
CHAPITRE I

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

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

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

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

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

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

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

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

I.A.1. Modèle de la liaison chimique

Il est parfois possible de créer à l'interface colle/substrat des liaisons covalentes ou ioniques lors de réactions chimiques. Ces liaisons seront autant de points d'ancrage qui assureront une grande résistance à la rupture et une bonne durabilité de l'assemblage.

Ces liaisons chimiques peuvent être créées de deux manières [5,6,7,8]:

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

I.A.2. Modèle mécanique

Proposé par Mac Bain et Hopkins (1925) [9], il considère que l'adhésion résulte essentiellement d'un ancrage mécanique des matériaux mis en contact. Le mécanisme mis en jeu est lié à la pénétration de la colle dans les porosités et les aspérités des substrats, ce qui permet de constituer de nombreux points d'ancrage après solidification de l'adhésif.

Si la liaison mécanique contribue à accroître l'adhésion par l'augmentation de l'aire de contact effective, et donc du nombre de liaisons interfaciales, elle peut également être un handicap. En effet, il est nécessaire que la colle mouille parfaitement les surfaces afin de ne pas piéger de bulles d'air dans les porosités, ce qui induirait des concentrations de contraintes et fragiliserait le joint. Une rugosité trop importante peut elle aussi être source de bulles d'air: il existe donc une rugosité optimale des substrats à assembler (figure I-A-3).

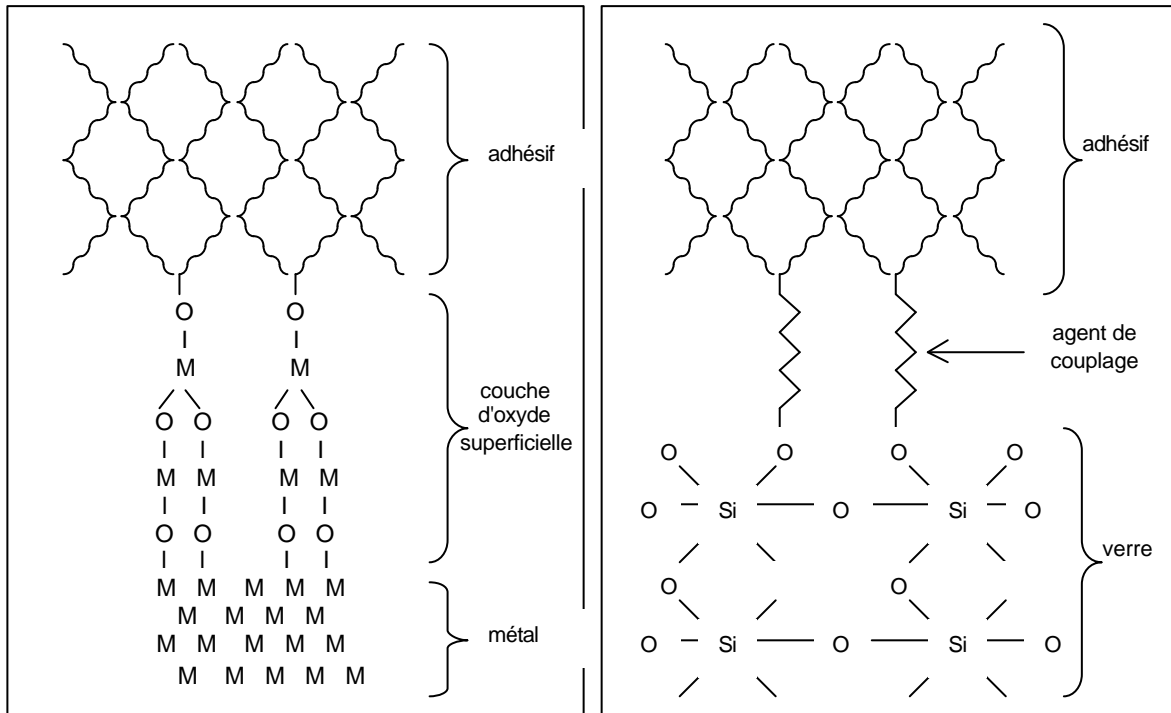


Figure I-A-1: Exemple de liaison chimique directe entre adhérent et adhérent

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

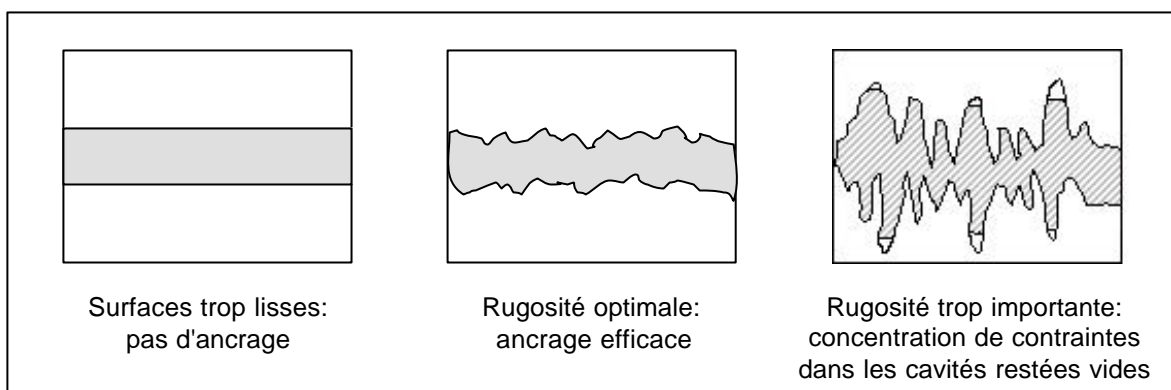


Figure I-A-3: Influence de la rugosité des substrats sur l'ancrage mécanique, d'après [10]

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

I.A.3. Modèle électrostatique

Il fut développé par Deryagin et Krotova (1948) [11], après l'observation d'émissions d'électrons rapides lors de la fracture d'un cristal ou de la rupture d'un contact, puis fut repris par Skinner (1953) [12].

Lors du contact entre deux matériaux de propriétés électriques différentes, il y a transfert de charges et réajustement des niveaux de Fermi, ce qui provoque l'apparition d'une double couche électrique à l'interface, assimilable aux deux plaques d'un condensateur plan.

Ce modèle est valable pour des systèmes verre/polymère ou métal/polymère entre autres. Néanmoins, il comporte de nombreux points faibles et on peut se demander si la pression électrostatique adhésive est une cause de l'adhésion, ou simplement une conséquence des liaisons intermoléculaires fortes établies à l'interface.

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

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

Cette interdiffusion est également présente dans le cas des thermoplastiques, sous le nom d'auto-soudage.

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

Mis au point par Sharpe et Schonhorn (1963) [15], ce modèle met l'accent sur le mouillage du substrat par la colle. En effet, les colles étant mises en œuvre à l'état liquide dans la plupart des cas, il semble nécessaire de considérer leur étalement sur la surface de contact.

Le phénomène de mouillage traduit l'aptitude de l'adhésif à créer des liaisons de Van der Waals ou des liaisons de type acide-base (liaisons "hydrogène") avec le substrat. Bien que de faible énergie et de courte portée, ces forces compensent plus ou moins la disparition des forces de cohésion internes de la colle lors de l'augmentation de l'aire de contact avec le substrat. Selon le modèle, l'adhésion s'expliquerait donc par l'existence de ces forces de liaisons physiques.

Plusieurs grandeurs caractéristiques permettent de décrire cette adhésion thermodynamique. Il paraît intéressant de les définir et de donner ici leurs définitions et leurs expressions.

On peut ainsi calculer une énergie libre de surface g , également appelée tension superficielle, qui correspond au travail à fournir pour augmenter la surface d'un composé d'une unité:

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

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

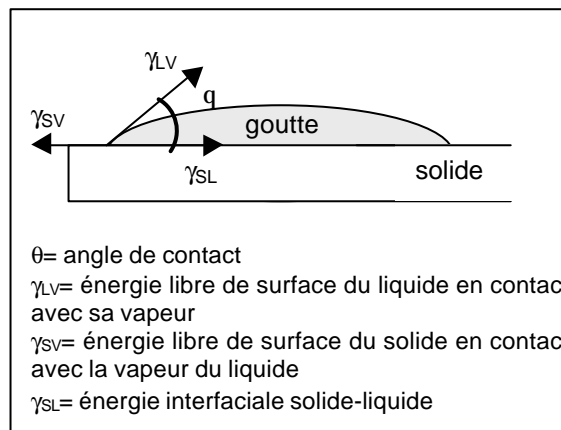


Figure I-A-4: Etalement d'une goutte sur un substrat solide

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

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

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

et γ_S est l'énergie libre de surface du solide dans le vide, qui sert de référence.

On obtient alors:

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

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

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

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

$$W_a = \gamma_L \cdot (1 + \cos \theta) + \pi_e \quad (IA-6)$$

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

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

Matériau	Energie de surface (mJ/m²)
Aluminium	840
Cuivre	1000
Verre	73
Plastiques	18-50
Epoxy	44
PVC	39
Caoutchouc	57
Polyéthylène	31

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

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

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

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

Cette théorie permet de se placer à une échelle très fine car elle décrit l'interface en termes d'interactions moléculaires.

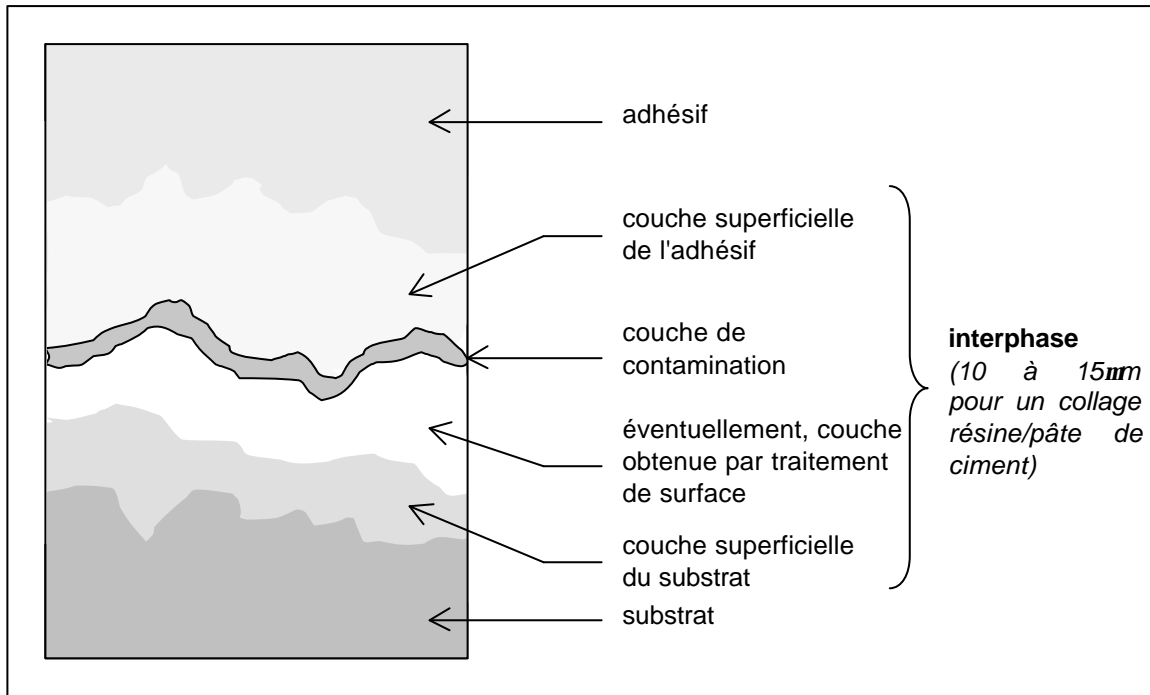


Figure I-A-5: Couches de faible cohésion du modèle de Bikerman, d'après [17] (données numériques d'après [18])

I.A.7. Modèle du facteur dissipatif

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

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

c'est-à-dire par le produit de l'énergie de surface γ et du facteur de dissipation irréversible en volume Φ (qui est lié aux pertes visqueuses dans le cas des polymères).

Le phénomène de dissipation est amplifié par "l'effet ventouse", produit par de minuscules bulles d'air piégées au sein de l'adhésif, qui a été mis en évidence par Leibler [20] récemment. Il permet de mieux comprendre pourquoi l'énergie nécessaire pour décoller un assemblage est largement supérieure à l'énergie des forces de liaisons attractives entre molécules.

Bilan de cette étude sur les théories de l'adhésion

Chacune des théories présentées rend compte de phénomènes particuliers, mais ne permet pas à elle seule de décrire la globalité des mécanismes de l'adhésion.

On peut cependant considérer que le processus de collage se déroule en plusieurs grandes étapes qui font intervenir ces différents mécanismes de l'adhésion (figure I-A-6):

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

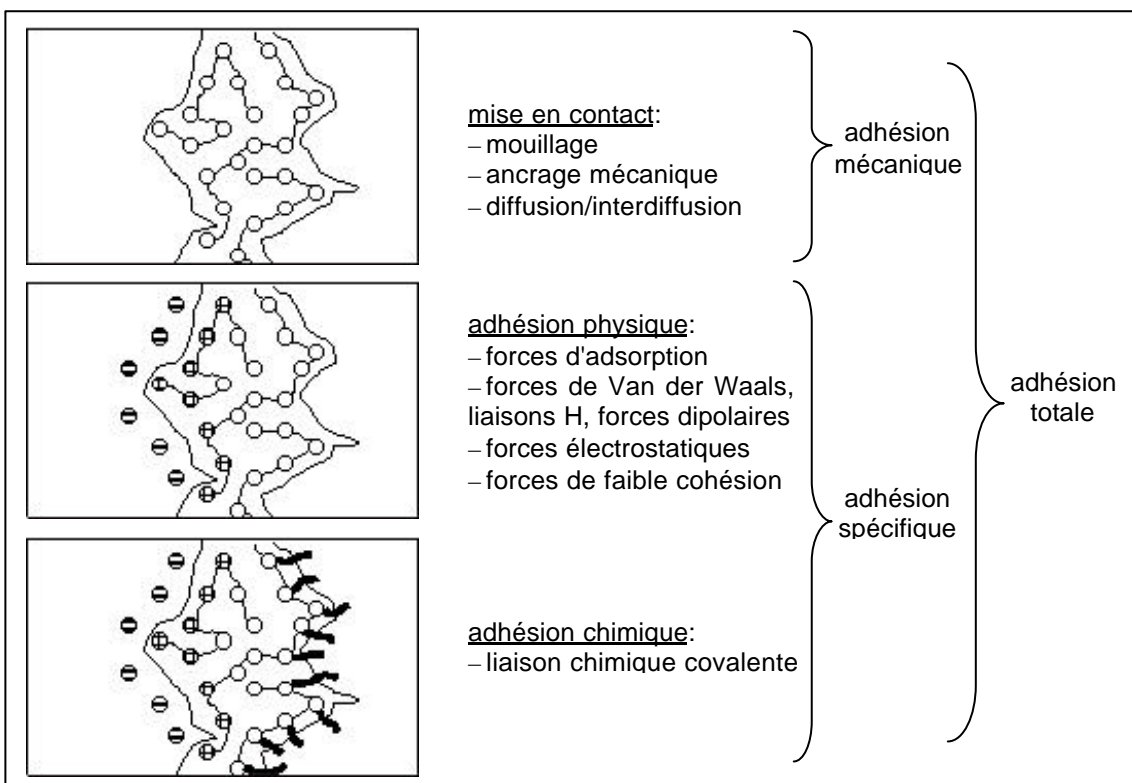


Figure I-A-6: Décomposition du processus de collage suivant les principaux mécanismes d'adhésion mis en jeu, d'après [21]

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

Tableau A-1-2: Energies des différents types de liaisons intermoléculaires, d'après [22]

I.B. LES ADHESIFS STRUCTURAUX

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

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

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

I.B.1. Généralités sur les adhésifs structuraux

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

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

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

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

Dans les deux premières catégories, on trouve les grandes familles de résines utilisées en génie civil: les époxydes, les polyuréthanes, les composés acryliques et les polyimides.

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

I.B.1.1.1. Les époxydes

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

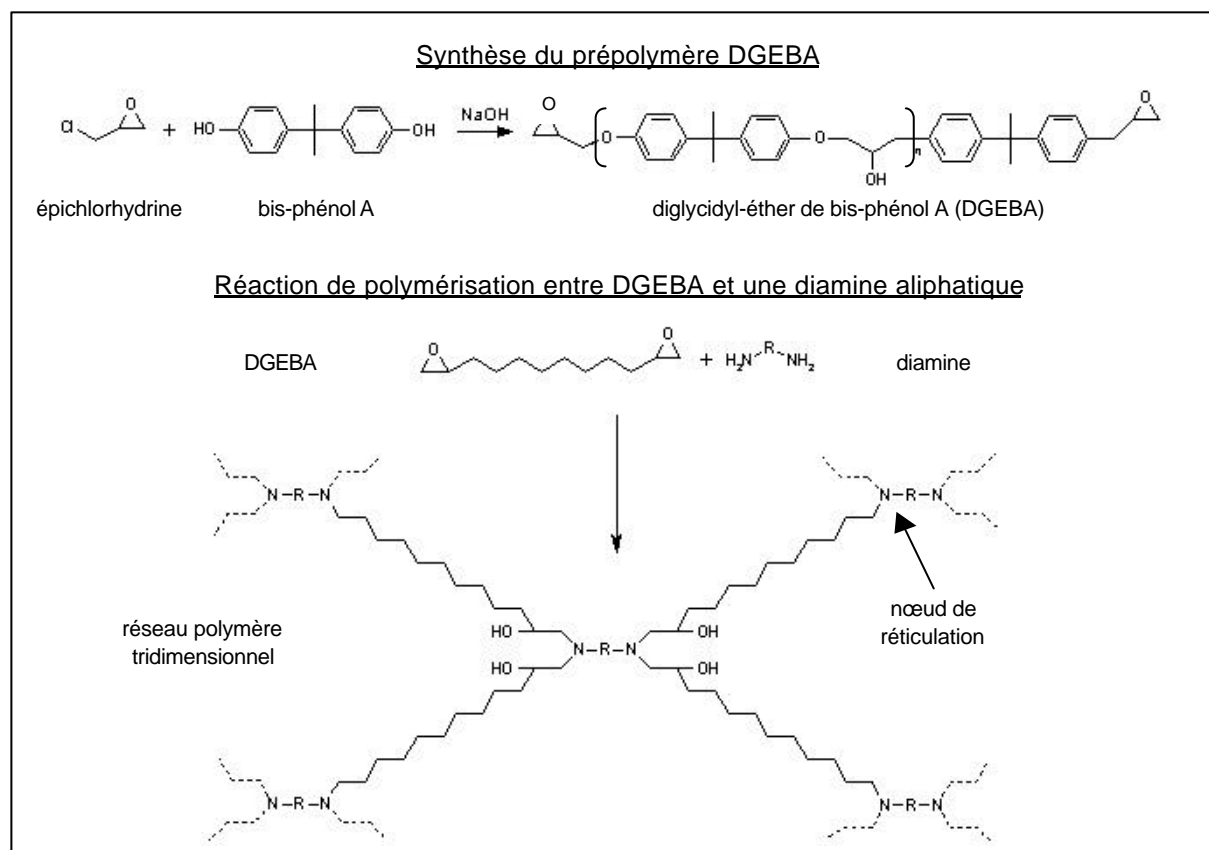


Figure I-B-1: Synthèse de DGEBA et exemple de réaction de polymérisation pour les colles époxydes (DGEBA+diamine)

Les époxydes [24,25,26] sont généralement utilisés pour réaliser des collages métal/métal ou métal/plastique qui seront soumis à des contraintes très élevées, notamment en cisaillement. Ils présentent une bonne adhésion sur la plupart des matériaux et une excellente résistance au vieillissement (en particulier, résistance aux huiles et aux solvants). Enfin, ils présentent une très bonne tenue en température.

L'utilisation d'une colle époxy monocomposant nécessite un préchauffage des parties à encoller et un étalement de la colle à une température supérieure à 120°C. De plus, ce type de colle est souvent nocif et relativement onéreux, ce qui explique la préférence de nombreux professionnels pour les adhésifs époxydes bi-composants.

I.B.1.1.2. Les polyuréthannes

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

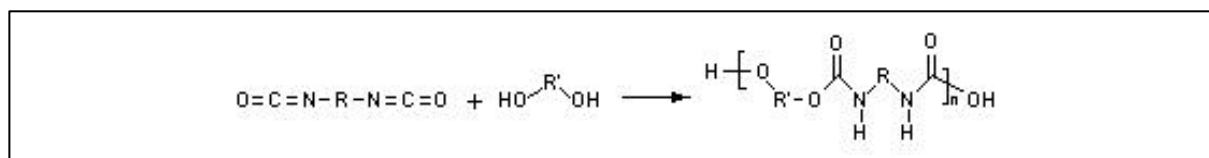


Figure I-B-2: Réaction de synthèse des polyuréthannes

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

I.B.1.1.3. Les acryliques

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

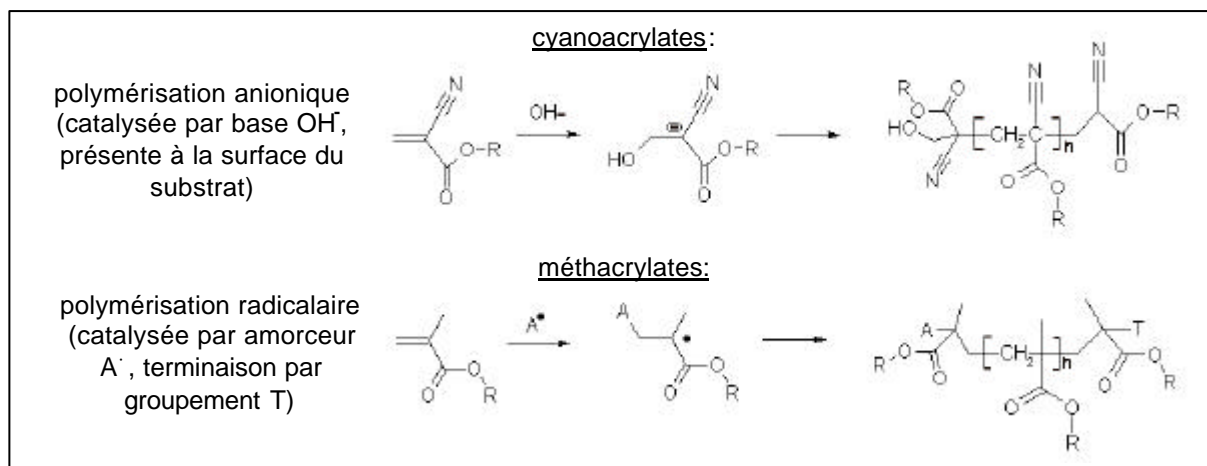


Figure I-B-3: Réactions de synthèse des cyanoacrylates et des méthacrylates

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

I.B.1.1.4. Les polyimides

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

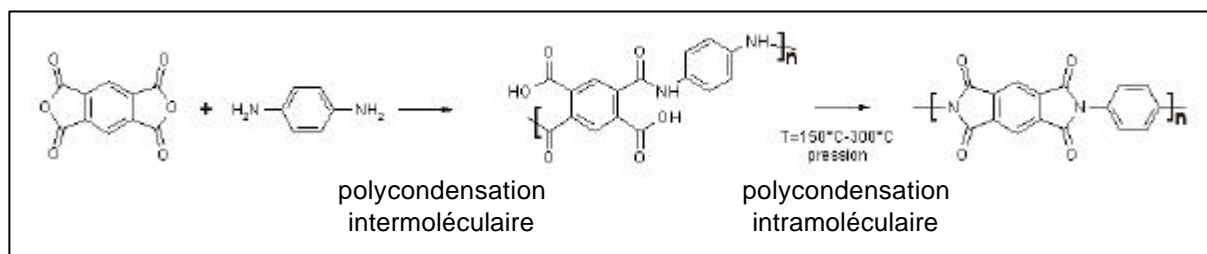


Figure I-B-4: Synthèse d'un polyimide classique, le polyimide A

Comparatif des performances des adhésifs structuraux

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

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

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

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

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

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

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

- la consistance de la résine (viscosité, thixotropie). Certaines applications nécessitent l'utilisation de mélanges très fluides (injection de fissures, dépôt de primaire d'adhésion), tandis que d'autres applications requièrent des systèmes visqueux, pâteux ou thixotropes (scellement, collage). La figure I-B-7 définit les ordres de grandeur de la viscosité souhaitables en fonction du type d'application.

Le niveau de viscosité peut être ajusté par l'adjonction:

- de diluants non réactifs (dibutylphtalate, huile de ricin) ou de diluants réactifs (monoamines, polysulfures,...) dans le cas où l'on souhaite fluidifier le mélange,
 - de charges (sable, calcite, talc, ciment Portland, ...) lorsque l'on souhaite au contraire épaissir la consistance.
- les propriétés du polymère après réticulation. Certaines applications peuvent nécessiter des propriétés particulières de l'adhésif dans les conditions de service (degré de souplesse élevé, résistance spécifique aux U.V., ...). Des additifs adaptés sont alors incorporés dans la formulation pour conférer au réseau les propriétés souhaitées.

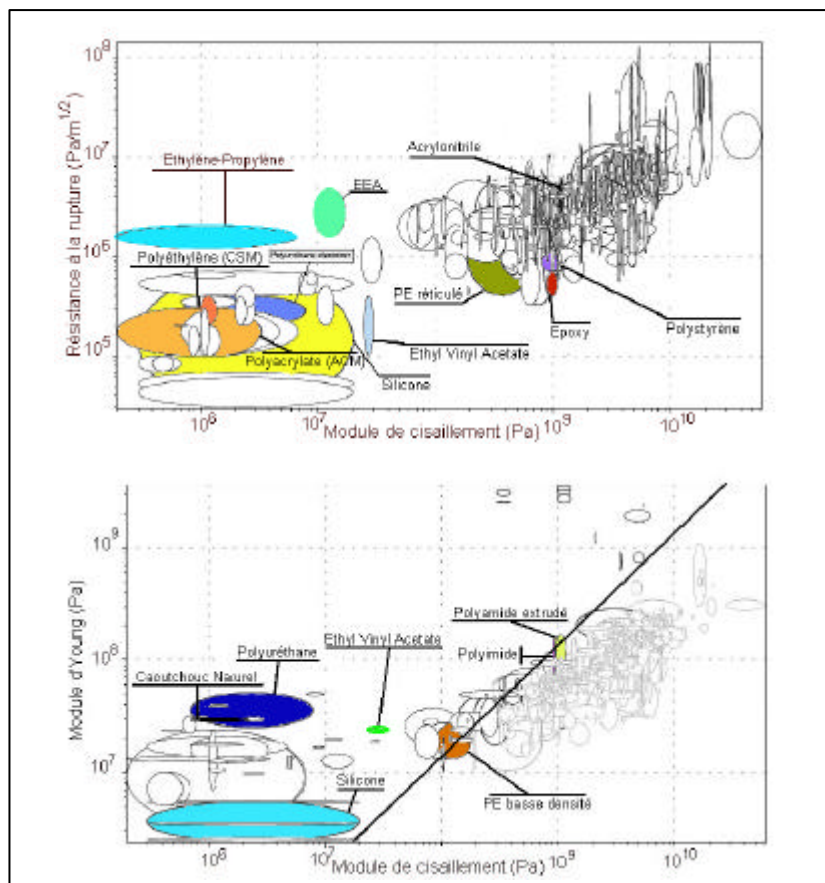


Figure I-B-5: Carte des propriétés croisées de certains polymères ou adhésifs usuels, d'après [28]

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

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

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

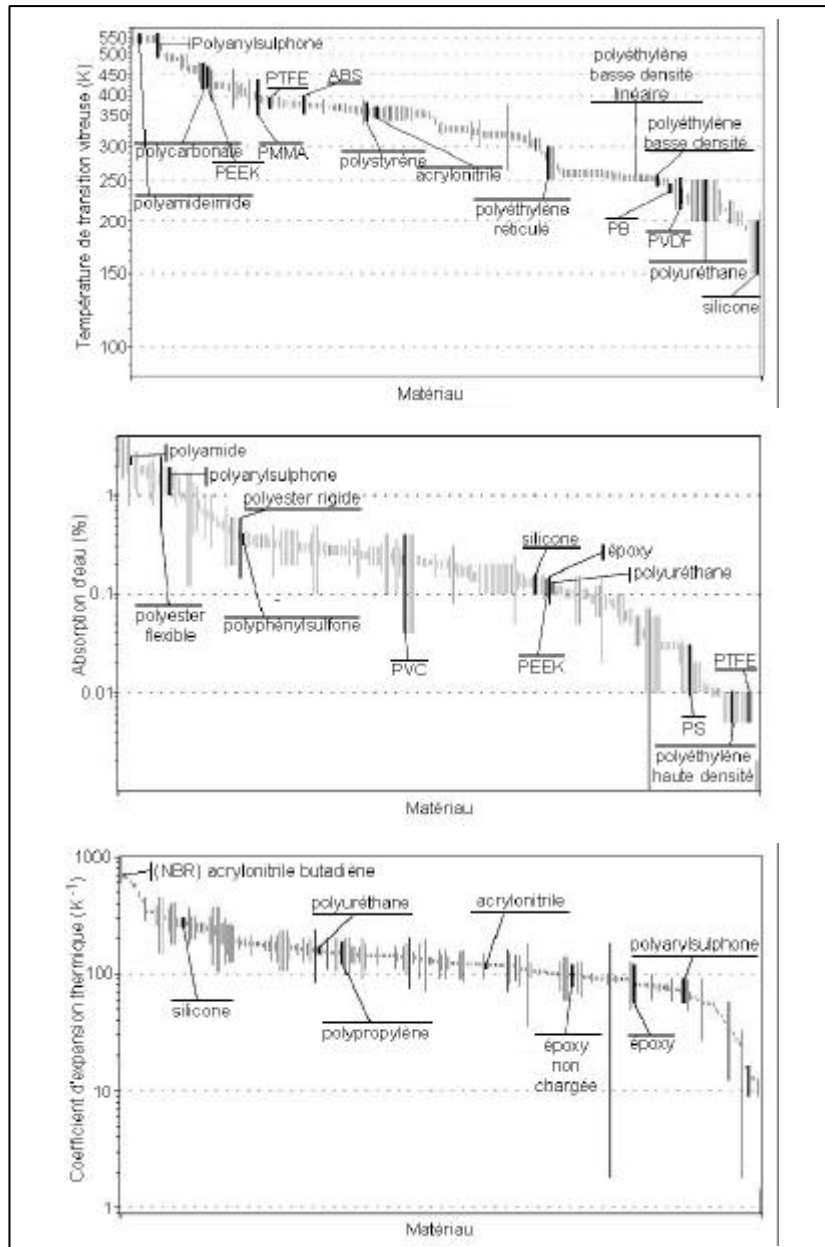


Figure I-B-6: Variation de différentes propriétés physiques en fonction du type d'adhésif, d'après [28]

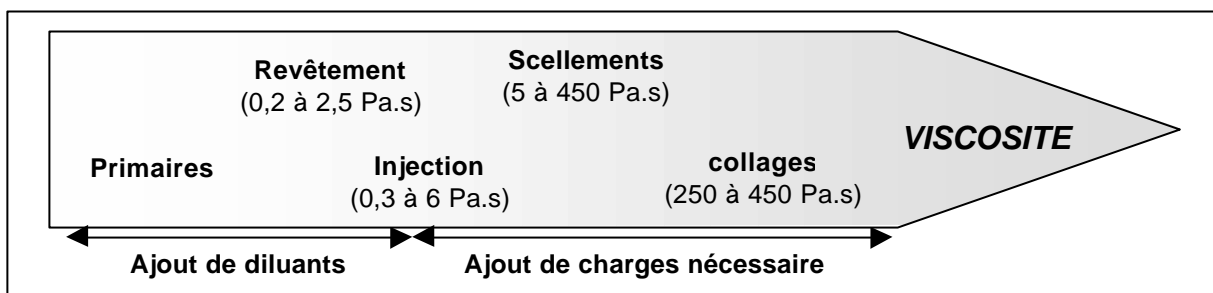


Figure I-B-7: Ordre de grandeur de la viscosité des systèmes époxydes en fonction de l'application en Génie Civil

I.B.1.3. Mise en œuvre

La grande diversité des formulations d'adhésifs et des natures de substrats à assembler justifie la multiplicité des méthodes de mise en œuvre.

Les techniques utilisées en Génie Civil peuvent comporter certains traitements spécifiques destinés à améliorer les performances des assemblages (préparation de la surface des substrats, utilisation de primaires d'adhésion, etc...).

Nous décrirons ici les principales étapes de la mise en œuvre d'un collage, et présenterons les techniques particulières que l'on peut rencontrer [20,21].

I.B.1.3.1. Préparation des surfaces

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

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

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

➤ *Les traitements mécaniques*

- **le sablage:**

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

- **l'abrasion par ponçage:**

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

➤ *les traitements chimiques (cas des métaux)*

- **le dégraissage aux solvants:**

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

- **le dégraissage par saponification:**

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

- **le dégraissage par émulsification:**

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

- **le décapage chimique:**

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

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

I.B.1.3.2. Primaires d'adhésion

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

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

I.B.1.3.3. Réaction de prise

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

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

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

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

- **Le collage humide:**

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

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

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

- **Le collage par contact:**

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

➤ *Pour les colles réactives thermodurcissables*

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

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

➤ *Pour les thermofusibles ou thermoplastiques*

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

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

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

Les propriétés de l'adhésif polymérisé vont conditionner la résistance du joint de colle et déterminer l'influence des conditions d'utilisation sur les performances de l'assemblage.

Ces caractéristiques essentielles du réseau polymère, que nous allons à présent aborder, sont la densité de réticulation, la température de transition vitreuse et les propriétés viscoélastiques [22].

I.B.1.4.1. La densité de réticulation

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

devient alors un nœud de réticulation, et la densité de ces nœuds va conditionner la cohésion interne du joint.

Un réseau dense est caractérisé par une mobilité moléculaire des chaînes réduite et par une rigidité élevée. Par contre, une faible densité de réticulation conduit à un réseau lâche, dont les chaînes vont pouvoir glisser les unes par rapport aux autres. La cohésion du réseau sera faible et le joint retransmettra mal les efforts entre les deux pièces assemblées.

La densité de réticulation dépend principalement de la nature des constituants de l'adhésif (masse molaire des monomères, fonctionnalité, ...) et des conditions de mise en œuvre (rapport stœchiométrique, température de polymérisation).

Ces paramètres doivent être ajustés en fonction des applications envisagées: densité de réticulation élevée pour une rigidité et une résistance élevée du joint, densité plus faible pour des applications nécessitant une certaine souplesse ou ductilité de l'adhésif.

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

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

où: E est le module à l'état caoutchoutique à 50°C au-dessus de la température de transition vitreuse,

T est la température,

ρ la masse volumique du matériau

et R la constante des gaz parfaits.

Cette relation n'est valable que pour les adhésifs ne comportant pas de charges.

I.B.1.4.2. La température de transition vitreuse

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

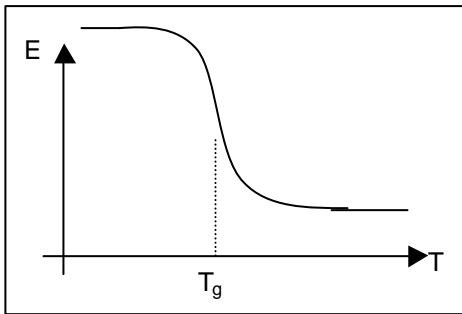


Figure I-B-8: Variation du module d'Young avec la température

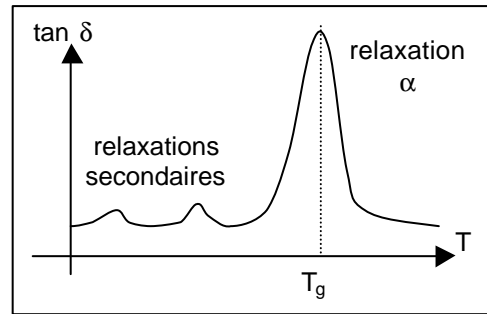


Figure I-B-9: Variation du facteur d'amortissement avec la température

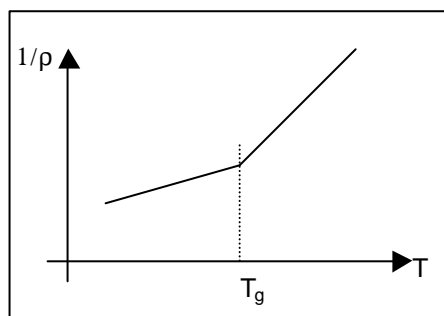


Figure I-B-10: Variation du volume spécifique avec la température

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

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

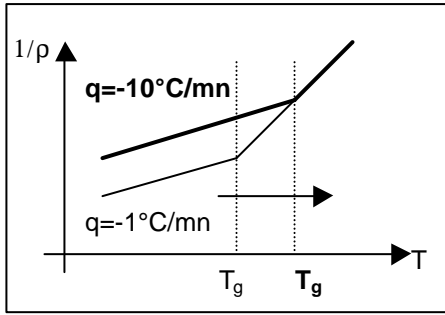


Figure I-B-11: Effet de la vitesse de refroidissement sur la température de transition vitreuse

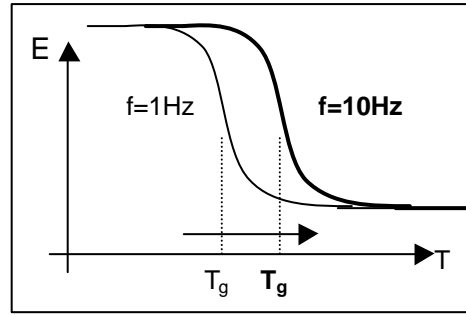


Figure I-B-12: Effet de fréquence de sollicitation sur la température de transition vitreuse

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

Ainsi, pour une température T donnée:

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

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

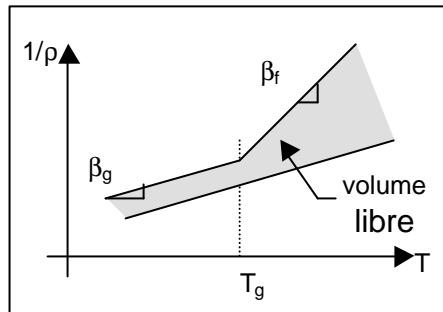


Figure I-B-13: Variation du volume libre avec la température

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

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

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

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

Toutes ces théories permettent de justifier certaines influences observées expérimentalement:

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

I.B.1.4.3. Propriétés viscoélastiques des polymères

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

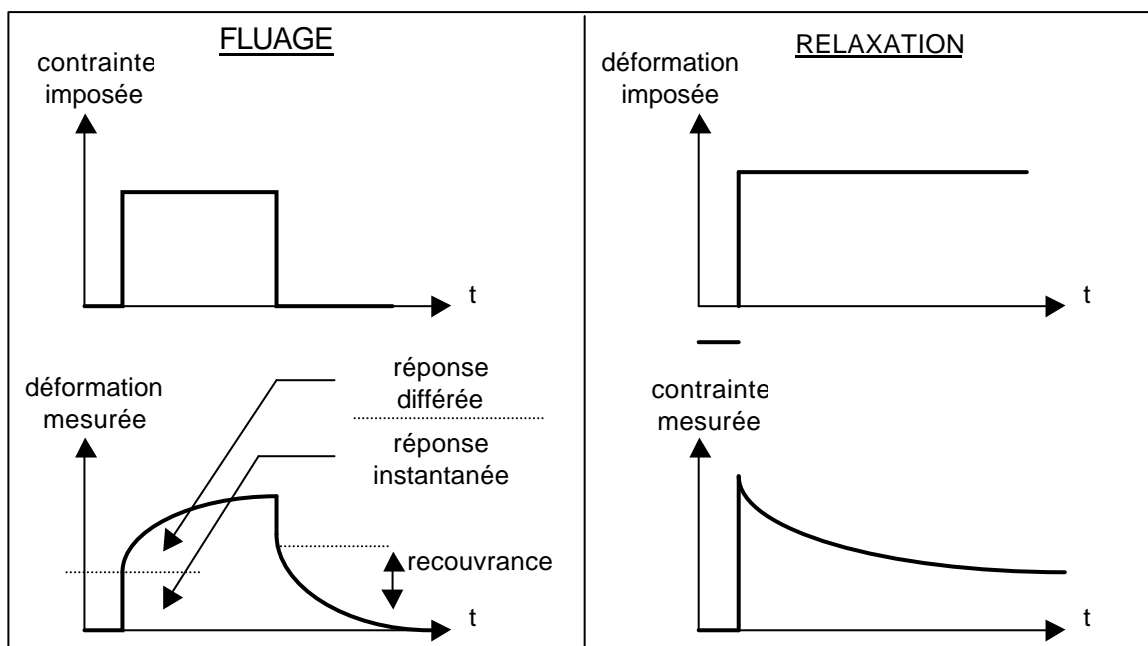


Figure I-B-14: Réponse viscoélastique typique des polymères réticulés

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

Plusieurs modèles phénoménologiques sont généralement utilisés pour décrire ces phénomènes:

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

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

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

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

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

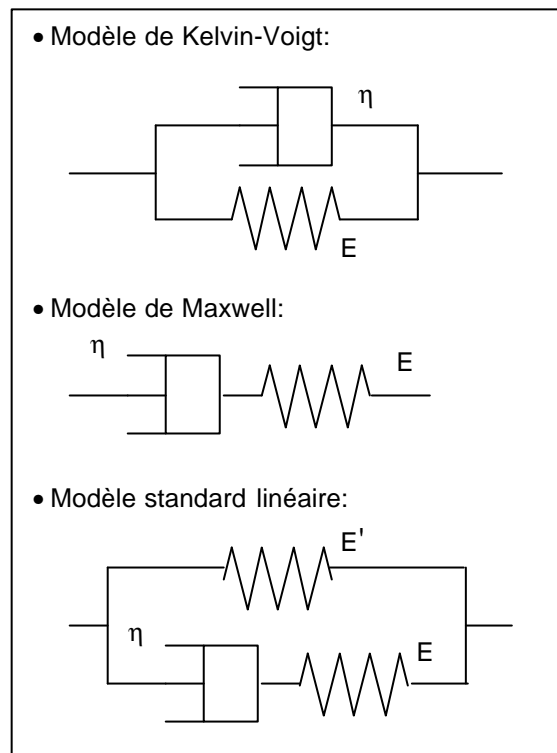


Figure I-B-15: Principaux modèles viscoélastiques

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

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

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

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

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

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

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

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

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

I.B.2.1. Sensibilité aux facteurs environnementaux

I.B.2.1.1. Le phénomène de vieillissement physique

➤ Description du phénomène:

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

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

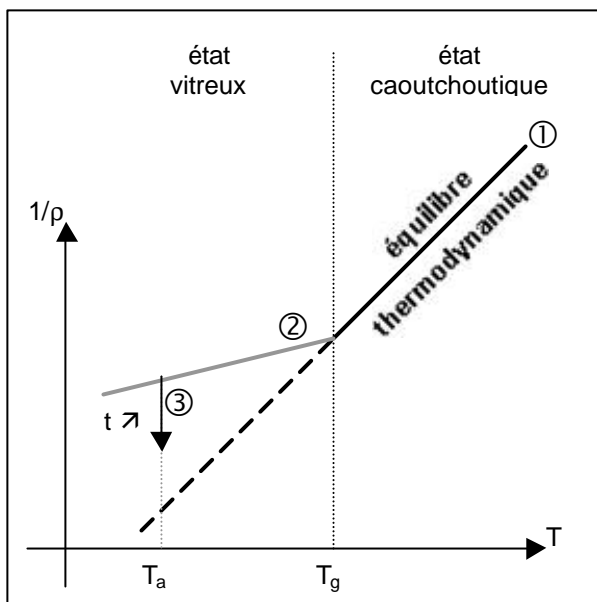


Figure I-B-16: Evolution du volume spécifique lors du refroidissement d'un polymère à partir de l'état caoutchoutique

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

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

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

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

Le vieillissement physique est un phénomène réversible. Pour faire disparaître ses effets sur le réseau polymère, il suffit en effet de chauffer le matériau au-dessus de T_g , dans le domaine d'équilibre thermodynamique.

Ainsi, si l'on chauffe le polymère précédent à la même vitesse que celle utilisée pour le refroidir (figure I-B-17):

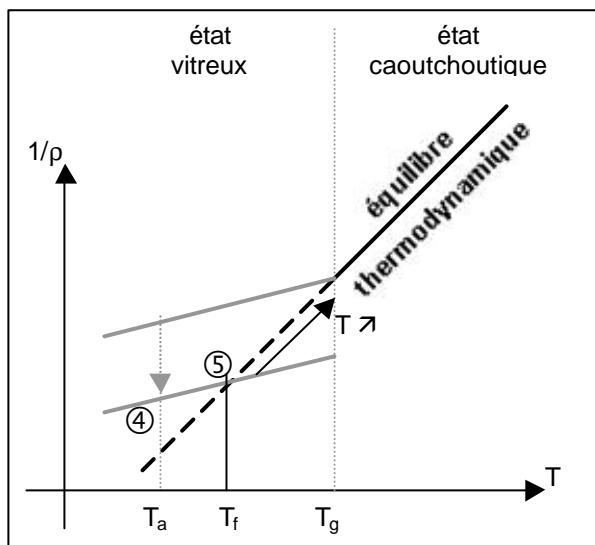


Figure I-B-17: Evolution du volume spécifique lors d'une montée en température du polymère à partir de l'état vitreux

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

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

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

➤ Effets du vieillissement physique

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

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

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

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

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

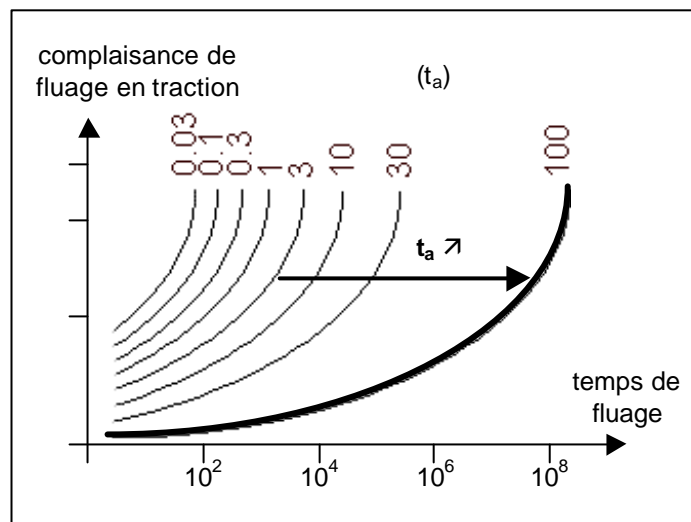


Figure I-B-18: Superposition des courbes de complaisance en fluage obtenues à différents temps de vieillissement, en vue d'établir une courbe maîtresse

➤ Modélisation du vieillissement physique

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

- **Théorie du volume libre**

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

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

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

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

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

Une interprétation physique est donnée par Cohen et Turnbull (1959) [36], qui considèrent que les différents segments de chaînes sont bloqués par leurs voisins et ont besoin d'un volume libre critique pour pouvoir entrer en mouvement.

La théorie WLF (vue précédemment -résultat principal I-B-3) vient compléter cette description en exprimant les variations de volume libre avec la température à l'aide d'un coefficient d'expansion thermique. Les deux théories sont reliées par les expressions suivantes:

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

où f_0 est la fraction de volume libre à T_0 et α_f le coefficient d'expansion thermique du volume libre.

Cette théorie est très utilisée en raison de sa simplicité.

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

Si on considère l'arrangement entre chaînes macromoléculaires, il existe des conformations de haute et de basse énergies. Pour que tout changement conformationnel soit possible, les mouvements de chaînes doivent pouvoir se faire, ce qui nécessite l'existence de sites vacants. On suppose que toute l'énergie est libérée par le matériau amorphe lors d'une transition thermodynamique du second ordre à la température T_2 , mais qu'elle est en permanence masquée par la transition vitreuse.

Les mouvements de chaîne vont dans un premier temps se limiter aux sauts des extrémités ou aux sauts de deux ou trois segments, par coopérativité. Si la chaîne s'équilibre, alors il va y avoir formation d'agrégats dont la taille va augmenter avec le temps. Aux temps très longs, on aura coalescence et percolation des domaines en mouvements: la mobilité devient continue.

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

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

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

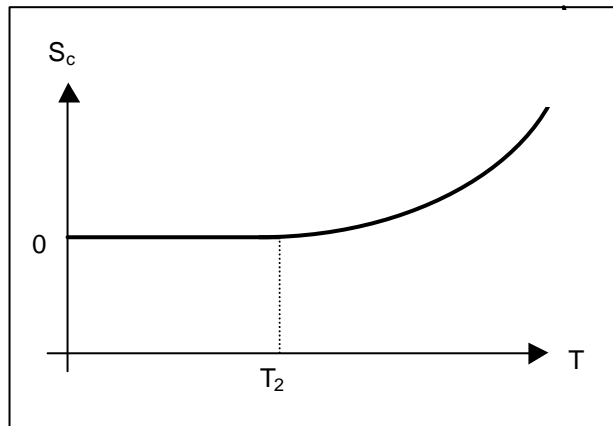


Figure I-B-19: Evolution de l'entropie conformationnelle S_c avec la température

- **Modèle de Moynihan, Hodge et al**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

L'expression en d_H est équivalente

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

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

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

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

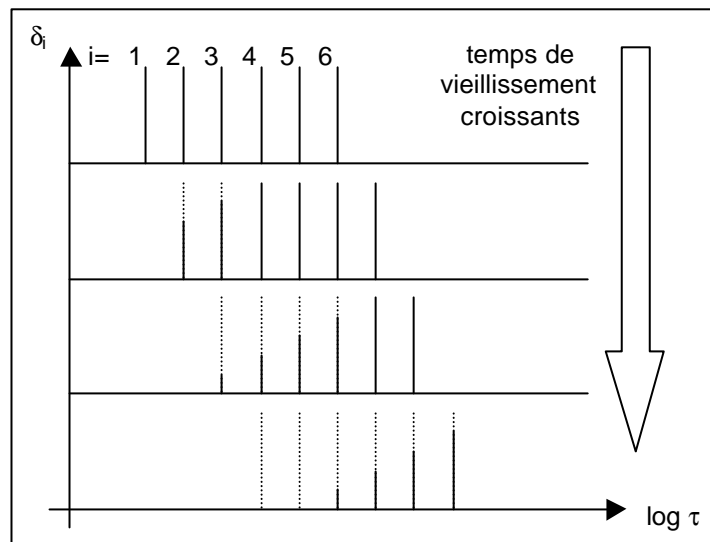


Figure I-B-20: Décroissance en amplitude et décalage le long de l'axe des temps avec des temps de vieillissement croissants obtenus par le modèle de Kovacs, Aklonis, Hutchinson et Ramos [40]

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

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

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

- **Modèle de couplage**

Ce modèle a initialement été proposé par Ngai (1979) [42]. Contrairement aux autres modèles qui étaient thermorhéologiquement simples, celui-ci introduit un paramètre de couplage n , qui peut varier au cours de la relaxation en fonction de la température et de la structure: $n(T, \mathbf{d})$. Il considère en effet que la relaxation des espèces primaires dépend des espèces voisines, et le paramètre n , $0 \leq n \leq 1$, exprime la force de ce couplage (les relaxations sont d'autant plus couplées que n est proche de 1).

Ainsi, si la relaxation des espèces primaires peut être décrite par une vitesse indépendante du temps $W_0 = t_0^{-1}$, cette vitesse est modifiée par l'interaction avec les espèces voisines pour aboutir à une vitesse de relaxation dépendante du temps $W(t)$. Pour des temps très supérieurs à ω_c^{-1} où ω_c est une fréquence critique généralement de l'ordre de 10^{10}s^{-1} , la fonction de relaxation peut être décrite par l'équation suivante:

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

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

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

I.B.2.1.2. Vieillissement en milieu humide

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

- **Dans la matrice polymère**

L'absorption de molécules d'eau par un polymère est 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 [43,44]:

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

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

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

- une plastification du réseau (diminution de la température de transition vitreuse). En effet, l'eau va se fixer sur les sites hydrophiles du polymère et rompre des liaisons physiques inter ou intramacromoléculaires. Il en résulte une augmentation de la mobilité des chaînes [45,46], qui se traduit naturellement par un décalage de la température de transition vitreuse vers les basses températures [47,48].

Le phénomène de plastification s'accompagne généralement d'une diminution importante des propriétés mécaniques de l'adhésif [49,50] (contrainte à la rupture, module d'élasticité), mais aussi d'une augmentation notable de la ductibilité.

- un gonflement du réseau: la rupture des liaisons physiques conduit également à un relâchement général des mailles du réseau qui favorise encore l'insertion de nouvelles molécules d'eau et le gonflement global du polymère.

Dans les joints adhésifs, ce gonflement n'est pas homogène et génère des contraintes mécaniques supplémentaires.

- éventuellement, une dégradation du réseau par réaction d'hydrolyse. Ce phénomène est relativement peu fréquent pour les adhésifs époxydes dans les conditions environnementales usuelles. Cependant, lorsqu'un collage est réalisé sur un substrat en béton, les zones interfaciales peuvent se retrouver dans un milieu alcalin propice aux réactions d'hydrolyse.

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

• A l'interface substrat/adhésif

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

Les phénomènes de diffusion capillaire augmentent les risques de rupture interfaciale du joint par délamination [55,56].

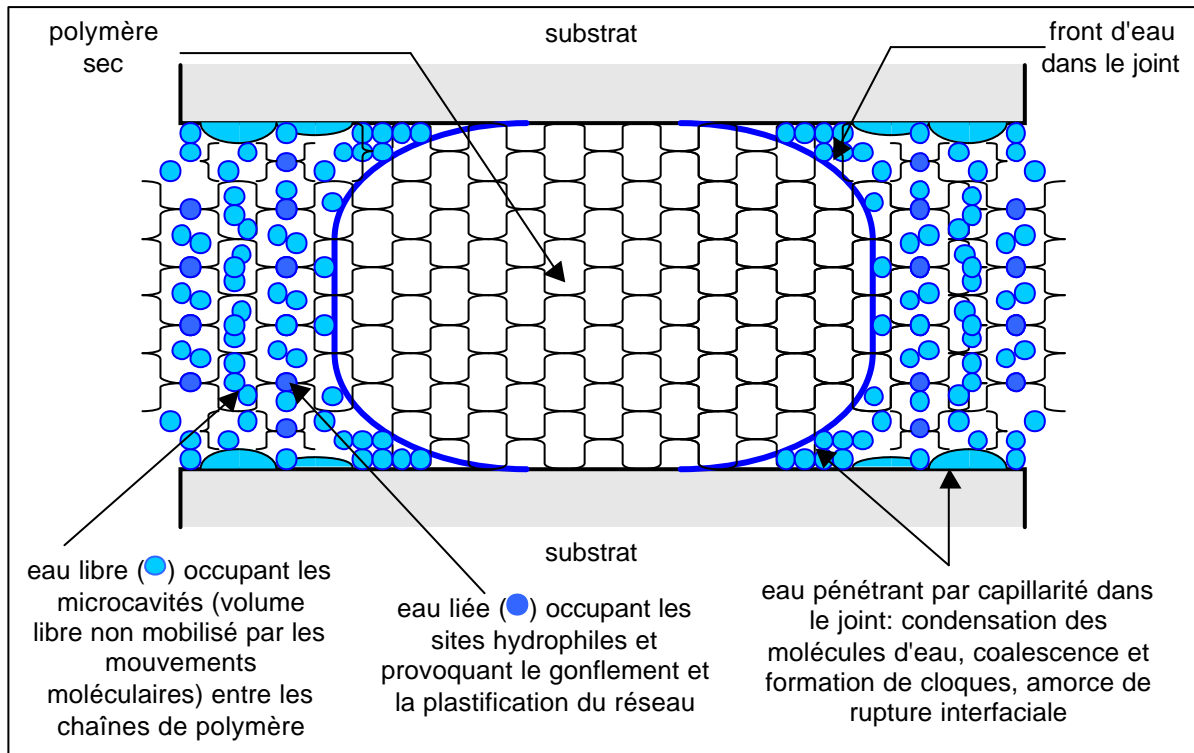


Figure I-B-21: Schéma récapitulatif des différents modes de pénétration de l'eau dans un assemblage collé

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

• Modélisation de l'équilibre d'absorption

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

Modèle de la solution moléculaire

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

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

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

La formation d'agrégats de molécules absorbées peut être prise en compte au travers d'une fonction appelée "cluster integral" introduite par Zimm et L nderberg (1956).

Toutefois, cette théorie ne sera valable que pour des faibles concentrations en eau car la plupart des colles structurales présentent un caractère fortement hydrophile dû aux groupements polaires des chaînes macromoléculaires.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

où τ et α représentent respectivement l'histoire thermique et l'histoire de l'activité de l'eau.

• Modélisation de la plastification

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

Le modèle du volume libre

Cette théorie considère que la plastification résulte d'une augmentation du volume du polymère liée à l'introduction de molécules d'eau dans le réseau. Elle sera donc valable dans le cas des colles présentant peu d'interactions eau/polymère.

La température de transition vitreuse du système "humide" sera fonction de v_d , la fraction volumique de diluant et des variations du coefficient d'expansion thermique α du polymère:

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

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

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

Le modèle de l'entropie

Ce modèle s'applique dans le cas des réseaux présentant une forte concentration en sites hydrophiles, pour lesquels les interactions polymère/eau sont particulièrement importantes, comme par exemple les réseaux époxy où les molécules d'eau se lient par liaisons hydrogène.

Dans ce cas, si l'on suppose que l'entropie conformationnelle dépend de la température, on aura:

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

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

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

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

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

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

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

Modèle de diffusion

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

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

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

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

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

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

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

Modèle de relaxation

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

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

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

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

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

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

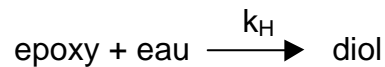
Il est possible d'évaluer si la cinétique d'absorption est gouvernée par l'un ou l'autre des phénomènes en considérant le nombre de Deborah, défini comme le rapport entre le temps de relaxation moyen et un temps caractéristique de la diffusion. Si le nombre de Deborah est petit, le processus de relaxation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

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

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

Mécanismes d'hydrolyse au sein des systèmes époxydes

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



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

Cinétique de l'hydrolyse

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

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

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.

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

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

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

Remarque:

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

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

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

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

Ce phénomène peut être favorisé par l'utilisation de substrats cimentaires: la présence d'ions alcalins à la surface du substrat augmente la pression osmotique et l'humidité du matériau cimentaire peut alors migrer vers l'interface.

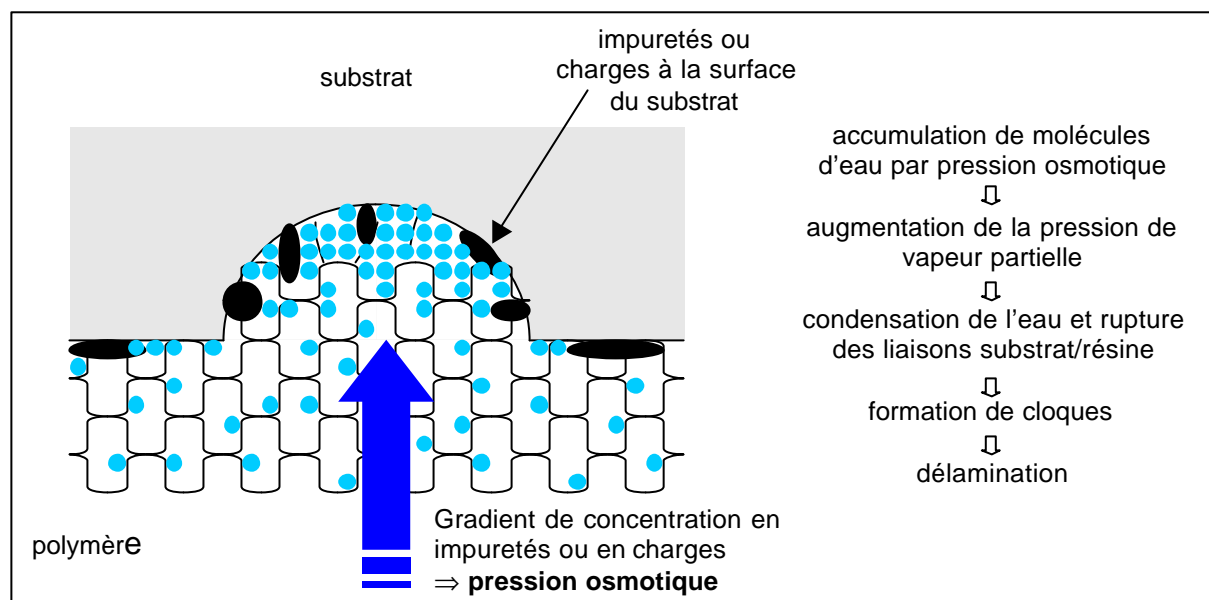


Figure I-B-22: Schéma montrant la formation de cloques au niveau de l'interface

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

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

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

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

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

- **Expression de la pression osmotique**

Modèle chimique

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

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

Modèle thermodynamique

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

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

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

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

I.B.2.1.3. Autres facteurs environnementaux

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

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

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

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

Bilan de l'étude des facteurs environnementaux

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

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

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

I.B.2.2. Sensibilité aux sollicitations

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

Nous avons vu précédemment que les adhésifs structuraux présentent des propriétés viscoélastiques. Ainsi, sous charge constante (respectivement à déformation constante), le phénomène de fluage (de relaxation) se produit par glissement et désenchevêtrement des chaînes les unes par rapport aux autres. Cette réorganisation des chaînes s'accompagne de variations des propriétés physiques et mécaniques du joint.

Toutefois, l'aptitude au fluage dépend de la densité de réticulation du réseau. La mobilité moléculaire des chaînes des réseaux les plus denses est très réduite.

➤ *Fatigue sous chargement cyclique*

Dans des conditions normales d'utilisation, le joint de colle peut être soumis à des sollicitations de type cyclique, telles que celles qui sont produites par le passage de voitures sur un pont. Dans ce cas, l'adhésif va se dégrader par fatigue, même si la charge supportée lors de chacun des cycles est inférieure au seuil de tolérance. En effet, chacun des chargements va induire des dégradations microscopiques qui vont se propager jusqu'à la ruine totale du matériau.

Ce phénomène peut être exacerbé par le milieu environnant: humidité, gel, présence de solvants ou d'hydrocarbures sont autant de facteurs qui vont fragiliser la zone en tête de fissure et faciliter la progression de l'endommagement au sein du matériau. On parle alors de "stress-cracking".

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

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

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

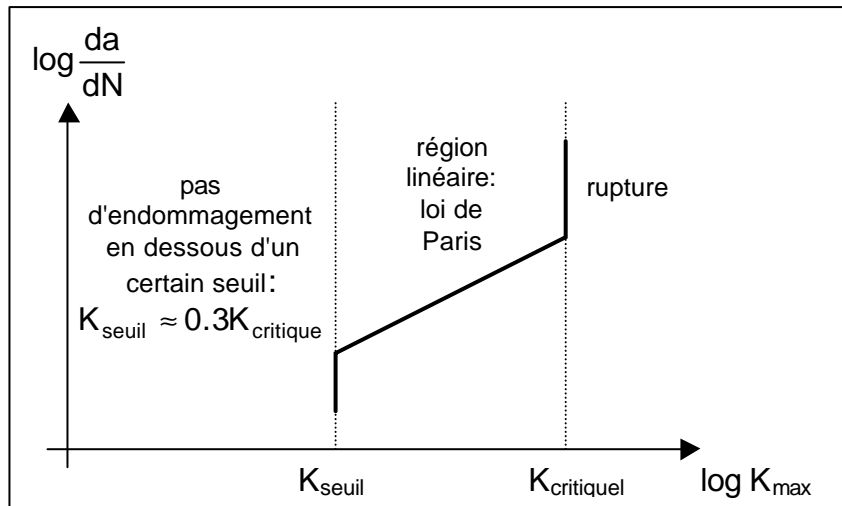


Figure I-B-23: Comportement typique des matériaux polymères en fatigue

Lorsque le matériau se trouve en milieu aqueux, le seuil d'endommagement par fatigue est diminué de moitié dans les premiers temps du vieillissement (où le phénomène de plastification est prépondérant). Ce seuil est divisé par dix pour des temps de vieillissement plus longs, lorsque les risques de rupture interfaciale deviennent importants.

Dans cette configuration, le phénomène de stress-cracking peut se modéliser à partir d'une loi de Paris à laquelle on rajoute un terme d'accroissement de fissure dû à l'effet de l'eau, par exemple:

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

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

Bilan de l'étude bibliographique des adhésifs

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

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

Les principaux phénomènes observés sont :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

I.C.1.1. La fissuration des matériaux homogènes

➤ *L'approche en contraintes*

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

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

avec: $\alpha = \text{I, II ou III}$ (traction normale, cisaillements plan et anti-plan)

où: $s(r, q)$ est la contrainte en un point du solide repéré par ses coordonnées polaires par rapport à la pointe de la fissure,

K_{α} est un facteur d'intensité de contrainte dépendant du chargement et de la géométrie du matériau,

$j_{\alpha}(r, q)$ est une fonction qui reste bornée quand r tend vers zéro

et enfin $f_{\alpha}(q)$ est une fonction d'angle.

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

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

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

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

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

➤ *L'approche énergétique*

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{\partial B_\varepsilon} \underline{q}_0 \cdot \underline{n}_0 \cdot dS_0 = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left\{ \int_{\partial B_\varepsilon} \left[\rho_0 \cdot (e + c) \cdot \underline{n}_0 - {}^t \underline{n}_0 \cdot {}^t \underline{B} \cdot \underline{\nabla} \underline{u} \right] \cdot dS_0 \right\} \cdot i \quad (IC-7)$$

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

l est la longueur de la fissure,

ρ est la masse volumique du matériau,

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

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

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

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

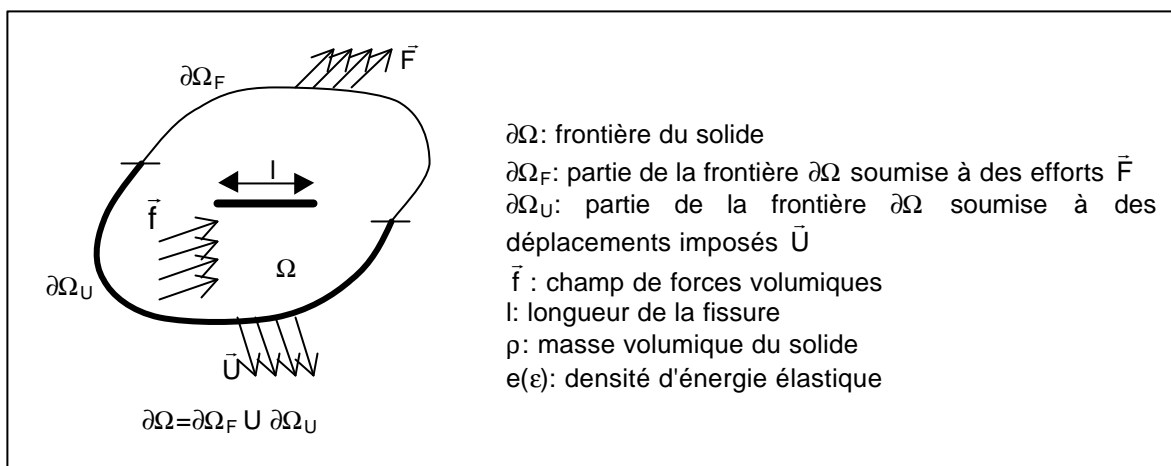


Figure I-C-1: Notations pour l'analyse thermodynamique de la fissuration

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

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left[\int_{B_\varepsilon} p_s \cdot d\Omega_0 + \int_{\partial B_\varepsilon} \left(\frac{q_0 \cdot n_0}{T} - \rho_0 \cdot s \cdot \dot{\underline{i}} \cdot \underline{n}_0 \right) \cdot dS_0 \right] = 0 \quad (IC-8)$$

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

Si on suppose que la température reste bornée:

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left[\int_{B_\varepsilon} T \cdot p_s \cdot d\Omega_0 + \int_{\partial B_\varepsilon} (q_0 \cdot n_0 - \rho_0 \cdot T \cdot s \cdot \dot{\underline{i}} \cdot \underline{n}_0) \cdot dS_0 \right] = 0 \quad (IC-9)$$

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

$$D(l) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left[\int_{B_\varepsilon} T \cdot p_s \cdot d\Omega_0 \right] \quad (IC-10)$$

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

$$D(l) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left\{ \int_{\partial B_\varepsilon} \left[\rho_0 \cdot (e - s \cdot T + c) \cdot \underline{n}_0 - \underline{t} \cdot \underline{n}_0 \cdot \underline{\underline{B}} \cdot \underline{\underline{\nabla}} \underline{u} \right] \cdot dS_0 \right\} \dot{\underline{i}} \quad (IC-11)$$

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

$$G = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left\{ \int_{\partial B_\varepsilon} \left[\rho_0 \cdot (\psi + c) \cdot \underline{n}_0 - \underline{t} \cdot \underline{n}_0 \cdot \underline{\underline{B}} \cdot \underline{\underline{\nabla}} \underline{u} \right] \cdot dS_0 \right\} \quad (IC-12)$$

$$d'où D(l) = G \cdot \dot{\underline{i}} \quad (IC-13)$$

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

$$\begin{cases} G < G_c \Rightarrow \dot{\underline{i}} = 0 \\ G = G_c \Rightarrow \dot{\underline{i}} \geq 0 \end{cases} \quad (IC-14)$$

où: G_c est le taux critique de restitution de l'énergie, qui peut être définie comme la somme des énergies de surface et des énergies dissipées pendant la fissuration (plasticité, frottement).

On a donc obtenu une égalité $G = G_c$, au lieu des inégalités figurant dans les critères précédents.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

➤ *L'approche en contraintes*

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

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

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

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

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

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

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

➤ *L'approche énergétique*

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

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

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

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

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

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

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

Pour contourner cette difficulté, diverses tentatives ont été faites:

- définir des taux d'amorçage de fissure, basés sur l'énergie potentielle (Leguillon et al. [75]) ou obtenus en remplaçant le critère différentiel par un critère incrémental (Hashin [76]),
- se placer dans le cadre d'un problème de minimisation de l'énergie (Francfort et Marigo [77]) et trouver l'état de fissuration qui minimise l'énergie de la structure, avec toutefois un coût numérique très important à prévoir,

- se placer en mécanique de la rupture ductile en étudiant les mécanismes physiques locaux conduisant à la fissuration, ce qui permet de travailler avec des lois de comportement plutôt que des critères de propagation (Lemaître et Chaboche [78], dans le cas de la fissuration des métaux),
- se tourner vers la mécanique de l'endommagement en introduisant la thermodynamique des processus irréversibles et en définissant une variable interne supplémentaire: l'endommagement du matériau (Germain [79]). C'est une approche efficace mais les grandeurs introduites sont difficiles à interpréter physiquement et la notion de surface de rupture disparaît.

L'évolution temporelle des trajets de fissuration

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

L'évolution spatiale du trajet de fissuration

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

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

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

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

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

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

I.C.2. Les modèles de zone cohésive

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

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

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

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

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

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

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

➤ *Modèle de Barenblatt (1962) [81]*

Ce modèle consiste à prendre en compte les forces atomiques agissant sur les fissures au voisinage de la pointe, où les forces d'attraction mutuelle sont très importantes. Il repose sur deux hypothèses:

- l'aire sur laquelle agissent les forces de cohésion est négligeable devant celle de la fissure,
- la forme de la fissure (distribution des forces de cohésion $R(x)$) près de la tête de la fissure ne dépend pas du chargement appliqué.

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

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

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

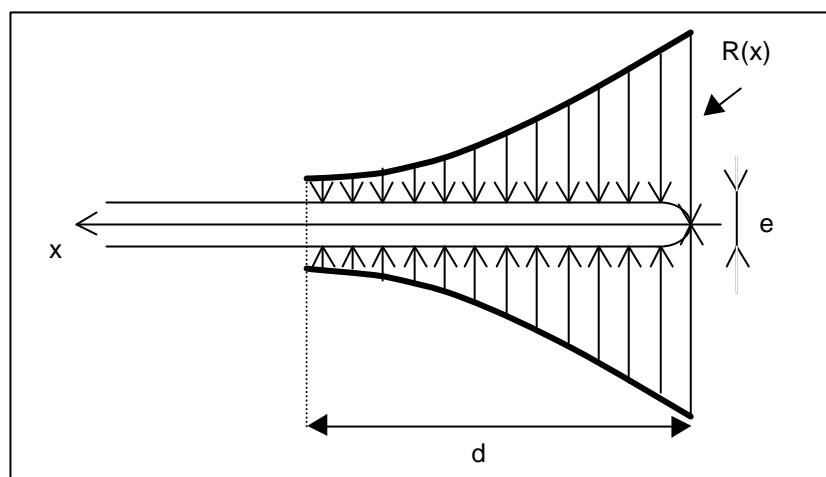


Figure I-C-2: Allure de la zone cohésive en tête de fissure

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

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

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

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

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

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

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

➤ *Modèle de Dugdale (1960) [80]*

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

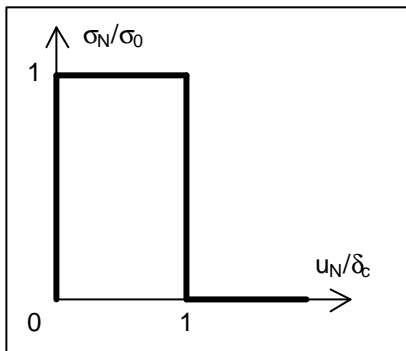


Figure I-C-3: modèle de Dugdale

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

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

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

$$\text{De plus, } E_D = \sigma_0 \cdot \delta_c \quad (\text{IC-24})$$

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

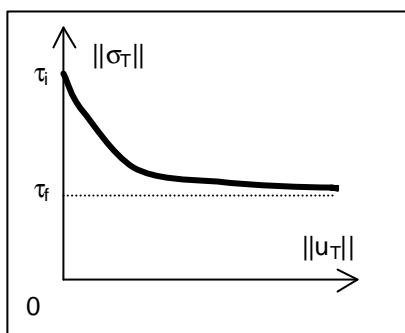


Figure I-C-4: Modèle de Palmer et Rice

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

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

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

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

Expression polynomiale:

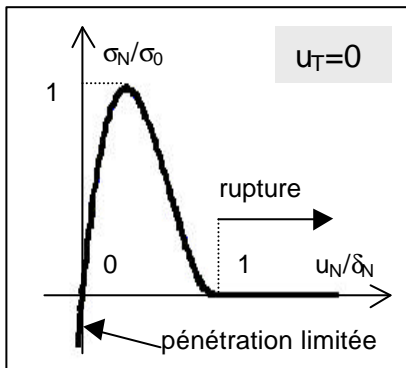


Figure I-C-5: *Modèle de Needleman avec expression polynomiale*

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

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

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

Expression exponentielle

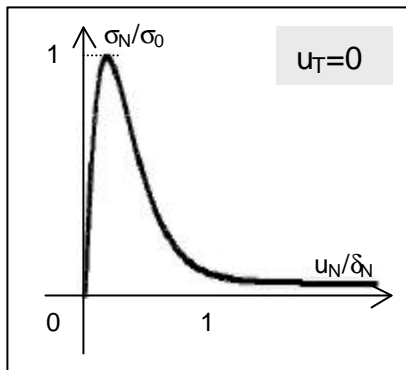


Figure I-C-6: *Modèle de Needleman avec expression exponentielle*

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

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

➤ *Modèle de Tvergaard (1990) [86]*

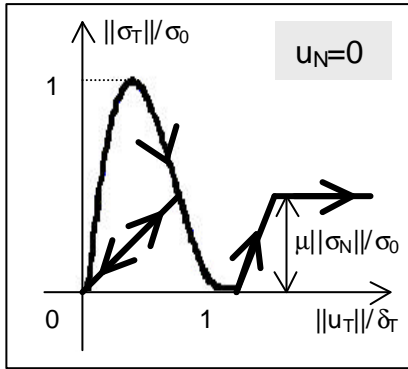


Figure I-C-7: Modèle de Tvergaard

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

On pose:

$$\begin{cases} \lambda = \sqrt{\left(\frac{u_N}{\delta_N}\right)^2 + \left(\frac{u_T}{\delta_T}\right)^2} \\ F(\lambda) = \frac{27}{4} \sigma_0 (1-\lambda)^2 \end{cases} \Rightarrow \text{il y a frottement de Coulomb lorsque: } \lambda_{\max} \geq 1$$

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

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

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

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

(IC-28)

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

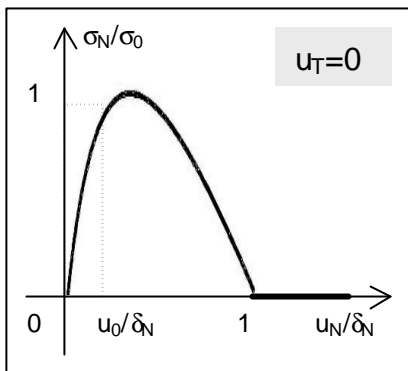
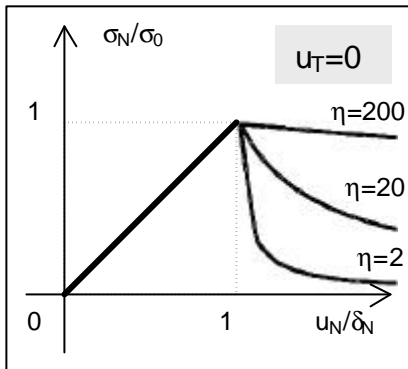


Figure I-C-8: Variantes du modèle de Michel et al.

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

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

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

La fonction seuil d'évolution de D est:

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

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

On peut également utiliser la variante suivante:

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

(IC-32)

➤ *Modèle de Allix et al. (1995) [89]*

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

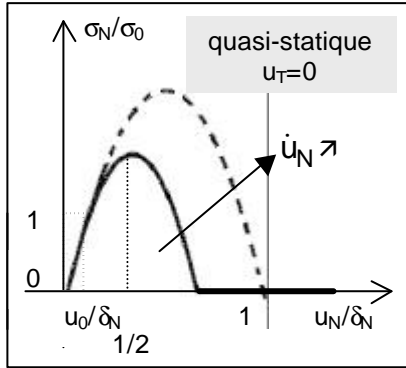


Figure I-C-9: Modèle de Allix et al.

$$\begin{cases} \sigma_N = (1-D)K_N u_N \\ \sigma_T = (1-D)K_T u_T \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{(pour un} \\ \text{endommagement} \\ \text{isotrope)} \\ \text{sinon:} \end{array}$$

avec, si $D < 1$: $D = 1$

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

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

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

(IC-33)

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

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

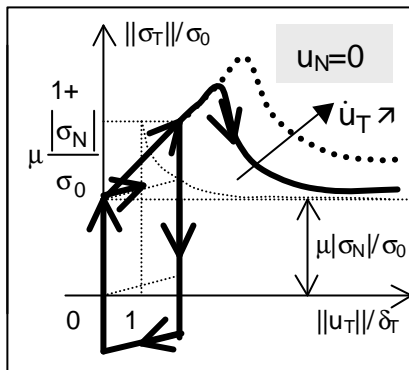


Figure I-C-10: Modèle de Frémond et al.

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

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

avec la loi d'évolution suivante pour b :

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

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

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

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

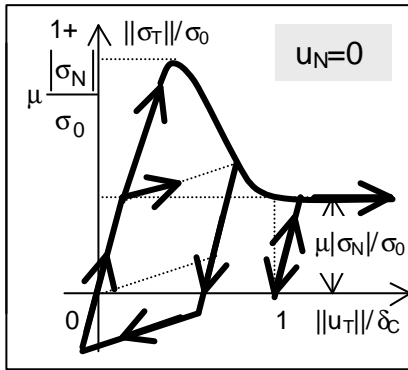


Figure I-C-11: *Modèle de Chaboche et al.*

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

avec

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

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

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

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

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

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

Pour les raisons exposées précédemment, l'adhésion dans les assemblages collés sera modélisée par la théorie du premier gradient de l'endommagement. L'idée de base, développée par Frémond (1987) [90], consiste à prendre en compte, dans le principe des puissances virtuelles, la puissance des mouvements microscopiques à l'interface pour traduire le contact avec adhérence des solides.

L'endommagement est alors représenté par une nouvelle variable (\mathbf{b}), dont l'évolution dépend des différents paramètres de l'assemblage, et notamment de paramètres non mécaniques. On pourra donc y insérer certaines propriétés physico-chimiques de la colle, voire, ultérieurement, d'autres raffinements tels que le frottement de Coulomb.

Ce modèle a déjà fait ses preuves dans les domaines du contact avec adhérence (Point [99], Tien[100]), mais aussi de l'endommagement volumique des solides (Nedjar[101]) ou la fissuration de composites (Raous [102], Monerie [82]). Nous présenterons ici les principales étapes conduisant aux équations qui décrivent l'évolution du collage.

I.D.1. Présentation du modèle

La théorie du premier gradient de l'endommagement est développée dans le contexte de la mécanique des milieux continus. Elle postule l'existence de mouvements microscopiques au niveau de l'interface, qui seraient responsables de l'endommagement des liaisons adhésives et de la diminution de l'adhésion. Lors de la mise en équations du modèle, il faudra donc prendre en compte la puissance de ces mouvements, le choix étant fait de modifier l'expression de la puissance des efforts intérieurs.

De plus, pour exprimer l'influence de l'endommagement local en un point sur le voisinage, on devra considérer la vitesse d'endommagement et son gradient qui traduit les interactions locales.

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

Les hypothèses de travail sont classiques: on considère que les deux solides W_1 et W_2 sont élastiques et on suppose, pour simplifier les calculs, que l'épaisseur du joint de colle est nulle. De plus, on se place dans le cadre de l'étude des petites déformations ($x_1 \circ x_2 \circ x_{12}$ sur G).

Initialement, le modèle de contact avec adhérence, développé par Tien [100], prenait en compte les lois de comportement expérimentales suivantes: pas d'interpénétration, pas de recollement possible et compatibilité physique entre

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

• condition unilatérale classique: $\bar{\mathbf{u}} \cdot \bar{\mathbf{n}}_1 = -\bar{\mathbf{u}} \cdot \bar{\mathbf{n}}_2 \leq 0$

• pas de recollement possible: $\frac{d\beta}{dt} \leq 0$

• compatibilité physique entre β et $\bar{\mathbf{u}}$:

si on a adhésion: $\mathbf{b} \neq 0$ et il y a contact $\bar{\mathbf{u}} = 0$

s'il y a décollement: $\mathbf{b} = 0$ et le contact est rompu $\bar{\mathbf{u}} \neq 0$

$$\left. \begin{array}{l} \text{si on a adhésion: } \mathbf{b} \neq 0 \text{ et il y a contact } \bar{\mathbf{u}} = 0 \\ \text{s'il y a décollement: } \mathbf{b} = 0 \text{ et le contact est rompu } \bar{\mathbf{u}} \neq 0 \end{array} \right\} \beta \cdot \bar{\mathbf{u}} = 0$$

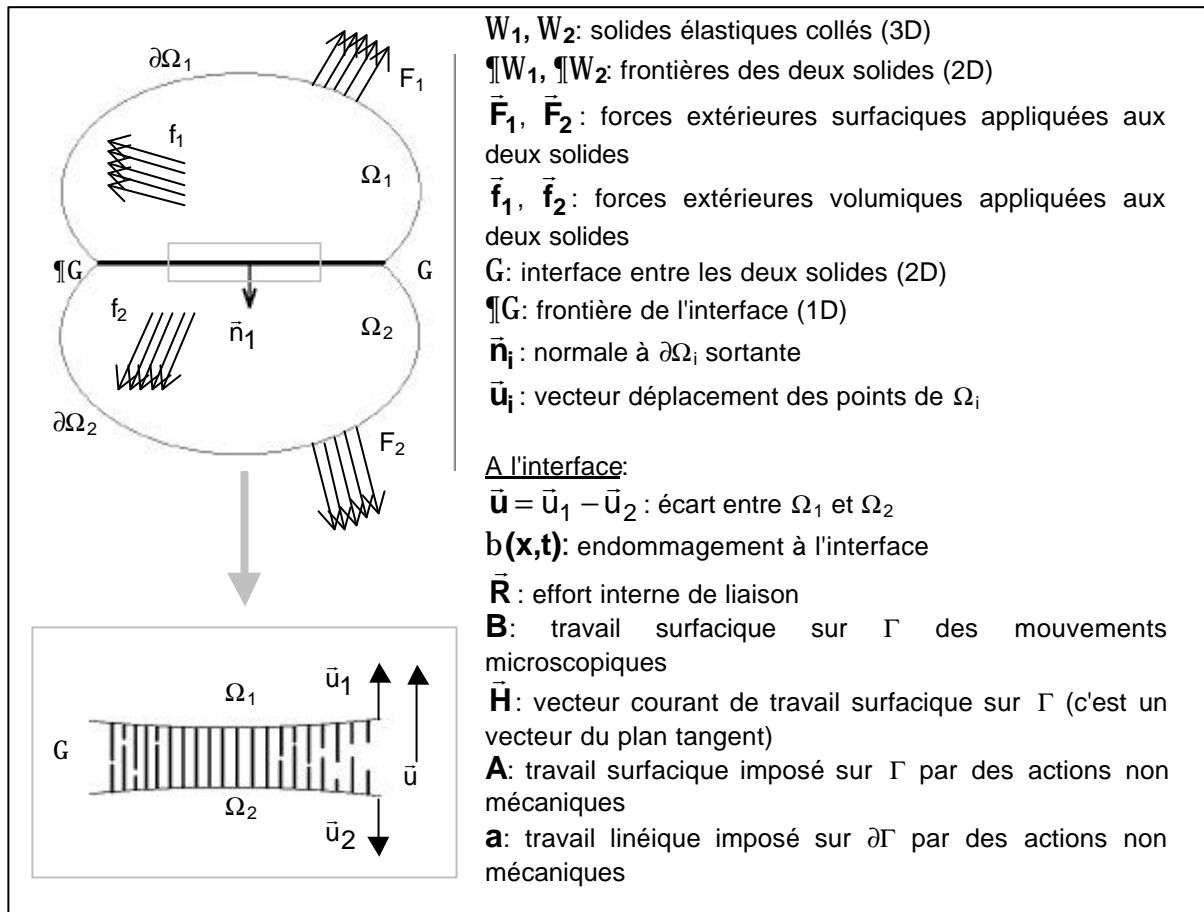


Figure I-D-1: Différents paramètres et variables du modèle de Frémond

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

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

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

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

Soit $\Omega = \Omega_1 + \Omega_2 + \Gamma$, W est l'ensemble des points de l'assemblage collé: solide W_1 , solide W_2 et leur interface commune G .

On peut alors définir V , l'ensemble des mouvements virtuels sur W : $V = (\hat{v}_1, \hat{v}_2, \hat{g})$ où \hat{v}_1 est la vitesse virtuelle des points de W_1 , \hat{v}_2 celle des points de W_2 et \hat{g} la vitesse virtuelle de changement d'état (collé/décollé) des points de l'interface G .

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

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

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

I.D.2.1. Calcul des puissances virtuelles

➤ Puissance des efforts intérieurs

Pour traduire les forces microscopiques qui conduisent à la dégradation du joint de colle, on va introduire un champ scalaire d'endommagement $b(x,t)$, qui représente à un instant t donné l'état de la liaison adhésive située au point x . Elle varie de $b = 1$ pour un lien intact à $b = 0$ pour un lien totalement dégradé. Leur puissance doit être prise en compte dans la puissance des efforts intérieurs.

De plus, nous choisissons, pour exprimer cette puissance, non seulement d'utiliser la vitesse d'endommagement, mais également son gradient pour tenir compte des interactions au niveau local.

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

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

où \vec{R} est un effort interne de liaison dû aux mouvements relatifs des deux solides,
 B est un travail surfacique d'endommagement dû aux mouvements microscopiques des liens de colle,

\vec{H} est un vecteur flux de travail d'endommagement surfacique, qui traduit la cohésion de la colle. C'est un vecteur du plan tangent.

grad \hat{g} est porté par le plan tangent à G .

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

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

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

➤ *Puissance des efforts extérieurs*

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

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

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

Ainsi, on considère classiquement que les deux solides sont soumis à des forces extérieures de volume \vec{f}_1 sur W_1 et \vec{f}_2 sur W_2 , mais également à des forces extérieures surfaciques \vec{F}_1 sur \mathcal{W}_1-G et \vec{F}_2 sur \mathcal{W}_2-G .

De plus, dans notre modèle, pour tenir compte des effets autres que mécaniques sur l'interface, on introduira deux efforts supplémentaires: A et a , travaux qui sont imposés respectivement sur G et \mathcal{W}_G . La puissance de ces deux efforts représente un apport "volumique" singulier au niveau de l'interface G .

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

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

➤ *Puissance des quantités d'accélération*

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

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

I.D.2.2. Equations d'équilibre

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

Ainsi, d'après le principe des puissances virtuelles:

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

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

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

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

où: \bar{n}_i est la normale sortante à \mathcal{W}_i ,

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

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

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

où: \bar{m} est la normale sortante au contour \mathcal{G} dans le plan tangent à \mathcal{G} ,

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

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

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

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

I.D.3.1. Premier principe de la thermodynamique

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

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

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

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

On note r_i la densité volumique dans W_i , e_i l'énergie interne spécifique de W_i , r_i le taux de chaleur fourni par l'extérieur au système et \bar{q}_i le vecteur courant de chaleur sur la frontière ∂D de tout domaine D inclus dans W_i . Par convention, il est choisi orienté positivement vers l'extérieur.

De même, on note e_G l'énergie interne spécifique sur l'interface G , r_G le taux de chaleur fourni par l'extérieur à l'interface et \bar{q}_G le vecteur courant de chaleur sur la frontière $\partial D'$ de tout domaine D' inclus dans l'interface G . Par convention, il est choisi orienté positivement vers l'extérieur. Les différents termes de l'équation précédente s'expriment alors de la façon suivante:

$$\begin{aligned} & \text{" } D \text{ } \hat{\Gamma} \text{ } W_i \text{ , } i \hat{\Gamma} \{1,2\} \\ E_D &= \int_D \rho_i \cdot e_i \cdot d\Omega \end{aligned} \quad (\text{ID-11})$$

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

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

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

$$\begin{aligned} & \text{" } D' \text{ } \hat{\Gamma} \text{ } G \\ E_{D'} &= \int_{D'} e_G \cdot d\Gamma \end{aligned} \quad (\text{ID-14})$$

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

$$\begin{aligned} Q_{D'} &= \int_{D'} r_G \cdot d\Gamma - \int_{\partial D'} \bar{q}_G \cdot \bar{m} \cdot d\ell \\ &+ \int_{D'} (\bar{q}_1 \cdot \bar{n}_2 + \bar{q}_2 \cdot \bar{n}_1) \cdot d\Gamma \end{aligned} \quad (\text{ID-16})$$

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

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

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

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

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

$$" D \hat{=} W_i , i \hat{=} \{1,2\}$$

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

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

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

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

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

$$" D \hat{=} W_i , i \hat{=} \{1,2\}$$

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

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

sur W_1 ou sur W_2

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

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

$$" D' \hat{=} G$$

$$\begin{aligned} \frac{dE_{D'}}{dt} = \int_D \left(\bar{R} \cdot \bar{v} + B\gamma + \bar{H} \cdot \overline{\text{grad } \gamma} \right) \cdot d\Gamma + \int_D r_\Gamma \cdot d\Gamma - \int_{\partial D'} \bar{q}_\Gamma \cdot \bar{m} \cdot d\ell \\ + \int_{\partial D'} (\bar{q}_1 \cdot \bar{n}_2 + \bar{q}_2 \cdot \bar{n}_1) \cdot d\Gamma \end{aligned} \quad (ID-21)$$

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

$$" D' \hat{=} G$$

$$\begin{aligned} \int_D \frac{de_\Gamma}{dt} \cdot d\Gamma = \int_D \left(\bar{R} \cdot \bar{v} + B\gamma + \bar{H} \cdot \underline{\text{grad } \gamma} \right) \cdot d\Gamma + \int_D r_\Gamma \cdot d\Gamma \\ - \int_D \underline{\text{div}} \bar{q}_\Gamma \cdot d\Gamma + \int_D (\bar{q}_1 \cdot \bar{n}_2 + \bar{q}_2 \cdot \bar{n}_1) \cdot d\Gamma \end{aligned} \quad (ID-22)$$

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

sur G

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

où $\bar{n}_1 = -\bar{n}_2$

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

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

I.D.3.2. Second principe de la thermodynamique

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

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

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

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

$$\begin{aligned} & " D \hat{=} W_i , i \hat{=} \{1,2\} \\ \frac{dS_D}{dt} = & \int_D \frac{r_i}{T} \cdot d\Omega - \int_{\partial D} \frac{\bar{q}_i \cdot \bar{n}_i}{T} \cdot d\Gamma + \int_D \rho_i \cdot d\Omega \end{aligned} \quad (\text{ID-25})$$

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

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

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

$$\begin{aligned} & " D \hat{=} W_i , i \hat{=} \{1,2\} \\ \int_D \rho_i \cdot \frac{ds_i}{dt} \cdot d\Omega = & \int_D \frac{r_i}{T} \cdot d\Omega - \int_D \text{div} \frac{\bar{q}_i}{T} \cdot d\Omega + \int_D \rho_i \cdot d\Omega \end{aligned} \quad (\text{ID-27})$$

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

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

$\text{sur } W_1 \text{ ou sur } W_2$ $\rho_i \cdot \frac{ds_i}{dt} = \frac{r_i}{T} - \text{div} \frac{\bar{q}_i}{T} + p_i \quad (\text{ID-28})$
--

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

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

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

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

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

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

$\text{sur } G$ $\frac{ds_{\Gamma}}{dt} = \frac{r_{\Gamma}}{T} - \text{div} \frac{\bar{q}_{\Gamma}}{T} + \frac{\bar{q}_1 \cdot \vec{n}_2}{T} + \frac{\bar{q}_2 \cdot \vec{n}_1}{T} + p_{\Gamma} \quad (\text{ID-31})$

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

$$\begin{aligned} \frac{dS_{\Omega}}{dt} = & \int_{\Omega_1} \frac{r_1}{T} \cdot d\Omega + \int_{\Omega_2} \frac{r_2}{T} \cdot d\Omega + \int_{\Gamma} \frac{r_{\Gamma}}{T} \cdot d\Gamma - \int_{\Omega_1} \text{div} \frac{\bar{q}_1}{T} \cdot d\Omega - \int_{\Omega_2} \text{div} \frac{\bar{q}_2}{T} \cdot d\Omega \\ & - \int_{\Gamma} \text{div} \frac{\bar{q}_{\Gamma}}{T} \cdot d\Gamma + \int_{\Gamma} \frac{\bar{q}_1 \cdot \vec{n}_2 + \bar{q}_2 \cdot \vec{n}_1}{T} \cdot d\Gamma + \int_{\Omega_1} \rho_1 \cdot p_1 \cdot d\Omega + \int_{\Omega_2} \rho_2 \cdot p_2 \cdot d\Omega + \int_{\Gamma} p_{\Gamma} \cdot d\Gamma \end{aligned} \quad (\text{ID-32})$$

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

sur W_1 ou sur W_2

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

sur G

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

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

sur W_1 ou sur W_2

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

sur G

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

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

sur W_1 ou sur W_2	
$\rho_i \cdot \frac{dy_i}{dt} \leq - \frac{\text{grad} T}{T} \cdot \bar{q}_i + \sigma_i \cdot D(\tilde{v}_i) - \rho_i \cdot \frac{dT}{dt} \cdot s_i$	(ID-37)
sur G	
$\frac{dy_\Gamma}{dt} \leq \bar{R} \cdot \bar{v} + B\gamma + \bar{H} \cdot \underline{\text{grad}} \gamma - \frac{\text{grad} T}{T} \cdot \bar{q}_\Gamma - \frac{dT}{dt} \cdot s_\Gamma$	(ID-38)

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

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

I.D.3.3. Choix de l'énergie libre

Les variables dont Y dépendra sont, d'après la physique du problème, les petites déformations e_1 et e_2 des deux solides, l'écart qui existe au niveau de l'interface $\bar{u} = \bar{u}_1 - \bar{u}_2$ et enfin, b et $\underline{\text{grad}} b$ qui caractérisent l'endommagement de cette interface.

On cherchera donc une expression de l'énergie libre qui fasse intervenir ces variables et qui prenne en compte les liaisons internes de l'assemblage collé:

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

où $\tilde{\Psi}$ est une fonction dérivable,

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

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

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

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

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

sur W_1 ou sur W_2
$\rho_i \cdot \tilde{\Psi}_i(\bar{u}_i) = \frac{1}{2} \cdot \left[\lambda_i \cdot (\text{tr}[D(\bar{u}_i)])^2 + 2\mu_i \cdot D(\bar{u}_i) \cdot D(\bar{u}_i) \right] \quad (\text{ID-42})$
sur G
$\tilde{\Psi}_\Gamma(\bar{u}, \beta, \underline{\text{grad}} \beta) = \omega \cdot (1 - \beta) + \frac{C_{\text{coe}}}{2} \cdot (\underline{\text{grad}} \beta)^2 + \frac{k}{2} \cdot \beta \cdot \bar{u}^2 \quad (\text{ID-43})$

où:

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

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

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

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

I.D.3.4. Dissipation et lois de comportement

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

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

$$\begin{aligned} & \text{sur } W_1 \text{ ou sur } W_2 \\ \rho_i \cdot \frac{d\psi_i}{dt} = & - \frac{\text{grad} T}{T} \cdot \bar{q}_i + \sigma_i \cdot D(\bar{v}_i) - \rho_i \cdot \frac{dT}{dt} \cdot s_i \quad (\text{ID-45}) \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} & \text{sur } W_1 \text{ ou sur } W_2 \\ \frac{\text{grad} T}{T} \cdot \bar{q}_i + \rho_i \cdot \frac{dT}{dt} \cdot s_i = & [\sigma_i - (\lambda_i \cdot \text{tr}[D(\bar{u}_i)] \cdot 11 + 2 \cdot \mu_i \cdot D(\bar{u}_i))] \cdot D(\bar{v}_i) \quad (\text{ID-46}) \end{aligned}$$

La loi de comportement dans les deux solides sera donc:

$$\begin{aligned} & \text{sur } W_1 \text{ ou sur } W_2 \\ \sigma_i = & \lambda_i \cdot \text{tr}[D(\bar{u}_i)] \cdot 11 + 2 \cdot \mu_i \cdot D(\bar{u}_i) \quad (\text{ID-47}) \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} & \text{sur } G \\ \phi_{\Gamma}(\bar{u}, \beta, \underline{\text{grad}} \beta) &= \frac{C_{vit}}{2} \cdot (\gamma)^2 \end{aligned} \quad (\text{ID-49})$$

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

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

$$\begin{aligned} & \text{sur } G \\ \bar{R} \cdot \bar{v} + B\gamma + \bar{H} \cdot \underline{\text{grad}} \gamma - \frac{\underline{\text{grad}} T}{T} \cdot \bar{q}_{\Gamma} - \frac{dT}{dt} \cdot s_{\Gamma} - \frac{d\psi_{\Gamma}}{dt} &= D_{\Gamma} \end{aligned} \quad (\text{ID-50})$$

où D_G est la dissipation surfacique.

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

$$\begin{aligned} & \text{sur } G \\ (\bar{R} - k \cdot \beta \cdot \bar{u}) \cdot \bar{v} + \left(B - \frac{k}{2} \cdot \bar{u}^2 + \omega \right) \cdot \gamma + (\bar{H} - C_{coe} \cdot \underline{\text{grad}} \beta) \cdot \underline{\text{grad}} \gamma \\ & - \frac{\underline{\text{grad}} T}{T} \cdot \bar{q}_{\Gamma} - \frac{dT}{dt} \cdot s_{\Gamma} = D_{\Gamma} \end{aligned} \quad (\text{ID-51})$$

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

$$\begin{aligned} & \text{sur } G \\ \left\{ \begin{aligned} \bar{R} - k \cdot \beta \cdot \bar{u} &= \frac{\partial \phi_{\Gamma}}{\partial \bar{v}} \\ B - \frac{k}{2} \cdot \bar{u}^2 + \omega &= \frac{\partial \phi_{\Gamma}}{\partial \gamma} \\ \bar{H} - C_{coe} \cdot \underline{\text{grad}} \beta &= \frac{\partial \phi_{\Gamma}}{\partial (\underline{\text{grad}} \gamma)} \end{aligned} \right. \end{aligned} \quad (\text{ID-52})$$

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

$$\begin{array}{l} \text{sur } G \\ \left\{ \begin{array}{l} \bar{R} = k \cdot \beta \cdot \bar{u} \\ B = \frac{k}{2} \cdot \bar{u}^2 - \omega + C_{vit} \cdot \gamma \\ \bar{H} = C_{coe} \cdot \underline{\text{grad}} \beta \end{array} \right. \end{array} \quad (\text{ID-53})$$

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

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

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

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{div } \sigma_i + \bar{f}_i = \rho_i \cdot \frac{d\bar{v}_i}{dt} & \text{sur } \Omega_i \\ \bar{F}_i = \sigma_i \cdot \bar{n}_i & \text{sur } \partial\Omega_i - \Gamma \\ -\bar{R} = \sigma_1 \cdot \bar{n}_1 & \text{sur } \partial\Omega_1 \cap \Gamma \\ \bar{R} = \sigma_2 \cdot \bar{n}_2 & \text{sur } \partial\Omega_2 \cap \Gamma \\ \underline{\text{div}} \bar{H} + A - B = 0 & \text{sur } \Gamma \\ a = \bar{H} \cdot \bar{m} & \text{sur } \partial\Gamma \end{array} \right. \quad (\text{ID-8})$$

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

$$\left\{ \begin{array}{ll} \bar{f}_i + \text{div } \sigma_i = \rho_i \cdot \frac{d\bar{v}_i}{dt} & \text{sur } \Omega_i \\ \sigma_i \cdot \bar{n}_i = \bar{F}_i & \text{sur } \partial\Omega_i - \Gamma \\ \sigma_1 \cdot \bar{n}_1 = -k \cdot \beta \cdot \bar{u} & \text{sur } \partial\Omega_1 \cap \Gamma \\ \sigma_2 \cdot \bar{n}_2 = +k \cdot \beta \cdot \bar{u} & \text{sur } \partial\Omega_2 \cap \Gamma \\ C_{vit} \cdot \frac{d\beta}{dt} - C_{coe} \cdot \Delta\beta + \frac{k}{2} \cdot |\bar{u}|^2 = A + \omega & \text{sur } \Gamma \\ \frac{\partial\beta}{\partial m} = \frac{a}{C_{coe}} & \text{sur } \partial\Gamma \end{array} \right. \quad (\text{ID-54})$$

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

Remarque 1:

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

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

Remarque 2:

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

sur G

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

Les lois de comportement à l'interface deviennent:

sur G

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

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

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

Bilan du chapitre I

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

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

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