



CEA/LR/DMAT/SCMF/LSTP
DO 147 05/08/08



08YYCI000154

DIRECTION DES APPLICATIONS MILITAIRES
CEA LE RIPAULT
DEPARTEMENT MATERIAUX



**DURABILITE DES ASSEMBLAGES
PAR COLLES : ETAT DE L'ART.
(Module Ma5)**

Note Scientifique & Technique de Synthèse.

**Marie-Pierre FOULC,
José ALCORTA**



INNOVATION
APPLICATION
FORMATION
CARACTERISATION

Plateau Technique ENSCPB
16, av. Pey-Berland
F-33607 PESSAC Cedex
Tél : (33) 05.40.00.64.99
Fax : (33) 05.40.00.28.41
Mél : rescoll@rescoll.fr
<http://www.rescoll.fr>

ANTENNE 64 :

RESCOLL Centre Technologique
ESTIA-INNOVATION
Technopole Izarbel
64210 BIDART

SIRET 437 950 173 00017 – NAF 7219 Z – VAT FR 81437950173

***Philippe MAZABRAUD,
Jean-Félix SALAS, François GARONNE***
CEA Le Ripault
BP 16 - 37260 MONTS
philippe.mazabraud@cea.fr

PREFACE

Les 15 et 16 avril 2008, l'Académie de l'Air et de l'Espace a organisé la 1^{ère} édition des « Entretiens de Toulouse. *Rencontres Aéropatiales* »¹. Ces rencontres ont pour vocation de faciliter les échanges entre les acteurs de l'aéronautique et de contribuer aux échanges entre PME, grandes entreprises, donneurs d'ordre et centres de recherche. A partir de 8 grands thèmes² de réflexion prioritaires pour la R&D, sur les technologies clés et leurs perspectives, cet événement a permis de faciliter la compréhension réciproque et la diffusion du savoir scientifique et technique aux quelques 250 participants. L'Académie de l'Air et de l'Espace s'est associée au Collège de Polytechnique, organisme de formation continue associé à l'Ecole Polytechnique, pour organiser cette manifestation.

Le CEA a été chargé d'organiser et d'animer l'un des 32 Entretiens à travers le module Ma5 qui traitait de « **la durabilité des assemblages par colles : Etat de l'Art** », dans le cadre du thème *Matériaux et structures*.

Afin de répondre au mieux aux attentes de la vingtaine de participants à ce module amont, le CEA avait décidé d'inviter des experts académiques et industriels reconnus pour faire partager leurs connaissances du domaine et participer aux discussions :

- **Marie-Pierre FOULC**, Docteur, Ingénieur de Recherche et **José ALCORTA**, Ingénieur, Gérant de la société RESCOLL, Centre Technologique de Pessac : « *quelques mots sur la durabilité des assemblages par collage en aéronautique* ».
- **Valérie NASSIET**, Docteur, Maître de Conférence de l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tarbes : « *durabilité des assemblages collés* ».
- **Abbas TCHARKHTCHI**, Docteur, Hdr, Professeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers de Paris, ParisTech : « *effet du vieillissement sur les propriétés cohésives des adhésifs* ».
- **Eric PAPON**, Docteur, Hdr, Professeur du Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques de L'université Bordeaux I et de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux : « *nouvelles approches du collage* ».

¹ www.entretienstoulouse.com

² Matériaux et structures. Aérodynamique et acoustique. Compatibilité électromagnétique. Avionique. Technologie des capteurs. Energie à bord. Intégration des facteurs humains. Sécurité et sûreté.

- **Pierre GERARD**, Docteur, Ingénieur du Laboratoire Mécanique des Polymères et Nanomatériaux au Centre de Recherches de Lacq, ARKEMA : « *polymères nanostructurés pour le collage* ».
- **Jean-Félix SALAS**, Ingénieur de Recherche et **François GARONNE**, Technicien Supérieur du Laboratoire de Synthèse et Transformation des Polymères du CEA le Ripault : « *exemple du collage des optiques LASER* ».

Au cours de cet entretien, des aspects de formulation, de mise en oeuvre, de caractérisation, de vieillissement ou de durabilité des colles et des assemblages collés (avec le rôle primordial de l'interface) ont été abordés, dans le respect de la confidentialité industrielle.

Parce que cette science pluridisciplinaire nécessite d'avoir des connaissances en chimie (organique, inorganique ou macromoléculaire), en modélisation des phénomènes (cinétique, thermodynamique ou mécanique) ou en caractérisation des matériaux (physico-chimique, mécanique ou structurale), il nous a semblé intéressant de rédiger **une note scientifique et technique** synthétisant les nombreux thèmes présentés et discutés lors du présent module.

Le CEA a alors demandé à RESCOLL³ de préparer un document non confidentiel de 50 pages qui présente l'Etat de l'Art du collage dans l'aéronautique, en mettant l'accent sur la problématique du vieillissement mais qui montre également quelles sont les approches innovantes en terme de traitement de surface des substrats, de méthodes d'essais des assemblages collés ou de nanostructuration voire d'autoréparation des polymères.

Le CEA remercie les organisateurs pour leur invitation à animer l'un des 32 modules de la 1^{ère} session des Entretiens de Toulouse, la société RESCOLL pour sa contribution à l'animation du module, Eric PAPON pour son aide dans le montage du programme scientifique, les experts scientifiques pour leurs exposés et enfin les participants du module Ma5 qui auront plaisir, nous l'espérons, à lire cette note scientifique et technique prolongeant l'Entretien.

Les défis du collage restent nombreux mais les experts du domaine en France sont de tout premier plan et leur dialogue avec les acteurs du secteur aéronautique est un atout pour réussir.

Philippe MAZABRAUD, Dr

Laboratoire Synthèse et Transformation des Polymères

Département Matériaux

CEA Le Ripault, Monts (37).

³ RESCOLL est une société de recherche sous contrat spécialisée dans les études d'innovation sur les applications industrielles des matériaux polymères : résines, composites, vernis, adhésifs, assemblage par collage, ... Cette société bordelaise qui emploie une trentaine d'ingénieurs et docteurs vient de recevoir le Prix 2008 pour la Croissance des Jeunes Entreprises Innovantes.

SOMMAIRE

I. Introduction	6
II. Les assemblages collés en aéronautique	6
II.1 Généralités	6
II.1.1 Les différents types d'assemblages collés.....	6
II.1.2 Avantages du collage structural.....	7
II.1.3 Méthodologie associée au collage structural.....	7
II.2 Les colles structurales	10
II.2.1 Les époxydes.....	10
a) Constituants	10
b) Réticulation	12
c) Nouvelles perspectives associées au renforcement par des copolymères à blocs acryliques	13
II.2.2 Les polyuréthanes.....	14
II.2.3 Les acryliques.....	14
II.2.4 Les phénoliques.....	15
II.2.5 Conclusion et perspectives.....	16
II.3 Les traitements de surface employés en aéronautique ..	17
II.3.1 Les traitements mécaniques.....	18
a) Le sablage	18
b) L'abrasion	18
II.3.2 Les traitements chimiques.....	18
a) Nettoyage par un solvant	18
b) Décapage chimique	18
c) Traitement électrochimique	18
d) Primaires d'adhésion	19
II.3.3 Traitements par voie sèche.....	21
a) Traitement plasma	21
b) Traitement par laser excimère	21
II.3.4 Conclusion et perspectives.....	22
II.4 Exemples d'assemblages collés en aéronautique	24
II.4.1 Collage métal/métal.....	24
a) Généralités	24
b) Adhésifs employés	24
c) Traitements de surface	25
II.4.2 Collage de structures composites.....	26
a) Généralités	26
b) Adhésifs employés	27
c) Traitements de surface	27
III. Caractérisation des assemblages collés	28
III.1 Tests mécaniques usuels	28

III.2 Clivage	28
III.2.1 Test de clivage à force imposée.....	29
III.2.2 Test de clivage à déplacement imposé	29
III.3 Torsion	29
III.4 Essai ARCAN	30
III.5 Contrôle non-destructif	30
IV. Vieillissement des assemblages collés	31
IV.1 Sensibilité aux facteurs environnementaux	32
IV.1.1 Vieillissement hygrothermique.....	32
a) Au niveau du joint en masse	32
b) Au niveau de l'interface	37
c) Au niveau d'un substrat métallique	38
d) Au niveau de l'assemblage	38
IV.2 Vieillissement thermique	41
IV.3 Vieillissement par fluage	44
IV.4 Vieillissement par fatigue	45
V. Un exemple de collage structural hors aéronautique	47
VI. Conclusion	56

I. INTRODUCTION

Une révolution importante s'est produite dans les années 40 dans le domaine de l'adhésion avec l'apparition du collage métal/métal en construction aéronautique, associée à la découverte des résines époxydes. Aujourd'hui, le grand choix d'adhésifs structuraux présents sur le marché permet généralement de répondre aux spécificités les plus diverses^{4,5}.

Initialement employée en aéronautique dans le cas de structures secondaires, son champ d'utilisation commence à s'élargir aux structures primaires du fuselage. Cette technique tend à rivaliser désormais avec d'autres techniques plus classiques telles le rivetage, la soudure ou le boulonnage. Cependant, l'un des principaux problèmes réside dans le vieillissement mal maîtrisé du joint collé. D'une manière générale, la contrainte, la chaleur et l'humidité constituent les principaux facteurs d'endommagement des assemblages, touchant soit directement les propriétés intrinsèques de l'adhésif, ou diminuant fortement les propriétés d'adhésion à l'interface substrat/adhésif.

La première partie de cette synthèse consistera en un rappel de généralités sur les assemblages collés employés en aéronautique. Puis, après quelques mots sur les différents facteurs à l'origine de leur vieillissement ainsi que des techniques de caractérisation adaptées, une revue des phénomènes intervenant aussi bien au niveau du joint massif que dans la zone interfaciale sera réalisée. Enfin, un exemple d'application de collage structural hors aéronautique sera présenté.

II. LES ASSEMBLAGES COLLES EN AERONAUTIQUE

II.1 Généralités

II.1.1 Les différents types d'assemblages collés

Les divers assemblages collés employés dans le secteur aéronautique peuvent être classés en trois catégories. On retrouve principalement :

⁴ A. Higgins, "Adhesive bonding of aircraft structures", Int. J. Adhes. Adhes., 2000, **20**, 367-376.

⁵ S. J. Palmer, "3M Aerospace repair system", Int. J. Adhes. Adhes., 1999, **19**, 209-216.

- les joints à simple et double recouvrement ("single and double lap joints") (cf. figure 1),
- les joints massiques et annulaires en torsion ("torsion butt joint and napkin ring")
- et les joints massiques sollicités en traction ("butt joints").

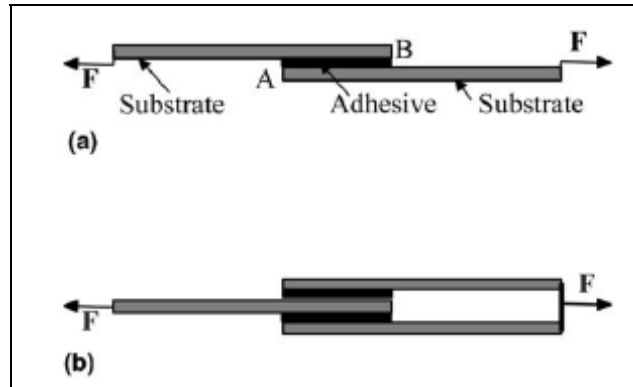


Figure 1 : Représentation schématique d'un joint à simple et double recouvrement

Le choix de la géométrie utilisée correspond à un compromis entre la simplicité d'élaboration et le type de sollicitation envisagé.

II.1.2 Avantages du collage structural

L'assemblage par collage présente de nombreux avantages par rapport aux techniques traditionnelles employées en aéronautique comme le rivetage ou le soudage. Elle est tout d'abord très rapide à mettre en œuvre, d'autant plus que son application est souvent automatisée. Elle s'adapte lorsqu'il faut assembler des matériaux différents, fragiles ou minces. L'assemblage entre les matériaux est continu ce qui permet de répartir uniformément les efforts et d'éviter les concentrations de contraintes. Il en résulte une résistance mécanique supérieure à celle produite par le rivetage par exemple. Elle ne nécessite pas d'échauffement local important, comme pour le soudage, et ainsi ne modifie pas les propriétés des matériaux à assembler. Le gain de poids est important, les adhésifs absorbent une partie des vibrations et apportent une isolation aussi bien thermique, phonique qu'électrique.

II.1.3 Méthodologie associée au collage structural

Le collage nécessite toutefois quelques précautions d'utilisation. Tout d'abord, il faut choisir le bon adhésif en fonction de la nature des solides à assembler, des sollicitations auxquelles sera soumis l'assemblage, des conditions et des durées de solidification.

Après s'être assuré que les géométries des solides à unir ne vont pas entraîner la localisation de contraintes qui constitueraient des points de faiblesse, il est nécessaire dans la plupart des cas d'effectuer des traitements de surface préalables des solides à coller afin de permettre ou d'améliorer l'adhésion.

De nombreuses études ont démontré l'intérêt du traitement de surface quant à la tenue mécanique des assemblages collés^{6,7}. Le but des traitements est multiple, il s'agit :

- de dégraisser la surface du substrat
- d'éliminer les couches de contamination en surface qui sont faiblement adhérentes
- de changer la composition chimique superficielle pour former une couche de haute réactivité chimique
- de modifier la morphologie de la surface en augmentant la rugosité.

Il ressort de ces études que **le traitement de surface est primordial pour obtenir une bonne tenue mécanique**. Les grandes catégories de traitements de surface les plus couramment utilisés sont :

- l'ablation mécanique telle le sablage
- les traitements chimiques et/ou électrochimiques
- les dépôts plasma
- l'utilisation de primaires d'adhérence.

A l'issue de **l'étape de mise en oeuvre**, différents défauts sont susceptibles d'être créés au niveau des différentes zones de l'assemblage (cf. figure 2).

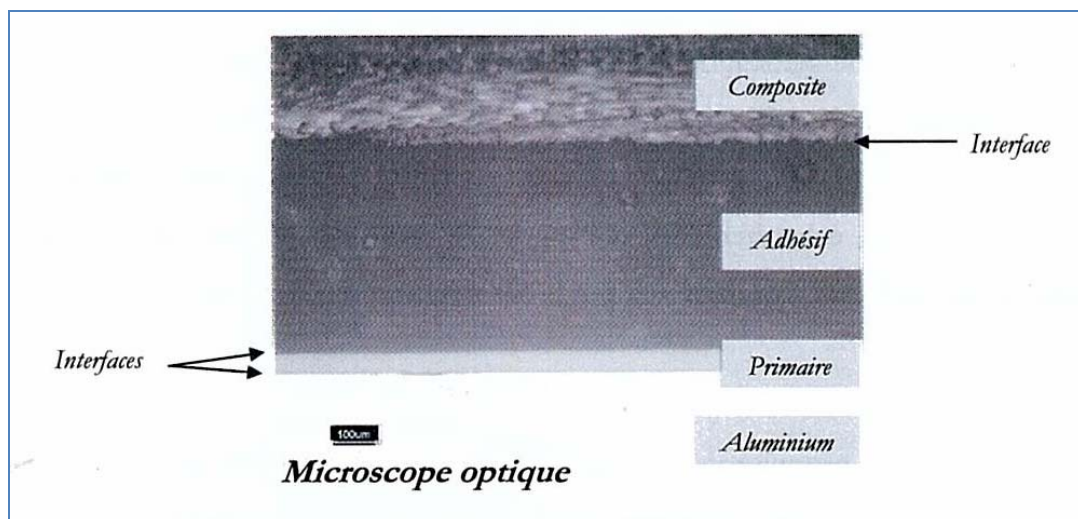


Figure 2 : Vue en coupe d'un assemblage structural

⁶ A. J. Kinloch, "Adhesion and adhesives", Ed. Chapman and Hall, London, 1987.

⁷ R. D. Adams, W. C. Wake, "Structural adhesive joints in engineering", Elsevier Appl. Sci. Publishers, London, 1984.

La présence de **porosités** au sein du joint résulte du départ de produits volatils et l'existence de bulles d'air au cours de la réticulation. La mise sous pression de l'adhésif au cours du cycle de cuisson est censée réduire ce phénomène. La concentration, en une région donnée, de porosités peut conduire à la création de **trous** ou **cavités**. Ces trous peuvent aussi s'expliquer par une quantité insuffisante d'adhésif. Si elles sont localisées à l'interface, les cavités créent des **interfaces non liées** qui peuvent aussi s'expliquer par une mauvaise préparation de surface du substrat. Les **fissures** au sein de l'adhésif sont dues à l'action de contraintes thermiques au cours de la réticulation. Enfin, les zones de **mauvaise réticulation** peuvent s'expliquer soit par un temps de réticulation insuffisant, soit par une composition inhomogène de l'adhésif.

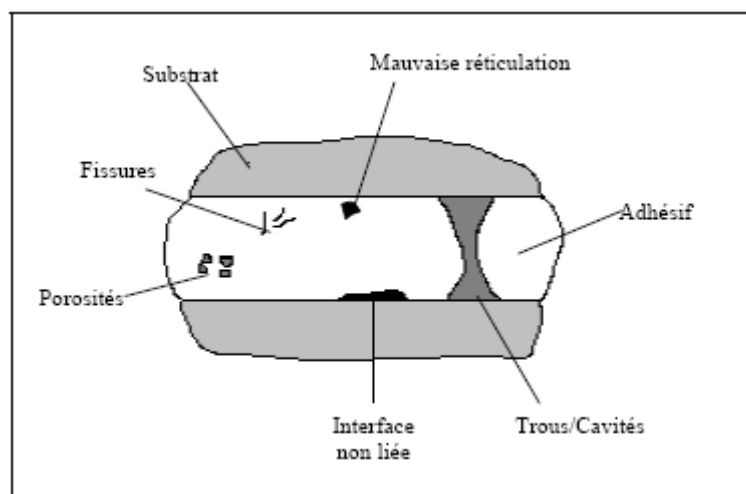


Figure 3 : Défauts typiques d'un assemblage collé⁷

Il est évident que ces types de défauts sont des zones privilégiées pour la dégradation de l'interface par l'eau ou par l'oxygène. Une grande attention devra donc être portée au protocole associé au collage afin de minimiser au maximum la présence de ces derniers.

L'évaluation des performances d'un assemblage collé après sa mise en œuvre s'effectue soit par des tests mécaniques destructifs, soit par des contrôles non destructifs (CND) qui, du fait de l'intérêt que leurs portent les industriels, se développent considérablement. Citons, par exemple, la caractérisation d'assemblages collés par ultrasons⁸.

⁸P. Fraisse, "Caractérisation mécanique et ultrasonore de structures collées : cas des assemblages verre - époxy", Thèse de Doctorat de l'Université de Paris VI, 1991.

II.2 Les colles structurales

Il existe de nombreuses familles d'adhésifs (ceux à base d'élastomères, tels que les néoprènes, les élastomères thermoplastiques, tel le SBS, les adhésifs thermofusibles, tels l'EVA ou les polyamides, les thermodurcissables, telles les résines époxydes ...) mais pour remplir le rôle qui leur est demandé, à savoir joindre dans des conditions parfois sévères des substrats supportant d'importantes charges, les adhésifs structuraux se doivent d'être eux même mécaniquement résistants.

Cette contrainte fait que la plupart des adhésifs structuraux est à structure tridimensionnelle, il s'agit de produits réticulés. Dans la pratique, la majorité des adhésifs structuraux sont composés de résines époxydes. Toutefois, les familles des polyuréthanes, des acryliques et des phénoliques peuvent être également employées à cette fin.

Un adhésif structural ne pouvant avoir à la fois de hautes performances mécaniques et être souple, **l'hybridation des différents types de colle se développe actuellement afin de bénéficier d'une éventuelle complémentarité et additivité de leurs propriétés.**

II.2.1 Les époxydes

a) Constituants

Les adhésifs époxydes réticulent généralement en présence d'un durcisseur qui va permettre l'ouverture du cycle époxy (cf. figure 4) et va ainsi relier les monomères entre eux. Il faut pour cela que les durcisseurs possèdent au moins deux fonctions pouvant réagir avec les prépolymères. Ce sont la plupart du temps des amines ou des anhydrides.

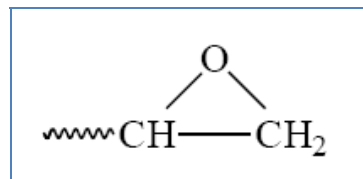


Figure 4 : Structure chimique du groupe époxyde

La nature des prépolymères, celle des durcisseurs et les quantités requises de ces composants seront déterminantes quant aux propriétés finales du mélange.

Selon le nombre de fonctions époxydes que possède le pré-polymère (2, 3 ou 4), celui-ci est bi, tri ou tétra-fonctionnel. Il existe de nombreux pré-polymères époxydes, le plus connu d'entre eux étant la DGEBA ou DiGlycidylEther du Bisphénol A. Dans l'industrie aéronautique, le plus couramment utilisé est la TGMDA ou 4,4' TétracycidylMéthylèneDiAniline (TGDDM en anglais, pour 4,4'

TetraGlycidylDiaminoDiphenylMethane). C'est un pré-polymère tétra-fonctionnel de formule chimique dont la structure chimique est donnée par la figure 5.

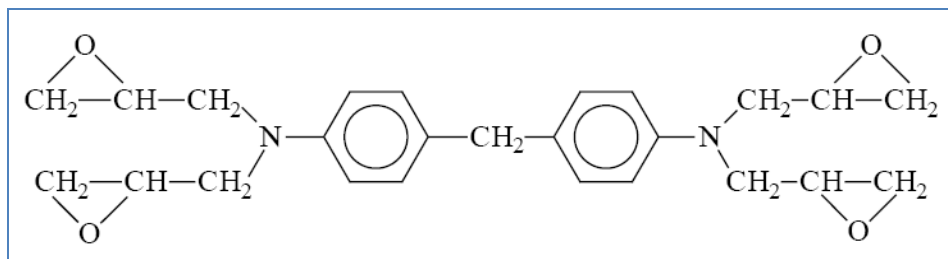


Figure 5 : Structure chimique du TGMDA

Les principaux durcisseurs associés sont la DDS, ou 4,4 DiaminoDiphénylSulfone, et la DDA, ou DicyanDiAmide. Les structures chimiques de ces deux composés sont représentées sur la figure 6.

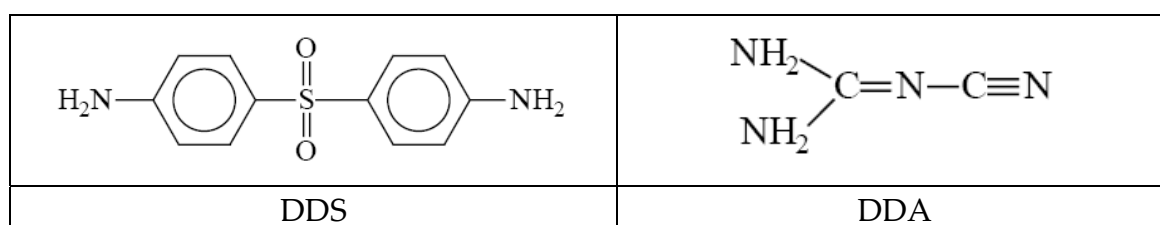


Figure 6 : Structure chimique des durcisseurs DDS et DDA

Selon les propriétés physiques, chimiques et/ou mécaniques attendues, d'autres composants peuvent éventuellement être introduits dans la formulation. On retiendra principalement l'addition:

- **de charges minérales**

Elles peuvent intervenir à des taux très importants (de l'ordre de 65% en masse de la formulation de la résine) et permettent d'augmenter la viscosité de la résine non réticulée, ainsi que la tenue thermique et les propriétés mécaniques du réseau réticulé. Enfin, elles baissent fortement le prix de la résine. Il s'agit généralement de particules de silice mais on trouve aussi des charges à base d'aluminium (Al pur, Al₂O₃, Al(OH)₃), de magnésium...

- **de catalyseurs**

Ils servent à augmenter la vitesse de réticulation. Leur nature dépend des constituants de la résine. Les catalyseurs généralement utilisés avec la TGMDA sont des composés de type BF₃ quand le durcisseur est la DDS et des méthylurées (Monuron et Diuron, respectivement 4-chlorophényle-1,1-diméthylurée et 3,4-dichlorophényle-1,1-diméthylurée) quand le durcisseur est la DDA⁹.

⁹ W. W. Wright "TGDDM – based epoxy resin systems for aerospace applications. A review part I", 1989, Comp. Polym., 2, 275-324.

• **de plastifiants**

Employés modérément, de l'ordre de quelques pour cent, ils permettent de réduire la viscosité sans trop diminuer les caractéristiques mécaniques.

• **d'antioxydants**

On distingue les stabilisants primaires, qui empêchent les scissions de chaînes par mécanismes radicalaires, des stabilisants secondaires, qui décomposent les hydroperoxydes. Citons comme exemples de stabilisants, le noir de carbone, certaines amines, des phosphites et des phénols encombrés comme le BHT.

• **d'agents ignifuges**

Ils ralentissent les phénomènes de combustion. Il peut s'agir de charges minérales, qui vont agir comme des puits de chaleur, ou de composés plus spécifiques comme l'alumine tri-hydratée, $Al(OH)_3$, une autre charge minérale qui présente l'avantage de libérer de l'eau par une réaction fortement endothermique.

b) Réticulation

Les adhésifs époxydes se présentent sous deux formes : les monocomposants et les bicomposants. Dans le cas des adhésifs à deux composants, le durcisseur est ajouté au moment de l'emploi, mélangé intimement à la résine, la réticulation s'effectuant à température ambiante (quelques heures). Les adhésifs monocomposants contiennent à la fois la résine époxyde et le durcisseur. La réticulation se fait généralement à chaud en une ou deux heures au plus. La réaction entre prépolymère époxyde et durcisseur amine conduisant à un réseau tridimensionnel est illustrée sur la figure 7. Il existe d'autres réactions chimiques plus marginales, telles que l'homopolymérisation, la réaction avec les groupements hydroxyles, ...

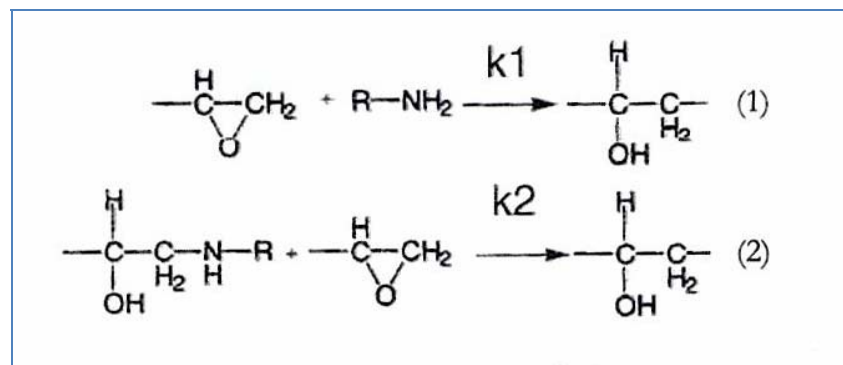


Figure 7 : Réaction de polyaddition entre bouts de chaînes amine et époxydes

De nombreux auteurs ont démontré une influence forte de la nature du substrat métallique sur les mécanismes réactionnels intervenant lors de la réticulation des

systèmes époxydes^{10,11}. V. Pecheraux a montré que dans le cas d'un substrat en acier, la réticulation dans l'interphase était plus importante que dans la masse de l'adhésif.

D'autres auteurs ont montré que pendant la réticulation, il y avait ségrégation de certains des constituants de l'adhésif vers la surface. De Vries et al.¹² a ainsi observé la ségrégation de la DDA à l'interface acier/adhésif ainsi qu'à l'interface air/adhésif. De même, Hong et al.¹³ a observé un enrichissement en durcisseur à l'interface.

c) Nouvelles perspectives associées au renforcement par des copolymères à blocs acryliques

Une nouvelle gamme de copolymères à blocs acryliques, les **Nanostrength®**, commercialisée par **Arkéma** offre de nouvelles perspectives de développement dans le domaine du collage structural.

L'innovation majeure consiste en l'aptitude à organiser à l'échelle nanométrique l'agencement de toute molécule de polymère miscible avec l'un de ces matériaux.

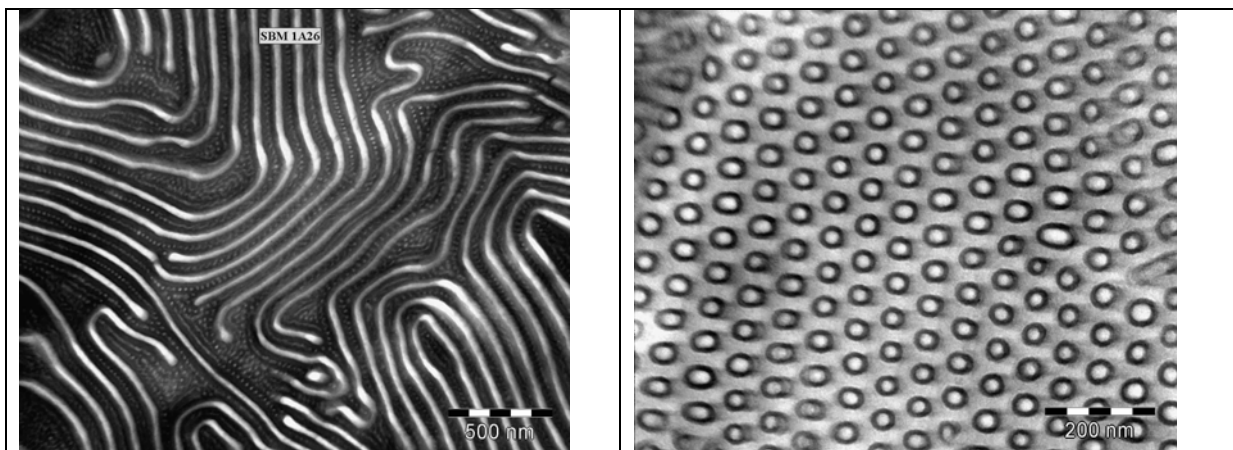


Figure 8 : Images microscopiques de matériaux nanostructurés avec des Nanostrength®¹⁴

Deux familles de copolymères constitués de plusieurs segments distincts de nature chimique différente ont été développées:

- les copolymères MAM à deux blocs poly(méthylméthacrylate) et bloc central de poly(butylacrylate)

¹⁰ S. Bentadjine-Benyahia, "Mécanismes de formation et propriétés physico-chimiques et mécaniques des interphases époxy-diamine/métal", Thèse de Doctorat de l'Institut Nat. Sci. Appl., Lyon, 2000.

¹¹ V. Pecheraux, "Influence de la nature de la surface métallique sur la formation d'une interphase dans un système métal-époxyde. Conséquence sur le comportement des joints collés", Thèse de Doctorat de l'Université de Haute Alsace, 1990.

¹² J. E. de Vries, L. P. Haack, J. W. Holubka et R. A. Dickie "Interfacial chemistry of epoxy-modified poly(vinylchloride) adhesive on cold-rolled and galvanised steels", J. Adh. Sci. Technol., 1989, **3**, 203-211.

¹³ S.G. Hong, N. G. Cave et F. J. Boerio, "The modification of epoxy/metal interphases by adsorbed contaminants", J. Adhesion, 1992, **36**, 265-279.

¹⁴ www.arkema.com

- les copolymères SBM de polystyrène, polybutadiène et polyméthylméthacrylate.

Miscibles avec la plupart des résines époxydes industrielles, ces copolymères permettent de conférer aux adhésifs une résistance mécanique accrue tout en conservant leurs propriétés intrinsèques.

☞ **Pour plus d'information, les lecteurs sont invités à prendre contact avec :**
Pierre GERARD (ARKEMA/GRL Lacq) – pierre.gerard@arkemagroup.com

II.2.2 Les polyuréthanes

Les adhésifs à base de polyuréthane sont disponibles en systèmes mono ou bi-composants. Ils sont obtenus par polyaddition entre un isocyanate et des polyesters ou des polyéthers branchés comprenant plusieurs groupements hydroxyles (cf. figure 9). La réticulation est catalysée par l'humidité ambiante. Pour éviter la formation de bulles lors de la réticulation il faut maintenir l'assemblage sous pression à l'aide d'un dispositif approprié.

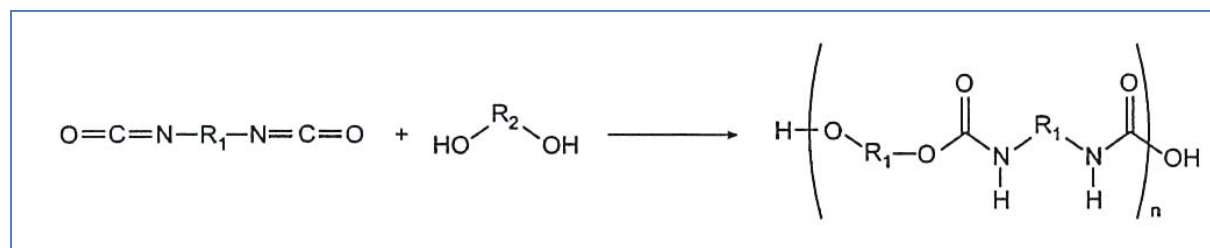


Figure 9 : Synthèse des polyuréthanes

Ces adhésifs peuvent être souples ou rigides, ce qui permet par exemple l'assemblage de matériaux présentant des coefficients de dilatation très différents. Moins résistants que les époxydes, ils sont toutefois utilisés pour l'assemblage d'éléments sandwichs constitués de panneaux stratifiés (plastiques) ou de métaux (aluminium).

II.2.3 Les acryliques

Ce sont des adhésifs bicomposants. Dans certains cas, la résine acrylique est appliquée sur l'un des substrats et le durcisseur sur l'autre (cf. figure 10). Lorsque les deux supports sont pressés, le catalyseur diffuse dans la résine et initie la réticulation en quelques minutes. Les joints souples obtenus ont une très bonne résistance au cisaillement et au pelage. Les adhésifs acryliques les plus courants sont les **cyanoacrylates** et les **méthacrylates**. Ils sont obtenus par polymérisation anionique (cas des cyanoacrylates) ou par polymérisation radicalaire (cas des méthacrylates).

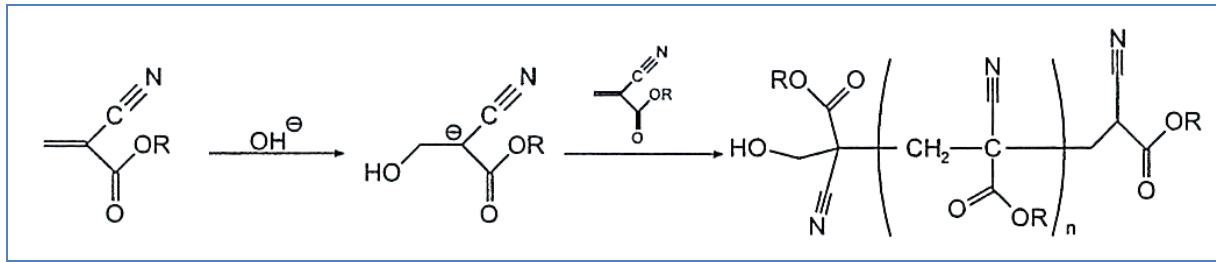


Figure 10 : Synthèse des méthacrylates

II.2.4 Les phénoliques

Les **adhésifs phénoliques** sont des produits de polycondensation du phénol et du formaldéhyde (formol). Schématiquement, la réaction consiste en une élimination d'eau entre deux cycles benzéniques et une molécule de formaldéhyde (cf. figure 11).

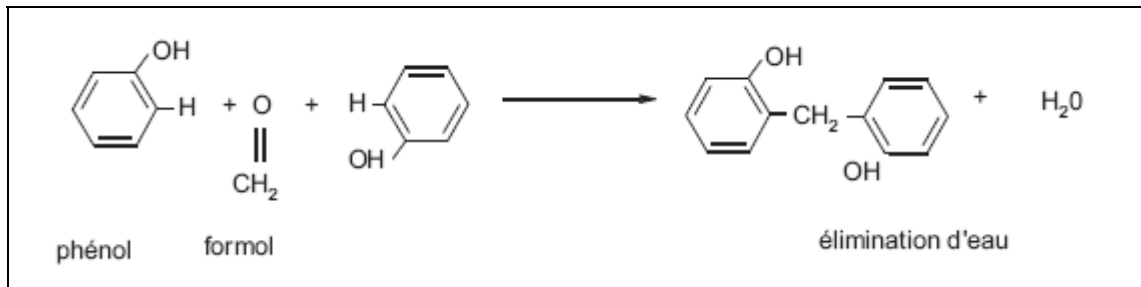


Figure 11 : Synthèse d'une résine phénolique

Grâce à l'existence de trois sites réactifs sur chaque cycle, il se constitue un réseau complexe tridimensionnel réduit ci-dessous à une représentation fragmentaire et bidimensionnelle (cf. figure 12).

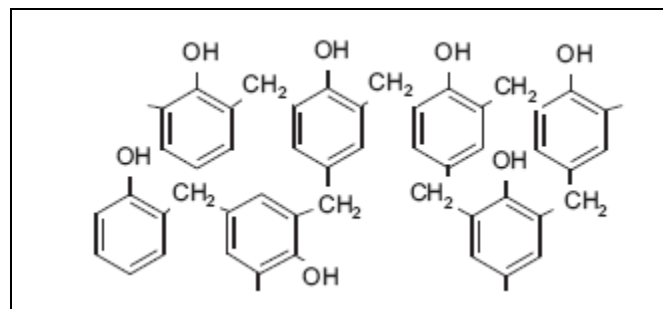


Figure 12 : Structure chimique globale d'une résine phénolique

Les adhésifs phénoliques sont conditionnés sous formes de films ou de liquides. Le durcissement intervient à chaud et sous pression pour évacuer les sous-produits volatiles de condensation.

L'alliage des résines phénoliques permet leur utilisation dans le collage du métal en aéronautique. Pour ces applications, les résines sont modifiées par des élastomères ou par des thermoplastiques :

- les phénoliques nitriles permettent d'obtenir de bonnes performances mécaniques
- les phénoliques néoprènes permettent d'obtenir une bonne résistance à basse température mais sont plus sensibles à l'humidité et aux agents chimiques
- les phénoliques vinyliques permettent d'obtenir une excellente résistance mécanique et une bonne résistance à l'humidité.

II.2.5 Conclusion et perspectives

Les performances mécaniques des différentes familles d'adhésifs sont résumées sur la figure 13. Les colles époxydes présentent de nombreux atouts par rapport aux autres systèmes classiques, qui justifient leur prépondérance dans le domaine du collage structural. Outre leur excellente adhérence sur tous les substrats, ils présentent de bonnes propriétés mécaniques ainsi qu'une bonne tenue en température.

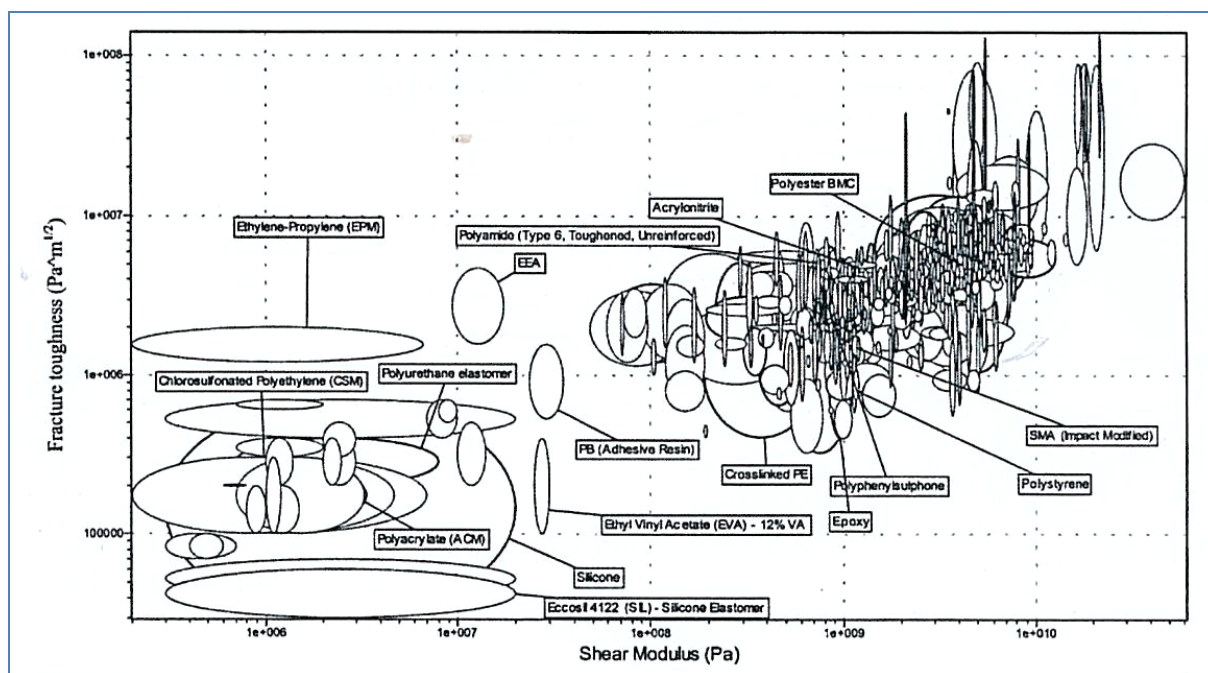


Figure 13 : Module de cisaillement – contrainte à la rupture des grandes familles d'adhésifs

Les récentes recherches sur les polymères capables de développer des propriétés adhésives intrinsèques ou de présenter des comportements de surface originaux offre des perspectives intéressantes¹⁵ qui pourraient être transposables au domaine du collage structural. La capacité des chaînes macromoléculaires à s'organiser aux toutes petites échelles, soit en volume, soit en surface, est en effet un paramètre critique qui gouverne les propriétés macroscopiques d'adhésion.

¹⁵ European Physic Journal E Soft Matter, 20, 3, 2006, 273.

Papon et al.^{16,17} a démontré que les propriétés d'adhésion instantanée (tack), que l'on retrouve dans tous les adhésifs qui adressent des applications non structurales (post-it®, pansements, patch, etc ...), peuvent être fortement dépendantes de l'organisation aux toutes petites échelles des polymères qui constituent l'élément essentiel de ces formulations. D'autres travaux ont montré qu'il est possible de contrôler des organisations originales à la surface de mélanges polymères en utilisant la capacité de chaînes copolymères à se ségréger en surface. Il est ainsi plus facile de contrôler la densité et la nature des fonctions en surface. Les propriétés de mouillabilité peuvent ainsi être modulées, et cela de manière réversible.

☞ Pour plus d'information, les lecteurs sont invités à prendre contact avec :
Eric PAPON (ENSCPB) – papon@enscpb.fr

II.3 Les traitements de surface employés en aéronautique

Il est clairement admis que l'ancrage mécanique lié à la pénétration de la colle dans les aspérités du substrat permet d'augmenter le niveau d'adhérence. Toutefois afin d'optimiser cette adhésion mécanique, il est possible:

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

C'est pourquoi il est nécessaire dans la plupart des cas de recourir à des traitements de surface du substrat pour améliorer la qualité du collage. De nombreuses méthodes de préparation de surface sont disponibles (traitements chimiques, mécaniques, électrochimiques, plasmas, etc...).

II.3.1 Les traitements mécaniques

Ils consistent le plus souvent à faire subir une abrasion (traitement mécanique « léger ») ou une projection de particules (traitement mécanique « dur ») à la surface du substrat.

¹⁶ A. Bousquet; G. Pannier; E. Ibarboure ; E. Papon; J. Rodriguez-Hernandez, "Control of the surface properties of polymer blends", J. Adhesion, 83, 4, 2007, 335.

¹⁷ Langmuir, 23, 2007, 6879.

a) Le sablage

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

b) L'abrasion

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

II.3.2 Les traitements chimiques

a) Nettoyage par un solvant

Il permet d'éliminer les contaminants macroscopiques comme les corps gras, les poussières,... Le dégraissage peut se faire en application, en phase vapeur ou encore en immersion. La MéthylEthylCétone (MEC) est le solvant organique le plus couramment employée notamment pour les substrats composites.

b) Décapage chimique

Il permet l'élimination des couches d'oxyde fragilisées, polluées ou peu actives qui se trouvent à la surface d'un substrat métallique. Il permet d'en reformer une autre avec des propriétés spécifiques à la solution acide utilisée. L'épaisseur de la nouvelle couche d'oxyde, ainsi que sa rugosité (à l'échelle du nm) en dépendent. Il existe une grande variété de solutions acides utilisées pour le décapage. Citons par exemple les acides sulfuriques, chlorhydriques, sulfochromiques, phosphoriques.... De nombreuses études ont montré qu'une attaque chimique du substrat métallique permet d'améliorer considérablement les propriétés mécaniques des assemblages, surtout lorsque ceux-ci subissent un vieillissement. Une des traitements les plus efficaces semblent être l'attaque sulfochromique.

c) Traitement électrochimique

En plus d'une attaque chimique, on peut pratiquer une anodisation du substrat. Une couche d'oxyde est ainsi formée, dont l'épaisseur varie suivant la solution d'anodisation (cf. figure 14). Par exemple, pour l'aluminium, on peut citer l'acide chromique, l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique. Le métal joue le rôle de l'anode, et l'oxygène réagit par échange ionique pour produire un film d'alumine. Une partie de ce film est dissout par l'acide, ce qui crée des pores à la surface dans des structures géométriques particulières.


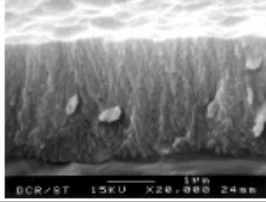
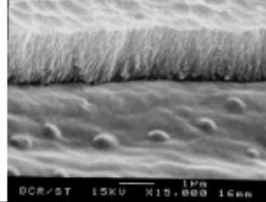
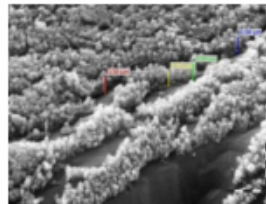
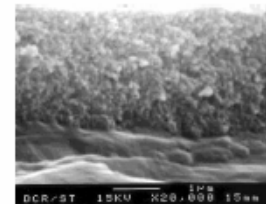
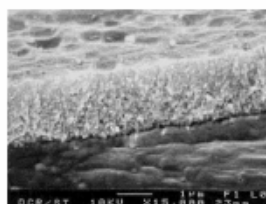
Anodisation	Phosphorique	Chromique	Borique
Température	23	40	60
Voltage	15-20	40	30
Densité de courant	1	0.5-1	1
Milieu	Acide	Acide/oxydant	Basique
2024 A5			
2024 T3			

Figure 14 : Exemple de topographie d'un substrat Aluminium après anodisation électrochimique

d) Primaires d'adhésion

Les promoteurs d'adhésion permettent de :

- protéger le substrat après le cycle de traitement chimique
- renforcer les liaisons interfaciales créant des liaisons chimiques fortes entre la surface métallique et l'adhésif.

De nombreuses études ont montré l'amélioration des propriétés mécaniques des assemblages dont les substrats ont été traités avec des primaires^{18,19}. Les promoteurs les plus répandus sont les organosilanes de formule générale $Y(CH_2)_nSi(OR)_3$ avec $n=0$ à 3. Y constitue le groupement organo-fonctionnel qui réagit avec l'adhésif et (OR) le groupement ester hydrosoluble qui va s'ancrer sur la surface métallique²⁰. Après enduction du substrat, une réaction de polycondensation lente entre les groupements hydrolysés de groupements organosilane va avoir lieu et un film réticulé va se former à la surface du substrat²¹. Les molécules de ce film primaire

¹⁸ F. Dorval, A. Denoyelle, J.C. Joud, « Influence d'un primaire d'adhésion à fonction amine sur le vieillissement en milieu humide d'un assemblage collé Epoxy/Acier inoxydable, 2001, 196-199.

¹⁹ M. Bremont, W. Brockmann, M.F. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, Journal of Adhesion, 1993, **41**, 147-168.

²⁰ A. Rattana, J.D. Hermes, M.L. Abel, J.F. Watts, International Journal of Adhesion and Adhesives, 1998, **18**, 179-192.

²¹ B.B. Johnsen, K. Olafsen, A. Stori, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2003, **23**, 155-163.

directement en contact avec la surface métallique sont chemisorbées, forment des liaisons hydrogène ou bien des liaisons covalentes se créent²⁰ (cf. figure 15).

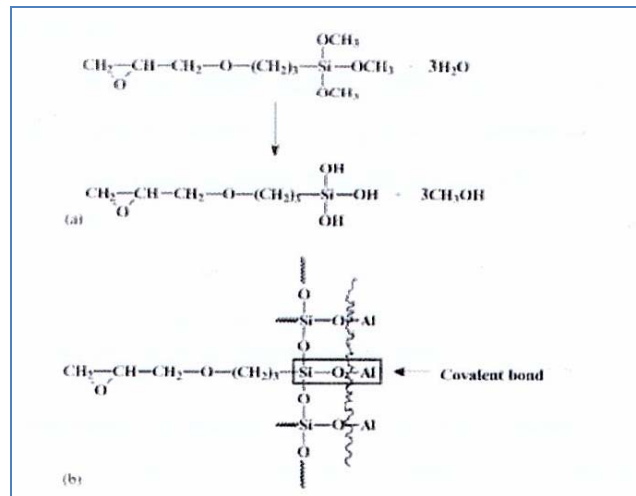


Figure 15 : Hydrolyse (a) et dépôt (b) de silane sur substrat métallique²²

Du côté de l'adhésif, les groupements époxy du primaire se combinent par copolymérisation avec les éléments amines du durcisseur. Il peut y avoir aussi interpénétration des chaînes polymères du primaire et de l'adhésif. Le traitement primaire permet d'avoir ainsi des liaisons fortes, les liaisons covalentes, à toutes les interfaces de l'assemblage, assurant un maximum de résistance à la rupture.

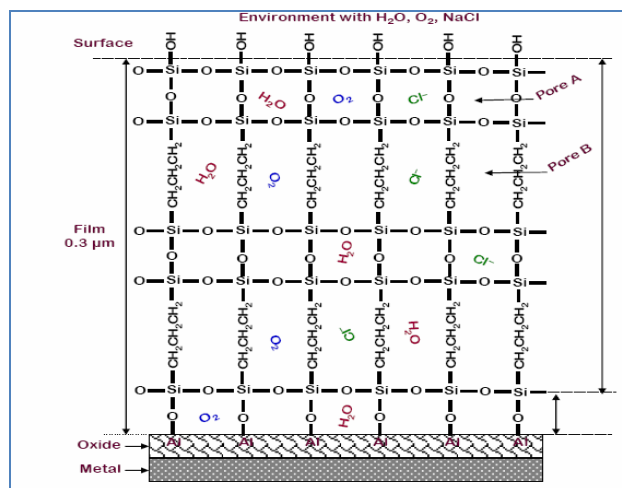


Figure 16 : Structure d'un film primaire à la surface d'un substrat métallique

L'épaisseur du film primaire est variable et irrégulière, de quelques nm à 50 µm environ. Elle est en fait constituée d'organosilane réticulé, d'oligomères physisorbés^{23, 24}. Les domaines physisorbés altèrent probablement l'adhésion. Le temps

²² S. Popineau "Durabilité en milieu humide d'assemblages structuraux collés type aluminium composite », Thèse ENSMP, 2005.

²³ X. H. Gu, G. Xue, B.C. Jiang, Applied Surface Science, 1997, **115**, 66-73.

d'immersion des substrats dans la solution de silane semble aussi avoir une influence sur les propriétés finales de l'assemblage^{23, 18}. En outre, l'étape de rinçage réduit l'épaisseur du film primaire en éliminant les oligomères peu ou pas accrochés à la surface. Par ailleurs, plusieurs études ont montré l'influence du taux de silane en solution sur les performances du primaire. Il semble que le taux donnant les meilleures performances se situe entre 1 et 5% pour les silanes les plus utilisés.

II.3.3 Traitements par voie sèche

a) Traitement plasma

Ce traitement consiste en l'application d'une décharge de courant entre deux électrodes ou en radiofréquence sous atmosphère d'Argon. Le champ électrique excite le gaz de la chambre de traitement et certaines molécules sont ionisées. Des atomes vont alors se greffer sur la surface afin de la rendre plus active. Ceci facilite le mouillage du substrat par l'adhésif et favorise la formation de liaisons chimiques entre l'adhésif et la surface tout en augmentant la rugosité superficielle.

b) Traitement par laser excimère

Les substrats métalliques peuvent être décrits comme des surfaces complexes perturbées sur plusieurs micromètres. On y trouve différents résidus carbonés et oxydes complexes dont l'épaisseur peut aller de quelques centaines d'Angströms à quelques micromètres, auxquels il faut ajouter quelques éléments de ségrégation.

La réalisation d'un traitement par un laser excimère en présence d'un gaz contenant du carbone permet non seulement un décapage du substrat mais également une carburation des couches superficielles sur quelques microns d'épaisseur. Outre le fait qu'il soit non polluant, ce traitement, par son aspect localisé, peut être appliqué à des zones spécifiques de forte concentration de contraintes.

Pereira et al.²⁵ a validé ces résultats dans le cas d'un substrat acier. Il a en effet été mis en évidence qu'au travers des traitements laser (XeCl, 308nm), il est à la fois possible de nettoyer la surface de l'acier mais aussi de former de nouveaux oxydes sous forme de nanoagrégats qui viennent structurer la surface de substrat (cf. figure 17). La formation de ces nanoagrégats est directement liée à la formation de nanoparticules d'oxyde dans le plasma d'ablation et qui se déposent sur la surface par rétrodiffusion. Enfin, ces auteurs ont démontré que ces traitements induisaient une meilleure résistance à la corrosion par rapport aux traitements mécano-chimiques

²⁴ B.E. Eichinger, J. Stein, Surface Science, 2001, 75-82.

²⁵ A. Pereira, Ph. Delaporte, A. Cros, M. Sentis, W. Marine, A.L. Thomann, C. Leborgne, N. Semmar, « Influence d'un traitement laser sur les propriétés d'adhésion de surfaces métalliques », Journal of Physics V, 2005, **127**, 187-192.

classiques en raison d'une modification des propriétés chimiques de la surface et notamment à la formation de liaisons acide-base.

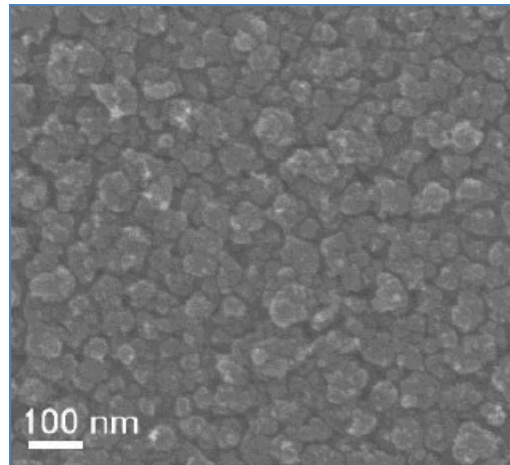


Figure 17 : Image MEB de la morphologie de surface obtenue après traitement laser

Ces phénomènes d'augmentation de rugosité et de polarité superficielle après traitement au laser excimère ont également été observés par V. Nassiet et al²⁶. dans le cas d'un alliage de AlN. Il a également été démontré que la dégradation superficielle des joints dans divers milieux agressifs, évaluée en terme de test de clivage asymétrique était retardée dans le cas de surfaces d'AlN traitées par un laser excimère (KrF, 248 nm).

☞ **Pour plus d'information, les lecteurs sont invités à prendre contact avec :**
Valérie Nassiet (ENIT- Tarbes) – nassiet@enit.fr

II.3.4 Conclusion et perspectives

Les traitements de surface pour les pièces métalliques aéronautiques doivent désormais répondre à différentes contraintes techniques et réglementaires comme le remplacement du chrome hexavalent. L'anodisation électrochimique qui a été pendant de nombreuses années une excellente solution du fait de sa protection contre la corrosion et de sa forte adhérence, n'est donc plus en accord avec la politique environnementale européenne de plus en plus contraignante.

L'apparition récente de traitements de surface sol-gel en tant que revêtements anti-corrosion est à noter. La Boeing Company, pionnière dans le domaine de la

²⁶ J. Evieux, A. Petitbon, S. Petit, M. Ferrato, V. Nassiet, Y. Baziard, « Durabilité d'assemblages collés structuraux à substrats en nitrure d'aluminium », proceedings JADH 2001, 80-84.

technologie sol-gel sans chromate, a notamment breveté de nombreuses compositions sol-gel et silanes pour la protection contre la corrosion.

Cette technologie permet d'obtenir des propriétés mécaniques, physiques et chimiques ajustables afin d'assurer une bonne adhérence sur le substrat et un effet de barrière contre l'agression des électrolytes corrosifs.

Dans le brevet 6,605,365, Krienke et al.²⁷ décrit un sol d'alkoxyzirconium pigmenté. Un revêtement de surface sol-gel contenant un pigment est appliqué sur un substrat métallique à travers un sol réactif à base d'eau afin de créer une surface oxydée stable offrant une résistance à la corrosion. Le traitement de surface décrit ici est conçu spécialement pour des alliages de titane et d'aluminium (cf. figure 18).

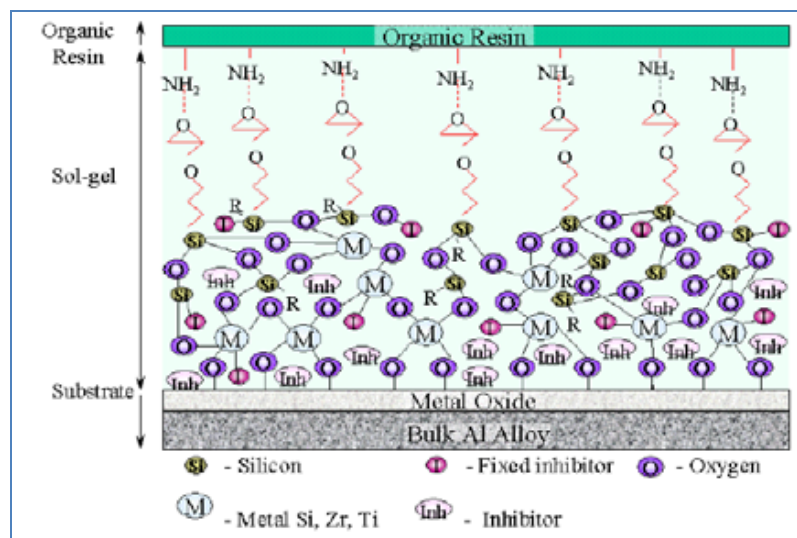


Figure 18 : Vue schématique en coupe d'un revêtement permettant l'adhérence d'une résine organique sur un substrat métallique

Le sol est, de préférence, une solution diluée d'un composé organométallique d'alkoxyzirconium stabilisé, tel qu'un tétrapropoxy-zirconium et d'un agent de couplage organosilane, tel que des 3-glycidoxypropyltriméthoxysilanes, avec un catalyseur à l'acide acétique et stabilisateur de vitesse d'hydrolyse Zr pour les formulations aqueuses.

II.4 Exemples d'assemblages collés en aéronautique

II.4.1 Collage métal/métal

²⁷ US6605365

a) Généralités

Depuis l'apparition des premiers films époxydes monocomposants, l'emploi d'adhésifs structuraux en aéronautique n'a cessé de se développer. Le collage massif d'alliages à base d'aluminium, et dans une moindre ampleur d'acier et de titane est apparu dans les années 50 avec le Fokker 27. Cette technique était principalement destinée à cette époque à l'assemblage de tôles de renfort destinées à limiter le flambage des ailes.

L'A300, premier modèle d'Airbus, a incorporé dans les années 70 de nombreux assemblages collés aussi bien au niveau du fuselage que des ailes, des spoilers ou des freins à air comprimé. Enfin, de nouveaux débouchés sont apparus dans les années 80 avec le développement des époxydes bi-composants basés sur une réticulation à froid du joint structural.

b) Adhésifs employés

Les adhésifs employés dans le cas de liaisons métal/métal peuvent être divisés en deux catégories:

➤ Les adhésifs réticulés à chaud

Ils regroupent principalement des résines **phénoliques** ou **époxydes monocomposants**.

La réticulation à chaud des systèmes **phénoliques** se produit via une réaction de condensation libérant de l'eau. Dans le cas particulier d'une liaison métal/nida métallique, seuls les adhésifs époxydes monocomposants sont employés. Ces derniers étant très fluides aux températures proches de leur température de réticulation, ils sont caractérisés par une bonne aptitude à l'écoulement au sein du nida. Les deux principaux grades identifiés pour ce type d'application sont Hexcel Redux 308, 3M AF3109-24.

➤ Les adhésifs réticulés à froid

De nombreux **adhésifs époxydes bi-composants** ont été recensés, la gamme des ARALDITE® commercialisée par HUNSTMAN étant la plus connue. Toutefois, **les grades Hysol-Dexter EA9330.1 et 3M SW9323B/A-150 sont les plus utilisés en aéronautique**. Leur réticulation se produit après mise en contact à température ambiante de la résine avec le catalyseur.

c) Traitements de surface

Les liaisons métal/adhésif/métal employées en aéronautique étant soumises à des environnements sévères en terme de température et d'hygrométrie, il convient

généralement de traiter les substrats métalliques afin d'augmenter non seulement la résistance initiale mais également la durabilité des joints²⁸.

L'anodisation électrochimique est actuellement le traitement le plus efficace quant à l'amélioration de la durabilité des assemblages collés métalliques en aéronautique^{29,30}. Dans le cas de l'aluminium, l'anodisation à l'acide phosphorique ou l'acide chromique sont les plus fréquemment employées. La réaction électrochimique obtenue conduit à la formation d'une large couche d'oxyde poreuse facilitant l'interpénétration de l'adhésif et du substrat^{31,32} (cf. figure 19). Cette dernière présente de plus une meilleure résistance à l'hydratation tout en constituant une couche de protection contre la corrosion.

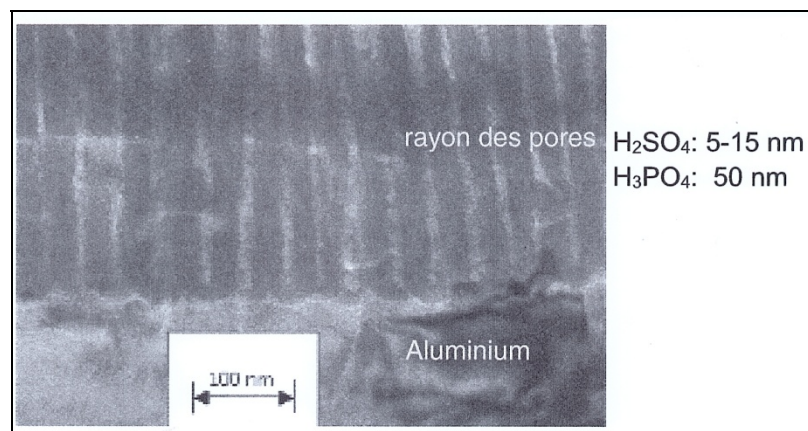
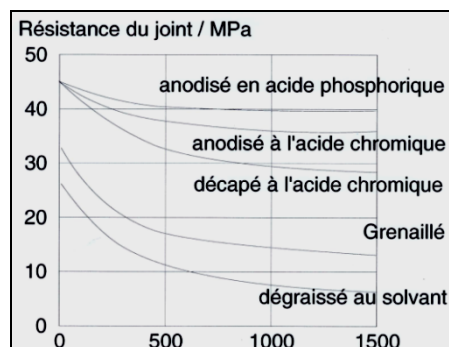


Figure 19 : Section transversale d'un film anodique poreux visualisé avec TEM

L'influence de la nature des deux précédents prétraitements d'anodisation sur la résistance d'un joint de recouvrement lors d'un essai de durée de vie dans l'eau est illustrée ci-après lors d'un essai de durée de vie dans l'eau (cf. figure 20):



²⁸ G.W. Critchlow, D.M. Brewis, *Int. J. Adhesion Adhesives*, **16**, 255, 1996

²⁹ K.B. Armstrong, *Int. J. Adhesion Adhesives*, **17**, 89, 1997

³⁰ P. Briskham, G. Smith, *Int. J. Adhesion Adhesives*, **20**, 33, 2000

³¹ A.J. Kinloch, M.S.G. Little, J.F Watts, *Acta Materialia*, **48**, 4543, 2000.

³² B.B. Johsen, F. Lapique, A. Bjorgum, « The durability of bonded aluminium joints: a comparison of AC and DC anodizing pretreatments », *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **24**, 2004, 153-161.

Figure 20: Evolution de la résistance d'un joint après divers traitement du substrat métallique lors de l'immersion dans l'eau à 50°C

II.4.2 Collage de structures composites

a) Généralités

Le secteur aéronautique a fait office de pionnier dans l'utilisation de composites à hautes performances (à base de fibres de carbone, kevlar et verre) assemblés assez souvent par collage. Cette méthode d'assemblage a été en effet développée en raison de son efficacité, la solidité des assemblages mais surtout en raison de l'allègement des structures qu'elle procure par rapport aux structures métalliques. En outre, en raison de l'escalade du coût du carburant, l'utilisation de composites dans des structures d'avion ne cesse d'augmenter aussi bien dans le domaine civil que militaire. L'Airbus A300, par exemple, inclut environ 4 % de matériaux composites. Leur emploi s'élève entre 15 et 17% dans le cas des A320 et A340 (cf. figure 21).

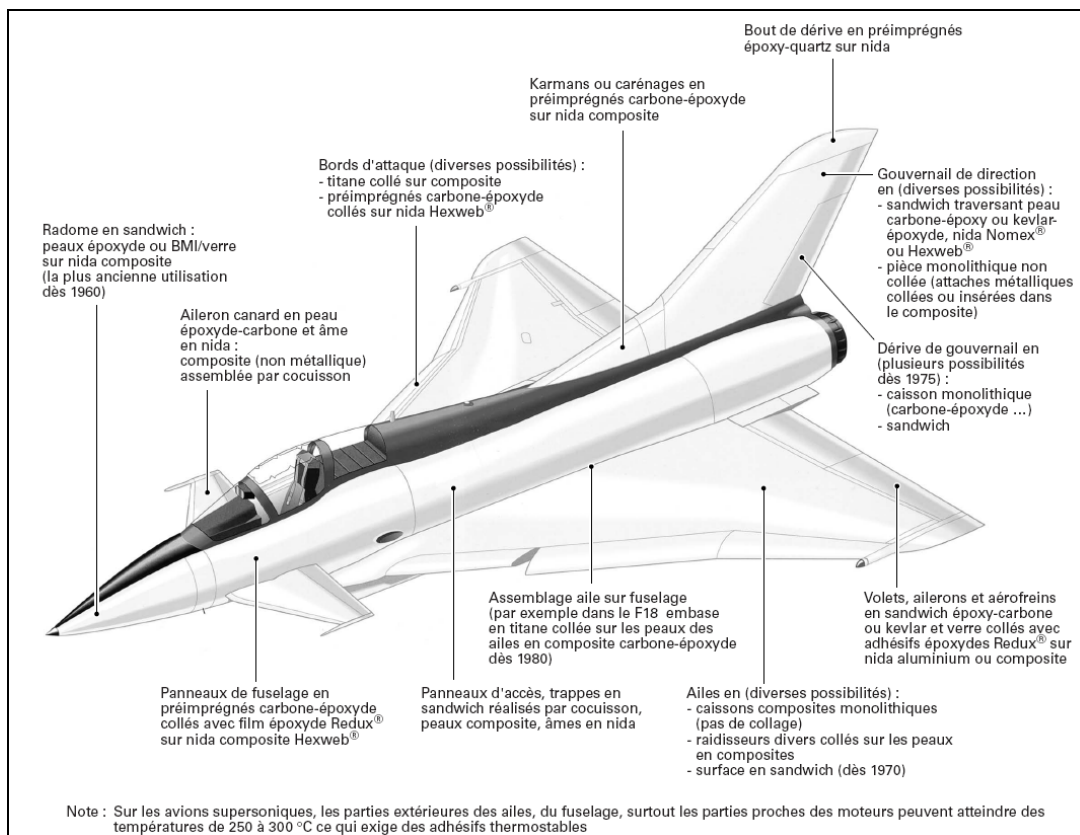


Figure 21 : Pièces en composites collées dans un avion de combat moderne (source : Hexcel Composites 2002)

Les pièces composites collées que l'on retrouve régulièrement dans les avions actuels sont les suivantes :

- Panneaux sandwichs (cf. figure 22)
- Surfaces de contrôle de vol (volets, ailerons, aérofreins, gouvernails)
- Fuselages et panneaux de fuselage
- Portes, trappes de train d'atterrissage, carénages divers

- Panneaux acoustiques et capotage des nacelles moteurs
- Inverseurs de flux

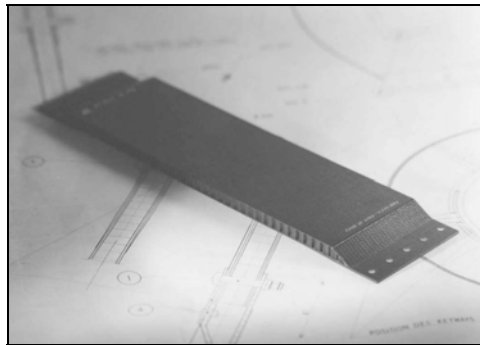


Figure 22 : Panneau-sandwich pour l'aéronautique : âme en nids d'abeilles Nomex et pavements en stratifié époxy-carbone collé avec un adhésif époxyde en film (source : EADS)

b) Adhésifs employés

Les matrices les plus fréquemment utilisées pour le collage de composites sont les résines époxydes. Les deux principales gammes d'adhésifs les plus utilisées au niveau mondial pour le collage des composites en aéronautique sont celles de la société Loctite Aerospace (anciennement DEXTER) et celles de la société Hexcel (qui a repris les adhésifs en films Redux de la société Ciba).

c) Traitements de surface

L'emploi d'un primaire d'adhésion destiné à favoriser l'interpénétration des réseaux d'adhésif et de polymère peut également être envisagé. Celui-ci a pour but de plastifier le réseau macromoléculaire afin de faciliter la diffusion de l'adhésif dans le réseau. Il a également été démontré que les traitements par plasma amélioreraient de façon significative l'adhérence du joint sur le substrat. Cependant, l'expérience a montré que ces derniers étaient particulièrement efficaces dans le cas des matrices thermoplastiques.

III. CARACTERISATION DES ASSEMBLAGES COLLES

III.1 Tests mécaniques usuels

La plupart des tests mécaniques relatifs aux assemblages collés, le plus souvent désignés à tort « tests d'adhérence », sollicitent l'ensemble de l'assemblage: substrats, adhésif et interfaces (cf. figure 23). **Les résultats de ces essais, exprimés sous la forme d'une force ou d'une contrainte de rupture, sont alors représentatifs du comportement mécanique global de l'assemblage lors de la rupture.**

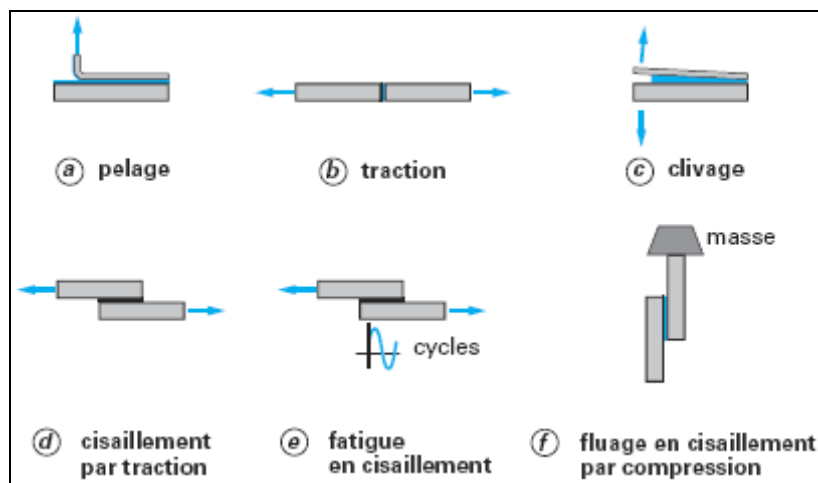


Figure 23 : Tests mécaniques usuels d'assemblages collés

Sous l'effet du vieillissement, les ruptures sont souvent mixtes, cohésives et adhésives, dans le joint collé. **Les essais de cisaillement et de pelage après vieillissement ou conduits in situ en ambiance hygro-thermique permettent alors de mieux appréhender la résistance interfaciale sans toutefois pouvoir mesurer l'adhérence.** Comme les valeurs de résistance des assemblages collés diminuent dans le temps, ces essais mis en œuvre dans ces conditions opératoires sont qualifiés d'essais de durabilité.

III.2 Clivage

Les tests d'ouverture du joint ou de clivage sont les mieux adaptés pour l'étude de la durabilité des assemblages collés. Ils permettent de mesurer le taux critique de restitution de l'énergie et son évolution dans le temps sous l'effet du vieillissement. Ils consistent, d'une manière générale, à évaluer la propagation dans le temps d'une fissure au sein d'un joint collé. Par rapport aux autres tests, ils concentrent principalement les contraintes à l'interface de même que la localisation de la rupture. Néanmoins, en cas de rupture cohésive de l'adhésif dans le joint, ces tests ne permettent pas d'établir l'adhérence et sa durabilité.

Dans le cas des joints adhésifs structuraux, deux types de tests de clivage sont couramment utilisés.

III.2.1 Test de clivage à force imposée

Lors du test du cantilever (double cantilever beam : DCB), la propagation de la fissure dépend simultanément de la force imposée et du vieillissement (cf. figure 24).

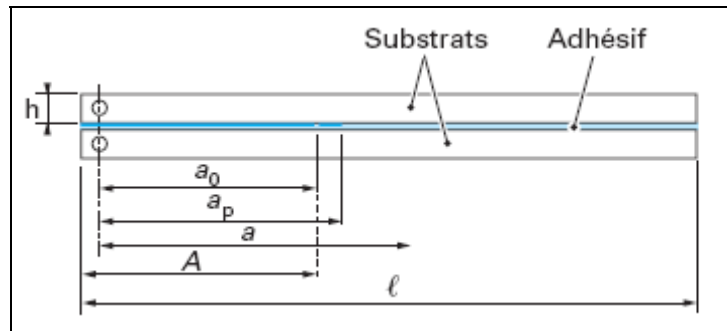


Figure 24 : Test du double cantilever (DCB)

III.2.2 Test de clivage à déplacement imposé

Le clivage à déplacement imposé consiste le plus souvent à exercer sur un assemblage métal/polymère/métal une sollicitation de clivage à l'aide d'un coin, entre les deux substrats métalliques, afin de créer une fissure initiale de longueur a_0 au sein de l'adhésif. Après une période de stabilisation de la fissure, l'éprouvette partiellement clivée est placée dans un environnement, supposé agressif pour le joint, de façon à réactiver la propagation de fissure au sein de l'adhésif ou à l'interface (cf. figure 25).

Cette nouvelle extension de la fissure d_a est suivie au cours du temps et elle est alors symptomatique de la résistance à la fracture du joint collé dans ce milieu. Si les conditions sont réunies pour générer une rupture à l'interface joint/substrat, ce test peut alors permettre de comparer l'influence de différents traitements de surface sur les propriétés d'adhésion s'exerçant à l'interface.

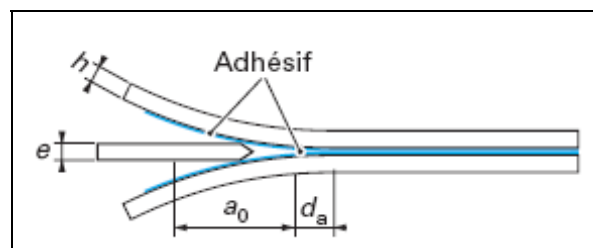


Figure 25 : Test de clivage en coin

III.3 Torsion

Ce test, dit de « Napkin-ring », est basé sur l'emploi d'un cylindre d'aluminium collé sur une plaque de composite. Lors du test, le cylindre aluminium est fixé sur un arbre entraîné par un moteur pas-à-pas. La plaque de composite est solidarifiée à un socle fixe, sur lequel sont fixées des jauges de contraintes pour mesurer le couple résultant de la sollicitation en fonction du temps (cf. figure 26).

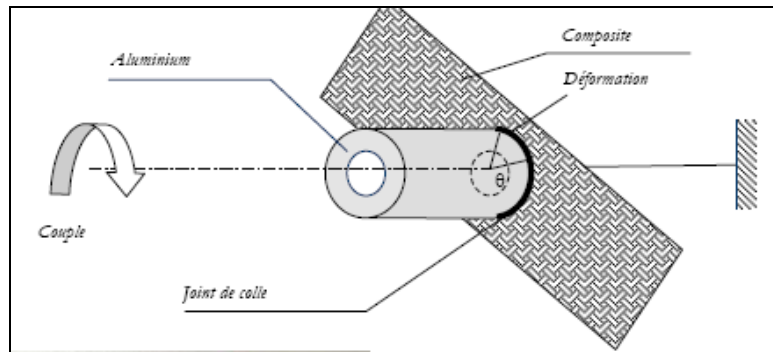


Figure 26 : Schéma de principe du test de « Napkin-ring »

III.4 Essai ARCAN

Afin d'étudier le comportement de l'adhésif sous différentes sollicitations complexes, un système de fixation de type ARCAN a été développé par Cognard et al³³. Ce dispositif, qui s'adapte sur une machine de traction universelle permet de combiner les composants de traction ou compression aux composantes de cisaillement (cf. figure 27).

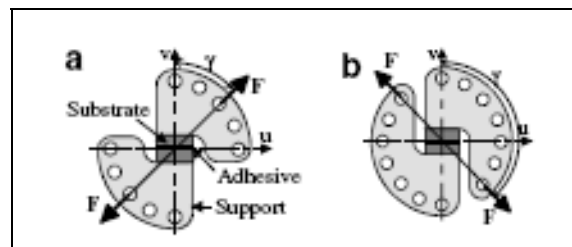


Figure 27 : Systèmes de fixation ARCAN

III.5 Contrôle non-destructif

Les contrôles non-destructifs rassemblent l'ensemble des techniques permettant de tester un assemblage collé sans le détruire, d'évaluer son aptitude au bon fonctionnement sans altérer sa tenue de service.

L'assemblage peut être sollicité par un rayonnement électromagnétique, une vibration mécanique, une sollicitation mécanique ou un champ magnétique. La présence de défauts génère alors des perturbations qui sont révélées par des capteurs. La plupart des méthodes détectent des défauts surfaciques ou débouchant en surface. Moins nombreuses sont celles qui détectent les défauts en volume, cas des **ultrasons** et des **rayonnements ionisants**.

Le secteur aéronautique reste l'utilisateur le plus important. Toutes les techniques sont employées à un stade ou à un autre, suivant le degré de criticité des composants. Concernant les défauts de collage tels que l'absence de colle, des défauts d'adhésion

³³ J.Y. Cognard, "A study of non-linear behaviour of adhesively bonded composite assemblies", Composites structures, 2006, 76, 34-46.

ou une fissuration de la colle au sein de joints de recouvrements par exemple, les ultrasons et la thermographie infrarouge sont les deux techniques les plus couramment employées.

Concernant les contrôles par ultrasons, une nouvelle technique à couplage d'air permet le contrôle sans le recours habituel aux liquides ou aux gels de couplage entre le transducteur d'ultrasons et l'éprouvette. La figure 28 compare les balayages d'un joint à recouvrement collé en aluminium au moyen de transducteurs plongeurs classiques (c.-à-d. couplés à l'éprouvette par l'intermédiaire de l'eau) à celui obtenu au moyen de transducteurs à condensateurs micro-usinés couplés dans l'air.

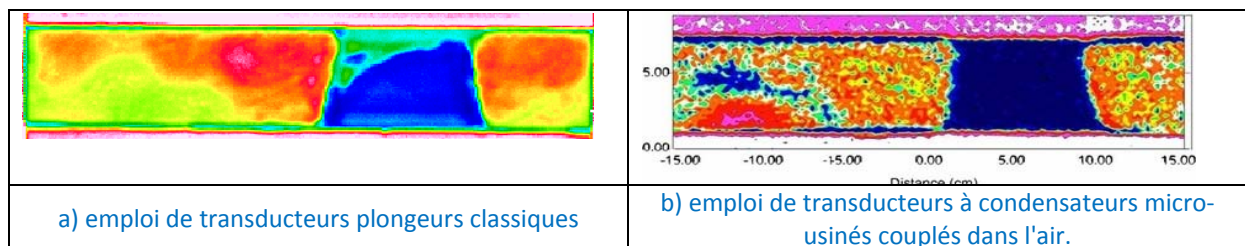


Figure 28: Balayage aux ultrasons d'un joint à recouvrement collé en aluminium

Les zones en blanc/rose indiquent une forte réception d'amplitude de part et d'autre de la ligne d'assemblage du joint à recouvrement. Les zones orange/jaune sont celles d'un bon collage. Les zones bleu/noir montrent une zone de décollement trapézoïdale créée artificiellement. La correspondance évidente entre les deux images montre que les transducteurs sans contact, couplés dans l'air, peuvent donner des résultats semblables au balayage classique par immersion.

IV. VIEILLISSEMENT DES ASSEMBLAGES COLLES

La durabilité des assemblages structuraux est un problème récurrent, d'une importance capitale pour les industriels du secteur aéronautique, mais que les scientifiques ont toujours du mal à appréhender en raison notamment de l'hétérogénéité intrinsèque aux mécanismes de dégradation ainsi que d'une possible synergie entre différents les processus de dégradation en présence.

En conditions de service, les assemblages collés structuraux sont généralement soumis à deux types de sollicitations qu'elles soient statiques ou périodiques :

- les contraintes mécaniques,
- les sollicitations environnementales, principalement l'humidité et la température.

L'effet individuel ou combiné de ces sollicitations modifie non seulement le comportement de l'adhésif de l'assemblage mais agit également sur les interactions interfaciales et les forces d'adhésion. Ces sollicitations sont donc les facteurs de la diminution de la résistance mécanique des assemblages, de la perte de la fonction adhérence et éventuellement d'une diminution de la durée de vie des assemblages collés.

Les paramètres qui gouvernent le vieillissement des assemblages collés ont largement été étudiés en raison des contraintes sécuritaires sévères qui peuvent exister en aéronautique. Dans la suite de ce paragraphe, nous aborderons les différents mécanismes de dégradation, liés soit à des vieillissements environnementaux, soit à l'action de sollicitations mécaniques extérieures.

IV.1 Sensibilité aux facteurs environnementaux

IV.1.1 Vieillissement hygrothermique

La littérature concernant le vieillissement d'assemblages collés en milieu humide est pléthorique. Les manifestations du vieillissement et leur caractérisation sont dépendantes de nombreux paramètres intrinsèques aux matériaux utilisés, de la mise en œuvre, des traitements de surface des substrats³⁴. La cinétique de dégradation dépend aussi du milieu (acide/neutre/basique, pourcentage d'humidité, température...) ^{35,36,37}.

a) Au niveau du joint en masse

La nature plus ou moins polaire d'un adhésif (selon les groupes chimiques le constituant) lui confère naturellement une sensibilité particulière pour des solvants polaires, comme l'eau³⁸. Cette sensibilité se traduit par la pénétration de molécules du solvant dans le polymère, on parle d'absorption.

³⁴ A. A. Roche, J. Bouchet, and S. Bentadjine, International Journal of Adhesion and Adhesives **22**, 431-441(2002).

³⁵ E. H. Andrews and A. Stevenson, Journal of Adhesion **11**, 17-40 (1980)

³⁶ S. B. Joshi, T. F. Gray, W. M. Banks, D. Hayward, R. Gilmore, L. W. Yates, and R. A. Pethrick, Journal of Adhesion **62**, 317-335 (1997)

³⁷ D. R. Arnott and M. R. Kindermann, Journal of Adhesion **48**, 85-100

³⁸ S. Bistac, M. F. Vallat, and J. Schultz, International Journal of Adhesion and Adhesives **18**, 365-369 (1998)

Il a clairement été établi que la température n'a que peu d'incidence sur le taux maximum w_{max} d'absorption d'eau³⁹. En revanche, celui-ci augmente quand l'humidité relative du milieu augmente, suivant une loi en puissance⁴⁰: (cf. figure 29)

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

avec k une constante dépendante de la nature du polymère. Par exemple, pour les polyépoxydes :

$$0,049 < k < 0,066 \text{ et } 1 < n < 1,8.$$

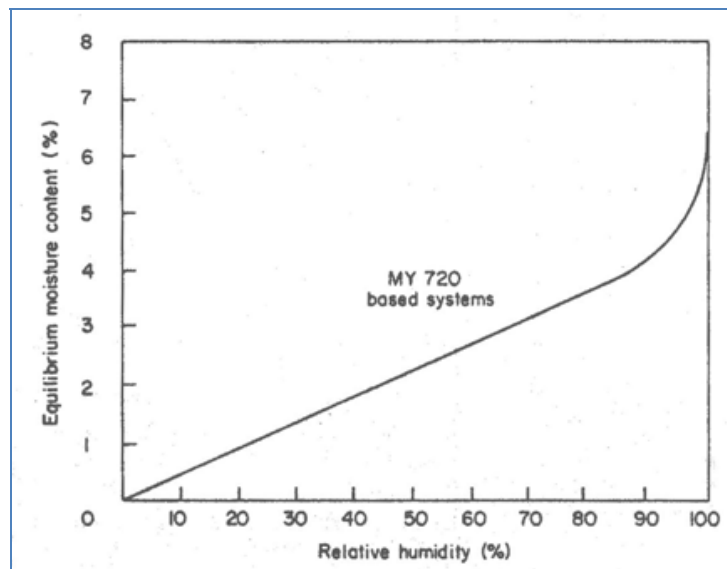


Figure 29 : Taux d'absorption maximal d'un adhésif (MY 720) en fonction de l'humidité relative

Cette absorption de molécules d'eau est due d'une part à l'existence de pores de taille moléculaire (nanocavités) au sein de la structure, mais également à l'affinité de la matrice avec l'eau, notamment grâce aux groupements polaires des chaînes macromoléculaires. Deux sortes de molécules d'eau vont donc coexister dans la matrice^{41,42} (cf. figure 30):

³⁹ J. Verdu, in *Techniques de l'Ingénieur*; Vol. A 3165, 1-6 (1990)

⁴⁰ P. Bonniau and A. R. Bunsell, *Journal of Composite Materials* **15**, 272-293 (1981)

⁴¹ Zhou J., Lucas J.P., "Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy", *Polymer*, 1999, **40**, 5505-5512

⁴² Apicella A., Nicolais L., De Castaldis C., "Characterization of the morphological fine structure of commercial thermosetting resins through hygrothermal experiments", *Advances in Polymer Science*, 1985, **66**, 189-207

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

Le transport de l'eau au sein de la matrice est donc contrôlé essentiellement par la structure de la matrice et par sa polarité. Le modèle de diffusion généralement associé est le modèle de Carter et Kibler à deux phases (n molécules d'eau libres, N molécules d'eau liées). A un instant donné, il y a γn molécules piégées parmi les n molécules libres et βN molécules libérées parmi les N molécules piégées. A saturation, on a $\gamma n = \beta N$ à partir des équations suivantes:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\pi^{3/2}} \left(\frac{\beta}{\beta + \gamma} M_\infty \right) \sqrt{kt} \quad \text{pour } (kt \leq \sqrt{0,7})$$

$$M_t = M_\infty \left(1 - \frac{\gamma}{\beta + \gamma} e^{-\beta t} \right) \quad \text{pour } (kt \geq 1) \quad \text{avec}$$

$$k = \frac{\pi^2 D}{L}$$

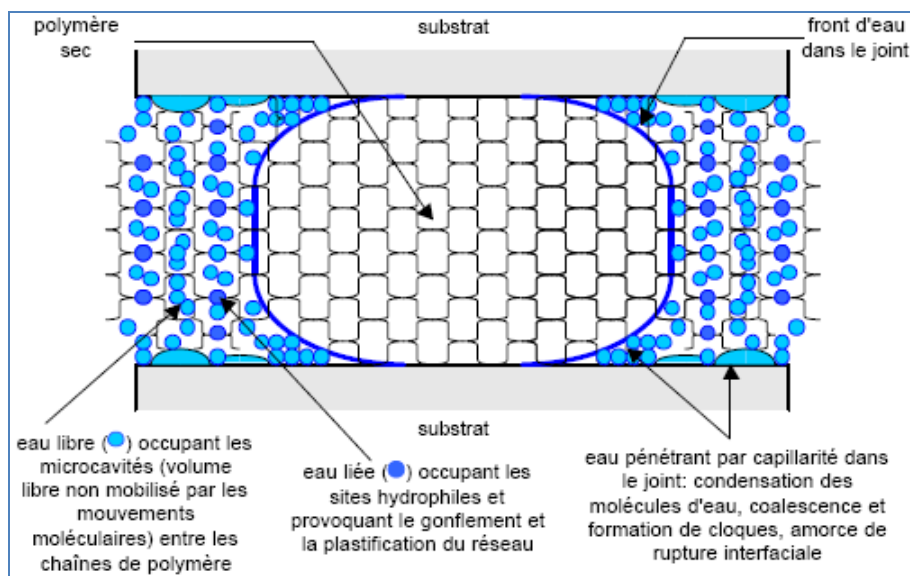


Figure 30 : Schéma récapitulatif des différents modes de pénétration de l'eau dans un assemblage collé⁴³

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

⁴³ M.A. Bruneaux, «Durabilité des assemblages collés : modélisation mécanique et physico-chimique», Thèse de Doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2004.

• une plastification du réseau (vieillessement physique théoriquement réversible)

En effet, l'eau va se fixer sur les sites hydrophiles du polymère et rompre des liaisons physiques inter ou intramacromoléculaires. Il en résulte une augmentation de la mobilité des chaînes^{44,45}, qui se traduit naturellement par un décalage de la température de transition vitreuse vers les basses températures⁴⁶. Cette modification de propriétés viscoélastique a été observée par Montois et al⁴⁷ dans le cas d'un vieillissement d'un réseau modèle époxy-diamine par immersion dans l'eau distillée à 70°C (cf. figure 31).

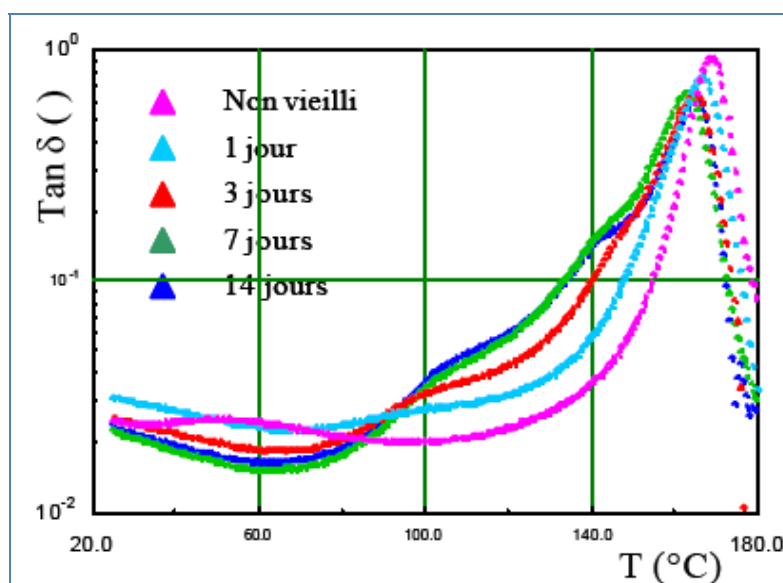


Figure 31 : Evolution de $\tan \delta$ en fonction du temps de vieillissement du réseau époxy massique

Le phénomène de plastification s'accompagne généralement d'une diminution importante des propriétés mécaniques de l'adhésif⁴⁸ (contrainte à la rupture, module d'élasticité), mais aussi d'une augmentation notable de la ductilité.

⁴⁴ Luo S., Leisen J., Wong C.P., "Study on mobility of water and polymer chain in epoxy and its influence on adhesion", Journal of Applied Polymer Science, 2002, **85**, 1-8.

⁴⁵ Fernandez-Garcia M., Chaing M.Y.M. "Effect of hygrothermal aging history on sorption process, swelling, and glass transition temperature in a particle-filled epoxy-based adhesive", Journal of Applied Polymer Science, 2002, **84**, 1581-1591.

⁴⁶ Zhou J., Lucas J.P., "Hygrothermal effects of epoxy resins. Part II: variations of glass transition temperature", Polymer, 1999, **40**, 5513-5522.

⁴⁷ P. Montois, V. Nassiet, Y. Baziard, J.A. Petit, « Vieillessement hygrothermique d'un réseau modèle époxy-diamine. Application à l'étude des joints adhésifs métal/époxy/métal », Actes 16^{ème} Congrès Français de Mécanique, 2003.

⁴⁸ Ivanova K.I., Pethrick R.A., Afrossman S., "Investigation of hydrothermal ageing of a filled rubber toughened epoxy resin using dynamic mechanical thermal analysis and dielectric spectroscopy" Polymer, 2000, **41**, 6787-6796.

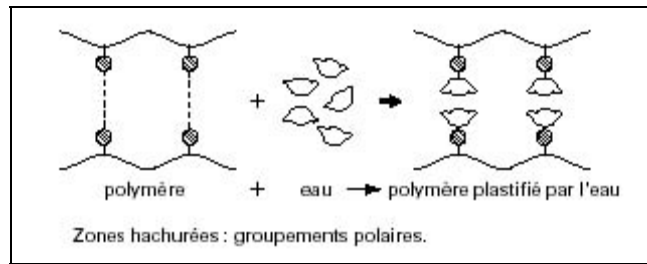


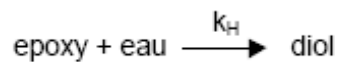
Figure 32 : Plastification des polymères

- **un gonflement du réseau**

La rupture des liaisons physiques conduit également à un relâchement général des mailles du réseau qui favorise encore l'insertion de nouvelles molécules d'eau et le gonflement global du polymère. Dans les joints adhésifs, ce gonflement n'est pas homogène et génère des contraintes mécaniques supplémentaires.

- **une dégradation du réseau par hydrolyse**

D'après des études récentes menées sur des résines époxydes⁴⁹ par A. Tcharkhtchi, des réactions d'hydrolyse peuvent se produire au sein du matériau, au niveau des groupements époxy non réagis. Le mécanisme réactionnel est le suivant:



$$\frac{dC_{\text{diol}}}{dt} = k_H \cdot C_{\text{époxy}} \cdot C$$

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

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

☞ **Pour plus d'information, les lecteurs sont invités à prendre contact avec :**
Abbas Tcharkhtchi (ENSAM- Paris) – abbas.tcharkhtchi@paris.ensam.fr.

⁴⁹ Tcharkhtchi A., Bronnec P.Y., Verdu J. Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol-3,5-2,4-diaminotoluene networks, Polymer, 2000, 41, 5777-5785.

b) Au niveau de l'interface

La zone interfaciale entre le polymère et le substrat est une zone particulière où s'établissent des liaisons physiques ou chimiques polymère/substrat. Cette zone peut constituer une voie préférentielle de diffusion de l'eau par phénomène de capillarité⁵⁰. En effet, l'énergie de surface du substrat peut être assez élevée pour que les interactions eau/substrat se forment au détriment des interactions polymère/substrat. Cet effet peut être particulièrement marqué lorsque la surface du substrat présente des sites polaires hydrophiles⁵¹.

A la surface du substrat, la résine va pouvoir jouer le rôle d'une membrane entre le milieu extérieur et les irrégularités du matériau où l'eau va pouvoir se condenser. La présence d'impuretés à la surface du substrat et l'existence de phénomènes de gonflement différentiel entre la colle et le substrat sont à l'origine de gradients de concentration et d'une pression osmotique élevée entre l'interface et le reste de la résine. Ceci entraîne une accumulation d'eau qui va fragiliser la zone interfaciale. Les risques de décohésion au niveau de l'interface seront donc plus importants (cf. figure 33).

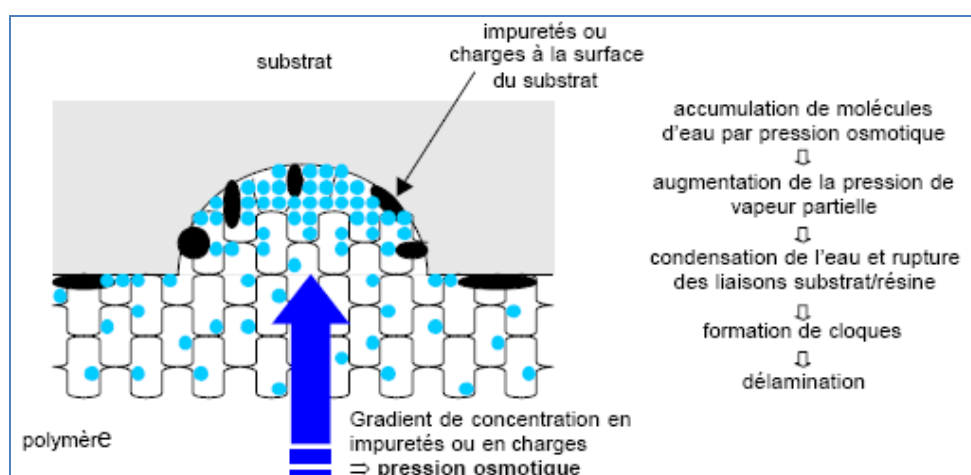


Figure 33 : Schéma montrant la formation de cloques au niveau de l'interface

Une réactivité particulière a été démontrée dans le cas particulier d'un adhésif DGEBA associé à un durcisseur IsoPhorone de DiAmine (IPDA). En effet, il a été démontré que l'amine du durcisseur réagissait avec la couche d'oxyde métallique induisant une diffusion d'organométalliques dans le réseau époxy et par la même un changement considérable de la nature et des propriétés du réseau⁵². Montois et al. a

⁵⁰ Zanni-Deffarges M.P., Shanahan M.E.R., "Diffusion of water into an epoxy adhesive: comparison between bulk behaviour and adhesive joints", International Journal of Adhesion and Adhesives, 1995, 15, 137-142

⁵¹ Cognard J., "Blistering of glass-epoxy amine adhesive joints in water vapour at high pressure. An indication of interfacial crumpling", Journal of Adhesion, 1994, 47, 83-93.

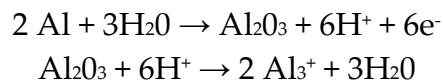
⁵² Bentadjine S., Petiaud R., Roche A.A., Massardier V., Polymer, 2001, 42, 6271.

montré que bien que cette interphase présentait une Tg plus basse, celle-ci conférait au réseau une meilleure aptitude au vieillissement chaud et humide en raison d'une limitation des effets de l'eau sur l'adhésif réticulé.

c) Au niveau d'un substrat métallique

La présence d'eau à l'interphase peut fragiliser la couche superficielle d'oxyde métallique du substrat.

En particulier, quand les surfaces métalliques comportent un oxyde sacrificiel tel que l'oxyde d'aluminium, une réaction entre l'eau et cet oxyde se produit provoquant ainsi la séparation de l'oxyde de l'adhésif suivant la réaction:



Dans le cas d'une liaison aluminium - époxy, il a en effet été démontré que la déstabilisation de la couche d'oxyde d'aluminium résultait d'un mécanisme de rupture alcaline résultant d'une extraction du durcisseur amine de la résine époxy.

d) Au niveau de l'assemblage

Pour déterminer l'évolution des propriétés mécaniques des assemblages dans un milieu humide, des tests mécaniques (pelage, clivage, torsion,...) sont généralement pratiqués sur des éprouvettes de collage vieilles pendant des durées variables (cf. figure 34).

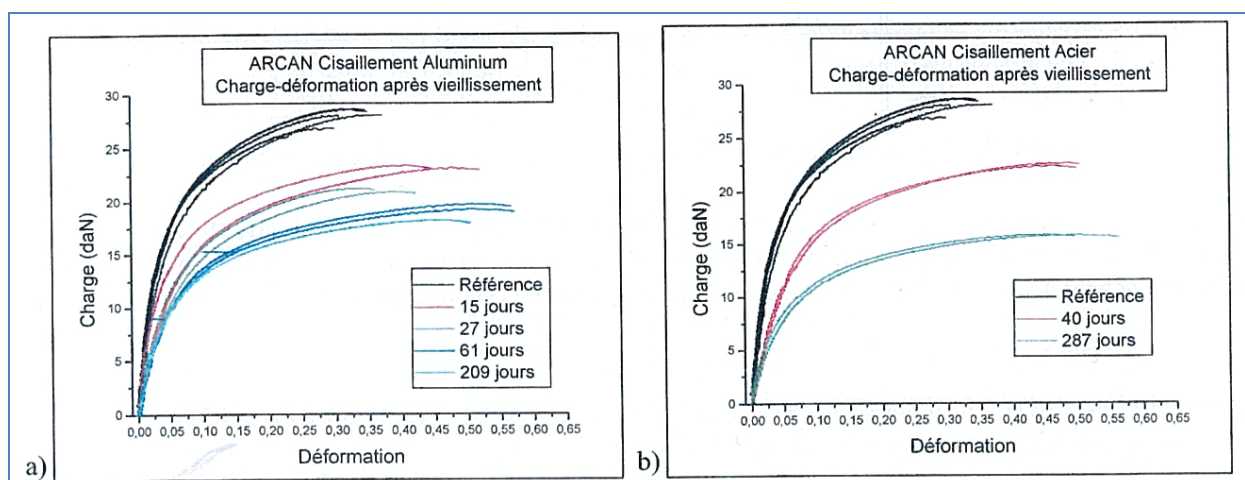


Figure 34: Influence du vieillissement par immersion dans l'eau à 35°C des courbes charge-déformation obtenues en cisaillement sur un montage ARCAN dans le cas de joints métal/époxy⁵³

Les résultats de ces essais sont corrélés aux résultats d'essais gravimétriques permettant de quantifier la contribution de la diffusion aux interphases par comparaison avec la cinétique associée au joint en masse.

Enfin, un suivi de l'évolution du faciès de rupture après vieillissement est également réalisé afin d'identifier la zone à l'origine de l'affaiblissement des propriétés de l'assemblage (joint en masse ou interphase). Les travaux menés par O. Mario ont permis d'identifier une évolution différente des faciès de rupture après vieillissement en fonction de la nature du substrat métallique. Dans le cas d'assemblages basés sur l'emploi de substrats aluminium, il semble que le faciès de rupture reste cohésif quelle que soit la durée du vieillissement (cf. figure 35). L'affaiblissement est donc uniquement dû à la chute de propriétés du polymère.



Figure 35: Evolution du faciès de rupture après vieillissement hygrothermique d'assemblages avec des substrats en aluminium

Dans le cas de l'acier, les observations sont très différentes. Ainsi, dès les premiers temps de vieillissement, une couronne extérieure de rupture adhésive apparaît où le métal est à nu. Cette zone croît avec la pénétration d'eau et pour les longs temps d'immersion, la rupture devient pratiquement essentiellement adhésive (cf. figure 36).

⁵³ O. Mario, « Etude du vieillissement des assemblages structuraux acier/aluminium : influence de l'environnement sur le dimensionnement », Thèse Ecole des Mines de Paris, 2007.

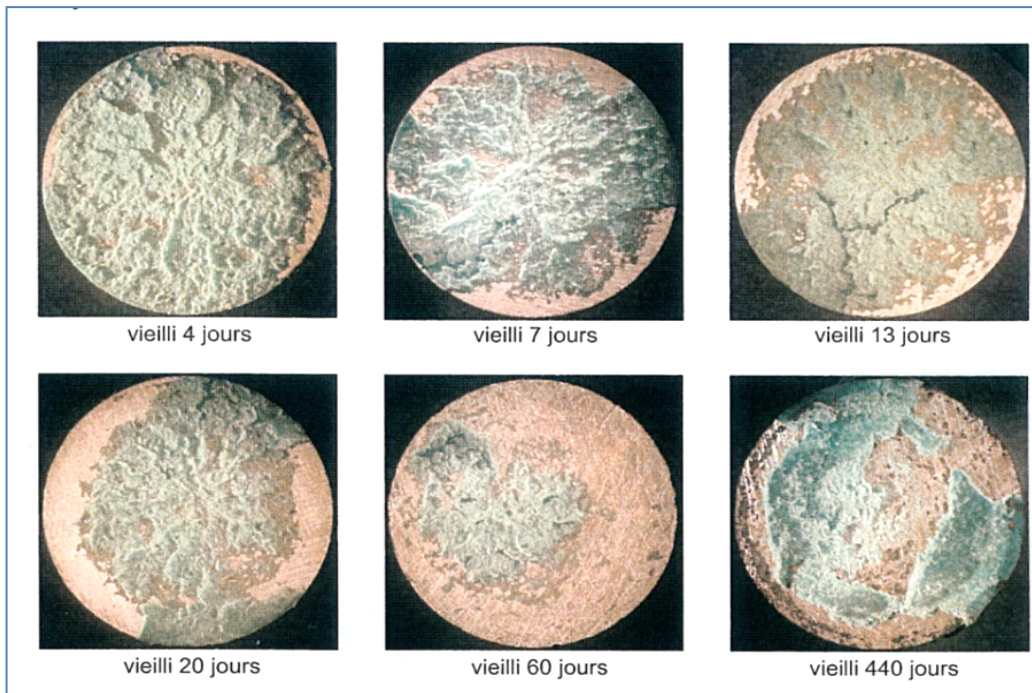


Figure 36 : Evolution du faciès de rupture après vieillissement hygrothermique d'assemblages avec des substrats en acier

Une évolution similaire a été obtenue par S. Popineau⁵⁴ dans le cas d'assemblages cylindre/plaque en aluminium soumis à un cisaillement en torsion. La zone importante de rupture cohésive observée à l'état non vieilli est considérablement réduite après 15 jours de vieillissement et a complètement disparu après 4 semaines d'immersion (cf. figure 37).

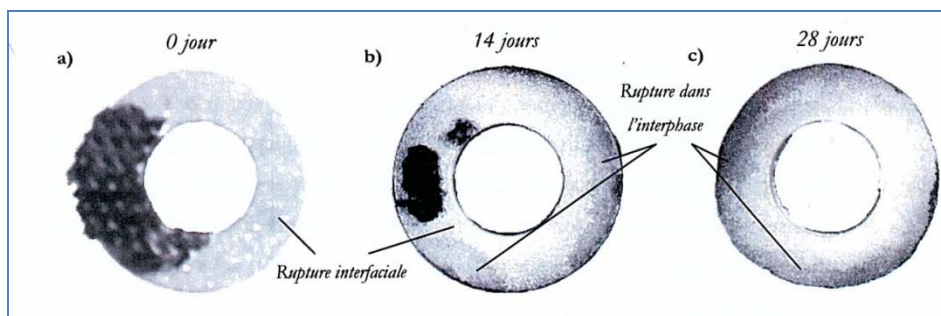


Figure 37 : Evolution du faciès de rupture d'un assemblage soumis à un cisaillement en torsion avant et après vieillissement en immersion

Outre l'humidité, d'autres facteurs environnementaux sont susceptibles d'agir sur l'adhésif induisant des scissions des chaînes macromoléculaires et donc une dégradation du matériau:

⁵⁴ S. Popineau, « Durabilité en milieu humide d'assemblages structuraux collés type aluminium/composite », Thèse de l'Ecole des Mines de Paris, 2005.

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

Cependant, dans le cas des assemblages collés, seuls les bords libres sont exposés à la lumière, et ceux-ci sont de faible épaisseur. Le rayonnement ultraviolet est donc négligeable. De plus, les phénomènes de dégradation thermiques seront plus limités n'intervenant qu'à très haute température dans le cas des thermodurcissables.

IV.2 Vieillissement thermique

Du fait de leur exposition à des températures extrêmes, les adhésifs structuraux sont susceptibles de subir une dégradation thermique (par thermolyse ou thermooxydation dans l'hypothèse où un contact avec l'oxygène est observé) en conditions de service. Ce type de dégradation peut également être initié lors de l'étape de post-cuisson où l'adhésif est exposé à des fortes températures. En effet, dans le cas d'une colle époxyde monocomposant, l'établissement du réseau initial par chauffage du mélange d'une résine de type DGEBA et du durcisseur peut être critique⁵⁵. Bien que cette phase initiale soit de courte durée, le mélange est porté à haute température induisant par la même un risque de perte d'intégrité du réseau.

Etant donné l'importance potentielle de ces phénomènes sur le comportement en service des assemblages collés, il convient donc de les étudier avec attention afin d'identifier leur influence sur la température de transition vitreuse de l'adhésif thermodurcissable. Le vieillissement thermique est en effet un vieillissement chimique qui s'accompagne de modifications structurales irréversibles du réseau macromoléculaire (par opposition au vieillissement physique, majoritairement réversible).

Les effets potentiels d'une dégradation thermique (et/ou thermooxydative) sur un joint massique sont :

- L'oxydation surfacique de l'adhésif (*dans le cas d'une thermooxydation uniquement*)

Ce phénomène, qui s'accompagne généralement d'un changement de couleur de l'adhésif, s'explique par la diffusion de l'oxygène de l'air au sein du polymère suivi

⁵⁵ J. Lemaire, « Préviation du comportement à long terme des matériaux polymères aux propriétés adhésives », Actes JADH 1999, p 49.

par des réactions d'oxydation qui conduisent à la formation d'une couche oxydée en surface^{56,57} (Thin Oxidized Layer, TOL).

- **Scissions de chaînes & réticulation**

Quatre familles de processus peuvent avoir lieu lors du vieillissement thermique sous atmosphère inerte, à savoir les **coupures statistiques** de chaînes, qui interviennent aléatoirement le long du réseau, la **dépolymérisation**, c'est à dire la reformation des unités structurales initiales, la **réticulation** et les **réactions au niveau des groupements latéraux**. D'après Van Krevelen⁵⁸, les effets les plus importants de la dégradation thermique sont la dépolymérisation et les coupures statistiques de chaînes. De même, différents auteurs mettent en évidence la fragilité des nœuds de réticulation et donc l'importance du mécanisme de dépolymérisation. Ceux-ci mettent également en évidence le rôle complexe de l'oxygène, qui aura, selon les composés et les conditions, soit un effet bénéfique, en permettant une sur-réticulation radicalaire, soit un effet dégradant par oxydation.

De nombreuses études ont été menées dans le but de déterminer la nature des mécanismes chimiques de dégradation thermique des adhésifs. La plupart de ces études sont relatives à la DGEBA mais quelques unes s'intéressent au comportement de la TGMDA⁵⁹. Il ressort de ces études que le produit majoritaire de dégradation est **l'eau** par des mécanismes de déshydratation. Il peut s'agir, soit d'une réaction intramoléculaire selon le mécanisme suivant :

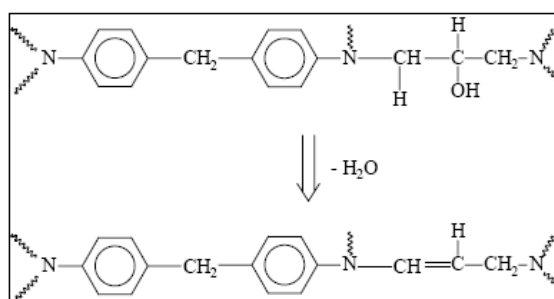


Figure 38 : Mécanisme réactionnel de déshydratation intramoléculaire d'un réseau époxy

⁵⁶ B. Hilaire, "Etude du vieillissement thermique d'une résine polyimide thermostable, l'IP 960", Thèse de Doctorat de l'E.N.S.A.M., Paris, 1991.

⁵⁷ N. Piccirelli, "Propriétés mécaniques et physico-chimiques d'un adhésif structural thermostable : fluage et oxydation", Thèse de Doctorat de l'E.N.S.M.P., Paris, 1997.

⁵⁸ D. W. Van Krevelen "Properties of polymers: their correlation with chemical structure", Ed. Elsevier, Amsterdam, 1990.

⁵⁹ N. Rose, "Etude de la dégradation thermique et du comportement au feu de résines époxydes utilisées dans l'aéronautique", Thèse de Doctorat de l'Univ. des Sci. Et Technol. de Lille, 1995.

A l'issu de ses travaux, Xavier Buch⁶⁰ a conclu à l'existence de deux étapes dans le mécanisme de **dégradation thermique dynamique** du grade Hysol EA9689 (rampe de température jusqu'à 700°C) :

- Une première étape purement **thermique** (jusqu'à environ de 500°C), indépendante de la présence ou non d'oxygène, qui peut donc être associée à des mécanismes de scissions de chaînes par **thermolyse**. Il a également été conclu qu'à la fin de cette première étape de dégradation, plus de 70% de la partie organique de la résine a déjà été dégradé. Le résidu obtenu étant thermostable jusqu'à 700°C en absence d'oxygène, il a été supposé que cette première étape s'accompagnait de **réarrangements moléculaires** et conduisait à la formation d'une structure de type carbonée thermostable.
- Une seconde étape nécessitant de l'oxygène qui, par un processus de **thermoxydation**, conduit à la dégradation totale de la partie organique de l'adhésif.

Ces deux phases peuvent être facilement identifiées sur l'évolution de la perte de masse avec la température obtenue en ATG (cf. figure 39). La première étape de thermolyse laisse supposer que ce grade est stabilisé par un antioxydant.

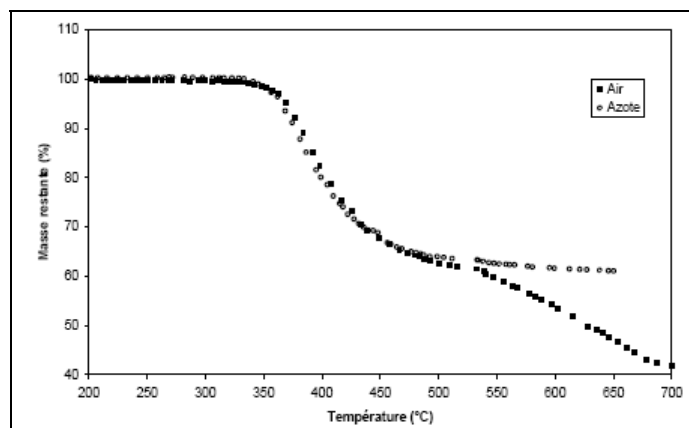


Figure 39 : Comparaison des pertes de masse observées sous air et sous azote dans le cas de la résine époxyde EA9689 commercialisée par Hysol

X. Buch a établi à l'issu de ces travaux un mécanisme global de dégradation thermique des adhésifs structuraux :

- l'effet principal des deux précédents mécanismes est une **dépolymérisation thermolytique** qui conduit à une **plastification du réseau**. Il a également été démontré que les molécules plastifiantes avaient une structure très proche de celles des durcisseurs.

⁶⁰ X. Buch, « Dégradation thermique et fluage d'un adhésif structural époxyde », Thèse Ecole des Mines de Paris, 2000.

- Il y a ensuite **migration de ces molécules plastifiantes du cœur vers la surface** des échantillons. En surface, ces molécules ont un comportement différent selon les conditions de vieillissement.
- Parallèlement à ces phénomènes, il y aurait des **recombinaisons moléculaires** au sein du réseau qui conduisent à la formation d'une structure thermiquement plus stable. Cette espèce thermostable nécessite de l'oxygène pour être dégradée selon un mécanisme de thermo-oxydation.

IV.3 Vieillissement par fluage

Si la littérature abonde de données sur le fluage des polymères massiques, voire si l'on dispose de quelques données sur le fluage des adhésifs massiques, les informations sur le fluage des systèmes adhésifs sont très réduites.

Sous un régime de contraintes statiques (en l'absence de l'effet aggravant de la température et principalement de l'humidité), le système adhésif perd en effet ses performances dans le temps essentiellement par fluage. La figure 40 schématise l'évolution de la déformation en fonction du temps d'application de la contrainte lors d'une sollicitation par fluage.

Les principaux facteurs qui contrôlent les phénomènes de fluage sont les conditions de sollicitation. Comme nous l'avons vu, le caractère viscoélastique des polymères augmente avec la température ce qui accroît la déformation en fluage. Un second paramètre primordial est évidemment la contrainte appliquée. Plus elle sera importante, plus la déformation en fluage sera marquée.

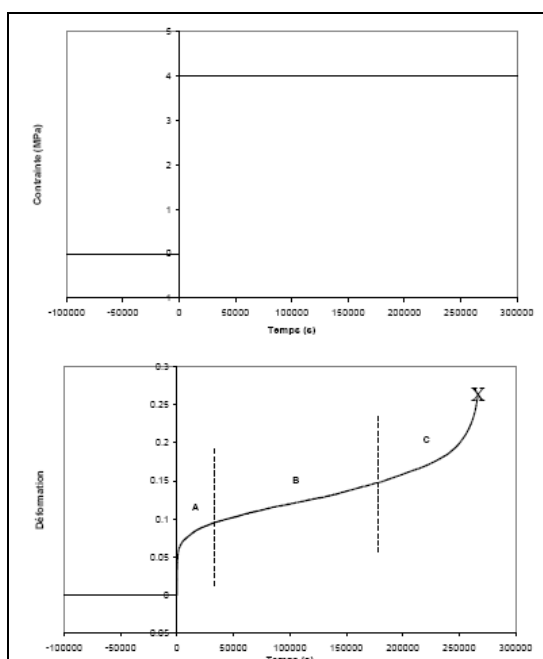


Figure 40 : Evolution de la courbe de déformation en fonction du temps d'application de la contrainte lors d'un essai de fluage

Du fait de leur faible mobilité moléculaire, les polymères thermodurcissables devraient être peu sensibles aux déformations en fluage. Des recherches ont toutefois été engagées afin d'identifier les phénomènes à l'origine de ce comportement.

Li et al.⁶¹ relie le comportement en fluage d'un polymère thermodurcissable à la structure inhomogène du réseau qui serait constitué de régions fortement réticulées dans une matrice de plus faible degré de réticulation. Plus précisément, ils attribuent le fluage à la déformation des interfaces entre les nodules hautement réticulés et la matrice.

X. Buch a développé un modèle simple pour représenter l'évolution de la vitesse de fluage stationnaire d'un adhésif époxy avec la contrainte et la température. Ce modèle a permis de faire différentes hypothèses sur la nature des mécanismes de déformation par fluage. Il a donc été supposé qu'en conditions "douces" (température et contrainte faibles), la déformation au cours du fluage stationnaire serait provoquée par des mouvements locaux des segments de chaînes identiques à ceux décrits pour expliquer la transition β . Par contre, en conditions de fluage plus "sévères" (température et/ou contrainte élevée), la déformation stationnaire serait due à des mouvements des chaînes macromoléculaires sur de longues distances analogues à ceux proposés pour la transition vitreuse.

IV.4 Vieillessement par fatigue

Si l'on dénombre de nombreux travaux sur la rupture par fatigue des polymères et des adhésifs structuraux, en revanche les études sur le comportement sous sollicitations cycliques des assemblages structuraux ont longtemps été limitées⁶², alors qu'elles sont indispensables pour établir des critères de conception des joints adhésifs.

A l'instigation des industries aéronautiques et automobiles, des résultats significatifs sont obtenus depuis seulement quelques années. Kinloch⁶³ a en particulier montré que **les joints adhésifs sont plus sensibles aux contraintes cycliques qu'aux contraintes statiques.**

⁶¹ F. Li, R. C. Larock et J. U. Otaigbe "Fish oil thermosetting polymers: creep and recovery behaviour", *Polymer*, 2000, **41**, 4849-4862.

⁶² I.A. Ashcroft, S.J. Shaw, "Mode I fracture of epoxy bonded composite joints 2. Fatigue Loading", *International Journal of Adhesion & Adhesives*, **22**, 2002, 151-167.

⁶³ M.-L. Abel, A.N.N. Adams, A.J. Kinloch, S.J. Shaw, J.F. Watts, "The effects of surface pretreatment on the cyclic-fatigue characteristics of bonded aluminium-alloy joints", *International Journal of Adhesion & Adhesives*, **26**, 2006, 50-61.

De façon générale, on note deux types de recherche sur le comportement en fatigue des joints adhésifs :

- **celles qui s'intéressent à la phénoménologie de la propagation de la fissure**, Cette approche, généralement couplée à un vieillissement humide⁶⁴ (cf. figure 41), permet de comprendre l'effet des contraintes cycliques.

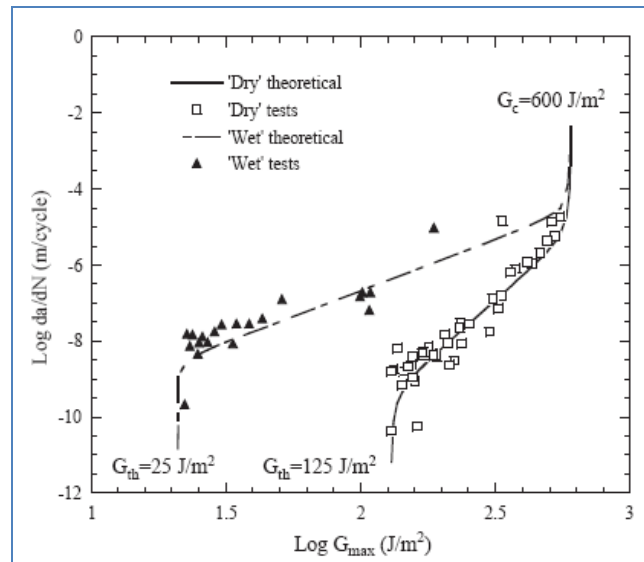


Figure 41 : Comparaison des résultats de modélisation aux résultats expérimentaux obtenus lors d'essais de fatigue sur éprouvettes TDCB placées en milieu sec et en milieu humide

Sur la figure 42, une longévité en fatigue des joints collés acier/époxy supérieure à celle des joints soudés d'acier dans des configurations identiques d'essai a été mise en évidence⁶⁵.

⁶⁴ H. Hadavinia, A.J. Kinloch*, M.S.G. Little, A.C. Taylor, "The prediction of crack growth in bonded joints under cyclic-fatigue loading I. Experimental studies", International Journal of Adhesion & Adhesives, **23**, 2003, 449–461.

⁶⁵ J.-A. Petit, Y. Baziard, V. Nassiet, B. Hassoune-Rhabbour, « Durabilité des assemblages collés – Etude », Techniques de l'Ingénieur, COR 160.

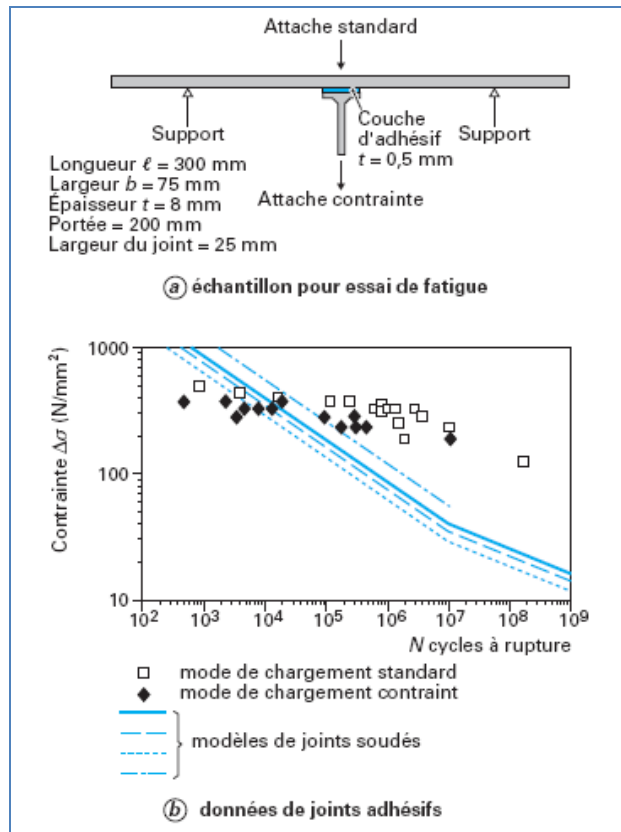


Figure 42 : Fatigue à sec d'assemblages collés acier/époxy comparée à celle d'assemblages soudés équivalents

- **celles qui font appel à la mécanique de la rupture.**

Cette approche, destinée à la prédiction des durées de vie, s'appuie pour la partie expérimentation sur des essais classiques de propagation de fissure.

V. UN EXEMPLE DE COLLAGE STRUCTURAL HORS-AERONAUTIQUE

L'exemple présenté ici a pour but de décrire les différentes étapes du développement d'une solution collage, nécessaires pour garantir les niveaux de performance et de durabilité attendus, sur une production à l'échelle industrielle.

Nous aborderons donc les phases de sélection des colles, de qualification des lots de colle, de la mise en place d'un process de mise en œuvre, et des études de vieillissement.

V.1 Présentation - Spécification du besoin collage:

Cette étude collage s'inscrit dans le cadre de la réalisation du laser mégajoule (LMJ), en cours de construction sur le site CEA du CESTA près de Bordeaux. Le projet LMJ a pour objectif d'obtenir en laboratoire, à l'échelle microscopique, la fusion d'atomes de la famille de l'hydrogène (mélange de quelques dixièmes de milligrammes de Deutérium - Tritium (DT)). Ces expériences de physique seront confrontées aux résultats des simulations numériques issus des modèles très complexes de physique des plasma, développés par les équipes du CEA / Ile de France. Ces expériences permettront par ailleurs de servir la recherche fondamentale en astrophysique, la création d'énergie par fusion, l'étude des matériaux et bien sûr, les domaines de l'optique et des lasers.

Le Laser MégaJoule sera constitué de 240 faisceaux laser qui convergeront vers le centre du bâtiment dans une chambre d'expérience de 10 m de diamètre placée sous vide et délivreront leur énergie (1.8 MJ) à la longueur d'onde de 351 nm sur une microcible de 2 mm de diamètre, contenant l'infime quantité de DT.

Chacun des faisceaux laser est constitué d'un générateur d'impulsions, d'un ensemble de blocs amplificateurs, de lentilles, de miroirs et d'une cible laser. L'amplification du faisceau s'effectue grâce à quatre traversées de plaques amplificatrices.

Ces plaques amplificatrices sont constituées de verre laser dopé au néodyme. Elles sont de plus entourées de barreaux de verre laser dopé au cuivre, dont le rôle est de piéger et d'éliminer les oscillations parasites qui se propagent dans les plaques lors de l'amplification du signal laser. Ce procédé est nommé « cladding » et les plaques sont dites « claddées » (Figure 43).

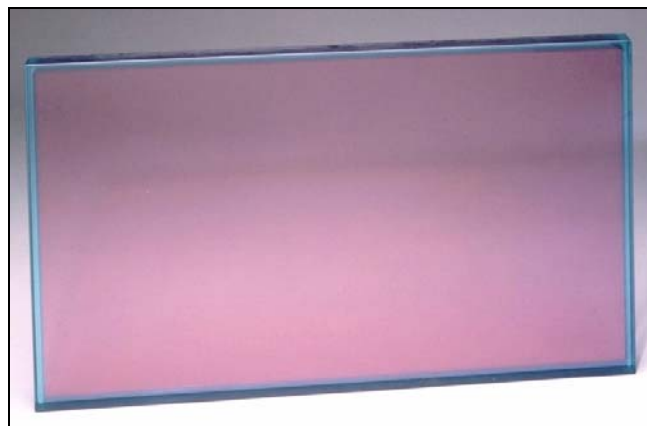


Figure 43 : Plaque de verre claddée (dimensions 800mmx450mmx40mm)

L'assemblage des barreaux autour des plaques amplificatrices est réalisé par collage, c'est cette opération qui fait l'objet de l'étude présentée ici.

La colle utilisée pour le cladding a ainsi pour fonction de :

- réduire les réflexions parasites qui limitent le gain de l'amplification,
- assurer l'adaptation d'indice de réfraction entre les deux verres laser,

- amortir le choc thermique dû à l'absorption de chaleur pendant le tir.

V.2 Sélection d'une colle - Caractérisation et qualification des lots de colle.

Pour répondre aux exigences décrites ci-dessus, le CEA a sélectionné une colle époxyde bi-composant de type DGEBA (composant A), réticulée avec un durcisseur de type alkyl éther amine (composant B).

Cette colle, que l'on nommera colle « cladding » a été choisie pour :

- son indice de réfraction ($n=1.5299 \pm 0.003$),
- sa température de transition vitreuse de $30^\circ \pm 3^\circ\text{C}$. Cette température est suffisamment basse pour permettre une dissipation d'énergie dans le joint de colle et amortir le choc thermique lié au tir laser, sans pour autant entraîner un fluage important de la colle sous contrainte mécanique,
- sa transparence aux radiations UV,
- la possibilité de l'appliquer dans des épaisseurs de l'ordre de 10 à 15 μm .

En phase de développement, nous nous sommes plus particulièrement attaché à déterminer les rapports de stœchiométrie entre des parties A et B de la colle, ainsi que les conditions de mélange et de réticulation. En effet, ces paramètres conditionnent l'indice de réfraction de la colle cladding, caractéristique fonctionnelle prioritaire.

Ces études ont permis de déterminer les conditions expérimentales conduisant à une évolution optimale de l'indice de réfraction de la colle en fonction du temps au cours de la réticulation (Figure 44). Ces résultats permettent aussi de définir des domaines de tolérance pour l'acceptation des lots de colle

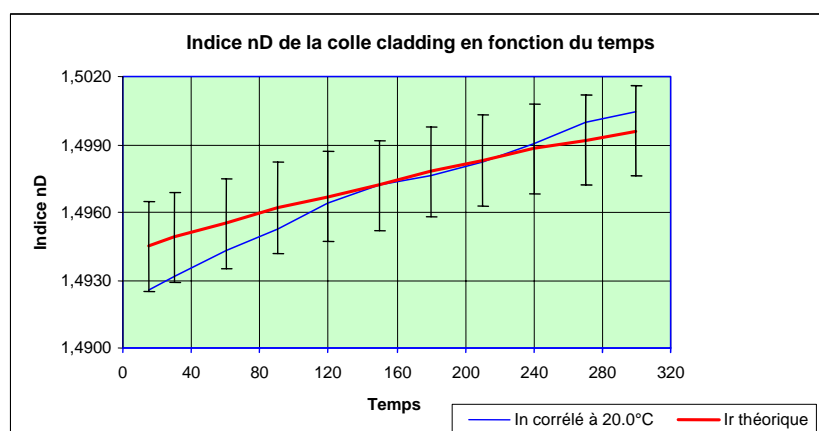


Figure 44 : Evolution de l'indice de réfraction du mélange A+B de la colle « cladding » durant la réticulation

Lors du fonctionnement du laser, l'assemblage collé « cladding » est soumis à des flashes lumineux très intenses de 20J/cm² pendant 0.5 ms. Ces agressions entraînent

dans la colle des phénomènes de pyrolyse et de photolyse. Afin de limiter l'importance de ces processus sur la durée de vie de l'assemblage, la colle doit être transparente aux UV (réduction de la photolyse). La colle a donc aussi été sélectionnée suivant ce critère de transparence UV, propriété qui est vérifiée sur chaque lot de colle avant utilisation.

En phase de production des plaques amplificatrices, chaque lot de colle cladding fait l'objet d'une série de caractérisations (recette produit). Ainsi, les propriétés des composants A et B, puis du mélange A+B, sont comparés aux spécifications établies durant la phase de développement et répondant au cahier des charges.

Les principales caractérisations concernent:

- l'indice de réfraction en fonction du temps du mélange A+B,
- l'indice de réfraction après recuit du mélange,
- la dureté shore avant et après recuit du mélange,
- la stabilité thermique par DSC,
- les spectres d'absorption UV, visible et IR, des constituants A et B, du mélange et du matériaux final après recuit.

L'évaluation de la dureté shore permet de caractériser la résistance à la pénétration d'un polymère. Elle permet ici, d'une part, de contrôler la conformité du lot de colle, et d'autre part, de vérifier que le rapport de mélange A + B spécifié dans la gamme de fabrication a été respecté.

L'analyse en DSC permet de déterminer la température de transition vitreuse obtenue avec un nouveau lot, et de statuer sur son acceptation.

Les analyses spectroscopiques permettent de s'assurer de la conformité de la structure chimique des constituants de la colle, et de réaliser leur traçabilité.

Enfin le suivi de l'indice de réfraction lors du durcissement du mélange révèle l'homogénéité du mélange A+B et le respect de la stœchiométrie.

V.3 Mise en place d'un procédé de mise en œuvre - Spécificités liées au « cladding ».

Comme tout collage à base d'adhésif thermodurcissable, les phases essentielles sont :

- la préparation des surfaces à coller,
- la préparation de la colle,
- l'encollage,
- l'étape de durcissement.

La spécificité du collage « cladding » est de devoir garantir, en plus de performances en adhésion, la tenue de la colle au flux laser.

V.3.1 Préparation des surfaces et de la colle

Afin d'optimiser l'adhésion entre la colle et le verre des plaques amplificatrices et des barreaux, le CEA a mis en place un traitement de ces surfaces:

- attaque acide,
- rinçage à l'eau désionisée,
- traitement silane en milieu acide,
- rinçage à l'eau désionisée puis à l'alcool,
- séchage des pièces,
- collage.

Pour permettre une tenue au flux satisfaisante, la colle a été sélectionnée parmi les plus transparentes aux UV. Cette précaution n'est pas cependant suffisante, la tenue au flux exige de préparer une colle exempte de défauts. En effet, les impuretés ou les poussières, concentrent localement une absorption parasite d'énergie du flash laser dans la colle, entraînant des risques de dégradation par pyrolyse. On peut observer sur la Figure 45 les effets du flux laser sur des films polymères non traités.

Pour remédier à ces dégradations et limiter les traces d'impuretés dans la colle, celle-ci est filtrée avant utilisation sur un tamis de $0.5\mu\text{m}$. Par ailleurs, toutes les opérations de traitement de surface et d'encollage sont effectuées en salle blanche (Figure 46).



Figure 45 : Exemple de matériaux polymères dégradés par les lampes flash



Figure 46 : Préparation de la colle en salle blanche

Pour valider ces procédures de sélection et de mise en œuvre, des études de vieillissement sous lampes flash ont été menées et se sont révélées positives. La colle supporte une exposition à 10000 tirs sans dégradation sensible.

V.3.2 Prise en compte des étapes de nettoyage et de polissage :

Durant leur fabrication, les plaques amplificatrices subissent des opérations de nettoyage et de polissage. Pour certaines de ces manipulations, les plaques sont déjà « claddées ». Cela implique que la colle « cladding » est susceptible d'être en contact avec des agents chimiques agressifs. Il est donc indispensable de tester la résistance de la colle époxyde sélectionnée aux agents chimiques utilisés pour le traitement des optiques, afin d'évaluer les risques de dégradation et éventuellement de dresser une liste des produits « interdits ».

Cette étude a consisté à immerger des films de colles dans 22 produits différents. La stabilité de la colle vis à vis de ce type d'agression a été caractérisée par suivi de la masse des échantillons de colle, de leur aspect visuel, et de leur spectre infra-rouge.

Sur les figures 47 à 49, on constate par exemple que la colle reste stable après immersion dans des solvants du type acétone ou éthanol. Elle commence à se dégrader dans le propanol et les alcools dénaturés. L'acide acétique et le méthanol, entraînent des dégradations importantes, se traduisant par des spectres de la colle très modifiés.

Ce type de caractérisation a permis de proposer une liste de produits de nettoyage et de polissage utilisables, et de définir les conditions d'exposition acceptables pour la colle cladding.

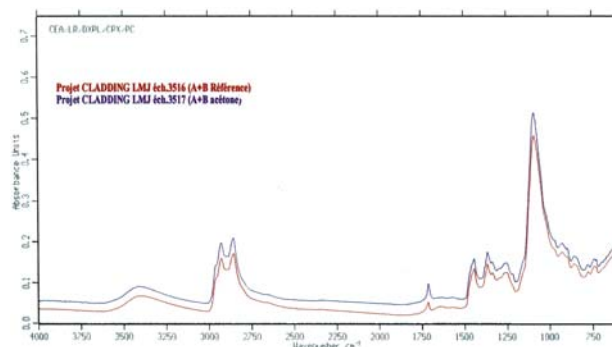


Figure 47 : Spectres IR de films de colle cladding après immersion dans l'acétone

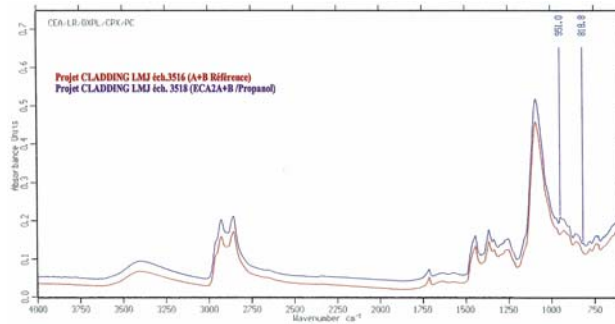


Figure 48 Spectres IR de films de colle cladding après immersion dans le propanol

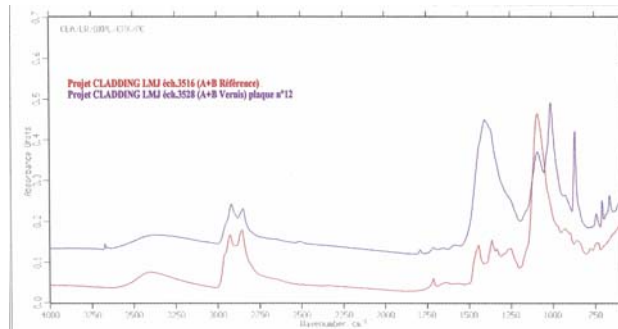


Figure 49 : Spectres IR de films de colle cladding après immersion dans l'acide acétique

V.4 Evaluation de la tenue mécanique.

Durant sa durée d'utilisation, la colle « cladding » devra supporter le poids des plaques amplificatrices en verre. Cette contrainte est d'autant plus importante pour les zones inférieures, pour lesquelles le poids supporté par la colle est de l'ordre de 160 kg sur une surface de quelques cm² et sur une épaisseur de 10 à 15µm. Le risque est de faire fluer la colle, dont la température de transition vitreuse est relativement basse (T_g : 30°C).

Par ailleurs, les conditions de températures et d'hygrométrie rencontrées lors des phases de transport et de stockage avant utilisation, peuvent accélérer les phénomènes de dégradation des propriétés mécaniques de la colle. Un programme de vieillissement sur des assemblages d'éprouvettes en verre collées à l'aide de l'époxyde de cladding, a été entrepris. Deux conditions de vieillissement ont été retenus 25°C / 50%HR et 50°C / 95%HR.

Les assemblages ont été testés en traction à des températures de 0°, 21° et 50°C, et ont mis en évidence une dégradation des propriétés dans le cas du vieillissement en température humide, dès un mois de stockage.

Par ailleurs, afin d'évaluer le phénomène de fluage, il a été imaginé un montage représentatif des contraintes mécaniques subies par la colle après assemblage (voir Figure 50). Deux éprouvettes en verre de forme trapézoïdale, sont collées à l'aide de l'époxyde de cladding, et mises sous contrainte. Un rugosimètre est utilisé afin de

suivre l'évolution de l'alignement des deux faces supérieures des éprouvettes en verre. L'apparition d'un décrochement traduit le glissement des éprouvettes l'une par rapport à l'autre, caractéristique du fluage de la colle entre les deux blocs de verre.

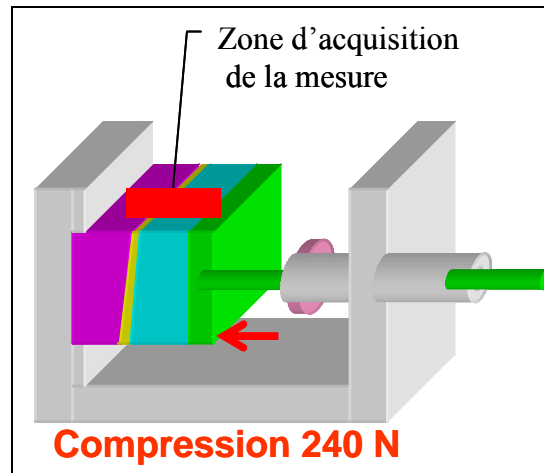


Figure 50 : Test de fluage de la colle entre deux éprouvettes de verre sous contrainte

La mesure est réalisée sur des assemblages vieillis sous charge, en ambiance sèche (25°C et 50% HR), ou humide (50°C et 95% HR). La mesure est réalisée à 60°C en ambiance sèche ou humide en fonction de la nature du vieillissement. Sur la Figure 51 sont regroupés les profils observés en fonction des conditions de vieillissement. On constate que le collage est très sensible à la reprise hydrique en température, tandis qu'en ambiance sèche, l'assemblage n'évolue pas, malgré une température de stockage supérieure à la Tg.

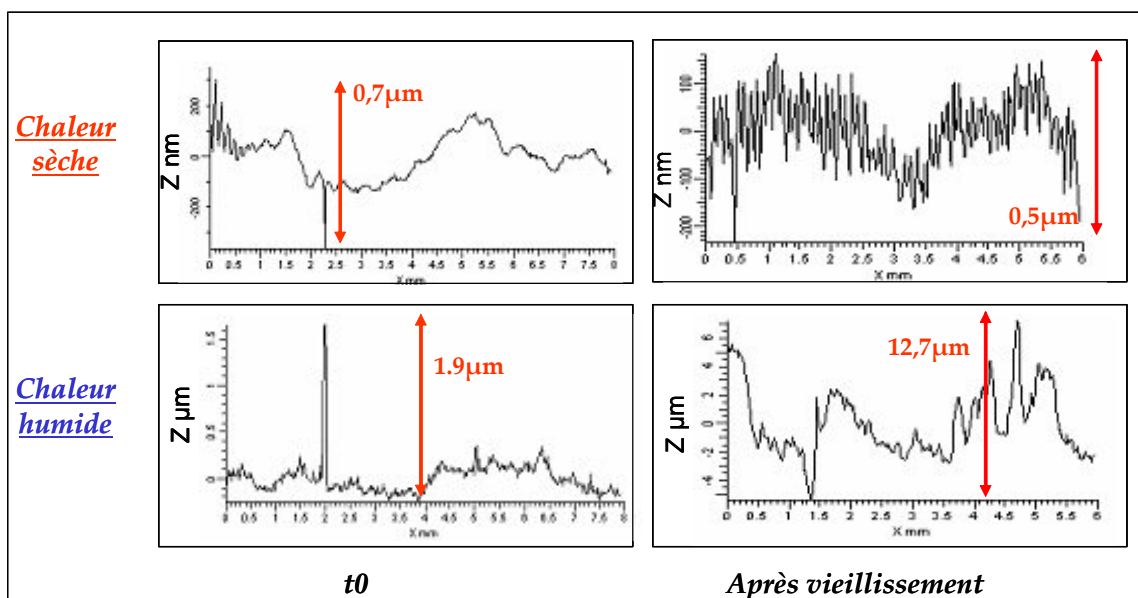


Figure 51 : Mise en évidence du glissement sous charge entre deux éprouvette de verre collées

Ces constatations ont conduit à préconiser des conditions de température et d'hygrométrie précises lors des phases de transport et d'assemblage des plaques claddés.

V.5 Conclusion :

Cette étude a permis de développer les différentes étapes des études menées au CEA pour la mise en place d'une solution de collage, pour des optiques soumises à d'importantes expositions à des flashes laser.

Il a été mis en évidence l'intérêt de procédés de préparation et de mise en œuvre spécifiques pour cette application, ainsi que des caractérisations chimiques et physiques permettant de d'évaluer puis de tracer les propriétés de la colle. Ces études ont permis de garantir les performances et la durabilité des assemblages, réalisés dans le cadre d'une production en série.

Cette solution de collage est actuellement la voie nominale choisie par le CEA pour la construction du Laser Mega Joule

**☞ Pour plus d'information, les lecteurs sont invités à prendre contact avec le CEA :
Jean Félix SALAS – jean-felix.salas@cea.fr.**

VI . CONCLUSION

L'évolution des techniques d'assemblage accompagne la généralisation des systèmes multimatériaux développés pour répondre aux exigences croissantes du secteur aéronautique. Dans ce contexte, l'assemblage par collage qui était initialement destiné aux structures secondaires tend à se développer au niveau des structures primaires du fuselage.

Bien que cette technique suscite actuellement un vif intérêt en raison de l'allègement des structures qui lui est associé, une attention particulière doit être portée à la durabilité des assemblages collés en conditions de service. La présence d'interfaces à diverses échelles, met en jeu des phénomènes spécifiques, particulièrement sensibles à l'environnement et aux effets de synergie.

L'effet individuel ou combiné de divers types de sollicitations (notamment les contraintes mécaniques et les sollicitations environnementales) modifie non seulement le comportement de l'adhésif mais agit également sur les interactions interfaciales et les forces d'adhésion. Ces sollicitations sont donc les facteurs de la diminution de la résistance mécanique des assemblages, de la perte de la fonction adhérence et par la-même d'une diminution de la durée de vie des assemblages collés.

Le vieillissement hygrothermique est connu comme l'un des facteurs les plus endommageant pour les assemblages collés. Celui-ci induit des modifications de propriétés au niveau de toutes les zones de l'assemblage.

Le premier facteur à l'origine d'une décohésion interfaciale entre adhésif et substrat est la **diffusion d'eau au niveau de l'interphase**. Celle-ci est en effet susceptible d'induire une hydrolyse des liaisons entre l'adhésif et le traitement de surface du substrat. Il en résulte donc à terme une **attaque du substrat** au niveau des zones d'accumulation d'eau (par corrosion dans le cas d'un substrat métallique ou par dégradation chimique dans le cas d'un substrat composite). Enfin, concernant la **dégradation de l'adhésif en masse**, à l'hydrolyse chimique responsable de coupures de chaînes vient se superposer un vieillissement physique par plastification. Ce dernier s'accompagne d'une chute notable de la température de transition vitreuse et de propriétés mécaniques.

Il est important de mettre l'accent sur l'intérêt des phases de nettoyage et de mise en œuvre de l'assemblage quant à sa résistance aux vieillissements divers. Il a en effet

démontré que la présence d'impuretés ou de zones de réticulation hétérogène représentaient des points préférentiels de dégradation. Concernant les substrats métalliques, de nouvelles perspectives sont apparues avec le développement des **traitements sol-gel** qui apparaissent très efficaces en tant que traitement anti-corrosion. Enfin, les recherches récentes sur les **matériaux autoréparables** renfermant un monomère époxy et d'un durcisseur libérés en cas de propagation d'une fissure constituent un réel espoir concernant l'amélioration de la durabilité du joint.

Enfin, l'évolution des techniques de collage doit se faire dans le sens d'un moindre impact environnemental des procédés (réduction des émissions et des solvants) mais doit également être mises en conformité vis-à-vis de la réglementation REACH.

☞ **Pour plus d'information sur REACH, les lecteurs sont invités à prendre contact avec RESCOLL:**

Marie-Laure SENE – ml.sene@rescoll.fr.

POST-SCRIPTUM

Ce document a été envoyée par le CEA aux différents participants du module Ma5 « durabilité des assemblages collés : état de l'art » afin de faciliter la diffusion du savoir scientifique et technique à tous les acteurs du secteur aérospace ; Un des objectifs que s'est fixé les Entretiens de Toulouse, *échanges sur les enjeux stratégiques et technologiques*.

Afin de poursuivre le dialogue et éventuellement initier des collaborations, les lecteurs sont invités à se rapprocher des différents auteurs ou experts ayant participé au module Ma 5 :

- RESCOLL : jose.alcorta@rescoll.fr
- LCPO et ENSCPB : eric.papon@enscpb.fr
- ARKEMA : pierre.gerard@arkemagroup.com
- ENSAM, ParisTech : abbas.tcharkhtchi@paris.ensam.fr
- ENIT : nassiet@enit.fr
- CEA : philippe.mazabraud@cea.fr

Pour toute question relevant de l'organisation ou de la participation aux prochaines journées des Entretiens de Toulouse en 2009, les lecteurs peuvent se connecter au site internet www.entretienstoulouse.com.