



HAL
open science

Influence de la microstructure sur les propriétés mécaniques des joints collés

Olivier Mario, Sébastien Joannès, Jacques Renard, Vladimir Gantchenko

► **To cite this version:**

Olivier Mario, Sébastien Joannès, Jacques Renard, Vladimir Gantchenko. Influence de la microstructure sur les propriétés mécaniques des joints collés. Matériaux 2006, 2006, Dijon, France. 7 p. <hal-00144495>

HAL Id: hal-00144495

<https://hal.science/hal-00144495v1>

Submitted on 3 May 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

Influence de la microstructure sur les propriétés mécaniques des joints collés

MARIO Olivier^a, JOANNES Sébastien^a, RENARD Jacques^b, GANTCHENKO Vladimir^b

^a Centre des Matériaux P.M. Fourt, Mines de Paris, Paristech, CNRS UMR 7633 BP 87, 91003 Evry Cedex
^b Supméca, 3, rue Fernand Hainaut - 93407 St Ouen Cedex

RESUME:

L'objectif de cette étude est de déterminer les propriétés mécaniques intrinsèques d'un adhésif au sein des assemblages structuraux puis d'examiner l'évolution de ces propriétés en fonction de l'épaisseur des joints de colle. Nous nous plaçons dans le cas d'une résine époxy DGEBA-DDA, chargée ou non. Des essais mécaniques et ultrasonores ont été réalisés sur des assemblages de différentes épaisseurs. Dans le but de déterminer l'influence de la microstructure sur le comportement du joint, ces résultats d'essais ont été couplés à des analyses microscopiques fines au microscope électronique à balayage (MEB).

La composition de cette microstructure (charges minérales lamellaires), occasionne un endommagement d'autant plus important que les épaisseurs de colle sont faibles. Les propriétés mécaniques mesurées sont donc très dépendantes de l'épaisseur des joints considérée.

MOTS-CLES : Collage structural, microstructure, adhésif époxy chargés, essais mécaniques et ultrasonores.

1. Introduction

Les adhésifs structuraux sont aujourd'hui largement utilisés, notamment lorsque le recours aux conceptions multi-matériaux est nécessaire. Ils offrent de nombreux avantages et permettent en particulier d'assurer une liaison continue en distribuant plus uniformément les contraintes dans l'assemblage. Indépendamment des avantages reconnus de ces nouveaux produits, leur développement nécessite de pouvoir identifier les mécanismes à l'origine de leur comportement mécanique. Malgré plusieurs décennies d'utilisation des colles structurales, certains phénomènes comme les effets d'épaisseur restent en partie inexpliqués. L'analyse de différents travaux menés sur le collage structural [1], [2], [3], [4] a pu en effet mettre en évidence que certains adhésifs peuvent se comporter différemment suivant l'épaisseur du joint de colle. Pour la plupart des adhésifs étudiés, les études concluent que les caractéristiques des adhésifs à l'état massif sont peu différentes de celles d'un film d'adhésif dans un assemblage. Comment expliquer que certains adhésifs ne répondent pas à cette propriété ? De plus, si une certaine équivalence peut être retrouvée pour la plupart des joints épais, la question reste posée pour les joints d'épaisseurs faibles, soit quelques centaines de micro-mètres.

Pour tenter d'expliquer ce phénomène, plusieurs hypothèses ont été avancées et notamment le développement d'une zone d'interphase à proximité des interfaces, [5], [6]. Les propriétés chimiques du polymère sont alors modifiées par le substrat sur une épaisseur variable et en fonction d'un certain nombre de paramètres (nature du substrat, temps avant réticulation, etc.). Il faut également évoquer le rôle des charges (minérales, élastomères, etc.) ajoutées à la résine afin d'optimiser certaines caractéristiques. Dans ce contexte, nous pouvons nous interroger sur les concentrations de contraintes induites par les variations de propriétés mécaniques entre les différents constituants de l'adhésif. L'hétérogénéité de la microstructure et le confinement de l'adhésif pourraient alors être à l'origine d'un endommagement localisé. Il est donc primordial de déceler la présence de ces phénomènes et d'en évaluer l'impact sur la tenue mécanique et sur l'effet d'épaisseur.

Dans cette perspective, nous nous sommes intéressés au cas d'une résine époxy DGEBA-DDA, brute puis chargée par des particules minérales de talc et de wollastonite. Nous avons alors entrepris une étude couplée propriétés mécaniques/microstructure afin d'évaluer l'influence des charges sur les effets d'épaisseur. La caractérisation mécanique d'un film d'adhésif dans un assemblage présentant de nombreuses difficultés, plusieurs méthodes ont été mises au point pour y parvenir. Il fallait notamment pouvoir caractériser l'adhésif dans l'assemblage et non l'assemblage lui-même. Les caractéristiques mécaniques obtenues par les principaux essais normalisés sur le collage, conduisent généralement à obtenir des informations macroscopiques sur la « résistance » et non sur les propriétés intrinsèques des adhésifs. Des essais spécifiques et notamment par propagation d'ondes ultrasonores ont permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes. Nous avons notamment pu constater une dépendance des propriétés d'élasticité avec l'épaisseur beaucoup plus marquée dans le cas de l'adhésif chargé. Des observations en microscopie électronique à balayage (MEB) ont par ailleurs dévoilé des mécanismes d'endommagement qui peuvent être à l'origine de ces différences entre la colle chargée et la colle brute.

2. Adhésifs et joints collés

Dans cette étude, nous avons utilisé un adhésif époxy monocomposant industriel. Cet adhésif est constitué de diglicidyl éther de bisphénol A (DGEBA) et d'un agent de réticulation, le dicyandiamide (DDA). La réticulation est obtenue par un maintien à 180°C pendant 60 minutes après une montée en température de 10°C/min à partir de l'ambiante. La formulation de l'adhésif commercial que nous désignerons par β est complétée par un ajout de charges minérales. Ces charges permettent notamment d'améliorer les propriétés mécaniques, électriques et thermiques du polymère de base. Pour l'adhésif β , les principales charges ajoutées sont de la wollastonite (18 % en masse) et du talc (5 % en masse). La wollastonite se présente sous la forme d'agrégats compacts allongés et le talc sous la forme d'une structure lamellaire. Afin de mesurer l'influence de ces charges sur le comportement de l'adhésif, nous avons également travaillé avec le polymère de base non chargé que nous désignerons par β_{NC} .

Les effets d'épaisseur ont été analysés sur une gamme de joints collés allant de 100 μm à 1500 μm . Pour réaliser ces joints, nous avons utilisé un substrat en alliage d'aluminium AS7G. Des échantillons d'adhésif massif de différentes épaisseurs (100 μm à 3000 μm) ont par ailleurs été réalisés en compressant la colle pendant la réticulation entre deux plaques de PTFE. Un échantillon massif désigne donc une lame de colle réticulée sans substrat. Le terme massif ne préjuge pas de l'épaisseur.

3. Techniques expérimentales

Les propriétés mécaniques d'échantillons massiques épais (2 à 3 mm) ont tout d'abord été mesurées à l'aide d'essais de traction sur éprouvettes haltères (NF EN ISO 527). Ces essais ont été réalisés à vitesse de charge constante (0,1 MPa/s), un extensomètre servant à mesurer l'allongement. Les joints collés ont été testés sur un montage spécifique permettant de faire varier la direction de sollicitation. Grâce à ce montage inspiré du dispositif ARCAN [7], [8], il est possible de caractériser l'adhésif aussi bien en traction-compression qu'en cisaillement. Le montage est constitué de deux demi disques en acier réunis par une éprouvette collée. La géométrie de l'éprouvette permet par ailleurs de garantir un état de déformation le plus homogène possible au sein du joint [9], [8]. Pour chaque essai, la rigidité de l'assemblage (effort / allongement) ainsi que les contraintes à rupture ont pu être mesurés.

Pour compléter ces essais mécaniques, des essais de propagation d'ondes ultrasonores ont également été menés. Les mesures des vitesses des ondes de cisaillement (S) et des vitesses des ondes de traction-compression longitudinales (L) permettent de déterminer les valeurs des coefficients de Lamé, λ et μ :

$$V_S = \sqrt{\frac{\mu}{\rho_0}} \quad \text{et} \quad V_L = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho_0}} \quad (1)$$

où ρ_0 est la masse volumique, $\mu = G$ le module d'élasticité de cisaillement.

Le couple de coefficients indépendants mesuré (λ, μ) s'exprime en fonction du module d'Young E , et du coefficient de poisson ν :

$$\lambda = \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} \quad \text{et} \quad \mu = \frac{E}{2(1+\nu)} = G \quad (2)$$

Il a ainsi été possible de déterminer les propriétés d'élasticité des éprouvettes massiques mais également des adhésifs β et β_{NC} au sein d'assemblages de différentes épaisseurs.

4. Résultats

Les essais sur éprouvettes haltères ont permis de déterminer les modules et les contraintes à rupture de l'adhésif sous sollicitations quasi statiques. Les valeurs mesurées pour les modules sont pratiquement deux fois supérieures dans le cas de la colle chargée. De la même manière, les contraintes à rupture sont inférieures dans le cas de la colle non chargée, mais de manière moins significative. Cela signifie que les charges, prisent dans leur globalité, jouent un rôle de renfort.

Les essais mécaniques effectués sur les joints collés d'épaisseur 300 μm , en torsion ou en cisaillement, ont conduit à des valeurs de module bien inférieures à celles obtenues sur les éprouvettes massiques. Des essais de cisaillement sur des épaisseurs différentes allant de 100 à 1500 μm , ont alors été menés pour les deux types d'adhésif sur le montage de type ARCAN. Les résultats sont présentés sur le graphique (a) de la Figure 1. Dans le cas de l'adhésif chargé β , ces essais mettent en évidence une influence importante de l'épaisseur sur les valeurs du module de cisaillement apparent dès que l'épaisseur du joint devient inférieure à 700 μm . Au delà, le module de cisaillement semble se stabiliser autour de 530 MPa, mais qui reste bien inférieure à celui qui avait été obtenu sur les éprouvettes massiques (45 % plus faible). Pour l'adhésif non chargé β_{NC} , les résultats sont différents : L'influence de l'épaisseur sur le module se fait moins ressentir. Les valeurs sont assez stables et très légèrement inférieures à celles obtenues sur les échantillons massiques (moins de 8 % d'écart). Pour les épaisseurs importantes, le module mesuré est bien inférieur à celui de l'adhésif chargé. Mais pour des épaisseurs inférieures à 300 μm , le module de la colle non chargée devient supérieur à celui de la colle chargée.

Ces résultats ont pu être corrélés par des essais de propagation d'ondes ultrasonores sur des joints collés ainsi que sur des échantillons massiques (Figure 1.b). Pour la colle chargée, à iso-épaisseur, les résultats sur les joints ou sur les échantillons massiques sont comparables et on retrouve la chute de module obtenue avec les essais mécaniques : En dessous de 700 μm , les modules de cisaillement sont fortement dépendant de l'épaisseur des joints de colle. Pour des joints plus épais, les valeurs des modules mesurées restent à peu près constantes. La chute de module étant également présente pour des échantillons massiques fins, nous pouvons supposer que celle-ci n'est pas uniquement liée à l'influence des substrats.

Pour la colle non chargée, les modules obtenus pour des épaisseurs importantes ($e > 1000 \mu\text{m}$) sont bien inférieurs à ceux obtenus sur la colle chargée. Quand les épaisseurs de joint diminuent, le module baisse légèrement (passant de 1000 à 800 MPa). Comme dans le cas des essais mécaniques, le module de l'adhésif non chargé devient supérieur à celui de l'adhésif chargée pour des joints d'épaisseur inférieure à 500 μm . Les écarts de valeurs observés entre les essais mécaniques et les essais par propagation d'ondes ultrasonores sont dus à une excitation différentes des phénomènes visqueux.

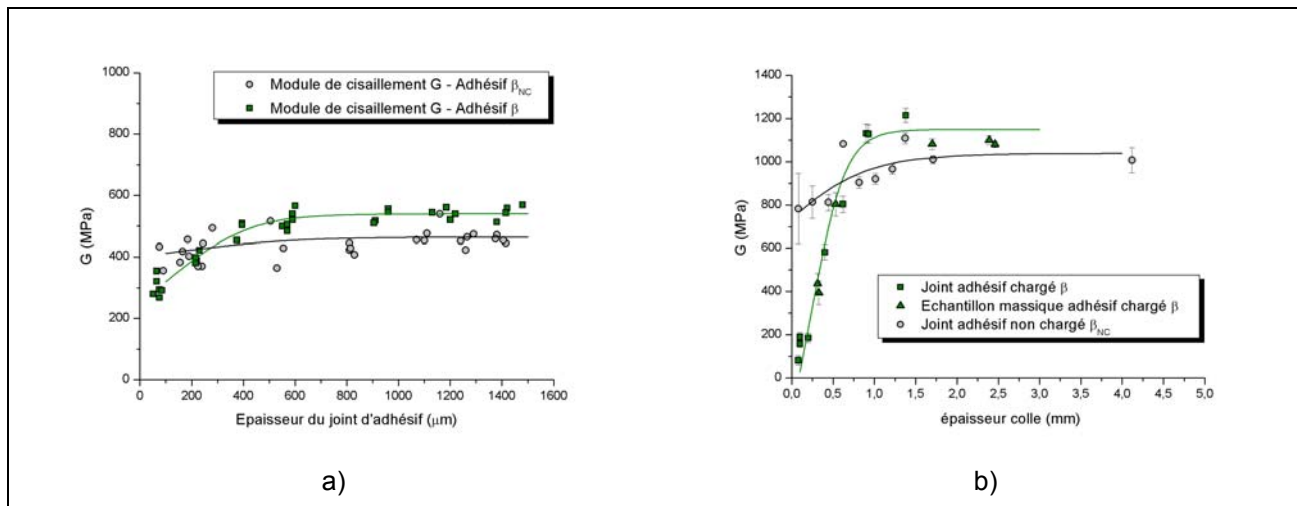


Figure 1 Evolution du module de cisaillement G en fonction de l'épaisseur du joint de colle, dans le cas des essais sur le montage de type ARCAN (a) et par propagation d'ondes ultrasonores (b).

Les charges minérales incluses dans la colle ont des formes allongées et planaires. Au cours de l'élaboration des joints, nous pouvons supposer que l'écoulement visqueux de la colle va avoir tendance à orienter ces charges parallèlement à la direction du flux. Les observations microscopiques qui ont pu être effectuées ont confirmé cette supposition. Par ailleurs, en analysant des images présent en microanalyse X, il a été possible de mesurer l'orientation moyenne des charges de talc : La distribution d'orientation est la même quelle que soit l'épaisseur étudiée. La densité surfacique de charges est également constante et ne dépend donc pas de l'épaisseur.

5. Discussion

Les différents essais réalisés ont tout d'abord permis de montrer que les caractéristiques matériaux mesurées sur les éprouvettes massives épaisses (2 à 3 mm) d'adhésif chargé β ne sont pas directement transposables aux joints collés. Pour cet adhésif, les propriétés élastiques sont fortement dépendantes de l'épaisseur. En deçà d'une valeur critique de l'ordre de 700 μm les propriétés chutent brutalement. A tel point que pour les très faibles épaisseurs de colle ($e < 300 \mu\text{m}$), les modules élastiques peuvent devenir plus faibles que ceux de l'adhésif non chargé β_{NC} .

Des effets d'interphases d'étendues non-négligeables, où la structure de la colle peut être modifiée par la proximité du substrat ont déjà été constatés [5], [6]. Ces effets, sûrement présents dans notre étude, ne peuvent pas à eux seuls expliquer la chute spectaculaire des propriétés élastiques de l'adhésif chargé β . En outre, comment interpréter cette chute des propriétés pour les lames d'adhésifs massives β réalisées sans substrats ? Il est tout à fait plausible que la distribution et/ou l'orientation des charges minérales puisse jouer un rôle majeur dans les résultats expérimentaux observés.

Il a été montré que pour des joints dont l'épaisseur est inférieure à 2 mm, les charges sont orientées parallèlement aux surfaces des substrats. Cependant, cette orientation ainsi que le taux volumique de charges ne varient pas en fonction de l'épaisseur de colle. La chute des propriétés élastiques observée sur l'adhésif β ne semble donc pas directement liée à l'orientation des charges mais plus vraisemblablement aux conséquences de cette orientation. Les résultats des essais de propagation d'ondes ultrasonores, qui confirment les tendances obtenues par les essais mécaniques, peuvent se traduire comme la mesure d'un endommagement. Ils indiquent alors que pour les joints chargés de faibles épaisseurs, un endommagement global existe, qu'il est présent dès la fin d'élaboration du joint et qu'il est d'autant plus important que les épaisseurs de colle sont faibles.

La raison des chutes de modules observées semble donc à la fois liée à la présence des charges et à un phénomène d'endommagement apparaissant lors de la réalisation des joints. L'adhésif est tout d'abord étalé sur les deux substrats afin de bien recouvrir toute la surface de collage. Les substrats sont alors approchés et des clinquants en acier permettent de garantir l'épaisseur finale recherchée. Après la réticulation obtenue par un maintien à 180°C pendant 60 minutes, l'assemblage se refroidit jusqu'à la température ambiante. Les coefficients de dilatation thermique et les modules élastiques de chacune des espèces en présence étant différentes [10], [11], le refroidissement va se traduire par une contraction qui sera plus importante pour le polymère que pour les substrats et les renforts minéraux. Au delà du simple effet thermique, la réaction chimique de réticulation accentue probablement le phénomène.

A la température ambiante, des contraintes résiduelles vont se trouver localisées près des interfaces et autour des charges. La conséquence des contraintes résiduelles aux interfaces est parfois avancée pour expliquer les notions d'interphases [12], [13]. Devant ces sollicitations microstructurales les charges de talc vont se cliver en fines lamelles conduisant à un endommagement local qui sera d'autant plus important que les épaisseurs des joints seront faibles.

Cet effet a pu être visualisé sur les joints testés en microanalyse X. Le bombardement d'électrons a conduit à un échauffement local important. Les échantillons testés au préalable ont ensuite été observés au microscope électronique à balayage. Sur l'image (d) de la Figure 2, les fissures se sont propagées à la matrice époxy. L'orientation des charges renforce cet effet d'endommagement en favorisant la coalescence des fissures à travers le polymère.

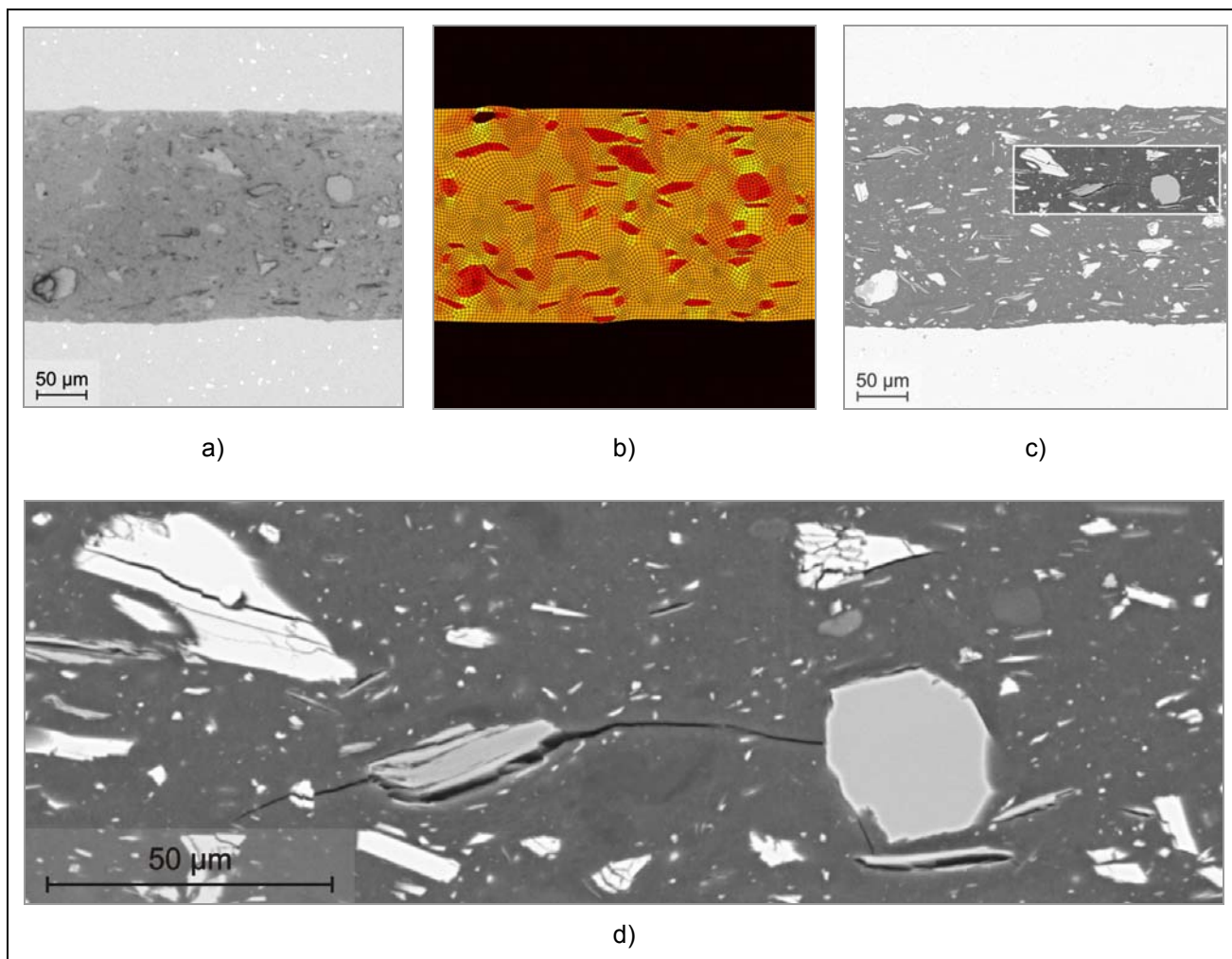


Figure 2 Joint d'adhésif chargé vu en microscopie optique (a). Mise en évidence des contraintes résiduelles par simulation numérique (b) et observations de l'endommagement au MEB par électrons rétrodiffusés (c) et (d) après analyse en microanalyse X.

L'orientation des charges de talc joue également un rôle important sur la rupture du joint. Des essais mécaniques de cisaillement *in situ* au microscope électronique à balayage ont permis d'étudier la propagation de l'endommagement (Figure 3). La déformation imposée à l'éprouvette est en partie absorbée par le glissement des feuillets de talc les uns sur les autres. Les charges de talc s'ouvrent alors progressivement (exfoliation) en formant un réseau de microfissures et de cavités par lesquelles la rupture (macrofissure) peut se propager. Tout en absorbant la déformation, les charges de talc affaiblissent donc le joint. L'interface n'apparaît plus comme l'unique zone de faiblesse. A plusieurs reprises, nous avons pu observer que les fissures atteignant l'interface repartaient très rapidement vers les zones denses en microfissures au cœur du joint. C'est ce qui explique qu'avec l'adhésif chargé β , les faciès de rupture observés sont toujours de type cohésifs. Des essais similaires ont été effectués avec l'adhésif non chargé β_{NC} . A l'état initial, un certain nombre de pores sont visibles dans l'adhésif. Avec l'augmentation de la déformation macroscopique appliquée, les pores se déforment et les premières fissures apparaissent. Ces fissures grandissent et se propagent ensuite jusqu'aux interfaces. A la différence des essais réalisés sur l'adhésif chargé, rien ne permet de faire repartir la fissure au cœur du joint. La propagation a donc lieu à l'interface en conduisant dans la majorité des cas à des faciès de rupture de type adhésif.

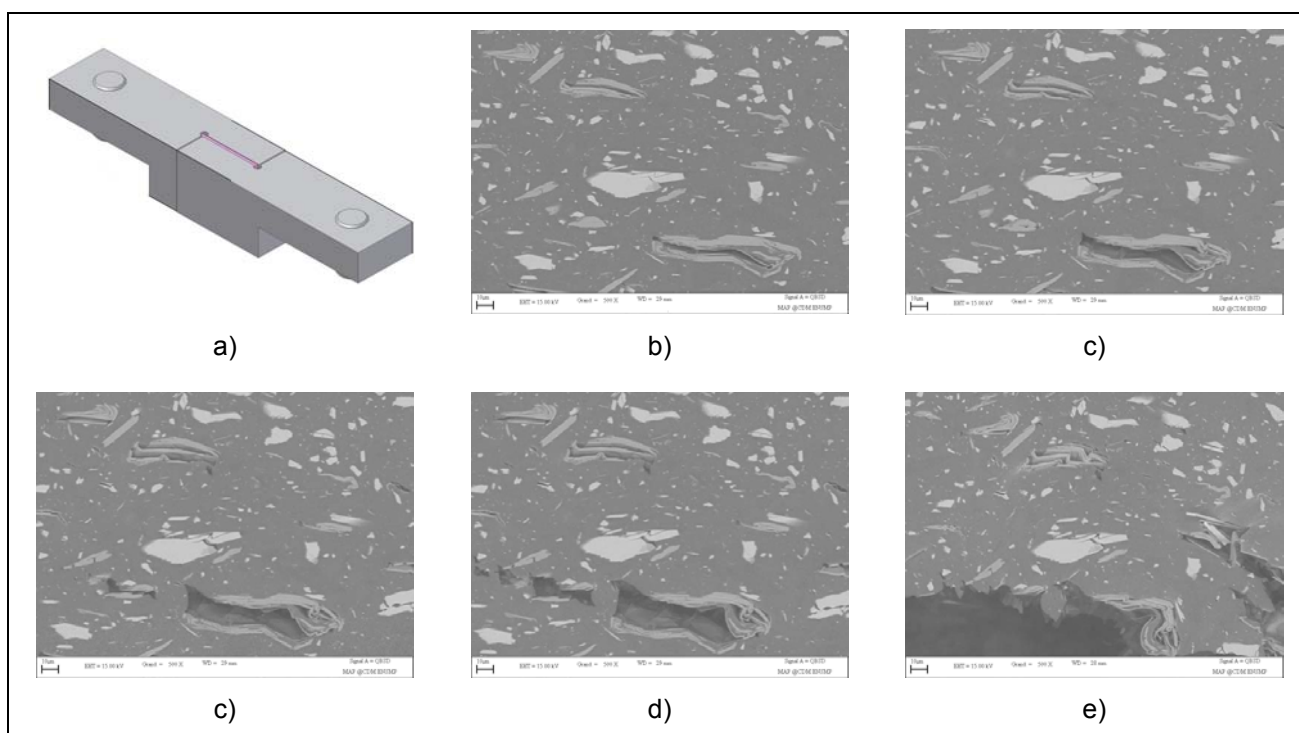


Figure 3 Images MEB obtenues pendant un essai de cisaillement *in situ* sur assemblage (adhésif chargé). Eprouvette spécifique (a) et visualisation des mécanismes de déformations pour des sollicitations de cisaillement croissantes (b), (c), (d), (e) jusqu'à la rupture (f).

6. Conclusion

Pour les joints collés, l'hétérogénéité microstructurale induite par l'ajout de charges minérales dans une matrice époxy est à l'origine de plusieurs effets d'épaisseur. La wollastonite et le talc, de part leur morphologie, ont tendance à s'orienter parallèlement à la surface des substrats au cours de l'élaboration des joints. Cette orientation conduit tout d'abord à des propriétés élastiques dépendantes de l'épaisseur et les caractéristiques matériaux mesurées sur des éprouvettes massives épaisses (2 à 3 mm) ne sont pas directement transposables aux joints collés. Le module de cisaillement de l'adhésif au sein d'un joint collé peut chuter de près de 50 % par rapport à celui obtenue sur un échantillon massif épais. A l'orientation induite s'ajoute le fait que les charges de talc, qui se clivent en fines lamelles, sont le siège d'un endommagement localisé présent dès la fin de la réticulation. Cet endommagement est d'autant plus important que la colle est confinée (effet d'orientation). La propagation de l'endommagement et la rupture du joint sont alors contrôlées par les charges de talc.

References :

- [1] Dolev G., Ishai O., « Mechanical Characterization of Adhesive Layer in-situ and as Bulk Material », *Journal of Adhesion*, vol. 12, p. 283-294, 1981
- [2] Jeandrou J.P., « Technologie du collage structural pour les applications en mécanique », *Publications CETIM*, Etablissement de Saint-Etienne, 1993
- [3] Zanni-Defarges M.P., Shanahan M.E.R., « Evaluation of adhesive shear modulus in a torsional joint : influence of ageing », *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 13, n°1, p. 41-45, 1993
- [4] Dean G., Duncan B.C., Adams R. Thomas R., Vaughn L., « Comparison of Bulk and Joint Specimen Tests for Determining the Shear Properties of Adhesives », *MTS Adhesives Project 1*, Basic Mechanical Properties for Design, report No 9, 1996
- [5] Roche A.A., Bouchet J., Bentadjine S., « Formation of epoxy-diamine/metal interphases », *International Journal of Adhesion & Adhesives*, vol. 22, p. 431-441, 2002
- [6] Krüger J.K., Possart W., Bactavatchalou R., Müller U., Britz T., Snactuary R., Alnot P., « Gradient of the mechanical modulus in glass-epoxy-metal joints as measured by Brillouin microscopy », *Journal of Adhesion*, vol. 80, p. 585-599, 2004
- [7] Arcan L., Arcan M., Daniel I., « SEM fractography of pure and mixed mode interlaminar fracture in graphite/epoxy composite », *ASTM Special Tech. Publ.*, No 948, pp. 41-67, 1987
- [8] Cognard J.Y., Davies P., Gineste B., Sohier L., « Development of an improved adhesive test method for composite assembly design », *Composites Science and Technology*, vol. 65, p.359-268, 2005
- [9] Lemarchand. F., Etude et modélisation numérique du dispositif « ARCAN », Mémoire de DEA, Centre des Matériaux, ENSMP, 2003
- [10] Naudin C.A., Clozza C., « Charges, Techniques de l'Ingénieur », A3220, 1987
- [11] Waterman N.A., Ashby M.F., Elsevier Materials Selector, vol. 1, Elsevier Applied Science, London, 1991
- [12] Hahn H.T., « Residual Stress in the Interfacial Bond Zone of Curing Adhesives by a Sensitive Strain Measurement Technique », *Journal of Adhesion*, vol. 17, p. 21-32, 1984
- [13] Bouchet J., Roche A.A., Hamelin P., « Internal stresses, Young's modulus and practical adhesion of organic coatings applied onto 5754 aluminium alloy », *Thin Solid Films*, vol. 355-356, p. 270-276, 1999