d'eau entre les groupements hydroxyde de la surface et la terminaison alcool de l'adhésif (Figure I-20).

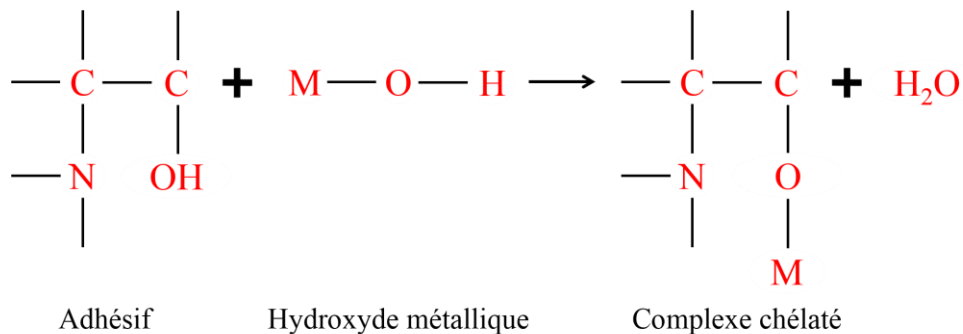


Figure I-20. Réaction de chélation entre un adhésif époxy/amine et une surface métallique hydroxylée

Ces différentes réactions peuvent entraîner l'inhibition de la réticulation époxyde/amine. Des travaux ont montré une adsorption préférentielle du durcisseur (les groupements amines) qui bloquerait l'interaction de l'époxyde avec l'amine et également avec le substrat (Comyn et al., 1981).

b. La dissolution du substrat

(Kollek, 1985) a travaillé sur un pré-polymère modèle, le DiGlycidyl Éther de Bisphénol A (DGEBA). Il montre une possible chimisorption de l'époxyde sur une surface métallique. Cette réaction se produit lors de l'ouverture du groupement fonctionnel époxydique en créant une liaison covalente avec le métal (Figure I-21).

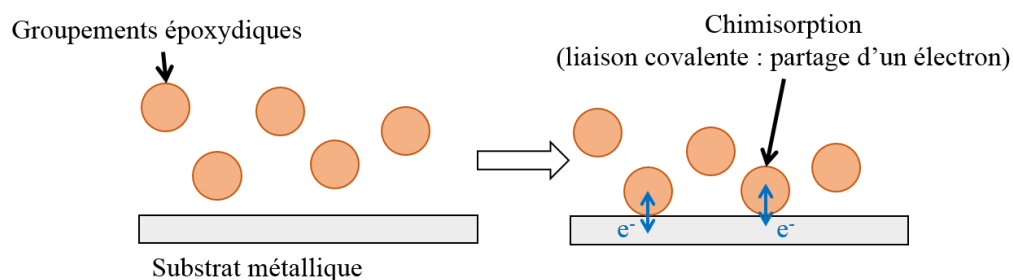


Figure I-21. Principe de chimisorption des groupements époxydiques sur un substrat métallique

c. L'adsorption du substrat

Lorsqu'un substrat métallique se trouve au contact de l'air, il se forme une couche d'oxyde à la surface. En présence d'eau, des liaisons se créent entre les molécules d'eau H_2O et les oxydes (Figure I-22). Ces liaisons entraînent la création d'hydroxyde de surface. Plusieurs études montrent que l'adhésion époxyde/amine-métal se fait par l'intermédiaire des groupements hydroxydes (Schmidt & Bell, 1986, Brockmann, 1989). Ainsi, la surface métallique étant fortement polarisée, elle va pouvoir réagir avec les groupements polaires de l'époxyde et de l'amine.

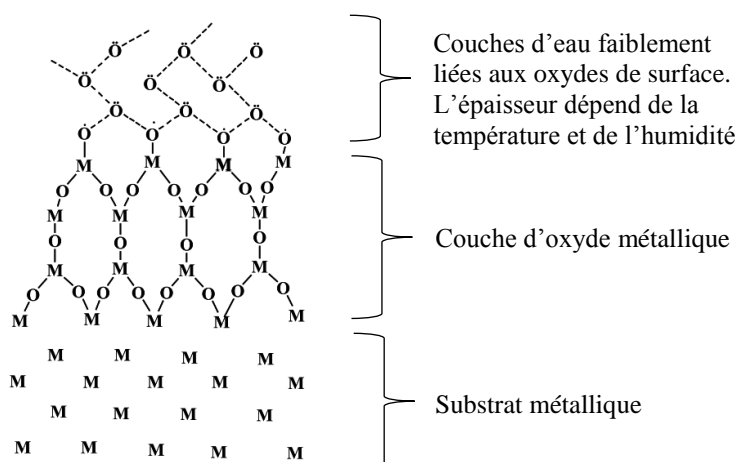


Figure I-22. Représentation de la couche hydroxyde présent en surface d'un métal (Schmidt & Bell, 1986)

2.4.3. La migration du durcisseur

En plus des réactions d'adsorptions, il peut se produire une migration du durcisseur. En effet les groupements amines possèdent, en général, une meilleure affinité avec les substrats métalliques qu'avec les groupements époxydiques. Il peut alors se produire une migration du durcisseur vers les interfaces.

(Hong et al., 1992) ont étudié la région interfaciale entre un adhésif modèle, c'est-à-dire un époxyde type DGEBA et un durcisseur en polyamide, et différents substrats en acier (laminé à froid et électro galvanisé). Les mesures XPS (« X-Ray Photoelectron Spectrometry ») ont montré un enrichissement de la zone interfaciale en durcisseur. Des travaux équivalents montrent cette ségrégation des amines proches des interfaces pour un autre durcisseur, le DDA (« Dicyan-diamine ») (De Vries et al., 2014, De Neve et al., 1998).

En conclusion, ces différentes études montrent que le contact métal/amine est favorisé au détriment de l'interaction époxyde/amine. Il y a donc un enrichissement en amine de la zone interfaciale.

2.4.4. La dissolution du substrat

Le caractère basique des durcisseurs sous leur forme liquide ($10 < \text{pH} < 13$) peut favoriser une dissolution des oxydes métalliques du substrat. Comme vu précédemment, il peut se produire une possible migration des amines vers la surface des substrats, suite à cette migration, une dissolution partielle des oxydes peut apparaître à cause de ce caractère basique du durcisseur.

(Roche et al., 2002) ont montré qu'un pH de 12 est obtenu en conditions ambiantes pour une solution aqueuse du système IPDA/DGEBA avec un rapport stœchiométrique de 1, correspondant à une concentration massique de 20% en Isophorondiamine (IPDA) (Figure I-23).

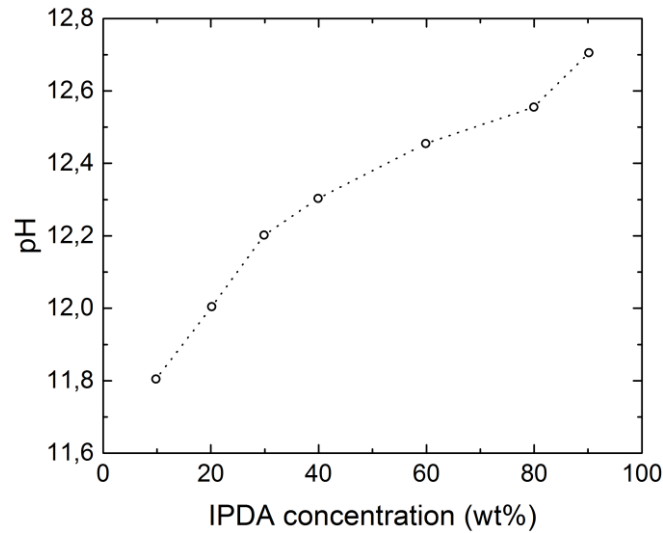


Figure I-23. Évolution du pH du système IPDA/DGEBA en fonction de la concentration massique d'IPDA (Roche et al., 2002)

Dans leurs études (Roche et al., 2002) ont également mis en évidence une dissolution partielle des oxydes ou hydroxydes métalliques. Pour cela, ils ont mesuré la variation du potentiel de dissolution d'une surface métallique de titane en immersion dans une solution d'IPDA (concentration massique 20%). La chute de ce potentiel (Figure I-24) est la cause d'une oxydation partielle des oxydes ou des hydroxydes de surface.

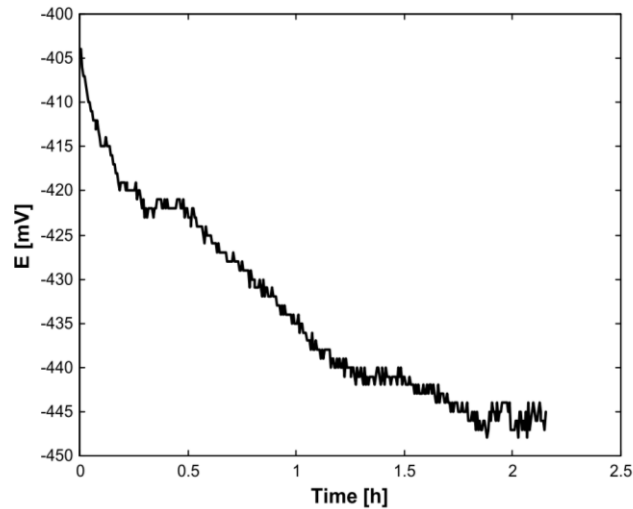


Figure I-24. Évolution du potentiel de dissolution d'un substrat de titane en immersion dans une solution aqueuse de IPDA (wt 20%) (Roche et al., 2002)

Pour résumer, la dissolution des substrats provient de l'augmentation du pH de la zone interfaciale liée à la migration des amines. Dans ce contexte, il existe alors des oxydes métalliques qui réagissent avec le durcisseur pour former des complexes organométalliques.

2.4.5. Les complexes organométalliques

Les complexes organométalliques sont des composés contenant une liaison covalente entre un métal et un atome de carbone situé dans un groupe organique. Certains auteurs ont montré que ces complexes peuvent se former directement à la surface du substrat (Roche et al., 2002, Kanzow et al., 2005). Il existe également la possibilité d'une diffusion des ions métalliques à travers l'adhésif dans son état cru. Les ions métalliques peuvent alors réagir avec les groupements amines pour former des complexes organométalliques (Possart et al., 2006, Aufray & Roche, 2007)

2.4.6. Modèle de formation des interphases

En se servant des différentes études citées précédemment, (Coulaud, 2007) propose un scénario en 5 étapes concernant la formation des interphases pour un adhésif bicomposant époxyde/amine sur un substrat métallique (Figure I-25) :

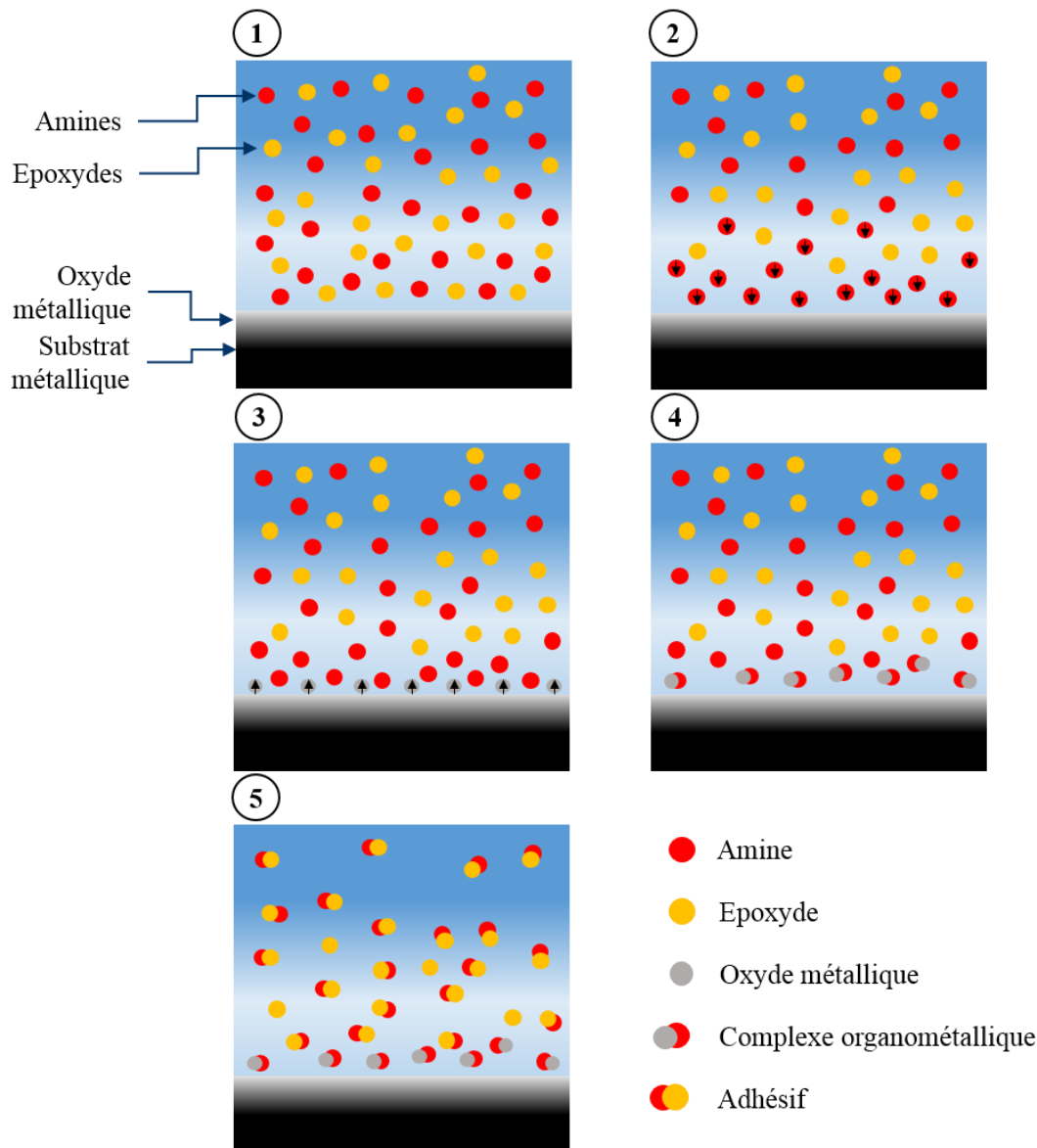


Figure I-25. Modèle de formation des interphases (schéma inspiré par la thèse de (Coulaud, 2007))

- *Étape 1* : Mise en œuvre de l'adhésif en mélangeant les molécules d'époxydes et les amines ;
- *Étape 2* : Migration des amines vers le substrat métallique (meilleure affinité chimique) (Hong et al., 1992, De Vries et al., 2014, De Neve et al., 1998) ;
- *Étape 3* : Augmentation du pH de la zone interfaciale qui entraîne une dissolution de l'oxyde métallique (Roche et al., 2002) ;
- *Étape 4* : Réaction des amines et oxydes métalliques pour former des complexes organométalliques (Kanzow et al., 2005, Possart et al., 2006) ;
- *Étape 5* : Sous réticulation de la zone interfaciale qui entraîne un gradient de propriétés mécaniques et donc la création d'interphases (Aufray & Roche, 2007, Zvetkov, et al., 2008).

Ce modèle de formation permet de comprendre comment apparaissent les interphases au sein d'une structure collée mais ne donnent aucune informations sur les propriétés de cette zone.

2.5. Les interphases : Point faible des assemblages collés

La formation d'interphases entraîne une hétérogénéité dans l'épaisseur du joint de colle (Figure I-25-Étape 5), provenant d'une sous réticulation de cette zone. Comme il a été vu précédemment (§ 2.2), lorsqu'un adhésif est sous réticulé, ses propriétés physico-chimiques (Figure I-15) et mécaniques (Figure I-14) sont plus faibles.

2.5.1. Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des interphases

Dans leurs travaux, (Bentadjine et al., 2001) ont étudié le cas d'un système modèle DGEBA/IPDA. Ils ont montré une dépendance de la température de transition vitreuse par rapport à l'épaisseur d'adhésif déposé sur des substrats titane et aluminium (Figure I-26). Pour des faibles épaisseurs, la température de transition vitreuse (T_g) de l'adhésif est plus faible que pour des épaisseurs importantes. Ceci provient de la proportion d'interphases qui dépend de l'épaisseur du revêtement. La Figure I-26 met en évidence l'importance du couple substrat/adhésif sur la formation des interphases. En effet, les résultats obtenus sur des substrats titane et aluminium sont différents.

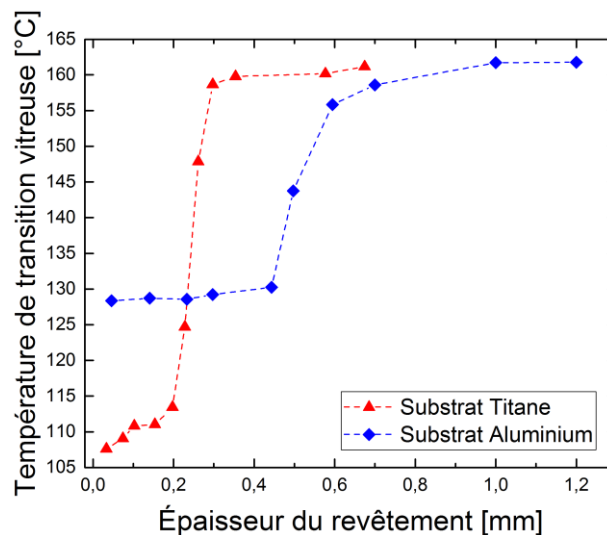


Figure I-26. Température de transition vitreuse du système DGEBA/IPDA sur aluminium et sur titane en fonction de l'épaisseur du revêtement (Bentadjine et al., 2001)

Pour appuyer ces résultats, (Aufray & Roche, 2007) ont mis en évidence la présence d'époxydes et d'amines résiduelles dans l'interphase par micro spectroscopie infrarouge. Certains composés n'ont pas réagi ce qui peut entraîner une sous réticulation de cette zone. Dans sa thèse, (Aufray, 2006) a montré la variation du taux de conversion en fonction de l'épaisseur pour des revêtements époxy DGEBA/DETA (Diéthylènetriamine) et DGEBA/IPDA (Figure I-27) sur substrat aluminium.

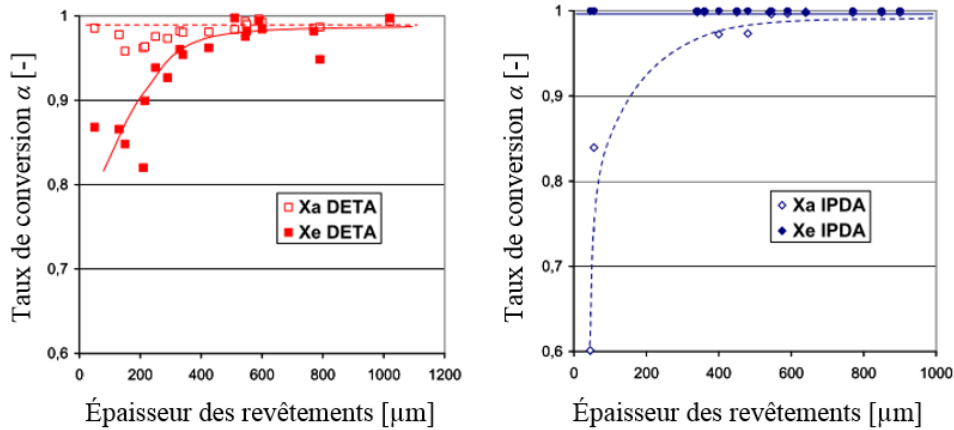


Figure I-27. Variation du taux de conversion en fonction de l'épaisseur des revêtements pour des taux de conversion en fonctions amines (Xa) et époxyde (Xe) (Aufray, 2006)

Pour des faibles épaisseurs du revêtement DGEBA/DETA, le taux de conversion des fonctions amines est proche de 1, les composés ont donc tous réagi, ce qui n'est pas le cas pour certaines fonctions époxydes. En fin de réaction, il y a donc la présence d'époxydes résiduels.

Selon (Aufray & Roche, 2007), il se passe une compétition entre la réaction de réticulation de l'adhésif et la formation de complexe organométallique (réaction entre les amines et les oxydes métalliques). L'épaisseur d'interphase dépend alors du temps de contact liquide/solide et de la viscosité de l'adhésif (Figure I-28).

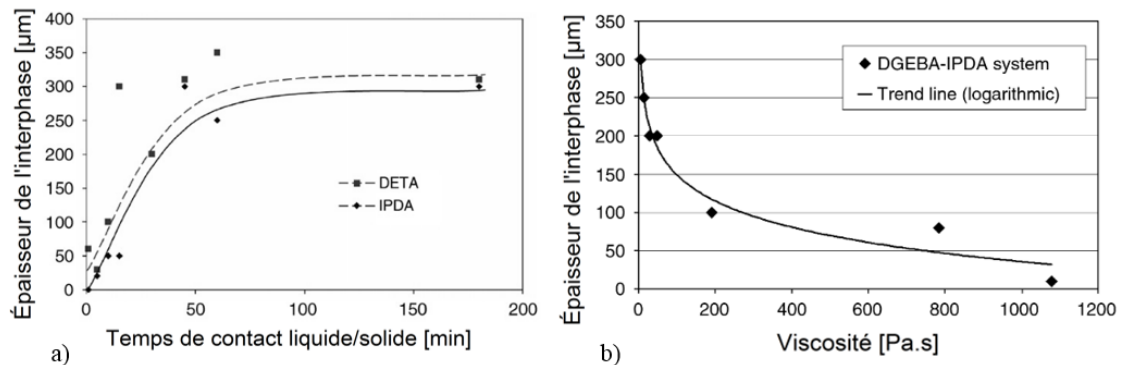


Figure I-28. Épaisseur de l'interphase : a) en fonction du temps de contact en conditions ambiantes pour des systèmes DGEBA/DETA et DGEBA/IPDA sur substrat aluminium ; b) en fonction de la viscosité de l'adhésif pour un système DGEBA/IPDA sur substrat aluminium (Aufray & Roche, 2007)

2.5.2. L'eau dans les interphases

La diffusion d'eau a un impact important sur la tenue mécanique en service d'un adhésif. Lorsque ce dernier se trouve au cœur d'un assemblage collé, la présence d'interphases entraîne un changement de son comportement diffusif. (Vine et al., 2001) et (Zanni-Deffarges, 1993) ont observé une diffusion d'eau plus rapide lorsque l'adhésif se trouve au sein d'un assemblage collé. (Chan & Yuen, 2007) et (O'Brien, 2003) ont, quant à eux, mis en évidence une accumulation des molécules d'eau dans les interphases à l'aide d'une mesure par spectroscopie infrarouge. La diffusion d'eau dans les structures collées reste, encore de nos jours, un verrou scientifique.

Dans ses travaux de thèse (Bruneaux, 2004) a schématisé la diffusion d'eau au sein d'une structure collée de la manière suivante :

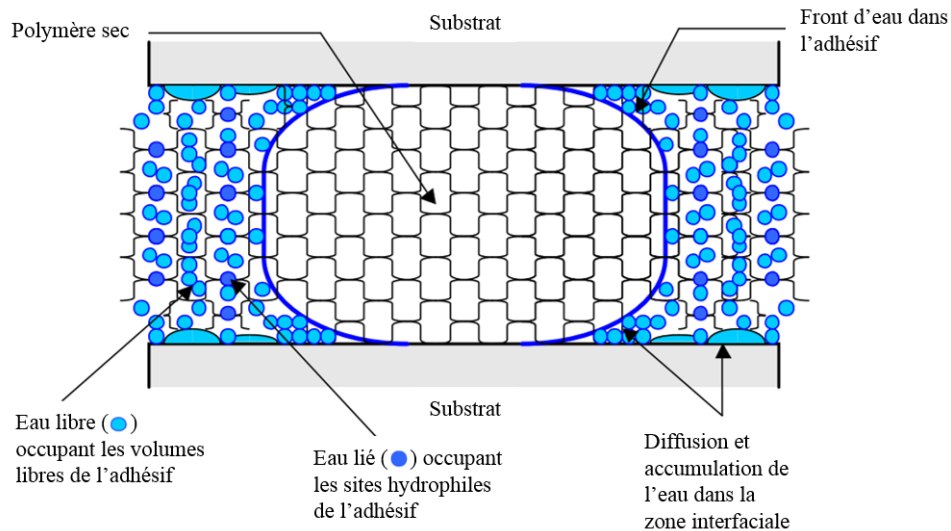


Figure I-29. Schéma récapitulatif des différents modes de pénétration de l'eau dans un assemblage collé (Bruneaux, 2004)

Au sein d'un assemblage collé, la diffusion d'eau n'est pas homogène (Figure I-29). Le front de diffusion montre que les molécules d'eau sont plus rapidement absorbées dans les interphases. De plus, elles peuvent s'accumuler dans ces zones. Ces différents résultats montrent la complexité du phénomène de diffusion d'eau au cœur d'un assemblage collé. Pour expliquer ces phénomènes, la littérature met en avant deux hypothèses : la première consiste à prendre en compte des effets de capillarité le long du substrat et la seconde à considérer une sous réticulation de cette zone qui accélérerait la diffusion d'eau.

a. Effet de capillarité

La capillarité est le phénomène d'interactions physiques qui peut se produire à l'interface entre les molécules d'eau et le substrat métallique. Dans leurs travaux, (Zanni-Deffarges & Shanahan, 1995) considèrent que l'interface adhésif/substrat peut constituer une voie préférentielle de diffusion d'eau par effet de capillarité. Ils expliquent ce phénomène par une énergie de surface des substrats assez élevés pour que les interactions eau/substrat se forment au détriment des interactions adhésives/substrat. Des travaux montrent que le phénomène de capillarité peut être amplifié lorsque la surface du substrat possède des sites polaires hydrophiles (Cognard, 1994, Bowditch, 1996).

b. Sous réticulation des interphases

Le modèle de formation des interphases (§ 2.4.6) montre une possible sous réticulation de la zone interfaciale. Or dans ses travaux, (De Parscau Du Plessix et al., 2016) a montré une dépendance de la cinétique de diffusion d'eau au taux de réticulation d'une résine époxy (Figure I-30).

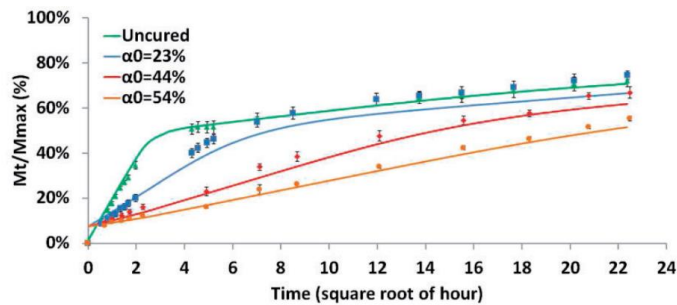


Figure I-30. Courbes de sorption d'une résine époxy à différents taux de conversion (RH = 84% et T = 50°C) (De Parscau Du Plessix et al., 2016)

Ces résultats montrent que la diffusion d'eau est plus rapide lorsque le taux de conversion est plus faible. Lorsqu'un matériau n'est pas totalement réticulé, sa masse molaire est plus faible ce qui entraîne une densité inférieure. Les molécules d'eau auront donc plus de facilité à être absorbées et à diffuser au sein du matériau. En se basant sur cette hypothèse, le coefficient de diffusion et la teneur en eau des interphases sont plus élevés en raison de la sous réticulation de cette zone (Wu et al., 1995).

Que ce soit le phénomène de capillarité, ou la sous réticulation des interphases, ces deux hypothèses ne sont absolument pas antinomiques. La différence de comportement diffusif entre les interphases et l'adhésif peut provenir à la fois d'une sous réticulation et du phénomène de capillarité. L'idée dans ce travail est d'essayer de caractériser le champ de teneur en eau dans le joint collé afin de pouvoir estimer le champ de contrainte mécanique. Pour cela, la cinétique de diffusion d'eau au sein de l'adhésif, mais également celle au niveau des interphases, doivent être caractérisées.

3. État de l'art sur les assemblages collés en environnement humide

3.1. L'eau dans les polymères

Les polymères possèdent une certaine polarité chimique (présence de groupe fonctionnel comme les amines, les alcools ou les cétones) ; ils ont, par définition, un caractère hydrophile. Le transport d'humidité provient de deux contributions : la diffusion dans le volume libre qui est constitué de micro-volumes présents entre les chaînes macromoléculaires et l'affinité eau/polymère qui provient de la présence de sites hydrophiles.

3.1.1. La théorie du volume libre

Cette théorie est historiquement la première explication de la diffusion d'eau dans les polymères (Adamson, 1980, McKague et al., 1978). Le volume libre correspond à la différence entre le volume macroscopique et le volume réellement occupé par les molécules qui le constituent. Même si les polymères sont dépourvus de porosité, le mouvement de certaines chaînes macromoléculaires entraîne la présence d'espace à l'intérieur du volume (Chen et al., 2001). Ces espaces, sous forme de micro-volume, ne sont pas nécessairement connexes et peuvent évoluer au cours du temps. La formation de ce volume libre dépend fortement de la structure du polymère étudiée, de son taux de conversion, de sa morphologie, et de la rigidité de ses chaînes. La Figure I-31 montre de manière schématique la présence du volume libre entre les chaînes macromoléculaires. L'agitation thermique peut entraîner un mouvement de ces chaînes et changer la disposition de ces micro-volumes. Macroscopiquement, la proportion de ce volume libre n'évolue pas au cours du temps.

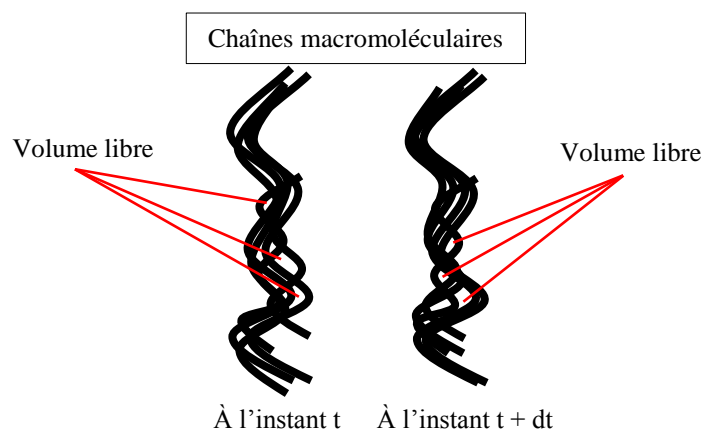


Figure I-31. Volume libre dans les polymères à deux instants distincts (mouvement des chaînes par agitation thermique)

Le concept de volume libre permet d'expliquer un bon nombre de phénomènes et de propriétés des polymères. Cependant, certains résultats sont incompatibles avec une diffusion obéissant uniquement à cette théorie (Merda et al., 2002). En effet, la théorie du volume libre considère que les molécules d'eau diffusent seulement dans un état libre. En réalité il faut également prendre en compte l'affinité eau/polymère.

3.1.2. L'affinité eau/polymère

D'autres travaux relient la diffusion d'eau, au sein des polymères, à la présence de groupement chimique polaires. Ces groupements ont la capacité de créer des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau (Adamson, 1980). Les groupements hydroxyles ou amines, que l'on retrouve dans la plupart des résines ou adhésifs époxy, sont fortement hydrophiles. Ils peuvent donc fortement interagir avec les molécules d'eau (Zhou & Lucas, 1999, Bellenger et al., 1989). Des travaux ont montré, à l'aide de technique de mesure comme la résonance magnétique des neutrons ou la spectroscopie infrarouge, la formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les chaînes macromoléculaires (Zhou & Lucas, 1999-part I, Bellenger et al., 1989, Zhou & Lucas, 1999-part II).

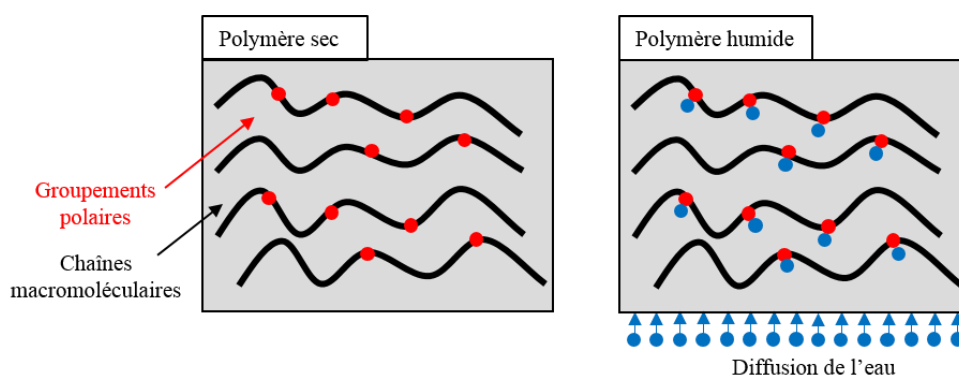


Figure I-32. Groupements polaires présents dans les polymères

La Figure I-32 représente schématiquement la présence de sites hydrophiles présents le long des chaînes macromoléculaires. C'est au niveau de ces sites que les molécules d'eau peuvent interagir pour former des liaisons hydrogène.

Pour modéliser la cinétique de diffusion d'eau au sein des matériaux polymères, plusieurs modèles mathématiques existent. C'est l'objet de la prochaine partie.

3.2. Modélisation de la diffusion d'eau

3.2.1. Généralités

Dans un environnement humide, la prise en eau des matériaux polymères peut être caractérisée par des essais gravimétriques (suivi de la masse au cours du temps). En utilisant l'équation (I-3), il est possible de calculer la teneur en eau massique d'un matériau polymère :

$$C(t) = \frac{m(t) - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad (\text{I-3})$$

où $m(t)$ et m_0 représentent respectivement la masse du polymère au cours de l'immersion et la masse initiale.

(Weitsman, 2012) a défini cinq grandes familles de cinétiques de diffusion typiques des matériaux polymères et des composites à matrice polymère. La Figure I-33 représente l'évolution de la teneur en eau massique respective en fonction de la racine carrée du temps spécifique t^* . Dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle, t^* est défini par la relation suivante : $t^* = (D \cdot t)/e$ où e représente l'épaisseur d'une plaque infinie et D le coefficient de diffusion. En effet, de manière conventionnelle, les cinétiques de diffusion d'eau sont tracées en fonction de la racine carrée du temps divisée par l'épaisseur. La racine carrée du temps permet de visualiser la première partie linéaire de la cinétique de sorption, et en divisant par l'épaisseur il est possible de s'affranchir des effets d'épaisseur. En effet, plus l'épaisseur est grande, plus le temps de diffusion est long.

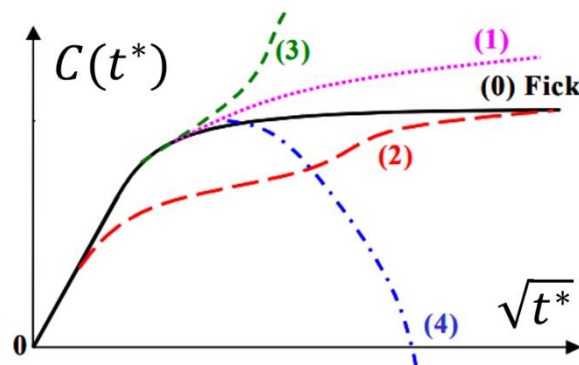


Figure I-33. Courbes représentant les cinq grandes familles de cinétique de diffusion d'eau observées expérimentalement sur des polymères et des composites à matrice polymère (schéma tiré de la thèse de (Mercier, 2007) basé sur les travaux de (Weitsman, 2012))

D'après Weitsman, la courbe (0) représente un comportement sans anomalie de diffusion. Il peut être représenté à l'aide d'un modèle de type fickien. Au contraire, les courbes (1) et (2) présentent des anomalies de diffusion. La courbe (1) présente un écart avec le comportement fickien dans le sens où la reprise en eau n'atteint jamais la saturation. La courbe (2) quant à elle, présente un double plateau de diffusion. En utilisant un modèle de Fick en deux étapes (modèle Dual-Fick) ou un modèle de Langmuir, il est possible de représenter ces comportements (Loh et al., 2005, Carter & Kibler, 1978). Les courbes (3) et (4) sont observées le plus souvent lors d'interactions irréversibles entre l'eau et le matériau. Ces interactions

entraînent la rupture des chaînes macromoléculaires, ce qui peut accélérer la diffusion d'eau (courbe (3)) ou faire chuter la masse du matériau (courbe (4)).

Par la suite, seulement trois modèles sont présentés : le modèle de Fick, le modèle Dual-Fick et le modèle de Langmuir. Ces trois modèles permettent de représenter les cinétiques de diffusion d'eau au sein d'un matériau polymère obtenues, par exemple par essais gravimétriques.

3.2.2. Le modèle de Fick

(Fick, 1979) a mis en place un modèle de diffusion libre à une phase basé sur une analogie avec le modèle de Fourier qui caractérise la conduction de la chaleur. Le modèle de Fick est le modèle le plus utilisé pour la diffusion de l'humidité. Il est caractérisé par deux grandeurs : D le coefficient de diffusion qui représente la vitesse de diffusion, et C_{sat} la teneur en eau massique à la saturation qui représente la quantité d'eau maximale que le matériau peut absorber. Cette loi s'appuie sur la théorie du volume libre (Crank, 1975) : les molécules d'eau sont seulement dans un état libre. Si on considère une diffusion unidirectionnelle dans le sens z , la loi de Fick relie le flux de matière $\vec{J}(z, t)$ avec la teneur en eau locale $c(z, t)$:

$$\vec{J}(z, t) = -D \cdot \overrightarrow{\text{grad}}[c(z, t)] \quad (\text{I-4})$$

où D ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) représente le coefficient de diffusion de l'eau dans le matériau, z la variable espace et t la variable temps.

La seconde loi de Fick décrit le bilan de la conservation de la matière au cours du temps :

$$\frac{\partial c(z, t)}{\partial t} = -\text{div} \vec{J}(z, t) \quad (\text{I-5})$$

En combinant les équations (I-4) et (I-5), le modèle de Fick revient à résoudre l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\partial c(z, t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c(z, t)}{\partial z^2} \quad (\text{I-6})$$

(Crank, 1975) a étudié un grand nombre de cas et de conditions aux limites en résolvant ce problème. En se plaçant dans un cas 1D (plaque infinie d'épaisseur e), avec un matériau initialement sec et des conditions aux limites C_{sat} , la solution du modèle de Fick dans la direction z est la suivante :

$$c(z, t) = C_{\text{sat}} \left(1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \left[-(2n+1)^2 \pi^2 \cdot \frac{D \cdot t}{e^2} \right] \cos \left[(2n+1) \pi \frac{z}{e} \right] \right) \quad (\text{I-7})$$

Par intégration de l'équation (I-7) sur le volume, la teneur en eau globale $C(t)$ est :

$$C(t) = C_{\text{sat}} \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[-(2n+1)^2 \pi^2 \cdot \frac{D \cdot t}{e^2} \right] \right) \quad (\text{I-8})$$

La littérature montre que de nombreux matériaux suivent cette cinétique (Humeau et al., 2018, Tanks et al., 2018, Obeid, 2016, Startsev et al., 2018). D'après (Weitsman, 2012), le modèle de Fick permet de représenter un comportement sans anomalie de diffusion. Pour représenter

certaines anomalies, comme celles illustrées par les courbes (1) et (2) de la Figure I-33, le modèle Dual-Fick et le modèle de Langmuir peuvent être utilisés.

3.2.3. Le modèle Dual-Fick

Le modèle Dual-Fick est basé sur l'hypothèse que deux processus de diffusion interviennent simultanément, avec des vitesses et des capacités maximales d'absorption différentes. Toujours dans le cas unidirectionnel, en considérant deux processus de Fick en parallèle avec des coefficients D_1 et D_2 et des teneurs en eau locales respectives $c_1(z,t)$ et $c_2(z,t)$, l'équation (I-6) s'écrit désormais :

$$\frac{\partial c_1(z,t)}{\partial t} + \frac{\partial c_2(z,t)}{\partial t} = D_1 \cdot \frac{\partial^2 c_1(z,t)}{\partial z^2} + D_2 \cdot \frac{\partial^2 c_2(z,t)}{\partial z^2} \quad (\text{I-9})$$

En effectuant les mêmes hypothèses que précédemment (diffusion 1D et matériau initialement sec), la résolution de l'équation (I-9) permet de calculer la teneur en eau locale $c(z,t)$:

$$c(z,t) = \sum_{i=1}^2 \left[C_{si} \left(1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \left[-(2n+1)^2 \pi^2 \cdot \frac{D_i \cdot t}{e^2} \right] \cos \left[(2n+1) \pi \frac{z}{e} \right] \right) \right] \quad (\text{I-10})$$

où C_{s1} et C_{s2} représentent les capacités maximales d'absorption.

Par intégration de l'équation (I-10) sur le volume, la teneur en eau globale $C(t)$ est :

$$C(t) = \sum_{i=1}^2 \left[C_{si} \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[-(2n+1)^2 \pi^2 \cdot \frac{D_i \cdot t}{e^2} \right] \right) \right] \quad (\text{I-11})$$

Ce modèle à deux étapes a été utilisé pour représenter des cinétiques de diffusion où la reprise en eau présente une anomalie par rapport au comportement Fickien (Placette et al., 2011, De Parscau Du Plessix et al., 2016). Comme le montre la Figure I-34 la teneur en eau $C(t)$ est la somme des teneurs en eau de chaque processus $C_1(t)$ et $C_2(t)$.

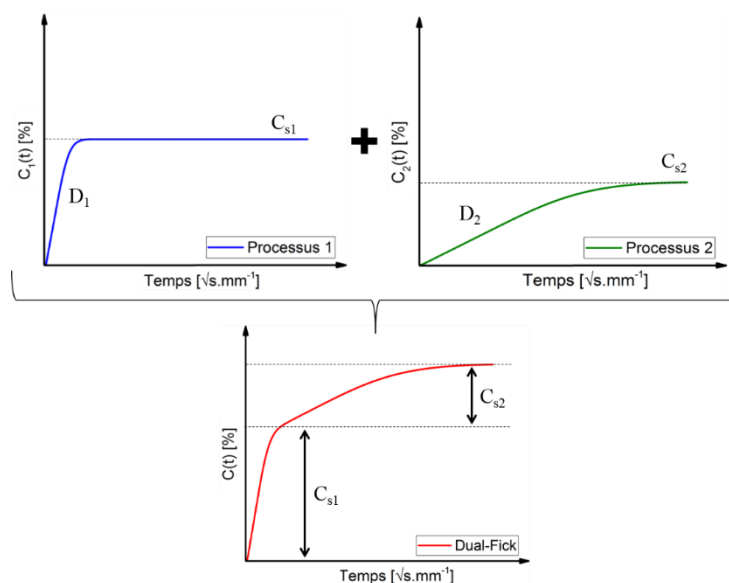


Figure I-34. Évolution de la teneur en eau macroscopique pour les deux processus de diffusion du modèle Dual-Fick

Il existe une différence de vitesse de diffusion et de teneur en eau à la saturation entre les deux processus. Dans leurs travaux, (Placette et al., 2011) considèrent que le premier processus est assimilé à une diffusion au sein du volume libre du polymère et le second processus à un mécanisme réactionnel des molécules d'eau.

Il existe également un autre modèle permettant de représenter des comportements non fickien. C'est le modèle de Langmuir qui est caractérisé par des probabilités de changement d'états des molécules d'eau.

3.2.4. Le modèle Langmuir

À l'origine, le modèle de Langmuir a pour objectif de décrire l'absorption d'un gaz sur une surface solide. Il a été adapté par (Carter & Kibler, 1978) pour modéliser la diffusion d'eau dans un matériau polymère. Il prend en compte l'existence de deux familles de molécules d'eau lors de la diffusion : celles dans un état libre et celles dans un état lié. Dans ce modèle, il existe une probabilité pour qu'une molécule libre devienne liée (et inversement). Il repose sur la seconde loi de Fick (I-6) ainsi que les équations suivantes :

$$c(z, t) = n_{\text{libre}}(z, t) + N_{\text{liée}}(z, t) \quad (\text{I-12})$$

$$\frac{\partial N_{\text{liée}}(z, t)}{\partial t} = \gamma n_{\text{libre}}(z, t) - \varphi N_{\text{liée}}(z, t) \quad (\text{I-13})$$

où $n_{\text{libre}}(z, t)$ et $N_{\text{liée}}(z, t)$ représentent respectivement la concentration en molécules libres et liées, γ et φ sont respectivement la probabilité pour qu'une molécule d'eau libre devienne liée et inversement.

En considérant n_{sat} et N_{sat} comme étant les teneurs en eau à saturation des molécules libres et liées, et en se plaçant dans un cas 1D (plaque infinie d'épaisseur e), avec un matériau initialement sec, les solutions analytiques des champs $n_{\text{libre}}(z, t)$ et $N_{\text{liée}}(z, t)$ sont :

$$N_{\text{liée}}(z, t) = N_{\text{sat}} \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{l=1}^{\infty(ODD)} \frac{(-1)^{\frac{l-1}{2}}}{l(r_1^+ - r_1^-)} [r_1^+ \exp(-r_1^- t) - r_1^- \exp(-r_1^+ t)] \cos\left(\frac{\pi lz}{e}\right) \right\} \quad (\text{I-14})$$

$$\text{Avec } r_1^{\pm} = \frac{1}{2} [(\kappa l^2 + \gamma + \varphi) \pm \sqrt{(\kappa l^2 + \gamma + \varphi)^2 - 4\kappa\varphi l^2}] \text{ et } \kappa = \frac{\pi^2 D}{e^2}$$

$$n_{\text{libre}}(z, t) = n_{\text{sat}} \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{l=1}^{\infty(ODD)} \frac{(-1)^{\frac{l-1}{2}}}{l(r_1^+ - r_1^-)} [r_1^+ \exp(-r_1^- t) - r_1^- \exp(-r_1^+ t)] \cos\left(\frac{\pi lz}{e}\right) + \frac{4}{\pi\varphi} \sum_{l=1}^{\infty(ODD)} \frac{(-1)^{\frac{l-1}{2}}}{l(r_1^+ - r_1^-)} (r_1^+ r_1^-) [\exp(-r_1^- t) - \exp(-r_1^+ t)] \cos\left(\frac{\pi lz}{e}\right) \right\} \quad (\text{I-15})$$

où D représente le coefficient de diffusion, et (ODD) les termes impairs de la série. En écrivant l'équation (I-13) à la saturation il est possible d'écrire $\gamma n_{\text{sat}} = \varphi N_{\text{sat}}$.

La solution globale peut être calculée en intégrant le champ $c(z, t) = n_{\text{libre}}(z, t) + N_{\text{liée}}(z, t)$ afin d'obtenir la teneur en eau macroscopique $C(t)$:

$$C(t) = C_{\text{sat}} \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{r_1^+ \exp(-r_1^- t) - r_1^- \exp(-r_1^+ t)}{l(r_1^+ - r_1^-)} + \frac{8}{\pi^2} \frac{\kappa\varphi}{\gamma + \varphi} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\exp(-r_1^- t) - r_1^- \exp(-r_1^+ t)}{l(r_1^+ - r_1^-)} \right) \quad (\text{I-16})$$

Ce modèle a été utilisé dans certains travaux de la littérature (Boukhoulda et al., 2011, Popineau, 2007, Peret, 2015). Dans ses travaux de thèse, (Peret, 2015) a montré la richesse de ce modèle qui permet de représenter une grande majorité des cinétiques de sorption (Figure I-35).

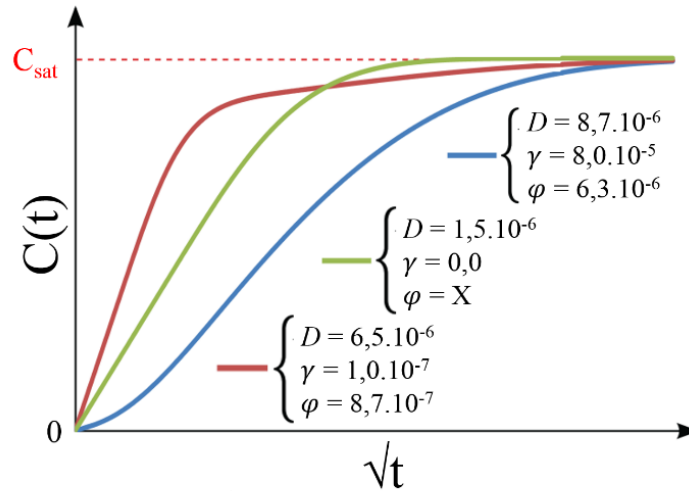


Figure I-35. Évolution de la teneur en eau en fonction du temps pour trois jeux de paramètres du modèle de Langmuir (le symbole X signifie qu'il peut être choisi arbitrairement) (Peret, 2015)

La courbe verte de la Figure I-35 représente l'allure d'un comportement Fickien. Dans ce cas, les molécules d'eau liées ne sont pas considérées ($\gamma = 0$). Il est également possible de représenter des courbes de sorption qui ont une allure sigmoïdale (courbe bleue), dans ce cas il y a un retard de diffusion. Ce type de comportement a été observé dans les fibres naturelles de lin, de jute ou de chanvre (Celino et al., 2013). De la même manière que le modèle Dual-Fick, le modèle de Langmuir permet également de modéliser les cinétiques présentant un double plateau de saturation (courbe rouge).

Les modèles mathématiques cités précédemment permettent de représenter la diffusion d'eau d'un point de vue macroscopique, mais également de calculer le champ de teneur en eau locale. Cette absorption d'eau a des conséquences importantes sur les propriétés des matériaux polymères.

3.3. Conséquences de l'absorption d'eau par les polymères

L'absorption d'eau par les matériaux polymères a des conséquences sur les propriétés mécaniques (Fayolle & Verdu, 2005, Verdu, 2013) de manière réversibles ou irréversibles. De plus, conjointement au phénomène de diffusion, il peut se produire une variation des dimensions du matériau appelée gonflement hygroscopique.

3.3.1. Les effets réversibles : vieillissement physique

a. La chute de la température de transition vitreuse

L'un des indicateurs du vieillissement d'un matériau polymère est sa température de transition vitreuse. Cette transition caractéristique, propre au polymère, représente le passage d'un état vitreux à caoutchoutique. La température de cette transition peut être fortement modifiée par l'absorption d'eau. Lors de la diffusion, les molécules d'eau entraînent une chute significative de cette température. De nombreux travaux ont montré cette chute dans le cas de résine époxy (Sharp et al., 2017, Park et al., 1997) (Figure I-36).

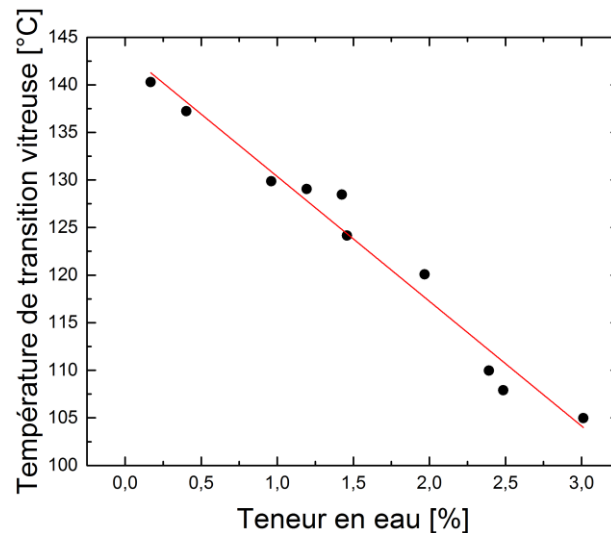


Figure I-36. Chute de la T_g en fonction de la teneur en eau pour une résine époxy (Park et al., 1997)

Lors du vieillissement, la chute de la T_g peut être si importante que la température de service peut devenir supérieure à la T_g . Ce qui entraîne un changement d'état du matériau. Le passage à un état caoutchoutique est caractérisé par une chute importante des propriétés mécaniques. Ceci peut avoir des répercussions importantes sur la tenue en service d'une structure soumise à un environnement humide.

b. Le phénomène de plastification

Pour caractériser le vieillissement du matériau, l'autre indicateur souvent utilisé est sa rigidité. En effet, lors de la diffusion d'eau, certaines molécules sont susceptibles de briser les liaisons secondaires H-H qui se forment entre les sites polaires présents le long des chaînes macromoléculaires. Cette rupture entraîne une augmentation de la mobilité moléculaire, et donc une diminution de la rigidité du réseau. C'est ce que l'on appelle le phénomène de plastification (Figure I-37).

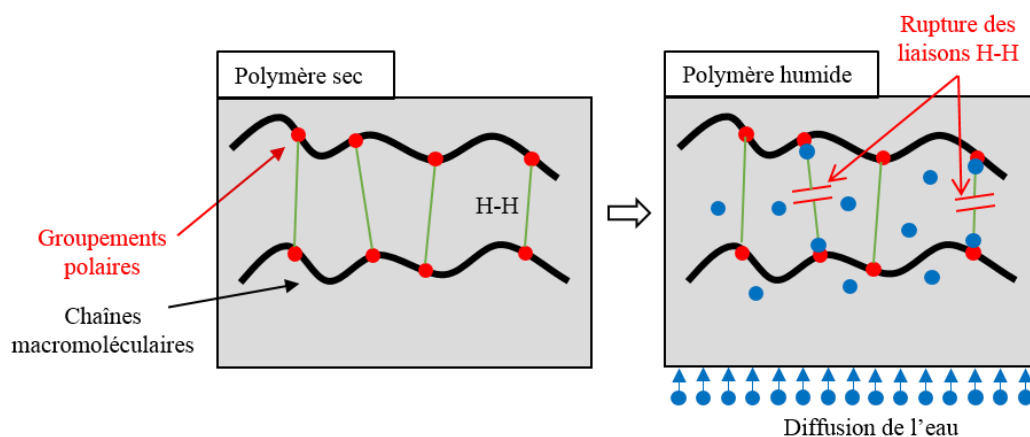


Figure I-37. Schéma simplifiée du phénomène de plastification

La plastification est l'un des effets majeurs de la présence d'eau au sein des polymères (Park et al., 1997, Crocombe et al., 2006). Dans ses travaux de thèse, (Obeid, 2016) a montré une chute importante de la rigidité d'un polyamide en fonction de sa teneur en eau globale (Figure I-38).

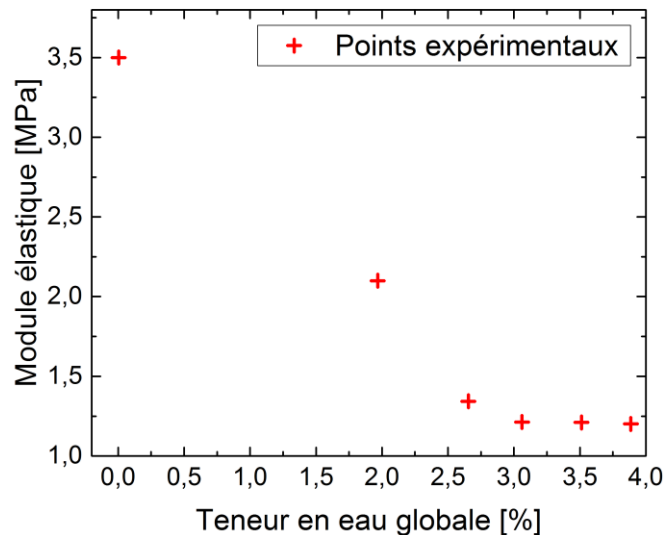


Figure I-38. Effet de plastification, chute de la rigidité d'un polyamide en fonction de la teneur en eau (Obeid, 2016)

Que ce soit la chute de la température de transitions vitreuse ou la plastification, ces phénomènes restent réversibles. En effet, les molécules d'eau ne réagissent pas de manière chimique (création de liaisons fortes) avec le polymère. La désorption des molécules d'eau permet de retrouver les caractéristiques de base avant vieillissement.

3.3.2. Les effets irréversibles : vieillissement chimique

a. La réaction d'hydrolyse

Lors de la diffusion des molécules d'eau dans un polymère, celles-ci peuvent réagir chimiquement avec leur environnement. Cette réaction est appelée hydrolyse. C'est une réaction chimique entre l'eau et des groupes spécifiques qui varient selon le polymère (Fayolle & Verdu, 2005). La Figure I-39 représente une réaction d'hydrolyse pouvant se produire au milieu d'une chaîne macromoléculaire. Dans ce cas, cette rupture de chaîne entraîne des chutes importantes des propriétés mécaniques comme le module de Young ou la limite à la rupture (Kanouté, 1999, Verdu, 2013).

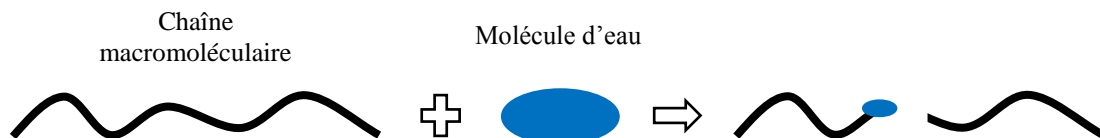


Figure I-39. Réaction d'hydrolyse au milieu d'une chaîne macromoléculaire

Au contraire, si la réaction d'hydrolyse se produit au bout d'une chaîne les conséquences seront faibles et souvent négligeables d'un point de vue mécanique.

b. Le lessivage

Dans des cas extrêmes, pour des températures élevées ou des temps d'immersion prolongés, le phénomène de lessivage peut apparaître. Il est caractérisé par une perte de masse du polymère lors du vieillissement provenant des réactions d'hydrolyse (Figure I-39). Expérimentalement, la cinétique de diffusion est représentée par une perte de masse (courbe (4) de la Figure I-33) (Weitsman, 2012).

3.3.3. Le gonflement hygroscopique

La diffusion d'eau au sein d'un matériau polymère peut entraîner un gonflement du matériau. Pour un matériau homogène et isotrope, ce qui est le cas d'un adhésif, ce gonflement peut être défini par une déformation hygroscopique globale $\varepsilon_{\text{glob}}^{\text{hyg}}$. Dans un cadre général, la déformation hygroscopique globale d'une éprouvette peut être défini par :

$$\varepsilon_{\text{glob}}^{\text{hyg}}(t) = \beta_{\text{glob}}^{\text{hyg}} \cdot h[C(t)] \quad (\text{I-17})$$

où $h(C(t))$ représente une fonction dépendante de la teneur en eau et $\beta_{\text{glob}}^{\text{hyg}}$ représente le coefficient d'expansion hygroscopique global. Ce coefficient peut-être apparenté au coefficient de dilation thermique.

Il existe deux définitions pour la fonction $h(C(t))$. La première, la plus courante, considère que cette fonction est linéaire $h[C(t)] = C(t)$. Cette définition ne permet pas d'expliquer les observations réalisées dans les travaux de (Marque et al., 2008). En effet, ils ont observé un comportement non linéaire entre le gonflement hygroscopique et la teneur en eau.

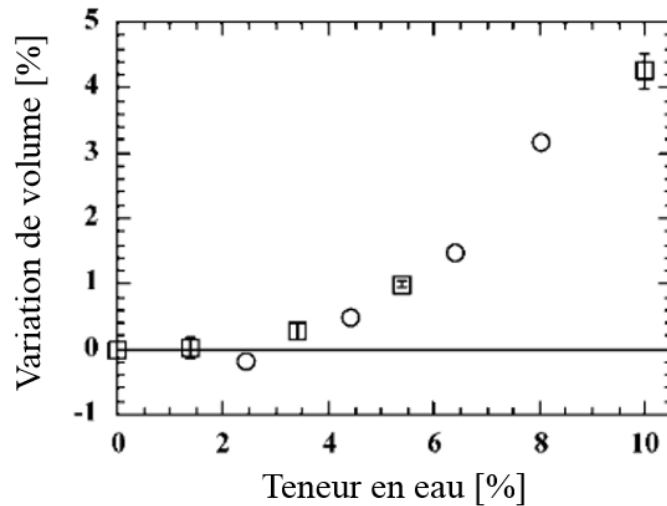


Figure I-40. Variation de volume observée en fonction de la teneur en eau sur un film de polyimide (Marque et al., 2008)

Pour prendre en compte cette non-linéarité, (Adamson, 1980) considère la présence d'un seuil de teneur en eau C_{ref} avant le gonflement du matériau. Dans ce cadre la fonction $h(C(t))$ est définie par :

$$h[C(t)] = [C(t) - C_{\text{ref}}]^+ = \frac{\text{abs}(C(t) - C_{\text{ref}}) + (C(t) - C_{\text{ref}})}{2} \quad (\text{I-18})$$

Où $[]^+$ représente la partie positive et $\text{abs}()$ la valeur absolue.

Ce seuil a été interprété par (Adamson, 1980) comme la présence d'un volume libre (§ 3.1.1) au sein du polymère. Dans un premier temps, les molécules d'eau remplissent ce volume avant de réagir avec les sites spécifiques. Ce sont les molécules d'eau liées qui semblent être à l'origine du phénomène du gonflement. (Adamson, 1980) estime que le volume libre peut être

calculé à l'aide de la différence de gonflement entre le modèle linéaire et le modèle à seuil (Figure I-41).

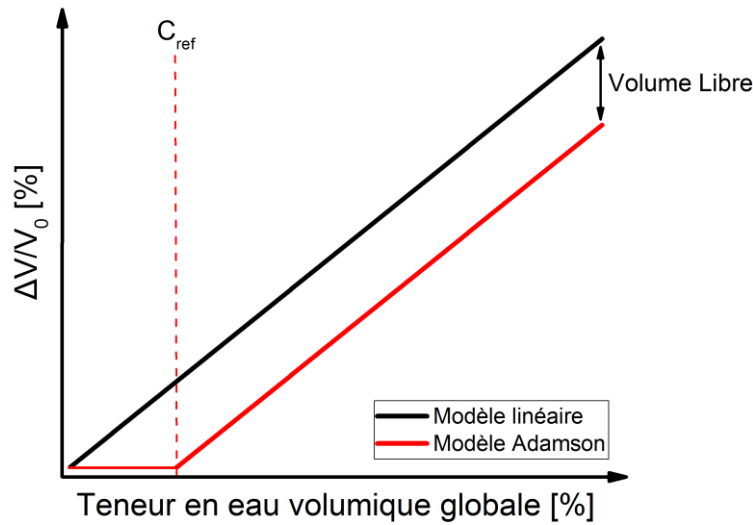


Figure I-41. Comparaison entre le modèle de gonflement linéaire et le modèle à seuil d'Adamson (Adamson, 1980)

La définition proposée (I-17) prend en compte seulement des grandeurs globales. C'est-à-dire valeurs moyennées sur une éprouvette macroscopique. Dans ses travaux de thèse, (Obeid, 2016) a montré les limites de cette approche. En effet, il a observé sur un polyamide 6.6, une non-linéarité entre la déformation hygroscopique globale et la teneur en eau qui ne peut être expliquée par le modèle à seuil d'Adamson. Pour modéliser plus fidèlement les déformations mesurées, il a utilisé un coefficient hygroscopique local β_{loc}^{hyg} qui a été relié à la teneur en eau locale. En utilisant cette approche il est possible de représenter plus fidèlement les résultats macroscopiques obtenus (Figure I-42).

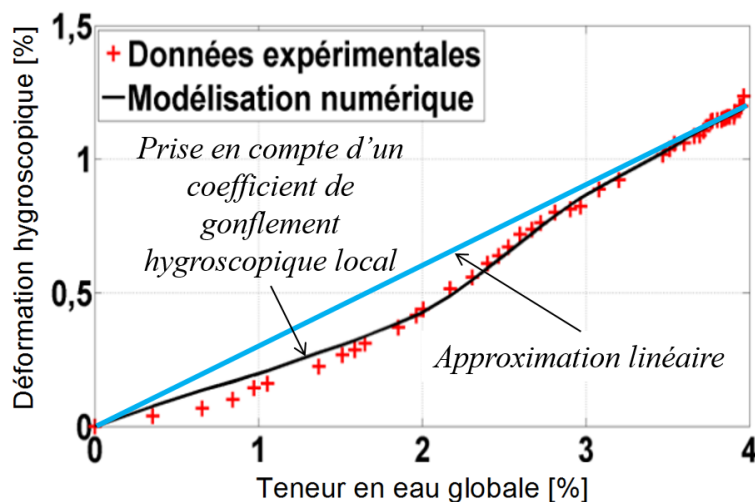


Figure I-42. Modélisation du gonflement hygroscopique du polyamide 6.6. Comparaison entre l'approximation linéaire et la prise en compte d'un gonflement hygroscopique local (Obeid, 2016)

Dans cette section, seule l'interaction eau/polymère a été étudiée. Dans le cadre d'un assemblage collé, l'adhésif est confiné entre deux substrats. Le gonflement hygroscopique de l'adhésif est contrarié et entraîne la création de contraintes internes.

Dans ses travaux de thèse, (Mario, 2007) a montré la création de contraintes de cisaillement dans l'interface d'un assemblage collé soumis à un environnement humide. Ces contraintes proviennent du gonflement hygroscopique contrarié du joint de colle. Ce résultat a été obtenu en résolvant un modèle hygromécanique qui permet de modéliser la diffusion d'eau et de prendre en compte le champ mécanique induit par le gonflement hygroscopique. Lorsque l'adhésif est libre de se déformer et la saturation est atteinte (régime permanent), le champ de contrainte est homogène et nul. Au contraire, dans le cadre d'un assemblage collé, le gonflement différentiel entre le substrat et l'adhésif entraîne un champ de contrainte non nul pouvant nuire à la tenue de la structure.

3.4. Conclusion sur les assemblages collés en environnement humide

De nombreuses questions se posent encore dans l'étude de la durabilité des assemblages collés en environnement humide. Tout d'abord la mise en œuvre de l'adhésif est un point clef. Une sous réticulation du matériau peut entraîner une diminution significative de sa durée de vie en environnement humide. De plus, les propriétés mécaniques n'étant pas optimales, le vieillissement du matériau pourra être encore plus critique.

Lors de la mise en œuvre d'un assemblage collé, il est important de contrôler la zone interfaciale en vérifiant la création d'interphases. L'idée est d'essayer de mettre en place une instrumentation permettant le suivi de la réaction de réticulation d'un adhésif massif, mais également d'un assemblage collé dans le but de vérifier si la réaction de réticulation s'est totalement produite. De plus, dans le cas d'une structure collée, l'instrumentation permettrait de déterminer la présence ou non d'un gradient de propriétés dans l'épaisseur du joint de colle. Ce gradient pourrait être interprété comme étant la conséquence de la création d'interphases lors de la mise en œuvre.

D'un côté industriel, l'objectif dans le cadre hydrolie est de diminuer les phases de maintenance. L'idée est de mettre en place une instrumentation permettant d'obtenir des informations *in situ* de l'assemblage collé. En environnement humide, l'un des indicateurs de vieillissement d'un matériau polymère est sa teneur en eau. L'instrumentation utilisée aurait pour but de réaliser des mesures de teneur en eau locale au sein d'une structure collée.

En conclusion, l'intrusivité des capteurs doit être négligeable pour ne pas entraîner une rupture prématurée de la structure collée et les mesures ne doivent pas être altérées par l'environnement humide. Pour les différentes raisons citées précédemment, l'utilisation des capteurs à fibre optique semble judicieuse et est explorée.

4. Les capteurs à fibre optique appliqués aux assemblages collés

La fibre optique a été l'un des éléments clefs des années 2000 pour le développement des télécommunications et la montée en débit des données pour les communications transocéaniques, métropolitaines et chez l'abonné. Simultanément à cette forte demande liée à l'économie, la fibre optique a constamment été exploitée pour des applications dans le domaine des capteurs. En effet, sa faible intrusivité de par son petit diamètre, son comportement inerte dans des environnements chimiquement instables (certification ATEX...), son immunité aux perturbations électromagnétiques rend son emploi pertinent pour le marché économique des capteurs. Dans ce cas d'étude, c'est plutôt sa stabilité en conditions humides qui rend la fibre optique pertinente.

4.1. L'intérêt des capteurs à fibre optique pour les assemblages collés

L'un des objectifs de ce projet est le suivi des assemblages collés lorsqu'ils sont en immersion. Les capteurs à fibre optique sont des candidats idéaux. En effet, des études ont montré leurs intérêts pour effectuer des mesures *in situ* au sein des matériaux polymères. Le capteur à réseau de Bragg (FBG) est le capteur à fibre optique le plus connu. Il permet d'effectuer des mesures de déformation en surface ou au cœur d'un matériau. Dans ses travaux de thèse, (Ramezani-Dana, 2012) a utilisé ce capteur pour mesurer un gonflement hygroscopique d'un matériau composite en immersion (Figure I-43).

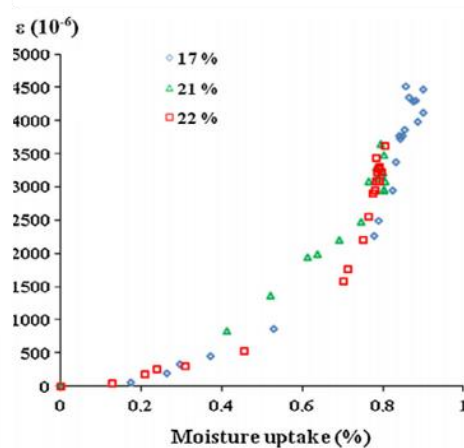


Figure I-43. Mesure des déformations hygroscopiques d'un matériau composite en fonction de la teneur en eau pour différents taux de fibre (Ramezani-Dana, 2012)

(Mieloszyk & Ostachowicz, 2017) et (Bonilla et al., 2018) ont, quant à eux, montré la capacité des réseaux de Bragg à détecter la présence d'eau au sein d'une structure collée. Ce capteur permet donc de réaliser des mesures au cours du phénomène de diffusion d'eau mais également au cours de la fabrication. En effet, dans les travaux de (Botsis et al., 2005), il a été montré la possibilité de mesurer des déformations provenant du retrait d'une résine époxy au cours de la réaction de réticulation au sein d'un composite.

La littérature met également en avant le capteur de Fresnel. Comme vu précédemment (§ 2.2), il est important de contrôler la réaction de réticulation. Dans ce cadre, (Cusano, 2000) et (Aduriz et al., 2007) ont montré la possibilité d'effectuer des mesures *in situ* du taux de conversion de la réaction avec un capteur à fibre optique basé sur la réflexion de Fresnel. Ce capteur permet de mesurer l'indice de réfraction d'un matériau ; son principe sera expliqué par la suite. L'indice de réfraction est une grandeur optique sans dimension qui décrit comment la lumière se propage dans un environnement. Cet indice est fortement dépendant des paramètres suivants : la longueur d'onde, la température, la pression, et la structure du matériau. Lors de la réticulation, la densification du matériau et le changement de structure entraînent une variation de l'indice de réfraction qui peut être mesuré de manière *in situ* grâce à ce capteur (Figure I-44).

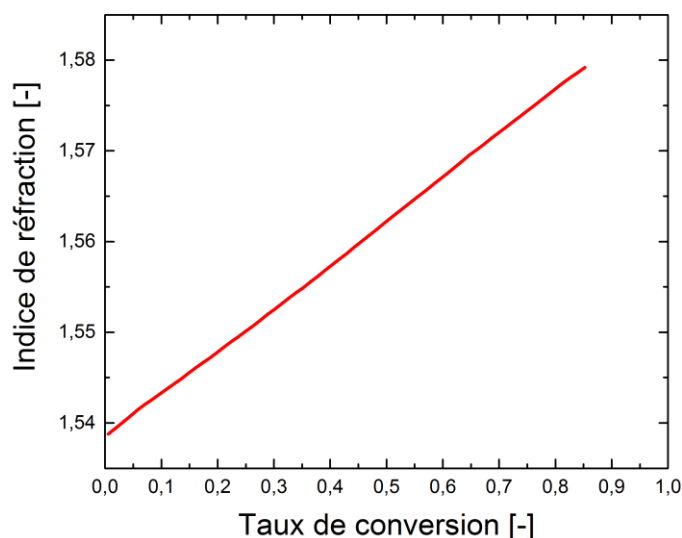


Figure I-44. Évolution de l'indice de réfraction en fonction du taux de conversion sur une résine époxy (RTM6) (Aduriz et al., 2007)

(Aduriz et al., 2007) ont montré qu'il est possible d'établir une bijection entre l'indice de réfraction de la résine RTM6 et le taux de conversion de la réaction de réticulation.

L'indice de réfraction dépend également de l'humidité. En effet, dans leurs travaux, (Watanabe et al., 2005) mettent en évidence une dépendance de l'indice de réfraction du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) en fonction de l'humidité relative et de la température (Figure I-45).

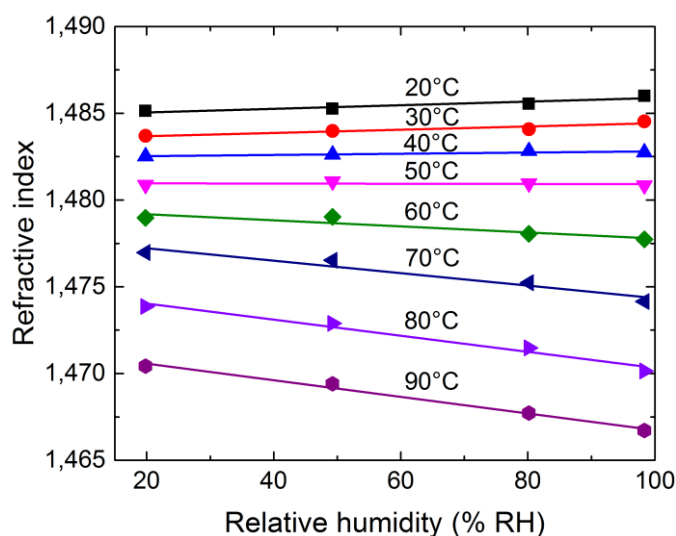


Figure I-45. Évolution de l'indice de réfraction du PMMA en fonction de l'humidité relative pour différentes températures (Watanabe et al., 2005)

Ce capteur semble être un bon candidat pour réaliser à la fois des mesures du taux d'avancement de la réaction au cours de la mise en œuvre mais également des mesures de teneur en eau pendant le vieillissement du matériau en immersion.

Dans un premier temps, compte tenu de la pertinence des capteurs à fibre optique pour l'instrumentation des assemblages collés, le principe de fonctionnement d'une fibre optique est présenté. Ce qui permet d'introduire les deux capteurs utilisés dans cette étude : le capteur à réseau de Bragg et le capteur de Fresnel.

4.2. La fibre optique

La fibre optique est un cylindre en verre ou plastique. Elle peut être considérée comme un matériau diélectrique dans la gamme de longueur d'onde allant de l'ultraviolet aux infrarouges. Ce cylindre a la propriété d'être un guide d'onde pour les ondes électromagnétiques. Ce guide d'onde est couramment utilisé dans la transmission de données pour remplacer les câbles coaxiaux (âme centrale en cuivre entouré d'un matériau diélectrique) car elle offre un débit d'information supérieur (1 Gbit/s contre 0,8 Gbits/s), mais surtout des pertes 100 à 1000 fois inférieures (Figure I-46) (200 dB/km pour les câbles coaxiaux).

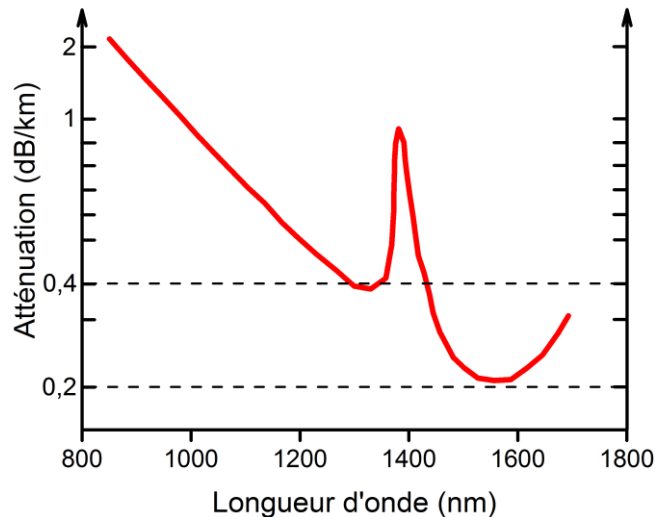


Figure I-46. Atténuation linéique d'une fibre optique en fonction de la longueur d'onde (Joindot, 1996)

La Figure I-46 montre l'atténuation linéique pour une fibre optique en fonction de la longueur d'onde. C'est à la longueur d'onde de 1550 nm que l'atténuation est la plus faible ($\approx 0,18$ dB/km). Dans cette gamme de longueur d'onde, il existe deux types de fibre optiques : la fibre monomode qui ne possède qu'un seul mode de propagation et la fibre multimode qui permet à l'onde électromagnétique de se propager suivant plusieurs modes. Dans le cadre de cette thèse, seules des fibres optiques monomodes ont été utilisées. Elles sont généralement constituées de deux cylindres concentriques en silice et d'une gaine de protection (Figure I-47) : le cœur optique, d'indice de réfraction n_c , où l'onde électromagnétique est transmise ($\varnothing = 8 \mu\text{m}$) ; la gaine optique, d'indice de réfraction n_g légèrement inférieur à celui du cœur, qui permet ainsi le guidage de l'onde électromagnétique ($\varnothing = 125 \mu\text{m}$) ; et la gaine de protection, qui est généralement une couche de polymère en acrylate ou en polyimide ($\varnothing = 250 \mu\text{m}$) qui assure un maintien mécanique et facilite la manipulation de la fibre optique.

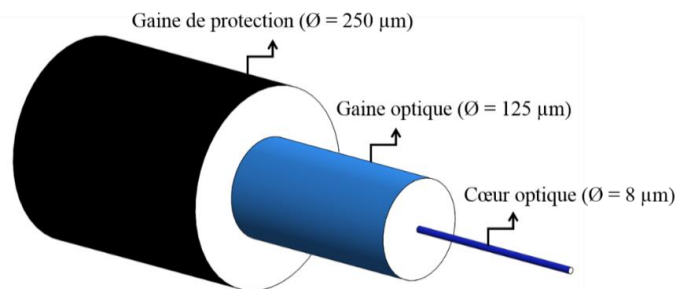


Figure I-47. Représentation d'une fibre optique

Les fibres optiques monomodes sont dites à saut d'indice. C'est-à-dire qu'elles possèdent des profils d'indices de réfraction comme présentés dans la Figure I-48.

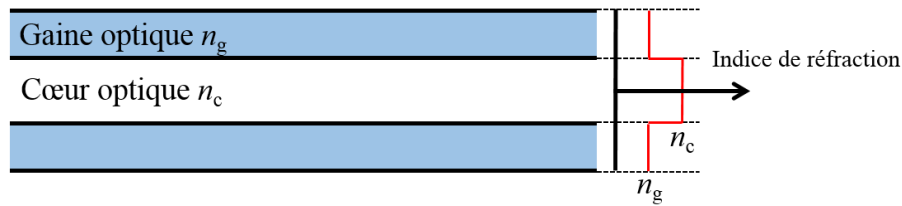


Figure I-48. Représentation schématique d'une fibre optique monomode à saut d'indice

Pour nos applications capteurs à fibre, il est préférable de maîtriser le comportement de la propagation de l'onde dans la fibre optique. On peut se contenter d'un simple modèle d'optique géométrique, mais l'approche ondulatoire de la lumière est plus complète pour décrire le phénomène de propagation.

4.3. Propagation de la lumière au sein d'une fibre optique

4.3.1. Description par l'optique géométrique

L'optique géométrique est une optique purement phénoménologique et ne fait pas d'hypothèse sur la nature de la lumière. Elle s'appuie sur le modèle du rayon lumineux (Figure I-49). Un rayon lumineux n'a pas d'existence physique réelle et représente le cas idéal où il serait possible de sélectionner un faisceau parallèle infiniment fin de lumière. Cette approche simple permet d'assimiler la propagation de la lumière au sein d'une fibre optique, à une succession de réflexion à l'interface cœur/gaine optique en suivant les lois Fresnel et Snell-Descartes (Born, 1999). Dans le cadre d'une fibre monomode, cette réflexion provient de la différence d'indice de réfraction entre le cœur et la gaine optique : $n_c > n_g$.

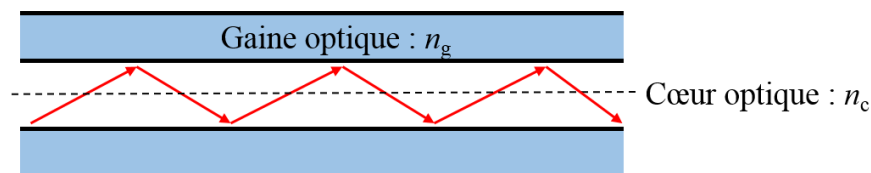


Figure I-49. Description géométrique de la propagation de la lumière dans une fibre optique

Cette description est généralement suffisante pour comprendre sommairement le fonctionnement d'une fibre optique. Mais dès qu'il s'agit d'essayer d'expliquer certains phénomènes physiques comme les interférences ou la diffraction, il est alors nécessaire de passer par une description ondulatoire de la propagation de la lumière.

4.3.2. Description par l'optique ondulatoire

L'optique ondulatoire considère la lumière comme une onde électromagnétique (déplacement d'un champ électrique et magnétique). Cette description permet de comprendre les phénomènes affectant les ondes, telles que les interférences et la diffraction. La Figure I-50 représente la propagation d'une onde plane monochromatique : c'est une onde dont les fronts d'onde sont des plans infinis perpendiculaire à une même direction de propagation désignée par le vecteur d'onde \vec{k} et qui ne possède qu'une seule longueur d'onde.

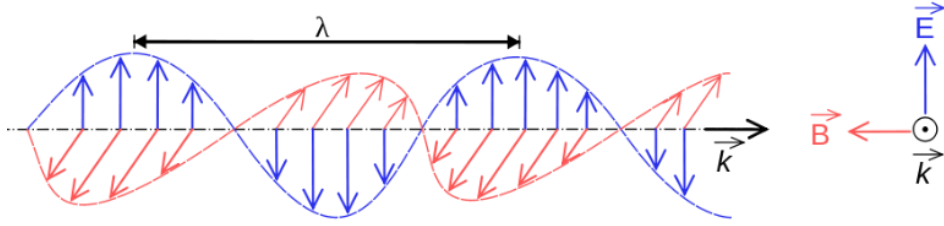


Figure I-50. Description de la propagation d'une onde plane monochromatique

La description de la propagation d'une onde électromagnétique dans le vide se repose sur l'écriture des quatre équations fondamentales de Maxwell :

$$\operatorname{div} \vec{E} = \frac{\rho_{e^-}}{\epsilon_0} \quad (\text{I-19})$$

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0 \quad (\text{I-20})$$

$$\overrightarrow{\operatorname{rot}} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{I-21})$$

$$\overrightarrow{\operatorname{rot}} \vec{B} = \mu_0 \vec{J}_{e^-} + \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (\text{I-22})$$

où \vec{E} représente le vecteur champ électrique, \vec{B} le vecteur champ magnétique, μ_0 la perméabilité magnétique du vide, ϵ_0 la permittivité électrique du vide, ρ_{e^-} les charges électriques et \vec{J}_{e^-} la densité de courant.

Avant d'étudier la propagation au sein d'une fibre optique, il faut déterminer l'équation de propagation au sein du matériau. Ici, seul le cas des fibres optiques en verre (silice) est étudié. La silice de permittivité ϵ_{silice} est un milieu diélectrique transparent non magnétique, ce qui signifie que : $\rho_{e^-} = 0$; $\vec{J}_{e^-} = \vec{0}$ et $\mu_0 = \mu_{\text{silice}}$. Les équations de Maxwell deviennent :

$$\operatorname{div} \vec{E} = 0 \quad (\text{I-23})$$

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0 \quad (\text{I-24})$$

$$\overrightarrow{\operatorname{rot}} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{I-25})$$

$$\overrightarrow{\operatorname{rot}} \vec{B} = \epsilon_{\text{silice}} \mu_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (\text{I-26})$$

La permittivité relative ϵ_r permet de relier la permittivité de la silice ϵ_{silice} à celle du vide ϵ_0 suivant l'équation (I-27):

$$\epsilon_{\text{silice}} = \epsilon_r \epsilon_0 \quad (\text{I-27})$$

La permittivité relative est liée à l'indice de réfraction de la silice n_{silice} :

$$n_{\text{silice}} = \sqrt{\epsilon_r} \quad (\text{I-28})$$

En utilisant la relation fondamentale suivante entre les opérateurs :

$$\overrightarrow{rot}(\overrightarrow{rot}.\vec{E}) = \overrightarrow{grad}(\text{div}\vec{E}) - \Delta\vec{E} \quad (\text{I-29})$$

où Δ représente l'opérateur Laplacien, l'équation de propagation s'écrit alors de la manière suivante (pour simplifier l'écriture, seul le champ électrique est traité) :

$$\Delta\vec{E} - n_{\text{silice}}^2 \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \vec{0} \quad (\text{I-30})$$

En considérant une onde plane monochromatique, qui peut être représentée par une fonction sinusoïdale de pulsation ω :

$$\vec{E} = \vec{E}_1 \cdot \exp(\omega t - \vec{k} \cdot \overrightarrow{OM}) \quad (\text{I-31})$$

où ω représente la pulsation de l'onde, \overrightarrow{OM} est le vecteur position, \vec{k} le vecteur d'onde et l'amplitude est caractérisée par le module $|E_1|$, l'équation de propagation du champ électrique devient :

$$\Delta\vec{E} = k_0^2 n_{\text{silice}}^2 \vec{E} \quad (\text{I-32})$$

où $k_0 = \omega \sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}$ représente le nombre d'ondes.

L'équation de propagation de l'onde au sein de la silice est maintenant connue. La fibre optique étant un guide d'onde cylindrique, pour résoudre cette équation de propagation il faut développer le Laplacien en coordonnées cylindriques (Figure I-51).

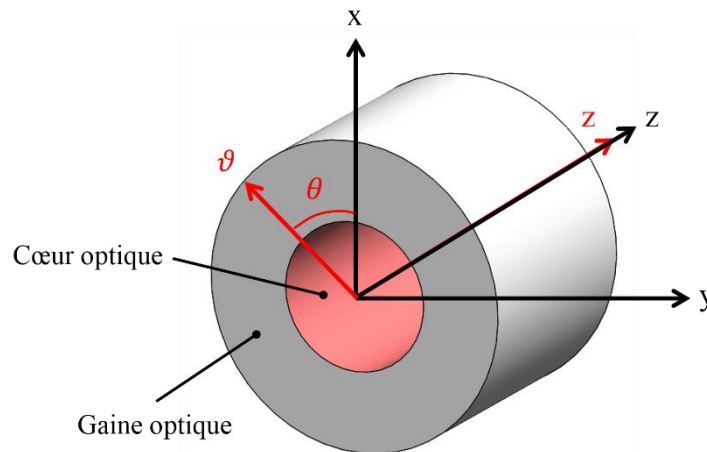


Figure I-51. Passage des coordonnées cartésiennes (repère en noir) en coordonnées cylindriques (repère en rouge) sur une fibre optique

Seule la composante E_x est calculée, elle correspond à la direction de propagation au sein de la fibre optique et s'écrit en coordonnées cylindriques :

$$\frac{d^2 E_x}{d\vartheta^2} + \frac{1}{\vartheta} \frac{dE_x}{d\vartheta} + \left(k_0 n_{\text{fibre}}(\vartheta)^2 - \tau^2 - \frac{v_{\text{fibre}}^2}{\vartheta^2} \right) E_x = 0 \quad (\text{I-33})$$

où τ représente la constante de propagation et v_{fibre} la vitesse de propagation.

Les fibres utilisées dans cette étude sont des fibres à saut d'indice (Figure I-49). C'est-à-dire que le terme $n_{\text{fibre}}(\vartheta)$ est constant dans chaque milieu qui constituent le cœur et la gaine. L'équation prend alors la forme classique de l'équation différentielle de Bessel. Pour que l'onde soit guidée il faut donc que $k_0 n_{\text{fibre}}^2 - \tau^2$ soit positif dans le cœur et négatif dans la gaine. Ainsi, ce résultat permet de mettre en avant la présence de modes de propagation au sein de la fibre optique. Ainsi, la constante de propagation τ doit être comprise entre $k_0 n_c$ et $k_0 n_g$. La résolution des équations de Maxwell pour les champs transverses aboutit à l'équation modale qui dépend des fonctions de Bessels B et K . Cette équation caractérise la propagation de la lumière au sein d'une fibre optique monomode en considérant $r_{\text{cœur}}$ comme étant le rayon du cœur de la fibre optique :

$$\frac{B_1(hr_{\text{cœur}})}{hr_{\text{cœur}}B(hr_{\text{cœur}})} = -\frac{K(qr_{\text{cœur}})}{qr_{\text{cœur}}K_0(qr_{\text{cœur}})} \quad (\text{I-34})$$

$$\text{avec } h = k_0^2 n_c^2 - \tau^2 = k_0 \sqrt{n_c^2 - n_{\text{eff}}^2} \text{ et } q = -k_0^2 n_g^2 + \tau^2 = k_0 \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - n_g^2} \quad (\text{I-35})$$

La solution de l'équation modale permet de définir un indice effectif (n_{eff}) qui caractérise la vitesse de propagation de l'onde du mode associé. C'est cette grandeur qui permet de caractériser la propagation de l'onde électromagnétique dans la fibre optique et qui est prise en compte dans les phénomènes physiques observés à l'aide des capteurs. À noter que dans le cas d'une fibre multimode, il existe plusieurs indices effectifs chacun caractérisant un mode de propagation différent.

La description par l'optique ondulatoire permet d'établir le profil de l'énergie qui se propage au sein d'une fibre optique monomode à saut d'indice (Figure I-52).

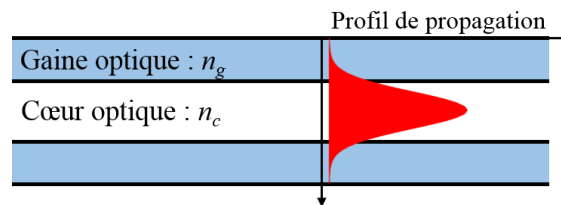


Figure I-52. Profil de propagation de l'onde au sein d'une fibre optique monomode à saut d'indice

Le profil de propagation de l'onde est une fonction gaussienne, il y a donc une faible partie de l'onde qui se propage dans la gaine optique. L'indice effectif n_{eff} est une donnée caractéristique utilisée pour interpréter les résultats obtenus à l'aide du capteur à réseau de Bragg et du capteur de Fresnel.

4.4. Les capteurs associés

Les capteurs à fibre optique se basent sur les propriétés de la lumière. La lumière est une onde électromagnétique à laquelle quatre grandeurs caractéristiques pertinentes sont associées pour en donner une représentation fidèle : la phase de l'onde, l'état de polarisation de l'onde qui représente la direction du champ électrique associé, l'intensité de l'onde (ou bien l'amplitude du champ électrique) et la longueur d'onde qui représente la période spatiale de l'onde électromagnétique. Le fonctionnement des capteurs à fibre optique est basé sur le changement d'une de ces quatre grandeurs qui traduit la modification des propriétés de propagation de l'onde lumineuse dans la fibre optique. Ces modifications peuvent apparaître sous l'influence

du milieu dans lequel la fibre optique est positionnée (gradient de température, déformation mécanique...). Il est ainsi possible de classer les capteurs à fibres optiques en quatre catégories :

- *Les capteurs interférométriques* : ils se basent sur la superposition de deux ondes et permettent de mesurer le déphasage ;
- *Les capteurs polarimétriques* : ils utilisent les changements d'état de la polarisation de la lumière ;
- *Les capteurs à modulation d'intensité* : ce type de capteur se base sur la variation d'intensité lumineuse induite par la quantité à mesurer (température, pression,...) ;
- *Les capteurs spectrométriques* : ils se basent sur le changement de longueur d'onde que peut provoquer la quantité à mesurer (température, déformation mécanique,...).

Comme vu précédemment, le capteur de Fresnel (capteurs à modulation d'intensité) et le capteur à réseau de Bragg (capteurs spectrométriques) ont d'ores et déjà démontré leurs capacités à effectuer des mesures *in situ* lors du vieillissement, mais également lors de la mise en œuvre d'un matériau polymère. Leurs principes de fonctionnement sont détaillés dans la suite de ce manuscrit.

4.5. Le capteur basé sur la réflexion de Fresnel

Le capteur de Fresnel est un capteur basé sur la mesure de variation d'intensité d'une onde électromagnétique. Il est réalisé à partir d'une fibre optique monomode, et son principe est basé sur la réflexion de Fresnel à l'extrémité d'une fibre optique clivée orthogonalement à son axe de symétrie. Lorsqu'une onde lumineuse arrive sur un dioptré entre deux milieux d'indices de réfraction différents n_{eff} (fibre optique) et n_2 (matériau environnant), elle est à la fois réfléchie et transmise suivant les lois de Fresnel et Snell-Descartes (Figure I-53) (Born, 1999).

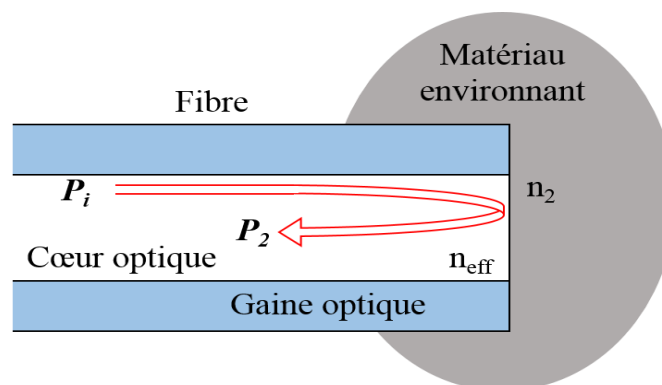


Figure I-53. Principe de mesure du capteur à fibre optique basé sur la réflexion de Fresnel

En s'intéressant seulement au champ électrique réfléchi dans la fibre optique, et en considérant l'onde incidente comme une onde plane monochromatique (I-31). Il est alors possible d'introduire le coefficient de réflexion de Fresnel r_{fresnel} :

$$r_{\text{fresnel}} = \frac{|E_r|}{|E_i|} \quad (\text{I-36})$$

où $|E_r|$ et $|E_i|$ représentent respectivement les modules de l'amplitude du champ électrique de l'onde réfléchie et incidente.

Deux cas de figure peuvent être considérés :

L'onde incidente est polarisée perpendiculairement au plan d'incidence :

L'onde réfléchie est alors polarisée perpendiculairement au plan d'incidence. Dans le cas d'une fibre d'indice effectif n_{eff} plongée dans un matériau d'indice n_2 , le coefficient de réflexion de Fresnel r_n s'écrit alors :

$$r_n = \frac{n_{\text{eff}} \cdot \cos(\theta_i) - n_2 \cdot \cos(\theta_t)}{n_{\text{eff}} \cdot \cos(\theta_i) + n_2 \cdot \cos(\theta_t)} \quad (\text{I-37})$$

où r_n représente le coefficient de réflexion de Fresnel dans le cas d'une onde polarisée perpendiculairement au plan d'incidence, θ_i et θ_t représentent respectivement l'angle des ondes incidentes et transmises au passage du dioptre.

L'onde incidente est polarisée dans le plan d'incidence :

L'onde réfléchie est alors polarisée dans le plan d'incidence. Dans le cas d'une fibre d'indice n_{eff} plongée dans un matériau d'indice n_2 , le coefficient de réflexion de Fresnel r_p s'écrit alors :

$$r_p = \frac{n_2 \cdot \cos(\theta_i) - n_{\text{eff}} \cdot \cos(\theta_t)}{n_2 \cdot \cos(\theta_i) + n_{\text{eff}} \cdot \cos(\theta_t)} \quad (\text{I-38})$$

où r_p représente le coefficient de réflexion de Fresnel dans le cas d'une onde polarisée dans le plan d'incidence.

Dans le cas du capteur de Fresnel, si le clivage est bien réalisé : le dioptre est perpendiculaire au vecteur d'onde. En considérant $\theta_i = \theta_t = 0$, les équations (I-37) et (I-38) deviennent alors :

$$r_n = \frac{n_{\text{eff}} - n_2}{n_{\text{eff}} + n_2} \quad (\text{I-39})$$

$$r_p = \frac{n_2 - n_{\text{eff}}}{n_2 + n_{\text{eff}}} \quad (\text{I-40})$$

En pratique, l'amplitude d'un champ électrique n'est pas mesurable. Pour déterminer les coefficients de Fresnel, il faut s'intéresser au coefficient de réflexion en termes de puissance.

$$P_r = R_{\text{fresnel}} \cdot P_i \quad (\text{I-41})$$

où R_{fresnel} représente le coefficient de réflexion de Fresnel en termes de puissance, P_r et P_i représentent respectivement la puissance réfléchie et incidente.

La puissance optique caractérise l'intensité d'une onde. Par définition, dans le cas d'un champ électrique, l'intensité est proportionnelle au carré du module de l'amplitude. Le coefficient de réflexion s'écrit alors :

$$R_{\text{fresnel}} = \frac{P_r}{P_i} = \frac{|E_r|^2}{|E_i|^2} = |r_n|^2 = |r_p|^2 \quad (\text{I-42})$$

En utilisant, les équations (I-39), (I-40) et (I-42), le coefficient de réflexion devient :

$$R_{\text{fresnel}} = \left| \frac{n_{\text{eff}} - n_2}{n_{\text{eff}} + n_2} \right|^2 \quad (\text{I-43})$$

Le coefficient de réflexion dépend donc des indices optiques des deux milieux (la fibre optique et le matériau environnant).

Il est important de signaler que l'indice de réfraction peut être écrit comme une grandeur complexe :

$$n = n' + i.k \quad (\text{I-44})$$

où n' représente la partie réelle et k la partie imaginaire qui donne les propriétés d'absorption des matériaux. En réalité, lorsque l'on parle d'indice de réfraction, pour être plus rigoureux, il faudrait parler du module de l'indice. Il dépend de sa partie réelle, mais également de sa partie imaginaire qui caractérise les phénomènes d'absorption pouvant se produire. En prenant en compte les équations (I-43) et (I-44) et les effets d'absorption le coefficient de réflexion de Fresnel en termes de puissance s'écrit :

$$R_{\text{fresnel}} = \frac{(n'_{\text{eff}} - n'_2)^2 + (k_{\text{fibre}} - k_2)^2}{(n'_{\text{eff}} + n'_2)^2 + (k_{\text{fibre}} + k_2)^2} \quad (\text{I-45})$$

où n'_{eff} et n'_2 représentent respectivement la partie réelle de l'indice de réfraction de la fibre optique et du matériau environnant. k_{fibre} et k_2 caractérisent les effets d'absorption pouvant se produire dans la fibre optique et dans le matériau environnant. Si on considère que les effets d'absorption sont négligeables, le matériau peut alors être considéré comme transparent. C'est le cas pour les fibres optiques. En effet, pour le verre (SiO_2) et pour une longueur d'onde de 1550 nm, la valeur de k est de l'ordre de 10^{-4} (Lallich, 2009). Son indice de réfraction provient alors principalement de sa partie réelle.

Dans ses travaux, (Cusano, 2000) néglige les effets d'absorption. Il a montré qu'il est possible de remonter à l'indice de réfraction du milieu environnant dans lequel la fibre optique est plongée à partir de la puissance réfléchie. Pour cela, il faut mesurer dans un premier temps la puissance réfléchie lorsque la fibre se trouve dans un milieu d'indice connu (par exemple : l'air). En considérant la fibre optique respectivement plongée dans l'air (n_{air}) et dans un matériau d'indice n_2 les équations (I-42) et (I-43) permettent d'écrire :

$$\frac{P_2}{P_i} = \left| \frac{n_{\text{eff}} - n_2}{n_{\text{eff}} + n_2} \right|^2 \quad (\text{I-46})$$

$$\frac{P_{\text{air}}}{P_i} = \left| \frac{n_{\text{eff}} - n_{\text{air}}}{n_{\text{eff}} + n_{\text{air}}} \right|^2 \quad (\text{I-47})$$

En effectuant le rapport entre ces deux équations on obtient l'expression :

$$n_2 = -n_{\text{eff}} \cdot \left(\frac{\eta + 1}{\eta - 1} \right) \quad \text{où} \quad \eta = \left(\frac{n_{\text{eff}} - n_{\text{air}}}{n_{\text{eff}} + n_{\text{air}}} \right) \cdot \left(\frac{P_2}{P_{\text{air}}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I-48})$$

L'équation (I-48) permet de calculer l'indice de réfraction d'un matériau à l'aide de ce capteur. Elle traduit la mesure d'une différence d'indice entre le matériau et la fibre optique. L'indice

effectif de la fibre étant de $n_{\text{eff}} = 1,447467$, cette équation n'est valable que lorsque $n_2 > n_{\text{eff}}$. En conclusion, l'idée est d'utiliser ce capteur au cours de la mise en œuvre mais également au cours du vieillissement en suivant l'évolution de l'indice de réfraction de l'adhésif.

En parallèle, pour compléter ces mesures, un autre capteur est utilisé, il s'agit du capteur à réseau de Bragg. Il permet de mesurer les déformations susceptibles d'apparaître lors du retrait provenant de la réticulation de l'adhésif et lors du gonflement hygroscopique au cours du vieillissement. Son principe de fonctionnement est expliqué dans la partie suivante.

4.6. Le capteur à réseau de Bragg

Le réseau de Bragg fibré (Erdogan, 1997, Kashyap, 1999, Nicole, 2008) est un réseau photo-inscrit avec une alternance périodique (de période Λ) de l'indice de réfraction le long de l'axe au cœur de la fibre optique. Lorsqu'un faisceau lumineux à large spectre est envoyé sur le réseau de Bragg, les réflexions émises par chaque segment d'indice de réfraction interfèrent de manière constructive uniquement pour une longueur d'onde particulière (Figure I-54). C'est la longueur d'onde de Bragg notée λ_B .

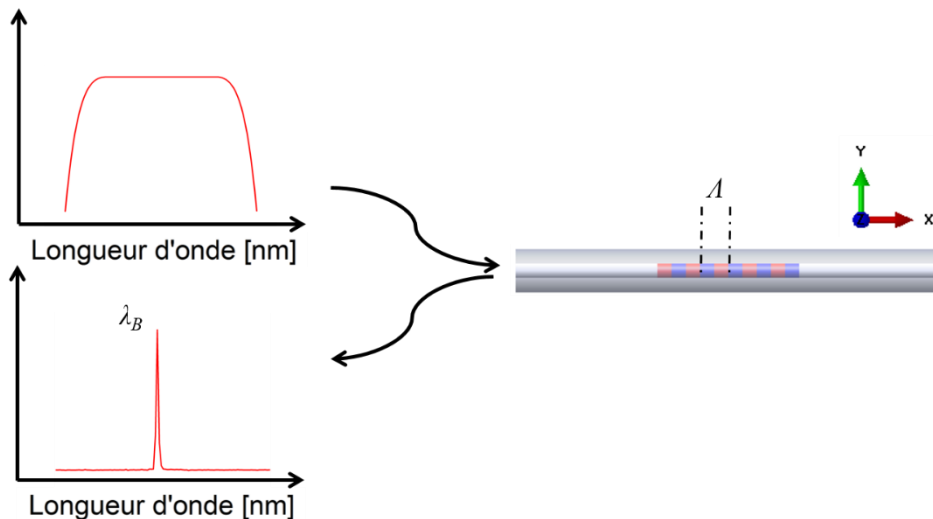


Figure I-54. Principe de fonctionnement du réseau de Bragg (spectre entrant et spectre réfléchi)

La longueur d'onde de Bragg est définie par la relation suivante :

$$\lambda_B = 2n_{\text{eff}}\Lambda \quad (\text{I-49})$$

où n_{eff} représente l'indice effectif du mode de propagation et Λ le pas de modulation d'indice du réseau.

Une variation de température ΔT peut entraîner par effet thermo-optique (variation de l'indice de réfraction en fonction de la température) une variation de n_{eff} . De plus, les effets de dilatation thermique de la structure entraîneront également des variations du pas de modulation Λ . De manière analogue, une sollicitation mécanique entrainera à la fois une modification de l'indice effectif, par effet photo-élastique, et du pas du réseau par effet mécanique. Toutes ces variations ont pour effet de faire varier la longueur d'onde de Bragg selon la relation suivante :

$$\frac{\Delta\lambda_B}{\lambda_B} = \frac{\Delta n_{\text{eff}}}{n_{\text{eff}}} + \frac{\Delta\Lambda}{\Lambda} \quad (\text{I-50})$$

À température constante, cette variation de longueur d'onde peut alors traduire la déformation mécanique longitudinale de la fibre ε_{xx} . Dans ce cas, l'expression reliant la variation de la longueur d'onde de Bragg et la déformation longitudinale de la fibre ε_{xx} est la suivante :

$$\frac{\Delta\lambda_B}{\lambda_B} = \varepsilon_{xx} \left(1 - \frac{n_{\text{eff}}^2}{2} [p_{12}(1 - \nu) - \nu p_{11}] \right) \quad (\text{I-51})$$

où $\Delta\lambda_B$ représente le décalage de longueur d'onde de Bragg, ε_{xx} la déformation longitudinale de la fibre optique, n_{eff} l'indice effectif de la fibre optique à la température de l'essai, ν le coefficient de poisson de la fibre optique, p_{11} et p_{12} sont les composantes du tenseur de photoélasticité.

Dans ses travaux de thèse (Morvan, 2013) a montré que l'utilisation de cette expression peut conduire à des résultats erronés dans le cas d'un capteur confiné dans un autre matériau. L'erreur qui peut être commise est importante pour des matériaux à haut module. Pour des adhésifs époxy, avec un module élastique de l'ordre de 1000 MPa, l'erreur faite est inférieure au pour cent et pourra, selon les cas, être considérée comme négligeable. Pour le type de fibre utilisé, les paramètres de l'expression (I-51) sont les suivants (Morvan, 2013, Aduriz, 2007) :

$$p_{11} = 0,113 ; p_{12} = 0,252 ; \nu = 0,19 ; n_{\text{eff}} = 1,447467$$

Lorsque la fibre est soumise à un champ de déformations non uniformes, le pas du réseau se modifie localement. Tout se passe comme s'il y avait dans la fibre une succession de réseaux de pas différents, réfléchissant chacun une portion de lumière centrée sur une longueur d'onde particulière. Le spectre du réseau de Bragg se déforme alors complètement et plusieurs pics apparaissent, un pour chaque pas (Figure I-55-b). Dans ces conditions, il n'est plus possible d'identifier une longueur d'onde de Bragg unique et la détermination de la déformation basée sur la mesure du décalage de la longueur d'onde devient délicate (Chapeleau et al., 2006, Botsis et al., 2005).

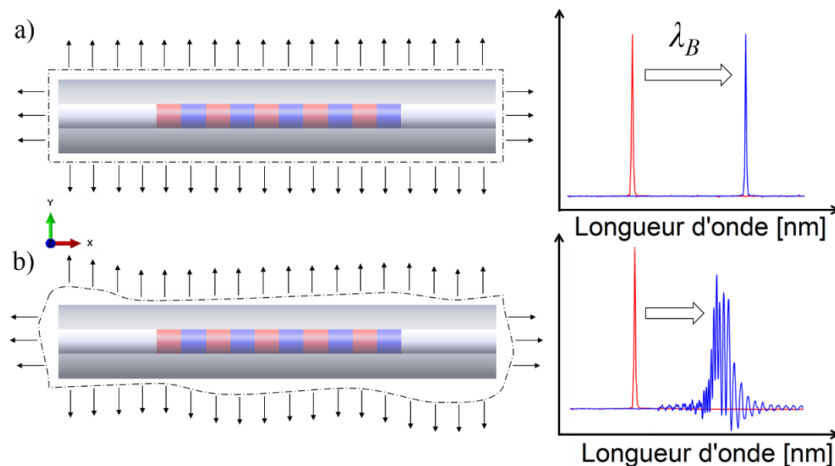


Figure I-55. Spectre obtenu lorsque le réseau de Bragg est soumis à une déformation a) Déformations homogènes ; b) Déformations hétérogènes

Lors de la mesure des déformations, il est donc important de vérifier le profil des spectres pour déterminer correctement la longueur d'onde de Bragg. Si le spectre n'est pas interprétable, le capteur peut amener à des calculs de déformations totalement aberrantes. Dans la suite de cette étude, lors de l'utilisation du capteur à réseau de Bragg, les spectres sont présentés pour vérifier si la déformation est homogène le long du réseau.

5. Conclusion du chapitre : Positionnement de ces travaux de recherches

Dans le domaine des énergies marines renouvelables, les assemblages collés sont de plus en plus utilisés. Ces structures sont alors soumises à un environnement humide, leur durabilité en conditions de service pose question. En effet, la diffusion d'eau au sein d'une structure collée reste, de nos jours, un verrou scientifique. C'est principalement la zone interfaciale qui pose problème. Comme il est mis en avant dans ce chapitre, cette zone est le lieu de création d'interphases pouvant nuire à l'assemblage collé. Les interphases entre un adhésif époxy/amine et un substrat métallique se forment lors de la réaction de réticulation. De plus, lors de la diffusion d'eau, les molécules diffusent plus rapidement mais également en plus grandes quantités au sein de ces interphases. Afin de pouvoir prédire le comportement à long terme de la structure, il est donc essentiel de prendre en compte cette voie de diffusion préférentielle.

Pour répondre à ces différentes problématiques par la suite, ce manuscrit se décomposera en trois chapitres. La première partie du chapitre 2 aura pour objectif d'étudier le procédé de mise en œuvre de l'adhésif. En effet, il est important de contrôler la réaction de réticulation sur l'adhésif seul et de mettre en place un cycle de mise en œuvre optimal. Ce cycle doit permettre d'obtenir un matériau dans un état stable, répétable et sans réserve de réaction. La seconde partie du chapitre 2 permettra de mettre place une instrumentation *in situ* de la réaction de réticulation de l'adhésif. En effet, dans cette synthèse bibliographique, il a été mis en avant la formation d'interphases au sein d'un assemblage collé époxy/métal au cours de la réticulation. Pour mettre en évidence ce phénomène, l'idée est de mettre en place une instrumentation *in situ* permettant le suivi de la réaction. Pour les différentes raisons citées précédemment notre choix s'est porté sur deux capteurs à fibre optique : le capteur à réseau de Bragg et le capteur de Fresnel. En effet, ces capteurs possèdent une faible intrusivité et ont d'ores et déjà démontré leurs capacités à effectuer des mesures de suivi de mise en œuvre.

L'objet du chapitre 3 sera d'étudier la cinétique de diffusion d'eau au sein de l'adhésif seul. En effet, les paramètres de diffusion de l'adhésif doivent être connus pour modéliser la prise en eau d'un assemblage collé. Ces paramètres seront déduits des modèles de diffusion présentés dans ce premier chapitre. La diffusion d'eau joue également un rôle important sur les propriétés mécaniques. La chute de ces propriétés peut être directement reliée à la teneur en eau locale. En effet, cette grandeur est un élément clef de la durabilité et elle sera utilisée pour mettre en place un contrôle de santé de la structure. Dans ce cadre, le choix d'utiliser le capteur à fibre optique basé sur la réflexion de Fresnel sera fait. Ce capteur permet la mesure de l'indice de réfraction, l'idée est donc de voir si cette grandeur optique dépend de la teneur en eau locale.

Pour terminer, le dernier chapitre aura pour but de mettre en place un modèle de calcul par éléments finis permettant de modéliser les champs mécaniques engendrés par la prise en eau d'un assemblage collé. Pour cela, il est essentiel de prendre en compte les propriétés diffusives des interphases. En effet, ce premier chapitre met en avant une diffusion d'eau plus rapide et plus importante au sein de cette zone. Ce dernier chapitre se focalisera donc sur la mise en évidence et la caractérisation des interphases au sein d'un assemblage collé. Les résultats obtenus lors de la mise en œuvre dans le chapitre 2 et lors du vieillissement dans le chapitre 3, vont être transposés au sein d'un assemblage collé.

CHAPITRE 2

ÉTUDE ET INSTRUMENTATION DE LA RÉACTION DE RÉTICULATION D'UN ADHÉSIF ÉPOXY

Ce chapitre a pour but de sélectionner un adhésif et d'étudier son procédé de mise en œuvre afin de l'optimiser. Pour cela, la réaction de réticulation de l'adhésif sera étudiée à l'aide d'essais mécaniques et physico-chimiques. L'objectif final est de mettre en place une instrumentation par fibre optique permettant de suivre de manière *in situ* la réaction de réticulation.

SOMMAIRE DU CHAPITRE 2

1. Introduction du chapitre	67
2. Choix de l'adhésif structural	68
2.1. Caractérisation mécanique d'adhésifs à l'aide d'essais DMA	68
2.1.1. Généralités.....	68
2.1.2. Essais DMA en traction.....	70
2.1.3. Fabrication des éprouvettes	71
2.2. Détermination de la température de transition vitreuse.....	72
2.3. Détermination du module élastique.....	73
2.4. Conclusion sur le choix de l'adhésif.....	73
3. Étude du cycle de mise en œuvre	74
3.1. Évolution des propriétés mécaniques au cours de la réaction de réticulation	74
3.1.1. Propriétés mécaniques lors de la phase en conditions ambiantes	74
3.1.2. Choix de la température de post cuisson.....	76
3.1.3. Propriétés mécaniques lors de la post cuisson	77
3.1.4. Bilan sur les propriétés mécaniques	80
3.2. Évolution de l'enthalpie de la réaction à l'aide d'essais DSC.....	81
3.3. Le modèle de Di-Benedetto	84
3.4. Lien entre le module élastique et le taux de conversion.....	85
3.5. Conclusion sur l'étude du cycle de mise en œuvre	85
4. Instrumentation à l'aide du réseau de Bragg.....	86
4.1. Géométrie d'insertion	86
4.2. Insertion par moulage	87
4.3. Insertion par injection.....	90
4.4. Mesure du retrait de l'adhésif lors de la réaction de réticulation	93
5. Suivi <i>in situ</i> de la réaction de réticulation de l'adhésif à l'aide du capteur de Fresnel	96

5.1.	Évolution de l'indice de réfraction de l'adhésif	96
5.1.1.	Mesure de l'indice de réfraction.....	96
5.1.2.	Influence de la température : le coefficient thermo-optique	97
5.2.	Lien entre le taux de conversion et l'indice de réfraction	99
6.	Conclusion du chapitre.....	101

1. Introduction du chapitre

Au début de cette étude, trois adhésifs structuraux ont été proposés par l'industriel du projet. Pour des raisons de confidentialité, ils sont notés comme suit : Adhésif A, B et C. Dans les trois cas, ce sont des adhésifs bi-composants époxy/amine. Le premier critère choisi pour sélectionner un des adhésifs est la valeur de la température de transition vitreuse notée T_g du matériau. Dans le chapitre précédent (§ 3.3.1), il a été mis en avant une chute importante de la T_g lorsqu'un système époxy se charge en eau. Si la T_g initiale n'est pas suffisante, il se peut alors que l'absorption de l'eau entraîne un changement d'état de l'adhésif à la température d'utilisation. Le polymère initialement vitreux passe alors à l'état caoutchoutique (Fayolle & Verdu, 2005), ce qui accélère d'autant plus la diffusion d'eau. Dans un contexte marin, la T_g doit donc être la plus élevée possible. Le second critère de sélection est le niveau de rigidité de l'adhésif. En effet, celle-ci va jouer un rôle important sur les propriétés mécaniques de l'assemblage collé. L'adhésif sélectionné doit donc avoir un niveau de rigidité acceptable par rapport aux adhésifs structuraux classiques (aux alentours de 1 GPa à 25 °C). Dans ce cadre, des essais en température seront réalisés à partir d'une analyse mécanique dynamique (DMA). Ils permettront de caractériser mécaniquement les adhésifs proposés, et d'identifier à la fois la température de transition vitreuse et la rigidité.

Suite au choix de l'adhésif, le procédé de mise en œuvre sera étudié. En effet, comme indiqué dans le premier chapitre, une sous réticulation du matériau peut entraîner une diminution de sa durée de vie en service et de ses performances mécaniques. Le cycle de mise en œuvre joue donc un rôle important sur le vieillissement d'un adhésif soumis à un environnement humide. L'objectif est d'optimiser ce cycle afin qu'il soit le plus rapide possible et permette d'obtenir un matériau dans un état stable, répétable et sans réserve de réaction. Précédemment, il a été mis en avant une dépendance de la température de transition vitreuse et de la rigidité de l'adhésif au taux de conversion de la réaction de réticulation. Dans cette optique, des essais DSC et DMA seront réalisés au cours de la mise en œuvre. Ces différents essais permettront de fixer un cycle de mise en œuvre optimal pour l'adhésif étudié.

Par ailleurs, l'un des objectifs de ces travaux de thèse est de mettre en place une instrumentation permettant de suivre l'état de réticulation d'une structure collée. Dans un premier temps, une étude de faisabilité d'insertion d'un capteur à réseau de Bragg sera réalisée à l'aide d'un essai de traction sur une éprouvette instrumentée. L'objectif est de comparer les déformations mesurées au cœur du matériau à l'aide du capteur à réseau de Bragg et en surface par mesure extensométrique. La cohérence des déformations permettra de conclure sur l'utilisation de ce capteur pour suivre le retrait de l'adhésif au cours de la réaction de réticulation lors de sa mise en œuvre. En conclusion, l'intérêt de ce capteur au sein d'une structure collée pourra alors être évalué.

Pour terminer ce chapitre, l'autre capteur à fibre optique, le capteur de Fresnel sera étudié afin de suivre de manière *in situ* la réaction de réticulation. Ce capteur permet la mesure de l'indice de réfraction d'une éprouvette instrumentée. Il a déjà été mis en avant dans des études précédentes une dépendance de cette grandeur optique au taux de conversion de la réaction. Dans ce cadre, des mesures d'indice de réfraction au cours de la mise en œuvre seront réalisées sur des éprouvettes instrumentées. Ces mesures montreront l'intérêt du capteur de Fresnel, et permettront de l'étalonner sur l'adhésif étudié.

2. Choix de l'adhésif structural

Pour sélectionner un adhésif, une caractérisation mécanique sur les trois adhésifs structuraux proposés est réalisée. Pour cela, des essais d'analyse mécanique dynamique (DMA) sont effectués. Dans un premier temps, le principe de fonctionnement des essais DMA est présenté.

2.1. Caractérisation mécanique d'adhésifs à l'aide d'essais DMA

2.1.1. Généralités

L'analyse mécanique dynamique (DMA) permet de mesurer les propriétés viscoélastiques d'un échantillon en fonction de la température en appliquant un effort cyclique. La Figure II-1 montre le déphasage $\delta/2\pi f$ entre la contrainte et la déformation d'un matériau soumis à une sollicitation sinusoïdale. La fréquence de sollicitation peut être modifiée et jouera un rôle important sur les résultats obtenus. En effet, plus la fréquence de sollicitation est élevée plus le matériau aura tendance à se rigidifier.

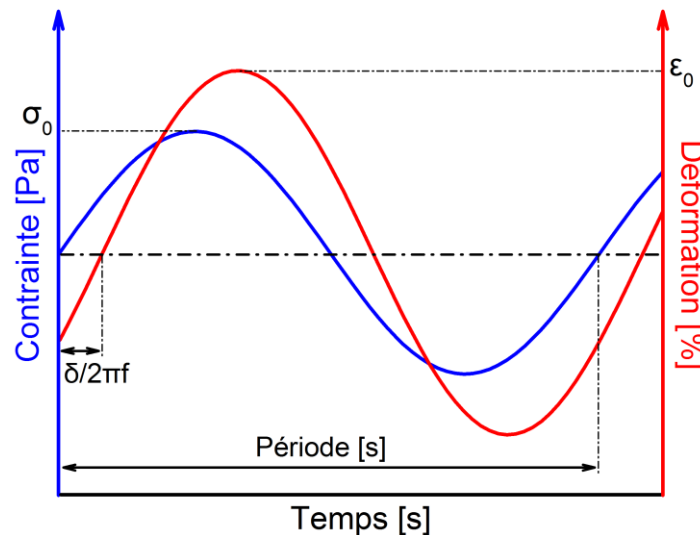


Figure II-1. Cycle appliqué lors d'un essai DMA

Si un effort sinusoïdal est appliqué (comme sur la Figure II-1), le déplacement est alors mesuré (et inversement si on applique un déplacement). En connaissant le mode de sollicitation appliqué et la géométrie de l'échantillon, il est alors possible de déterminer les différentes caractéristiques suivantes : les modules complexes de Young E^* et de Coulomb G^* , et la viscosité complexe η^* . Dans cette étude, seul le module complexe E^* est déterminé grâce aux essais DMA (II-1). Ce module dépend de l'amplitude de la force appliquée F , de l'amplitude du déplacement mesuré μ et également d'un facteur géométrique g qui dépend du mode de sollicitation utilisé et des dimensions des éprouvettes.

$$|E^*| = g \cdot \frac{F}{\mu} \quad (\text{II-1})$$

Le module complexe E^* peut être relié au module élastique E' , au module visqueux E'' et au facteur d'amortissement $\tan \delta$ (ou facteur de perte).

$$E' = |E^*| \cos \delta \quad (\text{II-2})$$

$$E'' = |E^*| \sin \delta \quad (\text{II-3})$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E} \quad (\text{II-4})$$

Le module élastique E' et le facteur d'amortissement $\tan \delta$ sont fortement dépendants de la température, comme l'ont montré (Xue et al., 2019) dans leurs travaux sur un adhésif époxy (Figure II-2) :

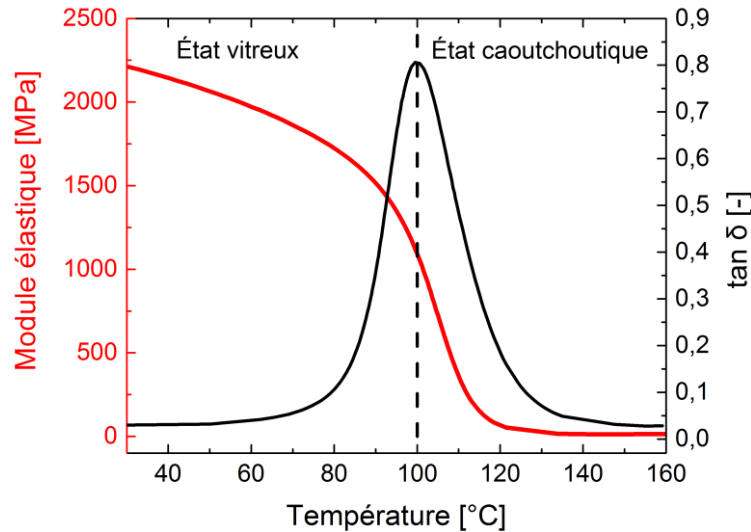


Figure II-2. Évolution du module élastique E et du facteur d'amortissement $\tan \delta$ en fonction de la température pour une colle époxy (Xue et al., 2019)

La Figure II-2 met en évidence deux zones. La première correspond à un état vitreux du matériau et la seconde zone un état caoutchoutique. Le passage entre ces deux états distincts est caractérisé par une température que l'on appelle la température de transitions vitreuse T_g . Lors de l'élévation de la température, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement les liaisons secondaires (hydrogènes et Van-der-Waals). Le matériau s'écoule alors sous son propre poids : il présente alors le comportement d'un liquide visqueux (état caoutchoutique). Mais cette transition est encore, de nos jours, mal maîtrisée. Comme le montre cette citation de Salvatore Torquato, professeur de chimie de l'université de Princeton : « *Les phénomènes physiques qui interviennent dans la transition vitreuse restent l'un des plus fascinants mystères en science des matériaux et en physique de la matière condensée* ».

La température de transition vitreuse est extrêmement importante, lors de l'utilisation d'un polymère (adhésifs, composite...), sa température de service ne doit pas être supérieure à celle de cette transition. En effet, si le polymère se trouve dans un état caoutchoutique ses propriétés mécaniques s'effondrent (rigidité, contrainte à la rupture, fluage...).

Les mesures DMA ne permettent pas de déterminer une température de transition vitreuse d'un point vu physico-chimique, pour cela il faut réaliser des mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC), technique de mesure qui sera détaillée dans la suite de ce manuscrit. La DMA permet seulement de caractériser la température de transition α , température à laquelle est observée une transition dans la réponse mécanique. Cette zone de transition marque le moment où la mobilité moléculaire est suffisante (par rupture des liaisons secondaires) pour créer des mouvements coopératifs le long du squelette de la chaîne macromoléculaire. Dans leurs travaux, (Gracia-Fernández et al., 2010) ont déterminé la transition α en utilisant le facteur

d'amortissement $\tan \delta$ mesuré par des essais DMA. En effet, ce facteur présente un pic (Figure II-2) centré sur la température de la transition α . (Gracia-Fernández et al., 2010) ont montré que cette température est identique à la température de transition vitreuse obtenue par DSC. En se basant sur ce résultat, dans ces travaux, le facteur d'amortissement $\tan \delta$ va être utilisé. Dans la suite, pour faciliter la compréhension, la température de la transition α est identifiée comme étant la température de transition vitreuse T_g .

La DMA utilisée est la DMA 1 de chez Mettler Toledo (Figure II-3). Elle possède plusieurs modes de sollicitations, dans cette partie les essais DMA ont été réalisés en traction.



Figure II-3. DMA 1 de chez Mettler Toledo

2.1.2. Essais DMA en traction

Afin de respecter les gammes de raideurs mesurables préconisées par la géométrie de l'appareil, les éprouvettes dimensionnées pour les essais de traction sont des parallélépipèdes de $2 \times 4 \times 20 \text{ mm}^3$.

Pour cet essai, le montage est le suivant (Figure II-4) :

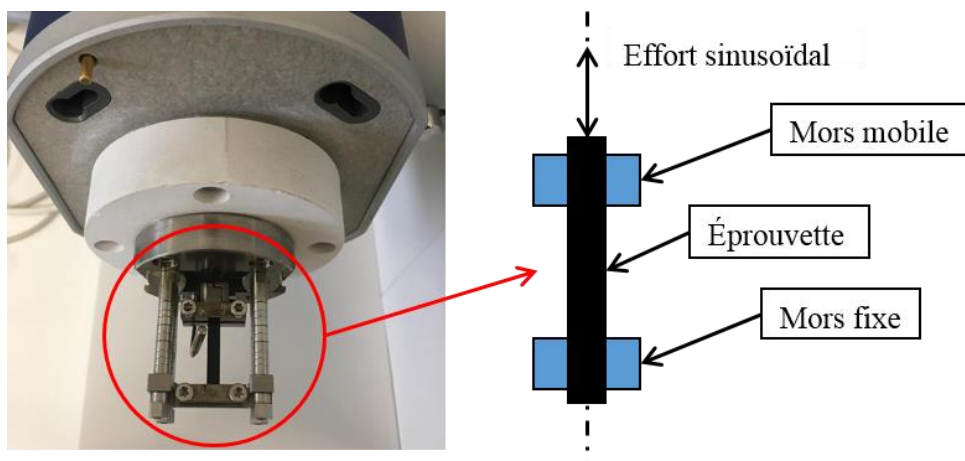


Figure II-4. Montage en traction DMA et schéma de principe

L'éprouvette est fixée entre les deux mors du montage de traction (Figure II-4). Le premier mors reste fixe durant l'essai et le mors mobile oscille afin d'imposer un effort sinusoïdal sur l'échantillon. L'amplitude de la consigne en déplacement est dimensionnée afin d'avoir une

réponse suffisamment précise tout en restant dans le domaine linéaire du matériau. Les caractéristiques utilisées lors des essais pour les trois matériaux sont les suivantes (Tableau II-1) :

Longueur utile des éprouvettes : l	20 mm
Largeur des éprouvettes : W	4 mm
Épaisseur des éprouvettes : e	2 mm
Consigne en déplacement	5 μm
Variation de température	De 25 °C à 150 °C
Vitesse de chauffe	3 °C/min
Fréquences de sollicitation	10 Hz

Tableau II-1. Paramètres utilisés lors d'un essai de traction DMA

Pour calculer le module complexe E^* de l'équation (II-1), il est nécessaire de connaître le facteur géométrique g . Ce facteur représente le rapport entre le module complexe et la raideur. Cette raideur dépend de la géométrie de l'éprouvette et du mode de sollicitation. Dans le cas de la traction avec une éprouvette de section parallélépipédique, le facteur géométrique g de l'équation (II-1) est :

$$g = \frac{l}{W.e} \quad (\text{II-5})$$

Pour réaliser les essais DMA, des éprouvettes avec les dimensions détaillées précédemment doivent être fabriquées.

2.1.3. Fabrication des éprouvettes

Des éprouvettes avec les dimensions préconisées dans la partie précédente (Tableau II-1) ont été fabriquées pour les trois adhésifs.

Les adhésifs utilisés dans cette étude étant des adhésifs bi-composants, il a fallu dans un premier temps réaliser un mélange homogène et répétable. Après avoir pesé les quantités stœchiométriques de chaque composant, le mélangeur planétaire « Thinky ARE 500 » de chez Poly Dispensing a été utilisé. Son principe de fonctionnement est illustré Figure II-5.

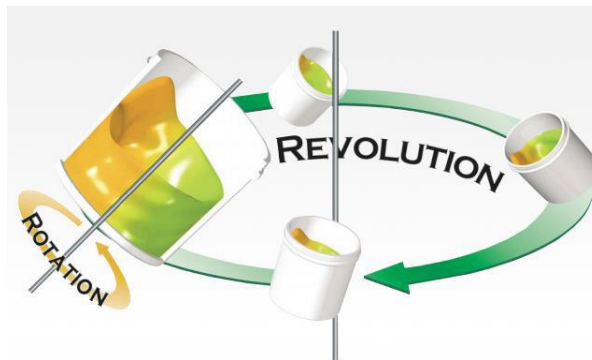


Figure II-5. Principe de fonctionnement d'un mélangeur planétaire

Ce mélangeur planétaire possède deux modes de mélange. Un mode « mixing » qui permet de mélanger de manière homogène et un mode « defoaming » qui permet de supprimer les bulles présentes dans le mélange. La différence entre les deux modes provient de la différence de

rapport entre la vitesse de rotation et la vitesse de révolution (Figure II-5). Avant de fixer le cycle de mélange, des essais préliminaires ont été réalisés et une inspection visuelle sur l'état du mélange (homogénéité et absence de bulles) a été effectuée. Le cycle de mélange sélectionné se décompose en deux étapes :

- 1^{ère} étape : « Mixing » : 1 minute à 1500 tr/min ;
- 2^{ème} étape : « Defoaming » : 30 secondes à 1800 tr/min.

Une fois le mélange réalisé, il a été placé dans un moule en PTFE usiné aux dimensions souhaitées avec une surface libre. Après un temps de 24 heures en conditions ambiantes permettant le démoulage, chaque adhésif a subi le cycle de post cuisson préconisé par le fabricant (Tableau II-2).

Adhésif	Temps	Température
A	2 h	65 °C
B	30 min	80 °C
C	1 h	90 °C

Tableau II-2. Cycle de post cuisson préconisé par les fabricants des différents adhésifs étudiés

2.2. Détermination de la température de transition vitreuse

Les essais DMA ont été réalisés en traction en utilisant les paramètres d'essais du Tableau II-1. Tous les résultats présentés dans ce manuscrit sont obtenus à une fréquence de sollicitation de 10 Hz (Figure II-6).

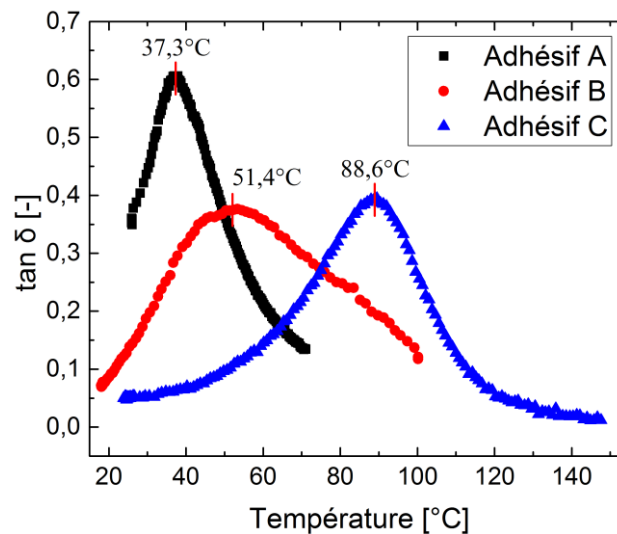


Figure II-6. Évolution du facteur d'amortissement en fonction de la température pour différents adhésifs

À l'aide des résultats de la Figure II-6, il est possible de déterminer la température de transition vitreuse des différents adhésifs étudiés. Les adhésifs A et B possèdent respectivement une T_g de 37 °C et 51 °C. Ces valeurs sont faibles par rapport à la température de transition vitreuse de l'adhésif C qui est de 89 °C. En se servant des mêmes essais DMA, la rigidité des adhésifs a pu être déterminée.

2.3. Détermination du module élastique

Les modules élastiques mesurés au cours de l'essai en fonction de la température pour chacun des trois adhésifs étudiés sont représentés (Figure II-7).

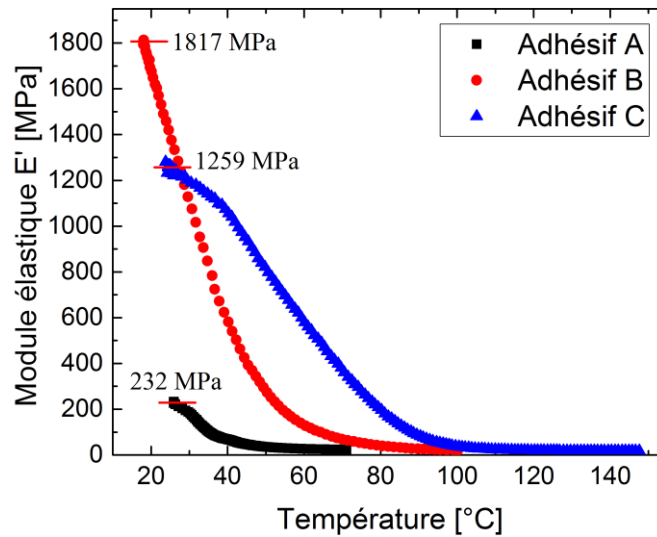


Figure II-7. Évolution du module élastique E' en fonction de la température pour différents adhésifs

À l'aide des résultats de la Figure II-7, il est possible de déterminer le module élastique des différents adhésifs pour différentes températures. En conditions ambiantes, l'adhésif A possède un module élastique extrêmement faible (aux alentours de 200 MPa) pour une colle structurale (généralement quelques giga pascals). L'adhésif B possède le module le plus élevé (aux alentours de 1,8 GPa), mais il chute rapidement lors de la montée en température. Ceci peut être expliqué par la valeur de la température de transition vitreuse déterminée précédemment. Pour finir, l'adhésif C possède un module élastique proche de ce qui observé généralement sur un adhésif structural.

2.4. Conclusion sur le choix de l'adhésif

Les résultats obtenus sur les trois adhésifs sont récapitulés dans le Tableau II-3.

	<i>Adhésif A</i>	<i>Adhésif B</i>	<i>Adhésif C</i>
T_g [°C]	≈ 37 °C	≈ 51 °C	≈ 89 °C
E' [MPa] à 25°C	≈ 230 MPa	≈ 1800 MPa	≈ 1250 MPa

Tableau II-3. Tableau récapitulatif des résultats obtenus sur les trois adhésifs étudiés

Pour sélectionner un adhésif parmi les trois proposés, les critères de sélection mis en place dans l'introduction de ce chapitre sont utilisés : valeur de la température de transition vitreuse et rigidité. L'adhésif C possède une température de transition vitreuse supérieure aux autres adhésifs (89 °C) et une rigidité suffisamment élevée pour être utilisé au sein d'un assemblage collé. Pour ces différentes raisons, l'adhésif C est retenu pour le reste de cette étude.

Maintenant que l'adhésif est sélectionné, il est essentiel d'étudier son cycle de mise en œuvre. En effet, les propriétés mécaniques sont fortement dépendantes de la réaction de réticulation. L'objectif étant de maximiser les propriétés mécaniques, la réaction de réticulation doit être contrôlée.

3. Étude du cycle de mise en œuvre

D'après le fabricant, l'adhésif bi-composant époxy/amine choisi polymérise en conditions ambiantes ($T \approx 25 \text{ °C}$ et $RH \approx 50 \%$). Dans ces conditions, le temps de la réaction est de l'ordre de 3 semaines. Pour des raisons pratiques et économiques, à la fois industrielles et académiques, il est nécessaire d'accélérer ce processus. De plus, il est important de contrôler cette réaction de réticulation afin d'obtenir un matériau stable, répétable et totalement réticulé. Comme indiqué dans le premier chapitre, une sous réticulation du matériau peut entraîner une diminution de sa durée de vie en service et de ses performances mécaniques.

Après avoir effectué le mélange des deux composants (époxy + amines), une première phase s'est déroulée en conditions ambiantes ($T \approx 25 \text{ °C}$ et $RH \approx 50 \%$) pendant 24 heures et permet de dépasser le temps de gel. Ce temps représente le temps nécessaire avant manipulation de l'adhésif. Cette première phase est donc fixée de manière à pouvoir manipuler les éprouvettes à son issue. Pour terminer la réaction de réticulation rapidement, une post cuisson est alors nécessaire. Pour cela, il faut déterminer la température et le temps de post cuisson. Dans cette partie, les résultats obtenus par DMA et DSC permettent de fixer le cycle de mise en œuvre.

3.1. Évolution des propriétés mécaniques au cours de la réaction de réticulation

Les essais DMA permettent de connaître l'évolution de la température de transition vitreuse T_g et du module élastique E' à température ambiante au cours de la mise en œuvre.

Dans un premier temps, des essais DMA ont été réalisés sur des éprouvettes prélevées à différent instant pendant la première phase de 24 heures en conditions ambiantes, ces essais permettent de suivre l'évolution de la température de transition vitreuse.

3.1.1. Propriétés mécaniques lors de la phase en conditions ambiantes

Au début de la réaction de réticulation, juste après le mélange, la rigidité de l'adhésif est très faible. La raideur de l'échantillon tel qu'il a été défini précédemment n'est pas adaptée aux spécifications de la machine pour ce mode de sollicitation. Il n'est donc pas possible d'effectuer des essais DMA en traction comme réalisé précédemment. Pour pallier à ce problème, des essais en simple encastrement ont été effectués en positionnant l'adhésif entre deux clinquants en acier inoxydable de $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur (Figure II-8).



Figure II-8. Colle prise entre deux clinquants en acier inoxydable pour les essais DMA en simple encastrement

Avec des épaisseurs du même ordre de grandeur et sachant que la rigidité des clinquants ($\approx 210 \text{ GPa}$) est beaucoup plus élevée que celle de l'adhésif époxy (inférieur à 1 GPa dans cette gamme de temps), il ne sera donc pas possible de quantifier directement le module élastique de l'adhésif lors d'un essai DMA avec ce mode de sollicitation. Par contre, cet essai permettra de déterminer la T_g de la colle étudiée du début de la mise en œuvre jusqu'à la réticulation complète en analysant le facteur d'amortissement $\tan \delta$, l'acier ne changeant pas de comportement mécanique sur cette gamme de température.

Pour cet essai le montage est illustré Figure II-9.

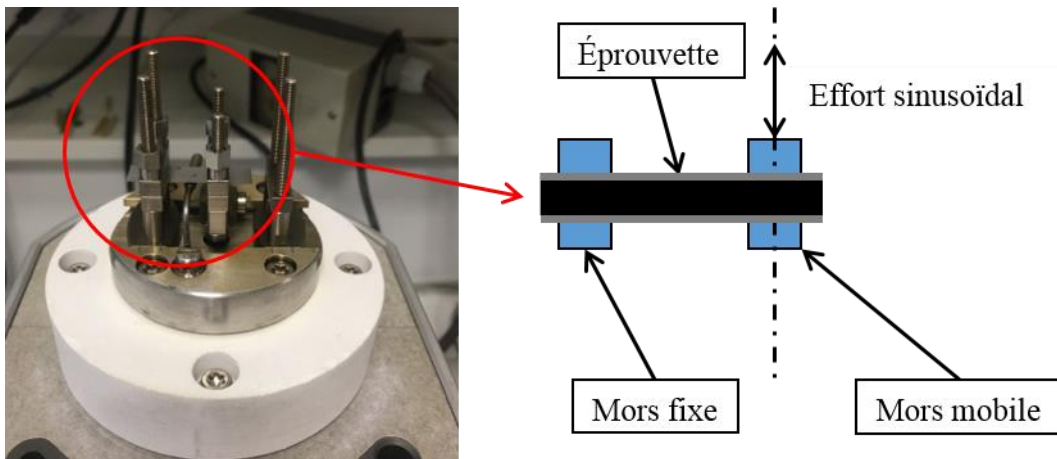


Figure II-9. Montage en simple encastrement DMA et schéma de principe

L'éprouvette est fixée entre les deux mors du montage en simple encastrement (Figure II-9). Le premier mors reste fixe durant l'essai et joue le rôle d'encastrement. Le mors mobile oscille afin d'imposer un effort sinusoïdal sur l'échantillon. Les caractéristiques utilisées lors de l'essai sont les suivantes (Tableau II-4) :

Longueur utile des éprouvettes : l	10 mm
Largeur des éprouvettes : W	6 mm
Épaisseur des éprouvettes : e	500 μm
Consigne en déplacement	5 μm
Variation de température	De 25 °C à 150 °C
Vitesse de chauffe	3 °C/min
Fréquences de sollicitation	10 Hz

Tableau II-4. Paramètres utilisés lors d'un essai de simple encastrement DMA

Dans le cas d'un essai en simple encastrement avec une éprouvette de section rectangulaire le facteur géométrique g de l'équation (II-1) est :

$$g = \frac{L^3}{W \cdot e^3} \quad (\text{II-6})$$

Les mesures en simple encastrement ont été réalisées en balayant une gamme de températures de -50 °C à 100 °C à une vitesse de 3 °C/min, et en utilisant le montage de la Figure II-9. Seule la température de transition vitreuse est exploitée à l'aide du pic du facteur d'amortissement $\tan \delta$. De plus, il est considéré qu'il n'y a pas de poursuite de la réaction de réticulation durant l'essai. Pour réaliser ces mesures, les éprouvettes ont été prélevées à différents temps durant les 24 premières heures en conditions ambiantes. Trois essais ont été effectués pour chaque temps de mise en œuvre. La moyenne et son erreur type (rapport entre l'écart type et la racine carrée du nombre d'essais) sont présentées (Figure II-10).

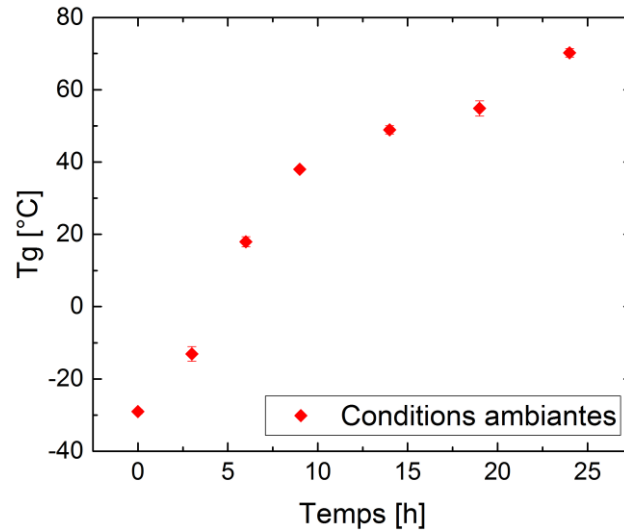


Figure II-10. Évolution de la T_g en fonction du temps de mise en œuvre durant les 24 premières heures en conditions ambiantes

La Figure II-10 montre une augmentation de la T_g lors des 24 premières heures de mises en œuvre en conditions ambiantes. Après 24 heures de réticulation, la température de transition vitreuse ne semble pas se stabiliser conformément aux préconisations du fabricant (≈ 3 semaines). Il est donc nécessaire de passer par une phase de post cuisson pour terminer la réaction de réticulation. La partie suivante s'intéresse au choix de la température de post cuisson.

3.1.2. Choix de la température de post cuisson

En première intention, les post cuissons seront réalisées directement dans la DMA afin de suivre l'évolution des propriétés mécaniques au cours de la réaction de réticulation. Le module élastique étant dépendant de cette réaction, l'idée est de suivre son évolution afin de détecter sa stabilisation ce qui montrerait une réaction de réticulation complète. L'objectif est de déterminer la température optimale de la phase de post cuisson : la température permettant d'accélérer au maximum la réaction sans qu'elle soit trop élevée pour ne pas dégrader l'adhésif et qu'elle soit compatible avec les moyens de mise en œuvre disponibles. En effet d'un point de vue industriel, des températures supérieures à 60 °C sont difficilement concevables pour des pièces de grandes dimensions. De plus, dans le cadre d'un assemblage collé de grande taille, une température trop élevée risque d'entraîner un gradient de température. La réaction de réticulation ne serait alors pas homogène dans le joint de colle, ce qui entraînerait la présence d'un gradient de propriétés.

Après 24 heures en conditions ambiantes, la post cuisson est réalisée dans la DMA en fixant une isotherme à la température souhaitée. Pendant ce temps, l'échantillon est sollicité en traction. Les résultats présentés sont réalisés durant 24 heures pour sept isothermes différentes (Figure II-11).

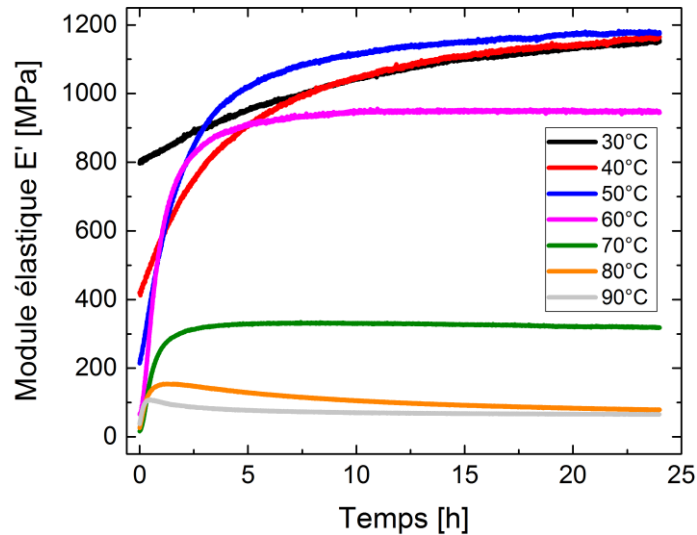


Figure II-11. Évolution du module élastique E' pour un essai de traction en DMA lors de la réticulation de l'adhésif pendant la post cuisson

Tout d'abord à $t = 0$, le module étant dépendant de la température, il est normal qu'il soit différent au début de l'essai pour chaque isotherme. Ensuite, les courbes de la Figure II-11 peuvent être regroupées en trois catégories. Pour les températures 30 °C, 40 °C et 50 °C, le module élastique ne semble pas se stabiliser après 24 heures de post cuisson. Comme les propriétés mécaniques évoluent encore, la réaction de réticulation semble se poursuivre et n'est donc pas complète. Pour les températures 80 °C et 90 °C, le module élastique augmente rapidement pour des temps courts jusqu'à atteindre une valeur maximale avant de chuter jusqu'à se stabiliser. Cette chute provient d'une dégradation de l'adhésif, probablement thermique, qui n'est pas souhaitable. Les températures intermédiaires, 60 °C et 70 °C, semblent être de bonnes candidates. En effet, le module élastique se stabilise aux alentours de 7 heures et 12 heures respectivement. Comme expliqué précédemment, la température de 60 °C est réalisable sur des structures hydroliennes et validée par l'industriel. C'est cette température qui sera donc retenue car elle permet d'obtenir des propriétés mécaniques stables tout en garantissant la possibilité d'être utilisée dans un contexte industriel.

Ces essais peuvent tout de même être remis en question. En effet, le fait de solliciter mécaniquement le matériau lors de la réticulation peut jouer un rôle non négligeable sur la réaction. C'est pourquoi, des mesures DMA ont également été réalisées sur des éprouvettes prélevées à différents temps de post cuisson à 60 °C. À titre indicatif, elles seront comparées aux essais réalisés pour des échantillons prélevés à différent temps de post cuisson à 90 °C (autre température préconisée par le fabricant). Ces essais permettront également d'estimer la température de transition vitreuse.

3.1.3. Propriétés mécaniques lors de la post cuisson

Pour réaliser ces mesures, des éprouvettes prélevées à différents temps de post cuisson à 90 °C et 60 °C ont été positionnées dans la DMA. Ces mesures consistent à balayer une gamme de température (ici de 25 °C à 150 °C à une vitesse de 3 °C/min). Les résultats suivants montrent l'évolution du module élastique E' et du facteur d'amortissement $\tan \delta$ avec la température (Figure II-12).

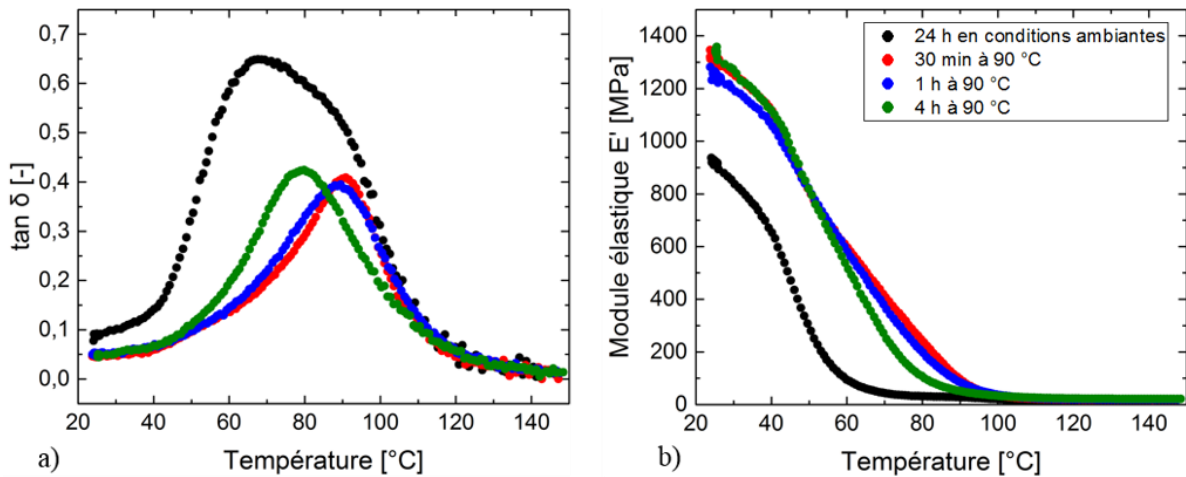


Figure II-12. Évolution des propriétés mécaniques de la colle en fonction de la température pour une post cuisson à 90 °C : a) Le facteur d'amortissement $\tan \delta$; b) Le module élastique E'

Tout d'abord, la Figure II-12-a montre l'évolution du facteur d'amortissement pour différents temps de post cuisson à 90 °C. Dans un premier temps, le pic observé se décale vers des températures plus élevées (courbes en rouge et bleu). Ensuite, pour 4 h à 90 °C (courbe en vert), il y a de nouveau un décalage mais cette fois-ci vers les faibles températures. Concernant le module élastique (Figure II-12-b) à la température ambiante, il augmente fortement (passage de 900 MPa à 1300 MPa) pour 30 minutes de post cuisson à 90 °C et semble ensuite se stabiliser pour des temps de post cuisson plus longs. Pour la post cuisson à 60 °C les résultats sont les suivants (Figure II-13) :

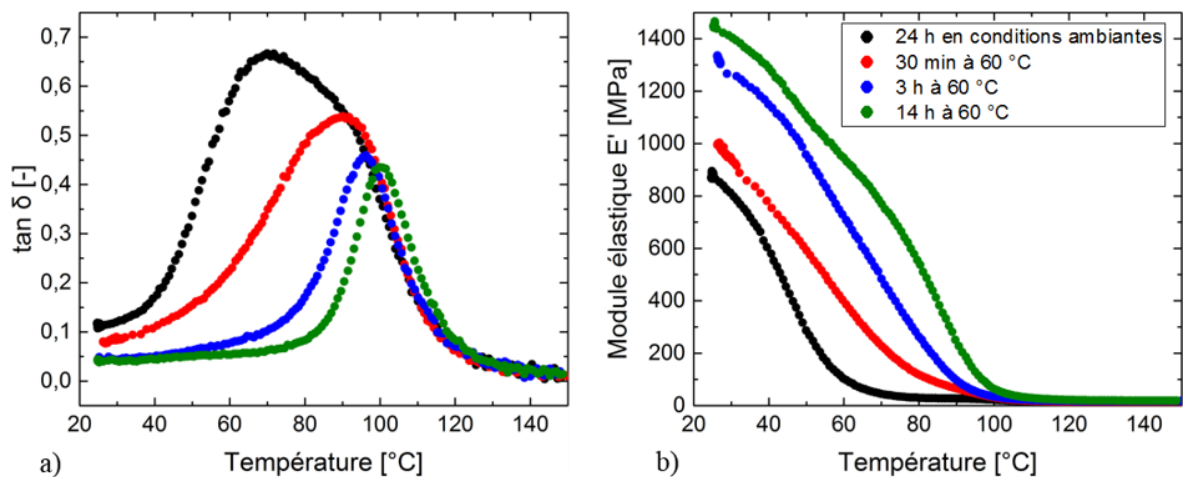


Figure II-13. Évolution des propriétés mécaniques de la colle en fonction de la température pour une post cuisson à 60 °C : a) Le facteur d'amortissement $\tan \delta$; b) Le module élastique E'

Pour la post cuisson à 60 °C (Figure II-13-a), le décalage du pic du facteur d'amortissement se produit seulement vers les températures élevées. De la même manière, en température ambiante le module augmente avec le temps de post-cuisson.

Ces différents résultats permettent de déterminer la température de transition vitreuse ainsi que le module élastique à 25 °C. Il est donc possible de tracer l'évolution de ces deux paramètres en fonction du temps de post cuisson pour les températures suivantes : 90 °C et 60 °C. Afin de vérifier la répétabilité des résultats, trois essais ont été réalisés pour chaque temps de post

cuisson. Pour commencer, les résultats pour une post cuisson à 90 °C sont présentés Figure II-14.

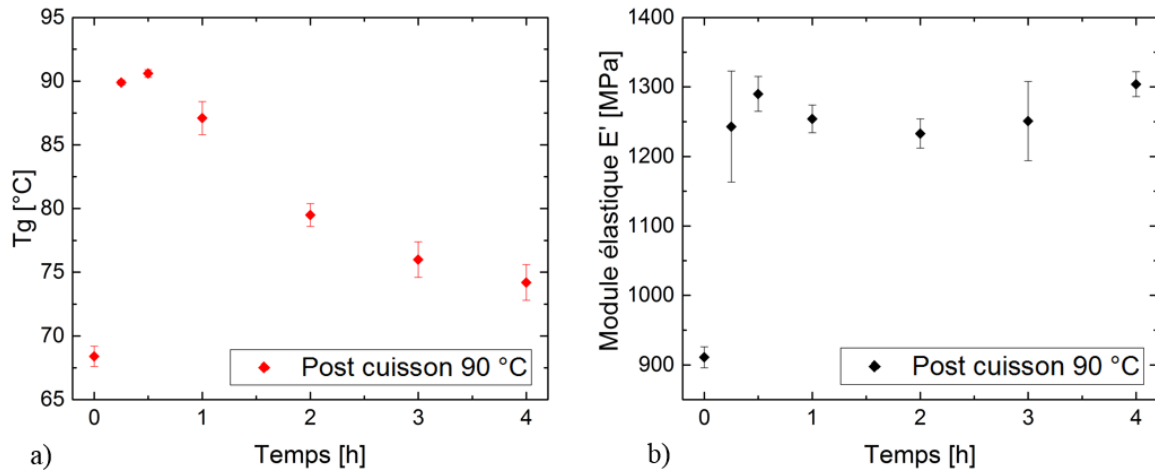


Figure II-14. Évolution des propriétés mécaniques de la colle en fonction du temps de post cuisson à 90 °C : a) La température de transition vitreuse T_g ; b) Le module élastique E' à 25 °C

La Figure II-14-a montre une augmentation rapide de la T_g de l'adhésif lors des 30 premières minutes de post cuisson à 90 °C. Après cela, cette température diminue en fonction du temps. Ce résultat confirme les résultats obtenus sur la Figure II-11. Ce type de comportement a déjà été observé dans la littérature (Pang et al., 1990). Dans leurs travaux, ils mettent en évidence une compétition entre la réaction de réticulation et une dégradation thermique. Généralement, ce phénomène de dégradation intervient pour des températures plus élevées pour des systèmes époxy (supérieur à 180 °C). Dans ses travaux de thèse, (Ernault, 2017) considère, lors du choix du cycle de réticulation, qu'il est judicieux d'éviter une exothermie trop importante de la réaction. Une augmentation brutale de la température peut entraîner une pré-oxydation ou une carbonisation des réseaux époxy. Afin de limiter les risques de pré-oxydation, il est conseillé de réaliser les post cuissons avec des températures faibles ou sous vide. Ces résultats confirment qu'une température de post cuisson de 90 °C n'est pas adaptée à l'adhésif étudié.

Concernant la post cuisson à 60 °C, les résultats sont présentés Figure II-15.

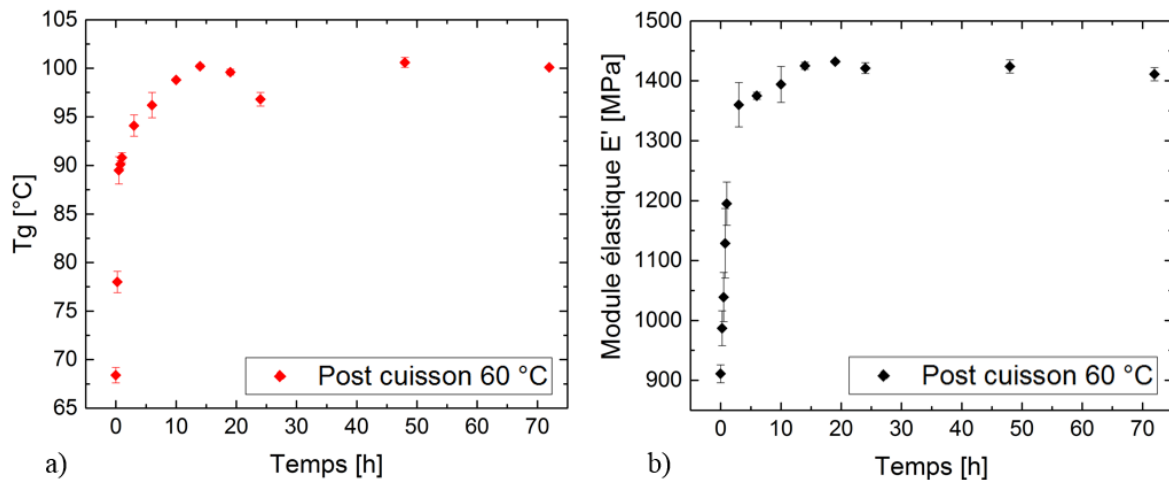


Figure II-15. Évolution des propriétés mécaniques de la colle en fonction du temps de post cuisson à 60 °C : a) La température de transition vitreuse T_g ; b) Le module élastique E' à 25 °C

La Figure II-15 montre une augmentation de la T_g et du module E de l'adhésif en fonction du temps de post cuisson à 60 °C. Les propriétés semblent se stabiliser aux alentours de 14 heures de post cuisson. Dans cette étude de laboratoire, les éprouvettes utilisées sont de faibles dimensions, il est donc possible de négliger des effets de gradient de température. Cependant, dans le cas d'un assemblage collé en contexte industriel, la présence de gradient de température risque d'entraîner un gradient de propriété. Dans ce cas, il semble opportun de rallonger le temps de post cuisson à 60 °C pour obtenir un matériau homogène. Dans ce cadre, mais également pour faciliter les essais expérimentaux, un temps de 24 heures est choisi. En effet, d'un point de vue pratique ce temps est plus facile à gérer pour planifier les essais. À noter que les essais à 48 heures et 72 heures montrent une stabilisation de la T_g aux alentours de 100 °C, la légère chute observée à 24 heures provient sans doute d'une dispersion expérimentale.

Ces différents résultats permettent de fixer les paramètres de cette deuxième phase de mise en œuvre : la température de post cuisson à 60 °C et le temps de 24 heures. Par la suite, un bilan sur les propriétés mécaniques au cours de l'ensemble du procédé de mise en œuvre est présenté.

3.1.4. Bilan sur les propriétés mécaniques

En utilisant les résultats présentés sur la Figure II-15-a et la Figure II-10, il est possible de relier la température de transition vitreuse au temps depuis la mise en œuvre durant les deux phases. Cependant, ces résultats ont été réalisés en appliquant des modes de sollicitation différents. Afin de vérifier la dépendance de la température de transition vitreuse aux modes de sollicitation, des essais réalisés avec chacun des modes (traction et simple encastrement) ont été réalisés au même temps de réticulation (après 24 heures en conditions ambiantes). La température de transition vitreuse mesurée dans les deux modes de sollicitation est répertoriée dans le Tableau II-5 suivant :

Essai de traction	Essai en simple encastrement
$T_g = 68,4 \pm 0,8 \text{ °C}$	$T_g = 70,2 \pm 1,2 \text{ °C}$

Tableau II-5. Mesure de la température de transition vitreuse après 24 heures en conditions ambiantes pour deux modes de sollicitation différents en DMA (traction et simple encastrement)

Les résultats montrent une faible dépendance de la T_g au mode de sollicitation pour 24 heures de réticulation en conditions ambiantes. Il semble donc possible regrouper sur un même graphique, les résultats obtenus au cours de tout le cycle de mise en œuvre (Figure II-16).

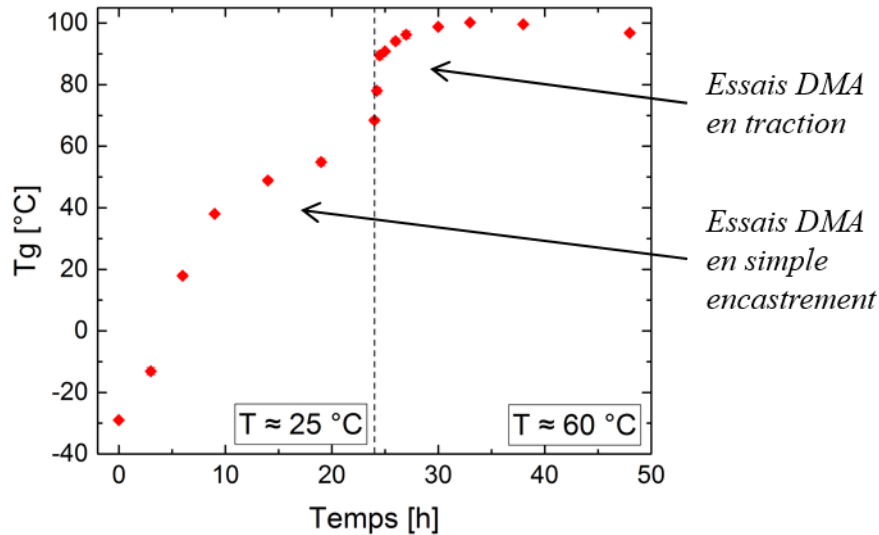


Figure II-16. Évolution de la température de transition vitreuse en fonction du temps de mise en œuvre (24 heures en conditions ambiantes suivi d'une post cuisson de 24 heures à 60 °C)

La Figure II-16 présente l'évolution de la température de transition vitreuse lors de la réaction de réticulation. En fin de réaction, la température de transition vitreuse de l'adhésif est de $96,8 \pm 0,7$ °C. Les résultats de la Figure II-15-b permettent de déterminer le module élastique en fin de réaction en conditions ambiantes $E' (25$ °C, 10 Hz) = 1427 ± 8 MPa.

En conclusion, l'évolution au cours de la mise en œuvre de la température de transition vitreuse et du module élastique est connue. Cependant, ces deux grandeurs mécaniques ne donnent aucune information physico-chimique sur la réaction de réticulation. Dans cette optique, des essais DSC ont été réalisés et permettent de vérifier le taux de conversion de la réaction en fin de post cuisson mais également de déterminer son évolution au cours de la mise en œuvre.

3.2. Évolution de l'enthalpie de la réaction à l'aide d'essais DSC

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse thermique. Elle mesure les différences de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence. L'idée est de chauffer un échantillon positionné dans une chambre (Figure II-17). En parallèle, un échantillon de référence, positionné dans une autre chambre, subit le même cycle thermique. Il est alors possible de mesurer la différence de température entre les deux chambres. Cette différence permet de déterminer le flux de chaleur de l'échantillon à analyser, caractéristique des transitions de phase qu'il subit.

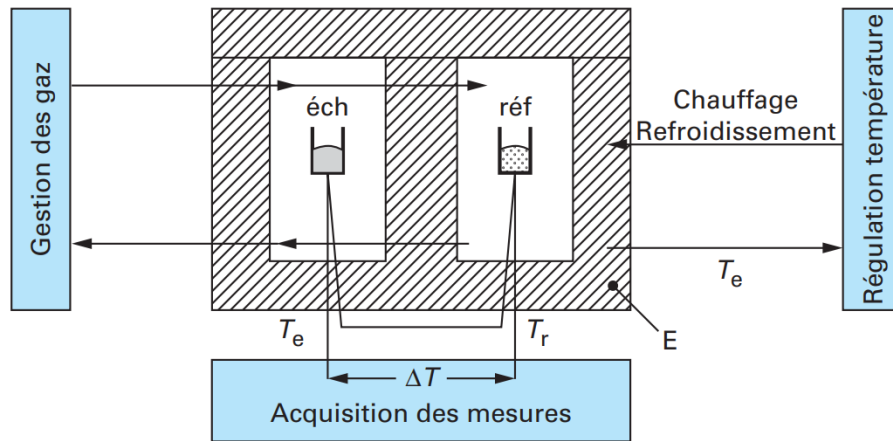


Figure II-17. Montage d'un appareil d'analyse calorimétrique différentielle (Grenet & Legendre, 2004)

Pour réaliser les essais, la colle a été prélevée à différents instants de la réaction de réticulation lors de sa mise en œuvre. La masse de ce prélèvement est comprise entre 5 et 15 mg. Il est ensuite placé dans une capsule en aluminium qui est par la suite sertie. L'échantillon de référence est une capsule en aluminium vide.

Pour les polymères amorphes, ce qui est le cas des adhésifs époxy, les courbes modèles obtenues par DSC ont une forme telle que celle représentée sur la Figure II-18.

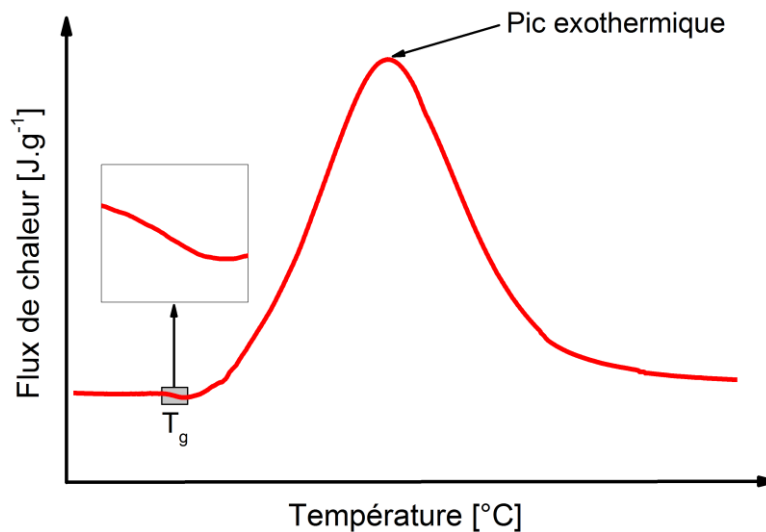


Figure II-18. Courbe DSC modèle pour des polymères amorphes

Le pic présent sur la Figure II-18, caractérise la réaction de réticulation. En effet la réticulation est une réaction exothermique (augmentation du flux de chaleur), elle entraîne un dégagement de chaleur. En calculant l'aire sous ce pic, il est possible de déterminer le taux d'avancement α de la réaction de réticulation avec les relations exprimées dans le chapitre précédent (I-1) qui relie le taux de conversion de la réaction à son enthalpie. Ces relations sont rappelées ici :

$$\Delta H_t = \int_0^t \frac{\partial H}{\partial t} dt \quad (\text{II-7})$$

$$\alpha(t) = 1 - \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{\text{tot}}} \quad (\text{II-8})$$

où ΔH_{tot} représente l'enthalpie totale de la réaction, ΔH_t l'enthalpie de la réaction à un instant t , et $\alpha(t)$ le taux d'avancement de la réaction.

Il est possible d'identifier une seconde zone particulière sur la Figure II-18. Elle représente la température de transition vitreuse, au sens physico-chimique du terme. En effet le passage d'un état vitreux à caoutchoutique entraîne une augmentation de la chaleur spécifique. La courbe DSC se déplace alors dans le sens endothermique. Il est donc possible de mesurer la température de transition vitreuse à l'aide de cette analyse. Dans notre cas, l'effet endothermique de la transition vitreuse est masqué par le pic exothermique de la réaction.

À l'aide des essais DSC et des équations (II-7) et (II-8), le taux de conversion de la réaction de réticulation peut être déterminé pour chacun des temps de mise en œuvre testés. Pour réaliser les essais, des échantillons ont été prélevés à différents temps de réticulation et une montée en température de 25 °C à 200 °C à une vitesse de 10 °C/min a été réalisée. Il est alors possible de tracer l'évolution de l'enthalpie de l'adhésif en fonction de la température pour différents temps de mise en œuvre (Figure II-19).

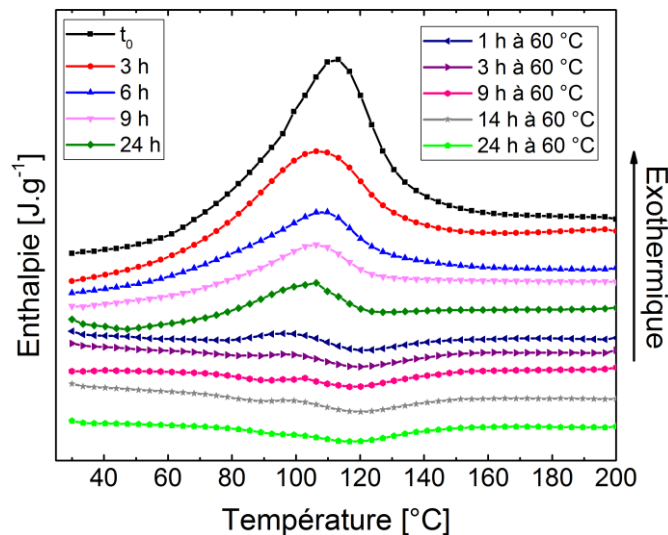


Figure II-19. Évolution de l'enthalpie de la réaction en fonction de la température pour différents temps de mise en œuvre lors d'essais DSC

Les résultats obtenus montrent une dépendance de l'énergie de la réaction de réticulation en fonction du temps de mise en œuvre. En effet, l'aire sous le pic exothermique diminue lorsque le temps de mise en œuvre augmente. Dans un premier temps, en mesurant l'air sous la courbe de la Figure II-19 à t_0 (juste après le mélange), il est possible de déterminer l'enthalpie totale de la réaction : $\Delta H_{\text{tot}} = 141,25 \pm 7,13 \text{ J.g}^{-1}$. Pour des adhésifs époxy, l'enthalpie totale de la réaction est généralement comprise entre 175 et 500 J.g^{-1} (Vyazovkin, 1996, Brasse, 2018). Dans cette étude la valeur mesurée est plus faible. Ce qui peut être expliqué par la présence de charges au sein de l'adhésif qui ne participent pas à la réaction de réticulation. De la même manière, l'aire sous la courbe a été mesurée pour différents temps de mise en œuvre (Figure II-19) ce qui permet de déterminer l'enthalpie restant de la réaction ΔH_t . L'évolution du taux de conversion peut alors être tracée en fonction du temps de mise en œuvre (24 heures en conditions ambiantes suivi d'une post cuisson de 24 heures à 60 °C). Pour chaque temps de mise en œuvre trois éprouvettes ont été testées, la moyenne et son erreur type sont présentées Figure II-20.

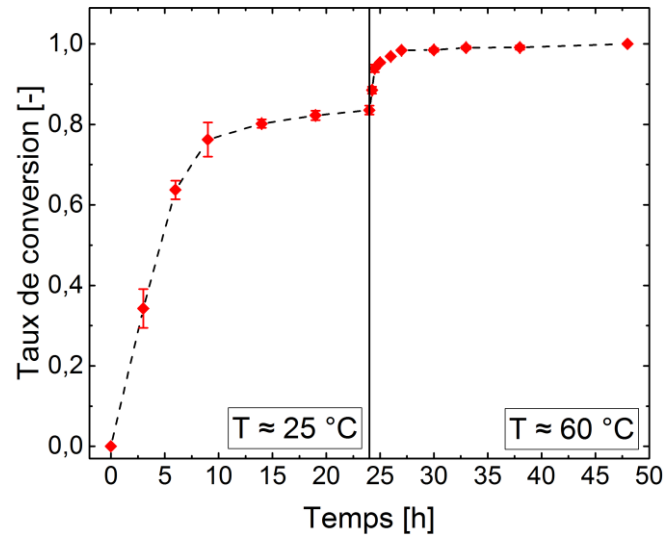


Figure II-20. Évolution du taux de conversion de la réaction de réticulation en fonction du temps de mise en œuvre

Il est important de noter qu'après 24 heures à 60 °C, il n'y a plus de réaction exothermique, la réaction de réticulation est alors complète. Il n'y a donc plus de réserve de réticulation, la valeur du taux de conversion est de 1 (Figure II-20). Le modèle de Di-Benedetto, vu dans le premier chapitre (§ 2.2), permet de relier la température de transition vitreuse au taux de conversion de l'adhésif.

3.3. Le modèle de Di-Benedetto

En utilisant les résultats présentés sur la température de transition vitreuse et le taux de conversion (§ 3.1.4), il est possible de relier ces deux grandeurs (Figure II-21).

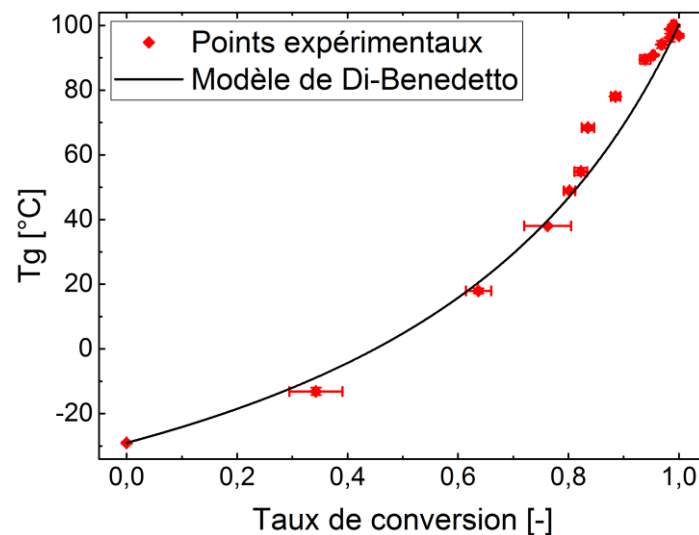


Figure II-21. Évolution de la T_g en fonction du taux de conversion de la réaction

Le modèle de Di-Benedetto présenté dans le premier chapitre (I-2), permet de représenter plutôt fidèlement les résultats obtenus pour l'adhésif étudié ; les paramètres suivants sont identifiés (Tableau II-6) :

T_{g0} (°C)	-29,0
$T_{g\infty}$ (°C)	100,2
λ_{DB} (-)	0,354

Tableau II-6. Paramètres identifiés du modèle de Di-Benedetto

Ce modèle permet donc, à partir d'une mesure du taux de conversion de la réaction, de déterminer la température de transition vitreuse de l'adhésif. Il est également possible de relier le module élastique de l'adhésif au taux de conversion.

3.4. Lien entre le module élastique et le taux de conversion

En utilisant les résultats précédents sur le module élastique et sur le taux de conversion (§ 3.1.3), ces deux grandeurs peuvent être reliées (Figure II-22). Le module élastique a été déterminé seulement lors de la post cuisson, c'est-à-dire pour un taux de conversion compris entre 0,83 à 1.

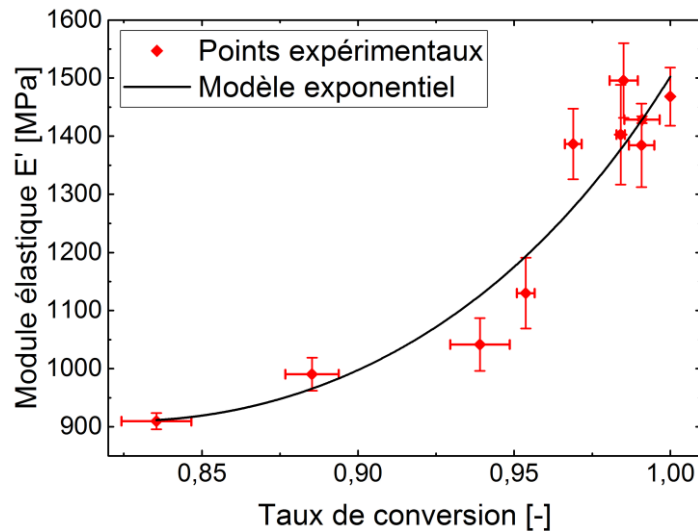


Figure II-22. Évolution du module élastique en fonction du taux de conversion lors de la réaction de réticulation

Les résultats de la Figure II-22 montrent l'augmentation du module élastique en fonction du taux de conversion compris entre 0,83 et 1. En premier abord, un modèle exponentiel a été utilisé pour relier ces deux grandeurs.

3.5. Conclusion sur l'étude du cycle de mise en œuvre

En conclusion, les différents essais (DMA et DSC) permettent de sélectionner un cycle de mise en œuvre optimal : 24 heures en conditions ambiantes suivi d'une post cuisson de 24 heures à 60 °C. En effet, pour cette température de post cuisson, les essais DMA ont montré une stabilité des propriétés mécaniques, ce qui est d'un point de vue industriel, un gage de qualité dans le cas des assemblages collés. De plus, les essais DSC ont montré que la colle était totalement réticulée suite à ce cycle de mise en œuvre.

L'autre objectif de ce chapitre est de mettre en place une instrumentation permettant de suivre la réaction de réticulation de l'adhésif lors de la mise en œuvre. Pour cela, dans un premier

temps, un capteur à réseau de Bragg sera utilisé. Comme vu dans le premier chapitre (§ 4.6), une fois au cœur du matériau, ce capteur permet de mesurer les déformations subies par le matériau. La réaction de réticulation entraînant un retrait chimique de l'adhésif, l'idée est de suivre ce retrait à l'aide du capteur à réseau de Bragg. Dans un premier temps, une étude de faisabilité d'insertion du capteur est réalisée.

4. Instrumentation à l'aide du réseau de Bragg

Dans cette partie, un adhésif instrumenté par un capteur à réseau de Bragg est testé lors d'un essai de traction. Dans un premier temps, la géométrie d'insertion est présentée : deux modes d'insertion sont utilisés et les résultats permettent de fixer le procédé d'insertion. Après insertion des capteurs, l'idée est de réaliser un essai de traction afin de comparer les déformations mesurées à l'aide du réseau de Bragg et celles mesurées en surface des éprouvettes par extensométrie optique. Les résultats permettront de conclure quant à la possibilité du capteur de suivre le retrait de l'adhésif lors de la réaction de réticulation.

4.1. Géométrie d'insertion

Les éprouvettes instrumentées sont de type « haltère » avec une zone utile d'une longueur de 50 mm, de largeur 12 mm et d'épaisseur 6 mm (Figure II-23). L'épaisseur de colle est importante afin de faciliter l'insertion de la fibre optique. La fibre optique utilisée est une fibre monomode SMF-28 avec un cœur optique de 8 μm de diamètre, une gaine optique de 125 μm et une gaine de protection en acrylate de 250 μm .

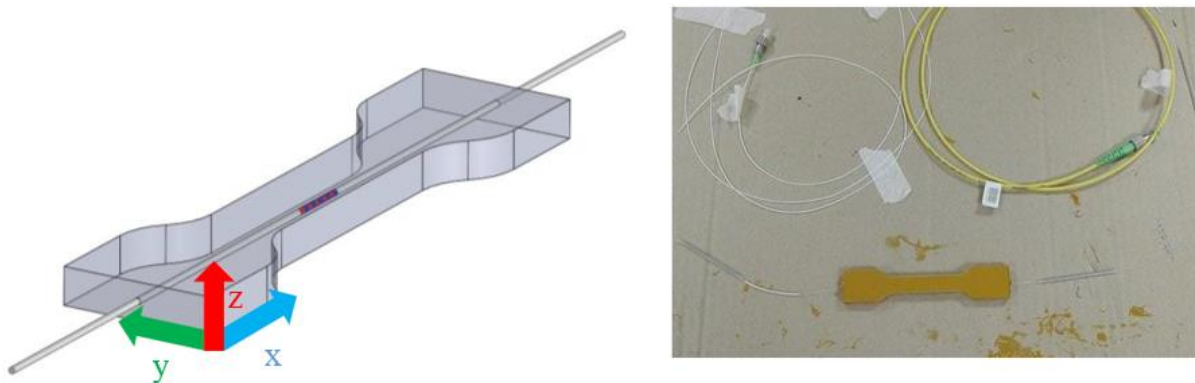


Figure II-23. Éprouvette instrumentée par un réseau de Bragg

Les essais de traction ont été réalisés sur une machine de traction Zwick (Figure II-24) équipée d'un capteur de force de 50 kN permettant d'estimer la contrainte en traction appliquée sur l'éprouvette. La déformation de la zone utile a été suivie par extensométrie optique (méthode de suivi de points). Afin de corriger les erreurs liées aux déplacements hors plan, la mesure a été réalisée simultanément des deux côtés de l'éprouvette à l'aide d'un jeu de miroir. Pour l'acquisition des données, le logiciel Labview a été utilisé.



Figure II-24. Montage d'un essai de traction d'une éprouvette instrumentée

Pour instrumenter une éprouvette avec un réseau de Bragg, deux méthodes d'insertion ont été testées : par moulage et par injection. L'analyse des résultats obtenus avec ces deux méthodes d'insertion permettent d'en sélectionner une qui sera utilisée dans le reste de cette étude.

4.2. Insertion par moulage

Dans un premier temps les éprouvettes ont été réalisées par moulage. Un moule permettant l'insertion d'une fibre optique a été développé et imprimé en PLA (acide polylactique) (Figure II-25). Une cire de démoulage a été appliquée sur le moule afin de faciliter le démoulage de l'éprouvette.

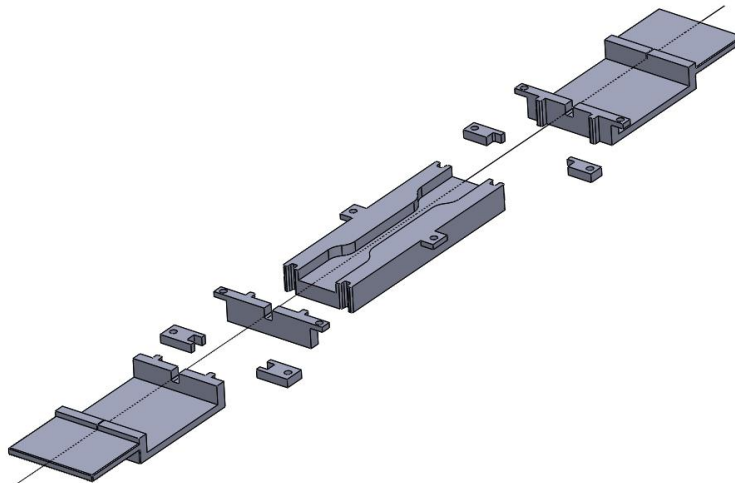


Figure II-25. Moule en impression 3D pour insérer un capteur à réseau de Bragg au sein d'une éprouvette type "haltère" par moulage

Pour utiliser ce montage, l'adhésif est positionné dans la partie centrale du moule prévu à cet effet. Ensuite, le capteur à fibre optique est noyé dans l'adhésif afin d'être positionné au centre de la future éprouvette.

Une fois l'insertion réalisée, le capteur à réseau de Bragg a été interrogé. Pour cela, le montage est le suivant (Figure II-26) :

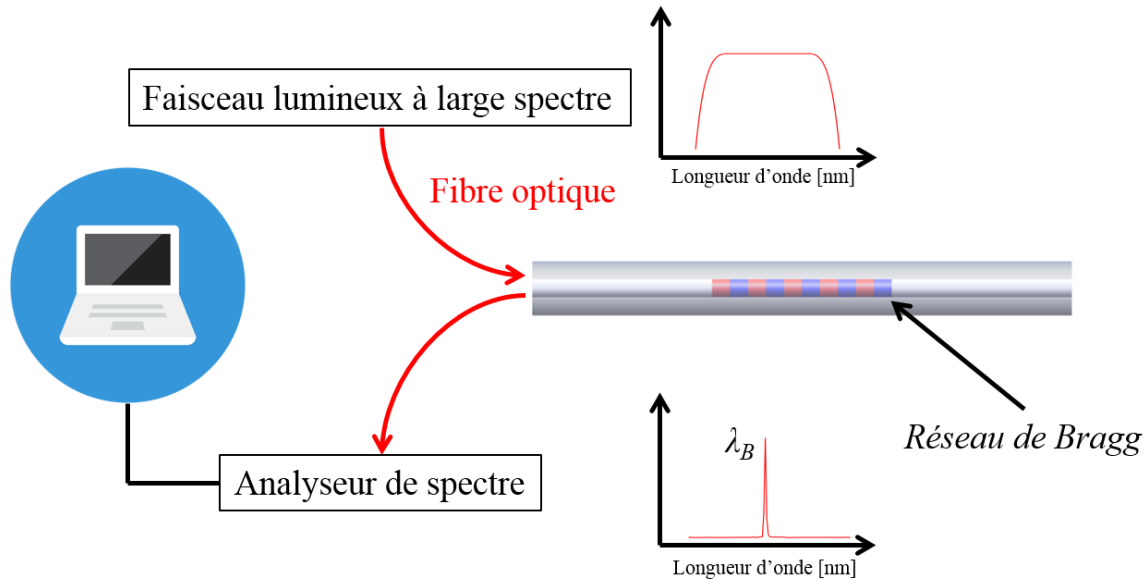


Figure II-26. Montage d'interrogation du réseau de Bragg

Pour interroger le capteur à réseau de Bragg, une onde électromagnétique à large spectre est utilisée. L'onde se propage au sein de la fibre optique jusqu'au réseau de Bragg. Il se produit alors une réflexion et un analyseur de spectre permet de déterminer la longueur d'onde Bragg. Au cours de l'essai, une acquisition du spectre est réalisée. En utilisant l'équation (I-51) qui relie le décalage de longueur d'onde à la déformation du réseau, il est possible de déterminer la déformation longitudinale subie par la fibre optique.

Après insertion et réticulation de l'adhésif en appliquant le cycle de mise en œuvre, le spectre obtenu est le suivant (Figure II-27) :

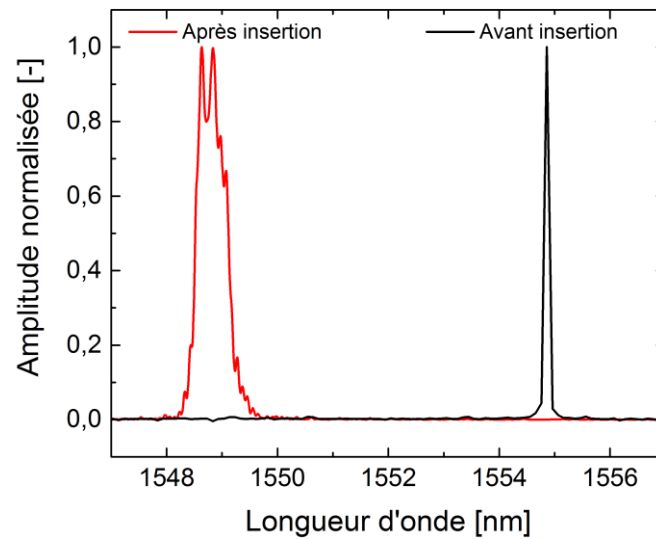


Figure II-27. Spectres mesurés du réseau de Bragg d'une éprouvette instrumentée avant et après insertion

Le décalage du spectre observé provient du retrait de l'adhésif lors de la réticulation. Cependant, il y a un dédoublement du pic qui pourrait laisser suggérer une hétérogénéité du champ de

déformation. On pourrait suspecter également un phénomène de biréfringence : lorsqu'une fibre est écrasée, sa section n'est plus circulaire mais elliptique, il est alors possible de se retrouver avec deux modes de propagation. Des essais supplémentaires réalisés avec un polariseur ont permis de réfuter cette hypothèse. Le dédoublement du pic est donc lié probablement à une déformation hétérogène le long du réseau. Un essai de traction a tout de même été réalisé à une vitesse de déplacement de 10 mm/min (Figure II-28).

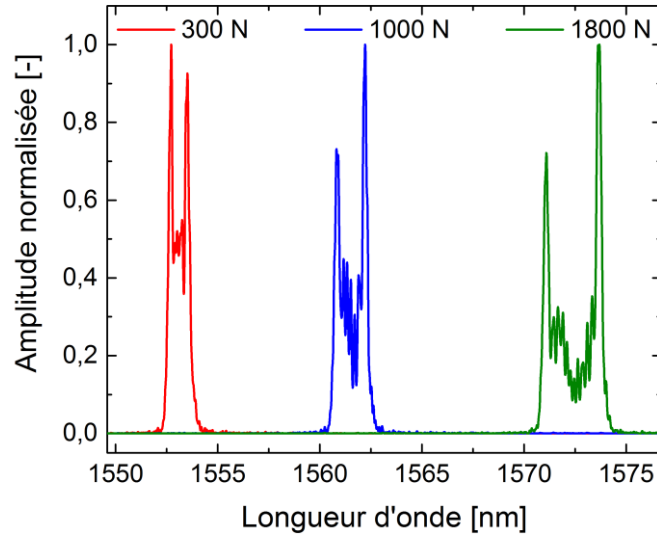


Figure II-28. Réponse du réseau de Bragg pendant un essai de traction

Les résultats de la Figure II-28 montrent le spectre du réseau de Bragg mesuré pour trois niveaux de chargements différents lors d'un essai de traction. Une déformation importante du spectre est observée lors du chargement validant l'hypothèse d'un champ de déformation hétérogène le long du capteur. Il n'est donc pas possible d'interpréter ces résultats.

Pour comprendre cette hétérogénéité du champ de déformation un essai tomographique a été réalisé sur cette éprouvette (Figure II-29).

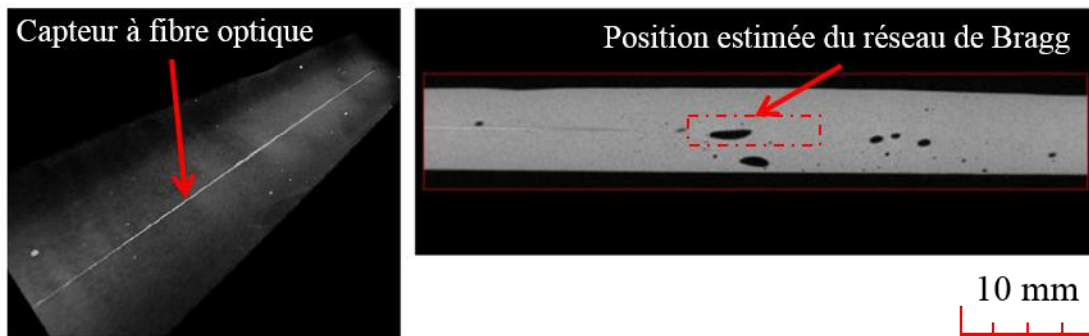


Figure II-29. Tomographie de l'éprouvette instrumentée

L'essai tomographique montre la présence de bulles dans l'éprouvette, et notamment proche de la fibre optique et du réseau de Bragg. Leur présence permet de valider l'hypothèse d'un champ de déformation hétérogène le long du réseau. Ces bulles d'air présentes au sein de l'éprouvette instrumentée proviennent du procédé d'insertion du capteur. Pour essayer de les limiter, une insertion par injection est réalisée.

4.3. Insertion par injection

Afin de limiter la présence de bulles causée par l'insertion du capteur, un second procédé d'insertion est utilisé : l'injection sous pression dans un moule. Pour cela un mélangeur statique est positionné au bout d'une cartouche bi-composante de la colle. En sortant de la cartouche, les deux composants sont alors mélangés de la façon illustrée Figure II-30.

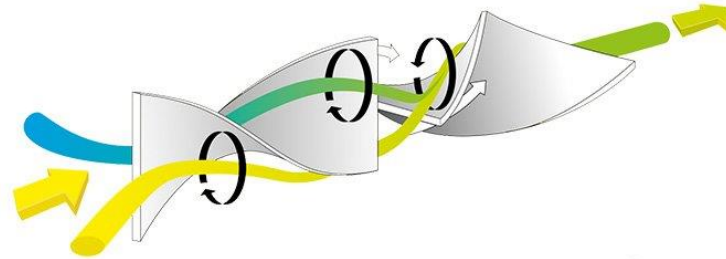


Figure II-30. Principe de fonctionnement d'un mélangeur statique

Cette méthode permet de réaliser le mélange stœchiométrique et aussitôt de l'injecter dans un moule à l'aide d'un pistolet pneumatique sous une pression de près de 6 bars. Le moule précédent d'insertion, fabriqué par impression 3D en PLA est légèrement différent : une plaque en PMMA (Plexiglas) est positionnée sur la partie supérieure afin de surveiller le bon déroulement du procédé d'injection. Le capteur à fibre optique est positionné avant l'injection de l'adhésif (Figure II-31).

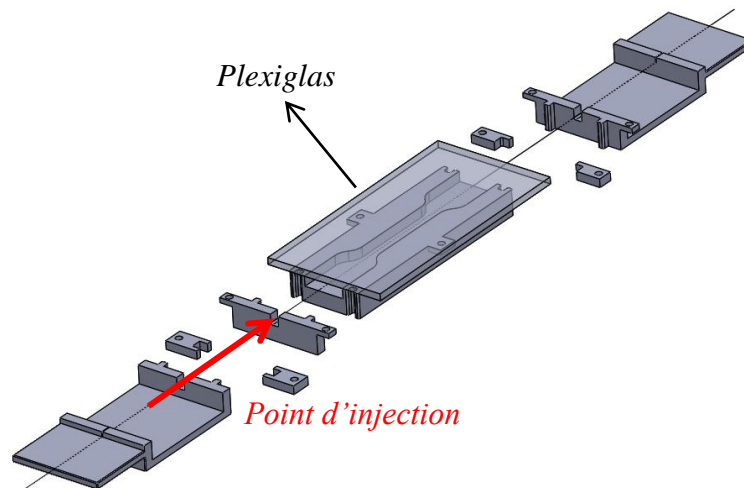


Figure II-31. Moule en impression 3D pour insérer un capteur à réseau de Bragg au sein d'une éprouvette type "haltère" par injection

Après avoir réalisé une éprouvette avec un capteur inséré, elle a été découpée en plusieurs sections pour vérifier l'absence de bulles macroscopiques. Des observations réalisées au microscope optique et au microscope électronique à balayage (MEB) avec vide partiel en électrons secondaires ont été réalisées sur différentes sections de la zone utile (Figure II-32).

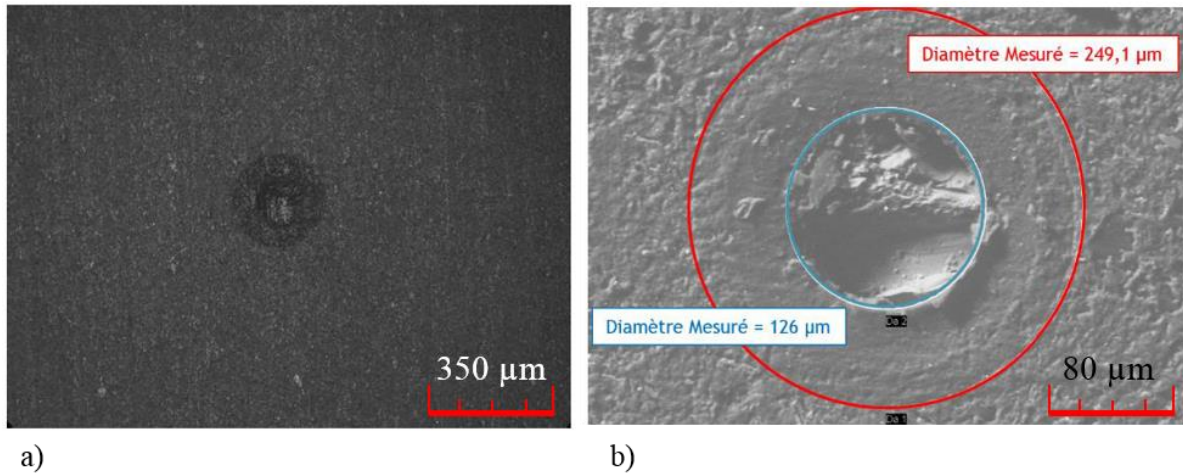


Figure II-32. Image par microscopie optique a) et par MEB b) sur une section de l'éprouvette (diamètre de la gaine optique et de la gaine de protection)

Les observations réalisées montrent l'absence de bulles. L'observation MEB permet, à première vue, de visualiser un profil circulaire de la gaine optique et du cœur (pas d'effet de biréfringence).

Une fois le procédé d'insertion validé par ces différentes observations, un essai de traction avec des paliers à différents niveaux de chargement a été réalisé. La vitesse de déplacement a été fixée à 10 mm/min. La consigne, donnée en force, est la suivante (Figure II-33) :

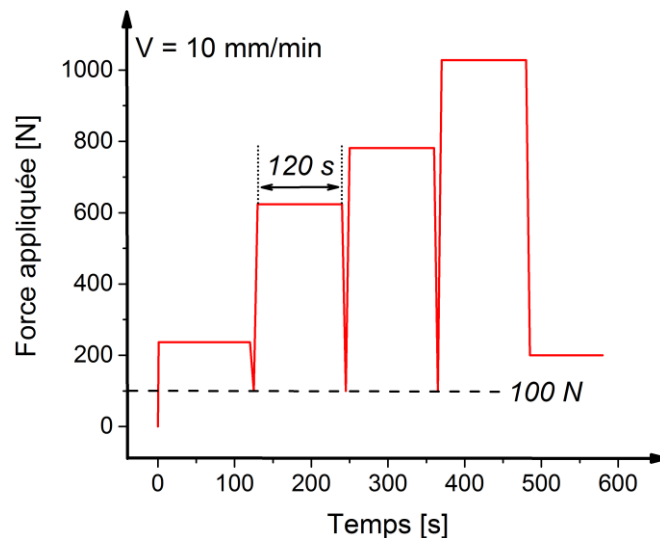


Figure II-33. Consigne appliquée lors de l'essai de traction sur l'éprouvette instrumentée

Lors de l'essai de traction, les paliers ont permis de sauvegarder les spectres issus du réseau de Bragg et sont représentés sur la Figure II-34.

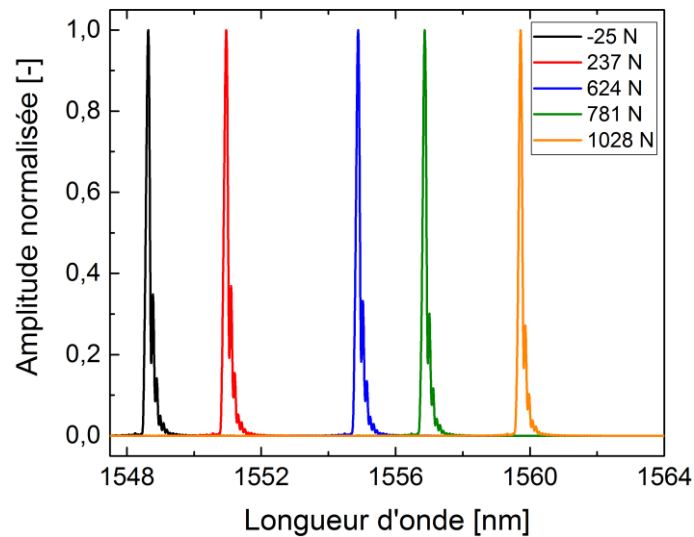


Figure II-34. Réponse du réseau de Bragg pendant l'essai de traction au niveau des paliers

Lors des différents paliers, il n'y a aucune déformation du spectre, hormis le décalage en longueur d'onde. Ce résultat permet de valider l'hypothèse de déformation homogène le long du réseau de Bragg. En récupérant le décalage de longueur d'onde de Bragg, il est possible de remonter à la déformation subie par la fibre. En plus des spectres, le décalage de longueur d'onde a été mesuré et une mesure de la déformation en surface de l'éprouvette a été réalisée par extensométrie optique pendant toute la durée de l'essai (Figure II-35).

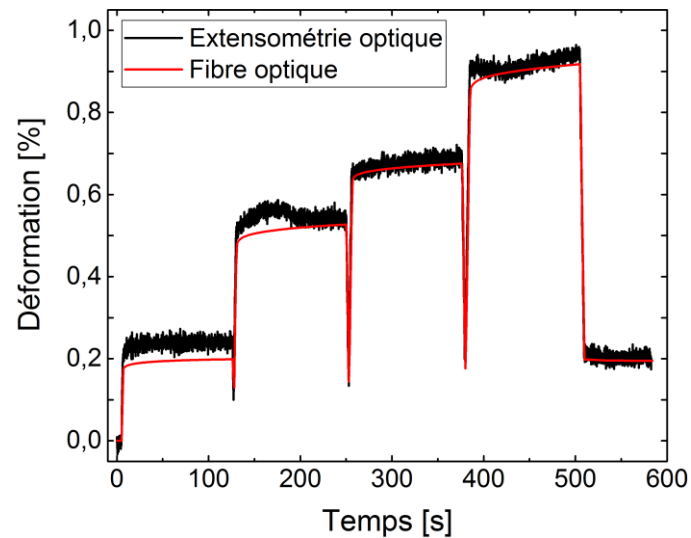


Figure II-35. Comparaison des déformations au cœur du matériau par capteur à réseau de Bragg et en surface par extensométrie optique

La corrélation entre les deux types de mesures est bonne. En effet, la fibre suit correctement la déformation de la colle. Le procédé d'insertion par injection permet d'obtenir des meilleurs résultats que par moulage. Par la suite, ce protocole sera conservé et le moule sera adapté en fonction de la géométrie de l'éprouvette et de la position de la fibre souhaitée.

Ces résultats montrent qu'il est possible de suivre la déformation de l'adhésif à l'aide du capteur à réseau de Bragg. En utilisant le procédé d'insertion mis en place, l'objectif est de suivre l'évolution du retrait de l'adhésif lors de la réaction de réticulation.

4.4. Mesure de retrait de l'adhésif lors de la réaction de réticulation

Deux éprouvettes type « haltère » ont été instrumentées par des capteurs à réseau de Bragg suivant le protocole mis en place. Dans un premier temps, le décalage de longueur d'onde des capteurs à réseau de Bragg a été suivi lors la phase de 24 heures en conditions ambiantes. Les éprouvettes ont ensuite été démoulées et positionnées dans une étuve afin de réaliser la post cuisson de 24 heures à 60 °C. Durant cette seconde phase, le décalage de longueur d'onde a également été suivi. Un capteur à réseau de Bragg libre de déformation a été positionné à côté des éprouvettes afin de corriger les effets de la température. Lors de la réticulation, le spectre du capteur noyé dans l'éprouvette donne un spectre interprétable. Les résultats de la Figure II-36 représentent l'évolution de la longueur d'onde de Bragg pour deux éprouvettes instrumentées.

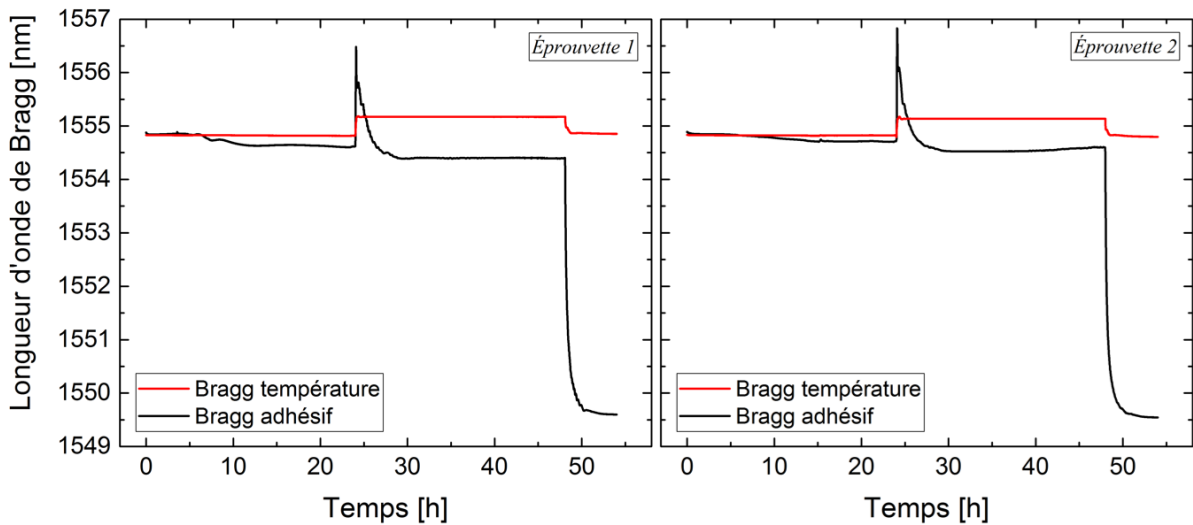


Figure II-36. Évolution de la longueur d'onde de Bragg en fonction du temps de mise en œuvre pour deux éprouvettes instrumentées

Les courbes en rouge représentent le décalage de longueur d'onde pour le capteur libre de déformation. Le décalage provient seulement de l'effet de la température. On peut donc identifier trois phases : entre 0 et 24 heures où les éprouvettes se trouvent en conditions ambiantes, entre 24 et 48 heures où les éprouvettes subissent une post cuisson à 60 °C, et après 48 heures les éprouvettes sont de nouveau en conditions ambiantes.

La déformation mesurée à l'aide du décalage de la longueur d'onde $\varepsilon_{xx}(t)$ provient de trois contributions différentes (II-9) : $\varepsilon_{fT}(t)$ l'effet de la température sur la fibre optique (effet de dilatation thermique et thermo-optique), $\varepsilon_a(t)$ la déformation de l'adhésif lors de la réaction de réticulation (effet de retrait chimique) et $\varepsilon_{aT}(t)$ l'effet de la température sur l'adhésif (effet de dilatation thermique).

$$\varepsilon_{xx}(t) = \varepsilon_{fT}(t) + \varepsilon_a(t) + \varepsilon_{aT}(t) \quad (\text{II-9})$$

En utilisant ces résultats et les équations définies précédemment (I-50) et (I-51) qui relient le décalage de longueur à la déformation du réseau de Bragg, il est possible de calculer la déformation des éprouvettes en corrigeant l'effet de la température sur la fibre optique $\varepsilon_{fT}(t)$ lors de la réaction de réticulation (Figure II-37).

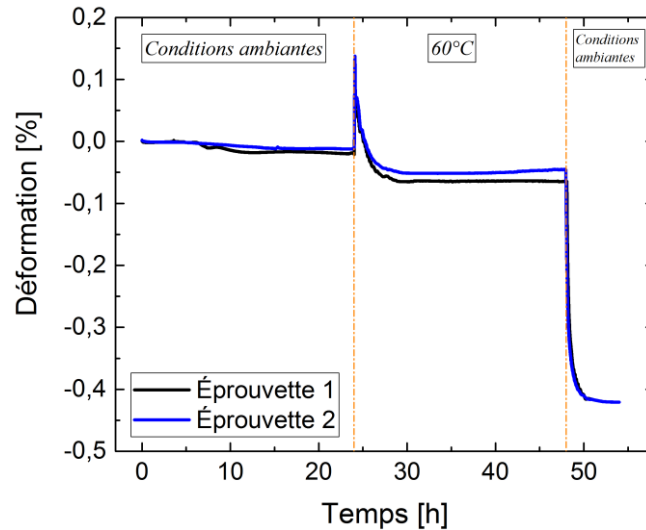


Figure II-37. Évolution de la déformation en fonction du temps de mise en œuvre

Les courbes de la Figure II-37 se décomposent en plusieurs parties. Lors de la première phase en conditions ambiantes, la déformation mesurée est proche de zéro. Le retrait de la colle est très faible. La post cuisson à 60 °C entraîne ensuite une dilatation de l'adhésif et donc une déformation positive (effort en traction). Une phase de retrait intervient et semble se stabiliser au bout de 10 h à 60 °C. Lors de cette phase de post cuisson il y a une compétition entre la dilatation thermique et le retrait chimique de la réaction. Le retour en conditions ambiantes entraîne une contraction thermique. La déformation mesurée sur les deux éprouvettes à la fin de la réaction de réticulation est de -0,42 %. Cette déformation est négative, elle provient du retrait chimique qui se produit lors de la réaction de réticulation. Le capteur à réseau de Bragg est alors en compression.

En s'intéressant au 24 premières heures de la Figure II-37, il est possible de représenter l'évolution de la déformation et du taux de conversion déterminé précédemment. Ces 24 premières heures correspondent à la première phase de mise en œuvre en conditions ambiantes (Figure II-38).

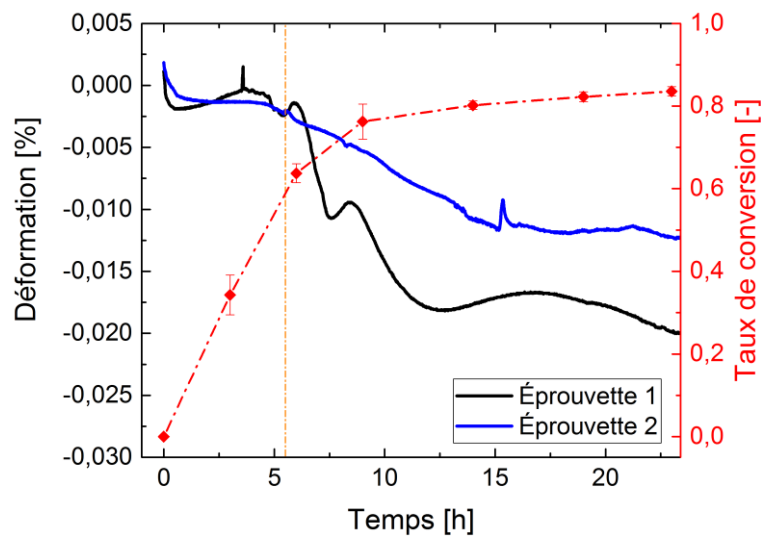


Figure II-38. Évolution de la déformation et du taux de conversion en fonction du temps de mise en œuvre

Dans les 6 premières heures, les déformations mesurées sont presque nulles. La rigidité de l'adhésif n'est pas suffisante pour transmettre les efforts au capteur et le déformer. Ce temps peut être caractérisé par le temps de gel (le fabricant considère un temps de gel aux alentours de 5 h). Avant ce temps de gel, l'adhésif a un comportement viscoélastique (module élastique faible et comportement visqueux). À partir du temps de gel, la viscosité devient infinie et le comportement de l'adhésif est a priori purement élastique. En récupérant les résultats de la Figure II-38, il est intéressant de tracer la déformation en fonction du taux de conversion (Figure II-39).

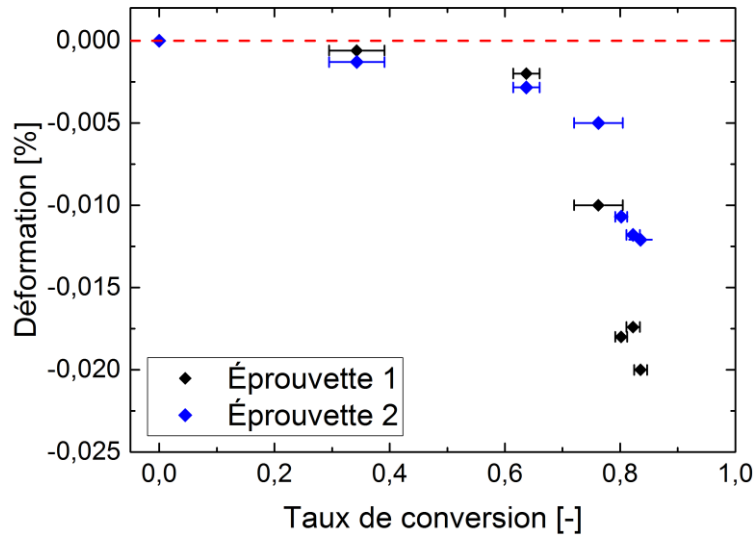


Figure II-39. Évolution de la déformation en fonction du taux de conversion

Les résultats de la Figure II-39 montrent que les déformations commencent à se développer pour un taux de conversion aux alentours de 0,5. C'est l'ordre de grandeur classiquement observé dans la littérature sur des résines ou adhésifs époxy (Sellak, 2014, Mounif, 2008, Msallem et al., 2010), en effet le taux de conversion pour passer le temps de gel est généralement compris entre 0,45 et 0,55.

Ce capteur permet donc la mesure du retrait de l'adhésif au cours de la réaction de réticulation seulement après avoir passé le temps de gel. Dans leurs travaux, (Nawab et al. 2013) ont montré la présence d'un retrait avant le temps de gel qui a été mesuré grâce au PVT- α permettant une mesure volumique de la dimension d'une éprouvette au cours de la réaction de réticulation. Dans cette étude, ce retrait ne peut donc pas être mesuré avec le capteur à réseau de Bragg. De plus, dans le cas d'un assemblage collé, le retrait est contrarié à cause des substrats. L'adhésif se déforme alors moins au cours de la réaction : il n'est donc pas possible de suivre la réaction de réticulation à l'aide du capteur à réseau de Bragg au cœur d'un assemblage collé. De plus, il a été montré que les déformations peuvent être mesurées seulement dans le cas d'un champ de déformation homogène le long du réseau de Bragg. Au sein d'un assemblage collé, il semble compliqué de positionner le capteur au sein d'une zone homogène en déformation. Pour ces différentes raisons, l'utilisation du capteur à réseau de Bragg est abandonnée. Aux vues des avantages cités précédemment concernant les capteurs à fibre optique, l'utilisation d'un autre capteur à fibre optique, le capteur de Fresnel, est investigué.

5. Suivi *in situ* de la réaction de réticulation de l'adhésif à l'aide du capteur de Fresnel

Toujours dans l'objectif de mettre en place une instrumentation capable de suivre de manière *in situ* et non destructive la réaction de réticulation de l'adhésif étudié, le capteur de Fresnel est étudié. Il se base sur la réflexion de Fresnel et permet la mesure de l'indice de réfraction de l'adhésif. Cette grandeur optique est fortement dépendante de la structure moléculaire du matériau. Lors de la réaction de réticulation, il y a une augmentation de la masse molaire du matériau (Levita et al., 1991, Varshney et al., 2008) et donc un changement au niveau de sa structure interne. Ce changement de structure entraîne un changement d'indice de réfraction (Cusano, 2000, Aduriz et al., 2007). Dans un premier temps, l'évolution de l'indice de réfraction est mesurée lors de la mise en œuvre, il est ensuite possible de relier l'indice de réfraction et le taux de conversion de l'adhésif étudié.

5.1. Évolution de l'indice de réfraction de l'adhésif

5.1.1. Mesure de l'indice de réfraction

Ce capteur a été présenté dans le chapitre précédent (§ 4.5). Après avoir réalisé le mélange à l'aide du mélangeur planétaire, l'idée est de plonger le capteur de Fresnel au sein de l'adhésif afin de mesurer l'évolution de l'indice de réfraction au cours de la réaction de réticulation. Le montage pour interroger ce capteur est le suivant (Figure II-40) :

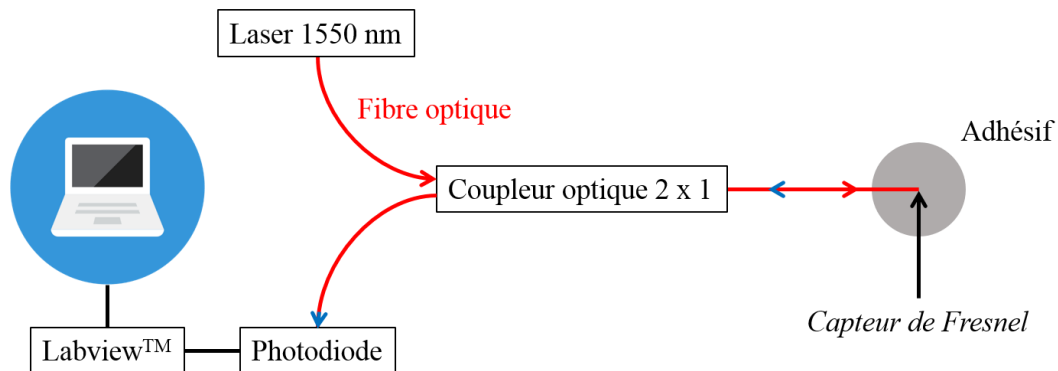


Figure II-40. Montage d'interrogation du capteur de Fresnel

Comme le montre la Figure II-40, un laser à 1550 nm est utilisé. La longueur d'onde choisie permet de minimiser l'atténuation de l'onde au sein de la fibre optique. L'onde incidente traverse alors un coupleur optique 2 vers 1 pour se diriger vers le capteur de Fresnel. Le coupleur optique 2 vers 1 est un dispositif fibré présentant deux entrées et une sortie qui permet de séparer les faisceaux incident et réfléchi. Après avoir traversé le coupleur optique, l'onde lumineuse est alors réfléchi par le capteur et revient vers le coupleur optique qui redirige l'onde jusqu'à un détecteur (photodiode). La photodiode permet de convertir la puissance lumineuse en tension et un système d'acquisition développé sous Labview™ permet l'acquisition des données. Pour pouvoir mesurer l'indice de réfraction de l'adhésif, une mesure de la puissance réfléchi dans l'air doit être réalisée avant de plonger le capteur dans le matériau. En utilisant la relation entre l'indice de réfraction et la puissance réfléchi, l'indice de l'adhésif peut alors être calculé.

Cette relation est rappelée ci-dessous :

$$n_a = -n_{\text{eff}} \cdot \left(\frac{\eta + 1}{\eta - 1} \right) \quad \text{où} \quad \eta = \left(\frac{n_{\text{eff}} - n_{\text{air}}}{n_{\text{eff}} + n_{\text{air}}} \right) \cdot \left(\frac{P_a}{P_{\text{air}}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II-10})$$

où n_a , n_{eff} et n_{air} représentent respectivement l'indice de réfraction de l'adhésif, de la fibre optique et de l'air, P_a la puissance réfléchie lorsque le capteur est noyé dans l'adhésif et P_{air} la puissance lorsque le capteur est dans l'air.

Par la suite, ce capteur va être utilisé pour suivre l'évolution de l'indice de réfraction de l'adhésif au cours de sa mise en œuvre.

Après avoir réalisé le mélange au sein du mélangeur planétaire (§ 2.1.3), trois capteurs de Fresnel ont été plongés directement dans des gobelets contenant environ 100 g d'adhésif époxy. La moyenne et son erreur type ont été calculées pour différents temps de mise en œuvre. Les résultats obtenus sont présentés Figure II-41.

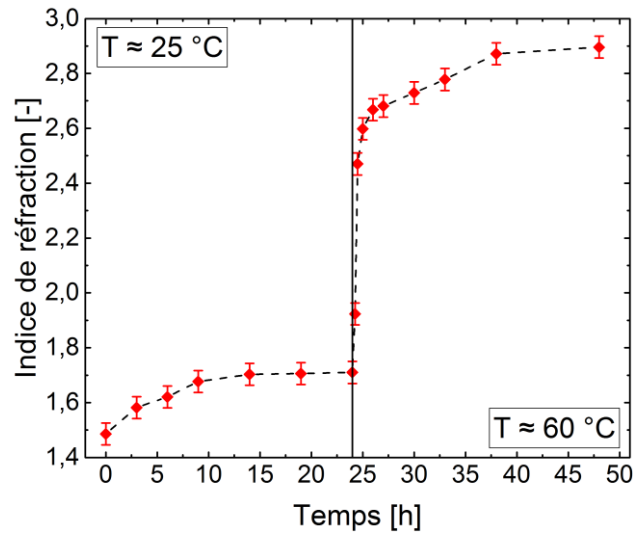


Figure II-41. Évolution de l'indice de réfraction de l'adhésif lors de la réaction de réticulation en fonction du temps de mise en œuvre

Les résultats montrent une première phase de 24 heures qui correspond à la réticulation en conditions ambiantes. L'indice de réfraction semble se stabiliser aux alentours de 1,7. La post cuisson à 60 °C entraîne une augmentation importante de l'indice qui se stabilise aux alentours de 2,9. Pour vérifier que cette augmentation provient seulement de la réaction de réticulation, le coefficient thermo-optique de l'adhésif doit être déterminé pour corriger l'effet de la température sur l'indice de réfraction.

5.1.2. Influence de la température : le coefficient thermo-optique

Le coefficient thermo-optique δ caractérise l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la température. Dans ses travaux, (Aduriz, 2007) a montré une évolution linéaire pour une résine époxy. De plus, il a également montré que ce coefficient dépend du taux de conversion. Pour un taux de conversion constant, le coefficient thermo optique δ peut être défini de la manière suivante :

$$\frac{dn_{\text{adhésif}}}{dT} = \delta \quad (\text{valable pour } \alpha \text{ constant}) \quad (\text{II-11})$$

Pour prendre en compte l'effet de la température lors de la post cuisson à 60 °C, le coefficient thermo optique de l'adhésif doit être déterminé pour un taux de conversion compris entre 0,83 et 1. En effet, les résultats de la Figure II-20 montrent que le taux de conversion de la réaction après les 24 premières heures en conditions ambiantes est de 0,83. Des essais en température ont été mis en place pour deux cas de taux de conversion : 0,83 et 1. Pour 0,83, afin de ne pas réactiver la réaction, l'évolution de l'indice de réfraction a été mesurée en diminuant la température. Les résultats obtenus ont été réalisés sur 3 éprouvettes différentes. La moyenne et son erreur type sont présentées Figure II-42.

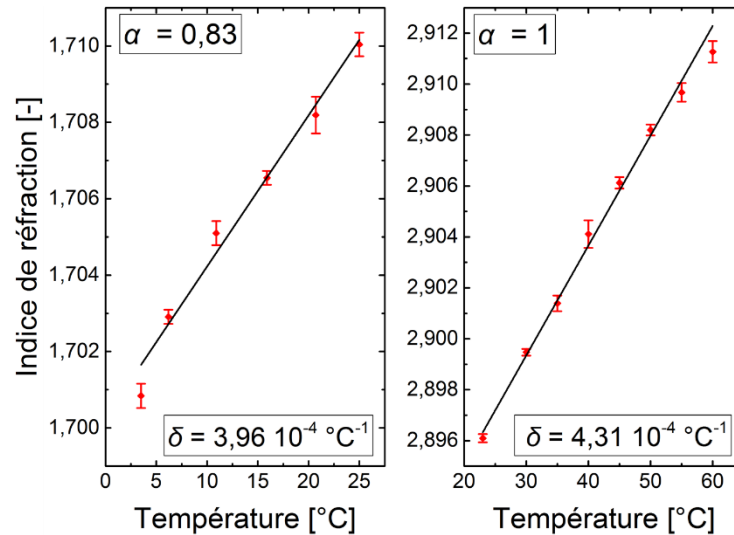


Figure II-42. Évolution de l'indice de réfraction en fonction de la température pour 2 taux de conversions différents (0,83 et 1)

Il y a donc une augmentation du coefficient thermo-optique en fonction du taux de conversion. De plus, ce coefficient est positif, c'est-à-dire que l'indice de réfraction augmente en fonction de la température. Ce résultat est en opposition avec ce qui a été observé sur la résine époxy RTM6 (Aduriz, 2007).

Pour corriger les mesures d'indice de réfraction de la Figure II-41, une évolution linéaire du coefficient thermo optique en fonction du taux de conversion entre 0,83 et 1 a été considérée (Figure II-43).

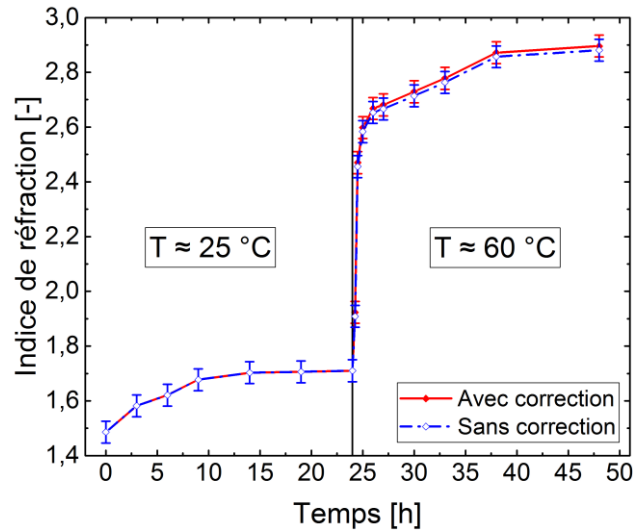


Figure II-43. Évolution de l'indice de réfraction en fonction du temps de mise en œuvre : avec et sans correction de la température

Les résultats de la Figure II-43 montrent que la variation d'indice de réfraction causée par la variation de température est négligeable par rapport à l'effet de la réaction de réticulation. Il est également important de noter que la valeur d'indice obtenue en fin de réaction est très élevée par rapport aux valeurs de la littérature (Aduriz et al., 2007, Cusano, 2000). En effet, pour les résines époxy, les valeurs sont généralement comprises entre 1,55 et 1,65. L'indice de réfraction de l'adhésif étudié totalement polymérisé à 25 °C est de $2,896 \pm 0,037$. Pour expliquer ce résultat, il est important de connaître la constitution de l'adhésif. La fiche sécurité permet de mettre en évidence la présence de charges telles que le dioxyde de titane et le noir de carbone. L'indice de réfraction de ces composants a été mesuré dans la littérature pour une longueur d'onde de 1550 nm (Tableau II-7).

Matériaux	Indice de réfraction à 1550 nm	Sources bibliographiques
Dioxyde de titane	2,710	(Devore, 1883)
Noir de carbone	2,393	(Phillip & Taft, 1964)

Tableau II-7. Indice de réfraction de charges présentes dans l'adhésif

Les indices de réfraction de ces charges sont assez élevés et permettent en partie d'expliquer la valeur élevée de l'indice mesuré sur l'adhésif. Dans la suite, il sera considéré que la variation d'indice observée Figure II-43 provient de la réaction de réticulation de l'adhésif lors de sa mise en œuvre. Dans ce cadre, il est donc judicieux de relier cet indice de réfraction au taux de conversion de la réaction.

5.2. Lien entre le taux de conversion et l'indice de réfraction

Les résultats précédents sur le taux de conversion au cours de la réaction de réticulation obtenus par DSC et l'évolution de l'indice de réfraction permettent de relier ces deux grandeurs (Figure II-44).

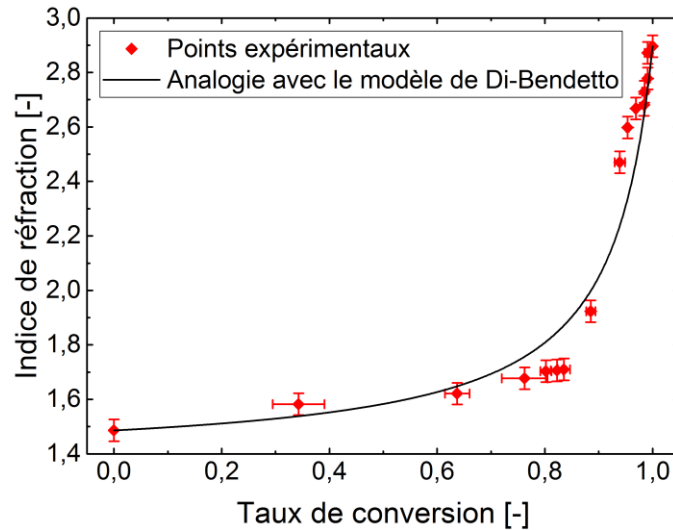


Figure II-44. Lien entre l'indice de réfraction et le taux de conversion de la réaction

Au contraire des résultats présents dans la littérature (Cusano, 2000, Aduriz et al., 2007), la relation obtenue entre l'indice de réfraction et le taux de conversion de la réaction n'est pas linéaire. Pour représenter ces résultats, un modèle est mis en place en réalisant une analogie avec le modèle de Di-Benedetto (II-12).

$$\frac{n_{\text{adhésif}} - n_0}{n_{\infty} - n_0} = \frac{\alpha \omega_{\text{DB}}}{1 - (1 - \omega_{\text{DB}})\alpha} \quad (\text{II-12})$$

où n_0 et n_{∞} représentent respectivement l'indice de réfraction au début et à la fin de la réaction de réticulation, α le taux de conversion de la réaction et ω_{DB} un paramètre matériau compris entre 0 et 1.

Les paramètres identifiés sur le modèle de la Figure II-44 sont répertoriés dans le Tableau II-8.

n_0 (°C)	1,486
n_{∞} (°C)	2,896
ω_{DB} (-)	0,074

Tableau II-8. Paramètres identifiés pour l'analogie avec le modèle de Di-Benedetto

Le modèle mis en place relie l'indice de réfraction au taux de conversion de l'adhésif. L'identification des paramètres de ce modèle permet de calibrer le capteur de Fresnel. En effet, le taux de conversion peut maintenant être estimé en mesurant l'indice de réfraction de l'adhésif au cours de la réaction de réticulation.

6. Conclusion du chapitre

Les résultats présents dans ce chapitre permettent de sélectionner un adhésif pour ces travaux de recherche. Le premier critère était de choisir un adhésif possédant une température de transition vitreuse suffisamment élevée pour ne pas se retrouver avec un changement d'état du matériau lors du vieillissement en immersion. Le second critère concernait le niveau de rigidité de l'adhésif qui devait être acceptable par rapport aux adhésifs structuraux classiques. En conclusion, le matériau sélectionné est un adhésif commercial bi-composant époxyde/amines qui avait été proposé par l'industriel du projet.

Suite à ce choix, la seconde partie de ce chapitre a permis de mettre en place un procédé de mise en œuvre pour l'adhésif étudié. Ce procédé se déroule en deux phases ; une première phase de 24 heures en conditions ambiantes, permettant de dépasser le temps de gel et donc de pouvoir manipuler les éprouvettes, et une seconde phase de post cuisson pour terminer la réaction de réticulation. Pour fixer cette seconde phase, les essais DMA ont permis de déterminer une température idéale en suivant l'évolution du module élastique au cours de la post cuisson. En interprétant ces résultats, une température de 60 °C a été sélectionnée. En effet, le module se stabilise aux alentours de 14 heures et n'évolue plus dans le temps. En parallèle, d'autres essais DMA ont permis de connaître l'évolution de la température de transition vitreuse pendant la post cuisson. Pour conforter le choix de cette température, les essais DSC ont mis en évidence une réticulation complète de l'adhésif suite à une post cuisson de 24 heures. Ces différents résultats ont permis de fixer la seconde phase du procédé de mise en œuvre de 24 heures à 60 °C.

Par ailleurs, l'objectif était de mettre en place une instrumentation permettant le suivi de la réaction de réticulation. Dans ce cadre, le capteur à réseau de Bragg et le capteur de Fresnel ont été investigués. Le réseau de Bragg a permis de mesurer la déformation provenant du retrait chimique de l'adhésif lors de la réaction de réticulation. Dans le cadre d'un assemblage collé, ce retrait est fortement contrarié. De plus, pour pouvoir interpréter les résultats il faut un champ de déformations homogène au niveau du réseau. Il semble extrêmement difficile de positionner le capteur au cœur d'une structure collée et d'obtenir des spectres interprétables. Ces différents résultats obtenus avec le capteur à réseau de Bragg ne permettent pas son utilisation au sein d'un assemblage collé.

Au contraire, le capteur à fibre optique basé sur la réflexion de Fresnel semble être un bon candidat pour l'instrumentation d'un assemblage collé. Ce capteur permet de mesurer l'indice de réfraction de l'adhésif. Il a été montré que cet indice dépend du taux de réticulation de la réaction. En conclusion, ce capteur permet un suivi *in situ* de la réaction de réticulation de l'adhésif. L'idée par la suite est de l'utiliser dans le cas d'un assemblage collé. Comme vu dans le premier chapitre de ce manuscrit, la présence d'interphases dans les assemblages collés peut entraîner une hétérogénéité dans l'épaisseur du joint de colle. Le taux de conversion peut être différent entre le cœur et la zone interfaciale. L'idée est donc d'utiliser le capteur de Fresnel pour mettre en évidence la présence de ces interphases en mesurant un possible gradient d'indice de réfraction, qui sera alors relié à un gradient de taux de conversion (chapitre 4).

Pour le moment, des résultats ont seulement été obtenus au cours du procédé de mise en œuvre. En appliquant le cycle déterminé dans ce chapitre, l'adhésif est prêt à subir un vieillissement en immersion. L'objet du prochain chapitre est donc de caractériser ce vieillissement, c'est-à-dire de déterminer la cinétique de diffusion d'eau mais également son effet sur les propriétés mécaniques de l'adhésif.

CHAPITRE 3

ÉTUDE DE LA DURABILITÉ D'UN ADHÉSIF ÉPOXY EN IMMERSION

Dans ce chapitre, le comportement de l'adhésif en immersion dans l'eau est étudié. Dans un premier temps, la cinétique de diffusion d'eau macroscopique mais également le champ de teneur en eau locale seront déterminés. Des essais mécaniques permettront de quantifier l'évolution des propriétés au cours du vieillissement. Et pour terminer, un capteur à fibre optique sera utilisé pour réaliser des mesures de teneur en eau locale.

SOMMAIRE DU CHAPITRE 3

1. Introduction du chapitre	105
2. Cinétique de diffusion d'eau	106
2.1. Cinétique de sorption macroscopique.....	106
2.1.1. Conditions de vieillissement	106
2.1.2. Mise en œuvre et conditionnement des éprouvettes.....	107
2.1.3. Cinétique de diffusion macroscopique	108
2.1.4. Le modèle Dual-Fick.....	108
2.1.5. Le modèle de Langmuir	109
2.1.6. Comparaison entre les modèles : Dual-Fick et Langmuir	110
2.2. Champ de teneur en eau locale	111
2.2.1. Le modèle Dual-Fick.....	111
2.2.2. Le modèle de Langmuir	112
2.2.3. Comparaison entre les modèles : Dual-Fick et Langmuir	112
2.3. Cinétique de désorption	114
2.4. Cinétique de seconde sorption	115
2.5. Cycle de sorption/désorption en immersion	116
3. Effet de l'eau sur l'adhésif	117
3.1. Évolution des propriétés mécaniques lors du vieillissement	117
3.1.1. L'effet de l'eau sur la température de transition vitreuse.....	118
3.1.2. L'effet de l'eau sur le module élastique	120
3.1.3. Augmentation des propriétés après vieillissement	126
3.2. Mesure du gonflement hygroscopique	127
3.2.1. Instrumentation à l'aide d'un capteur à réseau de Bragg	127
3.2.2. Mesure de distance par télémétrie laser	131
3.2.3. Détermination du coefficient de gonflement hygroscopique β^{hyg}	134
4. Simulation par éléments finis du gonflement hygroscopique	138
4.1. Modélisation du modèle hydroélastique	139
4.2. Champ de teneur en eau locale	140

4.3.	Problème hygroélastique découplé	141
4.4.	Problème hygroélastique couplé.....	143
5.	Mesure de la teneur en eau locale à l'aide du capteur de Fresnel	144
5.1.	Instrumentation d'une éprouvette avec un capteur de Fresnel	144
5.2.	Distribution de la teneur en eau locale au niveau du capteur	145
5.3.	Évolution de l'indice de réfraction de l'adhésif lors de l'immersion	147
5.4.	Détermination de la teneur en eau locale à partir de l'indice de réfraction.....	148
6.	Conclusion du chapitre.....	152

1. Introduction du chapitre

Comme expliqué dans le premier chapitre, la diffusion d'eau au sein des assemblages collés est un point clé pour étudier la durabilité en environnement humide. En effet, les propriétés mécaniques et d'adhésion sont fortement dépendantes de la teneur en eau de l'adhésif. Pour pouvoir comprendre et modéliser cette diffusion d'eau dans une structure collée, il est essentiel de connaître dans un premier temps la cinétique au sein de l'adhésif seul mais également de pouvoir réaliser des mesures *in situ* de la teneur en eau locale dans l'assemblage. Dans ce chapitre, le principe de mesure sera étudié et développé sur l'adhésif seul, pour être ensuite utilisé dans le chapitre suivant focalisé sur l'assemblage collé. C'est dans ce cadre que se positionne ce chapitre.

Dans un premier temps, la cinétique de diffusion d'eau au sein de l'adhésif sera caractérisée à l'aide d'une mesure conventionnelle en relevant l'évolution de la masse du matériau. Cette cinétique de sorption pourra ensuite être modélisée par deux modèles couramment utilisés : le modèle Dual-Fick et le modèle de Langmuir. Cette modélisation macroscopique permettra de déterminer les champs de teneur en eau locaux. L'idée est de comparer les résultats obtenus entre les deux modèles pour en sélectionner un.

Par ailleurs, le vieillissement du matériau peut également être évalué en mesurant l'évolution de ses propriétés mécaniques au cours de l'immersion. Pour cela, des essais DMA seront réalisés. Ils permettront de connaître la dépendance de la température de transition vitreuse et de la rigidité de l'adhésif à la teneur en eau. Comme vu dans le premier chapitre, un grand nombre d'études montrent une chute de ces deux paramètres lors du vieillissement, le but ici étant de la quantifier. De plus, il a été montré que la diffusion d'eau entraîne un gonflement hygroscopique. Dans ce cadre, deux méthodes expérimentales seront mises en place : une mesure par capteur à réseau de Bragg et une mesure par télémétrie laser. En utilisant ces mesures, il sera possible de déterminer le coefficient de gonflement hygroscopique.

D'autre part, au cours de la diffusion d'eau, le gonflement hygroscopique induit des contraintes pouvant nuire à l'état de santé de la structure. En se servant des résultats précédents, un modèle hydroélastique sera mis en place. Il permettra un couplage entre la diffusion d'eau et les états mécaniques. Ce modèle sera résolu à l'aide des éléments finis et permettra de simuler le gonflement hygroscopique. Les champs mécaniques engendrés par la diffusion d'eau pourront ainsi être déterminés.

Pour terminer ce chapitre, afin de mettre en place un contrôle de santé *in situ* de l'adhésif, le capteur de Fresnel sera utilisé pour estimer la teneur en eau locale. En effet, en se basant sur les résultats précédents, il est possible de considérer que cette grandeur peut être utilisée comme un indicateur du vieillissement. Après avoir instrumenté une éprouvette, la teneur en eau locale sera calculée, à partir de l'indice de réfraction mesuré, à l'aide du modèle de Maxwell-Garnett qui prend en compte des inclusions sphériques d'eau dans une matrice époxy. Ce modèle optique décrit l'évolution de l'indice de réfraction d'un matériau composite. Pour vérifier la bonne tenue de ce modèle, la teneur en eau estimée via la mesure d'indice de réfraction sera comparée avec celle obtenue à l'aide des essais gravimétriques.

2. Cinétique de diffusion d'eau

Dans cette partie, la cinétique de diffusion d'eau dans l'adhésif est étudiée. Pour caractériser la durabilité d'un assemblage collé en immersion, il est nécessaire de connaître les propriétés diffusives du joint de colle. Dans un premier temps, l'idée est de déterminer la cinétique macroscopique à l'aide d'essais gravimétriques. Dans un second temps, le champ de teneur en eau locale pourra être calculé à l'aide d'un modèle analytique dont les paramètres seront identifiés sur les courbes macroscopiques.

2.1. Cinétique de sorption macroscopique

2.1.1 Conditions de vieillissement

Premièrement, il est nécessaire de choisir les conditions de vieillissement. Les conditions de service industrielles pour les applications hydroliennes sont les suivantes : immersion dans de l'eau de mer (salinité ≈ 35 grammes de sel par litre d'eau) comprise entre -2 °C et 25 °C à une profondeur de 70 m, c'est-à-dire à une pression de 7 bars. En se basant sur ces conditions réelles, des conditions d'étude en laboratoire peuvent être déterminées. Pour des raisons pratiques (fabrication et contrôle de l'eau), l'immersion est réalisée dans de l'eau déminéralisée. En effet, il a été montré dans la littérature que la cinétique de diffusion d'eau est légèrement plus rapide en eau déminéralisée (Deroiné et al., 2014), nous restons alors dans un cadre conservatif. Concernant la température des essais, la plage comprise entre -2 °C et 25 °C auraient impliqué des temps de diffusion beaucoup trop longs à l'échelle du temps de l'étude. Sachant que la diffusion est un phénomène thermoactivé et compte tenu de la température de transition vitreuse mesurée sur la colle après mise en œuvre (≈ 100 °C) et de la température de post-cuisson retenue (60 °C), la température de 40 °C semble être un bon compromis. Enfin, concernant la pression d'étude, (Humeau et al., 2016) ont montré qu'il n'y avait que peu de changement de cinétique de diffusion d'eau au sein d'une résine époxy entre 1 et 500 bars (Figure III-1).

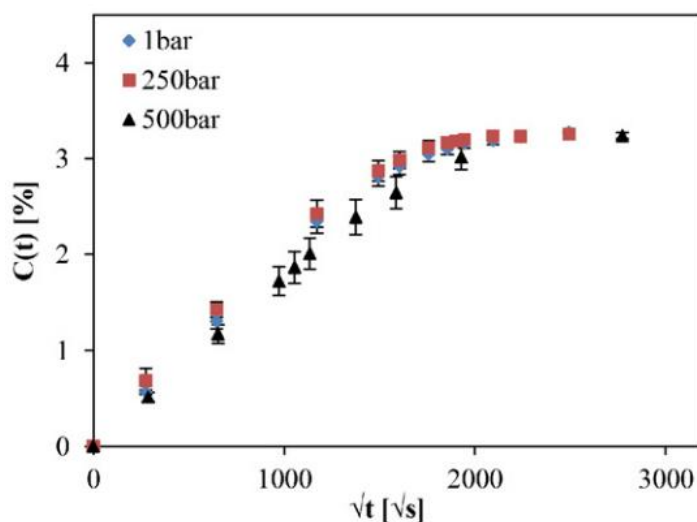


Figure III-1. Évolution de la teneur en eau macroscopique $C(t)$ en fonction de la racine carré du temps lors de l'immersion d'une résine époxy pour différentes pressions hydrostatiques (Humeau et al., 2016)

Pour récapituler, les éprouvettes seront immergés quelques centimètres sous la surface de l'eau, donc aux alentours de la pression atmosphérique (≈ 1 bar), dans un bain thermostaté en acier inoxydable de chez Huber contenant 30 L d'eau déminéralisée à 40 °C.

2.1.2 Mise en œuvre et conditionnement des éprouvettes

Le mélange résine/durcisseur est réalisé à l'aide du mélangeur planétaire présenté dans le chapitre précédent (§ 2.1.3). Ce mélange est placé dans des moules en PTFE afin de fabriquer des disques de 70 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur. Avec ces dimensions, l'interprétation des résultats est facilitée. En effet, la diffusion peut y être considérée majoritairement unidirectionnelle dans le sens de l'épaisseur (épaisseur \ll diamètre). Suite au moulage, les éprouvettes ont subies le cycle de mise en œuvre défini dans le chapitre 2 : 24 heures en conditions ambiantes suivies d'une post cuisson de 24 heures à 60 °C dans une étuve.

Pour caractériser une cinétique de diffusion d'eau, il est nécessaire que le champ de teneur en eau des éprouvettes soit connu et homogène au début de l'essai. Dans ce cadre, un conditionnement au sein d'un dessiccateur positionné dans une étuve à 40 °C a été réalisé. La température sélectionnée permet de se mettre dans les mêmes conditions que le vieillissement. Lors de ce conditionnement, un enregistreur de données a été positionné au sein du dessiccateur afin de contrôler l'humidité ($RH \approx 10\%$) et la température ($T \approx 40\text{ °C}$). La masse de quatre éprouvettes a été suivie régulièrement à l'aide d'une balance de précision ($\approx 10^{-5}\text{ g}$). À l'aide de l'équation (I-3), qui représente la relation entre la teneur en eau macroscopique d'une éprouvette et sa masse, il est alors possible de calculer la teneur en eau macroscopique des quatre éprouvettes (Figure III-2). Pour réaliser ce calcul, la masse initiale des éprouvettes est celle mesurée au début du conditionnement.

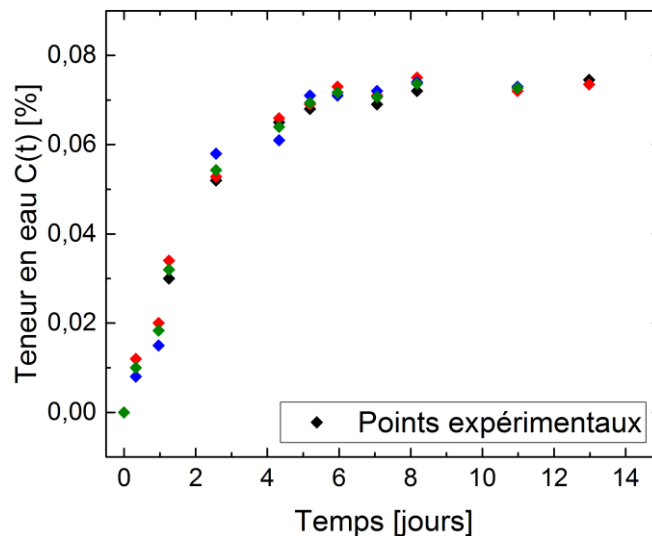


Figure III-2. Évolution de la teneur en eau macroscopique $C(t)$ en fonction du temps de conditionnement par essais gravimétriques

Les résultats de la Figure III-2 montrent une augmentation de la teneur en eau des éprouvettes lors des 5 premiers jours. Cette teneur en eau semble se stabiliser aux alentours de 0,07 % pour 2 semaines de conditionnement. La stabilisation permet de considérer que le champ de teneur en eau au sein de l'éprouvette est homogène. Par la suite, avant tout vieillissement, un conditionnement de deux semaines dans un dessiccateur à 40 °C est réalisé. Dans le reste de cette étude, lors du calcul de la teneur en eau macroscopique, la masse initiale m_0 des éprouvettes considérée est celle mesurée à la fin du conditionnement.

2.1.3 Cinétique de diffusion macroscopique

Suite au conditionnement, six disques ont été immergés dans de l'eau déminéralisée à 40 °C et leur masse a été mesurée périodiquement pendant 700 jours d'immersion. L'évolution de la teneur en eau macroscopique $C(t)$ a pu être déterminée (Figure III-3).

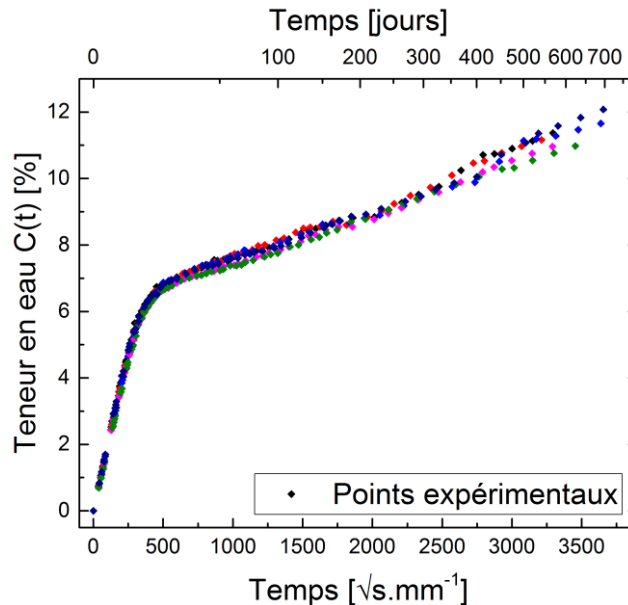


Figure III-3. Cinétique de sorption de l'adhésif lors d'une immersion en eau déminéralisée à 40 °C

Les résultats de la Figure III-3 montrent une première phase de prise en eau linéaire. Ensuite, la teneur en eau continue d'augmenter de manière plus lente. Après 700 jours d'immersion, la courbe ne se stabilise toujours pas montrant que la saturation n'est pas encore atteinte. Le changement de pente à environ 7 % de teneur en eau sans palier horizontal montre que la cinétique de sorption s'éloigne du modèle de Fick, modèle le plus couramment utilisé. Deux autres modèles permettant de reproduire cette allure sont ici explorés : le modèle Dual-Fick et le modèle de Langmuir. Dans la suite, l'idée est de comparer ces deux modèles macroscopiquement dans un premier temps, puis leur champ de teneur en eau locaux calculés respectifs.

2.1.4 Le modèle Dual-Fick

Pour identifier les paramètres du modèle de diffusion Dual-Fick, la solution analytique du modèle donnant l'expression de la teneur en eau globale en fonction du temps est utilisée. Cette équation est rappelée ici :

$$C(t) = \sum_{i=1}^2 \left[C_{si} \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[-(2n+1)^2 \pi^2 \cdot \frac{D_i \cdot t}{e^2} \right] \right) \right] \quad (\text{III-1})$$

L'identification est réalisée sur chaque éprouvette en minimisant l'écart au sens des moindres carrés (méthode d'optimisation à gradient : algorithme de Levenberg Marquardt). En moyennant les résultats et en utilisant son erreur type, il est possible de tracer un spectre de réponse (Figure III-4).

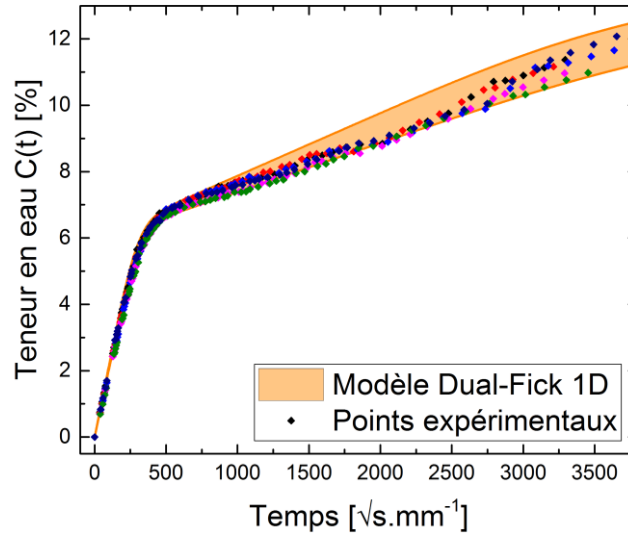


Figure III-4. Identification des paramètres de diffusion de l'adhésif à l'aide du modèle Dual-Fick 1D

Les paramètres identifiés sont répertoriés dans le Tableau III-1.

D_1 (mm ² .s ⁻¹)	$(1,74 \pm 0,04).10^{-6}$
C_{s1} (%)	$5,95 \pm 0,03$
D_2 (mm ² .s ⁻¹)	$(9,01 \pm 1,10).10^{-9}$
C_{s2} (%)	$7,23 \pm 0,45$

Tableau III-1. Paramètres identifiés du modèle de diffusion Dual-Fick

Les paramètres D_1 , C_{s1} et D_2 , C_{s2} représentent respectivement les paramètres du premier et du second processus de diffusion du modèle Dual-Fick. Le premier processus est généralement assimilé à une diffusion au sein des volumes libres du polymère et le second processus à un mécanisme réactionnel des molécules d'eau avec les sites polaires.

Maintenant que les paramètres de la cinétique de sorption sont identifiés à l'aide du modèle Dual-Fick, une identification est réalisée avec le modèle de Langmuir.

2.1.5 Le modèle de Langmuir

Pour identifier les paramètres du modèle de diffusion de Langmuir, la solution analytique du modèle donnant l'expression de la teneur en eau globale en fonction du temps est utilisée. Cette équation est rappelée ici :

$$C(t) = C_{\text{sat}} \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{r_1^+ \exp(-r_1^- t) - r_1^- \exp(-r_1^+ t)}{l(r_1^+ - r_1^-)} + \frac{8}{\pi^2} \frac{\kappa\varphi}{\gamma + \varphi} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\exp(-r_1^- t) - r_1^- \exp(-r_1^+ t)}{l(r_1^+ - r_1^-)} \right) \quad (\text{III-2})$$

$$\text{Avec } r_1^{\pm} = \frac{1}{2} \left[(\kappa l^2 + \gamma + \varphi) \pm \sqrt{(\kappa l^2 + \gamma + \varphi)^2 - 4\kappa\varphi l^2} \right] \text{ et } \kappa = \frac{\pi^2 D}{e^2}$$

L'identification est réalisée sur chaque éprouvette de la même manière que précédemment (Figure III-5).

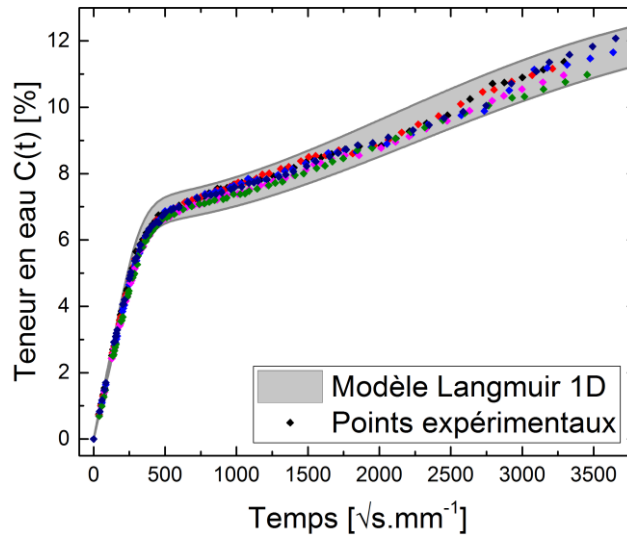


Figure III-5. Identifications des paramètres de diffusion de l'adhésif à l'aide du modèle de Langmuir 1D

Les paramètres identifiés sont répertoriés dans le Tableau III-2.

D ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$)	$(1,44 \pm 0,02).10^{-6}$
C_{sat} (%)	$13,18 \pm 0,46$
γ (-)	$(2,15 \pm 0,07).10^{-8}$
φ (-)	$(2,34 \pm 0,19).10^{-8}$

Tableau III-2. Paramètres identifiés du modèle de diffusion de Langmuir

Maintenant que l'identification macroscopique est réalisée à l'aide des deux modèles, il est possible de les comparer.

2.1.6 Comparaison entre les modèles : Dual-Fick et Langmuir

Macroscopiquement, les deux modèles permettent de représenter fidèlement les résultats expérimentaux (Figure III-4, Figure III-5), il est possible de les comparer (Figure III-6).

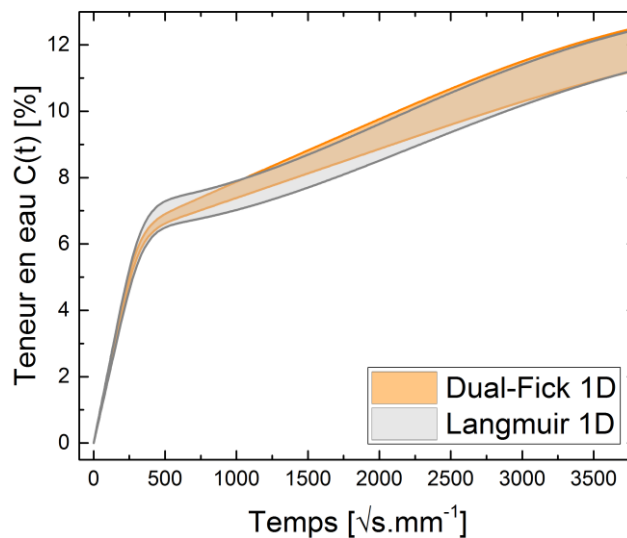


Figure III-6. Comparaison des modèles de diffusion Dual-Fick et Langmuir sur la teneur en eau macroscopique

La Figure III-6 montre un écart moyen sur les moyennes de 2,9 % entre les deux modèles. D'un point de vue macroscopique, il n'y a donc pas de différence notable.

En utilisant les paramètres de diffusion identifiés sur les deux modèles, il est possible de déterminer les champs de teneur en eau locaux.

2.2. Champ de teneur en eau locale

2.2.1. Le modèle Dual-Fick

En considérant une diffusion unidirectionnelle dans le sens de l'épaisseur z d'une éprouvette de 2 mm, le profil du champ de teneur en eau locale peut être calculé à l'aide de la solution analytique locale du modèle Dual-Fick et des paramètres identifiés précédemment (Tableau III-1). Cette solution locale relie la teneur en eau locale en fonction du temps et de la position dans l'éprouvette. L'équation est rappelée ici :

$$c(z, t) = \sum_{i=1}^2 \left[C_{si} \left(1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \left[-(2n+1)^2 \pi^2 \cdot \frac{D_i \cdot t}{e^2} \right] \cos \left[(2n+1) \pi \frac{z_i}{e} \right] \right) \right] \quad (\text{III-3})$$

Les conditions aux limites sont fixées par la teneur en eau à saturation, qui est représentée par la somme des capacités d'absorption maximale des deux processus de diffusion présents dans le modèle utilisé : $C_{s1} + C_{s2}$. Les résultats calculés sont illustrés Figure III-7.

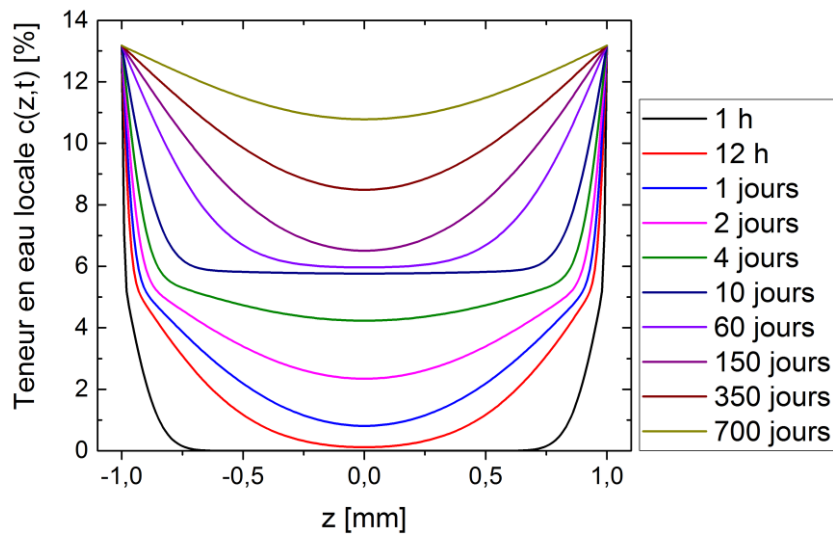


Figure III-7. Évolution de la teneur en eau locale $c(z,t)$ en fonction de la position z dans une éprouvette de 2 mm d'épaisseur pour différents temps d'immersion avec le modèle Dual-Fick

Les résultats de la Figure III-7 montrent que pour des temps d'immersion courts, les molécules d'eau ont seulement diffusés dans des zones proches des surfaces exposées. En augmentant le temps d'immersion, les molécules d'eau atteignent le cœur de l'éprouvette et les gradients diminuent de plus en plus dans l'épaisseur. Pour 700 jours d'immersion, l'éprouvette n'est pas saturée, il reste encore un gradient de teneur en eau locale.

2.2.2. Le modèle de Langmuir

Le profil du champ de teneur en eau locale $c(z,t)$ peut être calculé à l'aide de la solution analytique locale du modèle de Langmuir et des paramètres identifiés précédemment (Tableau III-2). Cette solution est rappelée ici :

$$c(z, t) = N_{\text{liée}}(z, t) + n_{\text{libre}}(z, t)$$

$$\text{Avec } N_{\text{liée}}(z, t) = N_{\text{sat}} \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{l=1}^{\infty(ODD)} \frac{(-1)^{\frac{l-1}{2}}}{l(r_1^+ - r_1^-)} [r_1^+ \exp(-r_1^- t) - r_1^- \exp(-r_1^+ t)] \cos\left(\frac{\pi l z}{e}\right) \right\}$$

$$\text{et } n_{\text{libre}}(z, t) = n_{\text{sat}} \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{l=1}^{\infty(ODD)} \frac{(-1)^{\frac{l-1}{2}}}{l(r_1^+ - r_1^-)} [r_1^+ \exp(-r_1^- t) - r_1^- \exp(-r_1^+ t)] \cos\left(\frac{\pi l z}{e}\right) \right. \quad (\text{III-4})$$

$$\left. + \frac{4}{\pi \varphi} \sum_{l=1}^{\infty(ODD)} \frac{(-1)^{\frac{l-1}{2}}}{l(r_1^+ - r_1^-)} (r_1^+ r_1^-) [\exp(-r_1^- t) - \exp(-r_1^+ t)] \cos\left(\frac{\pi l z}{e}\right) \right\}$$

Les conditions aux limites sont fixées par la teneur en eau à saturation : C_{sat} . Les résultats calculés sont illustrés Figure III-8.

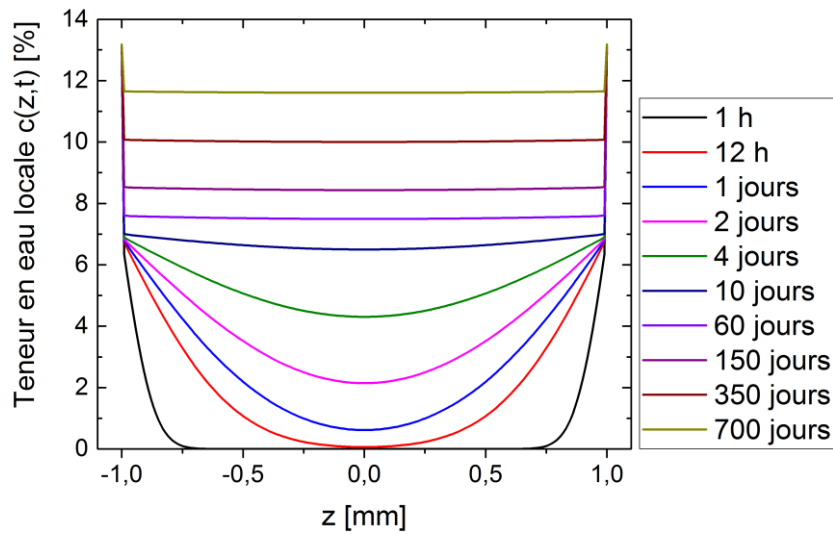


Figure III-8. Évolution de la teneur en eau locale $c(z,t)$ en fonction de la position z dans une éprouvette de 2 mm d'épaisseur pour différents temps d'immersion avec le modèle de Langmuir

Pour des temps d'immersion supérieur à 10 jours, il y a la présence d'un gradient de teneur en eau élevé sur les bords de l'éprouvette, tandis qu'au cœur la teneur en eau semble constante.

2.2.3. Comparaison entre les modèles : Dual-Fick et Langmuir

En utilisant les résultats précédents sur la teneur en eau locale, il est possible de comparer les champs calculés à l'aide des deux modèles (Figure III-9).

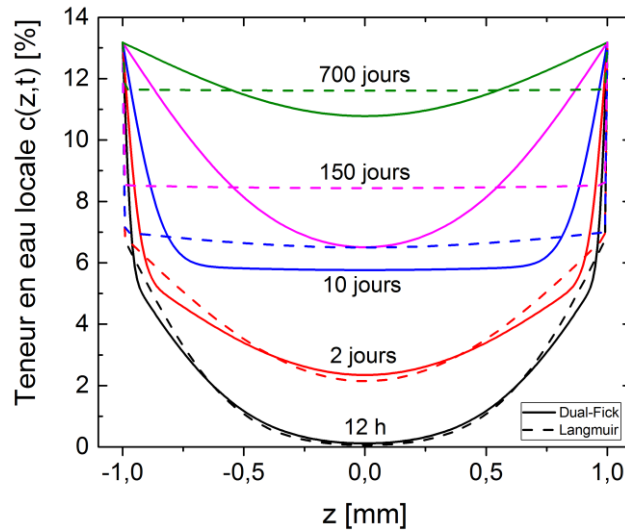


Figure III-9. Comparaison du champ de teneur en eau locale $c(z,t)$ en fonction de la position z dans une éprouvette de 2 mm d'épaisseur pour différents temps d'immersion entre le modèle Dual-Fick (trait plein) et le modèle de Langmuir (trait pointillé)

Bien que macroscopiquement les deux modèles permettent d'obtenir des résultats très proches (Figure III-6), localement les champs de teneur en eau sont différents. La différence de teneur en eau locale entre les deux modèles est fortement dépendante du temps d'immersion de l'éprouvette (Figure III-9). En effet, pour des temps courts, les champs calculés à l'aide des deux modèles sont très proches, par contre une différence de presque 20 % est calculée pour des temps d'immersion supérieur à 10 jours. Les champs mécaniques entraînés par la diffusion d'eau dépendent des valeurs locales. Le choix entre le modèle de Langmuir et le modèle Dual-Fick est donc important, les champs mécaniques calculés sont fortement influencés par ce choix. Pour essayer d'expliquer la différence observée, il faut s'intéresser aux paramètres identifiés. En effet, étant donné que la cinétique de sorption n'a pas atteint la saturation, il existe une multitude de solutions permettant de reproduire la cinétique macroscopique, que ce soit avec le modèle Dual-Fick (Cocaud et al., 2018) ou le modèle de Langmuir (quatre paramètres à identifier). Le choix du jeu de paramètres joue un rôle important sur le profil local de la teneur en eau. Cette piste n'a pas été explorée dans cette étude, et un seul jeu de paramètre a été retenu pour chacun des modèles.

Pour ce jeu de paramètres, les profils calculés par le modèle de Langmuir ne semblent pas réalistes. En effet, la présence d'un gradient de teneur en eau élevé sur des couches proche des bords risquent d'entraîner une concentration de contrainte élevée dans cette zone, ce qui est difficilement explicable physiquement. Ce constat n'est valable que pour l'adhésif étudié, étant donné que le champ de teneur en eau est fortement dépendant des paramètres identifiés sur la cinétique macroscopique (Tableau III-2).

Au niveau du champ de teneur en eau locale, le modèle Dual-Fick semble plus adapté pour l'adhésif étudié. De plus, d'un point de vue pratique, le modèle Dual-Fick est plus simple à implémenter dans un logiciel de calcul par élément finis. En effet, ces logiciels possèdent généralement un module de thermique. Les équations du modèle de Fick étant semblables aux équations de Fourier, il suffit d'y adapter la variable dans le cas où le problème à représenter est isotherme. En réalisant deux simulations et en sommant les résultats, le modèle Dual-Fick peut être représenté. En conclusion, seul ce modèle sera utilisé dans la suite de ces travaux.

Le modèle pour représenter la cinétique de sorption est maintenant fixé, pour essayer de comprendre au mieux le phénomène de diffusion d'eau, un essai de désorption a été réalisé. Il permet de vérifier la réversibilité du phénomène de diffusion d'eau.

2.3. Cinétique de désorption

Après 200 jours d'immersion ($C(t) \approx 9\%$), trois éprouvettes ont été prélevées et mises en désorption. Pour cela, elles ont été positionnées dans un dessiccateur au sein d'une étuve à $40\text{ }^\circ\text{C}$. La masse de ces éprouvettes a été mesurée périodiquement. Un enregistreur de données a été positionné dans le dessiccateur afin de contrôler la température et le taux d'humidité relative ($RH \approx 10\%$). La teneur en eau $C(t)$ peut alors être calculée, pour rappel la masse initiale utilisée m_0 est la masse mesurée avant la sorption (Figure III-10).

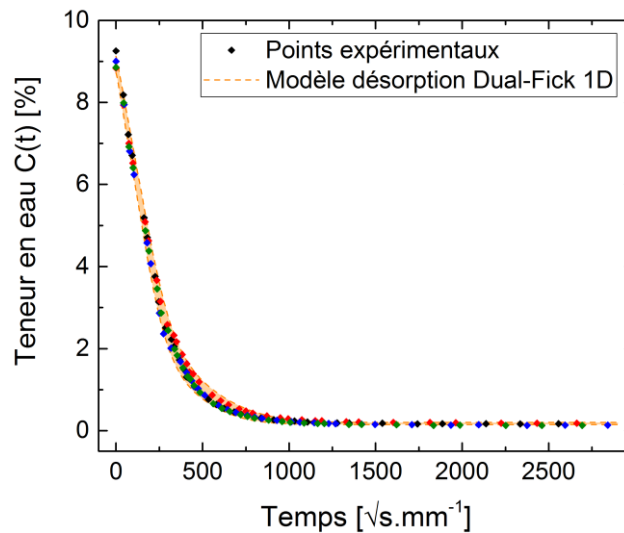


Figure III-10. Évolution de la teneur en eau lors de la désorption

Afin de modéliser les résultats de la Figure III-10, le modèle Dual-Fick est également utilisé. La différence avec la cinétique de sorption provient des conditions aux limites lors de la résolution de l'équation différentielle du modèle (III-1). En considérant une désorption 1D avec une teneur en eau initiale C_{ini} , la résolution est la suivante :

$$C(t) = \sum_{i=1}^2 \left[(C_{i,res} - C_{i,ini}) \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \exp \left[-(2n+1)^2 \pi^2 \cdot \frac{D_{i,désorption} \cdot t}{e^2} \right] \right) + C_{i,ini} \right] \quad (\text{III-5})$$

où $C_{1,ini}$ et $C_{2,ini}$ représentent respectivement la teneur en eau initiale avant désorption du premier et second processus de diffusion, $C_{1,res}$ et $C_{2,res}$ les teneurs en eau résiduelles et $D_{1,désorption}$ et $D_{2,désorption}$ les coefficients de désorption. L'identification est réalisée sur chaque éprouvette en minimisant l'écart au sens des moindres carrés. Les paramètres sont répertoriés dans le Tableau III-3 suivant :

$D_{1,désorption}$ ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$(3,75 \pm 0,40) \cdot 10^{-6}$
$C_{1,ini}$ (%)	$5,95 \pm 0,04$
$C_{1,res}$ (%)	0
$D_{2,désorption}$ ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$(7,18 \pm 1,19) \cdot 10^{-7}$
$C_{2,ini}$ (%)	$3,03 \pm 0,20$
$C_{2,res}$ (%)	$0,18 \pm 0,02$

Tableau III-3. Paramètres identifiés du modèle de désorption Dual-Fick

La concentration d'eau initiale, avant désorption, correspond à la somme de $C_{1,ini}$ et $C_{2,ini}$. Lors du premier processus $C_{1,ini}$ est égale à la concentration d'eau identifiée lors de la sorption C_{s1} . Comme indiqué précédemment, ce premier processus peut être assimilé à la présence de molécules d'eau dans un état libre. En fin de désorption, elles sont totalement désorbées ($C_{1,res} = 0 \%$). Concernant le second processus, comme les éprouvettes n'ont pas atteint la saturation, $C_{2,ini}$ est différente de C_{s2} , mais correspond à la teneur en eau macroscopique du second processus C_2 à l'instant t . Il est également important de noter que la concentration résiduelle de ce second processus n'est pas nulle ($C_{2,res} = 0,18 \%$). En s'intéressant aux vitesses de diffusion, le phénomène de désorption est plus rapide que celui de sorption. En effet, les coefficients de sorption sont plus faibles que ceux de désorption : $D_1 < D_{1,désorption}$ et $D_2 < D_{2,désorption}$. Ce résultat a déjà été observé dans la littérature (Mubashar et al., 2009, Lin & Chen, 2005). Ils considèrent que les molécules d'eau ont plus de facilité à être désorbées que absorbées.

Suite à cette désorption, un nouveau cycle de sorption a été réalisé. L'objectif est de comparer la cinétique de cette seconde sorption avec la première.

2.4. Cinétique de seconde sorption

Trois éprouvettes ayant subies une désorption (Figure III-10) ont de nouveau été immergés dans de l'eau déminéralisée à 40 °C. Des essais gravimétriques ont permis de déterminer la cinétique de cette deuxième sorption (Figure III-11).

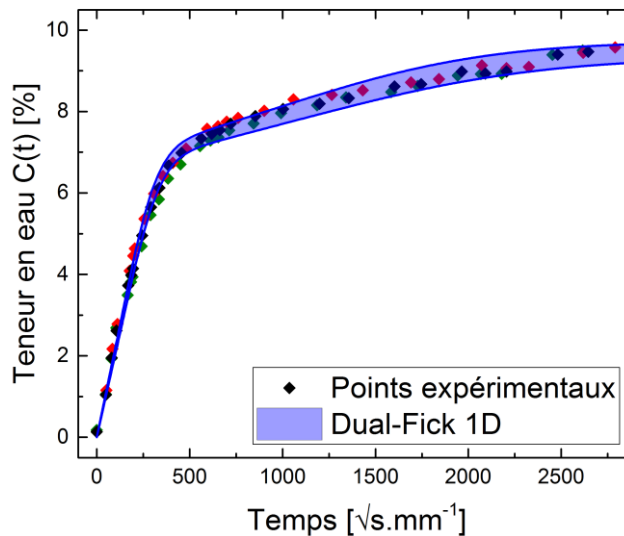


Figure III-11. Évolution de la teneur en eau lors de la seconde sorption

A l'instar de la première sorption, cette seconde sorption ne suit pas un comportement fickien. Il est possible de modéliser la cinétique avec un modèle Dual-Fick. Les paramètres $D_{1,sorption2}$, $D_{2,sorption2}$, $C_{s1,sorption2}$ et $C_{s2,sorption2}$ identifiés sont répertoriés dans le Tableau III-4 :

$D_{1,sorption2}$ ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$)	$(1,82 \pm 0,08).10^{-6}$
$C_{s1,sorption2}$ (%)	$6,58 \pm 0,09$
$D_{2,sorption2}$ ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$)	$(4,05 \pm 0,49).10^{-8}$
$C_{s2,sorption2}$ (%)	$2,93 \pm 0,10$

Tableau III-4. Paramètres identifiés du modèle de diffusion Dual-Fick pour la seconde sorption

En utilisant les paramètres identifiés grâce au modèle Dual-Fick, il est possible de comparer macroscopiquement la teneur en eau entre la première et la seconde sorption. Cette comparaison est illustrée (Figure III-12).

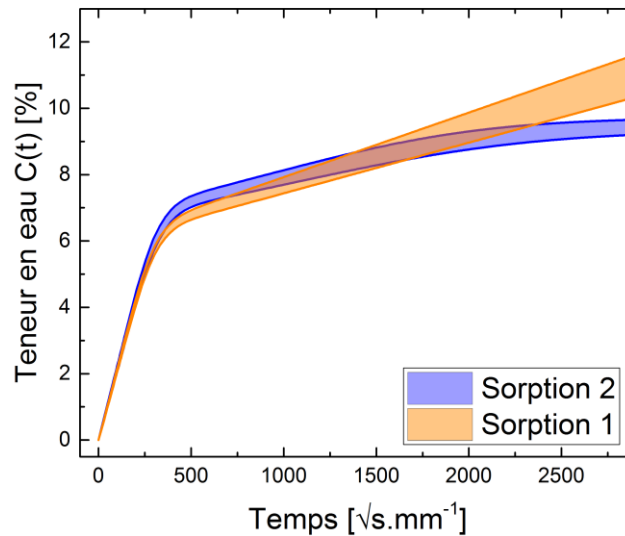


Figure III-12. Comparaison des cinétiques identifiées (1^{ère} sorption et 2^{ème} sorption)

Les résultats de la Figure III-12 montrent une différence de cinétique de diffusion entre les deux sorptions. La diffusion d'eau semble plus rapide lors de la seconde sorption pour des temps d'immersion court. Pour se rendre compte de cette différence, il est intéressant de tracer le cycle complet de vieillissement.

2.5. Cycle de sorption/désorption en immersion

Pour récapituler les différents résultats obtenus, il est possible de tracer directement sur une même figure : première sorption + désorption + seconde sorption (Figure III-13).

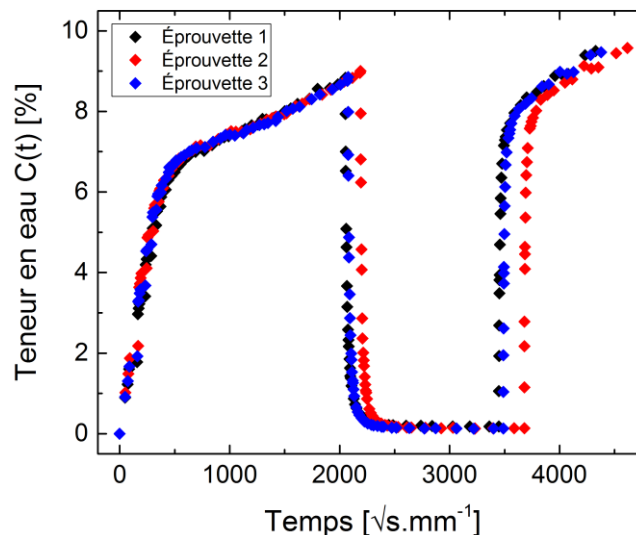


Figure III-13. Cycle complet : 2 sorptions + 1 désorption

Les résultats de la Figure III-13 mettent de nouveau en évidence une différence de cinétique entre la première et la seconde sorption. Les coefficients de diffusion des deux sorptions et de la désorption peuvent être comparés (Figure III-14).

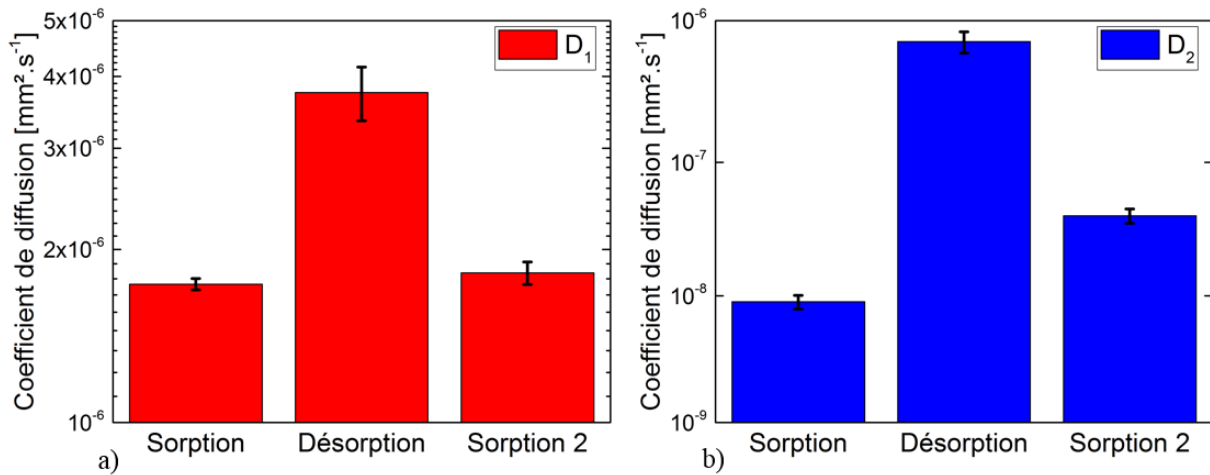


Figure III-14. Comparaison entre les coefficients de diffusion D_1 ; D_2 de la première sorption, de la désorption et de la seconde sorption

Les résultats de la Figure III-14 mettent en évidence des coefficients de diffusion D_1 , D_2 nettement supérieur pour la phase de désorption. Concernant les deux sorptions, il n'y a pas de différence notable au niveau du coefficient D_1 . Cependant, le coefficient D_2 est supérieur lors de la seconde sorption. Ces résultats sont en accord avec les travaux de (Lin & Chen, 2005) sur une résine époxy soumise à un environnement humide à 85 % d'humidité et à 85 °C. Ils expliquent cette différence par un changement de propriétés du matériau, provenant d'un changement de la structure moléculaire causé par le cycle de sorption/désorption.

Dans notre cas, pour essayer de comprendre ces résultats, des essais mécaniques au cours du vieillissement ont permis de déterminer l'effet de la diffusion d'eau sur les propriétés mécaniques de l'adhésif. Ces essais ont également été réalisés après le cycle sorption/désorption.

3. Effet de l'eau sur l'adhésif

Pour le moment, seule la cinétique de diffusion d'eau est connue, il est également important de caractériser l'effet de l'eau sur le comportement mécanique de l'adhésif. Pour cela, des essais DMA et des mesures de gonflement hygroscopique sont réalisés. Les résultats permettront de quantifier la chute de la température de transition vitreuse et du module élastique lors de l'immersion.

3.1. Évolution des propriétés mécaniques lors du vieillissement

Dans cette partie, l'évolution de la température de transition vitreuse et du module élastique en fonction de la teneur en eau est caractérisée. Comme vu dans le premier chapitre, lors du vieillissement d'un matériau polymère, les propriétés mécaniques dépendent de la teneur en eau du matériau. Dans ces travaux, la température de transition vitreuse et le module élastique ont été déterminés grâce à des essais DMA pour les différents temps d'immersion représentés sur la Figure III-15.

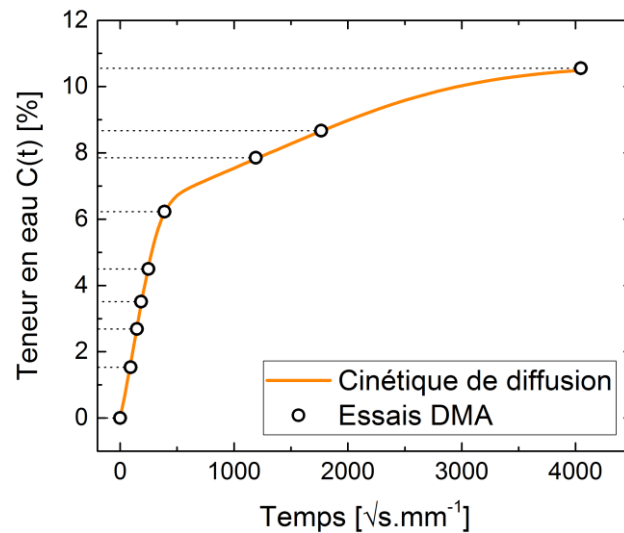


Figure III-15. Essais DMA au cours de la diffusion d'eau

Pour réaliser les essais, des éprouvettes parallélépipédiques de 2 mm x 4 mm x 20 mm ont été découpées dans des disques de 70 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur (Figure III-16).

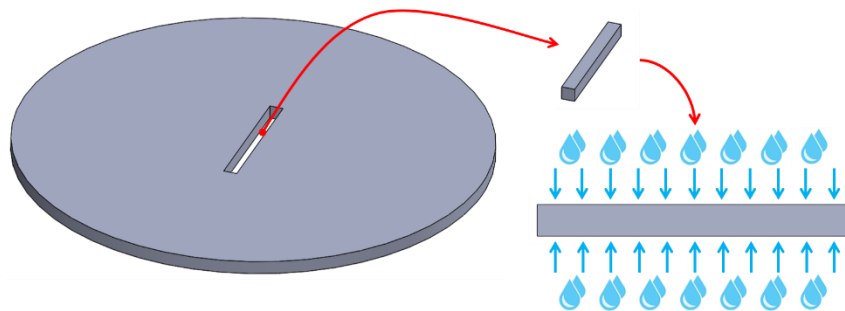


Figure III-16. Barreaux parallélépipédiques pour les essais DMA découpés dans des disques ayant subi un vieillissement en immersion

Les éprouvettes sont sollicitées en traction. Les paramètres d'essais DMA sont les mêmes que ceux utilisés dans le chapitre 2.

3.1.1. L'effet de l'eau sur la température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse est déterminée à partir du pic du facteur d'amortissement $\tan \delta$ (Figure III-17). Il est important de noter que la montée en température lors de l'essai peut entraîner une désorption de l'eau. Pour contrôler ce phénomène, les masses des éprouvettes ont été mesurées avant et après essai. En moyenne, une désorption de 0,07 % d'eau est observée. Dans la suite, ce phénomène de désorption sera considéré négligeable devant la teneur en eau totale des éprouvettes.

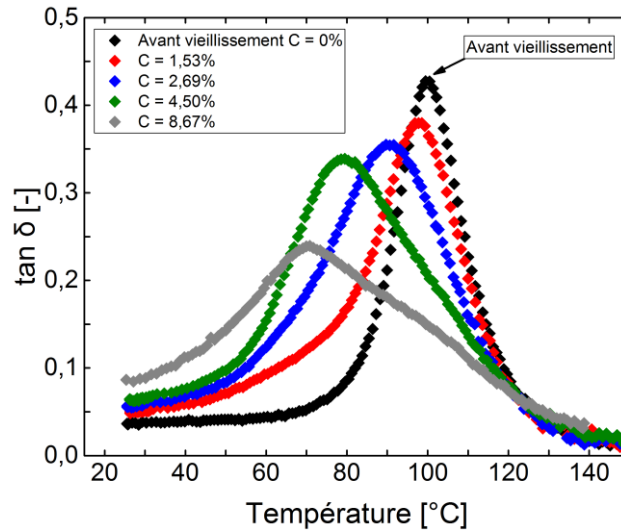


Figure III-17. Évolution du facteur d'amortissement $\tan \delta$ en fonction de la température pour différentes teneurs en eau

Les résultats de la Figure III-17 montrent un décalage du pic du facteur d'amortissement vers des températures plus faibles en fonction de la teneur en eau. Ceci est dû au vieillissement hydrique qui entraîne une chute de la température de transition vitreuse. Pour chaque teneur en eau macroscopique trois éprouvettes ont été testées. Les résultats obtenus sur la T_g peuvent être tracés en fonction de la teneur en eau macroscopique des éprouvettes (Figure III-18).

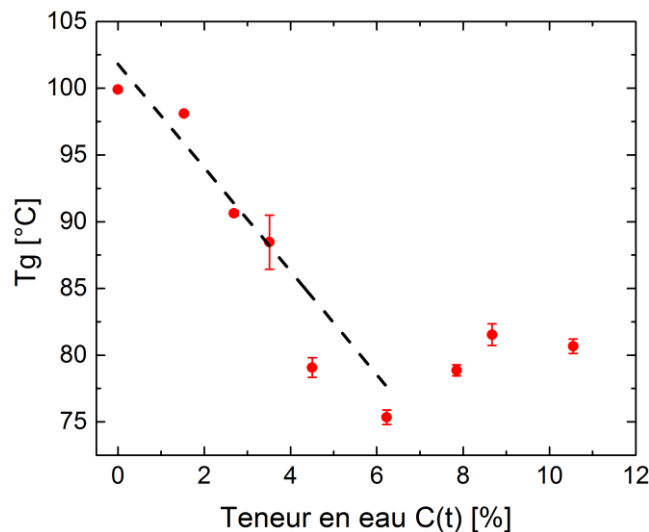


Figure III-18. Évolution de la T_g en fonction de la teneur en eau macroscopique

Les résultats de la Figure III-18 montrent une forte dépendance de la température de transition vitreuse avec la teneur en eau macroscopique. Dans un premier temps, cette température semble diminuer de manière linéaire (courbe en noir) avec la teneur en eau jusqu'aux alentours de 6%. Puis une légère augmentation ($\approx 5^\circ\text{C}$) est observée avant une stabilisation aux alentours de 80°C . La chute de température de transition vitreuse a été expliquée dans le premier chapitre, elle provient d'un vieillissement physique, l'effet est en théorie réversible. Pour essayer de comprendre cette légère augmentation, des essais DMA ont été réalisés sur une éprouvette ayant subi une première sorption en immersion suivi d'une désorption. Nous avons comparé l'évolution du facteur d'amortissement $\tan \delta$ en fonction de la température pour une éprouvette avant vieillissement et après le cycle de sorption/désorption (Figure III-19).

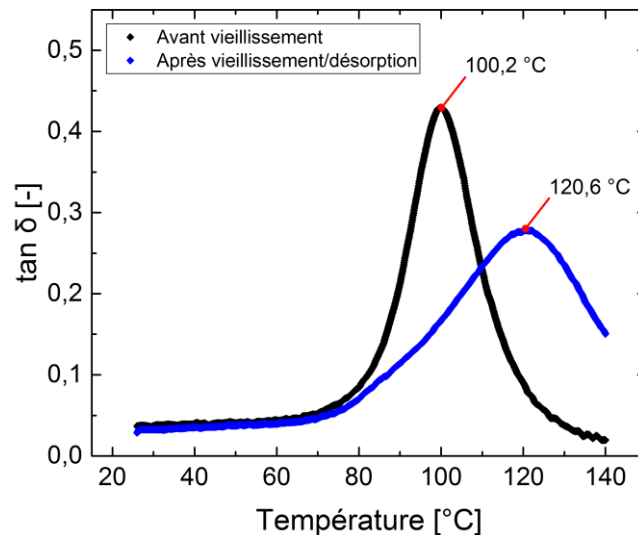


Figure III-19. Évolution du facteur d'amortissement $\tan \delta$ en fonction de la température pour deux éprouvettes : avant immersion et après le cycle sorption/désorption

Il y a donc une augmentation significative de la T_g (≈ 20 °C) avant et après le cycle de sorption/désorption. Ce résultat confirme la légère augmentation observée sur la Figure III-18 après 6 % de teneur en eau. Avant d'expliquer cette augmentation (§ 3.1.3), l'effet de l'eau sur le module élastique est étudié.

3.1.2. L'effet de l'eau sur le module élastique

Dans cette partie, l'évolution du module élastique au cours de la diffusion d'eau est étudiée. À partir du module effectif global mesuré sur une éprouvette, il est proposé une méthodologie pour déterminer son comportement local.

a. Analyse du comportement mécanique global

L'évolution du module élastique global en fonction de la température peut être tracée pour différentes teneurs en eau macroscopiques (Figure III-20).

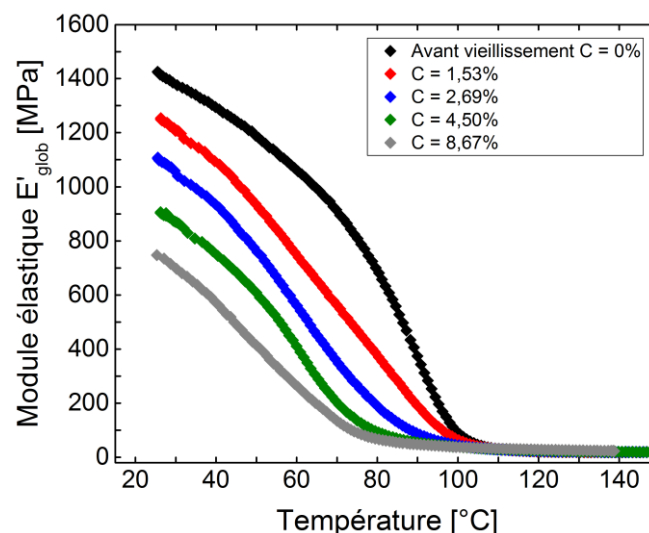


Figure III-20. Évolution du module élastique E'_{glob} en fonction de la température pour différentes teneurs en eau pour certaines éprouvettes

Tout d'abord quel que soit la teneur en eau, le module élastique chute en fonction de la température. Les résultats montrent également une forte dépendance du module à la teneur en eau. L'évolution de ce module à la température ambiante peut alors être tracée en fonction de la teneur en eau macroscopique des éprouvettes (Figure III-21). Pour chaque teneur en eau macroscopique, trois éprouvettes ont été testées.

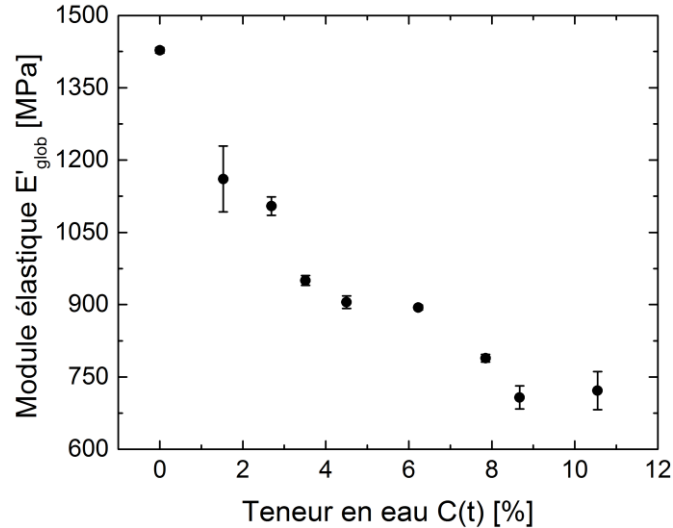


Figure III-21. Évolution du module élastique global E'_{glob} (à 25 °C) en fonction de la teneur en eau macroscopique

Le résultat de la Figure III-21 montre une chute importante (≈ 650 MPa) du module élastique de l'adhésif en fonction de la teneur en eau macroscopique. Le phénomène de plastification, présenté dans le chapitre 1 (§ 3.3.1), peut expliquer cette chute de rigidité. Par contre, contrairement à la température de transition vitreuse, il n'y a pas de ré-augmentation du module lors du vieillissement.

Pour vérifier l'hypothèse de la plastification, phénomène qui est réversible, des essais DMA ont été réalisés sur une éprouvette ayant subi une première sorption en immersion suivi d'une désorption. Il est alors possible de comparer l'évolution du module élastique en fonction de la température pour une éprouvette avant vieillissement et après le cycle de sorption/désorption (Figure III-22).

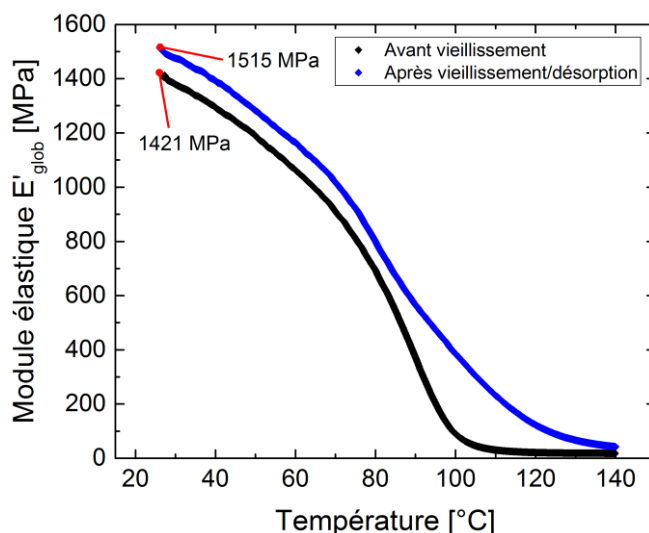


Figure III-22. Évolution du module élastique global E'_{glob} en fonction de la température pour deux éprouvettes : avant immersion et après le cycle sorption/désorption

Tout d'abord, la chute du module observé lors du vieillissement semble réversible. En effet, l'adhésif possède un module plus élevé après désorption, son augmentation en température ambiante est proche de 100 MPa. Ce résultat confirme ce qui a été observé sur la température de transition vitreuse (Figure III-18), à savoir une augmentation après la désorption. De la même manière que pour la T_g , cette augmentation sera expliquée dans la suite de ce chapitre (§ 3.1.3).

Il est important de noter que les résultats de la Figure III-21 donnent une information globale sur l'éprouvette, c'est-à-dire les propriétés macroscopiques effectives de l'éprouvette pour une teneur en eau globale. Étant donné que les essais ont été réalisés durant la phase transitoire du phénomène de diffusion d'eau, il existe un gradient de teneur en eau dans l'épaisseur. Par la suite, l'objectif est de déterminer l'évolution du comportement mécanique locale (module élastique) avec la teneur en eau locale.

b. Analyse du comportement mécanique local

Au cours de l'immersion, le phénomène de diffusion d'eau augmente la teneur en eau locale et entraîne de ce fait une chute du module élastique, notamment par effet de plastification. L'hypothèse effectuée ici est de considérer que la vitesse de diminution du module peut directement être reliée à la vitesse de diffusion d'eau. On rappelle que l'adhésif suit un comportement Dual-Fick qui modélise deux phénomènes de diffusion en parallèle en considérant l'eau dans un état libre et lié. On peut imaginer que ces deux phénomènes aient tous les deux un impact singulier sur l'évolution du module. L'idée est ici de modéliser l'évolution du module en fonction du temps par les mêmes équations que celles de la diffusion (modèle de type Dual-Fick) en gardant les mêmes vitesses identifiées précédemment et en rajoutant un facteur sur l'amplitude de chacun des phénomènes.

La réponse élastique globale E'_{glob} de l'éprouvette est tracée en fonction de la racine carrée du temps d'immersion (Figure III-23) afin d'utiliser le modèle Dual-Fick. De la même manière que lors de l'identification réalisée sur la courbe de sorption, une diffusion unidirectionnelle dans le sens de l'épaisseur z est considérée. Pour représenter l'évolution du module, l'équation de désorption du modèle Dual-Fick (III-5), qui représente la chute de la teneur en eau en fonction du temps de désorption, a été utilisée. Pour l'identification, les coefficients de diffusion D_1 et D_2 identifiés précédemment sur la courbe de sorption (Tableau III-1) ont été fixés.

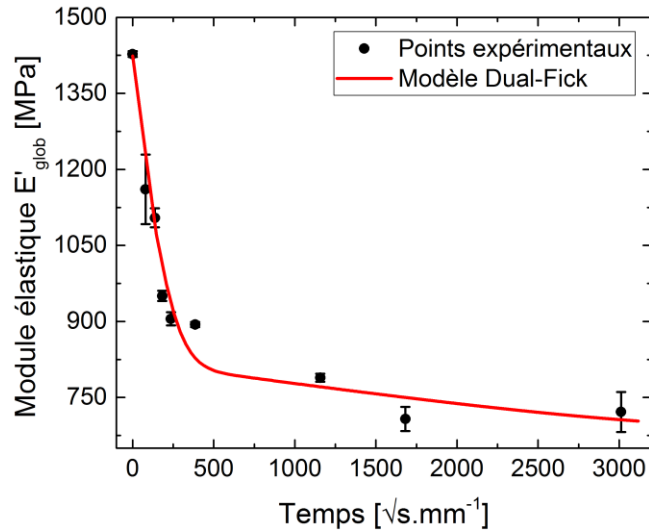


Figure III-23. Évolution du module élastique global E'_{glob} en fonction temps d'immersion. Comparaison entre les points expérimentaux et le modèle de désorption Dual-Fick en fixant les coefficients de diffusion D_1 et D_2 identifiés sur la cinétique de sorption

Les résultats montrent une chute importante de 600 MPa du module élastique au début du vieillissement. Il semble ensuite diminuer plus doucement, de la même manière que la faible augmentation de la teneur en eau observée précédemment pour des longs temps d'immersion. Les points expérimentaux de la Figure III-23 peuvent donc être représentés grâce au modèle Dual-Fick tout en fixant les coefficients de diffusion D_1 et D_2 . Les paramètres suivants ont été identifiés :

D_1 ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$)	$1,74.10^{-6}$
$E_{1,ini}$ (MPa)	1348
$E_{1,res}$ (MPa)	648
D_2 ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$)	$9,01.10^{-9}$
$E_{2,ini}$ (MPa)	89
$E_{2,res}$ (MPa)	52

Tableau III-5. Paramètres identifiés du modèle de désorption Dual-Fick sur l'évolution du module élastique global E'_{glob}

Il est important de noter, que ces paramètres identifiés n'ont pas de sens physiques, ils servent seulement à représenter la chute du module élastique E'_{glob} observée au cours du vieillissement (Figure III-23). Ils seront seulement utilisés pour calculer le comportement local du module élastique.

Tout d'abord, le profil de teneur en eau peut être calculé à l'aide des paramètres identifiés précédemment sur la courbe de sorption macroscopique (Figure III-24). Pour cela, la solution locale du modèle Dual-Fick (III-3) est utilisée pour des temps correspondant aux essais DMA.

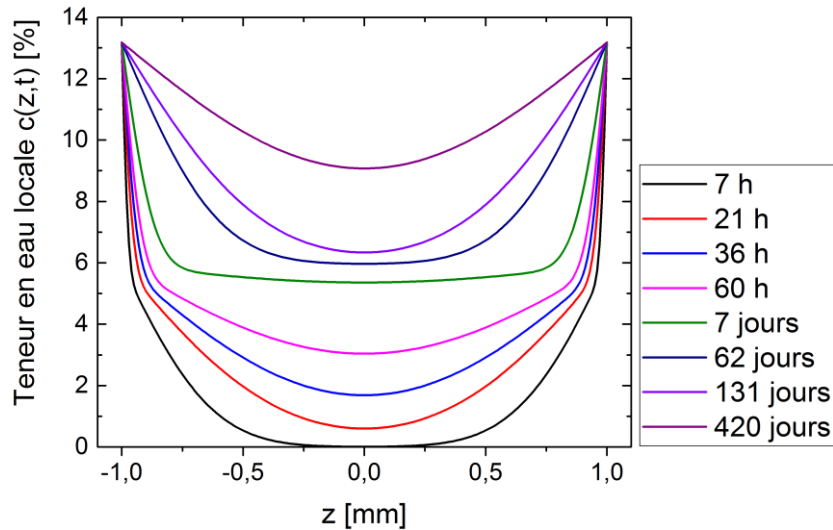


Figure III-24. Champ de teneur en eau locale dans l'épaisseur d'une l'éprouvette pour les différents temps d'essais DMA

Les résultats calculés représentent le profil de teneur en eau des éprouvettes utilisées pour les essais DMA. Il y a donc bien un gradient de teneur en eau dans l'épaisseur, ce qui entraîne un gradient de module élastique.

En utilisant la même démarche, mais cette fois-ci avec les paramètres identifiés sur le module global (Tableau III-5), le profil du module élastique local E'_{loc} peut être calculé dans l'épaisseur de l'éprouvette (Figure III-25).

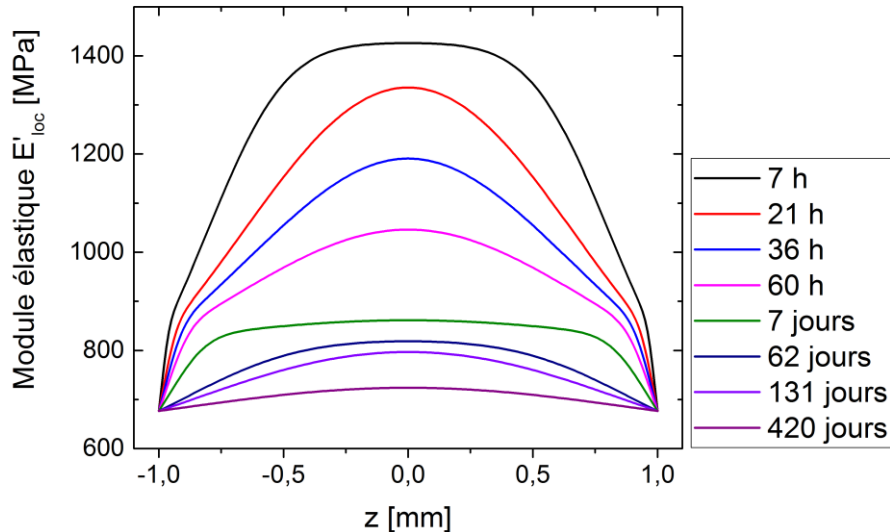


Figure III-25. Module élastique local E'_{loc} dans l'épaisseur d'une l'éprouvette pour différents temps correspondant aux essais DMA

Tout d'abord, on retrouve bien un gradient de module au cours du vieillissement. Le module est plus élevé au cœur car la teneur en eau est plus faible. En utilisant ces deux derniers résultats, le module élastique local peut être relié à la teneur en eau locale (Figure III-26).

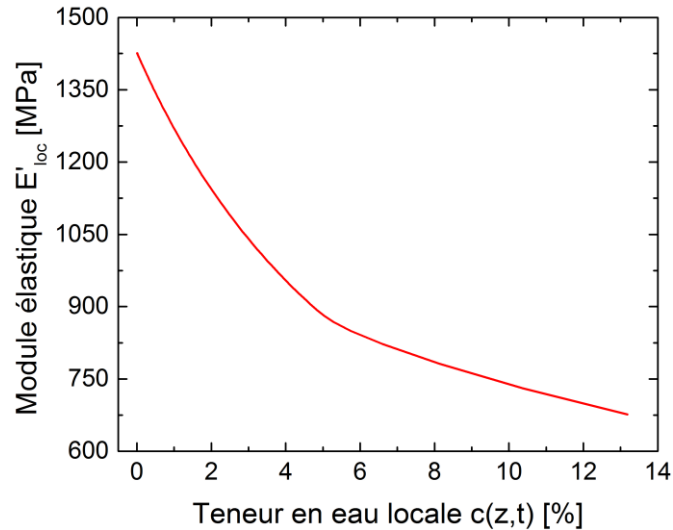


Figure III-26. Évolution du module élastique local E'_{loc} en fonction de la teneur en eau locale $c(z,t)$

La Figure III-26 montre une chute du module local par rapport à la teneur en eau locale. Cette chute peut être décomposée en deux parties : une première assez importante entre 0 et 6 % d'eau et une seconde plus faible entre 6 et 13 % d'eau.

En intégrant les champs locaux (teneur en eau et module élastique locaux) pour chaque temps d'essais des Figure III-24 et Figure III-25, il est possible de remonter aux données globales afin de les comparer avec les résultats expérimentaux obtenus par DMA (Figure III-27).

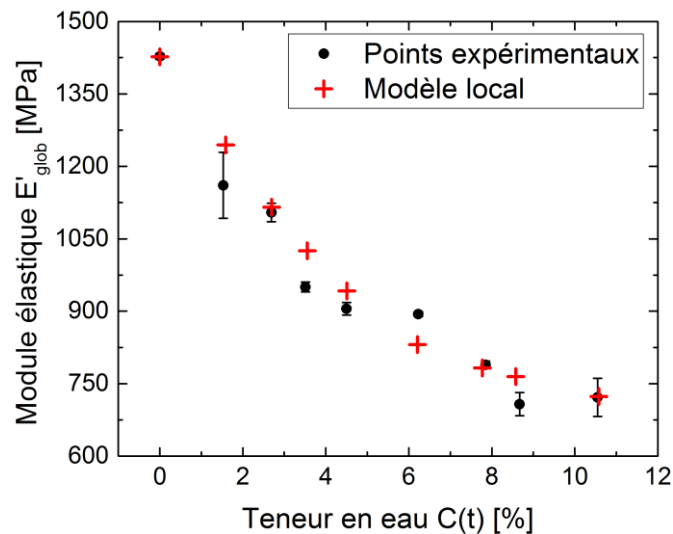


Figure III-27. Évolution du module effectif global en fonction de la teneur en eau macroscopique. Comparaison entre les essais DMA et la prise en compte d'un modèle local

Les résultats entre les points expérimentaux obtenus à l'aide des essais DMA et le modèle local utilisé sont très proches. Le modèle local mis en place permet donc de représenter de manière plutôt fiable les résultats expérimentaux.

Dans la partie suivante, nous allons revenir sur l'augmentation de la température de transition vitreuse et du module élastique observée après la désorption. L'idée est d'essayer d'expliquer ce phénomène en se basant sur la littérature.

3.1.3. Augmentation des propriétés après vieillissement

L'augmentation de la température de transition vitreuse et du module élastique suite à un cycle de sorption/désorption provient probablement d'une poursuite de la réaction de réticulation. La littérature met en avant deux phénomènes pouvant expliquer cette post-réticulation : un effet provenant de la plastification (Zhou & Lucas, 1999) et un effet de réorganisation structurale (Coniglio et al., 2013, Bouvet, 2016).

L'effet de plastification s'appuie sur les travaux de (Zhou & Lucas, 1999). En effet, ce phénomène entraîne une rupture des liaisons H-H entre les chaînes macromoléculaires et cause une chute de la rigidité du matériau (Figure III-21). Ces ruptures de liaisons engendrent une augmentation de la mobilité des chaînes macromoléculaires. Les molécules peuvent donc se mouvoir plus facilement. Lors de la mise en œuvre de l'adhésif, il est possible que certaines molécules d'amines ou d'époxydes n'aient pas réagi à cause d'un manque de mobilité. La plastification permet donc à ces molécules de se mouvoir et de réagir, il y a donc un effet de post-réticulation provenant d'une augmentation de la mobilité des chaînes macromoléculaires.

Concernant la seconde hypothèse, (Bouvet, 2016) a observé dans ses travaux de thèse un changement de cinétique de diffusion (passage d'un comportement non-Fickien à Fickien) d'eau au sein d'un revêtement époxy. Il explique ce phénomène par une possible réorganisation structurale (Figure III-28) en se basant sur les travaux de (Coniglio et al., 2013).

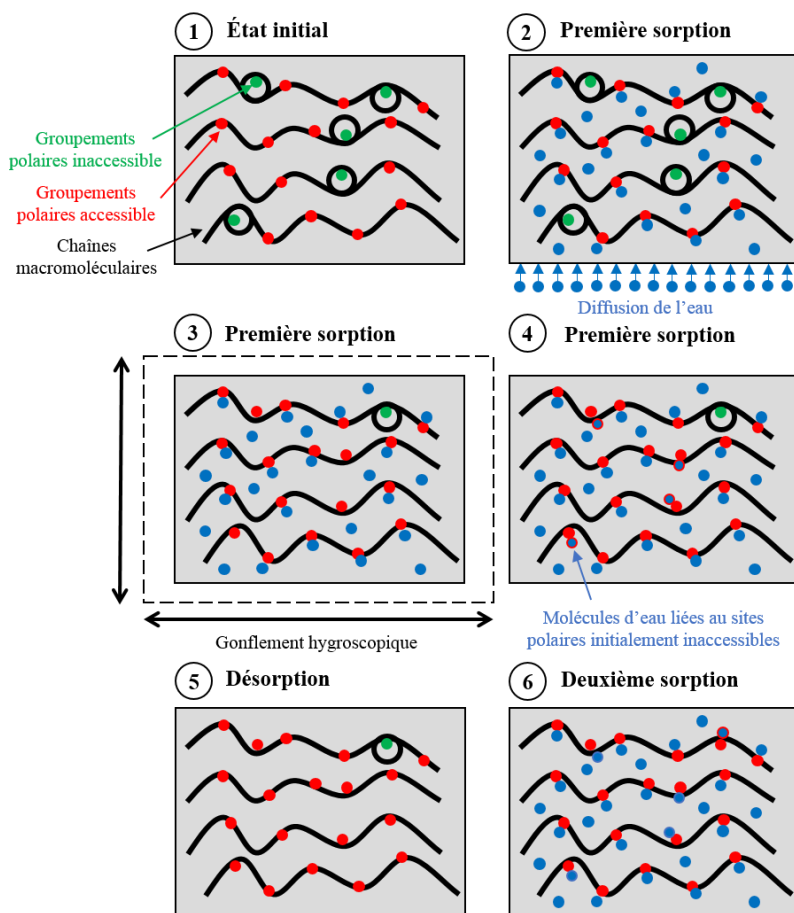


Figure III-28. Scénario décrivant les évolutions microstructurales durant les cycles de vieillissement (schéma inspiré par (Bouvet et al., 2016))

Le scénario proposé par (Bouvet, 2016) se décompose en six étapes :

- *Étape 1* : Une microstructure caractérisée par des sites hydrophiles. Le retrait lors de la mise en œuvre rend certains sites polaires inaccessibles à l'eau ;
- *Étape 2* : Au début de la première sorption les molécules d'eau pénètrent dans la microstructure et établissent des liaisons avec les sites hydrophiles. L'adhésif commence à gonfler ;
- *Étape 3* : Au cours de la première sorption, le gonflement hygroscopique est tel, que la diffusion d'eau permet de relaxer certains sites polaires inaccessibles ;
- *Étape 4* : Certaines molécules d'eau diffusent vers les sites polaires qui étaient auparavant inaccessibles ;
- *Étape 5* : Cette réorganisation structurelle permet une désorption plus rapide ;
- *Étape 6* : La seconde sorption s'effectue de manière différente de la première sorption étant donné que le matériau ne se trouve pas dans les mêmes états initiaux. Les sites hydrophiles étant plus facilement accessibles, la seconde sorption est plus rapide.

Pour cette étude, en se servant de ce scénario, lors de la mise en œuvre il est possible que certaines molécules d'amines ou d'époxydes se soient retrouvées piégées et n'aient pas pu réagir. Le gonflement hygroscopique permet donc une relaxation du matériau et rend ces molécules libres de réagir. Il y a donc un effet de post réticulation qui entraîne une augmentation des propriétés mécaniques (Coniglio et al., 2013). En conclusion, il y a une compétition entre la chute des propriétés due à la diffusion d'eau et ce phénomène de post réticulation. C'est pourquoi l'augmentation du module élastique n'est pas observée lors de la diffusion mais après la désorption.

L'effet de plastification et la réorganisation structurale permettent d'expliquer les résultats obtenus précédemment en considérant une post réticulation, et donc une augmentation de la température de transition vitreuse et du module de élastique suite à un cycle de vieillissement sorption/désorption. Il n'est pas exclu que ces hypothèses se produisent en parallèle, si c'est le cas, la contribution de chaque phénomène ne peut pas être quantifiée.

En plus des chutes de propriétés mécaniques, la diffusion d'eau entraîne un gonflement hygroscopique : c'est l'objet de la partie suivante.

3.2. Mesure du gonflement hygroscopique

Dans cette partie, le gonflement hygroscopique de l'adhésif est étudié. L'objectif est de déterminer le coefficient de gonflement hygroscopique β^{hyg} , ce paramètre permettra par la suite de calculer le champ mécanique induit par la diffusion d'eau. Ce coefficient a été déterminé à l'aide de deux méthodes expérimentales : avec un capteur à réseau de Bragg et avec une mesure de dimension par télémétrie laser.

3.2.1. Instrumentation à l'aide d'un capteur à réseau de Bragg

Ce capteur est présenté dans le premier chapitre (§ 4.6). Ici, l'idée est de mettre en place une mesure *in situ* permettant de mesurer le gonflement hygroscopique de l'adhésif. Pour cela, des capteurs à réseau de Bragg sont insérés de manière radiale au cœur d'un disque de 70 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur (Figure III-29). L'échantillon instrumenté a ensuite subi le cycle de mise en œuvre.

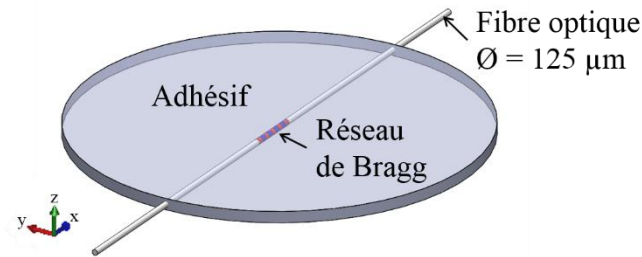


Figure III-29. Insertion d'un capteur à réseau de Bragg (FBG) au sein d'un disque d'adhésif

L'insertion est réalisée par injection à l'aide d'un moule en PLA imprimé en 3D (Figure III-30).

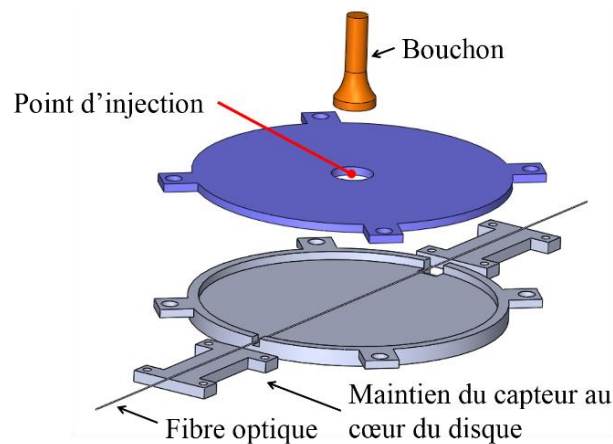


Figure III-30. Moule d'insertion pour l'instrumentation d'un disque d'adhésif à l'aide d'un réseau de Bragg

La méthode d'injection permet de supprimer la présence de bulles et de rendre le spectre du réseau de Bragg interprétable (chapitre 2). Le capteur a été positionné dans le sens transversal par rapport à la diffusion d'eau afin de faire une mesure macroscopique de la déformation hygroscopique et d'avoir un champ de déformation homogène le long du capteur. En effet, si le capteur était positionné dans la direction de la diffusion d'eau, la présence de gradient entraînerait une déformation hétérogène le long du réseau de Bragg. Les mesures ne seraient pas interprétables.

Trois éprouvettes ont été instrumentées à l'aide d'un capteur à réseau de Bragg de la même manière que sur la Figure III-29. Après insertion, un conditionnement de deux semaines dans un dessiccateur à 40 °C a été réalisé pour homogénéiser le champ de teneur en eau. Pour chaque éprouvette, les spectres ont été vérifiés avant insertion, après la mise en œuvre et au début de l'immersion (Figure III-31).

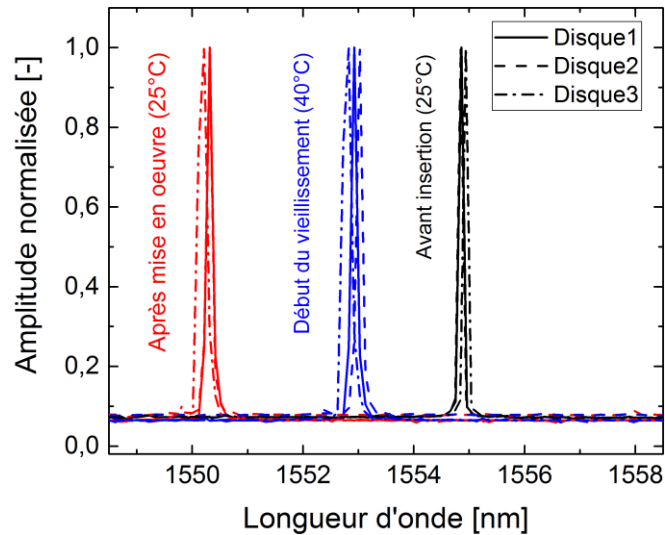


Figure III-31. Vérification des spectres à différents moments avant le vieillissement pour trois éprouvettes instrumentées d'un réseau de Bragg

Les spectres observés sur la Figure III-31 montrent qu'ils sont exploitables, ce qui signifie que la déformation est homogène le long du réseau. Le décalage de longueur d'onde observé avant l'insertion du capteur et après la mise en œuvre provient du retrait lors de la réaction de polymérisation (résultats semblables à ceux présentés dans le chapitre 2). Le décalage entre les spectres en « rouge » et en « bleu » provient d'un effet thermique (passage de 25 °C à 40 °C).

Une fois la mise en œuvre et le conditionnement terminés, les éprouvettes ont été immergées dans de l'eau déminéralisée à 40 °C.

Au cours de l'immersion, la longueur d'onde de Bragg des capteurs des disques instrumentés 1 et 2 a été relevée périodiquement. Concernant le disque 1, une mesure continue a été mise en place. Grâce à ces décalages de longueur d'onde et à l'équation qui permet de relier le décalage de longueur d'onde à la déformation longitudinale de la fibre optique (I-51), il est possible de calculer la déformation hygroscopique et de la tracer en fonction de la teneur en eau macroscopique de l'éprouvette (Figure III-32).

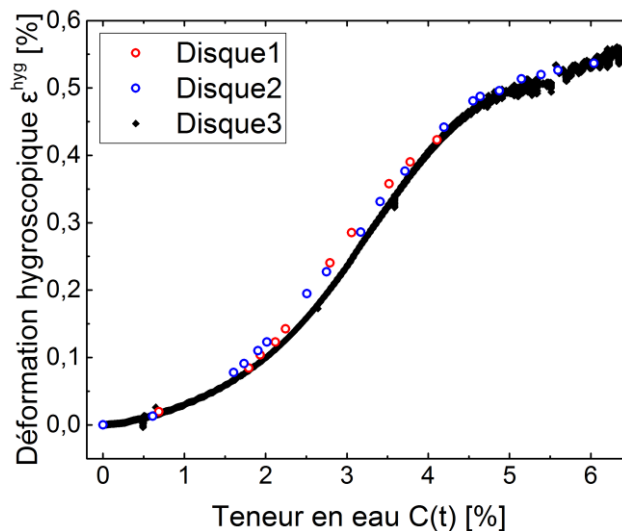


Figure III-32. Évolution de la déformation hygroscopique en fonction de la teneur en eau macroscopique mesurée à l'aide d'un capteur à réseau de Bragg sur 3 éprouvettes différentes

À noter que la déformation mesurée est une grandeur macroscopique et non locale. En effet, la fibre optique est positionnée dans le sens transverse de la diffusion d'eau. Les résultats de la Figure III-32 montrent une allure sigmoïdale de la déformation hygrosopique en fonction de la teneur en eau macroscopique. Il est important de noter qu'aux alentours de 5 % d'eau les spectres commencent à se déformer, et après 6 % ils deviennent inexploitables. Pour les trois disques des résultats équivalents sont obtenus. Ici, seule l'évolution du spectre du disque 3 est montrée (Figure III-33).

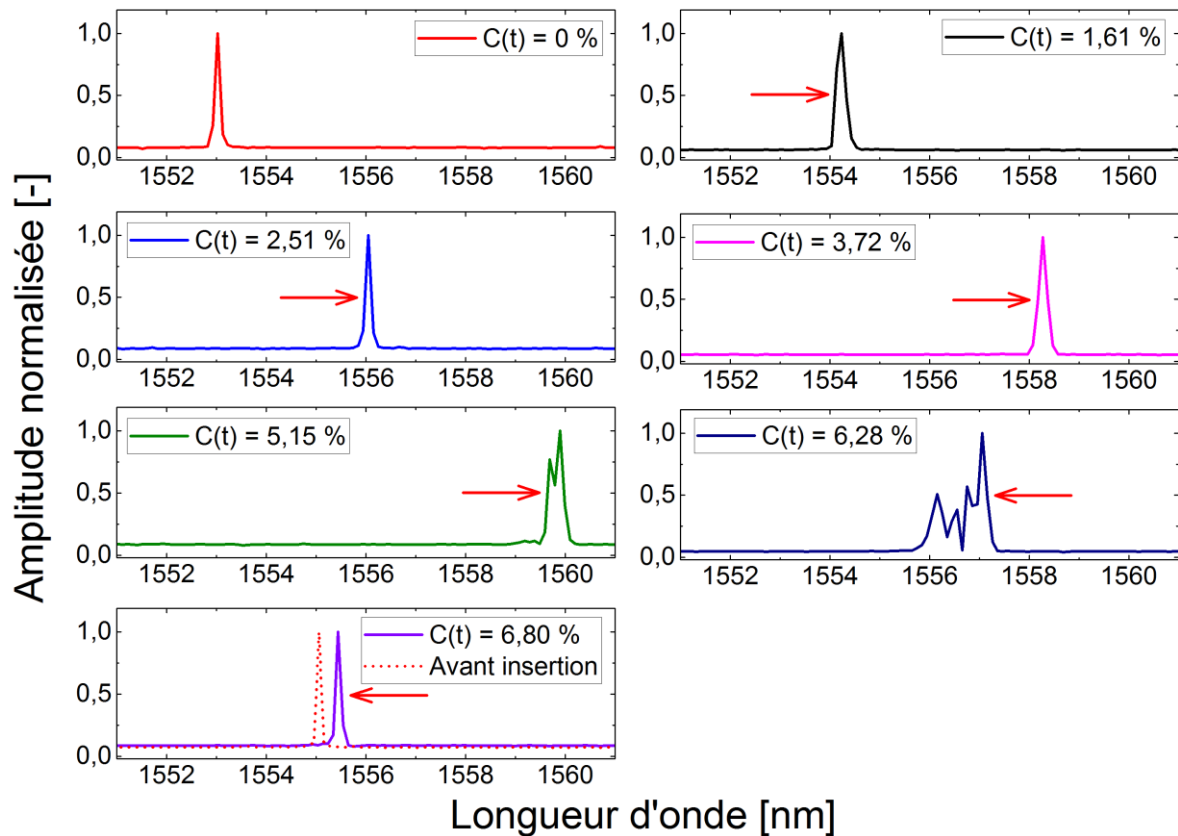


Figure III-33. Évolution du spectre du réseau de Bragg au cours de la diffusion d'eau pour le disque 3 pour différentes teneurs en eau macroscopique. Le spectre avant insertion correspond au spectre mesuré avant l'insertion du capteur dans l'éprouvette

Pour des faibles teneurs en eau macroscopiques, il y a un décalage du spectre du réseau de Bragg qui correspond au gonflement hygrosopique. Aux alentours de 5 % d'eau, le spectre commence à se déformer, la déformation le long du réseau n'est pas parfaitement homogène. Pour 6,28 % le spectre est inexploitable. Par la suite, ce spectre redevient exploitable aux alentours de 6,80 % d'eau, il n'évolue ensuite plus au cours de la diffusion d'eau. À ce moment-là, la longueur d'onde mesurée est proche de celle du réseau avant insertion de ce dernier. Il est possible que ce phénomène provienne d'une décohésion entre l'adhésif et le capteur à fibre optique. Pour des temps d'immersion court, le capteur mesure le gonflement de l'adhésif, passé un seuil, la fibre optique commence à se désolidariser de l'adhésif : il y a alors la présence d'une déformation hétérogène le long du réseau. Une fois la décohésion totale, le capteur revient dans un état proche de l'état initial avant insertion au sein du matériau.

En conclusion cette mesure par réseau de Bragg n'a pas permis de caractériser totalement le gonflement hygrosopique. En effet, la mesure a été réalisée seulement entre 0 et 6 % d'eau. Ce qui correspond à des faibles temps d'immersion inférieurs à 15 jours. Afin de caractériser le

gonflement hygroscopique sur une plus grande zone, des mesures par télémétrie laser au cours du vieillissement ont été effectuées.

3.2.2. Mesure de distance par télémétrie laser

Pour mesurer le gonflement hygroscopique un dispositif développé au laboratoire dans une thèse précédente a été utilisé (Obeid, 2016) (Figure III-34).

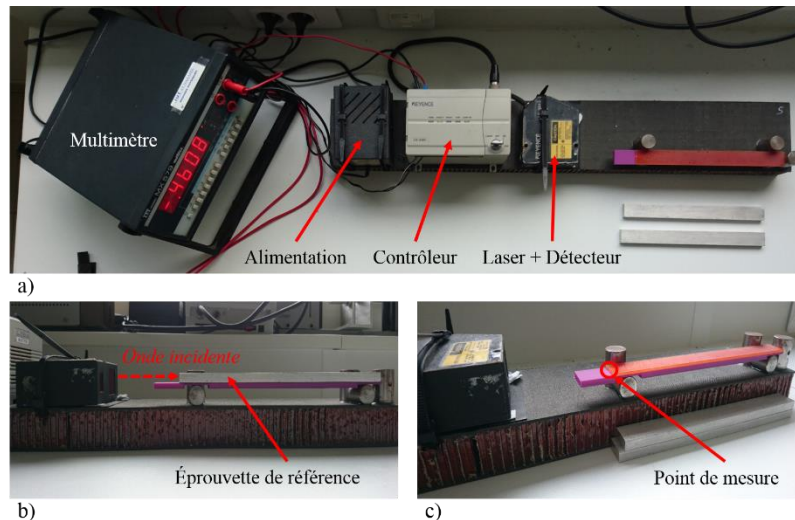


Figure III-34. a) Montage laser pour la mesure de déformation ; b) Mesure de la longueur d'une éprouvette de référence ; c) Mesure de la longueur d'une éprouvette

Ce dispositif est doté d'un capteur de déplacement laser LK-081 (KEYENCE), d'un contrôleur LK-2101 (KEYENCE) et d'un multimètre de précision. Ce système permet la mesure du gonflement longitudinal d'échantillons parallélépipédiques. Un laser permet d'envoyer une onde lumineuse incidente sur l'échantillon à mesurer, l'onde est alors réfléchi et revient vers une photodiode qui convertit la puissance lumineuse en tension mesurée à l'aide d'un multimètre. Dans le domaine de stabilité du laser, il existe une relation linéaire entre la tension U et la longueur de l'éprouvette L . Avant de pouvoir réaliser la mesure, un étalonnage est nécessaire à l'aide de deux éprouvettes de référence en aluminium : l'éprouvette 1 d'une longueur $L1 = 200$ mm et l'éprouvette 2 d'une longueur $L2 = 220$ mm. Les tensions mesurées sont respectivement $U1$ et $U2$. En effectuant une régression linéaire entre les deux points, comme sur la Figure III-35, il est possible de calculer une longueur en mesurant la tension.

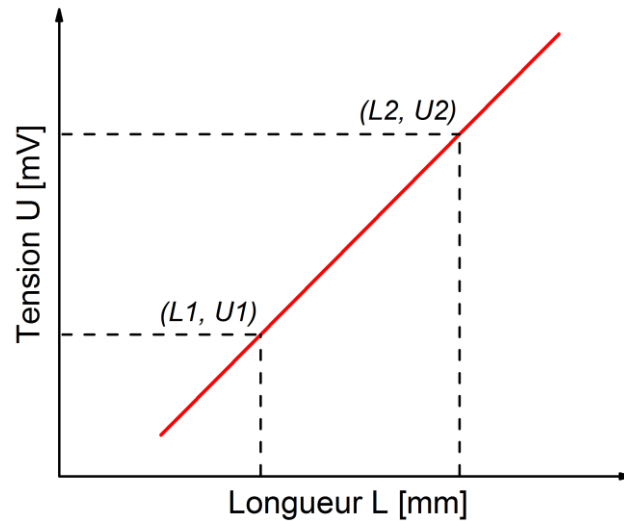


Figure III-35. Relation linéaire entre la tension et la longueur mesurée

Dans ce cadre, des éprouvettes d'adhésif « bulk » de 200 x 20 x 2 mm ont été fabriqués à l'aide d'un moule en impression 3D. Après avoir subi le cycle de mise en œuvre, un suivi gravimétrique a été réalisé au cours de l'immersion avec en parallèle, une mesure laser de l'évolution de la longueur de l'éprouvette. Les mesures laser ont été réalisées en conditions ambiantes contrôlées ($T = 22 \text{ °C} \pm 1 \text{ °C}$). L'évolution de la longueur de l'éprouvette permet de calculer la déformation hygroscopique à l'aide de l'équation (III-6) :

$$\varepsilon^{\text{hyg}}(t) = \frac{l(t) - l_0}{l_0} \cdot 100 \quad (\text{III-6})$$

où $\varepsilon^{\text{hyg}}(t)$ représente la déformation hygroscopique, l_0 la longueur de l'éprouvette avant immersion et $l(t)$ la longueur de l'éprouvette au cours du vieillissement qui dépend de la teneur en eau macroscopique.

Au cours de l'immersion, des essais gravimétriques et des mesures de longueur sur trois éprouvettes ont été réalisés. Il est donc possible de relier la déformation hygroscopique à la teneur en eau macroscopique $C(t)$ (Figure III-36).

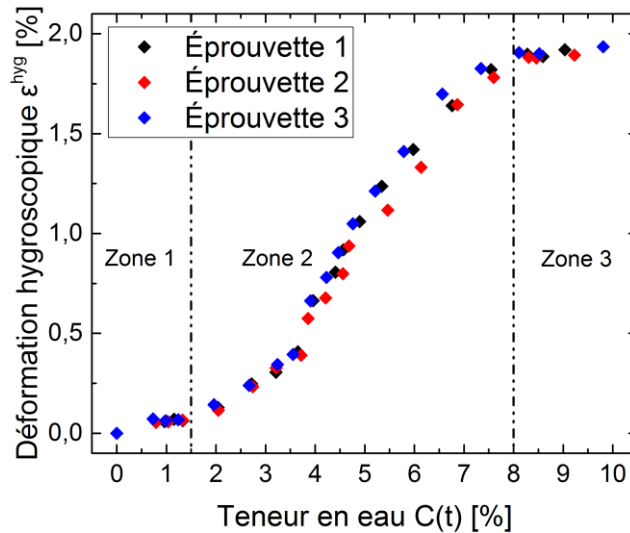


Figure III-36. Évolution de la déformation hygroscopique en fonction de la teneur en eau macroscopique par mesures laser sur 3 éprouvettes différentes

La Figure III-36 peut être décomposée en trois parties. Pour des teneurs en eau inférieures à 1,5 %, les déformations mesurées sont faibles. Après ce seuil, elles semblent évoluer de manière linéaire avec la teneur en eau macroscopique jusqu'aux alentours de 8 % d'eau. Pour des teneurs en eau supérieures, les déformations hygroscopiques se stabilisent aux alentours de 2 %.

Il est également intéressant de comparer les déformations hygroscopiques mesurées par les deux méthodes (Figure III-37).

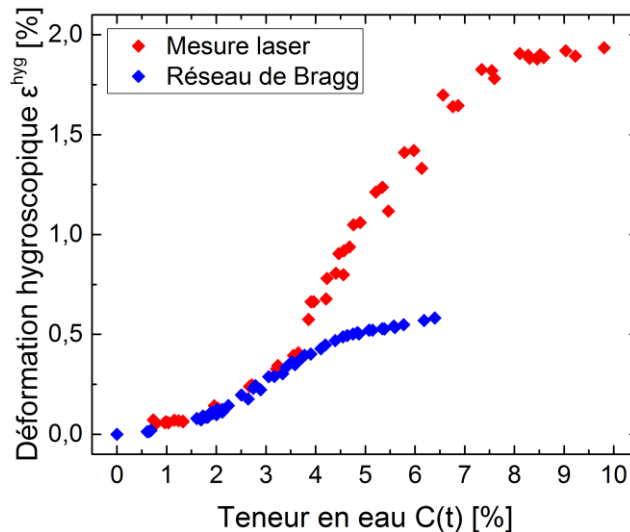


Figure III-37. Comparaison des déformations hygroscopiques mesurées par réseau de Bragg et par mesure laser

En dessous de 4 %, les déformations hygroscopiques mesurées par réseau de Bragg et par mesure laser sont identiques. Au-dessus, la mesure par réseau de Bragg montre des déformations hygroscopiques plus faibles que la mesure laser. Cela provient sans doute de la décohésion entre la fibre optique et l'adhésif.

Pour déterminer le coefficient de gonflement hygroscopique, seuls les résultats obtenus à l'aide des mesures par télémétrie laser seront conservés.

3.2.3. Détermination du coefficient de gonflement hygroscopique β^{hyg}

À l'aide des résultats précédents représentant la déformation mesurée au cours de la diffusion d'eau, il est possible de déterminer le coefficient de gonflement hygroscopique. Pour cela, deux modèles sont utilisés pour relier le coefficient hygroscopique et la teneur en eau : un modèle linéaire et un modèle non linéaire.

a. Le modèle linéaire

Dans ce modèle, pour déterminer le coefficient de gonflement hygroscopique, une approximation linéaire est utilisée entre la déformation hygroscopique locale et la teneur en eau locale. Il en résulte une fonction linéaire entre la déformation macroscopique et la teneur en eau macroscopique. Dans le chapitre 1 (§ 3.3.3), il a été introduit la notion de coefficient hygroscopique global $\beta_{\text{glob}}^{\text{hyg}}$ et local $\beta_{\text{loc}}^{\text{hyg}}$. Ces coefficients, sont respectivement reliés à la teneur en eau globale et locale. Dans le cas d'un modèle linéaire entre les déformations hygroscopiques et la teneur en eau, ces deux coefficients sont équivalents et constants par rapport à la teneur en eau. Il est alors possible d'identifier facilement le coefficient hygroscopique via le coefficient directeur de l'approximation linéaire de la Figure III-38.

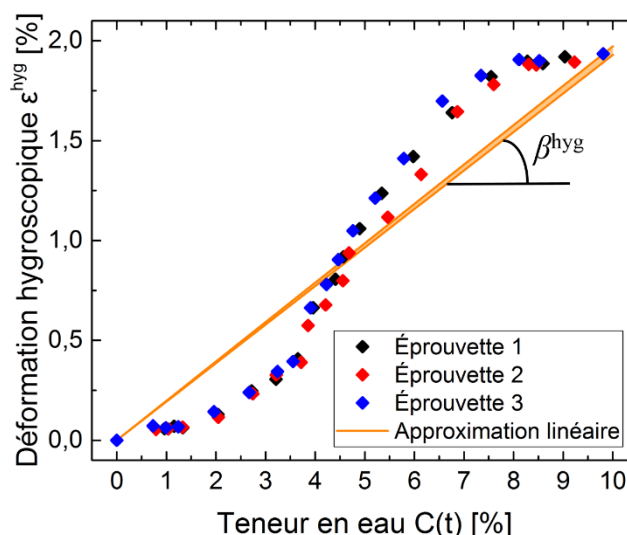


Figure III-38. Évolution de la déformation hygroscopique en fonction de la teneur en eau macroscopique, comparaison entre les points expérimentaux et l'approximation linéaire

Le coefficient directeur de l'approximation linéaire a été calculé pour chaque éprouvette, sa moyenne avec son erreur type est présentée dans le tableau suivant :

$\beta^{\text{hyg}} (-)$	$0,195 \pm 0,002$
--------------------------	-------------------

Tableau III-6. Coefficient hygroscopique identifié avec l'approximation linéaire

Au final, pour ce modèle linéaire la valeur des deux coefficients de gonflement hygroscopique est : $\beta_{\text{loc}}^{\text{hyg}} = \beta_{\text{glob}}^{\text{hyg}} = 0,195 \pm 0,002$.

L'approximation linéaire ne permet pas de représenter fidèlement les résultats expérimentaux (Figure III-38). Pour affiner les résultats et modéliser plus fidèlement les déformations mesurées, il est opportun de prendre en compte une dépendance entre coefficient hygroscopique et la teneur en eau.

b. *Le modèle non linéaire*

La méthodologie pour mettre en place ce modèle est la même que celle utilisée précédemment pour déterminer le comportement local du module élastique. Sachant que c'est le phénomène de diffusion d'eau qui entraîne le gonflement hygroscopique, l'hypothèse effectuée ici est de considérer que la vitesse de gonflement peut directement être reliée à la vitesse de diffusion d'eau.

La déformation hygroscopique mesurée ε^{hyg} précédemment est une déformation globale. Elle peut être tracée en fonction de la racine carrée du temps d'immersion (Figure III-39). Pour représenter son évolution, la solution analytique globale du modèle Dual-Fick, qui représente la teneur en eau en fonction du temps d'immersion, a été utilisée (III-1). Pour l'identification, les coefficients de diffusion D_1 et D_2 identifiés précédemment sur la courbe de sorption macroscopique (Tableau III-1) ont été fixés.

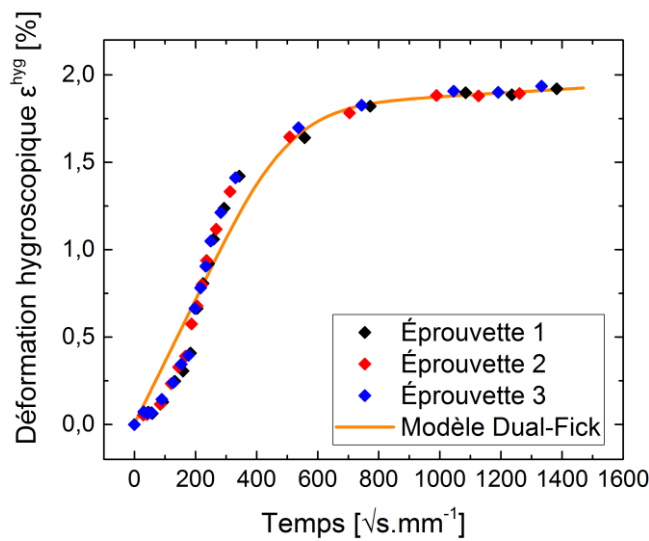


Figure III-39. Évolution de la déformation hygroscopique en fonction du temps d'immersion. Comparaison entre les points expérimentaux et le modèle Dual-Fick en fixant les coefficients de diffusion D_1 et D_2 identifiés sur la cinétique de sorption

La déformation hygroscopique augmente rapidement au début du vieillissement, cette déformation semble se stabiliser aux alentours de 2 %. Les points expérimentaux de la Figure III-39 peuvent donc être représentés grâce au modèle Dual-Fick tout en fixant les coefficients de diffusion D_1 et D_2 . Les paramètres suivants ont été identifiés :

D_1 ($mm^2.s^{-1}$)	$1,74.10^{-6}$
ε_1 (%)	1,71
D_2 ($mm^2.s^{-1}$)	$9,01.10^{-9}$
ε_2 (%)	0,32

Tableau III-7. Paramètres identifiés du modèle de désorption Dual-Fick sur l'évolution de la déformation hygroscopique globale ε^{hyg}

Il est important de noter, que ces paramètres identifiés n'ont pas de sens physiques, ils servent seulement à représenter l'augmentation de la déformation hygroscopique ε^{hyg} observée au cours du vieillissement (Figure III-39). Ils vont être utilisés pour calculer le comportement local de cette déformation.

Tout d'abord, le profil de teneur en eau peut être calculé à l'aide des paramètres identifiés précédemment sur la courbe de sorption macroscopique. Pour cela, la solution analytique locale du modèle Dual-Fick (III-3) est utilisée pour des temps correspondant aux mesures laser réalisées (Figure III-40).

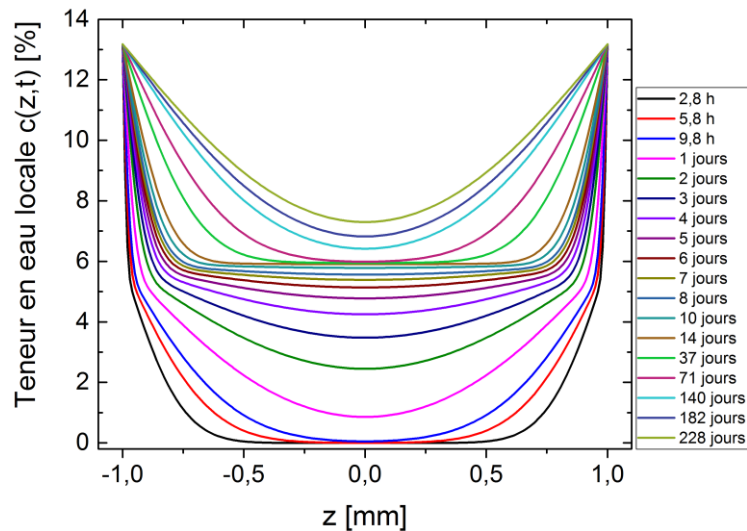


Figure III-40. Champ de teneur en eau locale dans l'épaisseur d'une éprouvette pour différents temps correspondant aux mesures laser réalisées pour déterminer la déformation hygroscopique

Les résultats calculés représentent le profil de teneur en eau des éprouvettes utilisées lors des mesures laser. Il y a donc bien un gradient de teneur en eau dans l'épaisseur, ce qui entraîne un gradient de déformation hygroscopique.

En utilisant la même démarche, mais cette fois-ci avec les paramètres identifiés (Tableau III-7) sur la déformation hygroscopique globale (Figure III-39), le profil de la déformation hygroscopique locale peut être calculé dans l'épaisseur de l'éprouvette (Figure III-41).

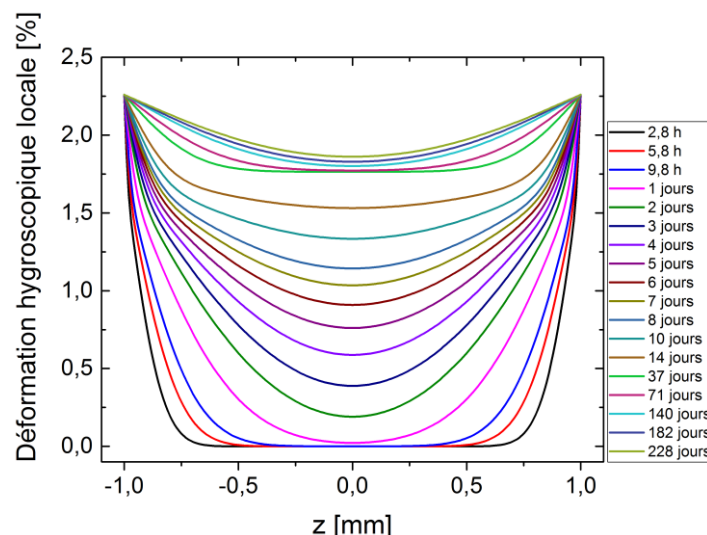


Figure III-41. Déformation hygroscopique locale dans l'épaisseur d'une éprouvette pour différents temps correspondant aux mesures laser

Tout d'abord, il y a bien un gradient de déformation hygroscopique au cours du vieillissement. Cette déformation locale est faible au cœur car la teneur en eau est plus faible. En utilisant ces

deux derniers résultats, la déformation locale peut être tracée en fonction de la teneur en eau locale (Figure III-42).

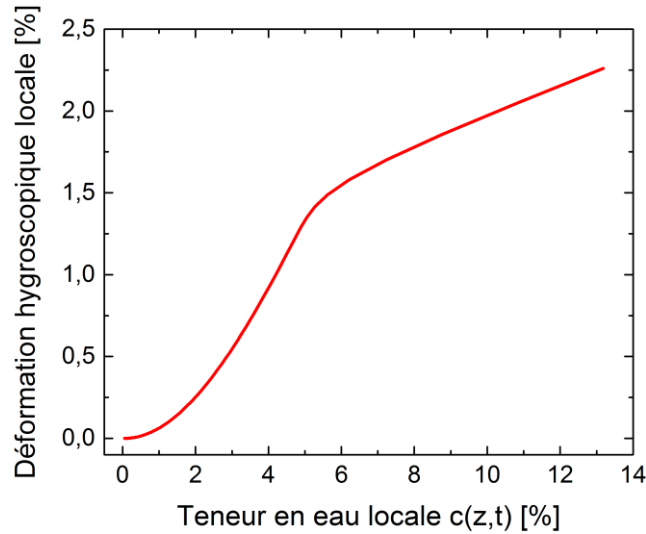


Figure III-42. Évolution de la déformation hygroscopique locale en fonction de la teneur en eau locale $c(z,t)$

Ce résultat montre, localement, l'augmentation de la déformation hygroscopique en fonction de la teneur en eau. L'objectif est de l'utiliser pour déterminer le coefficient hygroscopique local β_{loc}^{hyg} . Pour cela une analogie avec le coefficient de dilatation thermique α^{th} est réalisée. Il existe deux définitions distinctes pour ce coefficient : le coefficient de dilatation thermique moyen α_{moy}^{th} et le coefficient de dilatation instantané α_{inst}^{th} . La différence entre ces deux définitions est représentée sur la Figure III-43. Pour une température de référence, il est possible de déterminer deux coefficients de dilatation thermique différents.

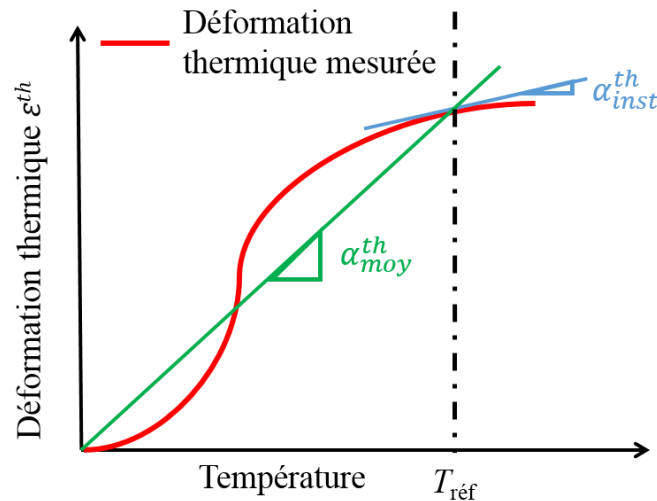


Figure III-43. Détermination des coefficients de dilatation thermique moyen et instantané

En suivant les travaux de (Huang et al., 2005) et de (Odis H. Griffin et al., 1980), le coefficient de dilatation instantané α_{inst}^{th} peut être déterminé à l'aide de l'équation (III-7).

$$\alpha_{inst}^{th} = \frac{d\varepsilon^{th}}{dT} \quad (\text{III-7})$$

Dans cette étude une analogie entre ce coefficient et le coefficient de gonflement hygroscopique local est réalisée. Au final, l'équation suivante peut être écrite :

$$\beta_{loc}^{hyg} = \frac{d\varepsilon^{hyg}}{dc(z,t)} \quad (\text{III-8})$$

En dérivant la déformation hygroscopique locale par rapport à la teneur en eau locale, il est donc possible de représenter le coefficient hygroscopique local (Figure III-44).

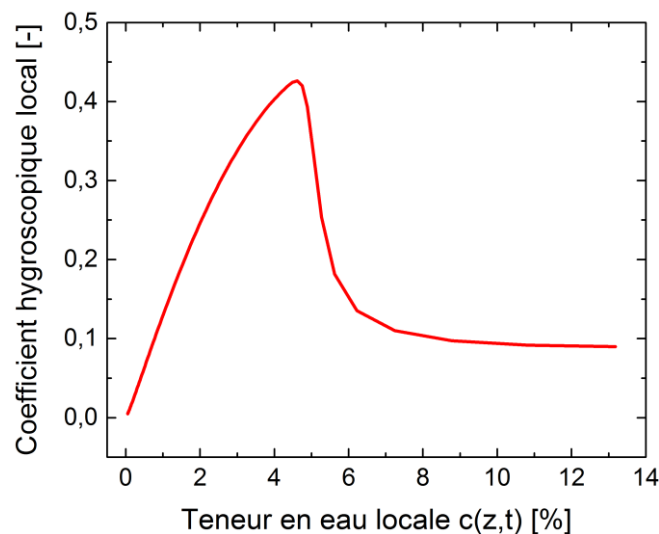


Figure III-44. Évolution du coefficient hygroscopique local en fonction de la teneur en eau locale

Le résultat de la Figure III-44 montre une forte dépendance du coefficient hygroscopique par rapport à la teneur en eau locale. Entre 0 et 6 % d'eau, ce coefficient augmente jusqu'à 0,45 pour ensuite diminuer jusqu'à atteindre une stabilisation aux alentours de 0,1. Pour vérifier la bonne tenue de cette approche, dans la partie suivante, une simulation a été réalisée afin de vérifier s'il est possible de remonter aux déformations hygroscopiques mesurées expérimentalement (Figure III-36).

Dans cette partie, il a été mis en avant un gonflement hygroscopique causé par la prise en eau de l'adhésif. Au cours du phénomène de diffusion d'eau, ce gonflement engendre des contraintes hygroscopiques. L'idée de la partie suivante est de mettre en place un modèle dont la résolution permettra de déterminer ces contraintes.

4. Simulation par éléments finis du gonflement hygroscopique

Dans cette partie, l'objectif est de modéliser le gonflement hygroscopique de l'adhésif au cours de la diffusion d'eau. Pour cela, un modèle hygroélastique est mis en place. Ce modèle permet un couplage entre la diffusion d'eau et les états mécaniques. La résolution de ce modèle se fait à l'aide de calculs par éléments finis sous AbaqusTM. Afin de valider la simulation, le champ de teneur en eau simulé est comparé avec la solution analytique. Par la suite, la résolution du problème hygroélastique permet de déterminer les champs mécaniques générés par la diffusion d'eau. Deux simulations sont réalisées et comparées : la première est la résolution d'un modèle

hydroélastique découplé, c'est-à-dire qui ne prend pas en compte une dépendance des propriétés (module élastique et coefficient hygroscopique) avec la teneur en eau et la seconde simulation (modèle hydroélastique couplé) qui au contraire prend en compte ces dépendances.

4.1. Modélisation du modèle hydroélastique

L'objectif de ce modèle est de simuler le gonflement hygroscopique de l'adhésif au cours de la diffusion d'eau. Dans ce cadre, il a été décidé de mettre en place ce modèle sur une éprouvette parallélépipédique d'épaisseur $e = 2$ mm, de longueur $l = 200$ mm et de largeur $W = 20$ mm. Cette géométrie correspond à celle utilisée pour les mesures de gonflements hygroscopiques réalisées précédemment par télémétrie laser (§ 3.2.2). Étant donné que le modèle hydroélastique fait intervenir un problème de diffusion d'eau et un problème mécanique, les conditions aux limites peuvent être classées en deux catégories : les conditions aux limites hydriques et mécaniques (Figure III-45). La symétrie du problème permet de considérer seulement un quart d'éprouvette, et une diffusion uniquement dans le sens de l'épaisseur z est considérée.

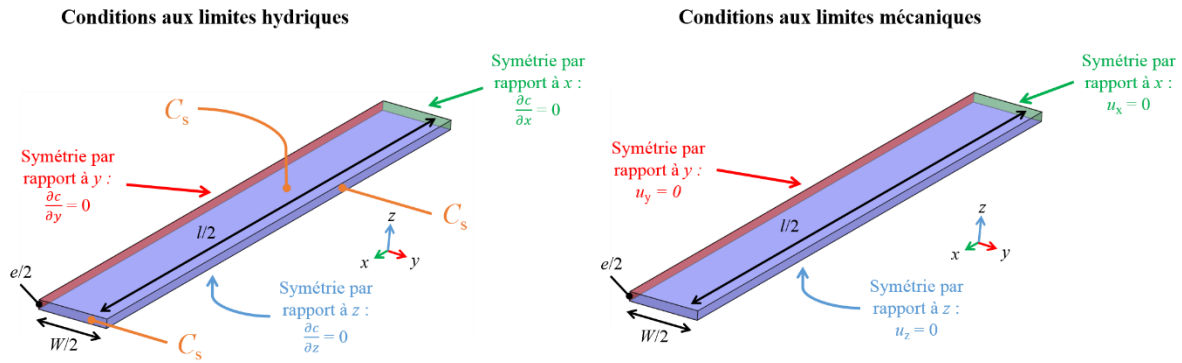


Figure III-45. Représentation schématique des conditions aux limites hydriques et mécaniques pour un modèle hydroélastique en considérant une diffusion d'eau dans le sens de l'épaisseur z

Pour le problème hydrique, la teneur en eau à saturation C_s est appliquée sur les trois faces exposées à l'eau. Pour gérer la symétrie, dans le problème hydrique le flux est considéré comme nul et dans le problème mécanique c'est le déplacement qui est nul. Les trois autres faces du modèle mécanique sont libres, c'est-à-dire $\sigma \cdot \vec{n} = \vec{0}$.

Le comportement hydrique de l'adhésif peut être modélisé à l'aide d'un modèle Dual-Fick. Ce résultat a été obtenu précédemment dans ce chapitre (§ 2.1.4) lors de l'exploitation des essais gravimétriques. Pour rappel en considérant une diffusion unidirectionnelle selon z , l'équation de ce modèle, qui correspond à la somme de deux modèles de Fick, est la suivante :

$$\frac{\partial c_1(z, t)}{\partial t} + \frac{\partial c_2(z, t)}{\partial t} = D_1 \cdot \frac{\partial^2 c_1(z, t)}{\partial z^2} + D_2 \cdot \frac{\partial^2 c_2(z, t)}{\partial z^2} \quad (\text{III-9})$$

La loi de comportement mécanique du modèle hydroélastique relie la contrainte hygroscopique à la teneur en eau locale :

$$\sigma^{\text{hyg}}(z, t) = \mathbf{L} \left[\boldsymbol{\varepsilon}^{\text{hyg}}(z, t) - \boldsymbol{\beta}_{\text{loc}}^{\text{hyg}} \cdot \Delta c(z, t) \right] \quad (\text{III-10})$$

où $\boldsymbol{\sigma}^{\text{hyg}}$ représente le tenseur des contraintes hygroscopiques, \mathbf{L} le tenseur des rigidités, $\boldsymbol{\varepsilon}^{\text{hyg}}$ le tenseur des déformations hygroscopiques, $\boldsymbol{\beta}_{\text{loc}}^{\text{hyg}}$ le tenseur des coefficients de gonflement

hygroscopique local et Δc le différentiel de teneur en eau. Il est important de noter que cette loi dépend de la teneur en eau locale $c(z,t)$ qui correspond à la somme des teneurs en eau locales $c_1(z,t)$ et $c_2(z,t)$ provenant de la résolution du modèle hydrique. De plus, les grandeurs \mathbf{L} et $\beta_{\text{loc}}^{\text{hyg}}$ dépendent également, dans le cas du modèle hydroélastique couplé, de la teneur en eau locale. L'adhésif étant un matériau isotrope, il est possible de noter : $\beta_{\text{loc}}^{\text{hyg}} = \mathbf{I} \cdot \beta_{\text{loc}}^{\text{hyg}}$.

Au final, la résolution de ce modèle hydroélastique est réalisée en appliquant le principe fondamental de la statique :

$$\text{div}(\boldsymbol{\sigma}^{\text{hyg}}(\mathbf{z}, \mathbf{t})) = 0 \quad (\text{III-11})$$

Par la suite, ce problème est résolu par éléments finis à l'aide du logiciel AbaqusTM. Ce logiciel ne possède pas de module permettant la résolution d'un problème hydroélastique mais seulement d'un problème thermoélastique. Une analogie doit être réalisée en assimilant le champ de température au champ de teneur en eau. Cette analogie est illustrée sur la Figure III-46 en considérant un comportement Fickien au niveau du modèle hydrique.

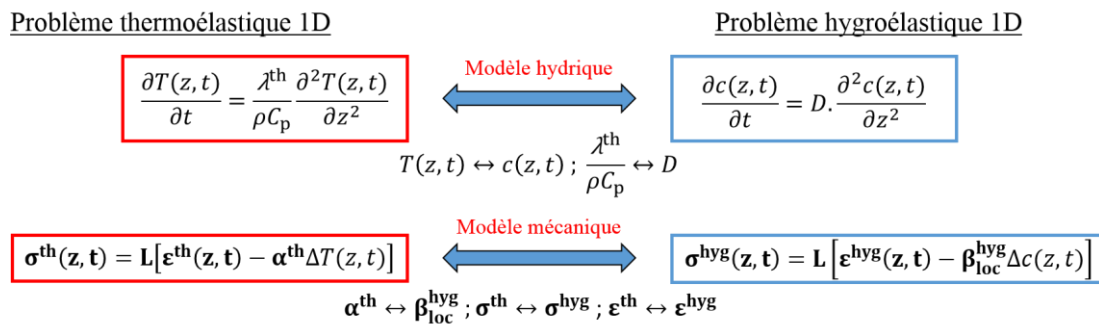


Figure III-46. Analogie réalisée pour résoudre le problème hydroélastique en utilisant la résolution du problème thermoélastique

Par la suite, pour modéliser le comportement Dual-Fick du modèle hydrique deux simulations doivent être effectuées. La première avec les paramètres D_1 , C_{s1} et la seconde avec les paramètres D_2 , C_{s2} . Grâce au principe de superposition, le champ de teneur en eau et le champ mécanique correspondent à la somme des deux contributions.

Pour réaliser les calculs, le quart d'éprouvette représentée Figure III-45 est maillé avec 40000 éléments quadratiques (C3D8T) de tailles identiques ($0,5 \times 0,5 \times 0,05 \text{ mm}^3$). Dans un premier temps, pour vérifier la bonne tenue du modèle, seul le problème hydrique est résolu afin de comparer le champ de teneur en eau locale avec la solution analytique locale du modèle Dual-Fick.

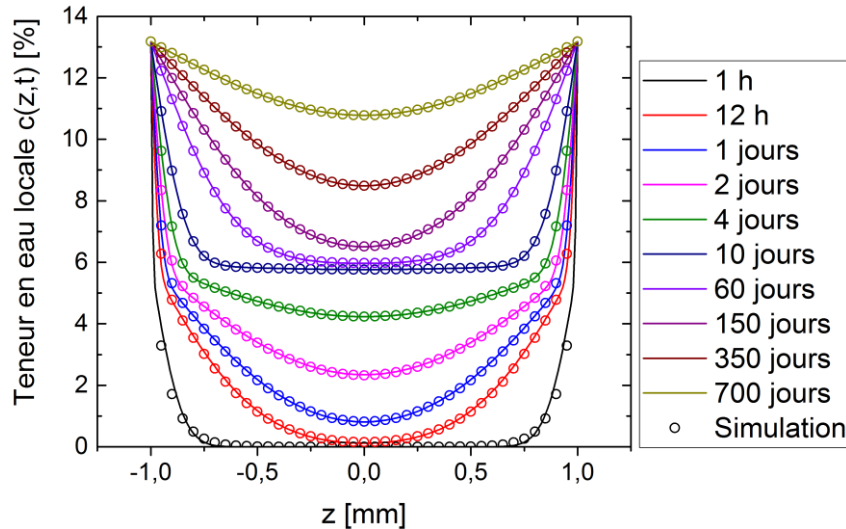
4.2. Champ de teneur en eau locale

Pour résoudre le problème hydrique, en considérant un modèle Dual-Fick, les paramètres suivants sont utilisés (Tableau III-8). Pour rappel, ces paramètres ont été identifiés précédemment sur la cinétique de sorption macroscopique obtenue à l'aide des essais gravimétriques.

	1 ^{ère} simulation	2 ^{ème} simulation
D (mm ² .s ⁻¹)	$1,74.10^{-6}$	$9,01.10^{-9}$
C_s (%)	5,95	7,23

Tableau III-8. Caractéristiques diffusives pour les 2 simulations

Le champ de teneur en eau provenant de la résolution du modèle hydrique peut être calculé en sommant les résultats des deux simulations. Il est alors possible de tracer le profil de teneur en eau locale dans l'épaisseur, et de le comparer avec les résultats obtenus précédemment en utilisant la solution analytique locale du modèle Dual-Fick (Figure III-47).


Figure III-47. Profil de teneur en eau locale au sein d'une éprouvette de 2 mm d'épaisseur : comparaison entre la solution analytique et la simulation à l'aide d'un calcul par éléments finis

La simulation par éléments finis permet d'obtenir des résultats proches de la solution analytique. Une erreur moyenne de 0,37 % a été calculée dans l'épaisseur de l'éprouvette. Ce résultat permet de valider le modèle hydrique utilisé pour le modèle hygroélastique.

La résolution du modèle hydrique permet de représenter le champ de teneur en eau, par la suite le modèle hygroélastique va être résolu. Il permettra de représenter les contraintes hygroscopiques induites par la diffusion d'eau.

4.3. Problème hygroélastique découplé

Pour résoudre le problème hygroélastique découplé, le module élastique est considéré constant au cours de la diffusion d'eau à 1427 MPa, de la même manière le coefficient de gonflement hygroscopique est fixé à 0,195. Pour rappel, il a été déterminé via le modèle linéaire mis en place entre la déformation hygroscopique mesurée et la teneur en eau macroscopique. Ces deux paramètres ont été déterminés précédemment et ne dépendent pas de la teneur en eau, d'où le terme découplé.

La résolution du modèle hygroélastique permet de calculer les contraintes hygroscopiques σ_{zz}^{hyg} dans l'épaisseur de l'éprouvette (Figure III-48). La composante zz est représentée car elle correspond au sens de diffusion.

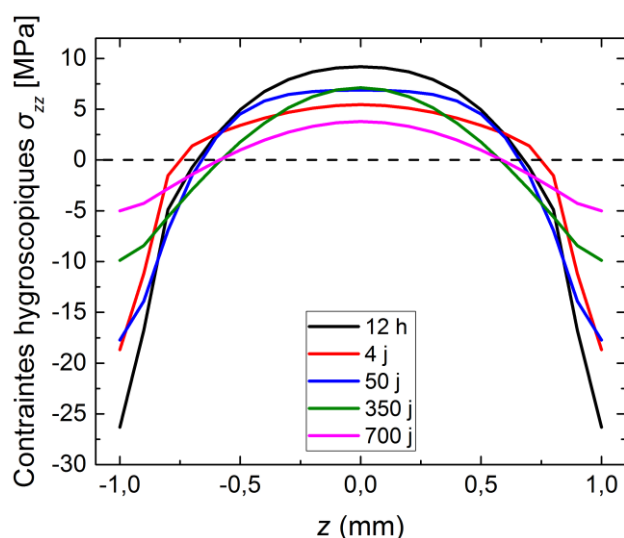


Figure III-48. Profils de contraintes hygroscopiques dans le sens de diffusion σ_{zz} au sein d'une éprouvette de 2 mm d'épaisseur au cours de la diffusion d'eau pour un problème hydroélastique découplé

La présence d'un gradient de teneur en eau observé sur la Figure III-47 entraîne la création de contraintes hygroscopiques (Figure III-48). Au bout de 12 heures de diffusion des contraintes en compression ($\approx 25 \text{ MPa}$) sont observées à proximité des surfaces exposées à l'eau. Au contraire au cœur de l'éprouvette les contraintes sont en traction ($\approx 10 \text{ MPa}$) pour assurer un équilibre mécanique. La diminution des contraintes hygroscopiques au cours de la diffusion provient de la diminution des gradients de teneur en eau. Pour 700 jours d'immersion, les contraintes sont presque nulles l'éprouvette est alors proche de la saturation.

La déformation hygroscopique globale ε^{hyg} de l'éprouvette peut également être calculée au cours de la diffusion d'eau. La déformation est déterminée dans le sens x pour être comparée avec la déformation mesurée expérimentalement à l'aide des mesures laser (Figure III-49).

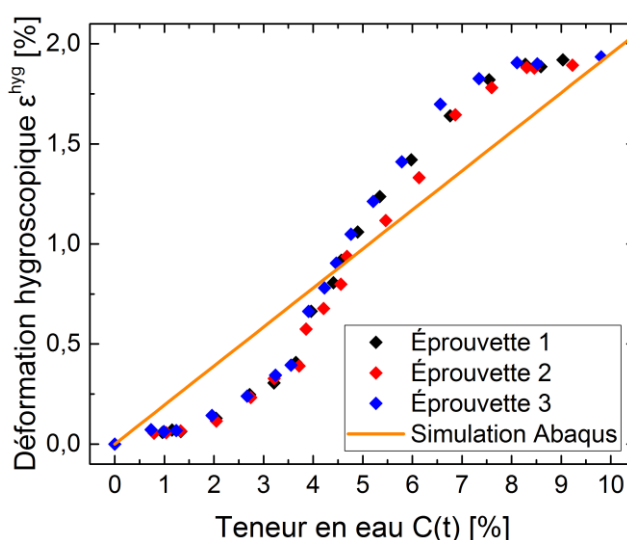


Figure III-49. Comparaison entre les déformations hygroscopiques mesurées et simulées en fonction de la teneur en eau macroscopique en résolvant modèle hydroélastique découplé

Les résultats de la Figure III-49 montrent que le problème hydroélastique découplé ne permet pas de représenter de manière précise les déformations mesurées expérimentalement. Ceci provient du fait de considérer un coefficient de gonflement hygroscopique constant.

Dans cette simulation, le module de Young et le coefficient de gonflement hygroscopique sont considérés constant. La dépendance de ces paramètres avec la teneur en eau est prise en compte dans la résolution suivante du problème hygroélastique couplé.

4.4. Problème hygroélastique couplé

Pour résoudre le problème hygroélastique couplé, la dépendance du module élastique et du coefficient de gonflement hygroscopique à la teneur en eau déterminées précédemment sont prises en compte. Pour cela, une UMAT (« user-defined material model ») sous AbaqusTM développée dans les travaux de thèse de Valentin Martineau est utilisé. Cette UMAT se base sur une description du système sous une forme incrémentale, dont la résolution est effectuée à l'aide de méthodes itératives (Chateaufneuf, 2016).

La résolution du modèle hygroélastique permet de calculer la déformation hygroscopique ε^{hyg} au cours de la diffusion d'eau. Cette déformation peut être comparée aux résultats expérimentaux obtenus à l'aide des mesures laser (Figure III-50).

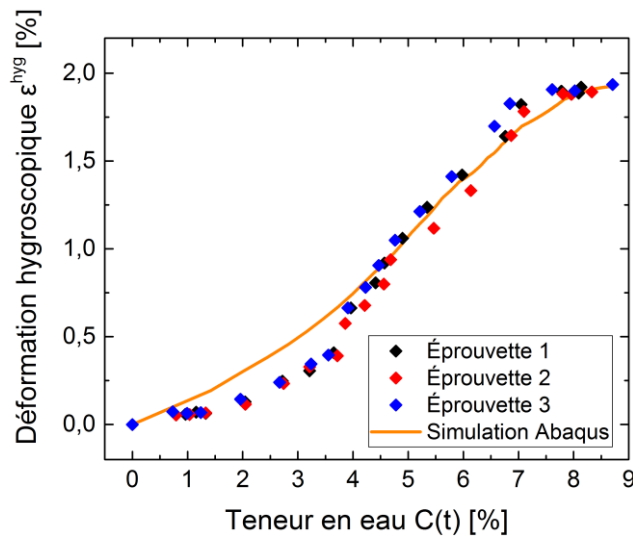


Figure III-50. Comparaison entre les déformations hygroscopiques mesurées et simulées en fonction de la teneur en eau macroscopique pour un modèle hygroélastique couplé

Les résultats de la Figure III-50 montrent que le problème hygroélastique couplé permet d'améliorer la précision des résultats des déformations hygroscopiques simulées par rapport au modèle découplé. La prise en compte d'une dépendance entre le coefficient de gonflement hygroscopique avec la teneur en eau, permet donc de modéliser de manière plutôt fiable les résultats expérimentaux obtenus grâce aux mesures laser. En gardant l'approche couplée, les contraintes hygroscopiques peuvent être représentées et comparées à celles simulées dans le cas du modèle découplé (Figure III-51).

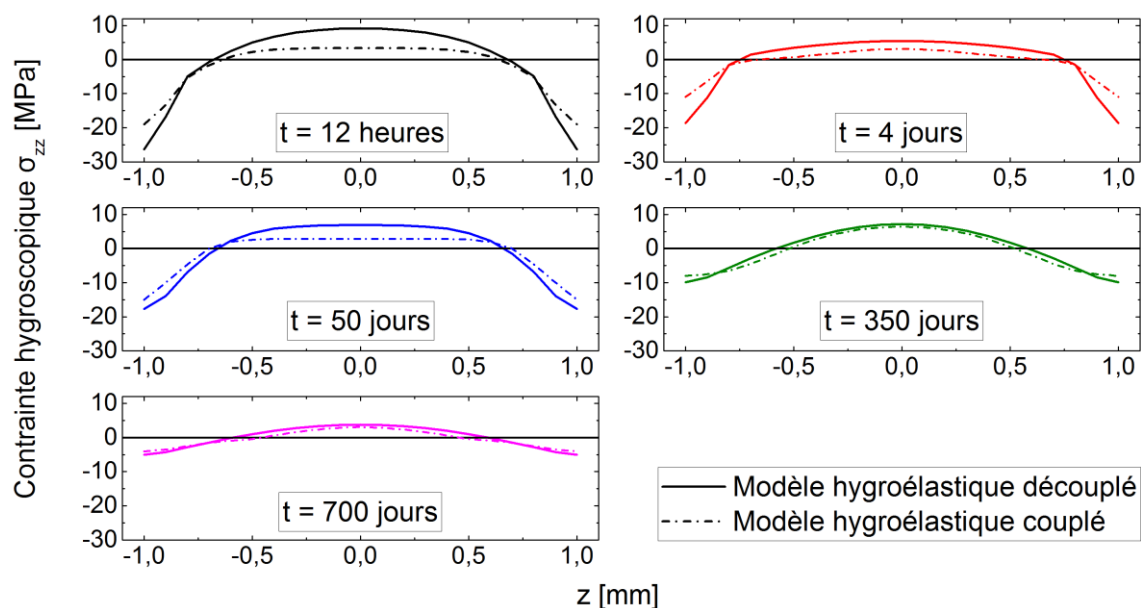


Figure III-51. Profils de contraintes hygroscopique σ_{zz} au sein d'une éprouvette de 2 mm d'épaisseur au cours de la diffusion d'eau pour un problème hydroélastique couplé (trait plein : contraintes hygroscopiques provenant de la résolution du modèle hydroélastique découplé, trait pointillé : contraintes hygroscopiques provenant de la résolution du modèle hydroélastique couplé)

La Figure III-51 montre que pour des temps d'immersion courts, les contraintes hygroscopiques calculées sont plus faibles (aux alentours de 30 %) dans le cas couplé. Cette différence provient principalement de la prise en compte de la chute du module élastique au cours de la diffusion d'eau. Le matériau est alors moins rigide ce qui permet une diminution des contraintes internes. Il est également important de noter que pour des temps d'immersion longs (350 jours et 700 jours), la différence de contraintes entre le cas couplé et découplé est faible (aux alentours de 5 %).

Les différents résultats obtenus jusqu'ici montrent que la teneur en eau locale est un élément clef de la durabilité. En effet, c'est cette grandeur qui cause la chute des propriétés mécaniques mais également la création des contraintes hygroscopiques. Il semble donc opportun d'utiliser la teneur en eau locale comme un indicateur du vieillissement pour contrôler l'état de santé d'une structure. Dans ce cadre, le capteur de Fresnel a été étudié afin de mettre en place une instrumentation *in situ* pour mesurer cette grandeur locale.

5. Mesure de la teneur en eau locale à l'aide du capteur de Fresnel

Dans cette partie, l'idée est de mettre en évidence une relation entre l'indice de réfraction de l'adhésif et sa teneur en eau locale. La mesure de l'indice est réalisée à l'aide d'un capteur de Fresnel. Il est inséré au cœur d'une éprouvette. Dans un premier temps, à l'aide des paramètres identifiés précédemment, le champ de teneur en eau locale est calculé lors de l'immersion. Il est alors possible d'estimer l'intrusivité du capteur. En parallèle, des mesures locales de la teneur en eau sont réalisées à l'aide du capteur de Fresnel et interprétées à partir du modèle de milieu effectif de type Maxwell-Garnett. Enfin, les résultats des deux méthodes sont comparés.

5.1. Instrumentation d'une éprouvette avec un capteur de Fresnel

Ce capteur est présenté dans le premier chapitre (§ 4.5). Ici, l'idée est de suivre l'évolution de l'indice de réfraction de l'adhésif lors de l'immersion. Pour cela, un capteur dénudé (pas de

gaine de protection en polymère) est inséré au cœur d'un disque de 70 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur de colle (Figure III-52). La géométrie est choisie pour s'assurer que le front de diffusion des molécules d'eau soit bien représentatif d'un problème à une dimension.

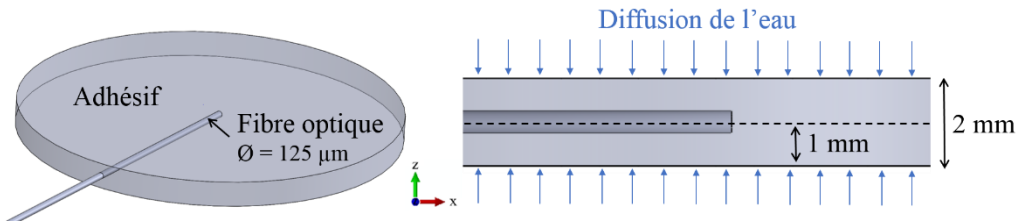


Figure III-52. Insertion d'un capteur de Fresnel au sein d'un disque d'adhésif

Le capteur est inséré lors de la mise en œuvre à l'aide d'un moule imprimé en 3D (Figure III-53).

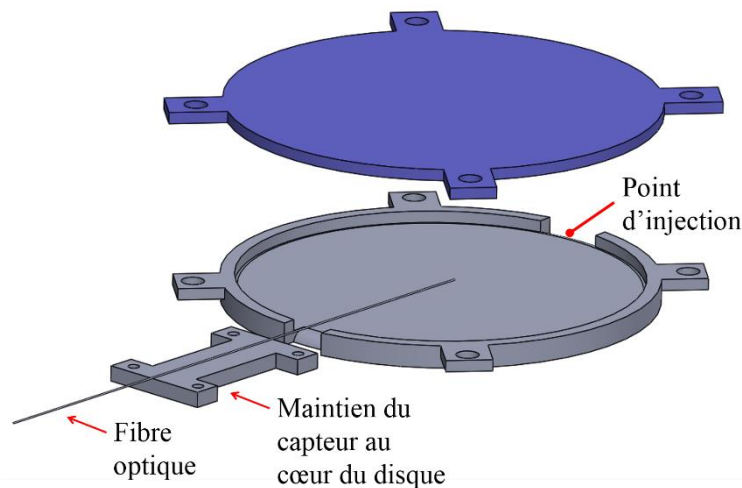


Figure III-53. Moule d'insertion pour l'instrumentation d'un disque d'adhésif à l'aide d'un capteur de Fresnel

Afin d'utiliser ce moule une cire de démoulage a été appliquée. Ensuite, le capteur est positionné dans la demi-épaisseur du disque. Le moule peut alors être fermé et l'adhésif est injecté à l'aide d'un pistolet manuel. L'échantillon instrumenté a ensuite subi les mêmes cycles de mise en œuvre et de conditionnement que ceux utilisés pour les éprouvettes de suivi gravimétriques.

Avant toute mesure, la question de l'intrusivité du capteur sur le champ de teneur en eau est soulevée. En effet, le fait d'avoir la présence d'un corps hydrophobe peut changer ce champ.

5.2. Distribution de la teneur en eau locale au niveau du capteur

En utilisant la solution analytique locale du modèle Dual-Fick (III-3), calculée à mi-épaisseur, il est possible de déterminer la teneur en eau locale $c(z,t)$ au niveau du capteur. Cependant, cette solution analytique ne prend pas en compte la présence d'un corps hydrophobe (silice de la fibre optique). Afin de vérifier l'intrusivité du capteur sur la diffusion d'eau, un modèle numérique hydrique est mis en place. La géométrie 2D ainsi que les conditions aux limites utilisées sont représentées sur le schéma suivant (Figure III-54) :

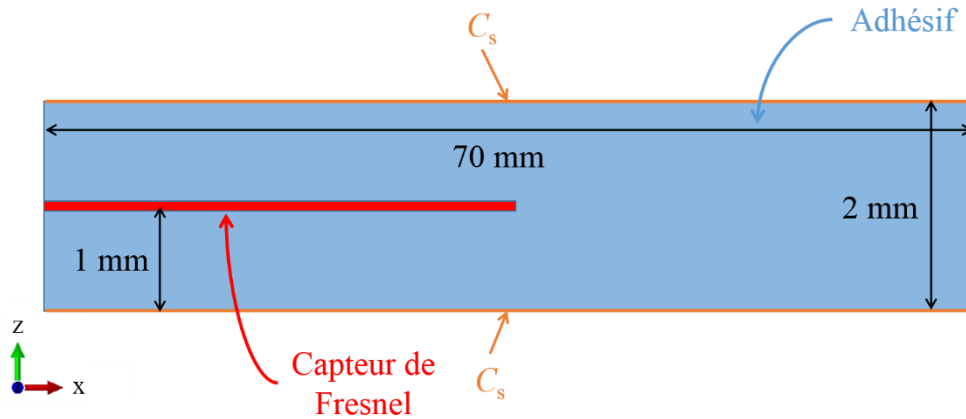


Figure III-54. Représentation schématique des conditions aux limites pour un modèle hydrique au sein d'une éprouvette instrumentée

Le comportement hydrique de l'adhésif est défini par le modèle Dual-Fick présenté précédemment (III-3). Pour réaliser le calcul, l'éprouvette de la Figure III-54 est maillée avec 143887 éléments quadratiques (DC2D4). Le maillage est affiné dans la zone d'intérêt ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$), c'est-à-dire au bout du capteur de Fresnel. Les propriétés diffusives du Tableau III-8 sont appliquées sur la l'adhésif : $D_1 = 1,74 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $D_2 = 9,01 \cdot 10^{-9} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $C_{s1} = 5,95 \%$; $C_{s2} = 7,23 \%$. Le capteur de Fresnel étant un corps hydrophobe, le coefficient de diffusion est considéré comme nul dans cette zone. La résolution du problème permet de déterminer le champ de teneur en eau dans une éprouvette instrumentée pour différents temps d'immersion (Figure III-55).

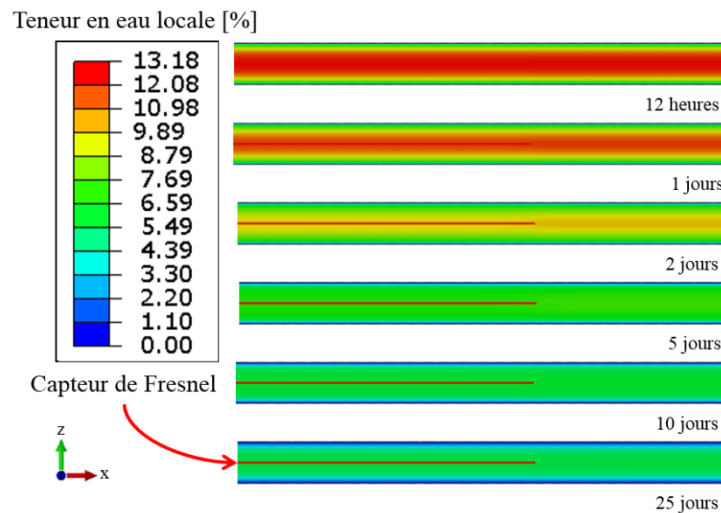


Figure III-55. Évolution du champ de teneur en eau pour différents temps d'immersion

La teneur en eau locale peut alors être récupérée au niveau du capteur de Fresnel et comparée avec la solution analytique déterminée via la solution analytique locale unidirectionnelle du modèle Dual-Fick (III-3) (Figure III-56).

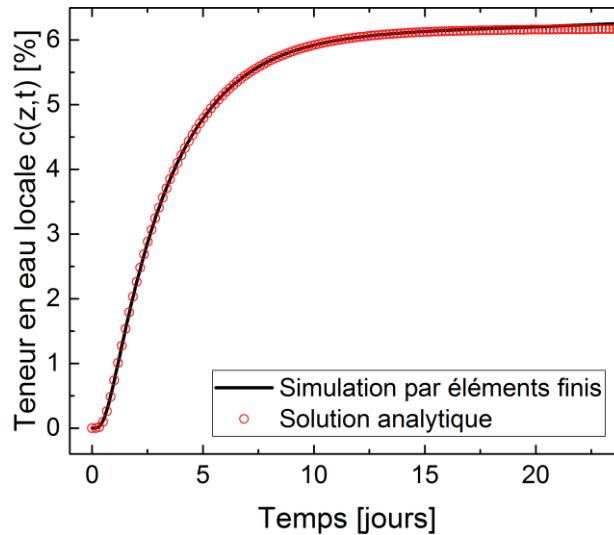


Figure III-56. Teneur en eau locale en fonction du temps d'immersion au niveau du capteur de Fresnel (par éléments finis et par calcul avec la solution analytique)

Les résultats obtenus avec la simulation et avec la solution analytique sont très proches. Un écart de 1,6 % est calculé au maximum. Ce résultat permet de conclure sur l'intrusivité du capteur de Fresnel. En effet, sa présence joue un rôle négligeable sur le champ de teneur en eau.

De plus la teneur en eau locale au niveau du capteur de Fresnel peut être estimée avec une bonne approximation à l'aide de la solution analytique. Dans la suite, cette solution servira alors de référence et sera comparée aux résultats obtenus avec les mesures optiques du capteur de Fresnel.

5.3. Évolution de l'indice de réfraction de l'adhésif lors de l'immersion

Trois éprouvettes de type disques, avec la même géométrie que celle décrite précédemment, ont été instrumentées lors de l'étape de moulage. En fin de réticulation, l'indice de réfraction de l'adhésif à 40 °C est $n_a = 2,904 \pm 0,002$ conformément aux résultats obtenus dans le chapitre 2. Suite à un conditionnement de deux semaines dans un dessiccateur à 40 °C, les trois éprouvettes instrumentées ont ensuite été immergées dans de l'eau déminéralisée à 40 °C. L'indice de réfraction de l'adhésif a ensuite été mesuré au cours de cette immersion. Les résultats sont présentés Figure III-57.

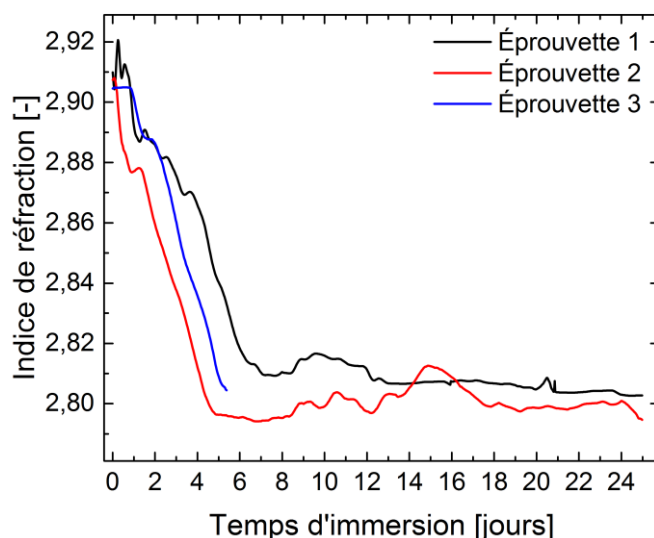


Figure III-57. Évolution de l'indice de réfraction de l'adhésif en immersion sur 3 éprouvettes instrumentées par un capteur de Fresnel

Les résultats montrent une chute de l'indice de réfraction lors des 6 premiers jours en immersion avant une stabilisation. L'essai sur l'éprouvette 3 a été arrêté au bout de 6 jours à cause d'un problème expérimental. En effet, lors de l'immersion, la fibre optique a été manipulée, et les courbures engendrées ont entraîné une variation du signal que l'on ne peut pas attribuer à la mesure réalisée en bout de fibre. Le modèle utilisé pour calculer l'indice de réfraction n'est alors plus valable car la mesure de puissance réfléchie dans un milieu d'indice connu, avant insertion du capteur, doit se dérouler dans les mêmes conditions (position de la fibre, courbures...).

L'évolution de l'indice de réfraction peut donc être attribuée à la reprise en eau de l'adhésif. Il est donc possible d'établir un modèle de comportement de l'indice de réfraction en fonction de la teneur en eau basé sur le modèle de Maxwell-Garnett.

5.4. Détermination de la teneur en eau locale à partir de l'indice de réfraction

Le modèle de Maxwell-Garnett (Garnett, 1904) formalisé par (Markel, 2016) est utilisé. Ce modèle permet le calcul de l'indice de réfraction d'un milieu composite constitué de deux composants, si les indices des deux composants indépendants sont connus. Lorsque l'eau pénètre dans l'adhésif, le matériau devient un matériau composite constitué d'inclusions d'eau dans une matrice époxy. Pour utiliser ce modèle, les inclusions doivent être considérées sphériques, de faibles concentrations et non liées avec la matrice époxy (Figure III-58).

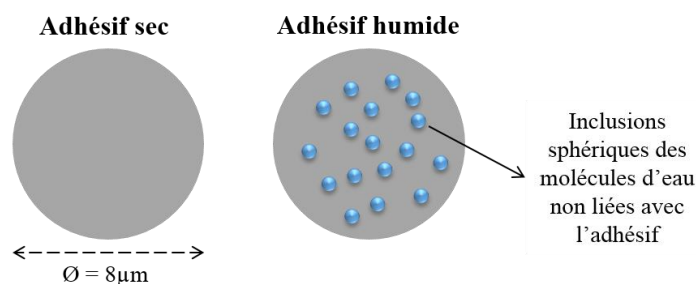


Figure III-58. Représentation schématique de la surface vue par le capteur de Fresnel lors de la mesure de l'indice de réfraction au cours de la diffusion d'eau

Le volume d'interrogation du capteur est un cylindre de 8 μm de diamètre (Figure III-58) avec une profondeur de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde utilisée ($\approx 1550 \text{ nm}$). Lorsque l'adhésif est sec, le capteur voit un matériau homogène, lorsqu'il est humide le capteur voit un matériau composite constitué de l'adhésif et d'inclusions sphériques qui correspondent aux molécules d'eau. L'indice de réfraction de ce milieu composite, noté $n_{a/w}$ peut alors être calculé de la façon suivante :

$$n_{a/w}(t) = n_a \sqrt{\frac{1 + 2f(t) \frac{n_w^2 - n_a^2}{n_w^2 + 2n_a^2}}{1 - f(t) \frac{n_w^2 - n_a^2}{n_w^2 + 2n_a^2}}} \quad (\text{III-12})$$

où $n_{a/w}(t)$, n_a et n_w représentent respectivement l'indice de réfraction du système adhésif/eau, l'indice de réfraction de l'adhésif ($n_a = 2,904$) et l'indice de réfraction de l'eau ($n_w = 1,333$).

La fonction $f(t)$ quant à elle représente la fraction volumique d'eau. C'est donc l'évolution de cette fonction qui traduit la teneur en eau, et par conséquent permettra d'établir une valeur d'indice de réfraction pour le milieu composite adhésif/eau. Cette fonction $f(t)$ peut être déterminée de la manière suivante :

$$f(t) = \frac{V_w(t)}{V_a} = \frac{c(z, t) \cdot m_0}{V_a \rho_w} \quad (\text{III-13})$$

$$c(z, t) = \frac{f(t) \cdot V_a \cdot \rho_w}{m_0} \quad (\text{III-14})$$

où $V_w(t)$ représente le volume d'eau, V_a le volume de l'adhésif, m_0 la masse de l'adhésif avant immersion, ρ_w la masse volumique de l'eau, et $c(z, t)$ la teneur en eau locale.

La quantité d'intérêt mesurée par le capteur de Fresnel (Figure III-57) correspond à $n_{a/w}(t)$. Il est alors possible d'exprimer la teneur en eau locale en fonction de l'indice de réfraction $n_{a/w}(t)$ à l'aide des équations (III-12) et (III-13).

$$c(z, t) = \left(\frac{V_a \cdot \rho_w}{m_0} \right) \cdot \left(\frac{n_{a/w}^2(t) - n_a^2}{n_w^2 - n_a^2} \right) \cdot \left(\frac{n_w^2 + 2n_a^2}{n_{a/w}^2(t) + 2n_a^2} \right) \quad (\text{III-15})$$

Cette équation permet d'établir le lien entre l'indice de réfraction du milieu composite eau/adhésif, et la teneur en eau locale. Ces évolutions au cours du temps d'immersion peuvent être représentées de la manière suivante à partir de la teneur en eau locale calculée précédemment (Figure III-59) :

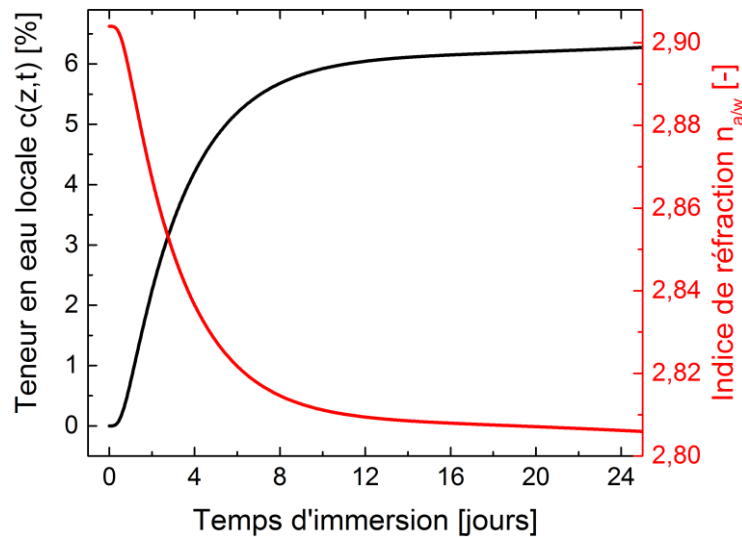


Figure III-59. Évolution de l'indice de réfraction de l'adhésif et la teneur en eau locale en fonction du temps d'immersion

Les résultats de la Figure III-59 montrent une diminution de l'indice de réfraction lorsque la teneur en eau locale augmente. En utilisant les résultats expérimentaux de la mesure de l'indice de réfraction lors de l'immersion et de l'équation (III-15) mis en place précédemment, la teneur en eau locale peut être calculée. Cette teneur en eau provient des mesures réalisées à l'aide du capteur de Fresnel. Elles peuvent être comparées à celle calculée précédemment de manière analytique. Les résultats sont illustrés Figure III-60.

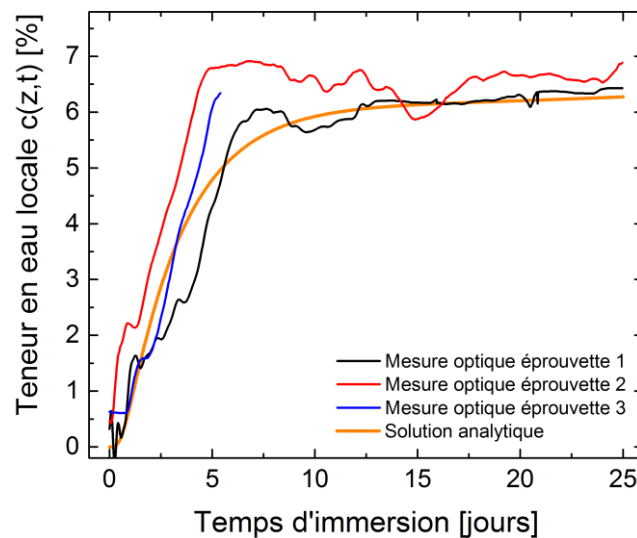


Figure III-60. Comparaison de l'évolution de la teneur en eau locale déterminée à partir de l'indice de réfraction sur trois éprouvettes instrumentées et avec la solution analytique du modèle Dual-Fick

Les résultats expérimentaux obtenus (Figure III-60) suivent le modèle optique utilisé. Durant les 6 premiers jours d'immersion, la teneur en eau locale de l'adhésif augmente fortement. Ensuite elle semble se stabiliser. Le modèle Dual-Fick prévoit une seconde phase de diffusion d'eau beaucoup plus lente. Dans cette étude, la durée des essais a été trop courte pour observer ce second processus. D'après le modèle employé pour décrire l'évolution de l'indice de réfraction, ce second processus de diffusion d'eau pourrait être traduit par une légère diminution de l'indice de réfraction. Il faut cependant rappeler que cette seconde phase de diffusion d'eau correspond à des inclusions d'eau de nature différente (chapitre 1 § 3.2.1). Et par conséquent,

ces inclusions peuvent avoir une contribution différente sur l'indice de réfraction, qui n'est pas décrite par le modèle d'indice proposé. Il reste donc quelques mesures complémentaires à effectuer pour analyser cette seconde phase de diffusion. La relation entre l'indice de réfraction et la teneur en eau locale est donc établie lors de la première phase de diffusion d'eau (entre 0 et 6 jours d'immersion). Les résultats expérimentaux ainsi que le modèle optique sont représentés sur la Figure III-61.

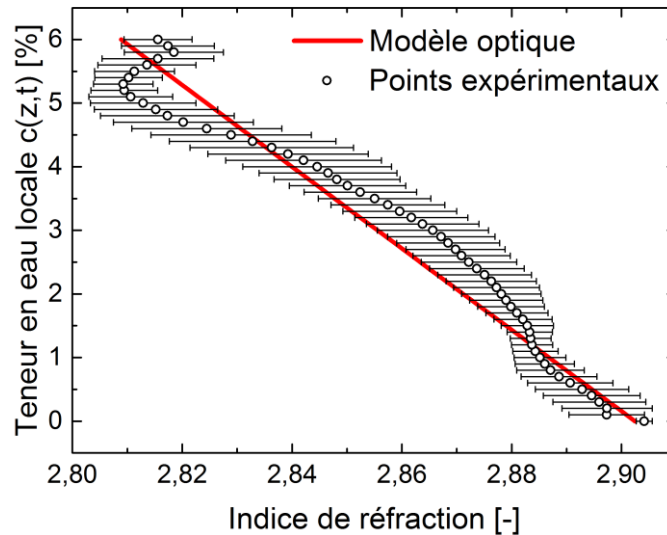


Figure III-61. Lien entre l'indice de réfraction et la teneur en eau locale de l'adhésif

En conclusion, les points expérimentaux obtenus par mesure de l'indice de réfraction suivent le modèle optique mis en place. Il est donc possible d'estimer la teneur en eau locale de l'adhésif époxy à l'aide d'une mesure de l'indice de réfraction. Il est important de noter que cette mesure peut être réalisée sans étalonnage préalable du capteur.

6. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, la durabilité de l'adhésif lorsque ce dernier se retrouve en immersion a été étudiée. Dans un premier temps, la cinétique de diffusion d'eau a été caractérisée. Les paramètres de diffusion identifiés sur une réponse macroscopique permettent de calculer les champs de teneur eau au sein du matériau. Deux modèles ont été comparés : le modèle Dual-Fick et le modèle de Langmuir. Il a été mis en évidence une différence du champ de teneur en eau locale calculé avec ces deux modèles. En se servant de ce calcul, le modèle Dual-Fick a été retenu pour le reste de l'étude. En effet, il semble plus adapté à l'adhésif étudié étant donné l'allure des champs calculés, de plus il est plus facile à implémenter dans un logiciel de calcul par éléments finis.

Par ailleurs, les essais DMA réalisés au cours du vieillissement ont permis de mettre en évidence une chute de la température de transition vitreuse et du module élastique de l'adhésif. Un modèle local a été mis en place afin de relier le module local à la teneur en eau locale. Suite à une première sorption, un essai de désorption a été réalisé. Les essais DMA en fin de désorption montrent une augmentation des propriétés mécaniques par rapport à l'état initial du matériau avant vieillissement. Ce phénomène est attribué à une post réticulation provenant d'un effet de plastification ou de réorganisation structurale. De plus, le gonflement hygroscopique de l'adhésif a été étudié à l'aide de deux méthodes expérimentales. La première méthode est une mesure de déformation par capteur à réseau de Bragg. Cette mesure n'a pas été concluante. En effet, nous avons retenu l'hypothèse d'une décohésion entre la fibre et l'adhésif qui ne permet pas de mesurer le gonflement hygroscopique pour des temps d'immersion longs. La seconde méthode est une mesure de dimension par télémétrie laser. Cette mesure s'est avérée plus adaptée et les résultats ont été retenus pour déterminer le coefficient de gonflement hygroscopique. À l'instar de ce qui a été réalisé sur le module élastique, un modèle local a permis de déterminer ce coefficient.

D'autre part, un modèle hygroélastique permettant le couplage entre la diffusion d'eau et les états mécaniques a été mis en place. La résolution s'est déroulée dans un cas découplé, c'est-à-dire que les propriétés mécaniques sont indépendantes de la teneur en eau, et dans un cas couplé. Les contraintes hygroscopiques induites par la diffusion d'eau ont ainsi pu être déterminées. Ces contraintes sont plus faibles dans le cas couplé où la rigidité de l'adhésif diminue avec la teneur en eau.

Pour terminer, une instrumentation à l'aide d'un capteur de Fresnel permet de déterminer, de manière *in situ* la teneur en eau locale, par mesure de l'indice de réfraction de l'adhésif au cours de l'immersion. Cette teneur en eau est calculée à l'aide du modèle de Maxwell-Garnett qui prend en compte des inclusions sphériques des molécules d'eau dans la matrice époxy. La comparaison réalisée entre les mesures de teneur en eau via l'indice de réfraction et celle via les modèles analytiques donnent des résultats cohérents. Le modèle optique est donc validé. Le capteur de Fresnel permet donc d'estimer la teneur en eau locale en mesurant l'indice de réfraction. Cette mesure peut être réalisée sans étalonnage préalable du capteur.

Toutes les mesures réalisées dans ce chapitre concernent seulement l'adhésif seul et donc dans un état libre. Au sein d'un assemblage, il se retrouve dans un état confiné. L'adhésif dans un état confiné peut avoir un comportement différent. Le prochain chapitre a pour but de caractériser ce confinement et l'effet de ce dernier sur le comportement de l'adhésif. Comme il

a été mis en évidence lors du premier chapitre, la zone interfaciale est un point clé des assemblages collés. Il est donc important de caractériser cette zone lors de la mise en œuvre mais également lors du vieillissement.

CHAPITRE 4

MISE EN ÉVIDENCE ET CARACTÉRISATION DES INTERPHASES D'UN ASSEMBLAGE COLLÉ ÉPOXY/MÉTAL

Dans ce chapitre, l'objectif est de caractériser les interphases d'un assemblage collé. Dans un premier temps, elles seront mises en évidence au moment de leurs créations pendant la phase de mise en œuvre de l'assemblage à l'aide du capteur de Fresnel déjà utilisé précédemment. Dans un second temps, la cinétique de diffusion d'eau dans l'épaisseur d'un assemblage collé sera étudiée. Ces résultats permettront de caractériser les propriétés diffusives des interphases et de mettre en place un modèle hygroélastique pour estimer le champ de contrainte hygroscopique au sein d'un assemblage collé.

SOMMAIRE DU CHAPITRE 4

1. Introduction du chapitre	157
2. Création des interphases lors de la réaction de réticulation	158
2.1. Instrumentation d'un assemblage collé par capteur de Fresnel	158
2.3. Mesure de l'indice de réfraction dans la zone interfaciale	160
2.4. Propriétés des interphases.....	162
3. Diffusion d'eau au sein d'un assemblage collé.....	164
3.1. Mise en évidence des interphases lors de la diffusion d'eau.....	165
3.2. Caractérisation des interphases à l'aide d'un modèle double couche	167
3.2.1. Solutions analytiques de la teneur en eau des deux couches.....	167
3.2.2. Caractérisation de la diffusion d'eau au sein des deux couches.....	169
3.2.3. Teneur en eau macroscopique de l'assemblage collé.....	171
3.2.4. Étude de sensibilité du modèle avec l'épaisseur de l'interphase.....	172
3.3. Caractérisation des interphases à l'aide du modèle à gradient	175
3.3.1. Instrumentation d'un assemblage collé	175
3.3.2. Caractérisation optique de l'interphase lors de la diffusion d'eau	176
3.3.3. Caractérisation de la teneur en eau locale de l'interphase.....	177
3.3.4. Gradient de propriétés diffusives au sein de l'assemblage collé.....	178
3.3.5. Champ de teneur en eau au sein d'un assemblage collé.....	180
3.3.6. Teneur en eau macroscopique de l'assemblage collé.....	182
3.4. Conclusion et comparaison des deux modèles	183
4. Simulation de la diffusion d'eau et des états mécaniques dans un assemblage collé	183
4.1. Modélisation du modèle hygroélastique.....	183
4.2. Champ de teneur en eau dans un assemblage collé	185
4.2.1. Diffusion d'eau sans prendre en compte les interphases.....	185

4.2.2.	Diffusion d'eau en prenant en compte les interphases	186
4.3.	Contraintes hygroscopiques dans un assemblage collé	187
4.3.1.	Champ mécanique sans prendre en compte les interphases	187
4.3.2.	Champ mécanique en prenant en compte les interphases	190
5.	Conclusion du chapitre	194

1. Introduction du chapitre

Au sein d'un assemblage collé, la zone interfaciale est une zone particulière où s'établissent des liaisons physiques et chimiques entre le substrat et le joint de colle. Au sein de cette zone, il a été mis en évidence dans la littérature la présence d'interphases (chapitre 1 § 2.4). La formation de celles-ci entraîne une hétérogénéité physico-chimique et mécanique dans l'épaisseur du joint de colle. Cette hétérogénéité provient notamment d'une réaction de réticulation incomplète dans cette zone (sous-réticulation). Les interphases sont un point faible des assemblages collés : il est donc important de caractériser cette zone.

Dans un premier temps, des mesures d'indice de réfraction au cœur du joint de colle et dans la zone interfaciale seront réalisées au cours de la mise en œuvre. Pour cela, des assemblages collés seront instrumentés avec des capteurs de Fresnel positionnés à différentes distances du substrat. En utilisant les résultats obtenus entre le taux de conversion et l'indice de réfraction (chapitre 2 § 5), les mesures permettront de vérifier la présence d'une sous-réticulation. De plus, à partir des essais mécaniques réalisés sur la colle seule dans le chapitre 2, les données seront extrapolées au gradient des propriétés mécaniques.

Par la suite, la cinétique de diffusion d'eau au sein d'un assemblage collé sera étudiée à l'aide d'essais gravimétriques. Les mesures seront alors comparées avec ceux obtenus sur l'adhésif seul pour vérifier l'impact des interphases sur la diffusion d'eau. Les résultats conduiront à la nécessité de devoir caractériser les interphases pour déterminer correctement le champ de teneur en eau au sein d'un assemblage collé. Dans ce cadre, deux modèles seront mis en place. Le premier modèle, qui sera appelé modèle double couche, permettra de déterminer les propriétés diffusives des interphases en utilisant seulement les résultats des essais gravimétriques. Le second modèle, appelé modèle à gradient, permettra de prendre en compte le gradient de propriétés. Pour l'alimenter, à l'instar des mesures réalisées lors de la mise en œuvre, des mesures de teneur en eau locale à l'aide du capteur de Fresnel au sein d'un assemblage collé seront effectuées.

Pour conclure, en s'appuyant sur les résultats établis préalablement dans ce chapitre, un modèle hygroélastique, prenant en compte les gradients de propriétés diffusives des interphases, sera mis en place. Le champ de teneur en eau et le champ mécanique simulé seront comparés aux résultats obtenus sans interphases, ce qui permettra de conclure sur l'intérêt de les prendre en compte pour simuler le vieillissement d'un assemblage collé en immersion. Ce calcul permettra en outre de déterminer les contraintes hygroscopiques dans la zone interfaciale.

2. Création des interphases lors de réaction de réticulation

L'objectif de cette partie est de mettre en évidence la création des interphases au cours de la mise en œuvre à l'aide du capteur de Fresnel. Pour cela, dans un premier temps, la mise en œuvre et l'instrumentation d'un assemblage collé sera expliquée. Cette instrumentation permet d'effectuer des mesures d'indice de réfraction dans la zone interfaciale. En utilisant le modèle mis en place qui permet de relier l'indice de réfraction au taux de conversion (chapitre 2 § 5), il sera possible d'estimer, sous certaines hypothèses, le taux de conversion au sein des interphases.

2.1. Mise en œuvre d'un assemblage collé

Pour mettre en évidence la présence des interphases et pour vérifier leurs impacts sur la diffusion d'eau, il a été choisi d'utiliser la même géométrie d'assemblage lors des essais de mise en œuvre et de vieillissement (§ 3). C'est surtout les essais gravimétriques lors du vieillissement qui ont dicté la dimension des substrats. Dans ce cadre, ces dimensions ont été fixées afin de favoriser une diffusion d'eau 2D et d'avoir un ratio « masse de l'adhésif sur masse du substrat » suffisamment important pour que la mesure de variation de masse liée à la diffusion d'eau dans la colle soit significative. D'autre part, pour en faciliter l'analyse, outre la première dimension qui représente l'épaisseur de colle, il a été choisi un rapport de sept entre les deux autres dimensions afin de considérer une diffusion majoritairement suivant la plus petite dimension (choisie à 10 mm pour tenter de restreindre les temps de diffusion). Dans ce cadre, deux substrats en acier inoxydable 316L de dimensions 10 x 70 mm² et 10 x 80 mm² ont été découpés dans des tôles de 1 mm d'épaisseur. Un des substrats est légèrement plus grand afin d'être maintenu lors de la mise en œuvre. Par la suite, les substrats ont été préalablement sablés, afin d'augmenter la rugosité et de retirer l'oxyde natif en surface, puis soigneusement dégraissées avec du Methyl Ethyl Ketone (MEK). L'épaisseur du joint de colle a été choisie en fonction de l'application visée. Un exemple de réalisation d'éprouvette est proposé sur la Figure IV-1 afin de pouvoir observer le résultat final. Par la suite, il sera considéré que le problème de mise en œuvre mais également de diffusion d'eau est symétrique, c'est-à-dire qu'il y a la même interphase au niveau des deux substrats.



Figure IV-1. Exemple d'une éprouvette pour réaliser des mesures gravimétriques lors du vieillissement et qui sera instrumenté pour réaliser des mesures d'indice de réfraction lors de la mise en œuvre

2.2. Instrumentation d'un assemblage collé par capteur de Fresnel

Afin de mettre en évidence la présence d'un gradient de propriétés optiques au sein de l'assemblage collé, une instrumentation avec des capteurs de Fresnel a été mise en place lors de la mise en œuvre de l'éprouvette collée. Des capteurs ont été positionnés à différentes distances d du substrat suivant le principe du schéma de la Figure IV-2.

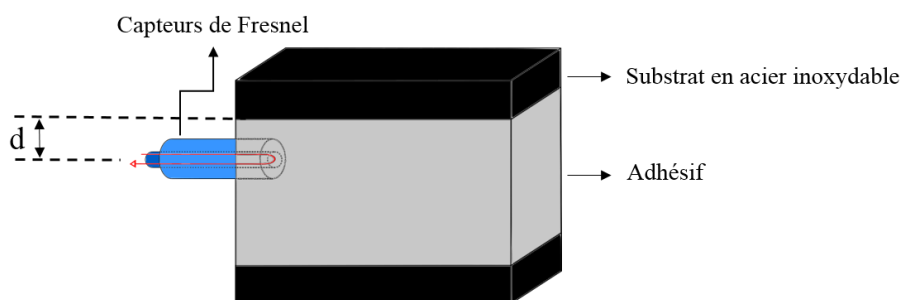


Figure IV-2. Instrumentation d'un assemblage collé avec des capteurs de Fresnel à différentes distance du substrat

Pour faire varier cette distance d , différents diamètres de fibre optique ont été utilisés. Au final, les capteurs ont été positionnés à quatre distances différentes du substrat :

- $40 \mu\text{m}$: cette mesure a été réalisée avec une fibre optique totalement dénudée possédant un diamètre extérieur de gaine optique de $80 \mu\text{m}$ collée à la surface du substrat ;
- $62,5 \mu\text{m}$: cette mesure a été réalisée avec une fibre optique standard totalement dénudée possédant un diamètre extérieur de gaine optique de $125 \mu\text{m}$ collée à la surface du substrat ;
- $125 \mu\text{m}$: cette mesure a été réalisée avec une fibre optique standard non dénudée possédant un diamètre extérieur de gaine optique de $125 \mu\text{m}$ et un diamètre extérieur de gaine de protection de $250 \mu\text{m}$ collée à la surface du substrat ;
- $2000 \mu\text{m}$: cette mesure a été réalisée avec une fibre optique standard non dénudée positionnée au cœur de l'assemblage à l'aide d'une cale prévue à cet effet.

Pour chaque position, trois mesures d'indice de réfraction ont été réalisées lors de la mise en œuvre. L'épaisseur de colle prévue entre les deux substrats est de $4,0 \pm 0,1 \text{ mm}$. Cette épaisseur est suffisamment grande pour pouvoir incorporer la colle entre les substrats par injection afin de limiter la présence de bulle. Pour réaliser et instrumenter les éprouvettes un moule en impression 3D a été développé (Figure IV-3).

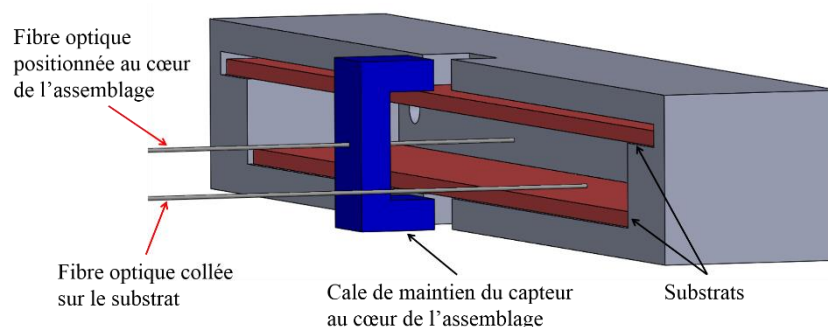


Figure IV-3. Moule en impression 3D pour l'insertion de capteurs de Fresnel au sein d'un assemblage collé

Pour utiliser ce moule, dans un premier temps, les substrats sont positionnés dans leurs emplacements respectifs. Les capteurs de Fresnel proches du substrat sont collés sur le substrat inférieur. Tandis que pour le capteur au cœur de l'assemblage, une cale de maintien a été prévue. Après positionnement des différents capteurs, l'adhésif est injecté à l'aide d'un pistolet manuel. Le mélange est réalisé directement en sorti de cartouche à l'aide d'un mélangeur statique positionné au bout d'une cartouche de colle.

Pour s'assurer du positionnement des capteurs dans l'assemblage, des analyses post-mortem ont été réalisées. En effet, après avoir insérés les capteurs et réalisées les mesures, les éprouvettes instrumentées ont été découpées et polies afin d'observer la position des capteurs par microscopie optique (Figure IV-4).

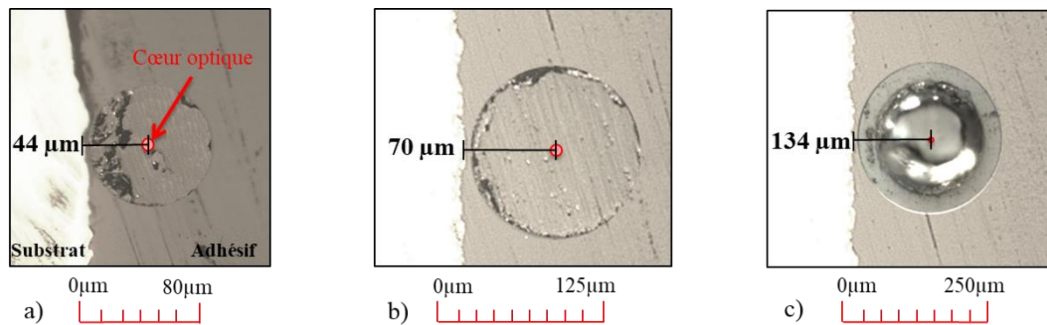


Figure IV-4. Microscopie optique des trois positions des capteurs utilisés en contact avec le substrat : a) Fibre optique dénudée de 80 μm de diamètre, b) fibre optique dénudée de 125 μm de diamètre et c) fibre optique non dénudée de 125 μm de diamètre.

La distance d peut alors être mesurée entre le centre du cœur optique et le substrat par analyse d'image. Le tableau suivant répertorie la moyenne sur les trois éprouvettes et son erreur type sur les positions obtenues à l'aide de la mesure par microscopie optique :

Distance théorique avec le substrat d	Moyennes des positions mesurées d
40 μm	$47 \pm 4 \mu\text{m}$
62,5 μm	$73 \pm 6 \mu\text{m}$
125 μm	$144 \pm 11 \mu\text{m}$
2000 μm	$1983 \pm 83 \mu\text{m}$

Tableau IV-1. Tableau récapitulatif de la position des capteurs au sein des assemblages collés

Expérimentalement, les distances mesurées par rapport au substrat (Tableau IV-1) sont proches des distances théoriques visées. Le procédé d'insertion peut donc être validé.

Avant d'avoir réalisé cette analyse, des mesures d'indice de réfraction ont été réalisées pour différentes distances par rapport au substrat.

2.3. Mesure de l'indice de réfraction dans la zone interfaciale

Suite à l'insertion des capteurs, l'évolution de l'indice de réfraction a été suivie lors de la réaction de réticulation pour les différentes positions dans l'assemblage. Le cycle de mise en œuvre suivant a été appliqué : 24 heures en conditions ambiantes suivies d'une post cuisson de 24 heures à 60 °C. Pour chaque position, trois éprouvettes ont été réalisées. Les mesures d'indice ont été réalisées ici de manière ponctuelle pour différents temps de mise en œuvre. Les temps ont été choisis afin de correspondre aux temps de mesure du taux de conversion lors des essais DSC (chapitre 2 § 3). Les résultats suivants représentent la moyenne et son erreur type des mesures effectuées. De plus, l'effet de la température lors de la phase de post cuisson à 60 °C a été corrigé sur la mesure de l'indice, à l'aide du coefficient thermo-optique déterminé dans le chapitre 2.

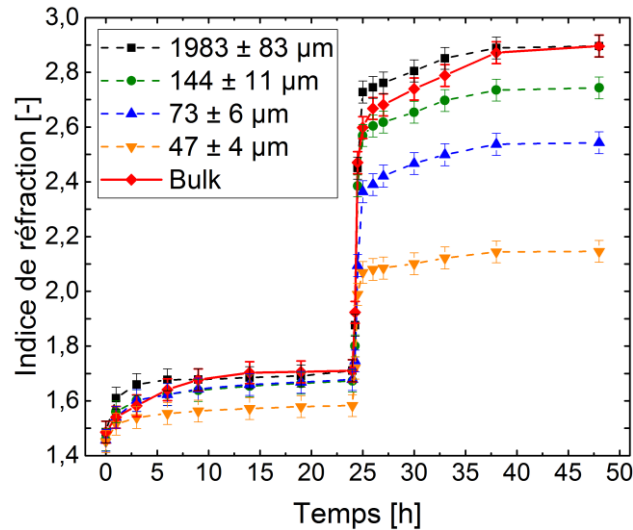


Figure IV-5. Évolution de l'indice de réfraction au cours de la mise en œuvre pour différentes positions dans un assemblage collé

Les résultats de la Figure IV-5 montrent un indice de réfraction fortement dépendant de la position par rapport au substrat. En effet, plus la mesure est proche du substrat plus l'indice de réfraction est faible. Il est également important de noter que l'indice mesuré au cœur de l'assemblage ($d \approx 2000 \mu\text{m}$) est proche de la cinétique observée sur le matériau bulk identifié dans le chapitre 2 § 5. Les valeurs finales sont identiques mais il y a une différence au cours de la réaction de réticulation. Cette différence peut s'expliquer par une exothermie plus importante de l'adhésif dans le cas de l'assemblage collé (épaisseur de colle deux fois plus grande). L'exothermie entraîne une température plus élevée et donc accélère légèrement la réaction de réticulation. C'est pourquoi la mesure d'indice au cœur de l'assemblage (points en noir) est supérieure à la mesure réalisée dans l'adhésif massif (points en rouge).

Il est possible de tracer l'évolution de l'indice de réfraction en fin de réaction en fonction de la distance avec le substrat. Pour cela, les données ne sont pas moyennées (positions et indice). Il y a donc trois points de mesures pour les quatre positions de capteur utilisées (Figure IV-6).

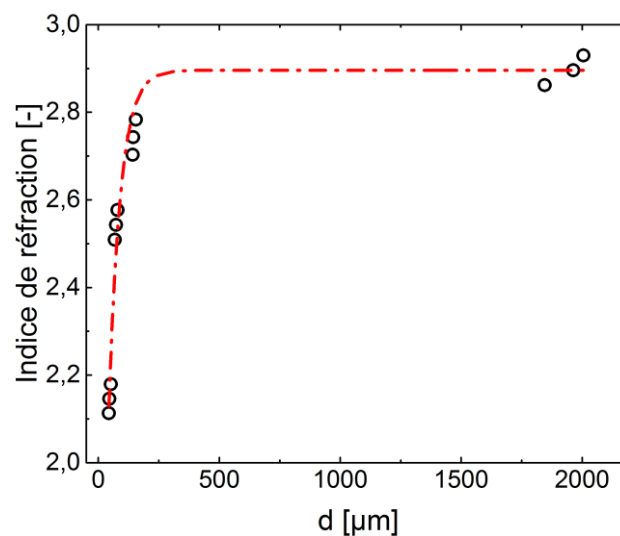


Figure IV-6. Évolution de l'indice de réfraction en fonction de la distance avec le substrat à la fin du procédé de mise en œuvre

Les résultats de la Figure IV-6 montrent la présence d'un gradient d'indice de réfraction dans l'épaisseur de l'assemblage collé. À 40 μm du substrat, l'indice mesuré est plus faible ($\approx 2,15$) qu'au cœur de l'assemblage ($\approx 2,90$).

2.4. Propriétés des interphases

Pour expliquer le résultat de la Figure IV-6, il faut s'intéresser au modèle de formation des interphases cité dans le premier chapitre. En effet, ce modèle met en évidence une sous réticulation provenant de la création des interphases. D'autre part, nous avons déjà observé dans le chapitre 2 que l'indice de réfraction de la colle augmente avec le taux de conversion. En effet, une loi a été mise en place entre l'indice de réfraction de l'adhésif $n_{\text{adhésif}}$ et son taux de conversion identifié à partir des essais DSC, elle est rappelée ci-dessous :

$$\alpha = \frac{(n_{\text{adhésif}} - n_0)}{(n_{\text{adhésif}} - n_0)(1 - \omega_{\text{DB}}) + \omega_{\text{DB}}(n_{\infty} - n_0)} \quad (\text{IV-1})$$

où n_0 et n_{∞} représentent respectivement l'indice de réfraction au début et à la fin de la réaction de réticulation, α le taux de conversion de la réaction et ω_{DB} un paramètre matériau compris entre 0 et 1.

Les résultats précédents, indiquant un indice de réfraction plus faible proche du substrat, vont donc dans le sens de cette hypothèse de sous réticulation. Il ne faut pas oublier que, lors de la formation des interphases, il y a également la présence de composés organométalliques. Ces complexes peuvent jouer un rôle sur l'indice de réfraction. Dans cette étude, il a été choisi de négliger cet effet.

En utilisant les résultats expérimentaux sur les indices de réfraction, la loi mise en place (IV-1) et l'hypothèse d'une sous réticulation des interphases, il est possible d'estimer l'évolution du taux de conversion en fonction du temps de mise en œuvre pour différentes distances avec le substrat.

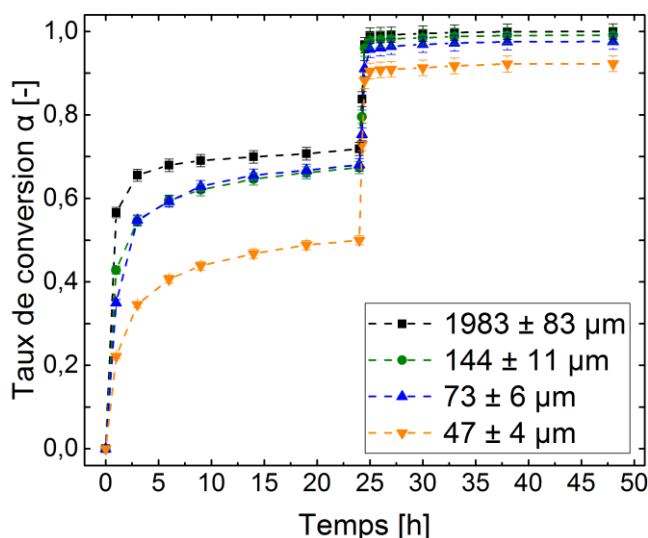


Figure IV-7. Évolution du taux de conversion au cours de la mise en œuvre pour différentes positions dans un assemblage collé

Les résultats présentés sur la Figure IV-7 montrent une dépendance du taux de conversion à la distance avec le substrat. En fin de cycle de mise en œuvre, soit pour un temps de 48 heures, le

taux de conversion est plus faible à proximité du substrat. En utilisant ces résultats et l'équation (IV-1), le taux de conversion en fin de réaction de réticulation peut être tracé en fonction de la distance par rapport au substrat (Figure IV-8).

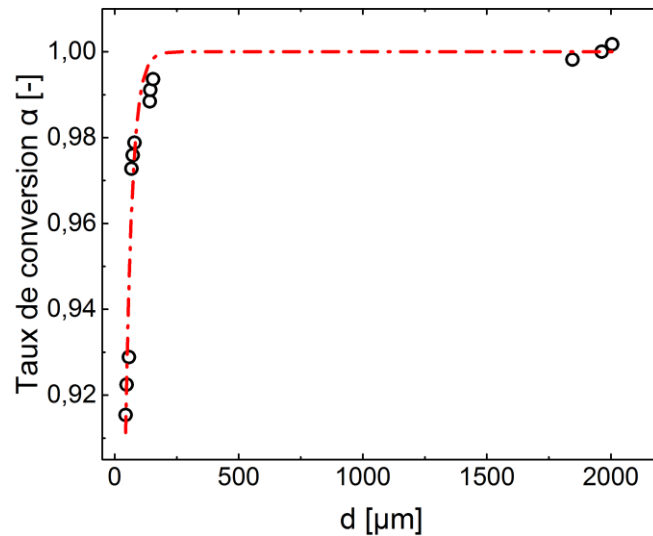


Figure IV-8. Évolution du taux de conversion en fonction de la distance avec le substrat

Ces résultats mettent en évidence une réticulation plus faible de la colle, proche du substrat, au sein de la zone interfaciale. Le taux de conversion semble se stabiliser à 1 aux alentours d'une distance de $250 \pm 50 \mu\text{m}$ par rapport au substrat. Il est donc possible d'estimer une épaisseur d'interphase comprise entre 200 et 300 μm . En deçà, il y a un gradient de réticulation et donc un gradient de propriétés.

À l'aide de ces résultats, la température de transition vitreuse peut être estimée en utilisant les résultats obtenus dans le chapitre 2 § 3.3 reliant le taux de conversion à la T_g de l'adhésif. Les résultats obtenus sont illustrés (Figure IV-9).

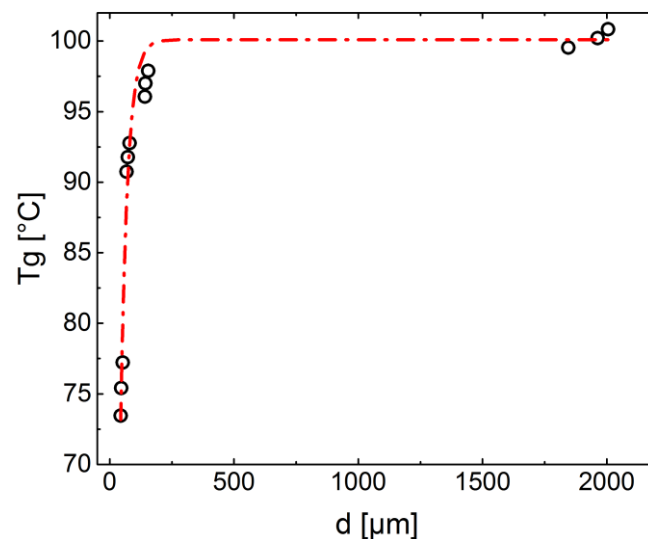


Figure IV-9. Évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la distance avec le substrat

Au sein de l'interphase, la température de transition vitreuse est plus faible qu'au cœur de l'assemblage. La chute de T_g à 40 μm du substrat est aux alentours de 25 °C ($\approx 25 \%$). Une

température de transition vitreuse plus basse à cause des interphases a déjà été observée dans la littérature sur des substrats en titane et en aluminium (Bentadjine et al., 2001).

De la même manière, le module élastique peut également être estimé en utilisant les résultats obtenus dans le chapitre 2 § 3.4 reliant le taux de conversion au module élastique de l'adhésif. Les résultats obtenus sont illustrés (Figure IV-10).

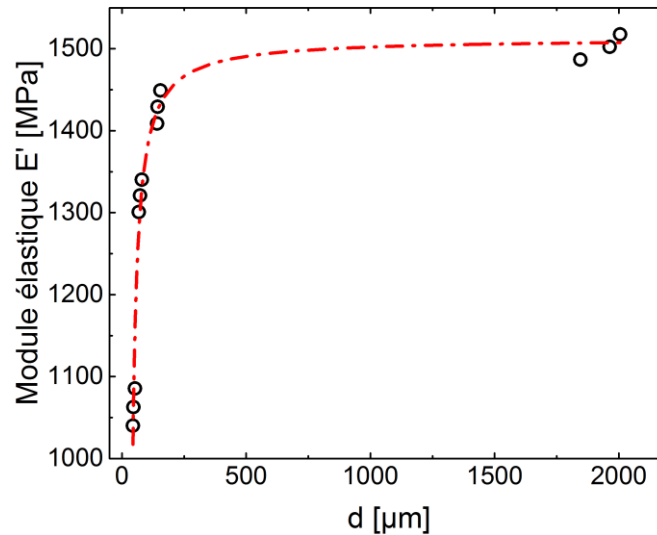


Figure IV-10. Évolution du module élastique en fonction de la distance avec le substrat

Dans l'interphase, le module élastique est plus faible qu'au cœur du joint de colle. En effet, il y a une chute aux alentours de 500 MPa ($\approx 33\%$) du module élastique à 40 μm du substrat. L'interphase possède donc une rigidité plus faible que l'adhésif.

Ces résultats ont permis de mettre en évidence la présence d'une interphase entre le substrat en acier inoxydable et l'adhésif époxy étudié. D'un point de vue physico-chimique, le gradient du taux de conversion et de la température de transition vitreuse présent au sein de l'interphase a été estimé à partir des mesures optiques réalisées dans l'assemblage et des mesures physico-chimiques réalisées sur l'adhésif seul. Il a été mis en évidence dans le premier chapitre 1 (§ 2.5.2), qu'une sous-réticulation d'un matériau polymère peut entraîner une diffusion d'eau plus rapide et une teneur en eau plus importante. Ce gradient de taux de conversion risque donc de jouer un rôle important sur la diffusion d'eau au sein d'un assemblage collé. Dans ce cadre, la partie suivante a pour objectif de mettre en évidence et de caractériser les interphases d'un point de vue diffusif par rapport à l'eau.

3. Diffusion d'eau au sein d'un assemblage collé

Dans cette partie, la diffusion d'eau au sein des assemblages collés est étudiée. Dans un premier temps, l'objectif est de mettre en avant l'impact des interphases sur la diffusion d'eau. Pour cela, la cinétique de sorption de l'adhésif seul sera comparée avec celle obtenue dans le cas d'un assemblage. Pour modéliser ce résultat, les interphases devront être caractérisées d'un point de vue diffusif par rapport à l'eau. Dans ce cadre, deux modèles seront mis en place et comparés : le modèle double couche et le modèle à gradient.

3.1. Impact des interphases lors de la diffusion d'eau

Dans la partie précédente, les interphases ont été mises en évidence lors de leurs créations pendant le cycle de mise en œuvre. L'objectif est maintenant de voir leurs impacts sur la cinétique de diffusion d'eau. En effet, dans le premier chapitre (§ 2.5.2), il a été mis en évidence que la présence d'interphases était susceptible d'accélérer et d'augmenter l'absorption d'eau.

Pour mettre en évidence ce phénomène, des essais gravimétriques sur des assemblages sont réalisés. On rappelle ici que la géométrie choisie, définie dans la partie précédente, permet de considérer une diffusion majoritairement selon z (Figure IV-11).

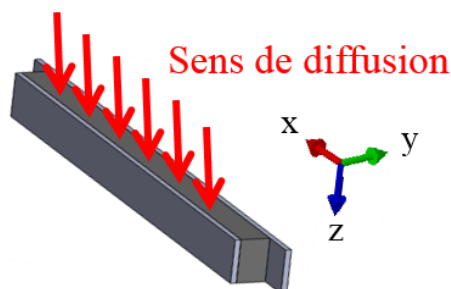


Figure IV-11. Sens de diffusion au sein des assemblages collés

Il a été décidé d'effectuer des collages de plusieurs épaisseurs : 1, 2 et 5 mm. En effet, dans le cas où la présence des interphases a une influence sur la diffusion d'eau dans l'assemblage, différents ratios « épaisseur d'interphase sur épaisseur de colle totale » devraient montrer des cinétiques différentes. Les éprouvettes ont été fabriquées par moulage afin d'avoir une géométrie et des dimensions maîtrisées.

Un dispositif a été conçu et imprimé en 3D en PLA afin d'aider la mise en position des substrats et le moulage de la colle (Figure IV-12).

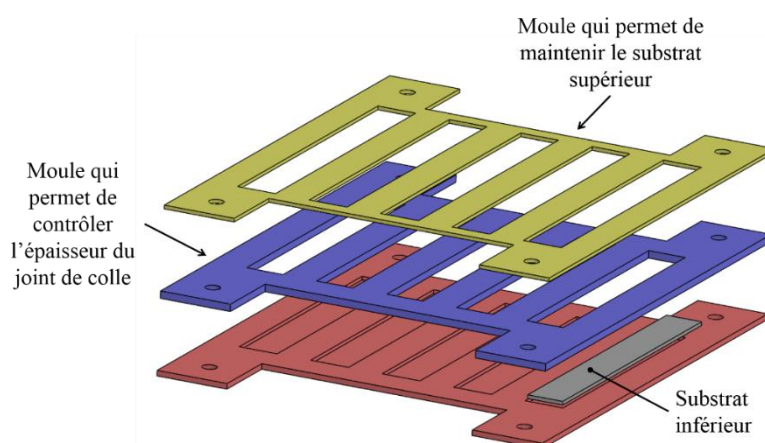


Figure IV-12. Moule permettant de réaliser les assemblages collés pour les essais gravimétriques

Ce moule se compose de trois pièces (Figure IV-12) : un support permet le maintien du substrat inférieur (en rouge), le support bleu permet de gérer l'épaisseur de l'assemblage et le support jaune permet le maintien du substrat supérieur (en jaune). Après avoir assemblé les trois supports et positionné le substrat inférieur, l'adhésif est appliqué à l'aide d'un pistolet manuel. Le substrat supérieur peut alors être placé. À noter que ce dernier est légèrement plus long que

le substrat inférieur afin de pouvoir le plaquer contre le support bleu pour gérer l'épaisseur de l'assemblage.

Pour chacune des trois épaisseurs, cinq éprouvettes ont été réalisées. Après le cycle de mise en œuvre (24 heures en température ambiante, suivies de 24 heures à 60 °C), puis le conditionnement (15 jours dans un dessiccateur à 40 °C), les éprouvettes ont été immergées dans un bain d'eau déminéralisée à 40 °C. Les éprouvettes sont ensuite pesées régulièrement. Les essais gravimétriques permettent d'obtenir les résultats suivants (Figure IV-13). Une moyenne et son erreur type sur les cinq éprouvettes ont été calculées pour chaque temps d'immersion. Les incertitudes de ces mesures macroscopiques peuvent être la cause de plusieurs facteurs : la présence de bulle dans l'assemblage, l'exécution du protocole utilisé pour les pesées, les incertitudes sur l'épaisseur du joint de colle et la préparation de surface des substrats. Les cinétiques sont comparées à celle obtenus sur l'adhésif seul.

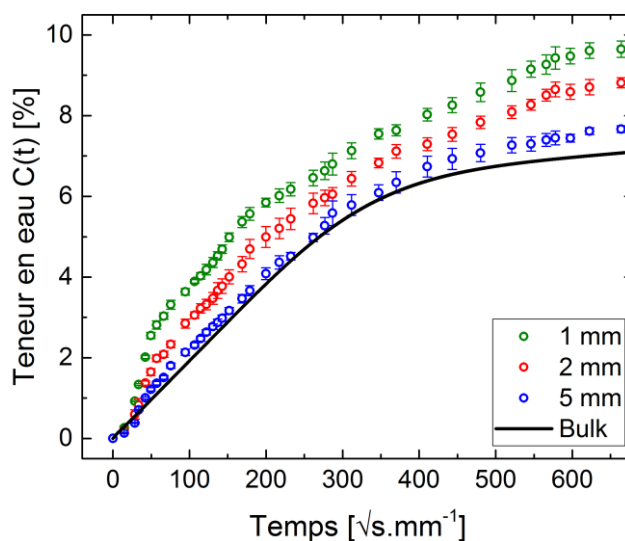


Figure IV-13. Évolution de la teneur en eau macroscopique en fonction du temps d'immersion pour différentes épaisseurs de joint collé

Les résultats de la Figure IV-13 montrent une dépendance de la cinétique de diffusion d'eau à l'épaisseur du joint de colle. En effet, pour un joint de colle de faible épaisseur (1 mm), l'éprouvette absorbe une quantité d'eau plus importante avec une vitesse de diffusion plus rapide par rapport à la cinétique observée sur l'adhésif seul. Pour une épaisseur importante (5 mm), la cinétique observée semble s'approcher de celle de l'adhésif seul. Cette diffusion d'eau plus rapide et cette teneur en eau plus importante peuvent être attribuées à la présence d'interphase dans les joints collés. En effet, dans le cas des faibles épaisseurs d'adhésif, l'interphase présente une proportion plus importante que dans le cas des plus grandes épaisseurs. Au final ces résultats permettent de mettre en avant l'impact délétère des interphases sur la cinétique de diffusion d'eau.

Il est donc nécessaire de connaître les caractéristiques diffusives des interphases pour estimer correctement la prise en eau de l'assemblage collé. Pour cela, un modèle double couche a été mis en place en première approximation. Il est constitué d'une première couche qui représente la zone d'interphase et d'une seconde couche qui représente l'adhésif avec les caractéristiques de l'adhésif massif.

3.2. Caractérisation des interphases à l'aide d'un modèle double couche

Ce modèle permet de caractériser de manière globale les interphases en se servant uniquement des résultats gravimétriques (Figure IV-13). Comme son nom l'indique, l'idée est de considérer deux couches homogènes au sein d'un demi-joint de colle d'épaisseur $e_j/2$: une couche qui représente l'interphase d'épaisseur e_i et une couche représentant l'adhésif avec les propriétés de l'adhésif seul, appelée bulk, d'épaisseur $e_b/2 = e_j/2 - e_i$. La Figure IV-14 représente le front de diffusion d'eau dans un quart d'éprouvette d'un assemblage collé en considérant un modèle double couche.

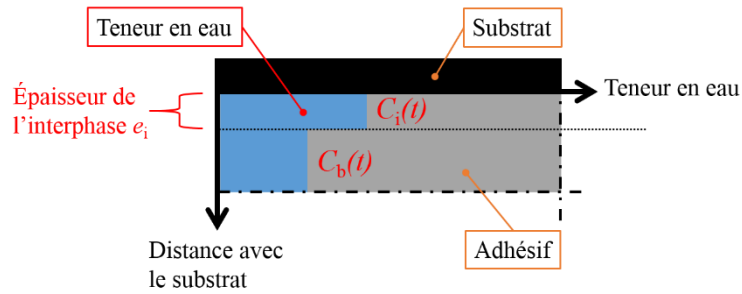


Figure IV-14. Représentation du front de diffusion d'eau dans l'épaisseur d'un quart d'éprouvette d'un assemblage collé

La double hypothèse proposée dans ce modèle est de considérer à la fois une teneur en eau moyenne et constante dans l'épaisseur de chacune des couches et de considérer une diffusion unidirectionnelle parallèle au plan séparant les couches. Cette double hypothèse est illustrée Figure IV-15 où $C_i(t)$ et $C_b(t)$ représentent respectivement la teneur en eau dans la couche d'interphase et dans la couche de bulk.

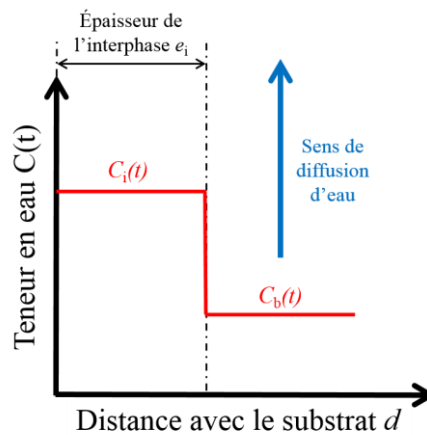


Figure IV-15. Représentation de la teneur en eau au sein d'un assemblage collé en fonction de la distance avec le substrat pour le modèle double couche

L'objectif ici est de dissocier analytiquement la teneur en eau dans l'interphase $C_i(t)$ et dans la couche bulk $C_b(t)$ au cours du temps.

3.2.1. Solutions analytiques de la teneur en eau des deux couches

En travaillant sur les masses d'eau normées par rapport aux épaisseurs de chaque couche, il est possible d'écrire l'expression analytique décrivant la masse d'eau totale d'un joint de colle en fonction des masses d'eau comprises dans chacune des couches :

$$\Delta\bar{m}_j(t)e_j = \Delta\bar{m}_i(t)2e_i + \Delta\bar{m}_b(t)(e_j - 2e_i) \quad (\text{IV-2})$$

où $\Delta\bar{m}_j$, $\Delta\bar{m}_i$ et $\Delta\bar{m}_b$ représentent respectivement la masse d'eau normée de l'assemblage, de la couche d'interphase et de la couche de bulk.

En considérant des masses volumiques équivalentes entre la partie interphase et la partie bulk, il est possible d'en déduire la teneur en eau de l'assemblage $C_j(t)$:

$$C_j(t) = C_b(t) + \frac{2e_i}{e_j} (C_i(t) - C_b(t)) \quad (\text{IV-3})$$

où $C_j(t)$, $C_i(t)$ et $C_b(t)$ représentent respectivement les teneurs en eau de l'assemblage, de la couche d'interphase et de la couche de bulk.

L'expression analytique étant établie, la Figure IV-16 représente l'allure de cette teneur en eau $C_j(t)$ à un instant t en fonction de l'épaisseur totale e_j du joint de colle. Pour une épaisseur inférieure à celle de l'interphase e_i , la teneur en eau est égale à celle de l'interphase $C_i(t)$.

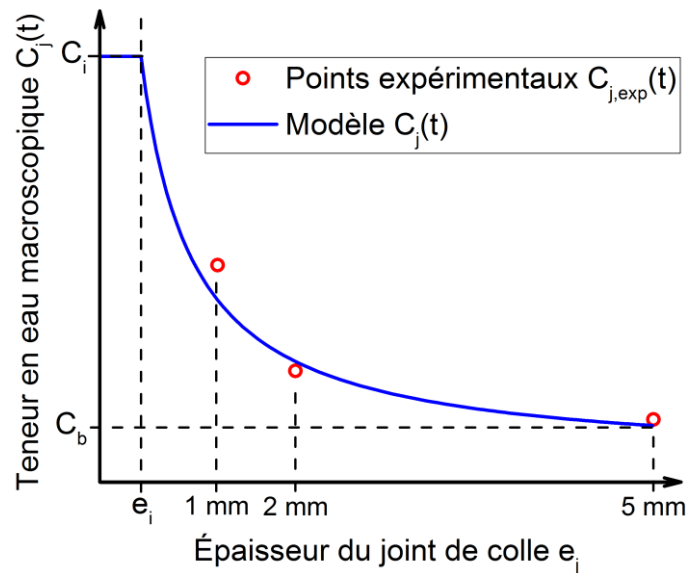


Figure IV-16. Représentation schématique de l'évolution de la teneur en eau macroscopique des assemblages en fonction de l'épaisseur du joint de colle à un temps donné t

Afin de déterminer les teneurs en eau macroscopiques dans la zone d'interphase $C_i(t)$ et dans la zone bulk $C_b(t)$, il convient alors d'ajuster par la méthode des moindres carrés la fonction $C_j(t)$ (IV-3) sur les points expérimentaux, qui seront notés $C_{j,exp}(t)$, mesurées pour chaque épaisseur de joint e_j . Expérimentalement, les essais gravimétriques réalisés (Figure IV-13) permettent de déterminer la teneur en eau des assemblages $C_{j,exp}$ pour des épaisseurs de joint de colle de 1, 2 et 5 mm pour chaque temps de mesure.

Soit W la quantité représentant l'écart quadratique au sens des moindres carrés qui doit être minimisée dans ce problème d'optimisation.

$$W = \sum_j [C_{j,exp} - C_j]^2 = \sum_j \left[C_{j,exp} - \left(C_b + \frac{2e_i}{e_j} (C_i - C_b) \right) \right]^2 \quad (\text{IV-4})$$

Afin d'optimiser ce problème, il faut réduire la quantité W en minimisant cette quantité par rapport aux variables C_i et C_b qui doivent être déterminées.

$$\frac{\partial W}{\partial C_b} = 0; \frac{\partial W}{\partial C_i} = 0 \quad (\text{IV-5})$$

En combinant ces deux équations, il est alors possible d'exprimer une solution analytique de ce problème de minimisation au sens des moindres carrés, en déterminant la teneur en eau dans le bulk $C_b(t)$ et dans l'interphase $C_i(t)$.

$$C_b(t) = \frac{\sum_j \frac{1}{e_j} \sum_j \frac{C_{j,\text{exp}}(t)}{e_j} - \sum_j \frac{1}{e_j^2} \sum_j C_{j,\text{exp}}(t)}{\left(\sum_j \frac{1}{e_j}\right)^2 - \sum_j \frac{1}{e_j^2} \sum_j 1} \quad (\text{IV-6})$$

$$C_i(t) = \frac{\sum_j C_{j,\text{exp}}(t) - \sum_j C_b(t)}{2e_i \sum_j \frac{1}{e_j}} + C_b(t) \quad (\text{IV-7})$$

Il est intéressant de noter que l'expression analytique $C_b(t)$ ne dépend d'aucune caractéristique de l'interphase mais seulement de la teneur en eau totale de l'assemblage $C_j(t)$ et de son épaisseur e_j . Au contraire l'expression analytique de $C_i(t)$ dépend de l'épaisseur de l'interphase e_i . En conclusion, ces équations analytiques permettent de calculer la teneur en eau de chacune des couches.

3.2.2. Caractérisation de la diffusion d'eau au sein des deux couches

La teneur en eau de la couche centrale notée $C_b(t)$, peut directement être déterminée à l'aide de l'équation analytique précédente et des résultats expérimentaux obtenus par essais gravimétriques (Figure IV-13).

Concernant la teneur eau au sein l'interphase $C_i(t)$, il faut fixer son épaisseur e_i . Pour cela, les mesures d'indice de réfraction effectuées précédemment (§ 2.3) au sein d'un assemblage collé (Figure IV-6) ont été utilisées. En effet, en traçant l'indice de réfraction en fonction de la distance avec le substrat, il est possible de déterminer la position à partir de laquelle l'indice de réfraction atteint un palier. Il a été déterminé précédemment (§ 2.4), que l'indice de réfraction se stabilise aux alentours d'une distance de $250 \pm 50 \mu\text{m}$ par rapport au substrat.

Pour réaliser le calcul sur la teneur en eau dans la partie interphase $C_i(t)$, l'épaisseur de l'interphase e_i a été fixée, dans un premier temps, à $250 \mu\text{m}$. La Figure IV-17 représente l'évolution des teneurs $C_b(t)$ et $C_i(t)$ calculées à l'aide des solutions analytiques mises en place précédemment.

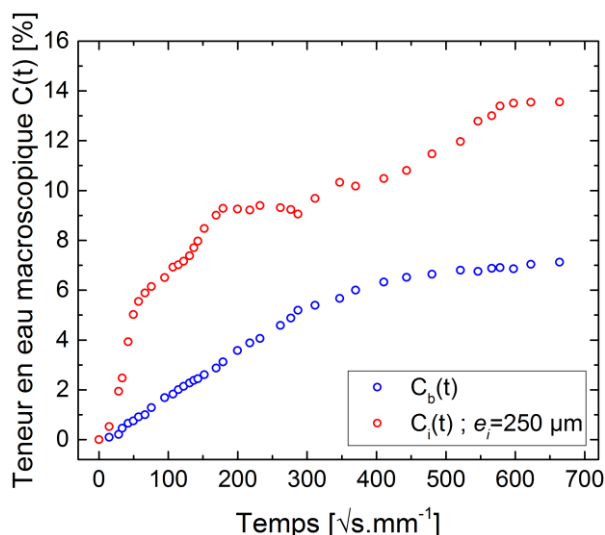


Figure IV-17. Évolution de la teneur en eau $C_b(t)$ et $C_i(t)$ en fonction du temps d'immersion, calcul réalisé à l'aide du modèle double couche

Les résultats de Figure IV-17 montrent une différence importante entre les teneurs en eau $C_b(t)$ et $C_i(t)$. En effet, la diffusion d'eau est plus rapide, mais également plus importante dans les interphases qu'au cœur de l'assemblage. Il existe alors un gradient de teneur en eau important entre les deux couches de ce modèle. La différence de vitesse et de quantité d'eau absorbée entre l'interphase et le cœur provient de deux contributions : la première est la sous-réticulation de l'interphase et la seconde est l'effet de capillarité pouvant se produire à l'interface entre les molécules d'eau et le substrat métallique (Zanni-Deffarges & Shanahan, 1995) (chapitre 1 § 2.5.2).

En utilisant la solution analytique de la teneur en eau macroscopique du modèle Dual-Fick (III-1), il est possible d'identifier les paramètres diffusifs des deux couches (Figure IV-18).

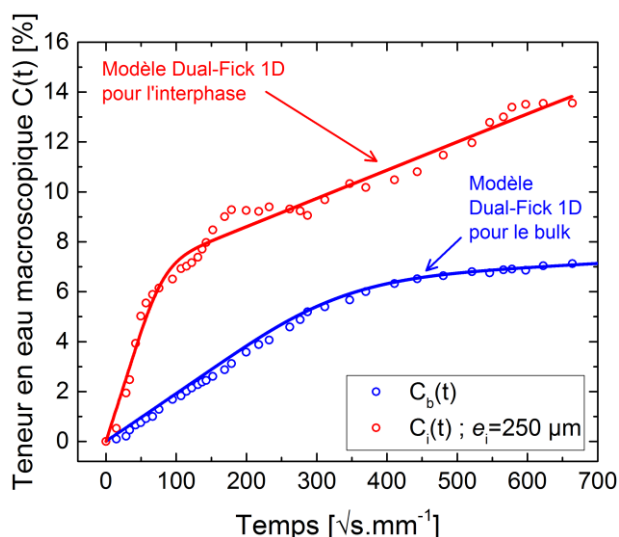


Figure IV-18. Évolution de la teneur en eau $C_b(t)$ et $C_i(t)$ en fonction du temps d'immersion et modélisation via le modèle Dual-Fick

Les paramètres diffusifs du modèle Dual-Fick identifiés pour modéliser les résultats présentés sur la Figure IV-18 sont les suivants :

Paramètres	Adhésif seul	$C_b(t)$	$C_i(t)$
D_1 ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$)	$(1,74 \pm 0,04).10^{-6}$	$1,74.10^{-6}$	$2,89.10^{-5}$
C_{s1} (%)	$5,95 \pm 0,03$	5,95	6,34
D_2 ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$)	$(9,01 \pm 1,10).10^{-9}$	$9,01.10^{-9}$	$1,43.10^{-7}$
C_{s2} (%)	$7,23 \pm 0,45$	7,23	13,27

Tableau IV-2. Paramètres identifiés par le modèle Dual-Fick pour la diffusion d'eau dans les deux couches du modèle. Noir : paramètres diffusifs de l'adhésif seul ; Bleu : paramètres diffusifs de la couche central du modèle ; Rouge : paramètres diffusifs de l'interphase du modèle

Les paramètres identifiés (Tableau IV-2) représentent les paramètres diffusifs de chaque couche du modèle. Tout d'abord, il est important de noter que ces paramètres pour la couche centrale sont identiques à ceux de l'adhésif seul. Au cœur de l'assemblage, la diffusion d'eau est donc équivalente à celle observée sur l'adhésif massif. De plus, il est intéressant de comparer les paramètres identifiés dans chaque couche (Figure IV-19).

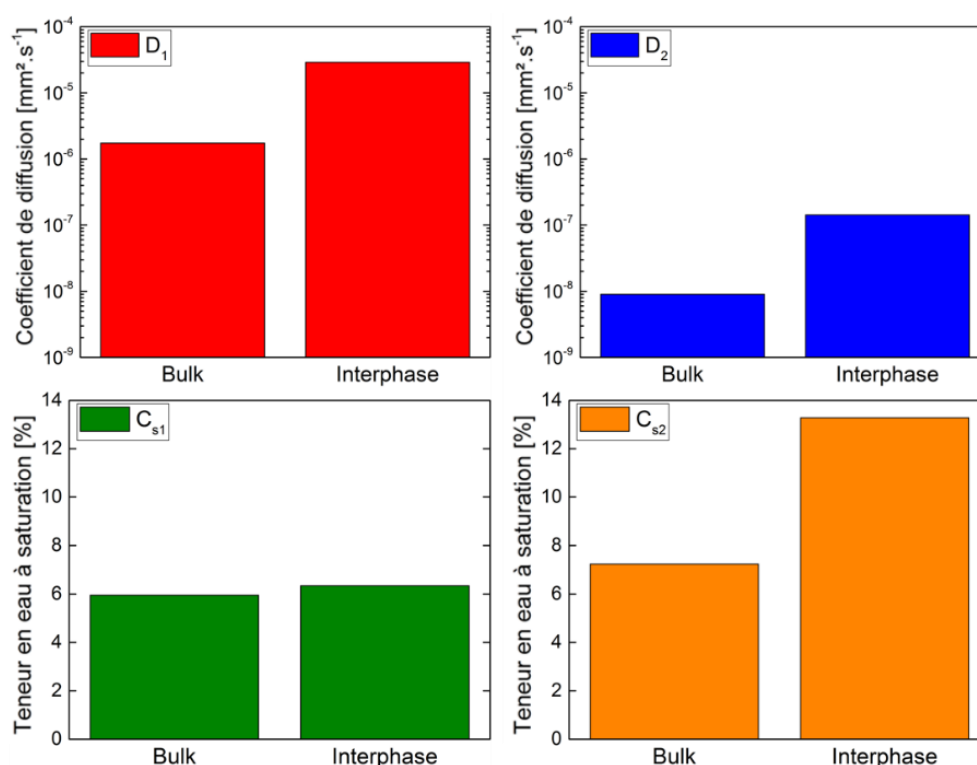


Figure IV-19. Comparaison des paramètres de diffusion entre les deux couches du modèle

Les résultats de la Figure IV-19 montrent une différence importante entre les paramètres de chaque couche du modèle. Les coefficients de diffusion sont plus élevés dans l'interphase, la diffusion est donc plus rapide. De plus, les teneurs en eau à saturation sont également plus élevées. Pour vérifier la bonne tenue de ce modèle, il est possible, en se servant de ces paramètres, de remonter à la teneur en eau macroscopique de l'assemblage afin de comparer les résultats avec les essais gravimétriques.

3.2.3. Teneur en eau macroscopique de l'assemblage collé

En utilisant le modèle double couche avec les paramètres de chaque couche identifiée précédemment, l'objectif est de remonter à la teneur en eau macroscopique pour vérifier si ce modèle permet de représenter les résultats gravimétriques (Figure IV-13). En considérant une

interphase de 250 μm , seule la proportion d'interphase changera entre les différentes épaisseurs du joint de colle. Pour un joint de colle de 1 mm la proportion d'interphase est de 50 %, pour 2 mm 25 % et pour 5 mm 10 %. Les résultats macroscopiques obtenus sont représentés Figure IV-20 et comparés avec les essais gravimétriques.

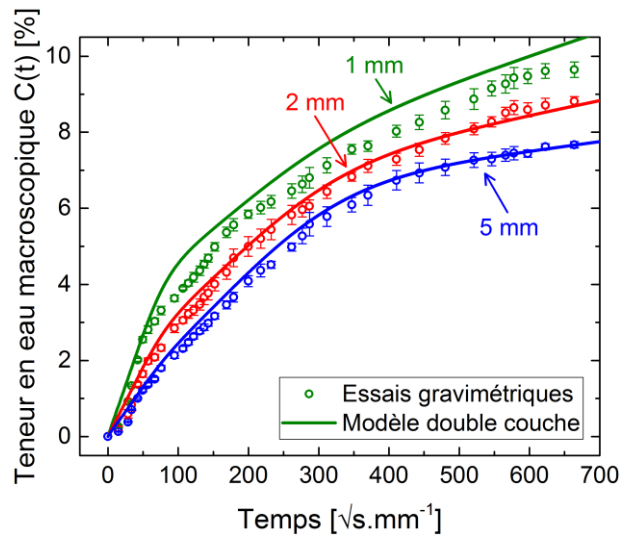


Figure IV-20. Évolution de la teneur en eau dans les assemblages collés, comparaison entre les essais gravimétriques et le modèle double couche

En conclusion, ce modèle permet de représenter, de manière relativement fiable, les résultats macroscopiques obtenus lors des essais gravimétriques. Il existe tout de même un écart moyen de 11 % entre les données expérimentales et la modélisation concernant les assemblages de 1 mm.

En conclusion, ce modèle permet surtout d'estimer et de donner un ordre d'idée sur les propriétés diffusives des interphases. Par contre, son point faible vient de la nécessité de fixer une épaisseur d'interphase et donc de faire une forte hypothèse. Pour vérifier la dépendance du modèle par rapport à cette grandeur, une étude de sensibilité a été réalisée.

3.2.4. Étude de sensibilité du modèle avec l'épaisseur de l'interphase

Comme il a été montré précédemment, l'épaisseur de l'interphase peut être comprise entre 200 et 300 μm . Pour le moment, le modèle a été mis en place seulement pour une épaisseur de 250 μm . Par la suite, la même démarche est appliquée pour une épaisseur de 200 et 300 μm . Tout d'abord, lors du calcul des teneurs en eau $C_b(t)$ et $C_i(t)$ les résultats de la Figure IV-17 deviennent :

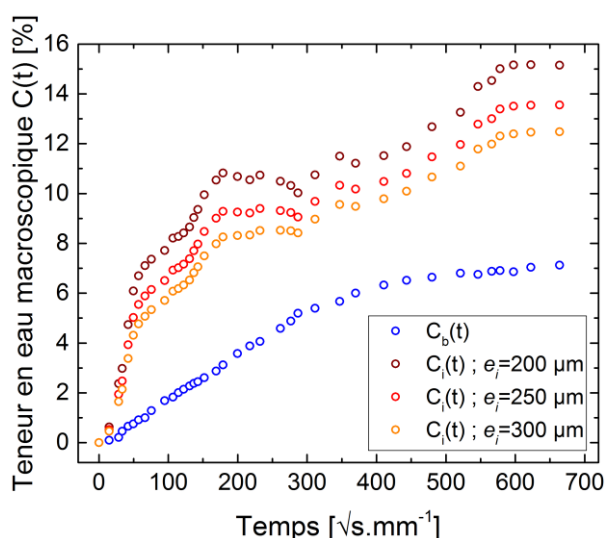


Figure IV-21. Évolution de la teneur en eau $C_b(t)$ et $C_i(t)$ en fonction du temps d'immersion, calcul réalisé à l'aide du modèle double couche en considérant trois cas pour l'épaisseur de l'interphase 200, 250 et 300 μm

Il y a donc une dépendance importante de la teneur en eau $C_i(t)$ par rapport à l'épaisseur de l'interphase. Plus l'épaisseur est faible, plus la teneur en eau est importante. Il a été montré par ailleurs, que la teneur en eau de l'assemblage à cœur $C_b(t)$ ne dépend pas de cette épaisseur.

En utilisant la solution analytique de la teneur en eau macroscopique du modèle Dual-Fick (III-1), il est possible d'identifier les paramètres diffusifs des deux couches. Dans le cas de l'interphase, ces paramètres dépendent de l'épaisseur de l'interphase choisie.

Paramètres	Adhésif seul	$C_b(t)$	$C_i(t)$ $e_i=200 \mu\text{m}$	$C_i(t)$ $e_i=250 \mu\text{m}$	$C_i(t)$ $e_i=300 \mu\text{m}$
D_1 ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$)	$(1,74 \pm 0,04).10^{-6}$	$1,74.10^{-6}$	$3,24.10^{-5}$	$2,89.10^{-5}$	$2,59.10^{-5}$
C_{s1} (%)	$5,95 \pm 0,03$	5,95	7,53	6,34	5,55
D_2 ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$)	$(9,01 \pm 1,10).10^{-9}$	$9,01.10^{-9}$	$2,11.10^{-7}$	$1,43.10^{-7}$	$1,20.10^{-7}$
C_{s2} (%)	$7,23 \pm 0,45$	7,23	15,03	13,27	10,73

Tableau IV-3. Paramètres identifiés par le modèle Dual-Fick pour la diffusion d'eau dans les deux couches du modèle. Noir : paramètres diffusifs de l'adhésif seul ; Bleu : paramètres diffusifs de la couche central du modèle ; Rouge : paramètres diffusifs de l'interphase du modèle pour les trois cas d'épaisseur considéré

Pour l'interphase, plus l'épaisseur choisie est faible, plus les coefficients de diffusion et les teneurs en eau à saturation sont élevés. De la même manière que précédemment, la teneur en eau macroscopique de l'assemblage peut être calculée en prenant en compte trois jeux de paramètres diffusifs différents pour l'interphase.

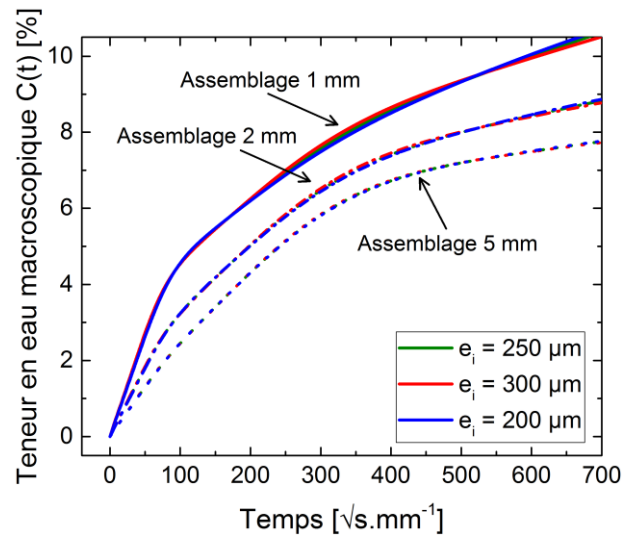


Figure IV-22. Comparaison du modèle double couche sur le calcul de la teneur en eau macroscopique pour trois épaisseurs d'interphase : 200, 250 et 300 μm

Macroscopiquement, la Figure IV-22 montre une faible dépendance du modèle par rapport aux différentes épaisseurs d'interphase. L'hypothèse réalisée sur cette grandeur ne joue pas un rôle important sur la teneur en eau macroscopique de l'assemblage mais sur les propriétés diffusives de l'interphase. Ceci provient de la définition même du modèle. En effet, si on représente la teneur en eau locale dans l'épaisseur de l'assemblage pour différentes épaisseurs d'interphase, la figure suivante peut être représentée (Figure IV-23) :

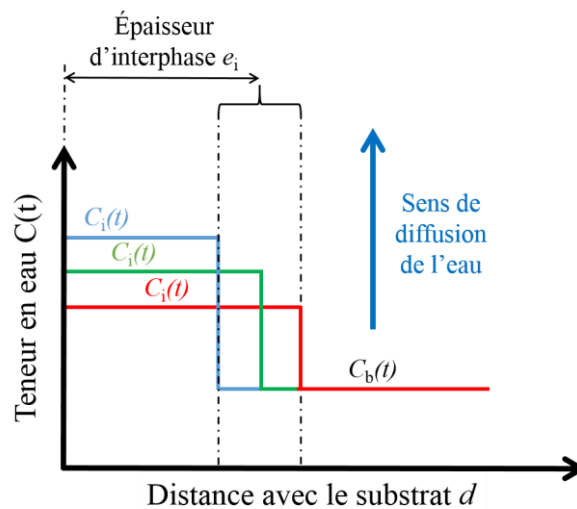


Figure IV-23. Représentation de la teneur en eau au sein d'un assemblage collé en fonction de la distance avec le substrat pour le modèle double couche pour différentes épaisseurs d'interphases

Le profil de teneur en eau locale est donc fortement dépendant de l'épaisseur de l'interphase choisie. Par contre, en intégrant cette teneur en eau locale, il est possible de déterminer la teneur en eau macroscopique, qui au final ne dépend pas de cette épaisseur. Les hypothèses réalisées dans ce modèle étant assez fortes, il n'y a aucun intérêt de remonter au champ de teneur en eau locale. Pour cela, il faut réaliser une caractérisation plus fine des interphases : c'est l'objectif du modèle suivant qui est appelé modèle à gradient.

3.3. Caractérisation des interphases à l'aide du modèle à gradient

L'idée est d'établir un modèle permettant de prendre en compte un gradient de propriétés au sein de l'interphase. L'intérêt de ce modèle est de permettre de représenter le champ de teneur en eau locale. Pour cela, il faudrait mettre en place des mesures locales au cœur d'un assemblage collé. Il a été montré dans le troisième chapitre (§ 4), la possibilité d'estimer localement la teneur en eau à l'aide du capteur de Fresnel. L'idée est d'utiliser ce résultat dans l'assemblage à différentes distances du substrat. Il sera alors possible de déterminer des teneurs en eau locales dépendantes de la position dans le joint de colle. Ces mesures permettront de déterminer les propriétés diffusives dans l'épaisseur de l'assemblage collé et de mettre en place un gradient de propriété, d'où le nom du modèle. Le champ de teneur en eau locale pourra alors être représenté.

3.3.1. Instrumentation d'un assemblage collé

Pour instrumenter un assemblage collé, les éprouvettes ont été fabriquées avec le même protocole que dans la partie 2 de ce chapitre concernant la mise en œuvre. La seule différence réside dans la contrainte de positionner les capteurs à 2 mm du bord exposé à l'eau afin de voir arriver le front de diffusion (Figure IV-24). Dans ce cadre, pour faciliter le positionnement et la manipulation des éprouvettes, des substrats de plus grandes dimensions ont été utilisés : 60 x 120 mm².

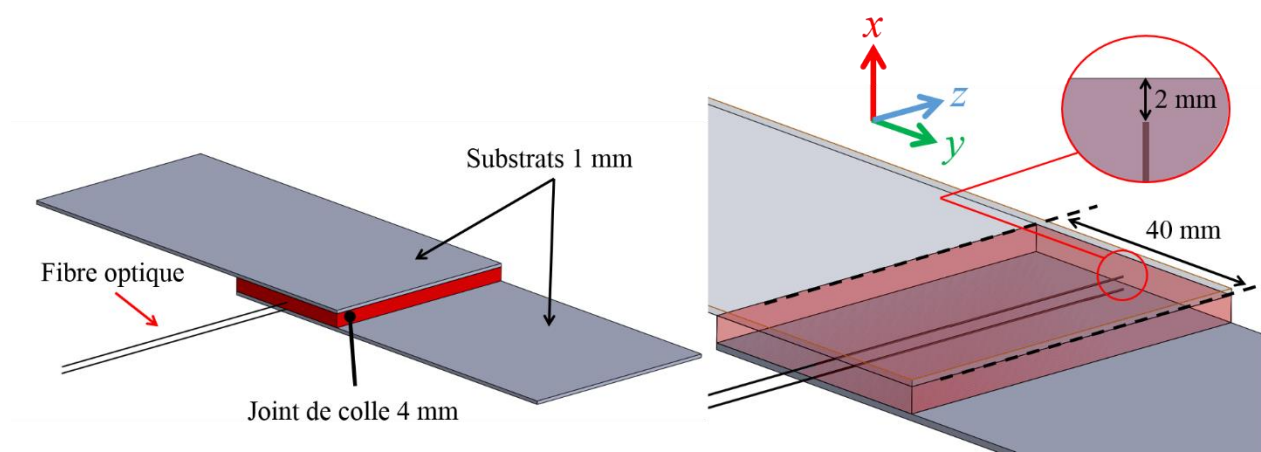


Figure IV-24. Assemblage collé instrumenté par des capteurs de Fresnel pour mesurer la teneur en eau locale au sein de l'interphase

Les capteurs sont positionnés à quatre distances différentes du substrat : 40 μm , 62,5 μm , 125 μm et 2000 μm . Au final, deux éprouvettes instrumentées par trois capteurs ont été fabriquées. Il a été possible de réaliser deux points de mesure pour les distances de 40 μm et 2000 μm et un point de mesure pour 62,5 μm et 125 μm .

Pour instrumenter ces deux éprouvettes, le montage suivant a été utilisé (Figure IV-25) :

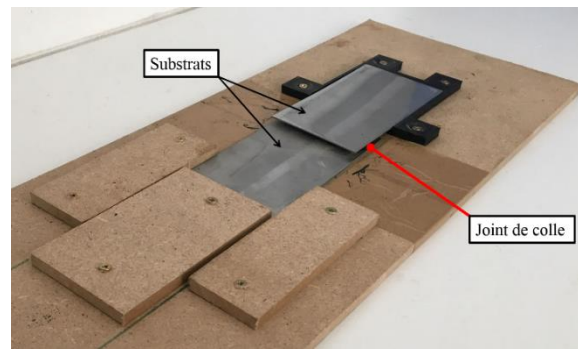


Figure IV-25. Montage pour l'insertion de capteur de Fresnel au sein d'un assemblage collé

Pour utiliser ce montage, le substrat inférieur est positionné dans son emplacement et des capteurs de différents diamètres sont alors collés sur ce dernier afin d'être positionné à différentes distances du substrat. L'adhésif est appliqué sur le substrat inférieur, et le substrat supérieur peut être positionné pour réaliser le collage. L'épaisseur du joint de colle est donnée par l'épaisseur de la cale en noir (ici 4 mm) qui a été réalisée en impression 3D.

Après insertion des capteurs, les éprouvettes ont subi le cycle de mise en œuvre défini. L'indice de réfraction a été contrôlé et les résultats sont similaires à ceux obtenus précédemment sur la Figure IV-6 représentant l'évolution de l'indice de réfraction par rapport à la distance avec le substrat. Les éprouvettes ont ensuite été conditionnées pendant deux semaines dans un dessiccateur à 40 °C afin d'homogénéiser le champ de teneur en eau. Elles sont alors prêtes pour la phase de vieillissement.

3.3.2. Caractérisation optique de l'interphase lors de la diffusion d'eau

Les deux éprouvettes instrumentées de trois capteurs chacune ont été mises en immersion à 40 °C et l'indice de réfraction a été suivi en continu durant les trois premiers mois d'immersion (Figure IV-26).

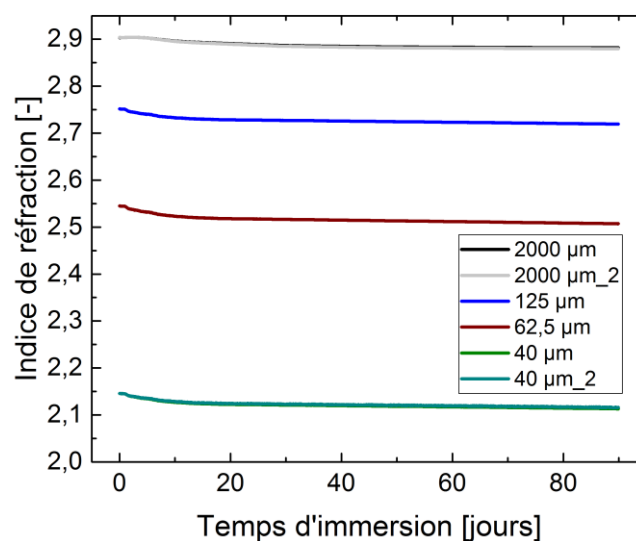


Figure IV-26. Évolution de l'indice de réfraction en fonction du temps d'immersion pour différentes distances par rapport au substrat

Avant le vieillissement, l'indice de réfraction dépend de la distance avec le substrat. Ce résultat a déjà été observé précédemment dans les conclusions sur la mise en œuvre des assemblages mettant en évidence la présence des interphases. Au cours du vieillissement, les résultats de la Figure IV-26 montrent une chute des indices de réfraction et peuvent être reliés à la teneur en eau locale, comme il a été montré dans le chapitre 3 (§ 4) à propos de l'identification de la teneur en eau par le capteur de Fresnel.

3.3.3. Caractérisation de la teneur en eau locale de l'interphase

Pour estimer la teneur en eau locale à l'aide des mesures de l'indice de réfraction, il a été considéré que l'évolution de l'indice dans l'interphase est identique à l'évolution dans la colle par rapport à la teneur en eau. En utilisant les résultats de la Figure IV-26 et le modèle optique permettant de calculer la teneur en eau locale en mesurant l'indice de réfraction, il est donc possible de déterminer l'évolution de la teneur en eau locale pour différentes positions dans l'assemblage. Ces résultats sont illustrés Figure IV-27.

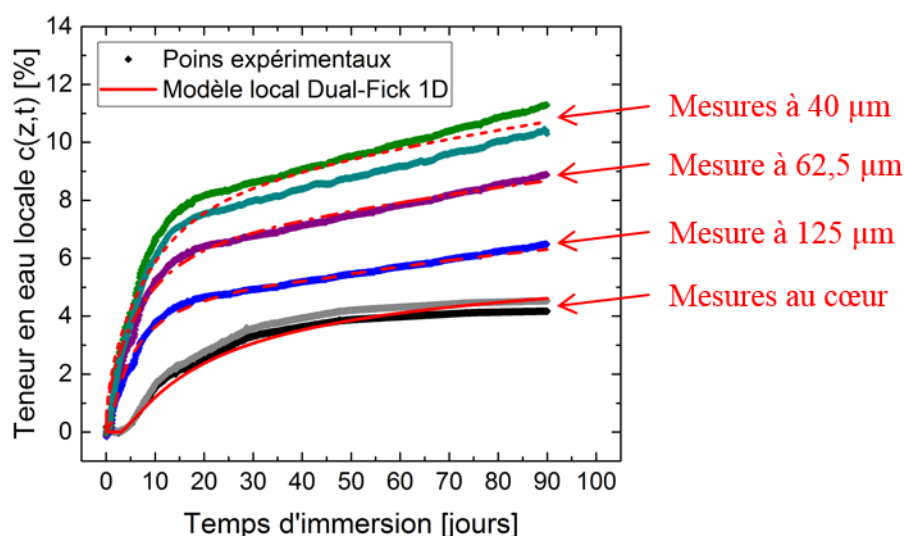


Figure IV-27. Évolution de la teneur en eau locale en fonction du temps d'immersion pour différentes distances par rapport au substrat

Les résultats de la Figure IV-27 permettent de mettre en évidence une cinétique de diffusion d'eau différente en fonction de la position par rapport au substrat. Plus on se rapproche du substrat, plus la cinétique de diffusion d'eau est rapide et la teneur en eau importante.

En considérant une diffusion 1D, il est possible d'utiliser l'équation (III-3) qui représente la solution locale du modèle Dual-Fick pour identifier les paramètres de diffusion (D_1 , D_2 , C_{s1} et C_{s2}). Le Tableau IV-4 récapitule les différents paramètres de diffusion qui ont été identifiés et qui permettent de tracer les courbes rouges de la Figure IV-27.

Paramètres	Adhésif seul	$d = 2000 \mu\text{m}$	$d = 125 \mu\text{m}$	$d = 62,5 \mu\text{m}$	$d = 40 \mu\text{m}$
D_1 (mm ² /s)	$(1,74 \pm 0,04) \cdot 10^{-6}$	$(1,81 \pm 0,14) \cdot 10^{-6}$	$5,68 \cdot 10^{-6}$	$9,01 \cdot 10^{-6}$	$(3,20 \pm 1,22) \cdot 10^{-5}$
D_2 (mm ² /s)	$(9,01 \pm 1,10) \cdot 10^{-9}$	$(9,78 \pm 1,21) \cdot 10^{-9}$	$9,27 \cdot 10^{-8}$	$1,15 \cdot 10^{-8}$	$(4,05 \pm 0,30) \cdot 10^{-7}$
C_{s1} (mm ² /s)	$5,95 \pm 0,03$	$6,04 \pm 0,13$	$6,95$	$7,80$	$9,56 \pm 0,73$
C_{s2} (mm ² /s)	$7,23 \pm 0,45$	$7,05 \pm 0,52$	$5,61$	$7,31$	$7,07 \pm 0,48$

Tableau IV-4. Paramètres de diffusion déterminés pour différentes distances avec le substrat, comparaison avec les paramètres identifiés sur un adhésif seul

Il est possible de comparer les différents paramètres identifiés par rapport à la distance avec le substrat (Figure IV-28).

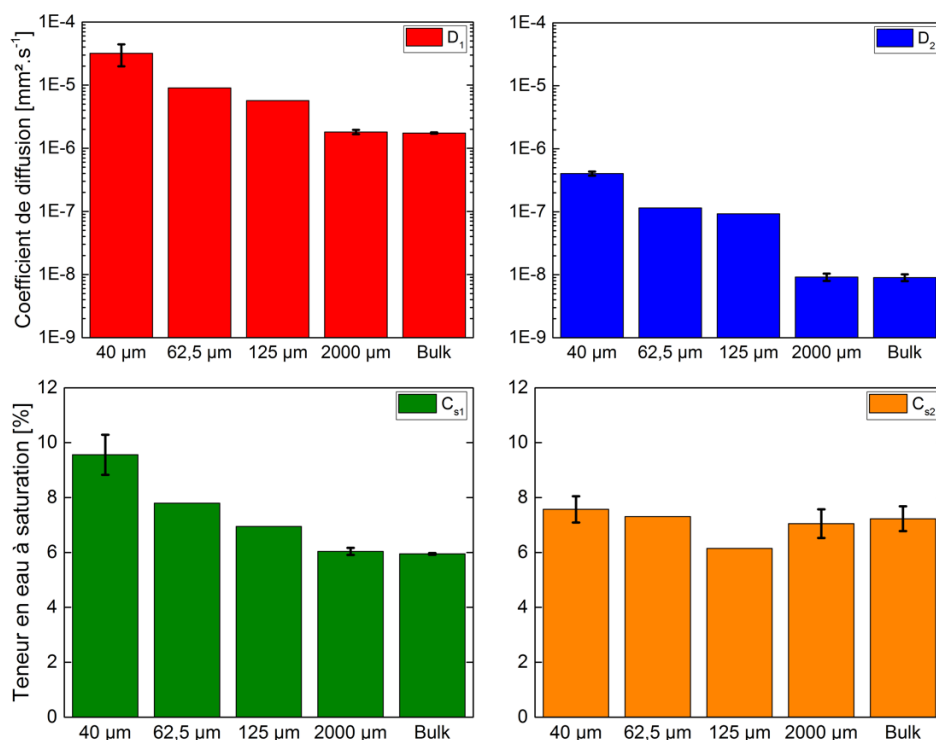


Figure IV-28. Comparaison des paramètres de diffusion par rapport à la distance avec le substrat et par rapport à l'adhésif bulk

Les paramètres dépendent donc de la distance d avec le substrat. À 2000 μm , c'est-à-dire au cœur de l'assemblage, en prenant en compte les incertitudes, les paramètres identifiés sont équivalents à ceux identifiés dans le chapitre 3 (§ 2.1.4) sur une éprouvette d'adhésif massive. La diffusion d'eau au cœur de l'assemblage est donc identique à celle observée sur l'adhésif seul. La Figure IV-28 met également en évidence une cinétique de diffusion d'eau différente dans la zone interfaciale. En effet, les coefficients de diffusion D_1 et D_2 , et la teneur en eau à saturation C_{s1} sont plus élevés proche du substrat. Concernant le paramètre C_{s2} , il semble constant quel que soit la distance au substrat. Ce résultat est à relativiser étant donné que la saturation n'a pas été atteinte, l'identification réalisée n'est pas complète et ne peut pas être extrapolée pour des temps de vieillissement plus long.

Les résultats de la Figure IV-28 donnent une première information sur le gradient de propriétés diffusives mais ne permet pas de le caractériser totalement. C'est l'objet de la prochaine partie.

3.3.4. Gradient de propriétés diffusives au sein de l'assemblage collé

Comme il a été cité dans le premier chapitre de ce manuscrit (§ 2.5.2), la sous réticulation de l'interphase est une des hypothèses qui permet d'expliquer pourquoi la diffusion d'eau est plus importante et plus rapide dans cette zone. En se basant sur cette hypothèse, les propriétés diffusives déterminées précédemment peuvent être reliées aux résultats de la Figure IV-8 représentant le taux de conversion estimé à partir des mesures d'indice de réfraction. Ce lien est illustré Figure IV-29.

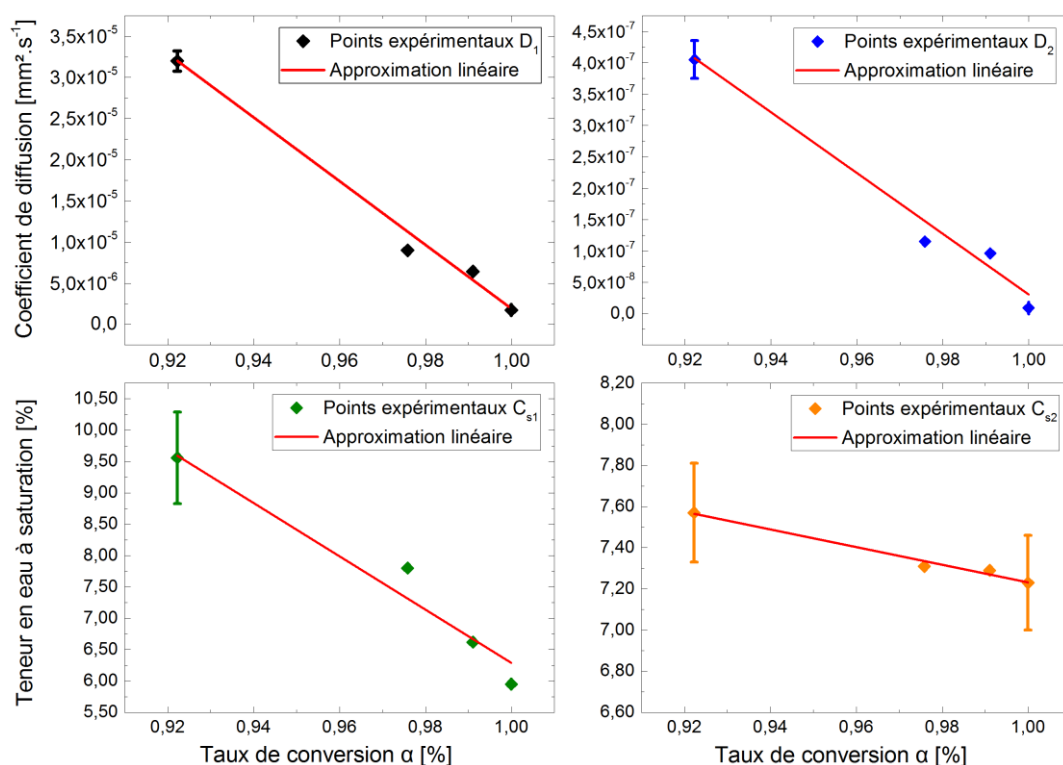


Figure IV-29. Évolution des paramètres diffusifs en fonction du taux de conversion de l'adhésif, utilisation d'une approximation linéaire

Dans leurs travaux, (De Parscau du Plessix et al., 2016) ont modélisé la relation entre les paramètres diffusifs et le taux de conversion d'une résine époxy, leurs résultats montrent une relation linéaire. Une approximation linéaire a alors été utilisée entre les paramètres diffusifs et le taux de conversion de l'adhésif (Figure IV-29). Cette approximation montre une chute des propriétés diffusives par rapport au taux de conversion.

Les variations des paramètres observés, dans la gamme de mesure, semblent élevées par rapport aux résultats observés dans les travaux de (De Parscau du Plessix et al., 2016). Comme il a été cité dans le premier chapitre de ce manuscrit (§ 2.5.2), la différence de cinétique de diffusion d'eau au sein de l'interphase par rapport au bulk ne dépendrait pas seulement d'une sous réticulation mais également des effets de capillarité le long du substrat. Ces deux hypothèses n'étant pas dissociables, dans la suite de ces travaux, l'évolution du taux de conversion par rapport à la distance avec le substrat sera utilisée seulement comme outils pour prendre en compte les gradients de propriétés diffusives. En effet, précédemment dans ce chapitre lors de la mise en œuvre (§ 2), un modèle exponentiel a été utilisé afin de représenter l'évolution du taux de conversion par rapport à la distance avec le substrat, cette évolution a été illustrée Figure IV-8. En utilisant ce modèle exponentiel et les approximations linéaires de la Figure IV-29, les propriétés diffusives peuvent être estimées par rapport à la distance avec le substrat.

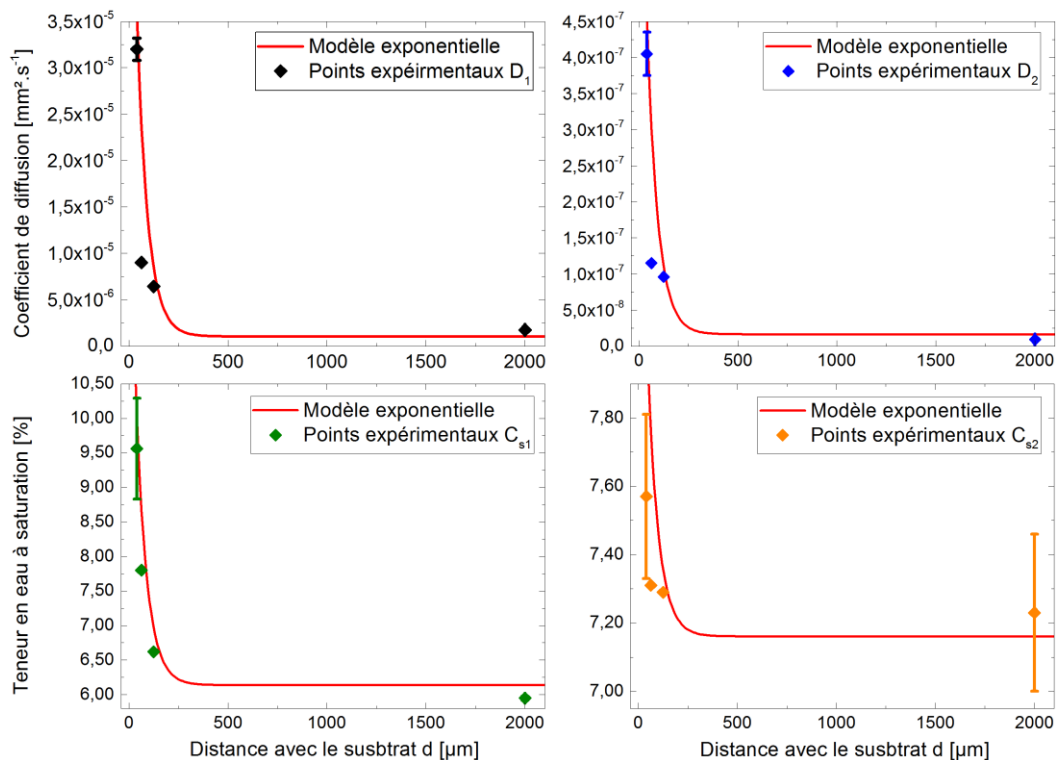


Figure IV-30. Évolution des paramètres diffusifs en fonction de la distance avec le substrat, utilisation du modèle exponentielle utilisé pour relier le taux de conversion à la distance par rapport au substrat

Les résultats de la Figure IV-30 permettent de représenter le gradient de propriétés diffusives présent au sein d'un assemblage collé, et donc de caractériser totalement l'épaisseur du joint de colle d'un point de vue diffusif. En se servant de cette caractérisation, le champ de teneur en eau peut être calculé.

3.3.5. Champ de teneur en eau au sein de l'assemblage collé

Les résultats expérimentaux sur les mesures de teneur en eau locale montrent un gradient en fonction de la distance au substrat. Pour calculer le champ de teneur en eau présent dans un assemblage collé, l'épaisseur de l'assemblage est alors discrétisée en k couches d'épaisseur δk où la teneur en eau globale est considérée constante à un instant donné (Figure IV-31).

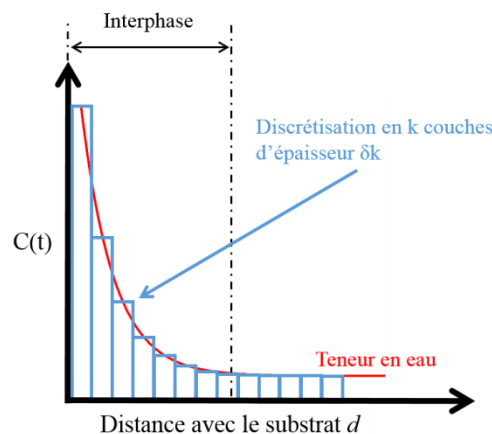


Figure IV-31. Modélisation de la teneur en eau globale de chaque couche au sein d'un assemblage collé en discrétisant l'épaisseur de l'assemblage en k couches d'épaisseur δk à un instant donné

Dans la suite, la teneur en eau globale de chaque couche sera alors notée C_k . Pour la calculer, l'idée est de considérer une diffusion unidirectionnelle indépendante dans chaque couche avec un modèle de type Dual-Fick. Les paramètres diffusifs du modèle sont calculés pour chaque couche en moyennant les résultats obtenus dans la partie précédente (Figure IV-30), identifiés en fonction de la distance au substrat. L'épaisseur de chaque couche est fixée à $8 \mu\text{m}$, elle correspond à la taille d'interrogation du capteur de Fresnel. L'application des solutions globales du modèle Dual-Fick permettent de calculer et de tracer l'évolution de la teneur en eau globale de chaque couche à un instant donné (Figure IV-32). Les calculs sont réalisés à titre indicatif pour des temps allant de 1 jour jusqu'à 365 jours.

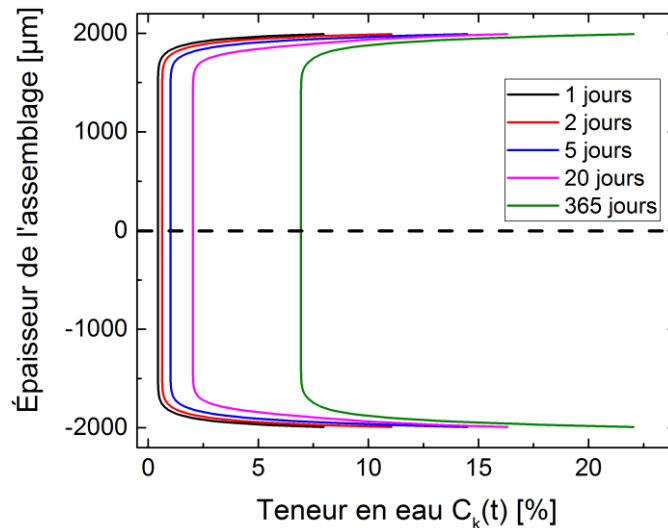


Figure IV-32. Représentation de la teneur en eau globale dans chaque couche dans l'épaisseur d'un assemblage calculé à l'aide du modèle à gradient

Les résultats de la Figure IV-32 montrent une teneur eau globale plus élevée pour les couches se trouvant dans les interphases. En effet, au bout d'un an la teneur en eau est presque quatre fois supérieure qu'au cœur de l'assemblage.

En considérant une diffusion selon la variable z , il est possible de représenter le champ de teneur en eau locale $c_k(z,t)$ de chaque couche pour différentes distances par rapport à la surface en contact avec l'eau. Pour cela la solution analytique locale du modèle Dual-Fick a été utilisée à un instant t donné. Cette solution représente la teneur en eau locale en fonction de l'espace et du temps. Les calculs ont été réalisés au sein d'un assemblage collé de 2 mm d'épaisseur et de 10 mm de longueur. Avec ce calcul pour atteindre la saturation il serait nécessaire de réaliser une simulation sur plus de 70 ans. Ceci provient de la dimension des éprouvettes. Le modèle à gradient mis en place considère une diffusion unidirectionnelle selon z . Pour des temps extrêmement longs, les molécules d'eau auront tendance à diffuser également vers le centre de l'éprouvette donc dans la direction transverse x . Il faudrait donc mettre en place un modèle de diffusion 2D. Dans ce cadre, il a été décidé d'extrapoler les résultats seulement sur un an d'immersion. Étant donné que le problème est considéré symétrique, seul un quart d'éprouvette est illustrée sur la Figure IV-33.

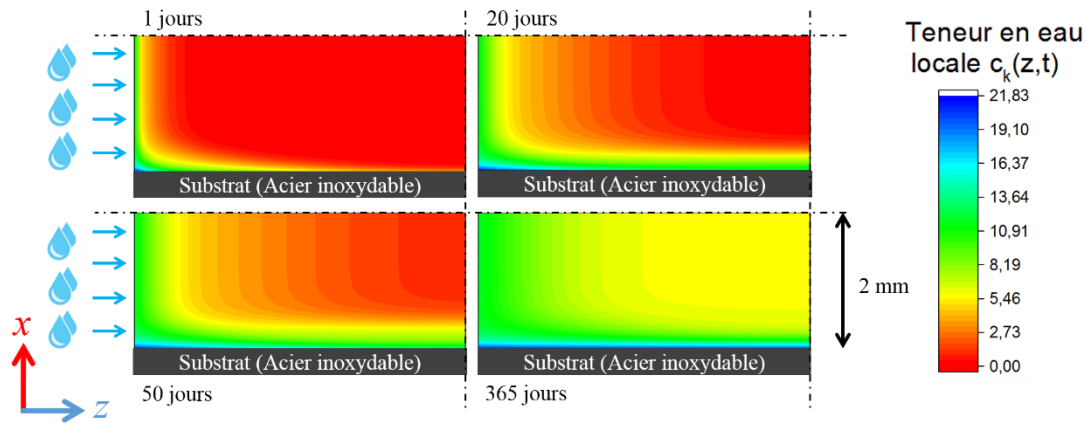


Figure IV-33. Champ de teneur en eau locale $c_k(z,t)$ dans un quart d'éprouvette calculé dans chaque couche k du modèle à gradient avec la solution analytique locale du modèle Dual-Fick

Le champ de teneur en eau tracé avec ce modèle permet de représenter le front de diffusion d'eau au sein d'un assemblage collé. En plus d'une teneur en eau plus élevée, la cinétique est plus rapide dans l'interphase. Le front de diffusion d'eau, n'est pas homogène dans l'épaisseur. Ces résultats rejoignent les hypothèses émises dans la thèse de (Bruneaux, 2004) concernant l'allure du champ de teneur en eau dans un assemblage collé.

Pour vérifier la bonne tenue de ce modèle, la teneur en eau macroscopique va être déterminée en utilisant les résultats de la Figure IV-33 et comparée avec les essais gravimétriques réalisés précédemment dans ce chapitre (§ 3.1).

3.3.6. Teneur en eau macroscopique de l'assemblage collé

En moyennant les champs de teneur en eau obtenus précédemment pour différents temps d'immersion et différentes épaisseurs du joint, il est possible de représenter la teneur en eau macroscopique. Ce résultat peut être comparé aux essais gravimétriques réalisés précédemment sur des assemblages collés de différentes épaisseurs (Figure IV-34).

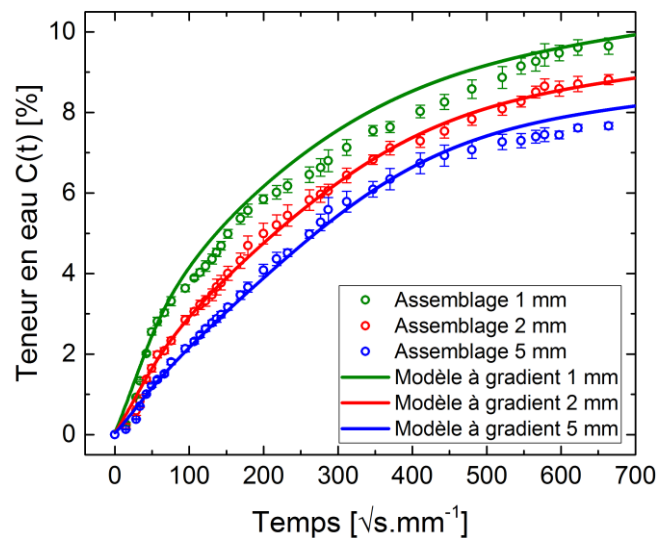


Figure IV-34. Évolution de la teneur en eau macroscopique au sein d'assemblages de différentes épaisseurs. Comparaison entre le modèle à gradient et les essais gravimétriques

En conclusion, ce modèle permet de représenter relativement bien les résultats macroscopiques obtenus lors des essais gravimétriques. Ce qui est d'autant plus encourageant, c'est que ces deux séries de résultats sont totalement indépendantes. L'écart le plus important entre les données expérimentales et la modélisation concerne les assemblages les plus fins (1 mm d'épaisseur). L'écart moyen par rapport au modèle à gradient est de 3,9 %.

3.4. Conclusion et comparaison des deux modèles

Le modèle double couche est simple à mettre en place. En effet, les propriétés moyennes de l'interphase peuvent être estimées directement à partir d'essais gravimétriques réalisés sur des assemblages de différentes épaisseurs. Ces essais sont beaucoup plus simples à mettre en œuvre que les mesures locales réalisées au sein de l'assemblage collé à l'aide du capteur de Fresnel. Ce modèle permet de donner une première approximation des propriétés des interphases à faible coût.

Le modèle à gradient permet d'obtenir des résultats plus précis et nécessaires pour représenter le champ de teneur en eau locale dans les assemblages collés. En effet, le modèle à gradient permet de caractériser totalement l'interphase en prenant en compte le gradient de propriétés. Cependant, ce modèle nécessite l'identification de teneur en eau locale.

Chacun avec leurs avantages et leurs inconvénients, les deux modèles développés dans ce travail ont leurs intérêts dans l'étude de la durabilité des assemblages collés.

Les différents résultats obtenus dans ce chapitre permettent de représenter le champ de teneur en eau locale au sein d'un assemblage collé. Or, il a été vu dans le troisième chapitre (§ 3.2) que la diffusion d'eau entraîne un gonflement hygroscopique. La partie suivante s'intéresse à l'effet du champ de teneur en eau sur le champ de contrainte dans l'assemblage. Pour cela, un modèle hydroélastique va être développé.

4. Simulation de la diffusion d'eau et des états mécaniques dans un assemblage collé

Dans cette partie, l'objectif est de modéliser le gonflement hygroscopique de l'adhésif lorsqu'il se trouve dans un assemblage collé au cours de la diffusion d'eau. Pour cela, un modèle hydroélastique est mis en place. La résolution de ce modèle se fait à l'aide d'un calcul par éléments finis sous AbaqusTM. Dans un premier temps, la géométrie, les conditions aux limites, le type d'élément et les propriétés mécaniques utilisées lors de la simulation sont présentés. Deux simulations sont réalisées : sans et avec prise en compte des interphases. Les résultats permettent de déterminer le champ de teneur en eau et les champs mécaniques. L'idée est de comparer les contraintes calculées sans et avec la prise en compte des interphases.

4.1. Modélisation du modèle hydroélastique

Pour modéliser le gonflement hygroscopique de l'adhésif lorsqu'il se trouve dans un assemblage, un modèle hydroélastique doit être mis en place. Dans ce cadre, ce modèle a été mis en place sur une éprouvette 2D rectangulaire d'épaisseur $e = 4$ mm et de longueur $l = 5$ mm. Cette géométrie correspond à celle utilisée lors des essais gravimétriques sur un assemblage avec un joint de colle de 2 mm (§ 3.1). Comme dans le chapitre 3, le modèle hydroélastique fait intervenir un modèle hydrique et un modèle mécanique, dont les conditions aux limites sont

présentés Figure IV-35. La symétrie du problème permet de considérer seulement un quart d'éprouvette avec une diffusion dans le sens de la longueur z .

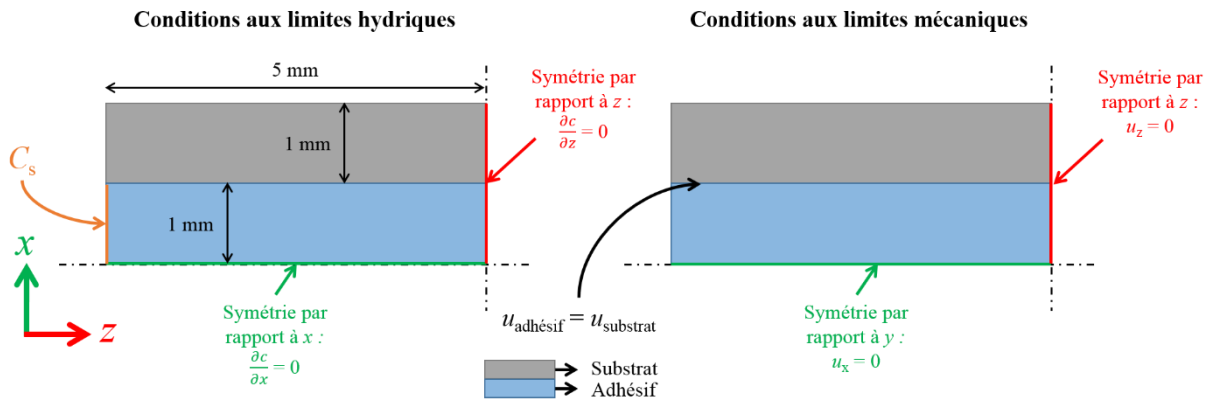


Figure IV-35. Représentation schématique des conditions aux limites hydriques et mécaniques pour un modèle hydroélastique pour un assemblage collé

Pour le problème hydrique, la teneur en eau à saturation C_s est appliquée sur le bord de l'adhésif. Normal aux plans de symétries, dans le problème hydrique le flux est considéré comme nul et dans le problème mécanique c'est le déplacement qui est nul. Un contact parfait est considéré entre le substrat et l'adhésif, le déplacement de l'adhésif est égal au déplacement du substrat. Les bords restants sont libres, il n'y a aucune condition aux limites hydriques ou mécaniques.

On rappelle que le comportement hydrique peut être modélisé par un modèle Dual-Fick représenté par l'équation suivante lors d'une diffusion selon z :

$$\frac{\partial c_1(z, t)}{\partial t} + \frac{\partial c_2(z, t)}{\partial t} = D_1 \cdot \frac{\partial^2 c_1(z, t)}{\partial z^2} + D_2 \cdot \frac{\partial^2 c_2(z, t)}{\partial z^2} \quad (\text{IV-8})$$

La loi de comportement mécanique est également rappelée :

$$\boldsymbol{\sigma}^{\text{hyg}}(\mathbf{z}, t) = \mathbf{L} \left[\boldsymbol{\varepsilon}^{\text{hyg}}(\mathbf{z}, t) - \boldsymbol{\beta}_{\text{loc}}^{\text{hyg}} \cdot \Delta c(z, t) \right] \quad (\text{IV-9})$$

Ce problème est résolu par la méthode de calcul par éléments finis à l'aide du logiciel AbaqusTM qui applique le principe fondamentale de la statique ($\text{div}((\boldsymbol{\sigma}^{\text{hyg}}(\mathbf{z}, t))) = 0$).

Par la suite, pour modéliser le comportement Dual-Fick du modèle hydrique, de nouveau deux simulations doivent être effectuées. La première avec les paramètres D_1 , C_{s1} et la seconde avec les paramètres D_2 , C_{s2} . Le champ de teneur en eau et le champ mécanique correspondent à la somme des deux contributions.

Par réaliser les calculs, le quart d'éprouvette représentée Figure IV-35 est maillé avec 22500 éléments quadratiques (CPS4T) de tailles identiques (0,021 x 0,021 mm²).

Deux modèles hydroélastiques sont réalisés afin d'évaluer l'impact de la présence des interphases. Dans ce cadre, les propriétés hydriques et mécaniques ne sont pas les mêmes dans les deux modèles. Elles sont illustrées Figure IV-36.

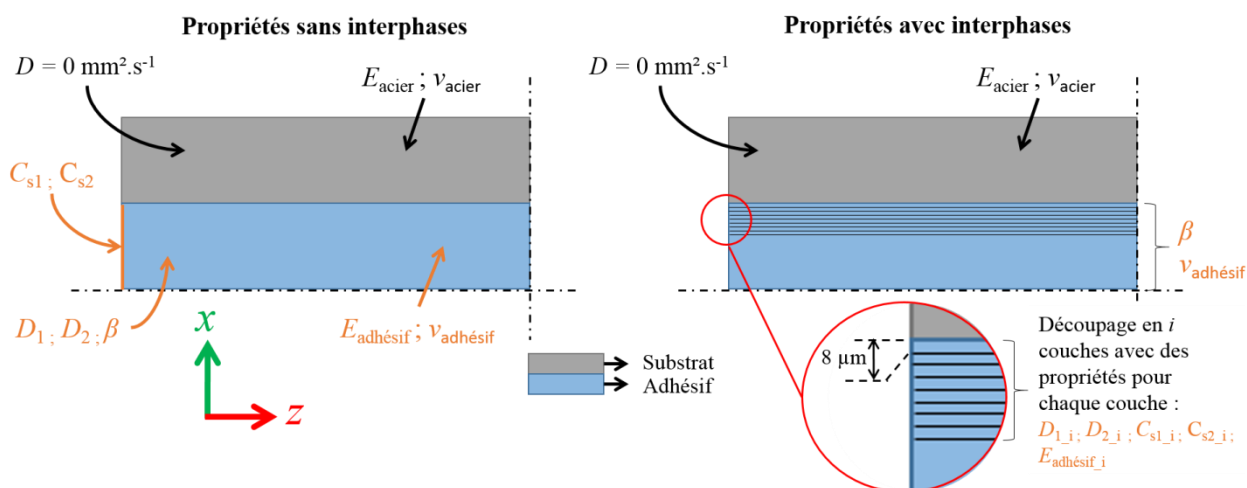


Figure IV-36. Propriétés hydriques et mécaniques pour le modèle hydroélastique avec et sans prise en compte des interphases

Tout d'abord, lorsque les interphases ne sont pas considérées, les propriétés sont constantes dans l'épaisseur du joint de colle. À noter que la dépendance entre le module élastique et la teneur en eau est prise en compte. Cette dépendance est facile à implémenter dans le logiciel AbaqusTM. Par contre, concernant la dépendance du coefficient de gonflement hygroscopique par rapport à la teneur en eau, il est nécessaire de passer par une UMAT (chapitre 3 § 3.3.3). Dans le cas d'un assemblage, l'UMAT doit être adaptée à cette nouvelle géométrie (surtout lors de la prise en compte des interphases). Malheureusement, cette modification n'a pas pu être effectuée. Le coefficient de gonflement hygroscopique est considéré alors constant à 0,195 pour le reste de cette étude (chapitre 3 § 3.2.3).

Au contraire, pour prendre en compte les interphases, seul le coefficient de poisson et le coefficient de gonflement hygroscopique sont constants dans l'épaisseur du joint de colle. Les autres paramètres dépendent de la distance par rapport au substrat. Ce résultat a été montré précédemment lors de la mise en place du modèle à gradient (Figure IV-30). Pour prendre en compte ces dépendances, l'épaisseur du joint de colle est découpée en i couches de $8 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Les propriétés sont alors assignées à chacune des couches. À noter que ce découpage est réalisé jusqu'à obtenir des propriétés constantes d'une couche à l'autre.

De plus, dans les deux cas, afin de se placer dans la même hypothèse que le modèle à gradient et de gérer le saut de teneur en eau d'une couche à l'autre, la diffusion est seulement considérée selon l'axe z . Pour cela, il est considéré des coefficients de diffusion nul dans la direction y .

Dans un premier temps, seul le problème hydrique est résolu afin de déterminer les champs de teneur en eau. L'idée est de montrer la différence de champ sans et avec prise en compte des interphases, mais également de comparer les résultats obtenus avec le modèle à gradient entre la solution analytique et la simulation.

4.2. Champ de teneur en eau dans un assemblage collé

4.2.1. Diffusion d'eau sans prendre en compte les interphases

La résolution du modèle hydrique mis en place précédemment sans prendre en compte les interphases permet de représenter le champ de teneur en eau suivant pour différents temps d'immersion (Figure IV-37).

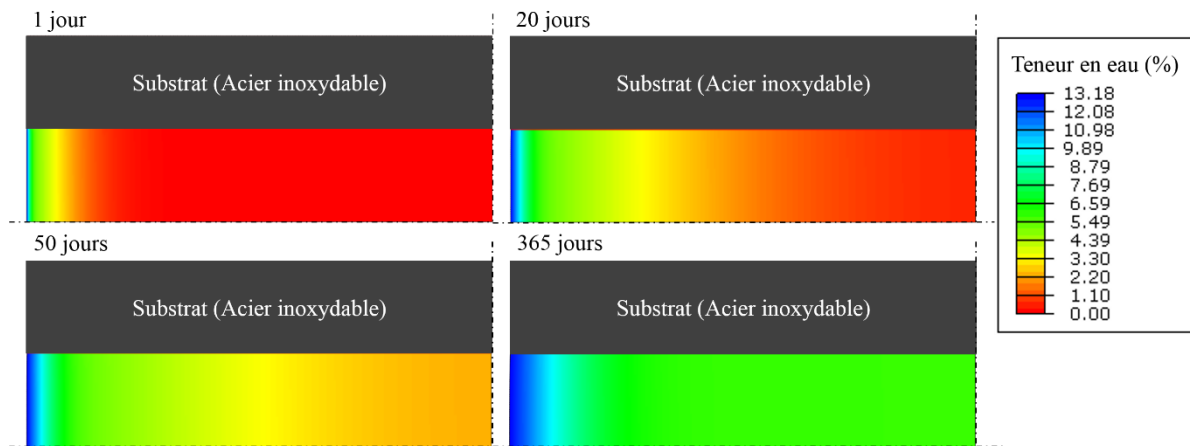


Figure IV-37. Simulation Abaqus™ du champ de teneur en eau dans un assemblage collé sans prendre en compte la présence d'interphases

Les résultats de la simulation (Figure IV-37) montrent un front de diffusion homogène dans l'épaisseur du joint de colle. Cela provient du fait que les interphases n'ont pas été prises en compte.

4.2.2. Diffusion d'eau en prenant en compte les interphases

La résolution du modèle hydrique mis en place précédemment avec prise en compte des interphases permet de représenter le champ de teneur en eau suivant pour différents temps d'immersion (Figure IV-38).

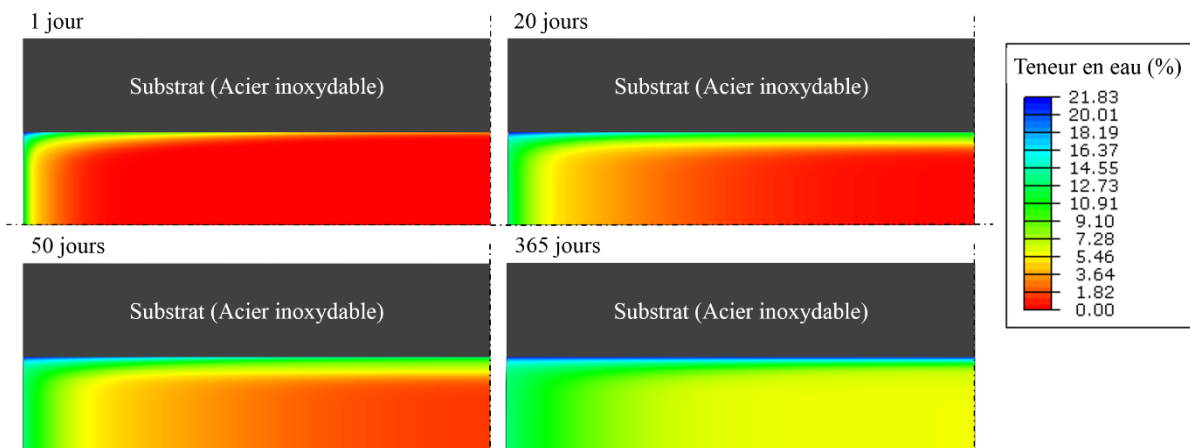


Figure IV-38. Simulation Abaqus™ du champ de teneur en eau dans un assemblage collé en prenant en compte le gradient de propriété dans l'interphase préalablement caractérisé avec le modèle à gradient

Les résultats de la simulation (Figure IV-38) montrent un gradient du front de diffusion d'eau dans l'épaisseur du joint de colle. Ces résultats issus de la simulation sont semblables à ceux calculés précédemment en utilisant le modèle à gradient (Figure IV-33). En effet, une erreur moyenne de 0,24 % a été calculée dans la totalité du joint de colle. Ce résultat valide le modèle hydrique utilisé pour le modèle hydroélastique. En résolvant la partie mécanique du modèle, le champ mécanique induit par le gonflement hygroscopique du matériau peut être déterminé.

4.3. Contraintes hygroscopiques dans un assemblage collé

La résolution du modèle hydroélastique mis en place précédemment permet, dans un premier temps de représenter la déformée. La Figure IV-39 permet de comparer la forme non déformée, c'est-à-dire sans la présence d'eau, et la forme déformée après 365 jours d'immersion en prenant en compte les interphases. À noter que le facteur d'échelle est augmenté (x 10) afin de visualiser la déformation.

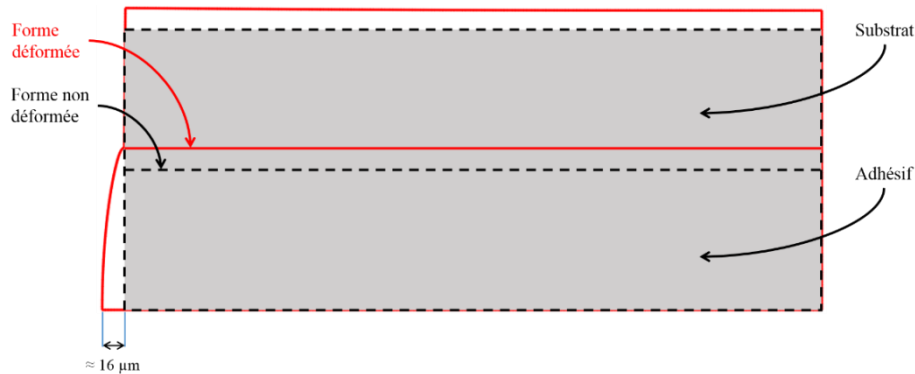


Figure IV-39. Comparaison de la déformée lors de la résolution du modèle hydroélastique sous Abaqus™ entre une éprouvette non vieillie et une éprouvette vieillie pendant 365 jours en prenant en compte les interphases

Sur cette déformée, un déplacement maximum de 16 µm est observé. Ce déplacement est faible et provient de l'effet du substrat qui contrarie le gonflement hygroscopique du joint de colle. Dans le cas d'un assemblage collé, les contraintes générées par la diffusion d'eau proviennent du gradient de teneur en eau dans le joint de colle mais surtout de la différence de gonflement entre l'adhésif et le substrat. En effet, ce gonflement hygroscopique contrarié entraîne la création de contraintes. Dans la suite, ces contraintes sont étudiées et une attention particulière est portée à la zone interfaciale.

4.3.1. Champ mécanique sans prendre en compte les interphases

En se servant du champ de teneur en eau simulé précédemment, sans la prise en compte des interphases, il est possible de représenter les contraintes dans le sens de diffusion σ_{zz} , les contraintes transverses σ_{xx} et les contraintes en cisaillement σ_{zx} pour différent temps d'immersion. Ces contraintes proviennent du gonflement hygroscopique du joint de colle. Elles sont illustrées dans la Figure IV-40, la position de la contrainte la plus importante est notée dans chaque cas et seul l'état mécanique dans le joint de colle est représenté.

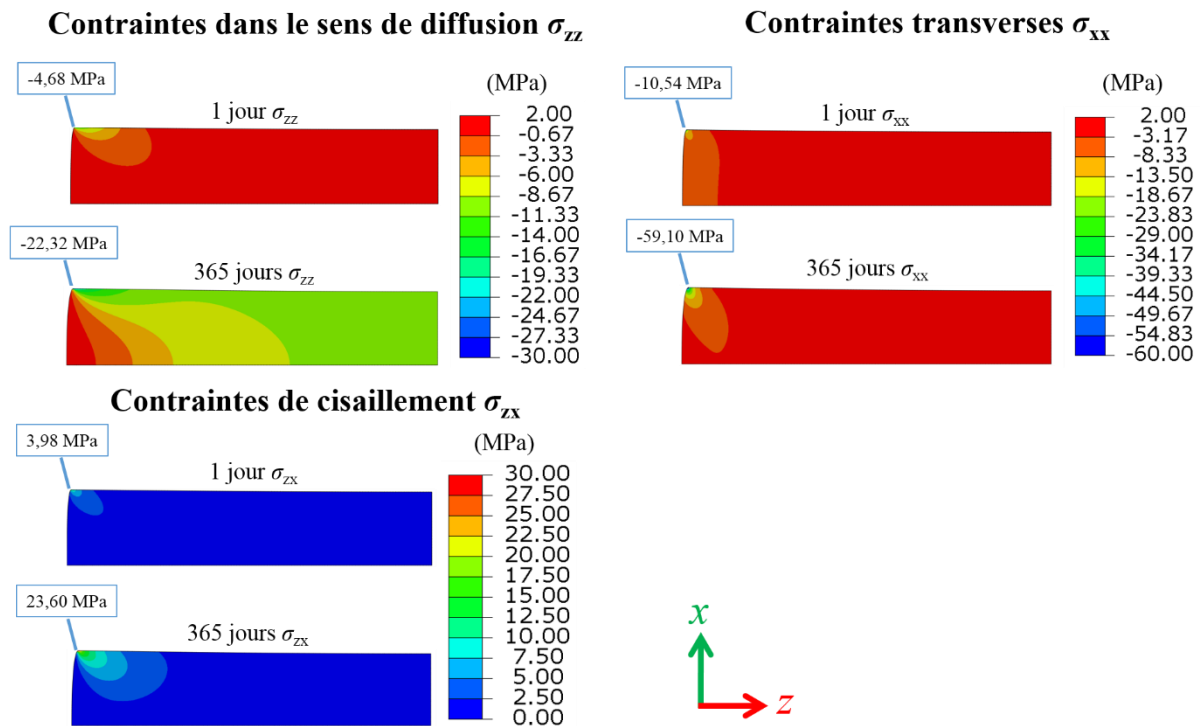


Figure IV-40. Évolution du champ de contraintes dans le sens de diffusion σ_{zz} , dans le sens transverse σ_{xx} et des contraintes de cisaillement σ_{zx} sans prise en compte les interphases pour 1 et 365 jours d'immersion

Tout d'abord, les résultats de la Figure IV-40 montrent que la contrainte la plus élevée se trouve dans chacun des cas au niveau de l'interface adhésif/substrat du côté de la surface exposée à l'eau. C'est donc à cet endroit que les contraintes sont déterminées, elles peuvent être tracées en fonction du temps d'immersion (Figure IV-41).

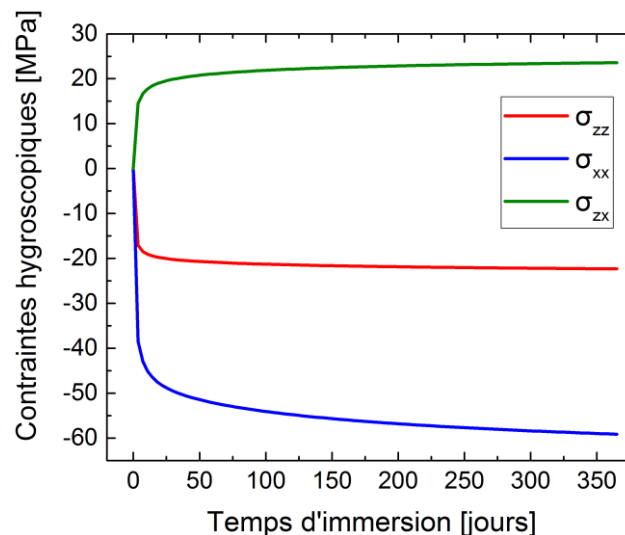


Figure IV-41. Évolution de la contrainte maximale dans le sens de diffusion σ_{zz} , dans le sens transverse σ_{xx} et de cisaillement σ_{zx} sans prise en compte les interphases lors de l'immersion

Pour ce point de mesure, les contraintes se développent rapidement pour des temps d'immersion court. Pour 365 jours d'immersion, les contraintes dans le sens de diffusion σ_{zz} et dans le sens transverse σ_{xx} sont en compression (respectivement -59,11 MPa et -22,32 MPa). La contrainte de cisaillement σ_{zx} est de 23,60 MPa. Il est intéressant de regarder l'évolution de ces trois

contraintes le long de l'interface. En effet, comme il a été mis en évidence dans le premier chapitre, la diffusion d'eau peut affecter et endommager cette zone (Cognard, 2000).

Pour commencer, la contrainte le long de l'interface dans le sens de diffusion est présentée (Figure IV-42).

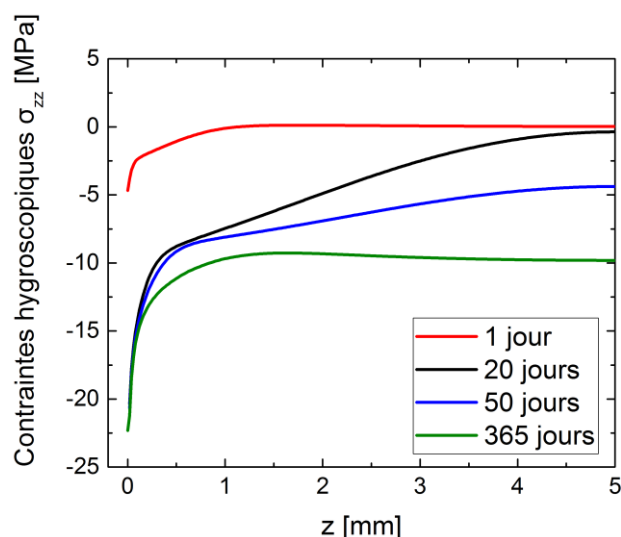


Figure IV-42. Évolution de la contrainte dans le sens de diffusion σ_{zz} le long de l'interface pour différent temps d'immersion dans le cas d'une simulation sans prise en compte de l'interphase

Il y a une évolution de cette contrainte le long de l'interface qui provient de la diffusion d'eau. On retrouve les résultats précédents, c'est-à-dire la position de la plus importante se trouve au niveau du bord exposé à l'eau.

De la même manière la contrainte dans le sens transverse peut être représentée (Figure IV-43).

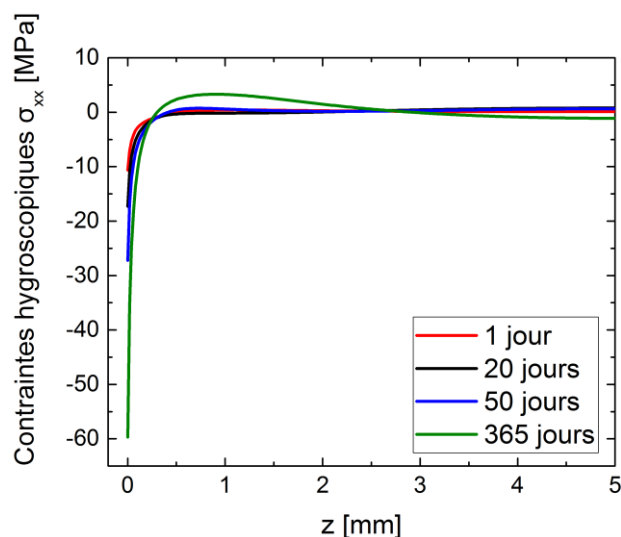


Figure IV-43. Évolution de la contrainte transverse σ_{xx} le long de l'interface pour différent temps d'immersion dans le cas d'une simulation sans prise en compte de l'interphase

Proche de la surface exposé à l'eau, il y a un gradient de contrainte important le long de l'interface, ce gradient augmente en fonction du temps d'immersion. Dès lors qu'on s'éloigne de cette surface, la contrainte devient faible et semble se stabiliser rapidement quel que soit le

temps d'immersion. Ceci est due au fait que la diffusion d'eau n'engendre que très peu de contraintes transverses.

La Figure IV-44 suivante représente les contraintes de cisaillement présentes dans l'interface.

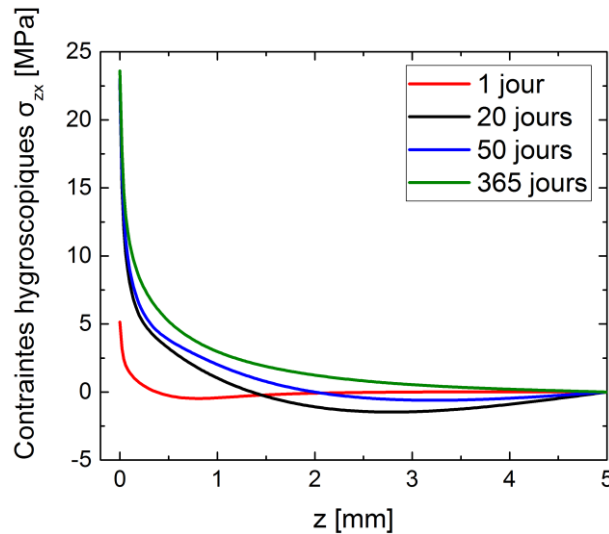


Figure IV-44. Évolution de la contrainte de cisaillement σ_{zx} le long de l'interface pour différents temps d'immersion dans le cas d'une simulation sans prise en compte de l'interphase

De nouveau, il y a une évolution importante de la contrainte le long de l'interface. Les contraintes en cisaillement augmentent au cours de la diffusion d'eau.

Les résultats précédents, ne prennent pas en compte la présence des interphases : c'est l'objet de la prochaine partie.

4.3.2. Champ mécanique en prenant en compte les interphases

Dans cette partie, l'objectif est de vérifier l'effet de la prise en compte des interphases sur les contraintes générées. En se servant du champ de teneur en eau simulé précédemment avec les interphases, les champs de contraintes suivants peuvent être représentés (Figure IV-45).

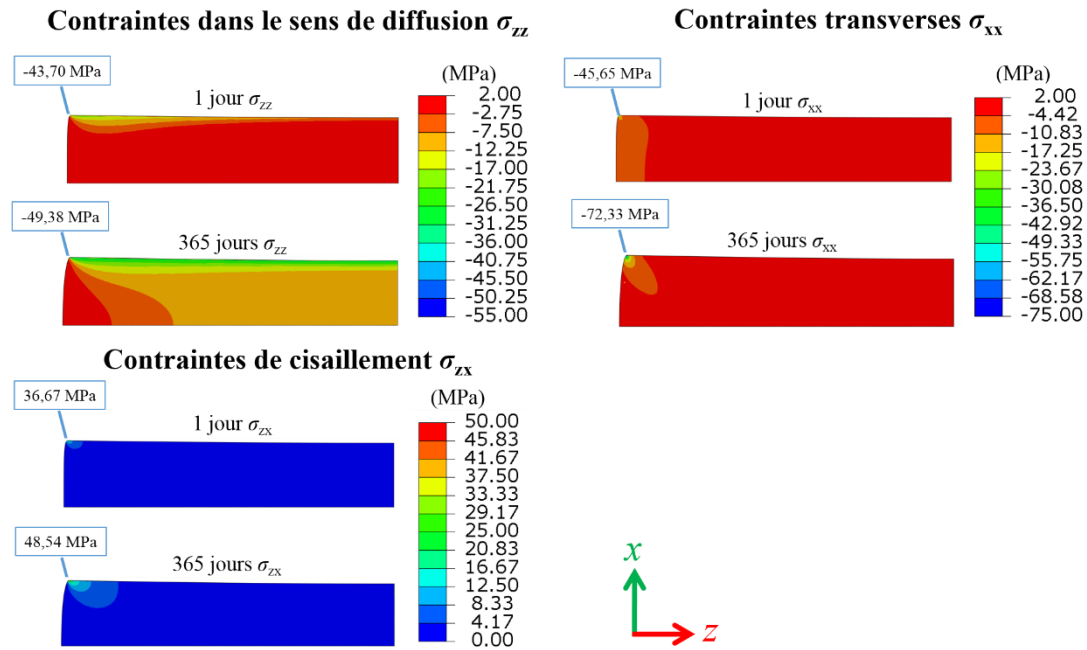


Figure IV-45. Évolution du champ de contraintes dans le sens de diffusion σ_{zz} , dans le sens transverse σ_{xx} et des contraintes de cisaillement σ_{zx} avec prise en compte les interphases pour 1 et 365 jours d’immersion

De nouveau, la contrainte la plus importante se situe à l’interface au niveau de la face exposée à l’eau. Pour cette position, l’évolution des trois contraintes est représentée et comparée avec celle obtenue sans la prise en compte des interphases (Figure IV-46).

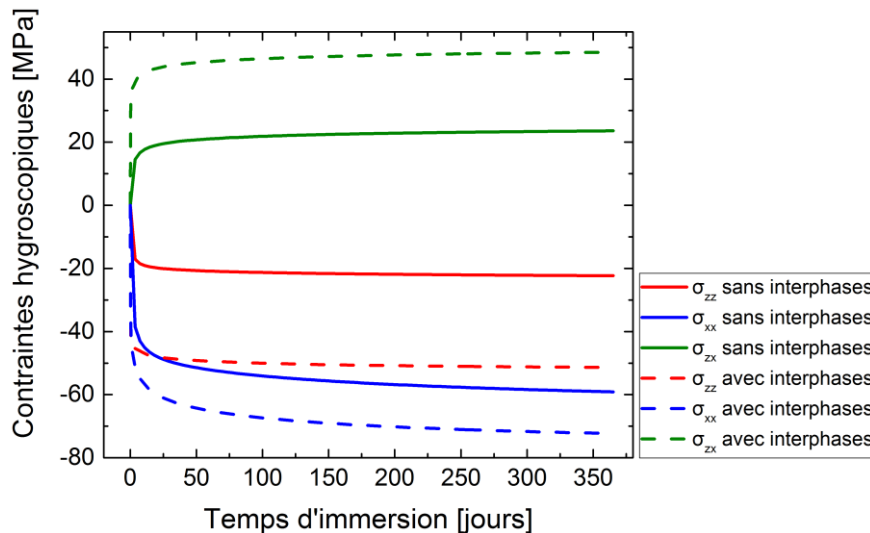


Figure IV-46. Évolution de la contrainte maximale dans le sens de diffusion σ_{zz} , dans le sens transverse σ_{xx} et de cisaillement σ_{zx} avec et sans prise en compte les interphases lors de l’immersion

Les contraintes sont plus élevées lors de la prise en compte des interphases. Pour, les contraintes transverses, il y a une augmentation moyenne de 22 %. Cette augmentation est encore plus importantes pour les contraintes σ_{zz} et σ_{zx} , aux alentours de 55 %.

Ces contraintes peuvent également être représentées le long de l’interface pour différents temps d’immersion. Elles sont de nouveau comparées avec celles déterminées précédemment sans prise en compte des interphases.

Pour commencer, la contrainte le long de l'interface dans le sens de diffusion est présentée (Figure IV-47).

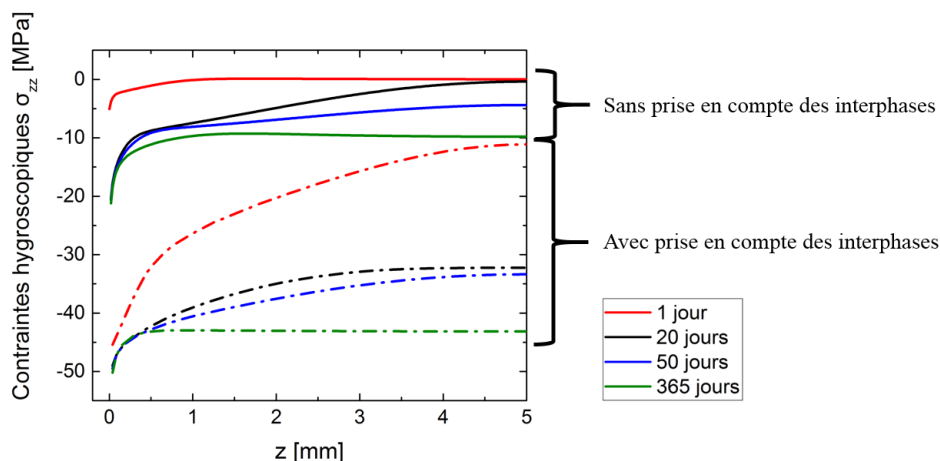


Figure IV-47. Évolution de la contrainte σ_{zz} le long de l'interface pour différents temps d'immersion. Comparaison entre la simulation réalisée sans et avec prise en compte des interphases

Les contraintes hygroscopiques dans le sens de diffusion sont fortement dépendantes de la présence ou non des interphases. Cette différence s'explique par une teneur en eau plus importante qui entraîne une augmentation des contraintes de la zone interfaciale dans le cas où les interphases sont considérées. Une contrainte en compression de -49,38 MPa est observée dans l'interface au niveau du bord exposé à l'eau (contre -22,32 MPa sans les interphases).

De la même manière les contraintes dans le sens transverse peuvent être représentées (Figure IV-48).

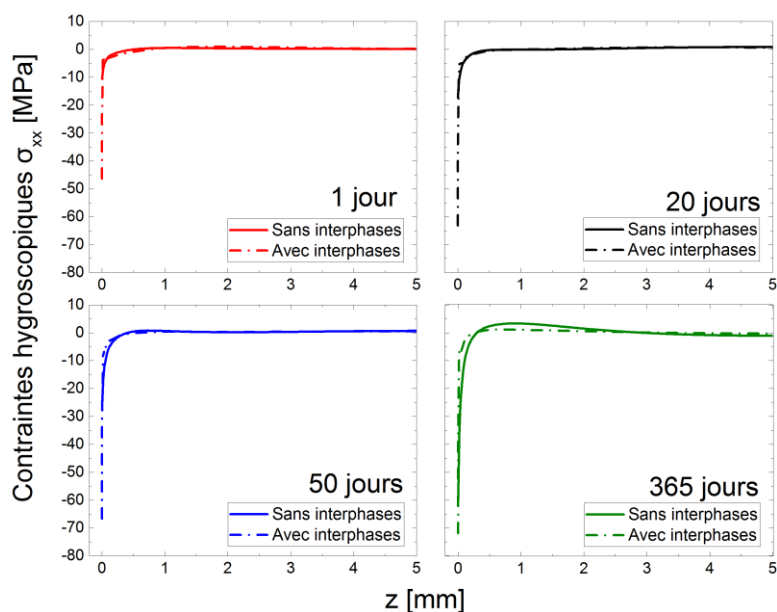


Figure IV-48. Évolution de la contrainte de cisaillement σ_{zx} le long de l'interface pour différents temps d'immersion. Comparaison entre la simulation réalisée sans et avec prise en compte des interphases

Les résultats de la Figure IV-48 montrent une différence importante entre les deux simulations au niveau de la contrainte maximale. Par contre, les profils le long de l'interface loin de la surface exposée à l'eau sont proches avec des contraintes transverses faibles.

La Figure IV-49 suivante représente les contraintes de cisailment présentes dans l'interface sans et avec prise en compte des interphases.

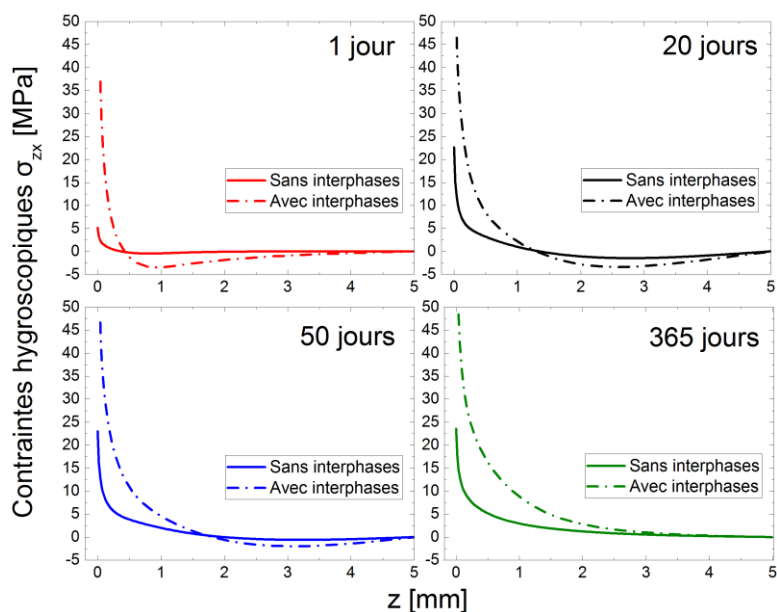


Figure IV-49. Évolution de la contrainte de cisailment σ_{zx} le long de l'interface pour différents temps d'immersion. Comparaison entre la simulation réalisée sans et avec prise en compte des interphases

De nouveau, les contraintes en cisailment le long de l'interface sont plus importantes lors de la simulation réalisée avec les propriétés déterminées via le modèle à gradient, c'est-à-dire en prenant en compte les interphases.

La résolution de ce modèle hygroélastique, permet de déterminer le champ de teneur en eau au sein d'un assemblage collé, mais également les contraintes hygroscopiques provenant du gonflement du joint de colle. Les différents résultats montrent la nécessité de prendre en compte les interphases pour ne pas sous-estimer les contraintes générées par le gonflement hygroscopique.

5. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, des assemblages collés sont instrumentés lors de la phase de mise en œuvre à l'aide de capteurs de Fresnel. Ces capteurs ont été positionnés à différentes distances du substrat, et permettent de mesurer l'indice de réfraction lors de la réaction de réticulation. Les mesures ont mis en évidence un gradient optique dans l'épaisseur de l'assemblage collé. En effet, l'indice de réfraction est plus faible proche du substrat. En se servant des résultats obtenus dans le chapitre 2 qui relie l'indice de réfraction au taux de conversion de la réaction, une sous-réticulation de la zone interfaciale a été mise en évidence. Cette sous-réticulation est attribuée à la création d'interphase. Le gradient de propriétés mécaniques provenant de ces interphases a alors été estimé.

Suite à ce résultat, des assemblages collés de différentes épaisseurs ont été fabriqués afin de réaliser un vieillissement en immersion. Les essais gravimétriques montrent un changement de cinétique de diffusion d'eau dans le joint de colle lorsqu'il se trouve dans un état confiné, c'est-à-dire entre deux substrats. En effet, la cinétique de diffusion est plus rapide et l'absorption d'eau est plus importante que sur l'adhésif seul, dans un état libre. Cette différence de cinétique provient de la présence d'interphase qui joue un rôle important sur la prise en eau d'un assemblage collé. Il est donc essentiel de caractériser les propriétés diffusives des interphases.

Dans un premier temps un modèle analytique a été mis en place. Il se base sur le fait de décomposer le joint de colle en deux couches : une couche au cœur de l'assemblage qui possède les caractéristiques diffusives de l'adhésif dans un état libre et une couche qui correspond à l'interphase. En se basant sur les quantités d'eau présentes dans ces deux couches, il a été possible de remonter aux paramètres diffusifs de l'interphase en effectuant une hypothèse sur son épaisseur. En conclusion, ce modèle permet de modéliser la prise en eau macroscopique observée lors des essais gravimétriques. Par contre, il ne permet pas de déterminer le champ de teneur en eau locale.

Pour cela, un autre modèle est mis en place : le modèle à gradient. À l'instar des mesures d'indice de réfraction réalisées au sein d'un assemblage lors de la mise en œuvre, des capteurs de Fresnel ont été positionnés à différentes distances du substrat. Ces assemblages instrumentés ont alors été mis en immersion, en suivant l'évolution de l'indice de réfraction lors de la diffusion d'eau pour différentes distances avec le substrat. En se servant des résultats obtenus dans le chapitre 3 qui relie l'indice de réfraction à la teneur en eau locale, la dépendance de la cinétique de diffusion par rapport à la position dans l'épaisseur du joint de colle a été mise en évidence. Ces résultats ont permis de déterminer le gradient de propriétés diffusives présent dans l'épaisseur du joint de colle. En prenant en compte ce gradient, il est possible de déterminer l'évolution du champ de teneur en eau dans un assemblage collé. Ce champ local permet de remonter à la teneur en eau macroscopique. Ces résultats permettent de modéliser ce qui a été obtenu lors des essais gravimétriques mais également de caractériser totalement l'interphase et donc l'assemblage collé d'un point de vue diffusif par rapport à l'eau.

Pour terminer, un modèle hygroélastique sur un assemblage a été mis en place. Ce modèle permet de modéliser la prise en eau d'un assemblage collé sans et avec la prise en compte des interphases. En considérant un gonflement hygroscopique du joint de colle, le champ de contrainte générée par la diffusion d'eau a été déterminé. Les résultats obtenus sans et avec prise en compte des interphases ont alors été comparés. Finalement, il a été mis en évidence la

nécessité de prendre en compte les interphases pour ne pas sous-estimer le champ de teneur en eau mais également les contraintes hygroscopiques.

CONCLUSION GÉNÉRALE & PERSPECTIVES

Pour conclure ce manuscrit, un récapitulatif des résultats obtenus dans les trois derniers chapitre va être réalisé. Il a pour but de mettre en avant la contribution scientifique de chacune des parties au sein de ces travaux mais également dans la communauté scientifique.

Après avoir sélectionné un adhésif, le second chapitre met en évidence la nécessité de suivre la réaction de réticulation de l'adhésif au cours du procédé de mise en œuvre. Pour cela des essais DMA et DSC ont été réalisés. Pour accélérer et compléter la réaction, une post cuisson est nécessaire. Les résultats DMA ont montré qu'une température trop élevée peut entraîner une dégradation de l'adhésif. Cette dégradation est mise en évidence par une chute du module élastique au cours de la post cuisson. En parallèle, les essais DSC ont permis de calculer le taux de conversion lors de la réaction de réticulation. En se servant de ces résultats, la température et le temps de post cuisson optimal ont été déterminés, ce qui a permis de fixer le procédé de mise en œuvre. Ensuite, l'objectif était alors de mettre en place une instrumentation permettant de suivre la réaction de réticulation. Pour cela deux capteurs à fibre optique ont été investigués. Le premier, le capteur à réseau de Bragg, a permis de mesurer le retrait chimique provenant de la réaction mais seulement après le point de gel. Le second, le capteur de Fresnel, a permis de mesurer l'indice de réfraction de l'adhésif. Il a été montré une dépendance de cette propriété optique avec le taux de conversion. Ce résultat permet donc de déterminer le taux de conversion de la réaction de réticulation en mesurant son indice de réfraction. Les différents résultats obtenus avec les deux capteurs ont permis de mettre en évidence le fait suivant : le capteur de Fresnel semble plus à même de réaliser une instrumentation au cœur d'un assemblage collé que le capteur à réseau de Bragg. En effet, ce capteur ne permet pas la mesure du retrait lors de la réaction de réticulation avant le temps de gel de l'adhésif. De plus, dans le cas d'un assemblage, collé la déformation provenant du retrait est difficilement mesurable par ce capteur car elle risque d'être fortement contrariée par les substrats.

Dans le troisième chapitre, la cinétique de diffusion d'eau au sein de l'adhésif a été caractérisée. Dans un premier temps, les conditions de vieillissement ont été fixées afin de répondre aux différents besoins industriels. Les essais gravimétriques ont alors permis de déterminer la cinétique de diffusion d'eau macroscopique. Pour modéliser cette cinétique, deux modèles de diffusion d'eau couramment utilisés ont été étudiés : le modèle Dual-Fick et le modèle de Langmuir. D'un point de vue macroscopique, les résultats expérimentaux ont été fidèlement modélisés à l'aide de ces deux modèles. Une fois les paramètres des modèles déterminés, l'évolution du champ de teneur en eau locale a été calculée. Il a été mis en avant, pour des temps d'immersion long, une différence importante au niveau des champs de teneur en eau locaux entre les deux modèles. Un choix a dû être fait, et le modèle de Langmuir a été écarté. En effet pour cet adhésif, les champs de teneur en eau locale calculés avec ce modèle étaient difficilement explicables physiquement à cause de la présence d'un gradient de teneur en eau important proche des bords de l'éprouvette. De plus, pour des raisons de praticité, le modèle Dual-Fick est plus facile à implémenter dans un logiciel de calcul par éléments finis. En effet, ce modèle consiste en une somme de deux modèles de Fick. Une analogie peut alors être réalisée entre le modèle de Fick et le modèle de Fourier (conduction de la chaleur) qui est généralement implémenté au sein des logiciels commerciaux. Après avoir déterminé et modélisé la cinétique de diffusion d'eau, des essais DMA au cours du vieillissement ont mis en avant une chute de la température de transition vitreuse et du module élastique. Un modèle local a été développé afin de déterminer l'évolution du module élastique local en fonction de la teneur en eau locale. La réversibilité du

vieillessement a été vérifiée à partir d'un essai de désorption. De nouveaux essais DMA ont montré une augmentation des propriétés de l'adhésif suite au cycle de sorption/désorption. Deux hypothèses ont été émises pour expliquer cette augmentation : un effet de plasticité qui entraîne une augmentation de la mobilité moléculaire et un effet de réorganisation structurale. La seconde sorption réalisée a montré une différence de cinétique par rapport à la première sorption. Ce qui est normal étant donné que le matériau ne se trouve pas dans le même état au début de la prise en eau entre la première et la seconde sorption. Deux mesures expérimentales ont ensuite été mises en place afin de déterminer le gonflement hygroscopique. La première à l'aide d'un capteur à réseau de Bragg n'a pas été concluante. En effet, nous avons retenu l'hypothèse d'une décohésion entre le capteur à réseau de Bragg et l'adhésif pour des longs temps de vieillissement. Par contre, les résultats obtenus avec la seconde méthode ont été conservés. Il s'agit d'une méthode de mesure de distance par télémétrie laser. À l'instar de ce qui a été réalisé au niveau du module élastique local, le coefficient de gonflement hygroscopique local est calculé à l'aide des résultats macroscopiques expérimentaux déterminés par la mesure laser. Tous ces résultats permettent de mettre en place un modèle hygroélastique ayant pour but le couplage entre la diffusion d'eau et les états mécaniques. La résolution de ce modèle a été réalisée par éléments finis à l'aide du logiciel AbaqusTM. Les résultats ont permis de simuler le champ de teneur en eau, mais également les contraintes hygroscopiques. Ces différents résultats montrent une dépendance des grandeurs déterminées précédemment à la teneur en eau. Cette teneur en eau a été utilisée comme un indicateur de vieillissement dans l'objectif de mettre en place un suivi de l'état de santé d'un assemblage collé. Pour cela, le capteur de Fresnel a été investigué. Il nous a permis de mesurer l'indice de réfraction de l'adhésif lors de l'immersion. Les résultats expérimentaux ont montré une dépendance de cet indice par rapport à la teneur en eau locale. Pour modéliser la variation d'indice lors de la diffusion d'eau, un modèle optique basé sur le modèle de Maxwell-Garnett a été utilisé. Les prédictions du modèle et les résultats expérimentaux obtenus sont cohérents. Il est donc possible de réaliser une mesure de teneur en eau locale à l'aide du capteur de Fresnel.

Dans le deuxième et le troisième chapitre, seul l'adhésif dans un état libre a été étudié. Le dernier chapitre s'est intéressé exclusivement aux assemblages collés. Dans un premier temps, un assemblage collé a été instrumenté par des capteurs de Fresnel. Les capteurs ont été positionnés à différentes distances par rapport au substrat. Il a alors été possible de suivre l'évolution de l'indice de réfraction, ce qui a mis en évidence une dépendance importante de cet indice par rapport à la distance avec le substrat. Cette différence a été interprétée comme étant un gradient du taux de conversion. L'hypothèse réalisée s'appuie sur le modèle de formation des interphases qui a été cité dans le premier chapitre. Il y a donc une sous-réticulation de la zone interfaciale provenant de la création d'interphases. Le gradient de la température de transition vitreuse et du module élastique dans l'épaisseur du joint de colle a également été déterminé. Proche du substrat, ces deux grandeurs sont plus faibles qu'au cœur de l'adhésif. Ce résultat est en adéquation avec ce qui a déjà été observé dans la littérature. Par la suite, la diffusion d'eau au sein de l'interphase a été étudiée. Dans un premier temps, des essais gravimétriques montrent une différence de cinétique de diffusion d'eau entre l'adhésif et l'assemblage collé. En effet, la cinétique de diffusion d'eau est plus rapide et la teneur en eau plus importante dans le cas de l'assemblage. La cinétique de diffusion d'eau de l'assemblage a donc mis en avant l'impact des interphases qui joue un rôle important sur la prise en eau. En se basant sur ces résultats, un modèle, qui appelé modèle double couche, a été développé. L'objectif de ce modèle est de déterminer les propriétés diffusives des interphases en se servant uniquement des résultats gravimétriques. Pour cela, nous avons considéré la présence de deux couches dans l'épaisseur d'un joint de colle. Une couche avec les propriétés de l'adhésif et une couche représentant l'interphase. En travaillant sur les quantités d'eau présentes dans chacune

des couches, il est alors possible de déterminer l'expression analytique de la teneur en eau de chaque couche. En utilisant ces solutions, il a été possible de représenter l'évolution de la teneur en eau des interphases au cours de la diffusion d'eau. Le modèle Dual-Fick a alors été utilisé afin de modéliser cette évolution, ce qui permet de déterminer les propriétés diffusives des interphases. Pour ce faire, une hypothèse sur l'épaisseur de l'interphase a été réalisée. En utilisant cette hypothèse et les propriétés diffusives des interphases, la teneur en eau macroscopique de l'assemblage a été calculée et comparée avec celle observée expérimentalement lors des essais gravimétriques. La comparaison montre des résultats proches. Le point négatif de ce modèle provient principalement de l'hypothèse devant être réalisée sur l'épaisseur de l'interphase. En effet, cette hypothèse est forte, il n'y a donc aucun intérêt de remonter au champ de teneur en eau locale. Pour s'affranchir de cette hypothèse un autre modèle a été développé : le modèle à gradient. Pour le mettre en place, des mesures de teneur en eau locale à l'aide de capteur de Fresnel ont été réalisées au sein d'un assemblage collé. De la même manière que pour le taux de conversion, les capteurs ont été positionnés à différentes distances du substrat. Lors de l'immersion, la teneur en eau locale pour ces différentes positions a été estimée via la mesure d'indice de réfraction ainsi que le modèle optique mis en place dans le chapitre 3. Les résultats ont alors permis de déterminer le gradient de propriétés diffusives dans l'épaisseur du joint de colle. En se servant de ces propriétés, l'évolution du champ de teneur en eau locale au sein de l'assemblage a été déterminée. En intégrant ce résultat sur le volume, la teneur en eau macroscopique peut être calculée et comparée avec les essais gravimétriques. La comparaison montre un meilleur accord qu'avec le calcul réalisé à l'aide du modèle double couche. En conclusion, ce modèle a permis de caractériser totalement le gradient de propriétés dans l'épaisseur du joint de colle. Pour terminer, un modèle hygroélastique a été mis en place sur un assemblage collé. L'idée était de prendre en compte et de mettre en avant l'impact des interphases. Pour cela, deux modèles ont été développés en parallèle : sans et avec interphases. Ces modèles ont été résolus par éléments finis avec le logiciel AbaqusTM. Tout d'abord, les simulations ont permis de déterminer le champ de teneur en eau. La diffusion d'eau est plus rapide avec une teneur plus importante avec les interphases. De plus, le champ de contrainte hygroscopique a été déterminé. Les contraintes les plus élevées se trouvent au niveau de l'interface adhésif/substrat, d'autant plus avec la prise en compte des interphases. En conclusion, il est nécessaire de prendre en compte les interphases pour ne pas sous-estimer le champ de teneur en eau mais également les contraintes hygroscopiques.

Les résultats cités précédemment permettent de mettre en place différentes perspectives intéressantes à creuser pour compléter ces travaux. Bien entendu les perspectives dans le monde de la recherche est un euphémisme. Le champ de possibilité étant tellement grand, la liste suivante n'est pas exhaustive et recense ce qui est, pour nous, les points les plus importants pouvant être améliorés et pouvant compléter ces travaux.

Tout d'abord la saturation en eau de l'adhésif n'a pas été atteinte. L'identification des modèles de diffusion peut amener à une erreur sur les paramètres. En effet dans les travaux de (Cocaud et al., 2018), il a été montré la nécessité d'attendre la saturation pour identifier correctement les paramètres diffusives. Ce problème provient du nombre de paramètre à identifier (quatre paramètres dans le cas d'un modèle Dual-Fick et Langmuir), si la saturation n'est pas atteinte il y a une multitude de solution permettant de modéliser la cinétique. La figure 3 montre la possibilité de modéliser la prise en eau macroscopique de l'adhésif à l'aide de deux jeux de paramètres différents du modèle Dual-Fick.

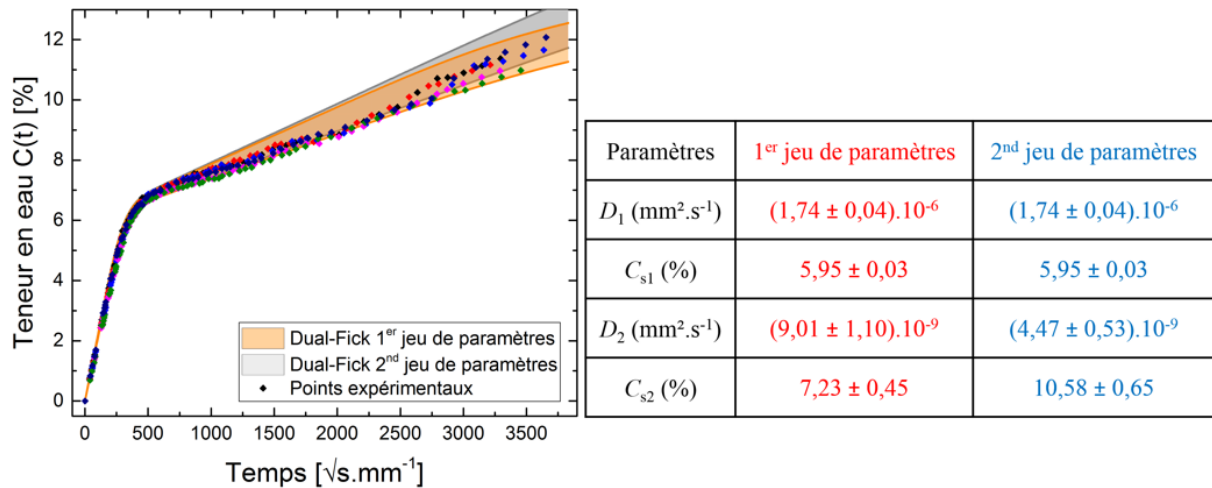


Figure 3. Modélisation de la teneur en eau macroscopique de l'adhésif à l'aide du modèle Dual-Fick en utilisant deux jeux de paramètres différents

Macroscopiquement ces deux jeux de paramètres permettent de modéliser fidèlement les résultats expérimentaux. Le problème apparaît lors du calcul du champ de teneur en eau locale (Figure 4).

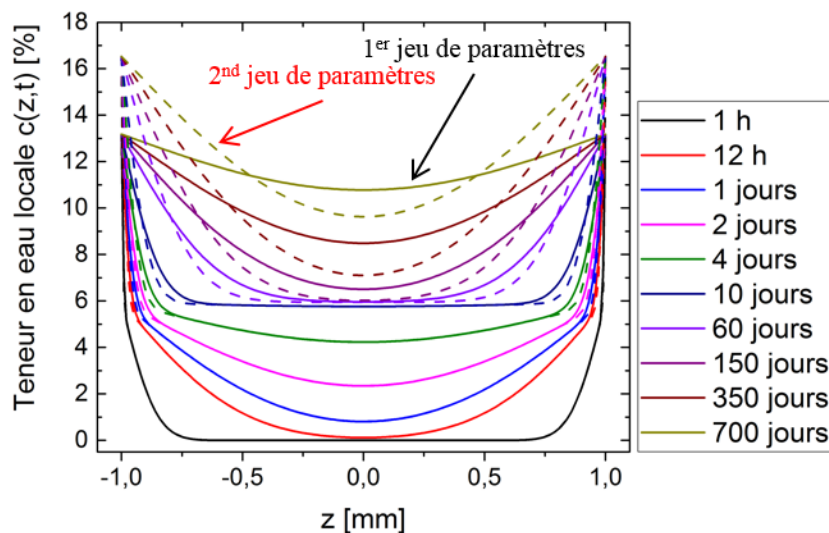


Figure 4. Évolution du champ de teneur en eau locale dans l'épaisseur d'un adhésif de 2 mm à l'aide du modèle Dual-Fick en utilisant deux jeux de paramètres différents

Tout d'abord il est important de noter que la teneur en eau à saturation est différente selon le jeu de paramètres choisi. Avant 10 jours d'immersion, étant donné que le premier processus de diffusion caractérisée par D_1 et C_{sat1} a atteint la saturation, l'identification de ces deux paramètres est bonne. La différence de champ de teneur en eau locale commence à être importante après 10 jours d'immersion. Ce champ joue un rôle important sur les contraintes hygroscopiques. L'identification des paramètres de diffusion est donc une donnée capitale. Dans notre cas, il serait donc intéressant d'attendre la saturation totale de l'éprouvette et de refaire l'identification afin de vérifier si les paramètres de diffusion utilisés dans cette étude sont les bons. De plus, il serait également intéressant d'effectuer des mesures locales avec le capteur de Fresnel pour des temps d'immersion plus longs. Premièrement, pour vérifier la bonne tenue du modèle optique mis en place lors du second processus de diffusion. On rappelle que lors de cette seconde phase les molécules d'eau diffusent principalement dans un état lié.

Deuxièmement, cette mesure locale pourrait nous aider dans le choix du modèle (Dual-Fick ou Langmuir) mais également dans l'identification des paramètres.

Durant ces travaux, le coefficient de gonflement hygroscopique a été déterminé en utilisant des résultats expérimentaux macroscopiques. Le modèle local développé permet de déterminer l'évolution de ce coefficient par rapport à la teneur en eau locale. Il serait intéressant de vérifier expérimentalement cette évolution. Au contraire de ce qui a été fait, l'idée est de mettre en place une instrumentation par réseau Bragg permettant de mesurer les déformations hygroscopiques dans le sens de diffusion (Figure 5).

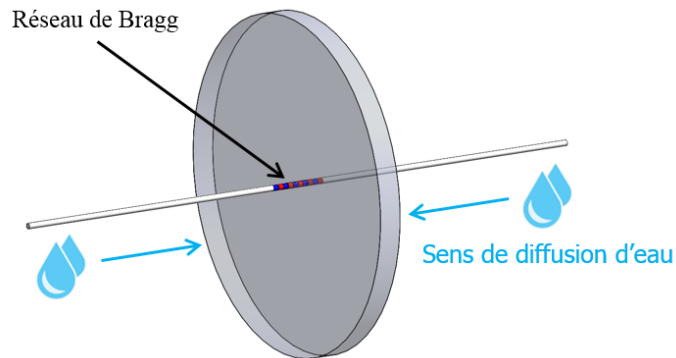


Figure 5. Instrumentation d'un capteur à réseau de Bragg au sein d'un disque d'adhésif de 2 mm d'épaisseur

Dans ce cas, lors de la diffusion d'eau, pendant la phase transitoire du phénomène, le gradient de teneur en eau dans l'épaisseur de l'éprouvette générera des déformations non homogènes le long du réseau de Bragg. Il sera donc impossible d'interpréter ce champ de déformation avec les techniques de mesures utilisées dans ces travaux. Pour cela il faudra utiliser un double interféromètre de Michelson permettant de remonter aux déformations le long du réseau (Chapeleau et al., 2006). Cette mesure, permettrait en théorie, de calculer les déformations hygroscopiques locales et de les relier, en effectuant une simulation du champ de teneur en eau, aux différentes teneurs en eau locales le long du réseau. Ces résultats pourraient être comparés avec le résultat obtenu à l'aide du modèle local mis en place dans ces travaux reliant le coefficient de gonflement hygroscopique à la teneur en eau locale.

Une autre perspective concerne le modèle hygroélastique mis en place dans le dernier chapitre sur l'assemblage collé. En effet, les simulations réalisées sont effectuées sans prendre en compte une variation du coefficient de gonflement hygroscopique lors de la diffusion d'eau. Dans le chapitre 3, cette variation a été prise en compte lors de la simulation réalisée sur l'adhésif seul. Pour cela, une UMAT a été utilisée. Cette UMAT n'a pas été développée lors de ces travaux, il serait donc opportun de la transposer pour être appliquée à un assemblage collé. Les contraintes hygroscopiques dans l'interface seraient donc différentes que celles simulées dans le dernier chapitre. De plus, en réalité, l'assemblage est également soumis à un effort mécanique supplémentaire. Il serait donc intéressant d'appliquer cet effort lors de la diffusion d'eau afin de voir l'évolution du champ de contrainte. Pour essayer de prédire la durée de vie de l'assemblage, un critère de rupture de l'interface pourrait être mis en place. Pour mettre en place ce critère, les résultats obtenus provenant de la thèse de Johnatan Leplat qui s'est déroulée en parallèle de ces travaux au sein du projet pourraient être utilisés. En effet, il a caractérisé mécaniquement la rupture de l'interface, la contrainte à rupture lors du vieillissement est donc connue.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

- Adamson, M. (1980). Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials. *Journal of Materials Science*, 15, 1736–1745.
- Aduriz, X. (2007). Thermique suivi in-situ de la mise en forme de pièces composites par capteurs à fibres optiques. *Thèse de Doctorat*.
- Aduriz, X. A., Lupi, C., Boyard, N., Bailleul, J., Leduc, D., & Sobotka, V. (2007). Quantitative control of RTM6 epoxy resin polymerisation by optical index determination. *Composites Science and Technology*, 67, 3196–3201.
- Aufray, M. (2006). Caractérisation physico-chimique des interphases époxyde-amine / oxyde ou hydroxyde métallique, et de leurs constituants. *Thèse de Doctorat*.
- Aufray, M., & Roche, A. (2007). Epoxy-amine/metal interphases: Influences from sharp needle-like crystal formation. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 27(5), 387–393.

B

- Barrère, C., & Dal Maso, F. (1997). Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés. *Revue de l'institut Français Du Pétrole*, 52(1), 317–335.
- Bellenger, V., Verdu, J., & Morel, E. (1989). Structure-properties relationships for densely cross-linked epoxide-amine systems based on epoxide or amine mixtures - Part 2 Water absorption and diffusion. *Journal of Materials Science*, 24(1), 63–68.
- Bentadjine, S., Petiaud, R., Roche, A. A., & Massardier, V. (2001). Organo-metallic complex characterization formed when liquid epoxy-diamine mixtures are applied onto metallic substrates. *Polymer*, 42(14), 6271–6282.
- Bikerman, J. J. (1967). Weak boundary layers. *Industrial and Engineering Chemistry*, 59(9), 40–44.
- Bolouri, H., MacAllister, J. M. R., Pethrick, R. A., & Affrossman, S. (1985). Study of epoxy resins : sensitivity of a diglycidyl ether to x-ray or electron irradiation. *Applied Surface Science*, 24, 34–56.
- Bonilla, V., Mieloszyk, M., & Ostachowicz, W. (2018). Model of moisture absorption by adhesive joint. *Mechanical Systems and Signal Processing*, 99, 534–549.
- Bordes, M. 2009. “Étude Du Vieillissement Des Liaisons Adhésives En Milieu Marin Pour Application Offshore.” *Thèse de doctorat*.

- Borchardt, J., & Daniels, F. (1957). The Application of differential thermal analysis to the study of reaction kinetics. *Journal of the American Chemical Society*.
- Born, M. (1999). Principles of optics. *Livre scientifique*.
- Botsis, J., Humbert, L., Colpo, F., & Giaccari, P. (2005). Embedded fiber Bragg grating sensor for internal strain measurements in polymeric materials. *Optics and lasers in engineering*, 43, 491–510.
- Boukhoulda, F. B., Guillaumat, L., Lataillade, J. L., Adda-Bedia, E., & Lousdad, A. (2011). Aging-impact coupling based analysis upon glass/polyester composite material in hygrothermal environment. *Materials and Design*, 32(7), 4080–4087.
- Bouvet, G. (2016). Relations entre microstructure et propriétés physico-chimiques et mécaniques de revêtements époxy modèles. *Thèse de doctorat*.
- Bowditch, M. R. (1996). The durability of adhesive joints in the presence of water. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 16(2), 73–79.
- Brasse, Y. (2018). Magnetic and Electric Resonances in Particle-to-Film-Coupled Functional Nanostructures. *Applied Materials and Interfaces*.
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b16941>
- Bretton, C., & Villoutreix, G. (2005). Familles d'adhésifs et caractérisation d'un collage structural. *Techniques de l'ingénieur*, AM3560.
- Brockmann, W. (1989). Durability of adhesion between metals and polymers. *The Journal of Adhesion*, 29(1–4), 53–61.
- Bruneaux, M. (2004). Durability of adhesively bonded structures : development of a predictive mechanical modelling taking into account physico-chemical characteristics of the adhesive. *Thèse de doctorat*.
- Buchan, S., & Rae, W. D. (1946). Chemical nature of the rubber to brass bond. *Rubber Chemistry and Technology*, 19, 968–986.

C

- Carter, H. G., & Kibler, K. G. (1978). Langmuir-type model for anomalous moisture diffusion in composite resins. *J. Composite Materials*, 12, 118–131.
- Celino, A., Freour, S., Jacquemin, F., & Casari, P. (2013). Characterization and modeling of the moisture diffusion behaviour of natural fibres. *Journal of Applied Polymer*, 130, 297–306.
- Chan, L., & Yuen, M. (2007). Study of Interfacial Moisture Diffusion at Cu/Epoxy Interface by FTIR-MIR Technique. *Proceedings - Electronic Components and Technology Conference*, (May 2015), 1782–1787.
- Chapeleau, X., Casari, P., Leduc, D., Scudeller, Y., Lupi, C., Ny, R. Le, & Boisrobert, C. (2006). Determination of strain distribution and temperature gradient profiles from phase measurements of embedded fibre Bragg gratings. *Journal of Optics A: Pure and Applied*

Optics, 8(9), 775–781.

- Chateauneuf, A. (2016). La méthode des éléments finis - Calcul non-linéaire géométrique. *Techniques de l'ingénieur*, C6003 V1.
- Chen, C., Han, B., Li, J., Shang, T., Zou, J., & Jiang, W. (2001). A new model on the diffusion of small molecule penetrants in dense polymer membranes. *Journal of Membrane Science*, 187(1–2), 109–118.
- Cocaud, J., Céline, A., Férou, S., & Jacquemin, F. (2018). “What about the Relevance of the Diffusion Parameters Identified in the Case of Incomplete Fickian and Non-Fickian Kinetics?”. *Journal of composite materials*, 0(0), 1-11.
- Cognard, J. (1994). Blistering of Glass-Epoxy Amine Adhesive Joints in Water Vapour at High Pressure. An Indication of Interfacial Crumpling. *The Journal of Adhesion*, 47(1–3), 83–93.
- Cognard, P. (2003). Collage des composites - Secteur aéronautique. *Techniques de l'ingénieur*, BM7626 V1.
- Cognard, P. (2017). Collage des matériaux - caractéristiques, mise en œuvre des colles. *Techniques de l'ingénieur*, BM7616 V1.
- Comyn, J. (1983). Durability of Structural Adhesives. *Applied Science Pub*, 85.
- Comyn, J., Horley, C. C., Oxley, D. P., Pritchard, R. G., & Tegg, J. L. (1981). The Application of Inelastic Electron Tunnelling Spectroscopy to Epoxide Adhesives. *The Journal of Adhesion*, 12(3).
- Coniglio, N., Nguyen, K., Kurji, R., & Gamboa, E. (2013). Characterizing water sorption in 100 % solids epoxy coatings. *Progress in Organic Coatings*, 76, 1168–1177.
- Coulaud, M. (2007). Rôle des interfaces et interphases dans les assemblages collés. *Thèse de Doctorat*.
- Crank, J. (1975). The Mathematics of Diffusion. *Livre scientifique*
- Crocombe, A. D., Hua, Y. X., Loh, W. K., Wahab, M. A., & Ashcroft, I. A. (2006). Predicting the residual strength for environmentally degraded adhesive lap joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 26, 325–336.
- Cusano, A. (2000). Optoelectronic sensor for cure monitoring in thermoset-based composites. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 84(3), 270–275.

D

- Darque-ceretti, E., & Monasse, B. (2019). Assemblage des matériaux par collage Assemblage des matériaux. *Techniques de l'ingénieur*, AM3758 V1.
- De Parscau du Plessix, B., Jacquemin, F., Lefebure, P., & Le Corre, S. (2016). Characterization and modeling of the polymerization-dependent moisture absorption behavior of an epoxy-carbon fiber-reinforced composite material. *Journal of Composite Materials*, 50(18),

2495–2505.

De Neve, B. De, Delamar, M., Nguyen, T. T., & Shanahan, M. . E. R. (1998). Failure mode and ageing of steel epoxy joints. *Applied Surface Science*, *134*, 202–212.

Devore, J. R. (1883). Refractive Indices of Rutile and Sphalerite. *Journal of the Optical Society of America*, *41*(6), 416–419.

De Vries, J. E., Haack, L. P., Holubka, J. W., & Dickie, R. A. (2014). Interfacial chemistry of epoxy-modified poly (vinylchloride) adhesive on cold-rolled and galvanized steels. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 37–41.

Derjaguin, B. V., & Smilga, V. P. (1967). Electronic theory of adhesion. *Journal of Applied Physics*, *38*(12), 4609–4616.

Deroiné, M., Le, A., Corre, Y., Gac, P. Le, Davies, P., César, G., & Bruzard, S. (2014). Accelerated ageing of polylactide in aqueous environments : Comparative study between distilled water and seawater. *Polymer Degradation and Stability*, *108*, 319–329. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.020>

Dibenedetto, A. T., & Engineering, C. (1987). Prediction of the Glass Transition Temperature of Polymers : A Model Based on the Principle of Corresponding States. *Chemical engineering*, *26*.

E

Erdogan, T. (1997). Fiber grating spectra. *Journal of Lightwave Technology*, *15*(8), 1277–1294. <https://doi.org/10.1109/50.618322>

Ernault, E., & De, T. (2017). Thermo-oxydation de résines époxy/amine. *Thèse de doctorat*.

F

Fayolle, B., & Verdu, J. (2005). Vieillessement physique des matériaux polymères. *Techniques de l'ingénieur*, COR108 V1.

Fick, A. (1979). Ueber diffusion. *Citeulike.Org*.

G

Garnett, J. C. M. (1904). Colours in Metal Glasses and in Metallic Films, *203*, 385–420.

Gracia-Fernández, C. A., Gómez-Barreiro, S., López-Beceiro, J., Tarrío Saavedra, J., Naya, S., & Artiaga, R. (2010). Comparative study of the dynamic glass transition temperature by DMA and TMDSC. *Polymer Testing*, *29*(8), 1002–1006. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2010.09.005>

Gras, R. (2019). Traitements et revêtements de surface à usage tribologique Traitements et revêtements de surface à usage tribologique. *Techniques de l'ingénieur*, TRI5100 V1.

H

Hong, S. G., Cave, N. G., & Boerio, F. J. (1992). The modification of epoxy/metal interphases by adsorbed contaminants. *The Journal of Adhesion*, 36(4), 265–279.

Huang, Y. D., Hort, N., Dieringa, H., & Kainer, K. U. (2005). Analysis of instantaneous thermal expansion coefficient curve during thermal cycling in short fiber reinforced AlSi12CuMgNi composites. *Composites Science and Technology*, 65, 137–147. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.07.002>

Humeau, C., Davies P., & Jacquemin, F. (2016). “Moisture Diffusion under Hydrostatic Pressure in Composites.” *Materials and Design* 96: 90–98.

Humeau, C., Davies, P., & Jacquemin, F. (2018). An experimental study of water diffusion in carbon/epoxy composites under static tensile stress. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 107, 94–104.

J

Joindot, I., & Joindot, M. (1996). Les télécommunication par fibre optique. *Livre scientifique*

Joly, G. (2005). Assemblage des thermoplastiques par soudage,. *Techniques de l'ingénieur*, AM3760 V1.

K

Kanouté, P. (1999). Etude du comportement hygromécanique de matériaux composites à matrice polymère. *Thèse de Doctorat*.

Kanzow, J., Horn, P. S., Kirschmann, M., Zaporojtchenko, V., Dolgner, K., Faupel, F., Possart, W. (2005). Formation of a metal/epoxy resin interface. *Applied Surface Science*, 239(2), 227–236.

Kashyap, R. (1999). Fiber Bragg Grating. *Livre scientifique*.

Kelber, J. A., & Brow, R. K. (1992). Model epoxy/metal-oxide chemical interactions: diethanolamine on oxidized copper and aluminum. *Applied Surface Science*, 59(3–4), 273–280.

Kollek, H. (1985). Some aspects of chemistry in adhesion on anodized aluminium. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 5(2), 75–80.

L

Lallich, S. (2009). Détermination expérimentale et modélisation des propriétés radiatives de matrices nanoporeuses de silice. *Thèse de Doctorat*.

Levita, G., De Petris, S., Marchetti, A., & Lazzeri, A. (1991). Crosslink density and fracture toughness of epoxy resins. *Journal of Materials Science*, 26, 2348–2352.

- Lin, Y. C., & Chen, X. (2005). Moisture sorption-desorption-resorption characteristics and its effect on the mechanical behavior of the epoxy system. *Polymer*, *46*.
- Loh, W. K., Crocombe, A. D., Wahab, M. M. A., & Ashcroft, I. A. (2005). Modelling anomalous moisture uptake, swelling and thermal characteristics of a rubber toughened epoxy adhesive. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, *25*(1), 1–12.
- Lu, J. (2006). Traitements de surface mécaniques - Principes Traitements de surface mécaniques. *Techniques de l'ingénieur*, M1190 V2.

M

- Mario, O. (2008). Etude du vieillissement des assemblages structuraux acier/aluminium : influence de l'environnement sur le dimensionnement. *Thèse de Doctorat*.
- Markel, V. A. (2016). Introduction to the Maxwell Garnett approximation: tutorial. *Journal of the Optical Society of America A*, *33*(7), 1244. <https://doi.org/10.1364/JOSAA.33.001244>
- Marque, G., Neyertz, S., Verdu, J., Prunier, V., & Brown, D. (2008). Molecular dynamics simulation study of water in amorphous Kapton. *Macromolecules*, *41*(9), 3349–3362.
- McBain, J. W., & Hopkins, D. G. (1925). On adhesives and adhesive action. *The Journal of Physical Chemistry*, *29*(2), 188–204.
- McKague, E. L., Reynolds, J. D., & Halkias, J. E. (1978). Swelling and glass transition relations for epoxy matrix material in humid environments. *Journal of Applied Polymer Science*, *22*(6), 1643–1654.
- Mercier, J. (2007). Prise en compte du vieillissement et de l'endommagement dans le dimensionnement de structures en matériaux composites. *Thèse de Doctorat*.
- Merdas, I., Tcharkhtchi, A., ThomINETTE, F., Verdu, J., Dean, K., & Cook, W. (2002). Water absorption by uncrosslinked polymers, networks and IPNs having medium to high polarity. *Polymer*, *43*(17), 4619–4625.
- Mieloszyk, M., & Ostachowicz, W. (2017). Moisture contamination detection in adhesive bond using embedded FBG sensors. *Mechanical Systems and Signal Processing*, *84*, 1–14.
- Morvan, P. (2013). Mesures de déformations par capteurs à fibre optique au cœur de matériaux composites. *Thèse de doctorat*.
- Mounif, E. (2008). Résines époxy/amine pour le rotomoulage réactif : étude de la rhéocinétique et simulation numérique de l'écoulement. *Thèse de doctorat*.
- Msallem, Y. A., Jacquemin, F., Boyard, N., Poitou, A., Delaunay, D., & Chatel, S. (2010). Composites : Part A Material characterization and residual stresses simulation during the manufacturing process of epoxy matrix composites. *Composites Part A*, *41*(1), 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.09.025>
- Mubashar, A., Ashcroft, I. A., Critchlow, G. W., & Crocombe, A. D. (2009). Modelling Cyclic Moisture Uptake in an Epoxy Adhesive. *The Journal of Adhesion*, (June 2012), 37–41.

N

Nawab, Y., Salma S., Boyard, N., & Jacquemin, F., (2013). Chemical Shrinkage Characterization Techniques for Thermoset Resins and Associated Composites. *Journal of Materials Science*.

Nicole, D. P. (2008). Capteurs à fibres optiques à réseaux de Bragg. *Techniques de l'ingénieur*, R6735 V1.

O

O'Brien, E. P. (2003). Durability of Adhesive Joints Subjected To Environmental Stress. *Thèse de Doctorat*.

Obeid, H. (2016). Durabilité de composites à matrice thermoplastique sous chargement hygro-mécanique : étude multi-physique et multi-échelle des relations microstructure - propriétés - états mécaniques. *Thèse de doctorat*.

Odis H. Griffin, J., Kamat, M. P., & Herakovich, C. T. (1980). Three dimensional inelastic finite element analysis of laminated composites. *Virginia Polytechnic Institute State University*.

P

Pang, K. P., Gillham, J. K., & Program, P. M. (1990). Competition between Cure and Thermal Degradation in a High Tg Epoxy System : Effect of Time and Temperature of Isothermal Cure on the Glass Transition Temperature, *39*, 909–933.

Park, Y., Ko, J., Ahn, T. K., & Choe, S. (1997). Moisture effects on the glass transition and the low temperature relaxations in semiaromatic polyamides. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, *35*(5), 807–815.

Pascault, J. P., & Williams, R. J. J. (1990). Glass transition temperature versus conversion relationships for thermosetting polymers. *Journal of Polymer Science*, *28*, 85–95.

Peret, T. (2015). Caractérisation et modélisation multi-physique du comportement hygro-mécanique de microstructures hétérogènes : application à l'impact de l'environnement marin sur la durabilité des matériaux composites à matrice polymère. *Thèse de doctorat*.

Péron, M., Cardinaud, R., Lefèvre, N., Aubril, J., Sobotka, V., Boyard, N., & Le, S. (2017). Composites : Part A PvT-HADDOC : A multi-axial strain analyzer and cure monitoring device for thermoset composites characterization during manufacturing, *101*, 129–142.

Phillip, H. R., & Taft, E. A. (1964). Kramers-Kronig Analysis of Reflectance Data for Diamond. *Physical Review*, *136*(5A), 1445–1448. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.A1445>

Placette, M. D., Fan, X., & Edwards, D. (2011). A dual stage model of anomalous moisture diffusion and desorption in epoxy mold compounds. *2011 12th Intl. Conf. on Thermal, Mechanical & Multi-Physics Simulation and Experiments in Microelectronics and*

Microsystems.

Pomes-Hadda, M. (2015). Caractérisations et performance des assemblages collés époxyde-amine/aluminium. *Thèse de Doctorat.*

Popineau, S. (2007). Durabilité en milieu humide d'assemblages structuraux collés type aluminium / composite. *Thèse de doctorat.*

Possart, W., Krüger, J. K., Wehlack, C., Müller, U., Petersen, C., Bactavatchalou, R., & Meiser, A. (2006). Formation and structure of epoxy network interphases at the contact to native metal surfaces. *Comptes Rendus Chimie*, 9(1 SPEC. ISS.), 60–79.

R

Ramezani-Dana, H. (2012). Etude expérimentale et numérique du vieillissement hygroscopique de composites à matrice organique instrumentés par capteurs à réseaux de bragg. *Thèse de Doctorat.*

Reyne, M. (2019). Procédés d'assemblage des plastiques. *Techniques de l'ingénieur*, BM7602 V1.

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

S

Schmidt, R. G., & Bell, J. P. (1986). Epoxy Adhesion to Metals. *Advances in Polymer Science*, 75, 33–71.

Sellak, R. (2014). Elaboration et caractérisation d'une résine thermodurcissable conductrice. *Thèse de Doctorat.*

Sharp, N., Li, C., Strachan, A., Adams, D., & Pipes, R. B. (2017). Effects of water on epoxy cure kinetics and glass transition temperature utilizing molecular dynamics simulations. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 55(15), 1150–1159.

Sharpe, L. H., & Schonhorn, H. (1963). Thermodynamic adhesion. *Chemical & Engineering News*, 41, 67–88.

Startsev, V. O., Lebedev, M. P., Khrulev, K. A., Molokov, M. V, Frolov, A. S., & Nizina, T. A. (2018). Effect of outdoor exposure on the moisture diffusion and mechanical properties of epoxy polymers. *Polymer Testing*, 65(August 2017), 281–296.

T

Tanks, J. D., Arao, Y., & Kubouchi, M. (2018). Diffusion kinetics, swelling, and degradation of corrosion-resistant C-glass/epoxy woven composites in harsh environments. *Composite Structures*, 202(March), 686–694. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.03.078>

Turner, R. J., Brown, N. M., & George Walmsley, D. (1981). Chemisorption on plasma-grown

aluminium oxide: a study using inelastic electron tunnelling spectroscopy. *Vacuum*, 31(10–12), 603–608.

V

Varshney, V., Patnaik, S. S., Roy, A. K., & Farmer, B. L. (2008). A Molecular Dynamics Study of Epoxy-Based Networks : Cross-Linking Procedure and Prediction of Molecular and Material Properties. *Macromolecules*, 6837–6842.

Verdu, J. (2013). Action de l'eau sur les plastiques. *Techniques de l'ingénieur*, AM 3165 V1.

Vine, K., Cawley, P., & Kinloch, A. J. (2001). The Correlation of Non-Destructive Measurements and Toughness Changes in Adhesive Joints during Environmental Attack The Correlation of Non-Destructive Measurements and Toughness Changes in Adhesive Joints During Environmental Attack. *Journal of Adhesion*, 77(October), 125–161.

Vyazovkin, S. (1996). Mechanism and Kinetics of Epoxy - Amine Cure Studied by Differential Scanning Calorimetry. *Macromolecules*, 29, 1867–1873.

W

Watanabe, T., Ooba, N., Hida, Y., & Hikita, M. (2005). Influence of humidity on refractive index of polymers for optical waveguide and its temperature dependence, 1533.

Weitsman, Y. J. (2012). Fluid Effects in Polymers and Polymeric Composites. *Livre scientifique*.

Wu, W., O, W. J., & Majkrzak, C. J. (1995). Wafer Interface. *Polymer*, 35(12), 1000–1004.

X

Xue, G., Zhang, B., Sun, M., Zhang, X., Li, J., Wang, L., & Song, C. (2019). Morphology, thermal and mechanical properties of epoxy adhesives containing well-dispersed graphene oxide. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 88(October 2018), 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2018.10.011>

Z

Zanni-Deffarges. (1993). Evaluation of adhesive shear modulus in a torsional joint: influence of aging. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 13(1), 41–45.

Zanni-Deffarges, M. P., & Shanahan, M. E. R. (1995). Diffusion of water into an epoxy adhesive: comparison between bulk behavior and adhesive joints. *Int. J. Adhesion and Adhesives*, 15(3), 137–142.

Zhao, Z., Wu, J., Mu, X., Chen, H., & Qi, H. J. (2017). Desolvation Induced Origami of Photocurable Polymers by Digit Light Processing, 1600625, 1–6.

Zhou, J., & Lucas, J. P. (1999a). Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: The nature of water in epoxy. *Polymer*, 40(20), 5505–5512.

Zhou, J., & Lucas, J. P. (1999b). Hygrothermal effects of epoxy resin . Part II : variations of glass transition temperature, *40*, 5513–5522.

Zvetkov, V. L., Krastev, R. K., & Samichkov, V. I. (2008). Rate equations in the study of the DSC kinetics of epoxy-amine reactions in an excess of epoxy. *Thermochimica Acta*, *478*(1–2), 17–27.

Titre : Durabilité des assemblages collés en environnement humide – Instrumentation par capteurs à fibre optique

Mots clés : Vieillissement des matériaux polymères ; diffusion d'eau ; suivi de l'état de santé du joint de colle ; caractérisation des interphases

Résumé : Les assemblages collés étant de plus en plus utilisés dans le monde industriel, il est important d'étudier leurs comportements à long termes. Ce manuscrit se compose de quatre chapitres. Le premier permet de positionner ces travaux de recherche dans un contexte industriel et académique afin d'introduire les différentes problématiques abordées. Dans un second temps, le procédé de mise en œuvre d'un adhésif structural époxy est étudié. Ce procédé est ensuite contrôlé à l'aide d'un capteur à fibre optique basé sur la réflexion de Fresnel. Le troisième chapitre, quant à lui s'oriente autour de

la diffusion d'eau et de la mesure de teneur en eau locale au sein de l'adhésif. Les différents résultats obtenus sur la mise en œuvre et sur le vieillissement permettent d'introduire le dernier chapitre. Celui-ci s'intéresse exclusivement aux assemblages collés. Tout d'abord, les interphases sont mises en évidence au cours leurs créations lors de la réaction de réticulation. Leurs propriétés diffusives par rapport à l'eau sont ensuite caractérisées. Pour terminer, un modèle hygroélastique est déterminé, afin de simuler la prise en eau et les contraintes hygroscopiques au sein d'un assemblage collé.

Title: Durability of bonded joint in wet environments - Instrumentation by fiber optic sensors

Keywords: Ageing of polymer materials; water diffusion; monitoring of the bonded joint; characterization of interphases

Abstract: A bonded assemblies are increasingly used in the industrial world, it is important to study their long term behavior. This manuscript consists of four chapters. The first one makes it possible to place this research work in an industrial and academic context in order to highlight the different scientific locks reached. In the second chapter, the process of manufacturing an epoxy structural adhesive is studied. This process is then controlled using a fiber optic sensor based on Fresnel reflection. The third chapter focuses on the study of water diffusion and the measurement of local water content in the adhesive. The different results

obtained on the manufactured process and on the ageing allow to introduce the last chapter. This one is exclusively interested in bonded assemblies. First of all, the interphases are highlighted during their creations during the crosslinking reaction. Their diffusive properties in relation to water are then characterized. Finally, a hygroelastic model is determined, in order to simulate the water uptake and hygroscopic stresses within a bonded assembly.