



ADHESION

5E ANNEE DPT MATX
POLYTECH PARIS-SUD

Emmanuelle RIO – Christophe POULARD

TABLE DES MATIERES

I.	Introduction générale.....	4
1.	Historique du collage.....	4
1.1	le collage naturel	4
1.2	Les premiers collages humains.....	5
1.3	Le collage au vingtième siècle	5
1.4	Les avantages et les inconvénients du collage	6
2.	Importance industrielle	7
1.5	Usage domestique.....	7
1.6	Usage industriel.....	7
3.	Approche scientifique	8
4.	Plan du cours	8
II.	Adhésion.....	9
1.	Surfaces et interfaces [2-4]	9
1.1	Généralités et rappel.....	9
1.2	Liaisons aux interfaces.....	9
1.3	Energie et tension de surface - capillarité.....	14
2.	Aspect macroscopiques.....	16
1.4	Mouillage.....	16
III.	Adhérence	20
1.	Généralités et ordre de grandeur.....	20
2.	Rappels de rhéologie et de mécanique de la déformation	20
1.1	Rhéologie : loi de comportement.....	20
1.2	Caractérisation mécanique des matériaux fragiles	23
1.3	Particularité des polymères.....	26
3.	Quelques essais d'adhérence.	31
1.4	Essai de traction simple ou de cisaillement simple	31
1.5	Essai de pelage	31
1.6	Essai de probe-tack.....	32
1.7	Essai de JKR.....	32
1.8	Essai de clivage en coin	32
1.9	Essais spécifiques au film minces	33

I. INTRODUCTION GENERALE

Colle, adhésion, adhérence, des mots que l'on utilise tous les jours puisque les phénomènes d'adhésion (ou plutôt d'adhérence...) sont à la base de nombreuses applications industrielles dans le domaine des matériaux. Il n'en demeure pas moins que ces phénomènes ne sont pas encore très bien maîtrisés à la fois d'un point de vue industriel mais aussi d'un point de vue scientifique. La définition elle-même de ces notions n'est pas claire pour tout le monde et l'on confond souvent adhésion et adhérence. Quelle est leur signification scientifique exacte ? Une première définition du dictionnaire nous donne ceci :

- Adhérence : état d'une chose qui colle, qui tient à une autre.
- Adhésion : phénomène lié à l'adhérence.
- Colle : type d'adhésif sous forme solide, liquide ou pâteuse, capable d'unir fortement deux surfaces.

Ces définitions elles-mêmes ne sont pas très convaincantes. Nous appellerons donc adhésion, le phénomène physique qui explique l'attraction entre deux corps. Il s'agit essentiellement d'interactions électromagnétiques, mais elles apparaîtront sous différentes formes (forces de Van der Waals, tension de surface...). L'adhérence, quant à elle, sera la difficulté à séparer deux corps. C'est typiquement ce que l'on teste dans l'industrie pour voir si l'adhésif utilisé est efficace. C'est la force qui résiste à la rupture. En enfin, le collage est le fait de créer de l'adhérence entre deux corps par l'intermédiaire d'un troisième.

1. HISTORIQUE DU COLLAGE

1.1 LE COLLAGE NATUREL

Les animaux représentent à la fois la première forme de collage rencontrée et la plus efficace. Par exemple, le gecko est un lézard qui peut se promener sur les surfaces les plus lisses (voir Figure 1c). De même, les coquillages et autres mollusques ont résolu le problème du collage en mer alors qu'à l'heure actuelle, aucune colle artificielle n'atteint la même efficacité. Ainsi, les moules génèrent des protéines collantes leur permettant de se fixer aux rochers (voir Figure 1b) et les étoiles de mer sécrètent une colle qui possède des propriétés d'adhésion réversibles.

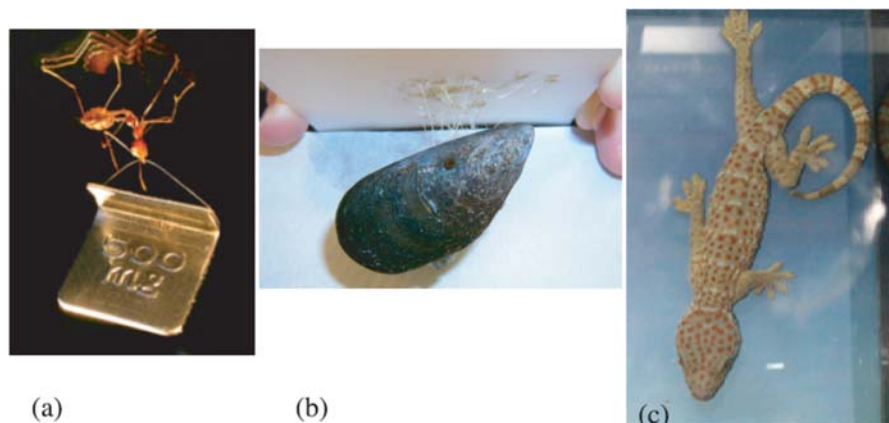


Figure 1 : (a) Fourmi rouge portant un poids de 100g. (b) Moule capable de coller aux parois en conditions extrêmes (eau salée) (Jon Wilker, Purdue, <http://www.chemlin.de/news/jan04/20040112e01>) (c) Gecko, le meilleur adhésif repositionnable connu (source : Wikipédia).

Les insectes sont, quant à eux, capables de supporter leur propre poids, parfois en portant des objets proportionnellement assez lourds (voir Figure 1a). Le phénomène en jeu ici est souvent l'adhésion capillaire. Il existe un pont liquide entre les pattes des insectes et le support qui permet l'adhésion.

1.2 LES PREMIERS COLLAGES HUMAINS

Cette section est écrite à partir d'un texte de Michel Barkins [1]. Les photos proviennent de ce texte. Les humains ont toujours essayé d'assembler des objets pour fabriquer, par exemple, des outils (voir Figure 2). Le premier collage date de 5300 ans avant Jésus Christ. Les techniques utilisées à l'époque étaient essentiellement le bitume (qui affleure dans les bassins sédimentaires) et des protéines extraites des arbres comme la bétuline, extraite de l'écorce des bouleaux blancs.

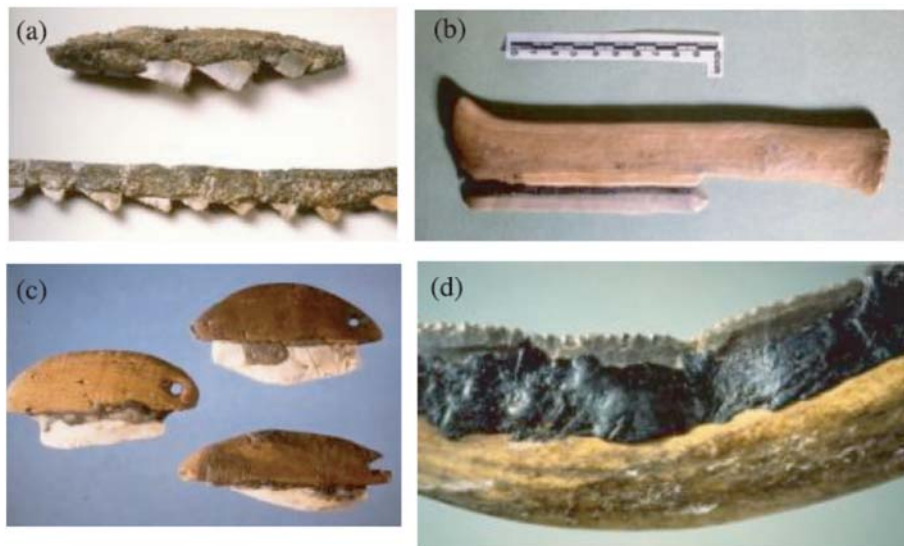


Figure 2 : (a) Faucilles, Béloutchistan, -5300 ans. (Photographie : Georg Helmes). (b) Couteau suisse à moissonner, -5700 ans. (Photographie : Patricia Anderson). (c) Couteaux suisses, -5150 ans. (Photographie : François Roulet). (d) Collage de silex sur le bois, bitume, -3400 ans. (Photographie : Patricia Anderson).

L'une des premières utilisations de la colle a été pour la fabrication du papier. Le papyrus, inventé plus de 1700 ans avant J.-C. était un assemblage de roseaux du Nil. Ceux-ci, mouillés et séchés au soleil étaient collés par le jus extrudé des roseaux. Le papier, en tant que tel, fut inventé une centaine d'années après J.-C., en Chine. C'est sur l'ordre de l'impératrice Deng-Sui qu'il a été inventé par Cai-Lun. Cette invention a permis d'accélérer la découverte de l'imprimerie en Chine. Les premières plaques à imprimer apparaissent donc en 1040 soit... 400 ans avant Gutenberg !

1.3 LE COLLAGE AU VINGTIÈME SIÈCLE

La création d'adhésifs artificiels a pris son envol en même temps que l'apparition des polymères, lorsque le caoutchouc a été découvert. Chacun des polymères découverts ou synthétisés ont permis de fabriquer des colles aux propriétés variées. Nous verrons, en effet, que la question de l'adhésion est indissociable des polymères. Aujourd'hui, une des grandes applications incluant l'adhésion des polymères est l'industrie du pneumatique (voir Figure 3b). Ceux-ci sont, en effet, obtenus par adhésion de couches successives de polymères conférant chacun une propriété particulière au pneu.

De manière plus générale, la synthèse et la découverte de nombreux polymères est à l'origine de colles aux propriétés et aux applications variées. De nombreux assemblages mécaniques ont pu être remplacés par de la colle dans des constructions aussi variées que la pyramide du Louvre (voir Figure 3c), les avions (Figure 3a), le bâtiment...

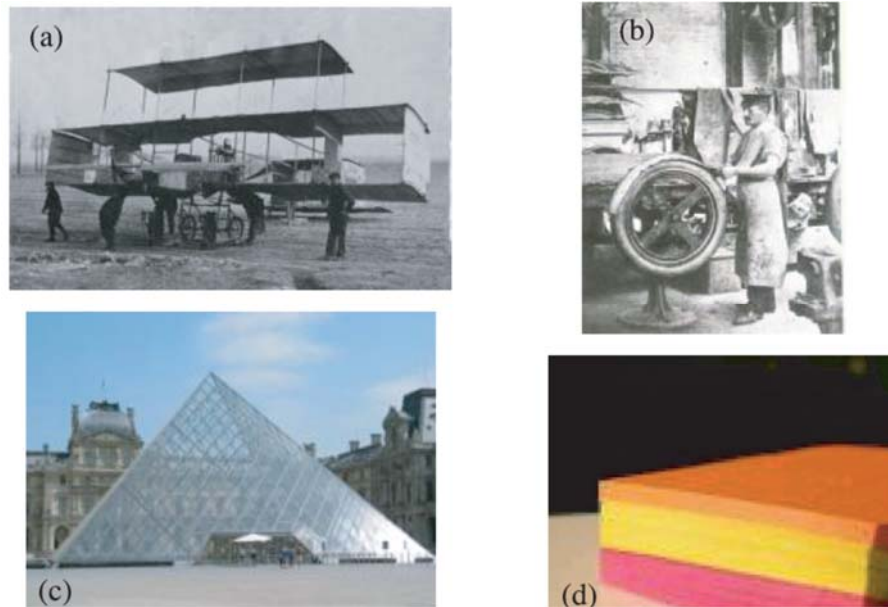


Figure 3 : (a) L'aéroplane Moore Brabazon ,1909. (b) Fabrication d'un pneumatique dans l'usine Metzeler, Munich, 1905. (c) La pyramide du Louvre. (d) Le post-it !

On peut enfin citer les adhésifs PSA (Pressure Sensitive Adhesive) qui sont couramment utilisés pour des applications allant du post-it (Figure 3d) au collage structural en passant par toutes les formes de scotch.

Voici un bref historique récent de l'évolution de ces adhésifs artificiels :

- 1823 Dissolution du caoutchouc naturel par Mackintosh.
- 1823-1935 Développement des silicones (Europe)
- 1840 Invention de la vulcanisation (qui permet de durcir le caoutchouc en réticulant le polymère par ajout de soufre) par Goodyear
- 1868 Création des premiers pneus pour vélos par Sparow et Ader.
- 1900 : Extraction industrielle de la gélatine.
- 1910 : emploi des colles au silicate de soude pour la fabrication des contre-plaqués.
- 1917 : emploi des colles à la caséine dans l'aviation.
- 1931 Synthèse de polymères artificiels. Dupont de Nemours crée le polychloroprène (à la base de la colle néoprène)
- 1938 : apparition des premiers adhésifs à base de caoutchouc synthétique aux USA.
- 1964 : début de la commercialisation des premiers adhésifs thermostables.

1.4 LES AVANTAGES ET LES INCONVENIENTS DU COLLAGE

Le collage peut parfois remplacer les assemblages mécaniques (vis et boulon, clous...). Cela présente le premier avantage d'être plus esthétique. Par ailleurs, on évite la localisation de la fragilité à un endroit précis, car les contraintes mécaniques sont réparties tout le long du joint. La colle peut aussi permettre d'amortir les vibrations et elle évite une détérioration du matériau. La grande souplesse qu'elle procure peut permettre d'imaginer des géométries beaucoup plus variées et d'assembler des matériaux différents. On peut coller du métal sur un polymère ou recouvrir un métal avec de la peinture. L'absence de métal évite la corrosion du joint.

Par contre, la science du collage est très compliquée. A chaque matériau et pour chaque application, une colle quasi unique va convenir. Et si on se trompe, cela peut être un vrai problème.

Ainsi, un exemple concret de cette méconnaissance est symbolisé par la façade de l'opéra Bastille qui a tendance à se décoller et qui peut donc présenter un réel danger. De plus, un traitement de surface est souvent nécessaire avant l'application de la colle. Finalement, il est impossible de tester l'efficacité du joint au moyen d'un contrôle non destructif puisque l'adhérence est testée en rompant l'interface.

2. IMPORTANCE INDUSTRIELLE

Les différentes applications du collage sont très variées. On peut citer cependant quelques exemples d'une liste très longue.

1.5 USAGE DOMESTIQUE

Nous n'avons plus besoin de présenter les petits pots de colle blanche, que mangeaient certains enfants à l'école, qui étaient fabriqués à partir de farine mélangée à de l'huile d'amande amère, donc parfaitement comestible. Ces ingrédients sont également utilisés dans la colle à papier professionnelle en livre d'artiste. On connaît également tous la superglue® capable de coller tout sur tout, la colle époxy présentée en deux tubes, l'un contenant l'adhésif et l'autre le durcisseur ou encore le tube de colle UHU que nous avons tous chez nous... On peut également citer tous les joints d'étanchéité à base de silicone que l'on retrouve dans toute notre salle d'eau et notre cuisine.

Il suffit de regarder autour de soi et on s'aperçoit que les colles sont utilisées couramment dans notre quotidien.

1.6 USAGE INDUSTRIEL

L'utilisation, dans le domaine du bâtiment, de ciments-colles pour le montage des blocs de bétons cellulaires ou la pose de carrelage est systématique. Du mastic de silicone est également utilisé pour les vitrages extérieurs collés dont la solidité doit durer plusieurs dizaines d'années.

Dans l'aéronautique, les alliages d'aluminium sont quasiment tous collés avec de l'époxyde. Dans l'automobile, de nombreuses pièces sont désormais collées pour un gain de poids, il ne faut que 90s pour coller les panneaux de carrosseries.

Dans l'industrie alimentaire, les emballages sont tous thermocollés. La consommation annuelle d'adhésifs en Europe est d'environ 1.2 million de tonnes dont 20 à 30 %, uniquement pour les emballages. On retrouve plusieurs voies d'utilisations : pour former la structure par combinaisons de substrats (ex. : bouteille plastique) notamment pour coupler l'utilisation de couches possédant des propriétés barrières à l'oxygène, des propriétés mécaniques et des propriétés de compatibilité alimentaire ; pour former la forme géométrique de l'emballage (ex : barquette alimentaire, pot de yaourt ...) ; pour appliquer l'étiquetage, l'encre ...

Un autre domaine extrêmement important pour l'industrie est celui des mélanges de polymères. Par exemple, l'ajout d'élastomères aux adhésifs époxydes a permis d'augmenter considérablement leur résistance à la rupture. Enfin, un autre domaine pour l'industrie est celui des composites. L'adhésion à l'interface entre la matrice et le renfort joue ici un rôle primordial dans la tenue mécanique de l'assemblage, car elle joue le rôle de transmission des contraintes, mais intervient également dans la propagation des fissures en déviant leur trajet.

Notons enfin que dans certaines applications, on cherche à minimiser l'adhésion et l'adhérence. Par exemple, le revêtement antiadhésif de nos ustensiles ménagers (poêles, casseroles...)

essentiellement fait à partir de Téflon. Des agents de démoulages sont utilisés pour faciliter la mise en forme des métaux et des polymères. En pour certaines applications, on veut que l'adhésion soit réversible (post-it, timbre...) donc repositionnables au gré de l'utilisateur.

Dans tous les cas, la tenue thermomécanique de l'interface est primordiale et elle est souvent considérée comme le point faible du matériau. Une connaissance approfondie des phénomènes d'adhésion et d'adhérence permettra donc de concevoir de nouveau matériau aux propriétés contrôlées.

3. APPROCHE SCIENTIFIQUE

La science de l'adhésion est une science pluridisciplinaire. Elle fait appel notamment à la chimie pour la conception et la fabrication de colles aux propriétés ajustées. Elle fait également référence à la physique des interfaces avec des notions de tensions superficielles, à la mécanique afin de décrire la rupture interfaciale entre l'adhésif et le support et enfin, plus récemment, à la biologie, car nous allons de plus en plus vers des adhésifs « bio » ou « écolo » réalisés à partir de produits naturels et donc respectueux de l'environnement.

4. PLAN DU COURS

Nous allons donc commencer par une description de l'adhésion en tant que telle. Nous verrons tout d'abord quelles sont les forces moléculaires qui permettent l'adhésion et quelles sont les conditions permettant l'optimisation de celle-ci principalement au travers de traitement de surface. Nous nous intéresserons par la suite aux aspects plus macroscopiques comme le mouillage qui pilotent la manière dont un assemblage va coller.

Puis, nous continuerons par la description de l'adhérence en commençant par quelques rappels (ou pas) de rhéologie et en caractérisant les points importants d'une bonne adhérence. Nous verrons ensuite un certain nombre de tests d'adhérence comme le pelage, le clivage en coin et autre test mécanique pour finir sur une ouverture à la friction aux interfaces où l'adhésion et l'adhérence y jouent un rôle important.

De nombreux exemples sont tirés du livre « Adhésion et Adhérence » [2].

II. ADHESION

1. SURFACES ET INTERFACES [2-4]

1.1 GENERALITES ET RAPPEL

1.1.1 QUELQUES DEFINITIONS

Lorsque l'on parle d'adhésion, on doit définir l'interface à laquelle l'adhésion a lieu. Cela fait donc intervenir 2 surfaces que l'on cherche à mettre en relation directement ou au travers d'un troisième corps. Une interface est définie comme étant une discontinuité soit de l'arrangement atomique, soit de la structure électronique soit de la composition chimique.

Cependant, la définition thermodynamique de la surface est par contre bien codifiée. Les notions d'énergie superficielle et d'adsorption font appel à une thermodynamique à deux dimensions proposées au départ par Gibbs et considérablement complétée par la suite. C'est évidemment cet outil qui sert de base pour l'expression des théories physico-chimiques de l'adhésion. Il faut néanmoins ajouter à cela une description plus fine de la réactivité superficielle de ces surfaces en prenant en compte les différentes liaisons possibles sur la surface.

Toutes ces propriétés peuvent également s'appliquer aux polymères (qui constituent une majeure partie des adhésifs actuels). Il faut cependant ajouter à cela une propriété supplémentaire, leur aspect dynamique. En effet, les propriétés thermiques qui sont liées à la mobilité des constituants du matériau sont pour les polymères plusieurs centaines de degrés plus bas que pour les matériaux inorganiques (température de fusion et de transition vitreuse). La force thermodynamique qui conduit à une restructuration est la minimisation de l'énergie libre interfaciale entre le polymère et l'environnement.

1.1.2 DIPOLES ELECTROSTATIQUES

- DIPOLES PERMANENTS

- DIPOLES INDUITS

1.2 LIAISONS AUX INTERFACES

1.2.1 LIAISONS INTRAMOLECULAIRES

Liaison ionique. Elle résulte de l'association de deux ions de charges opposés. L'énergie associée s'obtient donc en sommant toutes les interactions de paires entre ions. L'énergie d'interaction entre deux ions de charges z_1e et z_2e situées à une distance r est :

$$U_i(r) = -\frac{|z_1z_2| e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Où z est la valence ionique, e est la charge élémentaire et ϵ_0 la permittivité du vide. C'est une force intense (entre 600 et 1000 kJ/mole) et à longue portée, mais elle se trouve souvent écrantée par d'autres phénomènes comme la solvatation par exemple.

Liaison ion-dipôle. Un moment dipolaire sur une molécule non ionique peut apparaître lorsque le barycentre des charges positives et négatives ne coïncide pas. Il peut y avoir une interaction entre un

ion et une molécule non chargée (appelée dipôle). Suivant que l'orientation de ce dipôle soit fixe ou mobile, l'énergie d'interaction s'exprime respectivement par :

$$U_f(r) = -\frac{ze \mu \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (\text{Dipôle fixe})$$

$$U_m(r) = -\frac{(ze)^2 \mu^2}{6kT(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^4} \quad (\text{Dipôle mobile})$$

Dans le cas d'un dipôle fixe, cette interaction est encore à longue portée et son signe et son intensité dépendent fortement de l'orientation du dipôle par rapport à l'ion. Pour le dipôle mobile, l'intensité diminue fortement puisqu'elle est de l'ordre l'agitation thermique ($\sim kT$).

Liaison covalente. Elle résulte d'une distribution des électrons périphériques qui se déplacent sur des orbitales communes. La liaison covalente est directionnelle avec une direction pilotée par l'orbitale de l'atome. Son énergie est comprise entre 600 et 1000 kJ/mole.

Liaison métallique. La liaison métallique correspond à une structure d'ions positifs noyés dans un gaz d'électrons. Son énergie est comprise entre 100 et 400 kJ/mole et la distance d'interaction est de 25 à 30 angströms.

1.2.2 LIAISONS INTERMOLECULAIRES

Liaisons hydrogènes. Cette liaison, comme son nom l'indique est piloté par les atomes d'hydrogène présents au sein des molécules. La petitesse de cet atome (0.03nm) lui permet de s'approcher suffisamment d'un doublet électronique libre sans être repoussé par le reste de la molécule. Le plus souvent, on associe cette liaison à l'atome d'oxygène, car c'est dans l'eau que cet effet a été découvert. Sa force de liaison est de l'ordre de 10 à 40 kJ/mole.

Liaison de Van der Waals. Les liaisons de Van der Waals sont dues à des interactions électriques entre les molécules. Elles se divisent en trois composantes :

- **Forces de Keesom** : cette force est due à l'interaction de molécules polaires. Celles-ci se comportent alors comme deux dipôles permanents dont l'énergie d'interaction peut s'écrire :

$$U_k(r) = -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3kT(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^6}$$

Où r est la distance entre molécules et μ_1 et μ_2 sont les moments dipolaires des deux molécules. Cette interaction est très faible, car l'orientation des dipôles dépend du temps. C'est pour cela que le terme kT apparaît. Il s'agit d'un effet du second ordre.

- **Forces de Debye** : celles-ci viennent de l'interaction entre dipôles induits (soit par une molécule à moment dipolaire permanent, soit par un champ électrique) et dipôles permanents. Le dipôle dépend alors de la polarisabilité α de la molécule. L'énergie d'interaction s'écrit alors :

$$U_k(r) = -\frac{\mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^6}$$

Rq. : Si la molécule est apolaire, alors elle n'induit pas de dipôle à la première molécule donc le terme $\mu_2^2 \alpha_1 = 0$.

- Forces de London : les forces de London existent du fait que la densité électronique des molécules est probabiliste : il y a une forte chance à tout moment pour que celle-ci ne soit pas équitablement répartie à travers la molécule, ce qui crée un léger moment dipolaire variant très rapidement au cours du temps. Ces dipôles induits vont alors réagir les uns avec les autres, comme des dipôles permanents. Il s'agit alors de l'interaction entre deux dipôles instantanés qui s'écrit :

$$U_k(r) = -\frac{3\hbar v \alpha_2 \alpha_1}{4(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^6} = -\frac{C_1}{r^6}$$

Où v est la fréquence électronique d'adsorption. C_1 est la constante de dispersion.

On remarque que, bien que les phénomènes soient très différents, l'énergie varie toujours en $1/r^6$. Ceci est plus ou moins fortuit. Pour représenter les interactions entre molécules ou atomes, il faut, de plus, prendre en compte les interactions de sphères dures à courte portée qui représentent simplement l'impossibilité pour deux molécules de s'interpénétrer. La somme des deux, représentant le potentiel de Lennard-Jones (voir Figure 4), permet de mettre en évidence un minimum d'énergie à une distance d'environ 1nm caractéristique des distances entre atomes.

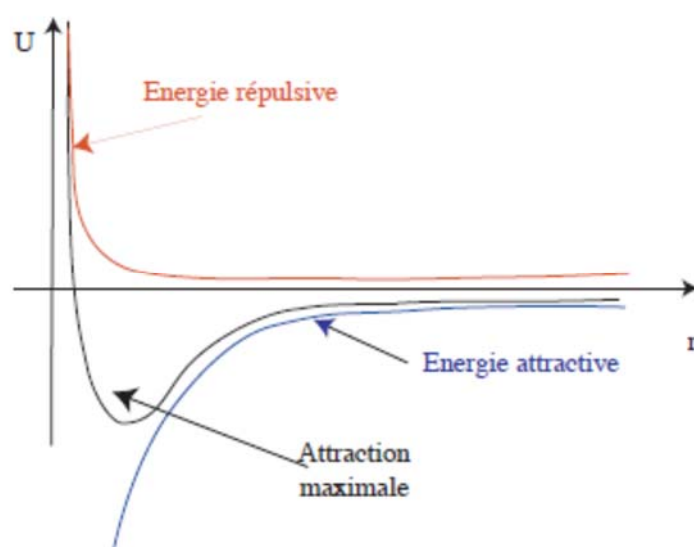


Figure 4 : Potentiel de Lennard-Jones : forme des interactions entre deux molécules. Ici sont prises en compte les interactions de sphères dures à courte portée et les interactions de Van der Waals à longue portée.

1.2.3 RESUME DES TYPES DE LIAISONS.

La Figure 5 représente les intensités et les portées comparées des différents types de liaisons présentées. Il est intéressant de noter que l'énergie de translation d'une molécule étant de l'ordre de 1.5 kT, il y aura condensation entre molécules si l'énergie est inférieure à cette valeur.

On peut donc facilement voir que les liaisons de Keesom ou de Debye ne sont pas suffisantes pour empêcher la condensation. C'est également pourquoi la température provoque la condensation puisque la plupart de ses énergies d'interaction ne dépendent pas de la température.

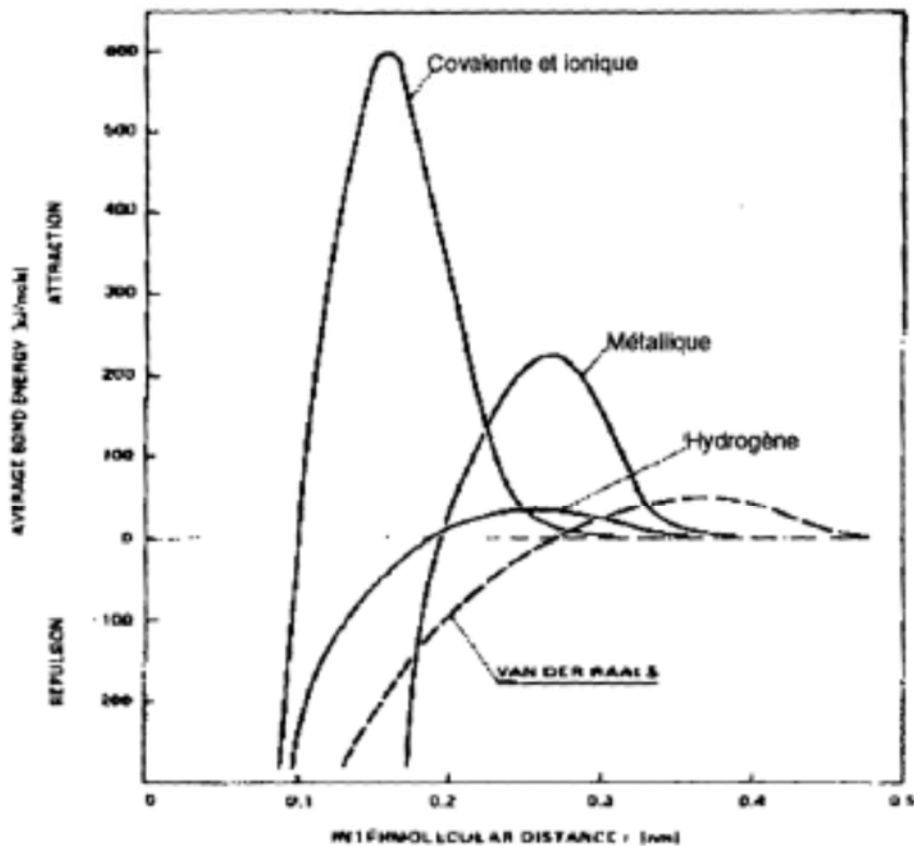
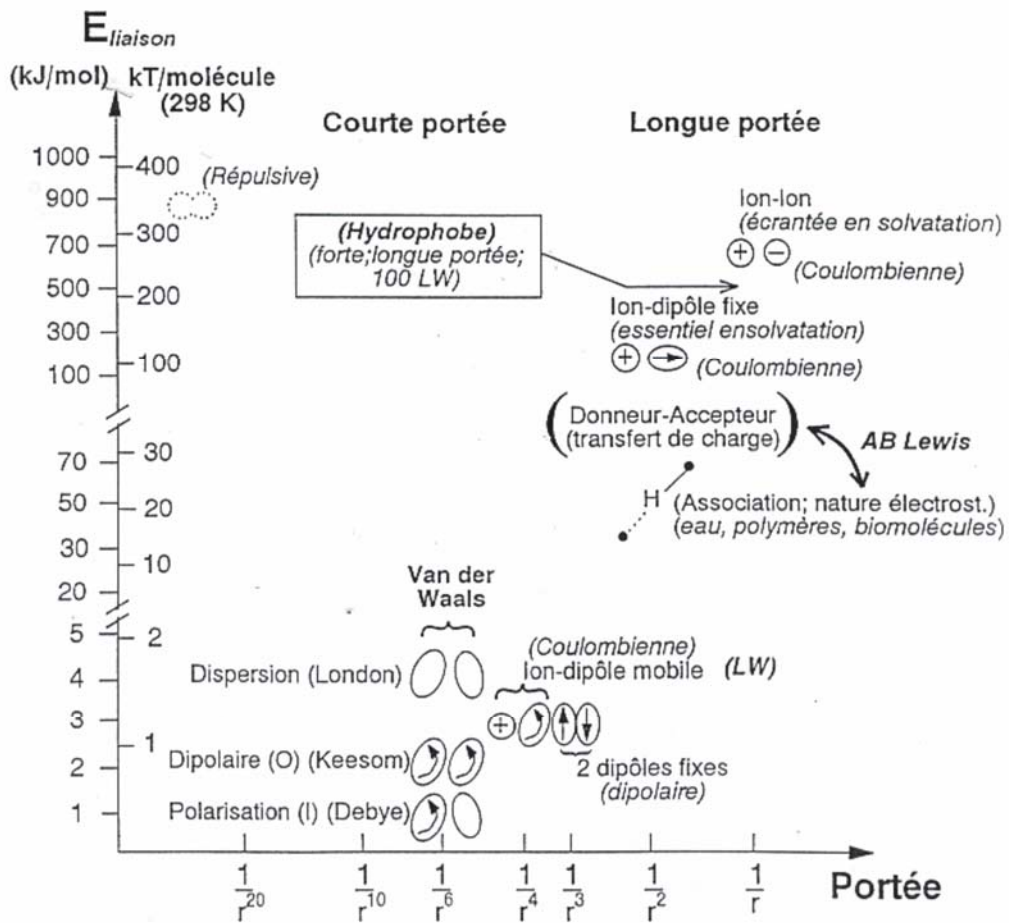


Figure 5 : (En haut) Diagramme de l'énergie de liaison en fonction de la portée pour des interactions attractives. (En bas) Comparaison des différentes formes de liaisons entre molécules. Image tirée de [2, 4]

1.2.4 INTERACTIONS DE DEUX SURFACES

Pour comprendre l'interaction d'objet macroscopique, il faut maintenant être capable de sommer toutes les interactions individuelles à l'échelle des surfaces. Pour les forces de Van der Waals, il existe deux approches, une microscopique et l'autre macroscopique. Nous nous intéresserons uniquement au cas microscopique qui suppose l'additivité des forces uniquement dispersives (London) en négligeant le reste.


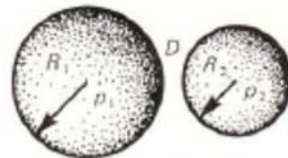
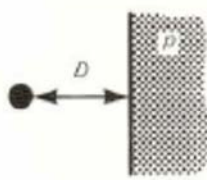
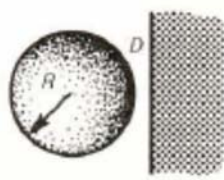
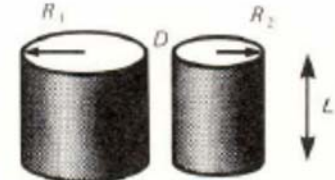
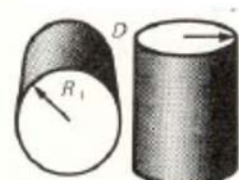
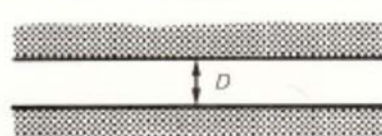
<p>Interaction entre deux atomes (exact)</p>  <p>$w = -C/r^n$</p>	<p>2 sphères</p>  <p>$W = \frac{-A}{6D} \frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)}$</p>
<p>Atome-surface (exact)</p>  <p>$w = -\pi C \rho / 6D^3$</p>	<p>Sphère-surface</p>  <p>$W = -AR/6D$</p>
	<p>Cylindres parallèles</p>  <p>$W = -\frac{AL}{12\sqrt{2}} \frac{R_1 R_2}{D^{3/2}} \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right)^{1/2}$</p>
<p>Cylindres croisés</p>  <p>$W = -A\sqrt{R_1 R_2} / 6D$</p>	<p>Demi-espaces (exact) Par unité de surface</p>  <p>$W = -A/12\pi D^2$</p>

Figure 6 : Interaction entre différents objets macroscopiques. Tirée de [3]

C'est Hamaker qui a développé en 1937 cette approche en faisant la sommation de toutes les interactions de paires. Ainsi l'interaction entre un atome et un plan infini peut être obtenue (voir Figure 6) de manière exacte.

Si l'on considère un plan infini, la distance est suffisamment grande pour remplacer la sommation par une intégrale triple sur le demi-espace et l'énergie s'écrit donc :

$$W = -\rho \frac{\pi C_1}{6 D^3}$$

Avec ρ , la densité atomique du plan infini supposée uniforme et D la distance entre l'atome et le plan. Pour deux plans, une intégration sur l'épaisseur doit être effectuée et l'on obtient l'expression suivante de l'énergie :

$$W = -\frac{A}{12\pi D^2}$$

Avec A la constante de Hamaker définie par $A = \pi^2 \rho^2 C_1$. On retrouve les expressions entre différentes surfaces dans la Figure 6 en fonction du rayon de courbure R de la surface. Dans les années 1950, de nombreuses expériences ont eu lieu pour vérifier la valeur des attractions entre corps macroscopiques. L'avancée la plus importante est due principalement à la construction d'un appareil de mesure de force de surface, plus connu sous le nom de SFA. Nous reviendrons sur cet appareil au dernier chapitre.

1.3 ENERGIE ET TENSION DE SURFACE - CAPILLARITE

1.3.1 PRESSION DE DISJONCTION

Si on cherche à exprimer la force $\Pi(z)$ par unité de surface, celle-ci est homogène à une pression :

$$\Pi(z) = \frac{dW}{dz} = -\frac{A}{6\pi D^3}$$

Cette interaction est attractive. $\Pi(z)$ est appelée pression de disjonction. Bien entendu, $W(D)$ n'est pas donné par les formules précédentes qui ne sont pas valables à l'échelle moléculaire. Cependant, si les forces à courte portée ne sont pas trop spécifiques, on obtient une bonne estimation de γ en utilisant l'expression mésoscopique jusqu'à une coupure D_0 qui dans de nombreux corps est de l'ordre de 1,6Å. On a alors une définition de la tension de surface¹ à une interface qui est :

$$\gamma = \frac{A}{24\pi D_0^2}$$

Attention, ceci abouti à une énergie W qui tend vers une valeur finie de -2γ quand z tend vers 0, alors que l'expression exacte diverge vers $-\infty$. Pour un calcul exact, il faudrait d'une part disposer de l'expression du potentiel à l'échelle moléculaire, mais aussi utiliser dans le calcul une fonction de distribution de paires $g(r)$ et non une densité uniforme ρ . On retrouve une comparaison entre cette loi empirique et les données expérimentales dans le tableau de la Figure 7.

¹ On passe sous silence le mode de calcul de cette tension de surface qui demanderait un cours à lui tout seul. On peut cependant le retrouver dans les références [3] et [4].

TABLE XVII
Comparison of experimental surface energies with those calculated on the basis of the Lifshitz theory

Material (ϵ) in Order of Increasing ϵ	Theoretical A (10^{-20} J)	Surface Energy γ (mJ m^{-2})	
		$A/24\pi D_0^2$ ($D_0 = 0.165$ nm)	Experimental ^a (20°C)
Liquid helium (1.057)	0.057	0.28	0.12–0.35 (4–1.6 K)
<i>n</i> -Pentane (1.8)	3.75	18.3	16.1
<i>n</i> -Octane (1.9)	4.5	21.9	21.6
Cyclohexane (2.0)	5.2	25.3	25.5
<i>n</i> -Dodecane (2.0)	5.0	24.4	25.4
<i>n</i> -Hexadecane (2.1)	5.2	25.3	27.5
PTFE (2.1)	3.8	18.5	18.3
CCl_4 (2.2)	5.5	26.8	29.7
Benzene (2.3)	5.0	24.4	28.8
Polystyrene (2.6)	6.6	32.1	33
Polyvinyl chloride (3.2)	7.8	38.0	39
Acetone (21)	4.1	20.0	23.7
Ethanol (26)	4.2	20.5	22.8
Methanol (33)	3.6	18	23
Glycol (37)	5.6	28	48
Glycerol (43)	6.7	33	63
Water (80)	3.7	18	73
H_2O_2 (84)	5.4	26	76
Formamide (109)	6.1	30	58

Figure 7 : Comparaison entre des énergies de surfaces mesurées expérimentalement et calculées à partir de la théorie de Lifshitz.

1.3.2 APPROCHE ENERGETIQUE

La tension de surface est en principe calculable à partir des interactions : elle correspond à l'énergie nécessaire pour créer de façon réversible et isotherme une interface d'aire unité. Ceci est illustré par le schéma suivant, où l'espace, supposé rempli de l'élément considéré, est séparé en deux demi-espaces, que l'on éloigne l'un de l'autre dans le vide jusqu'à ce que les interactions soient négligeables.

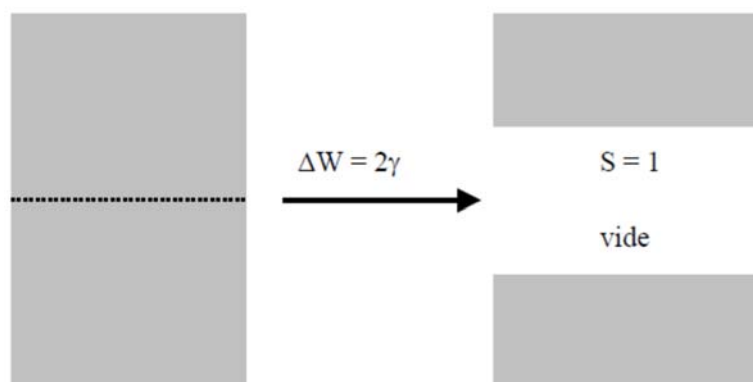


Figure 8 : Création d'une interface sur un milieu infini. Le travail à fournir est 2γ si le matériau est le même de part et d'autre de l'interface.

De manière plus générale, lorsque 2 solides sont en contact au travers d'une surface S_0 , leur énergie est $U = U_0 + \gamma_{\alpha\beta} S_0$. Si on les sépare leur énergie devient $U = U_0 + (\gamma_\alpha + \gamma_\beta) S_0$. La séparation coûte donc une énergie W appelée l'énergie d'adhésion de Dupré (ou travail thermodynamique d'adhésion) s'exprimant par :

$$W = \gamma_\alpha + \gamma_\beta - \gamma_{\alpha\beta}$$

Lorsque les deux solides α et β sont identiques, on retrouve bien $W = 2\gamma$.

On définit donc la tension de surface à partir du type d'interactions considérées. On parlera notamment de tension de surface dispersive pour des interactions de London et de tension de surface polaire pour les autres interactions de Van der Waals (Keesom et Debye).

2. ASPECT MACROSCOPIQUES

1.4 MOUILLAGE

Le mouillage est le nom générique de la physique qui décrit le contact entre deux fluides et un corps (solide ou liquides). Lorsque l'on pose une goutte d'eau sur un support, celle-ci s'étale plus ou moins. On dit que le liquide mouille plus ou moins le solide en présence d'air.

1.4.1 LOI DE LAPLACE

Si on considère un système diphasique α et β , et on peut caractériser son interface par les paramètres physiques locaux au point d'observation (voir Figure 9).

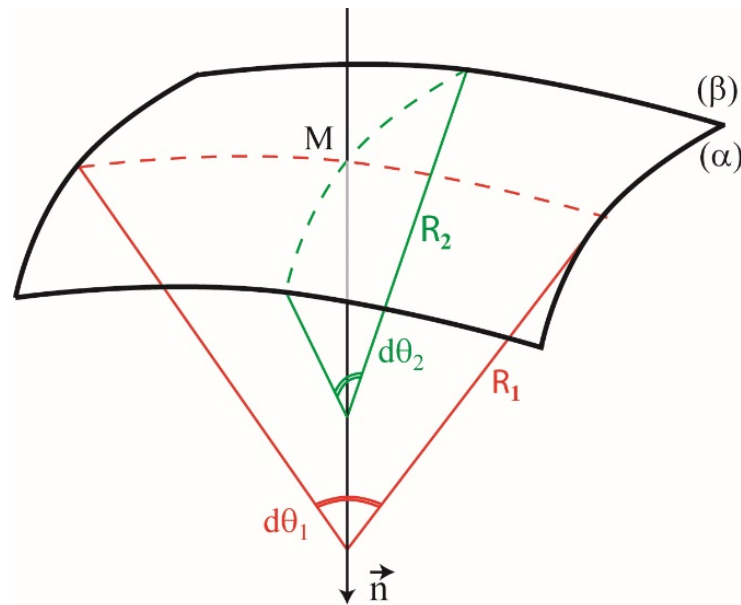


Figure 9 : Élément d'interface entre les deux phases α et β . Ici, les deux rayons de courbure R_1 et R_2 sont positifs.

Pour un système à volume et température donnés, le potentiel thermodynamique à considérer est l'énergie libre d'Helmholtz F [84, 1], dont la différentielle s'écrit, à température donnée :

$$dF = -p_\alpha dV_\alpha - p_\beta dV_\beta + \gamma_{\alpha\beta} dA$$

Où p est la pression, V le volume et A l'aire. En considérant que le volume total est constant on a $dV_\alpha = -dV_\beta$ et donc en minimisant l'énergie libre (i.e. $dF = 0$), on obtient :

$$(p_\alpha - p_\beta) = \gamma_{\alpha\beta} \frac{dA}{dV_\alpha}$$

Pour calculer dA et dV_α , intéressons-nous à un petit élément dS de l'interface (cf. Fig. (2.1)). On peut caractériser cet élément de surface par la courbure locale et plus précisément par les deux rayons de courbure situés dans des plans perpendiculaires entre eux. Il vient, à partir des notations de la Figure 9 :

$$dS = (R_1 d\theta_1)(R_2 d\theta_2)$$

Si on effectue maintenant une augmentation de chaque rayon de courbure d'une quantité infinitésimale dR , l'aire de l'interface s'accroît de :

$$dA = (R_1 + R_2)dRd\theta_1d\theta_2$$

et le volume balayé par cet élément au cours de la transformation est :

$$dV_\alpha = (R_1R_2)dRd\theta_1d\theta_2$$

Par conséquent, en reprenant l'équation de départ, on a finalement l'équation de Laplace :

$$\Delta p = \gamma_{\alpha\beta}\mathcal{C}$$

où $\Delta p = (p_\alpha - p_\beta)$, la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur et $\mathcal{C} = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$, la courbure de l'interface considérée.

1.4.2 PARAMETRE D'ETALEMENT

Le paramètre d'étalement permet de caractériser les différents comportements de mouillage d'un liquide sur un substrat et est défini comme la différence d'énergie entre un substrat sec (γ_{SG}) et un substrat complètement mouillé par un film épais ($\gamma_{SL} + \gamma_{LG}$) :

$$S = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG})$$

Cette grandeur est à ne surtout pas confondre avec le travail thermodynamique d'adhésion w défini précédemment. On peut caractériser le mouillage à l'aide de ce paramètre défini à partir des tensions de surfaces des trois phases en présence.

- Si $S \geq 0$: Mouillage total.
Si S est positif ou nul², le liquide s'étale complètement sur le substrat. L'angle de contact est nul et l'état final d'équilibre en présence d'un réservoir infini de liquide est un film monomoléculaire intercalé entre le solide et la phase gazeuse.
- Si $S < 0$: Mouillage partiel.
Le liquide reste sous la forme d'une goutte qui ne s'étale pas et a une forme de calotte sphérique avec un angle fini décrit par la relation de Young-Dupré.

1.4.3 RELATION DE YOUNG-DUPRE : ANGLE DE CONTACT STATIQUE.

Lorsque l'on dépose une goutte de liquide sur une surface solide, on est alors en présence d'un système triphasique. Si le paramètre d'étalement est négatif, alors le liquide adopte une forme cherchant à minimiser la surface pour un volume donné. Cet équilibre est possible en adoptant une forme de calotte sphérique³. L'angle de contact statique est défini comme étant la tangente de la calotte sphérique au niveau de la ligne triple où les trois phases coexistent (voir Figure 10).

² Il s'agit ici du paramètre d'étalement initial, le liquide n'étant pas en équilibre avec la phase gazeuse. A l'équilibre S est toujours nul en mouillage total.

³ la sphère est l'objet à 3 dimensions présentant la plus petite surface pour un volume fixe.

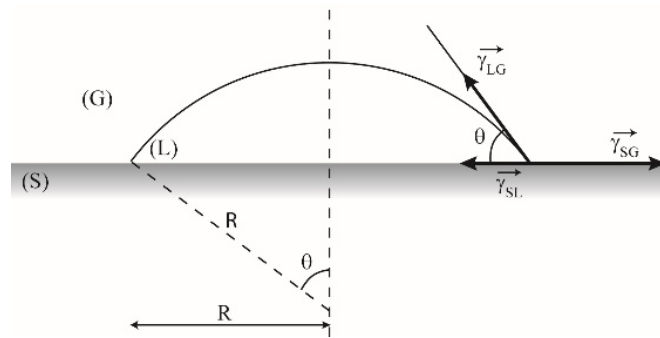


Figure 10 : Description d'un système à trois phases en supposant que la forme de la goutte est une calotte sphérique.

En équilibrant les forces capillaires par unité de longueur (c.-à-d. les tensions de surface) qui s'exerce sur la ligne triple, on obtient une relation simple entre les différentes tensions de surfaces des trois phases (S), (L) et (G). Si on projette cette relation dans le plan de l'interface solide-gaz, on obtient la relation de Young-Dupré [5, 6] valable uniquement à l'équilibre :

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}$$

La projection des forces capillaires sur la verticale est équilibrée par une force élastique de réaction du support solide. Si le solide est mou, il se déforme et c'est pour cette raison qu'une goutte d'eau posée sur de la peinture encore fraîche laisse une trace circulaire.

1.4.4 LOI DE JURIN

Si deux parois solides, approchées suffisamment près pour former un canal bidimensionnel, sont mises en contact avec un liquide mouillant alors le liquide va imprégner le canal en question (voir **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Il en est de même une géométrie radiale comme les tubes capillaires (comme les pipettes pasteur utilisé en chimie par exemple).

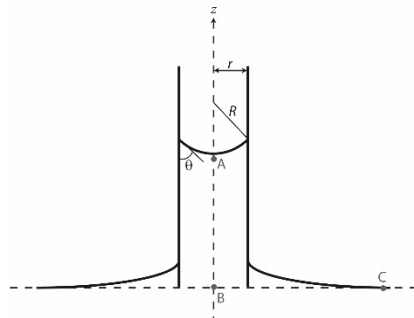


Figure 11 : Représentation de la montée capillaire d'un liquide dans un tube de rayon r.

La hauteur atteinte par le liquide découle d'un équilibre entre les forces capillaires et le poids du liquide soulevé. On peut donc en combinant la loi de Laplace et la relation de Young-Dupré exprimer l'expression de cette hauteur H par :

$$H = 2 \cos \theta \frac{\kappa^{-2}}{r}$$

Avec $\kappa^{-1} = \gamma/\rho g$, la longueur capillaire définissant un seuil en deçà duquel les forces capillaires sont grandes devant les forces gravitaires.

III. ADHERENCE

1. GENERALITES ET ORDRE DE GRANDEUR.

Le paramètre physique caractéristique de l'adhérence est l'énergie nécessaire pour propager une fracture de surface unité, notée G_c , encore appelée résistance à la fracture de l'interface. On parlera aussi de G_c en termes d'énergie d'adhérence (ou d'énergie d'adhésion), mais il faut garder en mémoire qu'il s'agit d'une énergie par unité de surface.

La propagation d'une fracture conduit à la formation de deux nouvelles surfaces. Il faut donc au minimum fournir l'énergie nécessaire à leur création correspondant au travail thermodynamique d'adhésion w . Dans le cas de la fracture d'un matériau unique, $w = 2\gamma$. Comme vu au chapitre pr c dent, ce travail est lié à la rupture (réversible) des liaisons de type Van der Waals ou des liaisons hydrogène entre les deux surfaces. Il aboutit à une énergie d'adhésion de l'ordre de quelques 10 mJ/m².

Dans certains cas, il peut être nécessaire de rompre des liaisons covalentes pour faire avancer la fracture, par exemple lorsque l'on propage celle-ci dans un matériau homogène. On peut estimer l'énergie nécessaire à la rupture de ces liaisons : s'il existe une liaison C-C tous les nm², la rupture d'une liaison nécessitant une énergie de l'ordre de 300 kJ/mol, l'énergie de rupture est de l'ordre de 1 J/m².

Dans les deux cas, les énergies que nous venons d'évaluer sont très inférieures aux énergies mesurées lors des tests de fracture. Par exemple, l'énergie de rupture cohésive d'un polymère est de l'ordre de quelques kJ/m² et les énergies mesurées lors des tests d'adhésion sur les interfaces de cette étude peuvent atteindre 500 J/m². Dans la plupart des cas, il existe des processus supplémentaires de dissipations de l'énergie, d'origine viscoélastique ou plastique, dans une zone plus ou moins étendue au voisinage de l'interface. Ces processus contribuent de façon importante à l'énergie dissipée pour rompre un assemblage. Ils dépendent de la nature des matériaux utilisés : dans le cas des polymères vitreux, il existe ainsi une zone de dissipation plastique localisée en tête de fracture alors que dans les élastomères les pertes d'énergie sont principalement liées à la viscoélasticité des matériaux et les dissipations peuvent s'étendre sur des volumes relativement importants. La mise en jeu de ces mécanismes dépend de la force des liaisons entre les deux surfaces et de leur capacité à transmettre les contraintes à travers l'échantillon. Elle est donc dépendante de l'interface, mais peut également dépendre de la géométrie du test utilisé pour mesurer la résistance de l'assemblage.

2. RAPPELS DE RHEOLOGIE ET DE MECANIQUE DE LA DEFORMATION

1.1 RHEOLOGIE : LOI DE COMPORTEMENT

1.1.1 LA DEFORMATION PLASTIQUE

La déformation plastique est l'énergie dissipée lorsqu'un solide est déformé sous contrainte. On sait qu'à contrainte faible, le solide est souvent élastique. La contrainte σ est proportionnelle à la déformation ε et toute déformation est réversible. Le coefficient de proportionnalité est le module d'Young E qui caractérise la résistance à la déformation du matériau :

$$\sigma = E\varepsilon$$

On voit que l'élasticité est une résistance à la déformation. Par contre, lorsque la contrainte est plus importante, on peut atteindre le plateau plastique dans lequel de l'énergie est dissipée. La déformation est alors en partie irréversible.

Si l'on décharge le matériau, la courbe ne suit pas le même chemin. Il y a de l'hystérésis. Cet hystérésis montre que de l'énergie est dissipée au cours de l'opération. L'énergie totale nécessaire pour déformer le matériau est l'intégrale de la courbe (hachurée sur la figure 32).

On peut alors écrire l'énergie dissipée par unité de volume :

$$E_{\text{dissipée}} = \int_{\text{charge}} \sigma d\varepsilon - \int_{\text{décharge}} \sigma d\varepsilon$$

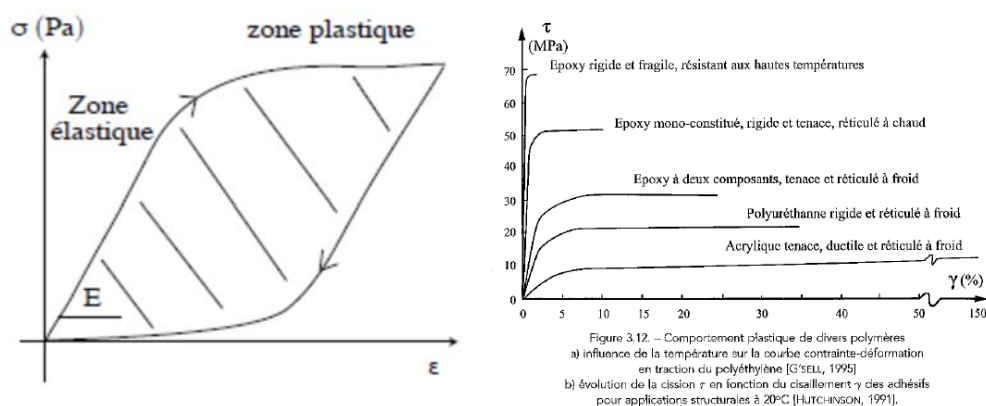


Figure 32: Courbes contrainte-déformation de matériaux elastoplastiques.

On sait que lorsqu'on essaie de propager une fracture dans un matériau quel qu'il soit, la contrainte diverge en tête de fracture. Cette divergence implique que le régime plastique soit presque nécessairement atteint en tête de fracture. La propagation d'une fissure dans un matériau plastique va donc dissiper beaucoup d'énergie et laisser un matériau irréversiblement abîmé.

Ainsi, lorsqu'on décolle un adhésif, on peut observer une déformation plastique importante en tête de fracture (voir figure 33). C'est ce qui dissipe de l'énergie et rend l'adhésif efficace.



Figure 33: Déformation plastique lors du décollage d'un ruban adhésif. Figure fournie par L. Léger.

1.1.2 LA VISCOSITE

Dans un fluide, la dissipation ne sera pas due à une résistance à la déformation, mais bien à une résistance à l'écoulement. Cette résistance se note η et s'appelle la viscosité. On a alors la contrainte qui est proportionnelle à l'écoulement $\dot{\gamma}$ qui est aussi la variation temporelle de la déformation :

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial t}$$

$$\sigma = \eta \dot{\gamma}$$

On peut alors dire que la viscosité est une résistance à l'écoulement. On a vu précédemment qu'un liquide très visqueux pouvait coller, car il a une grande résistance à l'écoulement. C'est cette dissipation d'énergie qui rend le miel plus efficace comme adhésif que l'eau.

1.1.3 LA VISCOELASTICITE

Appliquons à un matériau polymère une marche de déformation (voir figure 34(a)). La réponse typique d'un matériau élastique serait simplement une déformation σ_0 indépendante du temps. Pour un liquide, la contrainte nulle (le liquide ne transmet pas les contraintes). Pour un matériau polymère, la réponse est donnée sur la figure 34(b). A temps court, l'overshoot correspond à la réponse du matériau est celle d'un liquide ou d'un solide amorphe : il est difficile d'installer la déformation. Puis, la réponse est celle d'un solide : on observe entre deux temps caractéristiques τ_R et $\tau_{terminal}$, le matériau a une réponse élastique avec un plateau de contrainte constante. A temps long, on observe la réponse d'un liquide : celui-ci ne transmet pas les contraintes.

En fait, la réponse solide (élastique) provient des enchevêtrements entre molécules, mais ceux-ci ne durent qu'un temps fini. Ensuite, on observe la réponse d'un liquide (visqueuse).

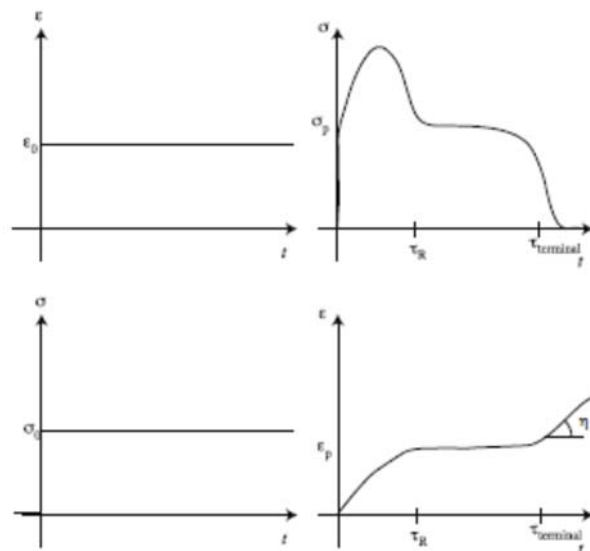


Figure 34: (a) Application d'une déformation ε_0 (b) Réponse viscoélastique du matériau.

Une autre manière de voir les choses est d'appliquer une contrainte constante (voir figure 34(c) et (d)) et d'observer la déformation. Un solide répond à un pic de contrainte par une déformation constante au cours du temps (avec, éventuellement, une légère relaxation). Au contraire, un liquide répond à une contrainte constante par une déformation qui augmente linéairement avec le temps (il coule). La pente de cette droite est la viscosité. On observe alors un plateau élastique où la déformation est constante au cours du temps suivi d'une réponse de type visqueuse où la déformation augmente linéairement avec le temps. La pente de cette droite est la viscosité η .

La viscosité est décrite par un module élastique G complexe. Comme la réponse dépend du temps, il est plus pratique d'écrire une réponse à une excitation à une fréquence donnée ω . Si on applique une excitation en $\gamma_0 \sin \omega t$, on sépare G en la réponse en phase et la réponse en opposition de phase :

$$\sigma = \gamma_0 G'(\omega) \sin \omega t + \gamma_0 G''(\omega) \cos \omega t$$

G'' es le module de perte. C'est la partie imaginaire de G et il est relié à la viscosité par $G''(\omega) = \eta\omega$. G' est la partie réelle de G . C'est le module de stockage.

Sur la figure 35, on observe un phénomène appelé fibrillation. On voit, en vue de dessous et en vue de côté, un matériau viscoélastique en train d'être décollé de son support. On observe de longs filaments qui restent attachés entre les deux surfaces tout au long du décollement. Ce phénomène cause beaucoup de dissipation à cause de la viscoélasticité des filaments.

C'est la viscoélasticité du matériau qui explique les comportements tels que celui de la figure 35. Le matériau a à la fois une résistance élastique à la déformation et une réponse visqueuse à l'écoulement imposé. Après le décollage, l'énergie utilisée est l'intégrale de la courbe $\sigma(\epsilon)$.

On a vu que la viscosité était une résistance à l'écoulement. Un liquide viscoélastique répond donc à la fois par une résistance à l'écoulement et par une résistance à la déformation. La partie visqueuse implique que la résistance et donc l'énergie dissipée dépendent de la vitesse. Ainsi, on voit figure 36 que l'énergie d'adhésion a tendance à augmenter avec la vitesse de décollement.   grande vitesse, il y a plus d'énergie dissipée.

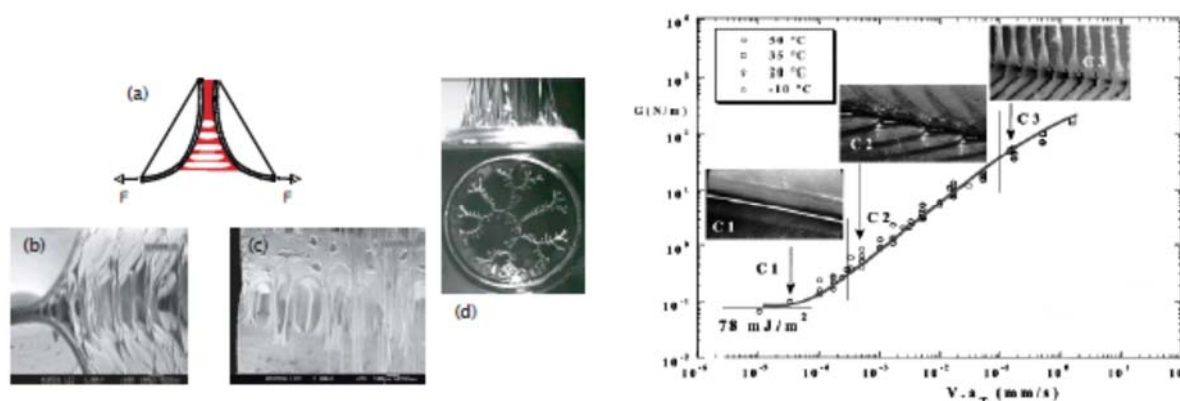


Figure 35: (a) Schéma d'un test de pelage (b) et (c) Observation de la fibrillation en géométrie de pelage (K. Lewtas, ExxonMobil Chemical) (d) Fibrillation vue du dessous et de côté lors du décollement d'un poin  on en géométrie tack (José Bico, Ryan Welsh, Gareth McKinley).  volution de l'énergie d'adhésion avec la vitesse de décollement. Figure : Constantino Creton.

1.2 CARACTERISATION MECANIQUE DES MATERIAUX FRAGILES

1.2.1 CRITERE DE RUPTURE

Soit un matériau sous contrainte σ_a . Le matériau contient des microfractures qui fragilisent le matériau. Soit une de ces fractures de longueur $2a$ et de largeur $2b$ très petite devant la longueur (voir figure 37(a)). La théorie de l'élasticité permet de montrer que la contrainte diverge alors en tête de fracture (voir figure 37(b)). Si on note σ_m la contrainte maximale au bord de la fracture, on appelle le rapport $\frac{\sigma_m}{\sigma_a}$ le facteur de concentration des contraintes. On peut écrire, au premier ordre : $\frac{\sigma_m}{\sigma_a} = 1 + 2\frac{a}{b}$. C'est cette divergence qui permet à la fracture d'avancer.

L'expression de la contrainte en fonction de la distance r   la fracture est donnée par :

$$\sigma = \sigma_a \sqrt{\frac{a}{2r}} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}}$$

où $K_1 = \sigma_a \sqrt{\pi a}$ est le facteur d'intensité des contraintes.

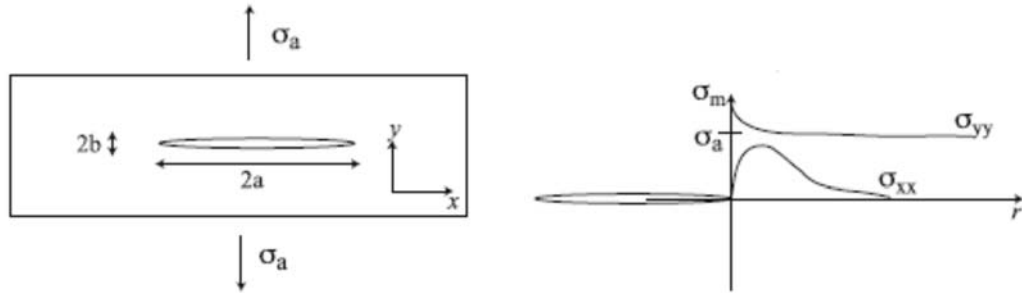


Figure 37: (a) Schéma d'une fracture dans un matériau sous traction. (b) Divergence de la contrainte en tête de fracture.

Irwin a fait l'hypothèse, en 1958, que la fracture avançait lorsque ce facteur d'intensité des contraintes atteignait une valeur seuil $K_{1c} = \sigma_c \sqrt{\pi a}$. Par conséquent, les situations critiques arrivent lorsque la contrainte σ_a atteint une valeur critique ou lorsque la fissure est longue.

En 1920, Griffith a proposé un critère énergétique de propagation d'une fissure. Il s'agit d'introduire le taux de restitution de l'énergie, G (en J/m^2). C'est la variation d'énergie du système W_{ep} lorsque la fracture avance d'une unité.

$$G = -\frac{\partial W_{ep}}{\partial A} = -\frac{1}{2b} \frac{\partial W_{ep}}{\partial a}$$

où $A = 2ab$ est l'aire de la fracture. Cette énergie W_{ep} est l'énergie reçue de l'extérieur. Comme Irwin, Griffith a fait l'hypothèse que la fracture se propageait dès que le taux de restitution de l'énergie était supérieur à l'énergie nécessaire pour créer la fracture. On appelle G_c le taux de restitution critique au dessus duquel la fissure se propage. Dans le cas d'un matériau fragile, l'énergie nécessaire est uniquement l'énergie de création de surface et l'énergie cinétique nécessaire pour faire avancer la fracture. Par contre, dès que le matériau va être très ductile ou viscoélastique, son expression va devenir beaucoup plus compliquée. Tous les facteurs supplémentaires de dissipation vont devoir être pris en compte.

Remarque : On peut montrer que ces deux critères sont équivalents, car les grandeurs G et K_1 sont en réalité reliées entre eux par la relation :

$$G = \frac{K_1^2}{E}$$

La valeur de K dépend, en réalité, du mode de fracture. On définit trois modes, schématisés en figure 38. On peut alors écrire :

$$G = \frac{K_1^2 + K_2^2 + K_3^2}{E}$$

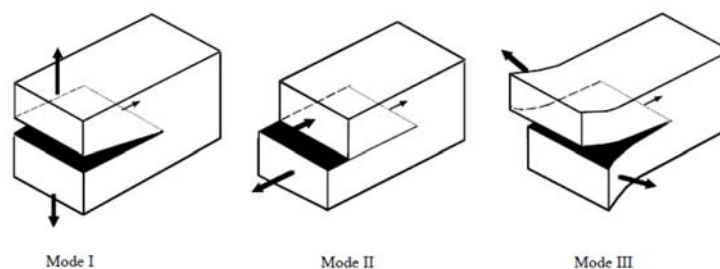


Figure 38: Différents modes d'ouverture d'une fracture dans un matériau.

1.2.2 PROPAGATION D'UNE FRACTURE DANS UN MATERIAU FRAGILE

La bilan d'énergie sur une fracture en train de se propager est le suivant :

$$U = U_0 - U_1 + U_2$$

où U est l'énergie totale fournie au système, U_0 est l'énergie élastique emmagasinée, U_1 est l'énergie élastique qui relaxe (lorsque la fracture avance), U_2 est l'énergie de surface créée.

Regardons l'ordre de grandeur de l'énergie de rupture pour un matériau fragile. L'énergie fournie au système mis sous la contrainte σ_a est :

$$U_0 = \frac{1}{2} \varepsilon \sigma V = \frac{\sigma_a^2}{2E} V$$

où V est le volume total du solide. Lorsque la fissure avance d'une distance a , l'énergie va relaxer dans cette zone. Donc l'énergie U_1 va être restituée. On peut écrire :

$$U_1 = \frac{\sigma_a^2}{2E} \pi a^2 e$$

car la restitution d'énergie est due à la relaxation dans un petit volume de rayon a et d'épaisseur e ⁴. Par contre, la création de la surface $4a$ (deux surfaces de longueur $2a$) va créer l'énergie U_2 et :

$$U_2 = 4a\gamma e$$

où γ est l'énergie de surface du matériau.

A l'équilibre, le bilan d'énergie par unité de longueur doit être nul. On obtient :

$$\frac{\partial U}{\partial a} = \frac{\partial}{\partial a} (U_0 - U_1 + U_2) = \frac{\partial}{\partial a} \left(\frac{\sigma_a^2}{2E} V - \frac{\sigma_a^2}{2E} \pi a^2 e + 4a\gamma e \right) = -\frac{\sigma_c}{E} \pi a e + 4\gamma e$$

où σ_c est la contrainte critique à laquelle la fissure commence à avancer. On obtient donc une valeur pour σ_c :

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{4E\gamma}{\pi a}}$$

Remarque : $K_1 = \sigma_c \sqrt{\pi a}$ et $G = \frac{K_1^2}{E}$ donc

⁴En réalité, il faudrait prendre une valeur double.

$$G = \frac{\pi a \sigma_c^2}{E}$$

On peut donc extraire G de la formule précédente et on trouve $G = 4\gamma$.⁵

On peut comparer cette contrainte à la contrainte réelle de rupture. On prédit une valeur tout à fait raisonnable pour le verre, par exemple. par contre, s'il s'agit d'un polymère, le tension de surface est 100 fois trop faible pour obtenir une contrainte réaliste. On peut s'en apercevoir en observant le tableau 39. En effet, les énergies nécessaires pour propager réellement une fissure dans un matériau (notées G_{1c} dans le tableau) sont jusqu'à cent fois plus importantes que les tensions de surface (notées 2γ). Pour propager une fissure, il faut fournir l'énergie nécessaire, non seulement pour créer de la surface, mais aussi pour dissiper l'énergie...

Matériau	Acier	Alliage de cuivre	Alliage d'aluminium	Époxy	Polyéthylène	Élastomère
R_m MPa	500-2 000	250-1 000	300-700	40-85	7-37	-
K_{Ic} MPa·m ^{1/2}	50-200	50-100	23-45	0,6-1	1-2	≈ 0,03
2γ J·m ⁻²	4,5	3,5	2,2	0,02	0,06	0,02
G_{Ic} J·m ⁻²	1-15.10 ⁴	2-8.10 ⁴	5-30.10 ⁴	35-200	10 ³ -10 ⁴	10 ³

Figure 39 : Comparaison entre l'énergie d'adhésion et la tension de surface.

1.3 PARTICULARITE DES POLYMERES

1.3.1 L'EXTRACTION D'UNE CHAÎNE DE POLYMERES

La propagation d'une fracture dans un matériau polymères consiste essentiellement à extraire les chaînes polymères de la matrice. Essentiellement, deux modèles permettent de décrire ce phénomène. Soit les chaînes sont étirées jusqu'à la rupture (modèle de Lake et Thomas), soit celles-ci sont extraites une à une de la matrice (modèle de Raphael et de Gennes (voir figure 40)).

Dans le deuxième cas, on peut montrer que l'énergie dissipée est alors : $G = W + \gamma\Sigma N$ où W est l'énergie de création de surface, γ est la tension de surface de la chaîne de polymères, N le degrés de polymérisation et Σ est la densité de polymères.

L'idée principale de ce modèle est que, pour tirer une chaîne, il faut l'étendre dans le vide. Cet état est hautement couteux énergétiquement. C'est donc le terme limitant de l'opération.

⁵Ceci pose un léger problème. En effet, s'il n'y a pas de dissipation, la variation d'énergie du système lorsqu'on propage une fracture est simplement l'énergie de surface 2γ . Ici, il y a en réalité une approximation dans le calcul de U_1 . Ici, on a calculé $U_1 = (\sigma_a^2/2E)\pi a^2 e$ mais le calcul complet donne le double ce qui permet bien de retrouver $G = 2\gamma$.

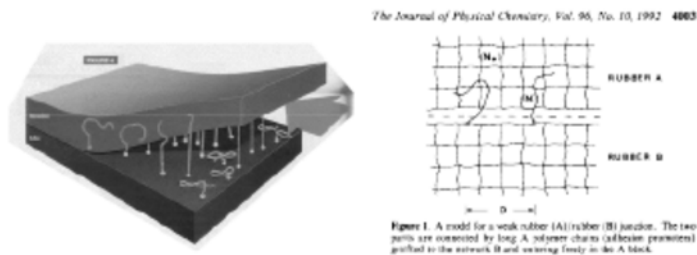


Figure 40: Extraction d'une chaîne de polymère hors du réseau. [7]

On peut voir sur la figure 41 des expériences effectués pour vérifier cette théorie. On observe bien l'augmentation linéaire de l'énergie d'adhésion avec la densité de chaînes.

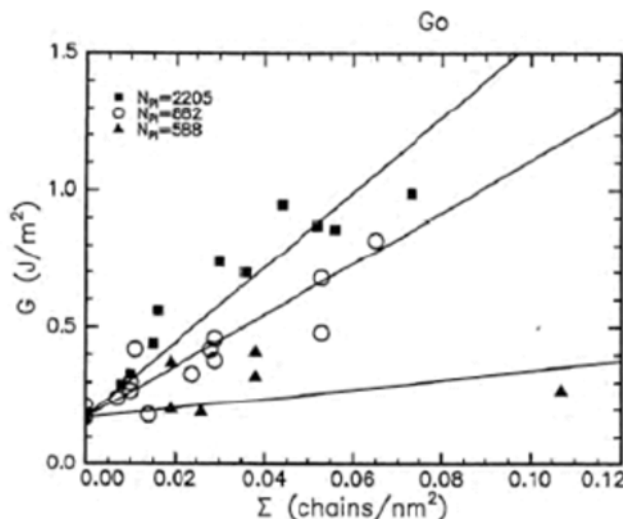


Figure 41: Évolution de l'énergie d'adhésion en fonction de la densité de chaînes. Ces expériences confirment la théorie de de Gennes et Raphaël.

1.3.2 LA TROMPETTE VISCOELASTIQUE

Ce chapitre est tiré d'un article de Pierre-Gilles de Gennes [8] décrivant l'ouverture d'une fracture dans un matériau viscoélastique. Il a prédit une forme de la fracture ressemblant à une trompette (voir figure 42).

Soit un film de polymère viscoélastique constitué de chaînes linéaires flexibles ($T = T_g$) enchevêtrées et partiellement réticulées (les chaînes sont attachées les unes aux autres par des liaisons chimiques, mais certaines chaînes ne sont attachées au réseau ainsi formé que par une extrémité, formant ce que l'on appelle des chaînes pendantes). C'est ainsi qu'est constituée la partie adhésive d'un ruban de Scotch.

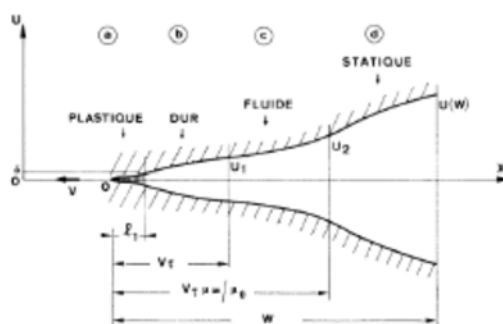


Figure 42: Schéma de la fracture en forme de trompette dans un matériau viscoélastique.

La réponse mécanique d'un tel matériau à une marche de déformation a l'allure présentée sur la figure 34(a) et (b). On peut décrire un tel comportement en introduisant un module élastique complexe dépendant de la fréquence de sollicitation, et au niveau le plus simple de description (modèle de Maxwell), un seul temps de relaxation τ (qui représente le temps de relaxation le plus long des chaînes pendantes) :

$$G(\omega) = \mu_0 + (\mu_\infty - \mu_0) \frac{i\omega\tau}{1 + i\omega\tau}$$

avec en général, $\frac{\mu_\infty}{\mu_0} \gg 100$ où μ_∞ et μ_0 sont les modules élastiques caractérisant respectivement la réponse élastique du matériau à temps long et à temps court. A temps court, $\omega\tau \rightarrow \infty$, on peut donc écrire $G(\omega) \rightarrow \mu_\infty$. Le matériau se comporte comme un matériau élastique de module important.

A temps long, au contraire, $\omega\tau \rightarrow 0$ et on peut donc écrire $G(\omega) \rightarrow \mu_0$. Il s'agit maintenant d'un matériau élastique de faible module, mou.

Au temps intermédiaire, lorsque $\omega\tau \rightarrow 1$,

$$G(\omega) = \mu_0 + (\mu_\infty - \mu_0) \frac{i\omega\tau}{2} = \mu_0 + (\mu_\infty - \mu_0) \frac{\omega^2\tau^2 + i\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

On a donc une réponse viscoélastique avec

$$G'(\omega) = \mu_0 + (\mu_\infty - \mu_0) \frac{\omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2}$$

et

$$G''(\omega) = (\mu_\infty - \mu_0) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

On a donc une réponse à la fois visqueuse et élastique. On dit alors qu'on est dans le régime visqueux.

1.3.3 PROPAGATION D'UNE FRACTURE DANS UN MATERIAU VISCOELASTIQUE

Soit une fracture se propageant dans un tel matériau, comme schématisé sur la figure 43(a). On imagine que l'ouverture d'une fracture dans un matériau visco-élastique est bien plus complexe que dans un matériau fragile. La forme de cette fracture a été prédite par P.-G. de Gennes (voir figure 43(b)) et on va essayer de la retrouver. Près de la tête de fracture le matériau répond avec son module îdurî μ_∞ car le matériau n'a pas eu le temps de relaxer.

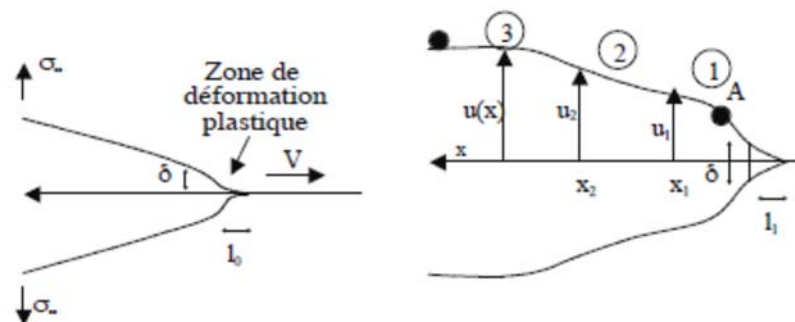


Figure 43: (a) Forme de la fracture à basse vitesse (b) Forme de la fracture à haute vitesse.

On est à temps court. Au contraire, loin de la tête de fracture la réponse est liée au module mou, μ_0 car la relaxation a eu lieu. On veut décrire quantitativement ce processus, puis relier le taux de restitution de l'énergie G aux modules élastiques μ_0 et μ_∞ du matériau et aux caractéristiques de la fracture.

- PROPAGATION DE LA FRACTURE A VITESSE TRES LENTE

Si la fracture avance très lentement chaque point a le temps de relaxer vers le comportement à temps longs, et le matériau se comporte comme un solide élastique mou de module élastique μ_0 .

On sait alors que le champ de contrainte diverge en tête de fracture comme la racine de la distance x à la tête : $\sigma = \frac{K}{\sqrt{x}}$. Il apparaît donc nécessairement une zone plastiquement déformée en tête de fracture (zone de Dugdale), car la contrainte va nécessairement dépasser la contrainte seuil de déformation plastique. On peut alors en déduire la déformation $\varepsilon = \frac{\sigma}{\mu_0} = \frac{u}{x}$ où u est l'ouverture de la fracture à la distance x de sa tête. On note alors que le produit $\sigma u = \frac{K^2}{\mu_0}$ est indépendant de x ⁶. On peut alors se demander quel est le coefficient de restitution d'énergie G . G est l'énergie par unité de surface dissipée pour faire avancer la fracture. Il s'agit donc de l'énergie utile pour déformer plastiquement la zone de Dugdale. De plus, δ est la taille caractéristique de cette zone et il y règne une contrainte σ_p . L'énergie dissipée par unité de surface est donc $G = \sigma_p \delta$.

Exprimons maintenant σ_p en fonction des caractéristiques du matériau. La continuité des contraintes nous donne $\sigma = \sigma_p$ à la limite de la zone de Dugdale. Calculons σ dans la zone qui n'a pas subi de déformation plastique.

Ce qui donne finalement :

$$\sigma_p = \sigma(x = l_0) = \mu_0 \varepsilon; \mu_0 \frac{u}{x}; \mu_0 \frac{\delta}{l_0}$$

d'où

$$G = \sigma_p \delta; \mu_0 \frac{\delta^2}{l_0}$$

On a donc calculé le taux de restitution d'énergie dans le régime de propagation lente. Mais jusqu'à quelle vitesse se régime est il valide ? Il faut que le temps de propagation sur la longueur l_0 (longueur de la zone de Dugdale) soit grand devant le temps τ . On reste alors dans un comportement à temps long. Cette condition s'écrit : $V = \frac{l_0}{\tau}$

- PROPAGATION A GRANDE VITESSE

Lorsque V croît, la dissipation croît aussi ainsi la longueur de la zone plastiquement déformée, qui devient $l_1(V)$. Le long de la zone ouverte, en aval de la tête de fracture on peut maintenant distinguer trois zones (cf. figure 43(b)) :

- près de la tête de fracture une zone de réponse élastique dur (de longueur $x_1 = V\tau_1$) (zone

1)

⁶ $\sigma u = \sigma \frac{x\sigma}{\mu_0} = \frac{K}{\sqrt{x}} \frac{xK}{\mu_0 \sqrt{x}} = \frac{K^2}{\mu_0}$

- loin de la tête de fracture une zone de réponse élastique mou (zone 2)
- entre les deux, une zone de transition où le matériau répond comme un fluide visqueux et qui s'étend jusqu'à $x_2 = V\tau_2$ (zone 3).

Dans les zones 1 et 3, le matériau répond comme un matériau élastique avec un module μ_∞ (resp μ_0). On peut alors calculer le taux de restitution d'énergie.

En effet, à grande distance, on peut écrire $G; u_2\sigma_\infty$. En effet, c'est l'énergie fournie au système. Il faut maintenant le relier à des grandeurs connues. Or, on peut noter que $u_1\sigma_1 = \delta\sigma_p$ par continuité à la limite de la zone de déformation plastique.

Toute la stratégie du calcul de G consiste maintenant à relier $u_1\sigma_1$ (qui est connu) à $G; u_2\sigma_\infty$. Pour cela, il faut modéliser ce qu'il se passe dans la zone intermédiaire où le matériau répond comme un fluide visqueux. Pour cela, on va considérer que la contrainte est liée au taux de déformation :

$$\sigma = \eta \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial u}{\partial t} \right)$$

On peut exprimer η en fonction des paramètres décrivant le matériau. En effet, pour les temps intermédiaires, on a vu que $\mu(\omega); (\mu_{infly} - \mu_0)i\omega\tau$, ce qui correspond à une viscosité $\eta = (\mu_\infty - \mu_0)\tau$.

Pour calculer le taux de déformation, notons que : $\sigma = \eta \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial u}{\partial t} \right); \eta V \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$. On peut donc écrire $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{K}{\eta V \sqrt{x}}$ d'où, en intégrant $\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{2K}{\eta V} \sqrt{x}$.

On en déduit une expression de la déformation :

$$u(x) = \frac{4}{3} \frac{K}{\eta V} x^{\frac{3}{2}}$$

D'où, en considérant que la contrainte est toujours donnée par $\sigma = \frac{K}{\sqrt{x}}$, dans la zone intermédiaire :

$$\sigma(x)u(x) = \frac{4}{3} \frac{K^2}{\eta V} x$$

On peut donc en déduire la relation manquante entre $u_1\sigma_1$ et $u_2\sigma_\infty$:

$$\frac{u_1\sigma_1}{u_2\sigma_\infty} = \frac{x_1}{x_2}$$

- CONCLUSION : TAUX DE RESTITUTION DE L'ENERGIE G A GRANDE VITESSE DE PROPAGATION DE LA FRACTURE

On peut maintenant comparer G dans le cas de la propagation à grande vitesse à G_0 obtenu précédemment dans le cas de la propagation à basse vitesse.

A basse vitesse, on avait : $G_0 = \sigma_p \delta$ A haute vitesse, on a

$$G; u_2\sigma_\infty = \frac{x_2}{x_1} u_1\sigma_1 = \frac{x_2}{x_1} \delta\sigma_p = \frac{V\tau_2}{V\tau_1} G_0$$

où τ_1 est le temps caractéristique pour atteindre le régime μ_0 et τ_2 est le temps caractéristique pour atteindre le régime μ_∞

Finalement

$$\frac{G}{G_0} = \frac{V\tau_2}{V\tau_1} = \frac{\mu_\infty}{\mu_0} = 1$$

La dissipation est donc beaucoup plus grande à grande vitesse à cause d'une dissipation viscoélastique importante.

- EN RESUME...

Si la fissure se propage lentement ($V = \frac{l_0}{\tau}$), le système a le temps de relaxer et se comporte comme un solide mou de module μ_0 .

  vitesse rapide, trois zones apparaissent. Proche de la fracture, le matériau est un solide de module μ_∞ , il existe une zone intermédiaire où le matériau est visqueux. La déformation de la fracture donne alors une forme de trompette . Enfin, à grande distance, on retrouve un matériau élastique de module μ_0 .

3. QUELQUES ESSAIS D'ADHÉRENCE.

1.4 ESSAI DE TRACTION SIMPLE OU DE CISAILLEMENT SIMPLE

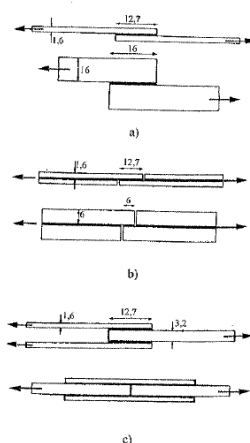
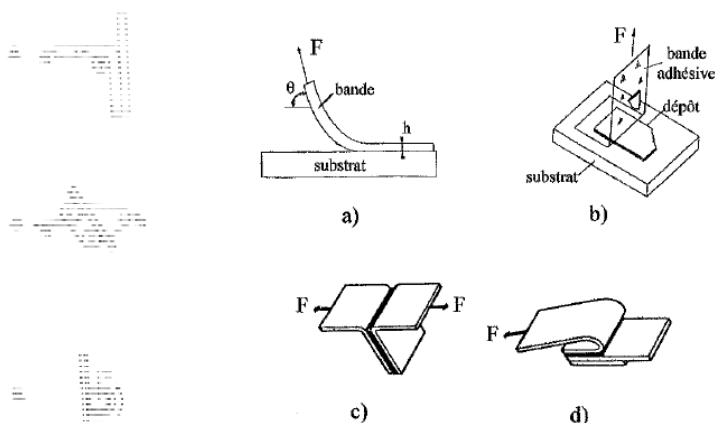
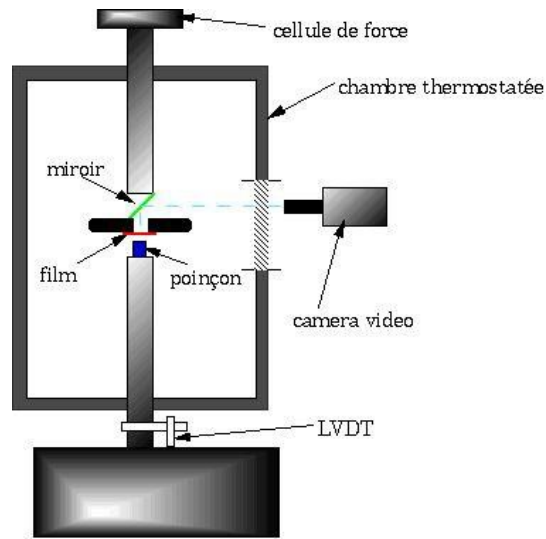


Figure 3.20. - Principaux essais de cisaillement usuels pratiqués sur machine de traction.
 a) essai de cisaillement à simple recouvrement ou traction bout-à-bout (single lap joint)
 b) essai de cisaillement à simple recouvrement par double entaille
 c) essais de cisaillement à double recouvrement (double lap joint).

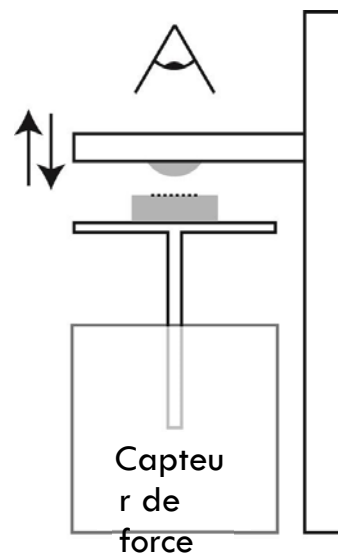
1.5 ESSAI DE PELAGE



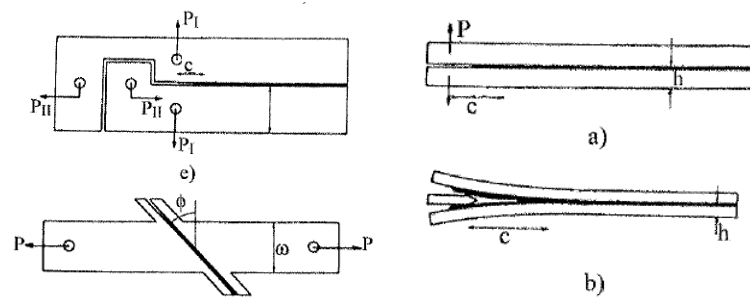
1.6 ESSAI DE PROBE-TACK



1.7 ESSAI DE JKR



1.8 ESSAI DE CLIVAGE EN COIN



1.9 ESSAIS SPECIFIQUES AU FILM MINCES

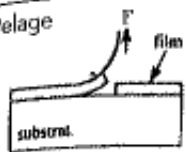
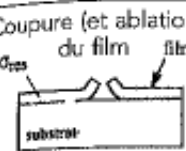
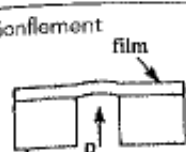
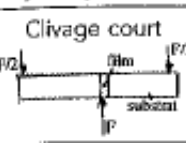
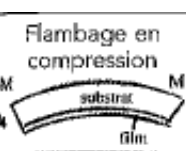
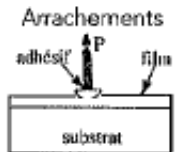
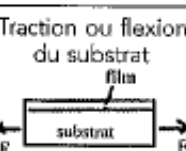
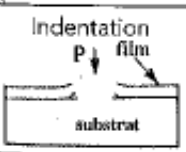
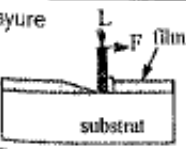
Essais	Origine du décollement	Limite géométrique	Mesure de K_c	Contraite dans le film	Comportement du film	Comportement substrat	Commentaires
Pelage 	force F	selon les cas	oui	T/C	D	D/F	analyse disponible
Coupure (et ablation) du film 	contraite résiduelle du film σ_{res}	-	oui	T/C	D/F	D/F	dépôt additionnel nécessaire pour décoller les films très minces
Gonflement 	pression p de fluide	oui	oui	T	D	D/F	réalisation et pré-entailage échantillon délicats
Clivage court 	force F	oui	oui	T	D/F	D/F	réalisation et pré-entailage échantillon délicats
Flambage en compression 	contraction substrat	-	oui	C	D/F	D/F	bien adapté pour films fragiles
Arrachements 	force couple	-	non	T/C	D	D/F	mesure de la résistance - problème de l'encollage
Traction ou flexion du substrat 	extension substrat	oui	oui	T	D	D/F	préfissuration difficile film F → fissuration spontanée et décollement difficile
Indentation 	déformation plastique substrat	non	sous certaines cond.	C	F	D	présence σ_{res} compressives favorise le décollement
Rayure 	L et μL	non	sous certaines cond.	T/C	D/F	D/F	analyse complexe

Figure 3.56. – Essais d'adhérence de dépôts minces.
 (C = contraite compressive T = tension D = ductile F = fragile)

BIBLIOGRAPHIE

1. M. Barquins, K.F., ed. *Adhésion et collage*. Edition Palais de la découverte ed. 1999.
2. E. Darque-Ceretti, E.F., ed. *Adhésion et Adhérence*. CNRS ed. 2003.
3. Israelachvili, J., ed. *Intermolecular and surface Forces*. Academic press ed. 1992.
4. Gerschel, A., ed. *Liaisons intermoléculaires*. CNRS Editions ed. 1995.
5. Young, T., Philo. Trans. Soc., London, 1805. **95**(65).
6. P.G. de Gennes, F.B.-W.e.D.Q., ed. *Gouttes, Bulles, Perles et Ondes*. Belin ed. 2005.
7. Raphael, E. and P.G. Degennes, *Rubber Rubber Adhesion with Connector Molecules*. Journal of Physical Chemistry, 1992. **96**(10): p. 4002-4007.
8. de Gennes, P.G., *Soft Adhesives*. Langmuir, 1996. **12**(19): p. 4497-4500.

