



GDF SUEZ



ÉCOLE DOCTORALE 548 « Mer et Sciences »

Laboratoire MAPIEM

THÈSE présentée par :

Madeleine Rita TCHOQUESSI DIODJO

soutenue le : **22 Octobre 2013**

pour obtenir le grade de Docteur en Chimie

Spécialité : Sciences des Matériaux

Amélioration de l'adhésion de revêtements épais sur acier : étude expérimentale et numérique

THÈSE dirigée par :

Pr. PERRIN François-Xavier

Directeur de thèse, Université de Toulon

JURY :

Pr. PAPON Eric

Rapporteur, Université de Bordeaux

Pr. GRANDIDIER Jean-Claude

Rapporteur, ENSMA-Chasseneuil

Pr. COLIN Xavier

Examineur, ENSAM-Paris

Dr. DAVIES Peter

Examineur, IFREMER-Brest

Dr. ARAGON Emmanuel

Examineur, Université de Toulon

Dr. BELEC Lénaïk

Examineur, Université de Toulon

Dr. JOLIFF Yoann

Examineur, Université de Toulon

Dr. LANARDE Lise

Invitée, GDF SUEZ, Paris

DE CHARENTENAY Carole

Invitée, GRTgaz, Compiègne

Remerciements

Je tiens à remercier la société GDF SUEZ et notamment le Pôle Mécanique Matériaux Intégrité des Structures (DRI-CRIGEN) ainsi que la société GRTgaz pour le financement de ce projet de thèse réalisé au laboratoire MAPIEM.

Je remercie les professeurs Eric Papon, Jean-Claude Grandidier, Xavier Colin ainsi que Peter Davies d'avoir accepté d'être les rapporteurs et les examinateurs de ce travail et de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury de thèse.

Je voudrais remercier chaleureusement Lise Lanarde, Mélissandre Bonnaudet et Michel Meyer de la société GDF SUEZ pour leur implication et leur suivi du projet. Merci pour votre réactivité, votre disponibilité au bout du fil et vos remarques toujours pertinentes. Merci pour la confiance et la liberté que vous m'avez accordées dans la gestion de ce projet. Merci Lise pour tes conseils avisés qui m'ont notamment permis d'affiner mon style rédactionnel. Merci aussi à Stéphane Hertz-Clémens, pour son implication dans le démarrage du projet et le suivi assuré durant la première année.

Je voudrais également remercier Carole de Charentenay et Philippe Merrien de la société GRTgaz pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail durant ces trois années. Merci pour votre contribution, qui nous a permis de rester centrés sur la problématique industrielle. Merci Carole pour l'organisation des visites de sites industriels et pour avoir géré l'interface avec les fournisseurs de matières premières. Je remercie aussi Pierre Denoize pour son implication dans le démarrage du projet, ainsi que Thierry Kerzerho qui a pris le train en marche durant la troisième année.

Je tiens spécialement à remercier le professeur François-Xavier Perrin, qui a accepté de diriger cette thèse ainsi que les docteurs Lénaïk Belec, Emmanuel Aragon et Yoann Joliff, qui ont su co-encadrer ce travail avec adresse. Ce fut une expérience particulièrement enrichissante de travailler au sein de cette équipe pluridisciplinaire, avec des sensibilités scientifiques bien affirmées entre le chimiste François-Xavier, l'expert corrosion Emmanuel, le numéricien Yoann et la polyvalente Lénaïk. Merci François-Xavier, Lénaïk et Emmanuel de m'avoir transmis le plaisir de la recherche expérimentale, et merci Yoann de m'avoir transmis la passion du numérique. Merci également pour votre implication et votre niveau d'exigences, qui m'ont permis de me dépasser. Merci aussi pour vos encouragements et vos qualités humaines. Une jolie synergie s'est dégagée de cette équipe et a permis de mener ce projet à bien.

Je remercie tous les étudiants qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce projet à savoir Maureen Cheviot, Romain Doris, Mathieu Veglio, Sonya Grami, Elodie Villebasse, Sylvain Bernadet, Hélène Alabert, Terry Kabishi, Masclet Mefane et Rémi Suau.

Merci Brigitte pour la gestion de l'interface « commande de produits ». Merci Bernard pour ta disponibilité et nos fous rires devant le MEB. Un grand merci à toute l'équipe du SIM qui gère la maintenance des équipements scientifiques, et permet à tous les utilisateurs de pouvoir effectuer des analyses de qualité.

La thèse aura aussi été une expérience humaine à part entière. A ce titre, je remercie Claire, Charlène, Sandra M, Lydia, Marlène, David, Mireille, Cynthia, Florence, Ahlem, Perrine, Julie, Amélie, Céline, Edwige, Sandra L, Ahmad, Hoi, Maâmar, Ahcène, Sofyane, The Ahn, Nguyen, Walid, Denis, ainsi que tous les doctorants, post-doctorants, stagiaires, membres de passage ou membres permanents, qui ont largement contribué à une bonne ambiance au sein du laboratoire MAPIEM. Entre goûters, gâteaux vraiment parfaits (ou presque) et sorties, la bonne humeur était au rendez-vous et ont rendu cette aventure particulièrement agréable. Je remercie bien évidemment celles qui ont partagé mon bureau : Yen, Maryline, Meryll, Aurore et Wissal avec lesquelles des liens privilégiés ont été tissés.

Un grand merci à tous mes amis qui m'ont soutenu durant ce projet. Je tiens à remercier mes parents, mon frère et mes sœurs, qui constituent le socle sur lequel je m'appuie en toutes circonstances et qui sont la source de ma force de caractère. Enfin, je ne saurai terminer sans remercier l'Eternel, qui est mon guide.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	5
Partie A : Caractérisation et amélioration de la tenue au vieillissement hydro-thermique des revêtements tricouches des pipelines	10
Chapitre I : Etude bibliographique	11
Chapitre II : Amélioration de la durabilité d'assemblages acier/FBE	57
Chapitre III : Propriétés des films de silane et de l'interphase silane/époxy	97
Partie B : Quantification numérique des contraintes développées au sein d'un pipeline revêtu au cours de son cycle de vie	138
Chapitre I : Etat de l'art sur les contraintes internes dans les systèmes multicouches et leurs modélisations	139
Chapitre II : Contraintes générées depuis la mise en œuvre jusqu'à la mise en service	176
Chapitre III : Contraintes dans un pipeline en service et impact du vieillissement humide	209
CONCLUSION GENERALE	251
ANNEXES	257

Dans ce manuscrit, un sommaire détaillé est donné au début de chaque chapitre, tandis que les références bibliographiques sont précisées à la fin de chaque chapitre.

Bonne lecture !

INTRODUCTION GENERALE

CONTEXTE ET PROBLEMATIQUE INDUSTRIELLE

GRTgaz met en œuvre aujourd'hui plus de 32 000 kilomètres de canalisations en acier pour transporter du gaz naturel sous pression. Les pipelines enterrés sont exposés à un environnement humide et donc à un risque de corrosion dans les sols. La corrosion des structures métalliques serait préjudiciable à l'intégrité du réseau et générerait des répercussions financières et environnementales très importantes.

Garantir la longévité et la sécurité des structures métalliques enterrées est donc capital pour le transport du gaz. Une double protection est actuellement mise en œuvre, comprenant la pose d'un revêtement organique anticorrosion avant l'installation des canalisations et l'application d'une protection cathodique pendant toute la durée de leur exploitation. Le succès de la protection contre la corrosion externe dépend en grande partie de l'aptitude du revêtement à offrir tout au long de la durée de vie de l'ouvrage une barrière efficace à la pénétration de l'oxygène, des ions, de l'eau et de la vapeur d'eau vers la surface de l'acier. Par contre, en cas de défaut dans le revêtement, il est impératif que le système de protection cathodique achemine le courant nécessaire à la protection des surfaces d'acier ainsi mises en contact avec l'électrolyte du sol. Cette synergie d'action des protections actives et passives peut évoluer avec le temps, tout au cours du vieillissement en service du système de revêtement. Cette évolution exige un contrôle régulier de l'adéquation du dispositif de protection cathodique vis-à-vis de la protection des zones de défaut du revêtement, mais dans le cadre de ce travail de Thèse, nous nous focaliserons sur la protection passive par des revêtements externes. Le but est d'apporter des réponses consolidées à une partie d'un problème industriel plus global.

Ainsi, GRTgaz préconise actuellement l'utilisation de revêtements polyoléfines tricouches constitués d'une sous couche mince époxy, d'une couche mince d'adhésif à base de copolymères de polyoléfines et d'une couche supérieure de plusieurs millimètres d'épaisseur, le plus souvent en polyéthylène. L'époxy sert de primaire d'adhérence tandis que le polyéthylène forme le revêtement épais protecteur. L'adhésif assure un lien optimal entre le polyéthylène de nature très apolaire et l'époxy de nature très polaire. Ce système de revêtement bénéficie ainsi de très bonnes qualités d'adhérence, d'excellentes propriétés barrières, d'une faible sensibilité au décollement cathodique et de très bonnes propriétés mécaniques.

Néanmoins, chez quelques opérateurs de canalisations de transport, externes au Groupe GDFSUEZ, des cas de décollements de ces revêtements à l'interface époxy/acier ont été constatés sur des sections de tubes de pipelines en service depuis quelques années seulement, souvent aux extrémités des tubes près des bords de la zone revêtue en usine, alors que la durée de service escomptée des tubes dans le sol est d'au moins 50 ans. Les expertises de ces cas de décollements prématurés ont souvent mis en évidence des

conditions inappropriées de choix des composants du système de revêtement comme le choix d'un primaire époxy inadapté à la température élevée de service de la canalisation, ou alors des conditions de mise en œuvre du revêtement hors spécification, tel qu'un degré d'empoussièrement excessif de la surface métallique avant application du revêtement. L'origine précise de ces décollements prématurés n'a cependant pas toujours pu être identifiée et il est ressorti de ces expertises que la durabilité de la liaison adhésive de ces systèmes de revêtement exige des conditions relativement strictes de choix et de mise en œuvre des produits, et est assez peu tolérante vis-à-vis des écarts relativement aux conditions nominales du processus de fabrication. Suite à un travail de thèse mené antérieurement au laboratoire¹, il avait été mis en évidence que ces décollements pourraient avoir été promus par une dégradation progressive des liaisons interfaciales entre le primaire époxy et la surface métallique, du fait du vieillissement hydrolytique associé à la présence de contraintes interfaciales importantes entre les différentes couches de l'assemblage. Aussi, l'objectif de cette étude est double. Il s'agira d'une part de déterminer les conditions optimales de conception et d'application permettant d'aboutir à la meilleure performance en vieillissement de la liaison adhésive, et d'autre part de quantifier les niveaux de contraintes au sein de la canalisation en acier revêtue depuis sa mise en œuvre, jusqu'à sa mise en service, toujours dans un souci d'optimisation des conditions de conception et d'application du revêtements tricouches.

DEMARCHE SCIENTIFIQUE

La prédiction des performances en vieillissement des assemblages collés est un sujet complexe. Si les matériaux considérés indépendamment les uns des autres doivent résister au cours du temps et du vieillissement, il est impératif qu'il en soit de même pour l'assemblage. Il s'agit non pas de prédire la durabilité d'un matériau, mais bien celle d'un système complet adhésif/interface(interphase)/substrat. Les problématiques d'adhérence sont alors au cœur de cette étude et la compréhension globale des phénomènes d'adhésion ne peut donc être que pluridisciplinaire et multi-échelles.

Les liaisons interfaciales dépendant nécessairement de la préparation de surface de l'acier, des procédés de nettoyage seront testés afin d'évaluer leur influence sur l'adhérence initiale et la durabilité des assemblages. Pour améliorer l'adhérence de ces revêtements, une étude sur l'apport des traitements de surface sera menée en prenant en compte des traitements alternatifs compatibles avec l'évolution de la réglementation. L'étude des effets du vieillissement humide sur la perte d'adhérence permettra de progresser sur la compréhension des mécanismes de vieillissement humide à l'interface époxy/acier.

¹ **Legghe E.** *Etude des paramètres et des mécanismes conditionnant l'adhérence entre un primaire époxy et un substrat acier : cas des revêtements tricouches de pipelines.* Thèse de l'Université du Sud Toulon Var, **2009.**

Par ailleurs, la modélisation par éléments finis du système tricouches permettra de préciser les niveaux de contraintes aux interfaces résultant de la mise en œuvre et de prévoir leur évolution au cours du temps et du vieillissement. La modélisation du procédé de mise en œuvre du revêtement tricouches permettra également de définir les paramètres qui influent sur le niveau moyen de contraintes, et donc de les optimiser. La comparaison entre les valeurs d'adhérence mesurées, tout au cours de la progression des durées de vieillissement humide, par les essais de simple recouvrement et les niveaux moyens de contraintes résiduelles calculés par les modèles numériques conduira à une meilleure évaluation des risques de rupture de la liaison revêtement/acier, dans le temps.

Ce manuscrit est scindé en deux parties (A & B), qui se décomposent chacune respectivement en trois chapitres.

La partie A porte sur la caractérisation et l'amélioration de la tenue au vieillissement hydrothermique des revêtements tricouches des pipelines. Le chapitre I rappelle les mécanismes fondamentaux décrits par la littérature qui sont impliqués dans les phénomènes d'adhésion. Après une description de la nature chimique du prépolymère époxy, des durcisseurs, des additifs et de quelques notions sur les surfaces métalliques, les spécificités des interfaces époxy/acier pourront être mieux comprises. L'utilisation potentielle de promoteurs d'adhérence organosilanes en vue d'améliorer la durabilité des assemblages sera décrite et la complexité des phénomènes associés au vieillissement humide des interfaces époxy/acier soulignée. Le chapitre II est ensuite consacré à la caractérisation des assemblages acier/primaire époxy. Les influences de la propreté et de la rugosité de la surface métallique, mais également de la nature du primaire époxy seront étudiées. Le chapitre III s'attache à caractériser les propriétés des films de silane et de l'interphase silane/époxy, dans le but d'identifier les paramètres clés qui pilotent l'adhérence et la durabilité des assemblages.

La partie B vise à quantifier les contraintes internes accumulées au sein d'un pipeline revêtu, au cours de son cycle de vie. Le chapitre I rappelle les origines du développement des contraintes internes dans les revêtements et dans les systèmes multicouches, ainsi que les méthodes expérimentales ou analytiques de mesure des contraintes. Le calcul numérique apparaît alors comme le moyen le plus approprié pour quantifier ces contraintes. Le chapitre II est dédié à la quantification des contraintes générées par la mise en œuvre des revêtements tricouches, ainsi que leurs évolutions au cours du temps. Une attention particulière est portée aux contraintes interfaciales. L'influence des lois de comportement des matériaux sur les résultats du calcul numérique est étudiée. L'influence des épaisseurs des différentes couches du revêtement est également évaluée de manière à déterminer si les caractéristiques géométriques du revêtement ont un impact sur les niveaux de contraintes internes générées par la mise en œuvre. L'impact des conditions de mise en

service et de vieillissement humide sur l'état de contraintes au sein de l'assemblage tricouches est enfin étudié dans le chapitre III.

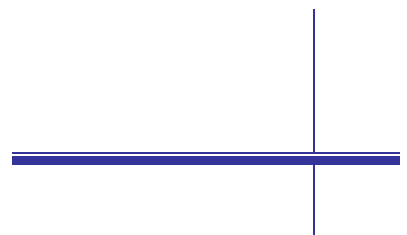
Partie A

**Caractérisation et amélioration de la tenue
au vieillissement hydro-thermique des
revêtements tricouches des pipelines**

Chapitre I



Etude bibliographique



SOMMAIRE

I. Terminologie : adhésion / adhérence	13
II. Théories de l'adhésion	14
II.1. Théorie de l'ancrage mécanique	14
II.2. Théorie de la liaison chimique.....	15
II.3. Théorie électrostatique	15
II.4. Théorie de la diffusion.....	16
II.5. Théorie thermodynamique.....	17
II.6. Notion d'interphase.....	18
II.7. Notion de couche de faible cohésion	18
III. Formation des assemblages époxy/métal	19
III.1. Notions sur les adhésifs époxy.....	19
III.1.1. Généralités	19
III.1.2. Prépolymère époxy	19
III.1.3. Chimie de la réticulation	20
III.1.4. Additifs	26
III.1.5. Peintures poudres époxy.....	27
III.2. Notions sur les surfaces métalliques	28
III.3. Adhésion époxy/métal.....	29
IV. Promoteurs d'adhérence organosilanes	30
IV.1. Structure et applications.....	30
IV.2. Auto-condensation des silanes	32
IV.3. Fonctionnalisation du substrat	32
V. Caractérisations des propriétés d'un joint collé	35
V.1. Essais mécaniques	35
V.2. Rupture d'un joint collé	37
V.3. Vieillessement et durabilité.....	38
V.3.1. Conditions de vieillessement des assemblages	38
V.3.2. Vieillessement des époxy	39
V.3.3. Perte d'adhérence humide.....	41
Références bibliographiques	44

Cette étude bibliographique se décompose en cinq parties. Après avoir défini les notions d'adhésion et d'adhérence, les théories fondamentales relatives à la science de l'adhésion seront décrites. L'interface époxy/acier ayant été identifiée comme l'interface critique vis à vis de la durabilité des revêtements tricouches des pipelines, nous nous intéresserons plus spécifiquement à la nature chimique des primaires époxy et aux caractéristiques de la surface métallique, de manière à mieux saisir les spécificités de l'interface d'intérêt. Par ailleurs, l'utilisation de promoteurs d'adhérence organosilanes, en vue de l'amélioration de la durabilité de l'assemblage sera présentée. Les essais mécaniques permettant d'évaluer les performances et la durabilité des assemblages collés seront brièvement discutés. Enfin, nous nous attarderons sur la complexité des phénomènes de vieillissement humide des primaires époxy et des assemblages.

I. TERMINOLOGIE : ADHESION / ADHERENCE

L'adhésion et l'adhérence sont deux notions fondamentales, qu'il convient de distinguer (**Figure A.I-1**) [1]. L'adhésion est l'ensemble des interactions interatomiques et intermoléculaires qui se produisent à l'interface de deux matériaux mis en contact. Ces phénomènes conduisent à la formation d'une interphase présentant des propriétés spécifiques par rapport aux matériaux homogènes en contact. L'adhérence est le résultat d'un essai de séparation. Elle caractérise plus spécifiquement la résistance à la rupture d'un assemblage.

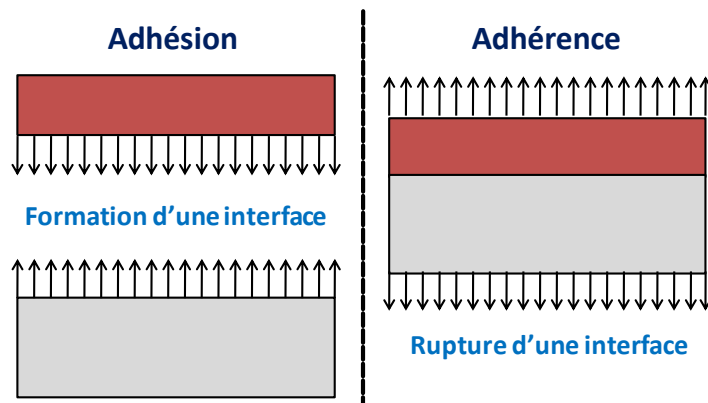


Figure A.I-1 : Distinction entre adhésion et adhérence

Pour qu'un assemblage soit performant et durable, il est nécessaire d'obtenir un niveau d'adhérence optimal. Cette condition implique une bonne compréhension des mécanismes qui sont à l'origine du phénomène d'adhésion. Il n'existe pas une unique théorie qui soit à même d'expliquer de manière satisfaisante la diversité des situations rencontrées. Cinq concepts majeurs sont généralement cités pour décrire la science de l'adhésion à savoir l'ancrage mécanique, la liaison chimique, les interactions électrostatiques, le modèle

thermodynamique et la diffusion. Ces théories sont décrites ci-dessous ainsi que les notions d'interphase ou de couche de faible cohésion, qui sont des conséquences des mécanismes d'adhésion dépendantes de la nature des liaisons ou interactions formées et des matériaux en présence [2]. Nous nous focaliserons ensuite sur les mécanismes d'adhésion les plus probables aux interfaces époxy/acier.

II. THEORIES DE L'ADHESION

II.1. THEORIE DE L'ANCRAGE MECANIQUE

La théorie mécanique est la plus ancienne des théories de l'adhésion. Elle a été proposée par Mc Bain et Hopkins [3] en 1925. L'ancrage mécanique n'est pas un mécanisme d'adhésion à l'échelle moléculaire, mais en augmentant la rugosité du substrat et donc la surface développée de la surface métallique, une amélioration l'adhésion de l'adhésif sur le substrat est attendue. L'adhésion est assurée par la pénétration de l'adhésif dans les irrégularités, les microcavités ou les pores de la surface avant sa solidification [4-6]. La rugosité et la porosité du substrat sont favorables à l'adhésion, à condition qu'il y ait un bon mouillage (cf. **Figure A.I-2**). La rugosité n'est bénéfique que dans la mesure où la géométrie des aspérités et le mouillage de l'adhésif favorisent la pénétration, et que les pics du relief de surface sont bien solidaires du substrat massique [7]. Par ailleurs, Maeva et al. [8] ont mis en évidence que l'adhésif ne doit pas seulement mouiller correctement la surface, mais il doit également présenter de bonnes caractéristiques rhéologiques (viscosité) pour parvenir à pénétrer dans les pores pendant un temps raisonnable.

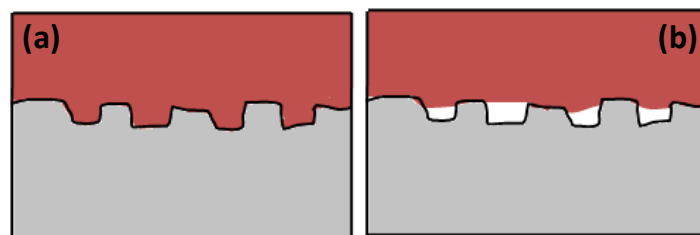


Figure A.I-2 : Exemple d'un bon (a) et d'un mauvais (b) mouillage pour l'ancrage mécanique

La sollicitation de l'assemblage impliquera non seulement des contraintes interfaciales entre le substrat et adhésif, mais aussi des contraintes cohésives dans l'adhésif qui aura pénétré dans la rugosité du substrat. La rupture des liaisons covalentes de l'adhésif nécessitant en général une énergie plus élevée que celle des liaisons interfaciales, les propriétés globales d'adhérence de l'assemblage seront améliorées.

La théorie de l'ancrage mécanique est une des composantes dans les mécanismes globaux de l'adhésion. Elle ne peut être considérée comme une théorie universelle, car elle ne tient

pas compte des phénomènes qui se produisent au niveau moléculaire à l'interface adhésif/substrat. De plus, elle n'explique pas les bons niveaux d'adhérence que l'on peut mesurer entre des surfaces parfaitement lisses [9].

II.2. THEORIE DE LA LIAISON CHIMIQUE

L'adhésion entre deux matériaux est d'autant plus forte qu'il se développe à leur interface des réactions chimiques donnant lieu à des liaisons de valence primaire. Ces liaisons chimiques sont difficiles à mettre en évidence compte tenu de la très faible épaisseur des interfaces. Cependant dès 1946, Buchan et Rae [10] ont montré par exemple que des liaisons covalentes se formaient entre le caoutchouc et le laiton à travers le composé soufre-cuivre. Ces phénomènes chimiques sont de première importance pour l'adhérence, car les liaisons primaires mettent en jeu des énergies très importantes, comme l'indique le **Tableau A.I-1**. Les promoteurs d'adhérence mettent à profit ce type de liaisons.

Type de liaison		Energie associée (kJ/mol)	Portée (nm)
Liaisons secondaires	Liaisons de Van der Waals	2 - 15	≤ 1
	Liaisons hydrogènes	10 - 40	0,2
Liaisons primaires	Covalente	150 - 950	0,1 - 0,2
	Ionique	400 - 800	0,2 - 0,3
	Métallique	100 - 400	0,3 - 0,5

Tableau A.I-1 : Energie associée aux liaisons secondaires et aux liaisons primaires [11, 12]

II.3. THEORIE ELECTROSTATIQUE

Le modèle électrostatique stipule qu'un transfert d'électrons se crée entre une double couche de charges électriques (de signe opposé) à l'interface entre l'adhésif et le substrat (**Figure A.I-3**) [13, 14].

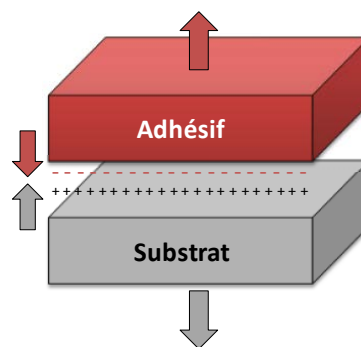


Figure A.I-3 : Interactions électrostatiques adhésif/substrat

Le système adhésif/substrat est considéré comme un condensateur plan formé par les deux couches électriques au contact des deux surfaces.

Les liaisons de type acide/base au sens de Lewis ou de Brønsted mettent en jeu des forces électrostatiques. La théorie acide/base au sens de Lewis suppose qu'il y ait un transfert d'électrons entre un acide accepteur d'électron et une base donneur d'électron [15]. A titre d'exemple, l'acide pourrait être un cation métallique, tandis que la base serait le doublet d'un atome électronégatif. Les liaisons hydrogènes sont un cas particulier de transfert d'électrons. La théorie acide/base au sens de Brønsted considère quant à elle, qu'il y a un transfert de proton entre un acide donneur de proton et une base qui est l'accepteur de proton [16-17]. Ainsi, l'acide pourrait être un hydroxyde métallique, tandis que la base pourrait être une fonction amine.

II.4. THEORIE DE LA DIFFUSION

La théorie de la diffusion est proposée par Voyutskii [18]. Elle s'applique uniquement à des matériaux présentant une solubilité mutuelle ou une mobilité suffisante des macromolécules ou des segments de chaînes. Il s'agit essentiellement de matériaux polymères. Cette théorie est principalement utilisée pour décrire l'adhésion de deux blocs polymères compatibles. L'adhésion résulte de l'interdiffusion des molécules de chacun des matériaux (Figure A.I-4). L'interface entre les deux matériaux disparaît au profit d'une interphase.

Cette théorie n'est donc pas appropriée pour décrire les mécanismes d'adhésion époxy/acier. Néanmoins, l'ajout d'un agent de couplage est une pratique courante pour favoriser l'adhésion d'un polymère sur un substrat. C'est le cas par exemple de l'ensimage des fibres de verre par des organosilanes [19]. Une interdiffusion est alors possible entre la matrice polymère et le promoteur d'adhérence.

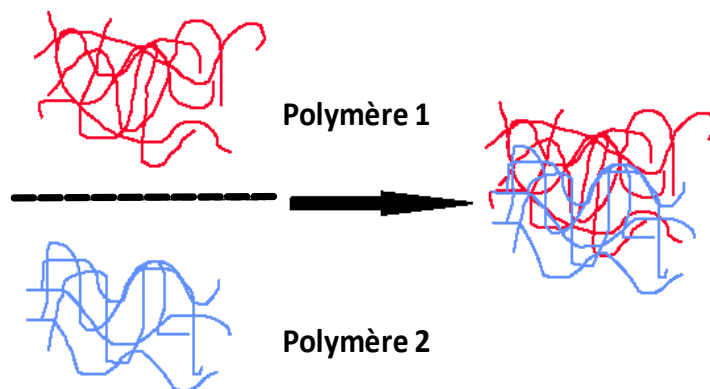


Figure A.I-4 : Interdiffusion de chaînes à l'interface entre deux polymères

II.5. THEORIE THERMODYNAMIQUE

Cette théorie a été introduite par Sharpe et Schonhorn [20]. C'est certainement le mécanisme d'adhésion le plus généralisé. Elle stipule que l'adhésion de deux matériaux résulte des interactions secondaires qui se développent à l'interface des matériaux mis en contact. Fowkes [15] classe ces interactions en deux catégories, les liaisons de Van der Waals et les interactions spécifiques de type acide/base de Lewis ou liaisons hydrogène.

Les liaisons de Van der Waals se décomposent en trois types d'interactions :

- ✓ les interactions dipôle-dipôle ou interactions de Keesom : elles interviennent entre des molécules ou des groupements d'atomes possédant un moment dipolaire permanent, résultante d'une distribution de charges asymétrique.
- ✓ Les interactions dipôle-dipôle induit ou interactions de Debye : elles s'établissent à la faveur de l'apparition d'un moment dipolaire induit. La polarisation est induite par la présence d'une molécule présentant un moment dipolaire permanent.
- ✓ Les interactions dipôle induit-dipôle induit ou forces de dispersion de London : dans une molécule dépourvue de moment dipolaire permanent, la distribution moyenne des charges est certes symétrique, cependant, à un instant donné, l'arrangement des noyaux et des électrons peut présenter une dissymétrie entraînant l'apparition d'un moment dipolaire instantané et par conséquent de moments induits dans les molécules voisines.

Le **Tableau A.I-1** présente les ordres de grandeurs des liaisons secondaires comparées aux liaisons primaires. La portée des liaisons est faible, d'où la nécessité d'un contact très proche entre les surfaces impliquées. Les intensités des liaisons de Van der Waals sont les plus faibles. Cependant, comme elles sont nombreuses, elles contribuent en général de manière significative au renforcement du joint [21].

La qualité de l'adhésion dépend du contact entre l'adhésif et le substrat devant être assemblés. Le mouillage entre l'adhésif et le substrat est donc primordial [21, 22]. Le dépôt d'une goutte d'un liquide sur une surface plane d'un solide permet d'apprécier la mouillabilité de ce solide pour le liquide donné. La mesure d'angle de contact rend compte de l'aptitude du liquide à s'étaler sur une surface (**Figure A.I-5**). Un adhésif qui mouille correctement le substrat sur lequel il est appliqué favorise le développement des interactions secondaires, ce qui est favorable à l'adhésion.

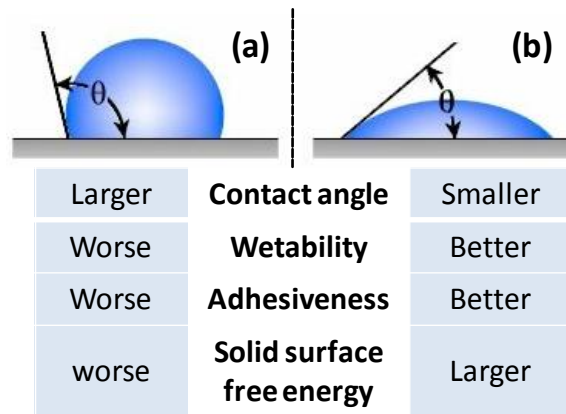


Figure A.I-5 : Exemple d'un mauvais (a) et d'un bon mouillage (b) d'un liquide sur un substrat

II.6. NOTION D'INTERPHASE

Le concept d'interphase repose sur l'existence d'une zone de transition plus ou moins épaisse et présentant une structure et des propriétés intrinsèques différentes de celles des matériaux assemblés (**Figure A.I-6**) [23, 24]. Les mécanismes favorisant la formation d'une interphase sont divers et variés et dépendent de la nature des adhérents et des adhésifs mis en contact. Dans tous les cas, il est fort probable que la formation d'une interphase ait toujours lieu dès que deux matériaux sont assemblés. Les propriétés de l'interphase conditionneraient le comportement de l'assemblage, notamment la fiabilité et la durabilité des joints collés.

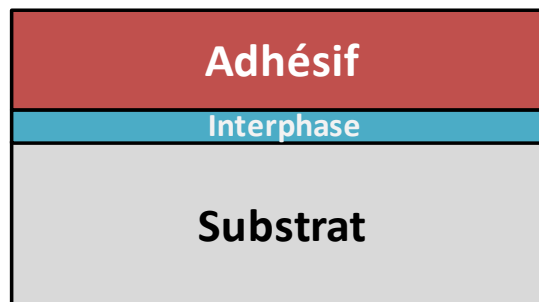


Figure A.I-6 : Formation d'une interphase

II.7. NOTION DE COUCHE DE FAIBLE COHESION

Bikerman [25] a émis l'hypothèse de l'existence d'une couche de faible cohésion (Weak Boundary Layer) dans l'assemblage. Il considère que les forces interfaciales sont supérieures à la force de la couche de faible cohésion. La séparation des matériaux ne s'effectue pas de façon stricte à l'interface, mais c'est dans cette couche préférentielle que se propage la rupture. Il considère alors que les faciès de rupture sont donc essentiellement cohésifs.

III. FORMATION DES ASSEMBLAGES EPOXY/METAL

III.1. NOTIONS SUR LES ADHESIFS EPOXY

III.1.1. GENERALITES

Dans cette étude, des primaires époxy sont employés. Ces adhésifs structuraux sont particulièrement utilisés car ils présentent de bonnes propriétés mécaniques, un faible retrait après réticulation, une bonne adhésion sur de nombreux substrats, ainsi qu'une bonne résistance à la délamination cathodique [26-28]. Selon l'application, leurs formulations peuvent contenir des dizaines de constituants dont les principaux sont des prépolymères époxy, des durcisseurs, des pigments, des charges et des additifs (catalyseurs, plastifiants, agents rhéologiques...).

III.1.2. PREPOLYMERE EPOXY

Les résines époxy sont des oligomères réactifs dont le motif de base est un cycle oxiranne (Figure A.I-7).



Figure A.I-7 : Fonction oxiranne

Le prépolymère époxy diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) est largement répandu. La DGEBA est obtenue par condensation du bisphénol A en milieu alcalin avec l'épichlorohydrine (DGEBA, Schéma A.I-1).

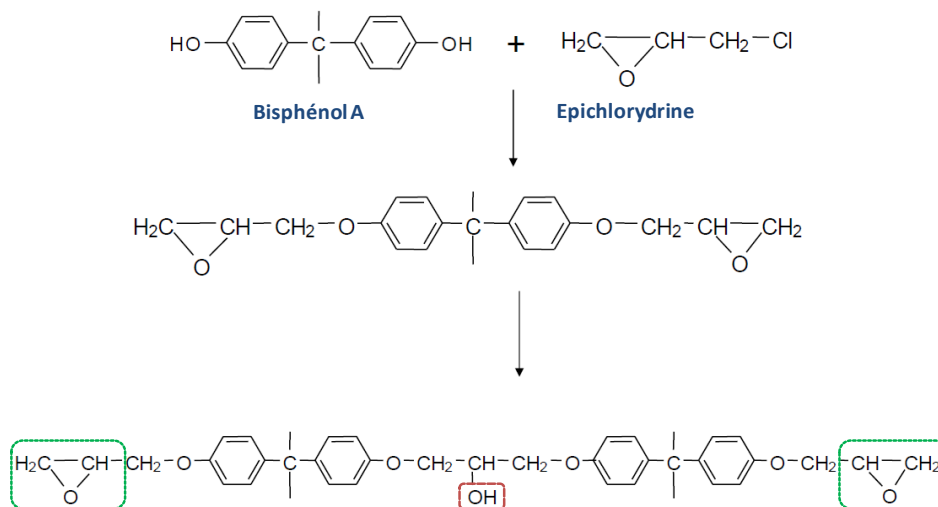


Schéma A.I-1 : Formation de la DGEBA par condensation du bisphénol A avec l'épichlorohydrine

La DGEBA possède deux groupements oxiranes à ses extrémités [29, 30]. Deux sites réactifs sont présents à savoir les groupements oxiranes et les groupements hydroxyles (-OH). Les groupements oxiranes sont les plus réactifs, car la tension du cycle oxiranne est favorable à l'ouverture de la liaison -C-O-C [31].

III.1.3. CHIMIE DE LA RETICULATION

La polymérisation des résines époxy se fait par homopolymérisation ou par réaction entre le prépolymère époxy et un agent de réticulation, le durcisseur. Ce dernier détermine la nature des liaisons chimiques et le degré de réticulation du réseau final. La nature du durcisseur a un impact conséquent sur la résistance chimique et les propriétés mécaniques du primaire époxy. Il existe une large gamme de durcisseurs potentiels. Les principaux durcisseurs identifiés dans les peintures poudres époxy pour pipelines sont les durcisseurs aminés, la dicyandiamide (DICY) ou les durcisseurs phénoliques [32-35].

Le **Schéma A.I-2** présente les réactions chimiques successives, qui se produisent entre un durcisseur aminé et un prépolymère époxy [36]. L'attaque de l'amine primaire nucléophile sur le carbone le moins encombré du cycle oxiranne conduit à la formation d'un amino-alcool. L'amine secondaire créée lors de la première réaction peut réagir avec un autre groupement oxiranne pour générer une amine tertiaire et une nouvelle fonction alcool.

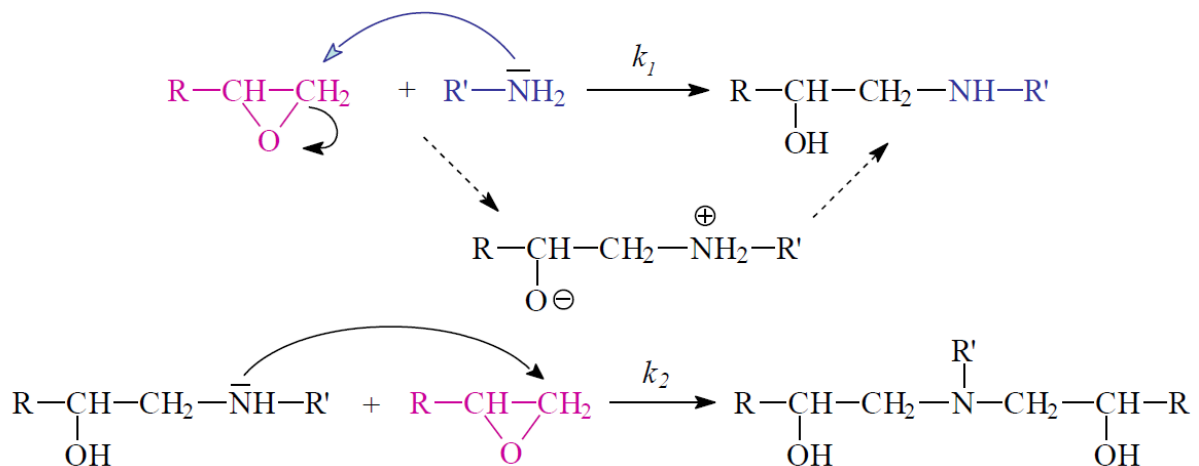


Schéma A.I-2 : Exemple de polyadditions entre un époxy et un durcisseur aminé

Une réaction d'éthérification entre les fonctions alcool et un groupement époxy est aussi possible (**Schéma A.I-3**). Compte tenu des phénomènes d'encombrement stérique, cette réaction est peu probable sans catalyseur ou sans excès de groupements oxiranes [37, 38].

Formes tautomères de la DICY

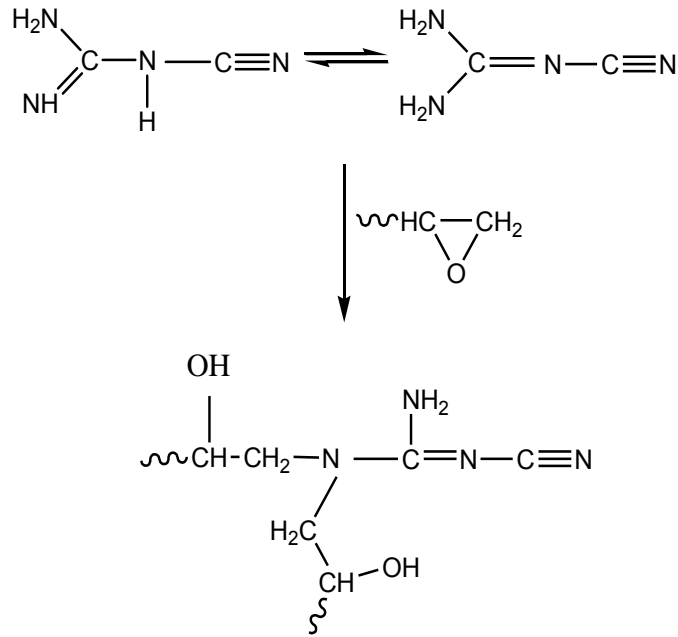


Schéma A.I-4 : Nœud de réticulation de type I des systèmes époxy/DICY

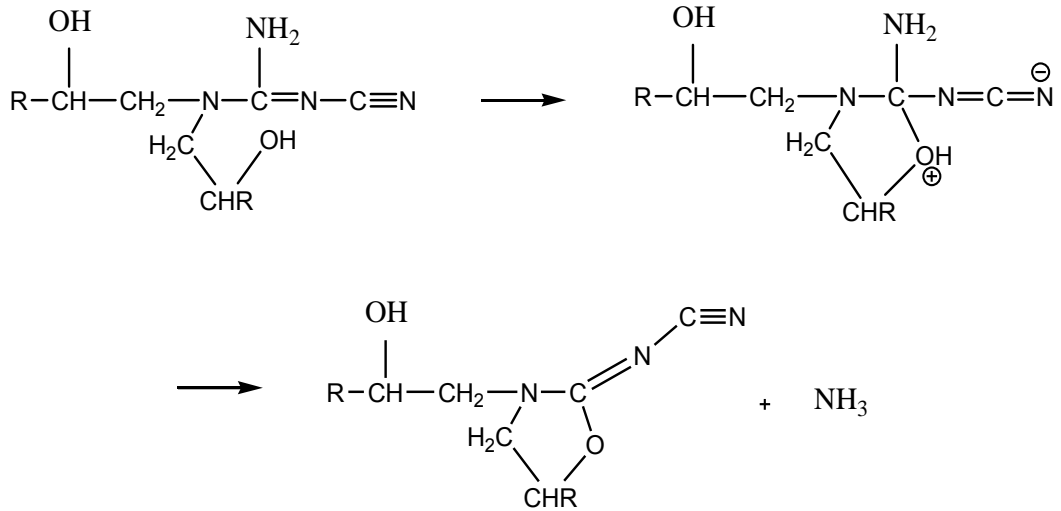


Schéma A.I-5 : Formation d'ammoniac par substitution nucléophile intramoléculaire

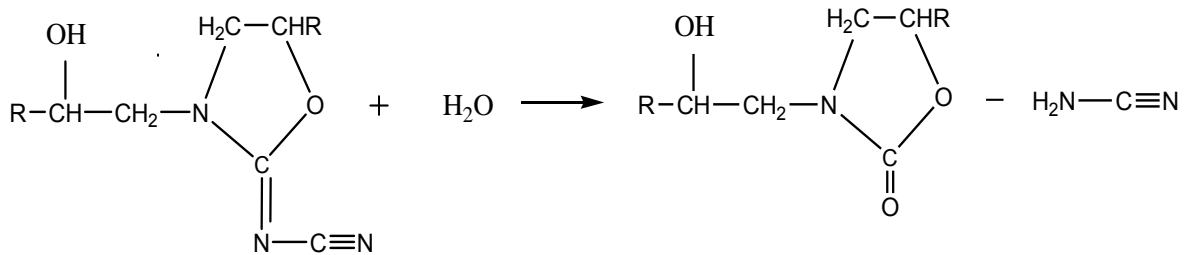


Schéma A.I-6 : Mécanisme de formation d'oxazolidinone proposé par Gilbert [43]

Le deuxième type de réaction de réticulation résulte d'une réaction rapide entre l'ammoniac et le cycle oxirane de l'époxy (**Schéma A.I-7**).

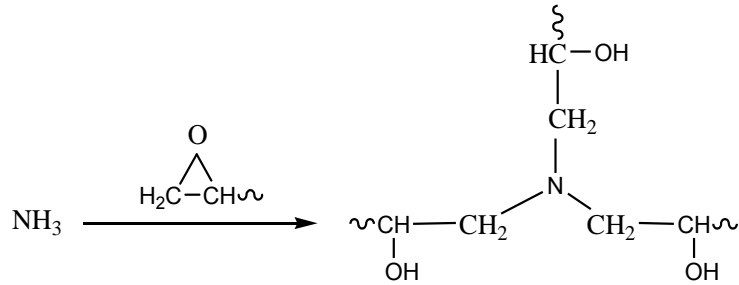


Schéma A.I-7 : Nœud de réticulation de type II des systèmes époxy/DICY

Les nœuds de réticulation de type III sont formés par réaction d'éthérification du cycle oxirane sur les groupements hydroxyles secondaires (**Schéma A.I-8**).

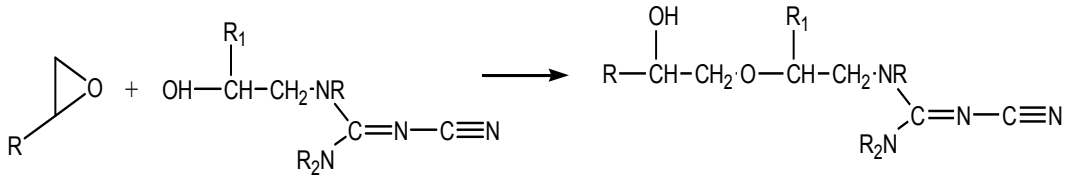


Schéma A.I-8 : Nœud de réticulation de type III des systèmes époxy/DICY

Enfin, les nœuds de réticulation de type IV résultent des réactions entre les groupements cyano de la DICY et les groupements hydroxyles (**Schéma A.I-9**).

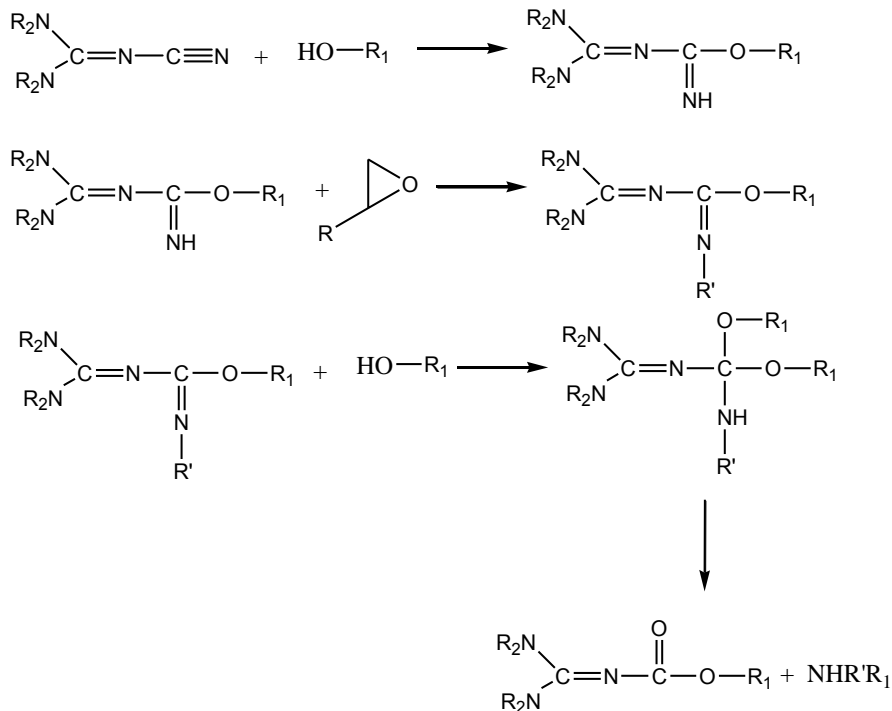


Schéma A.I-9 : Nœud de réticulation de type IV des systèmes époxy/DICY

Un réarrangement intramoléculaire des fonctions imino-éther conduit à la formation d'urée de guanyle (Schéma A.I-10).

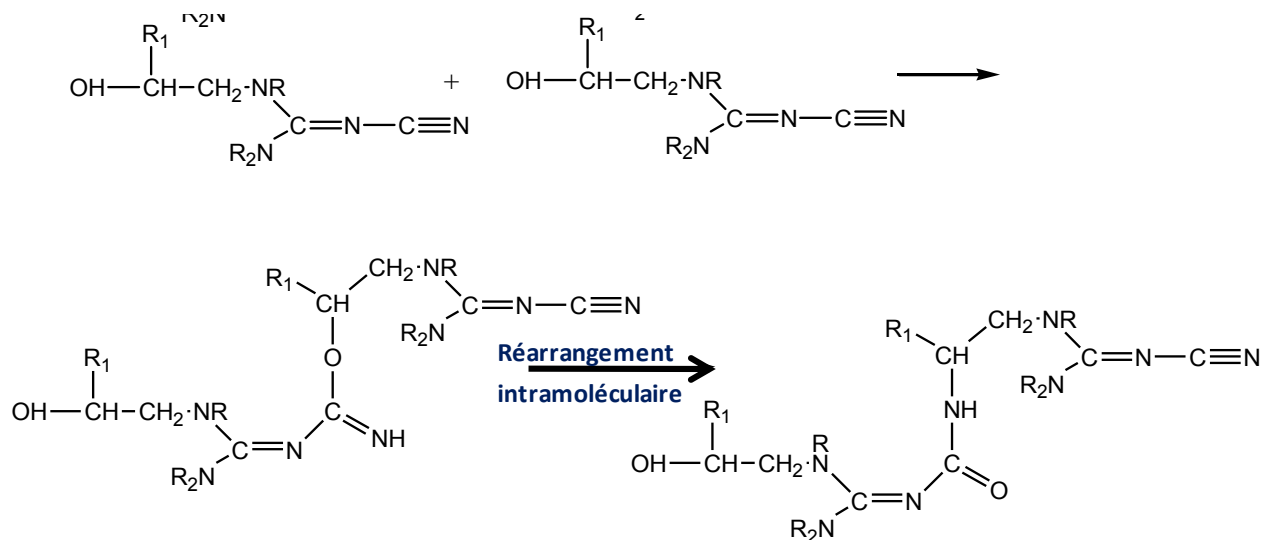


Schéma A.I-10 : Formation d'urée de guanyle

En plus de ces mécanismes réactionnels, des espèces cycliques ont été identifiées par différents auteurs. Zahir [45] a proposé un mécanisme basé sur une cyclisation du complexe DICY/époxy par addition intermoléculaire entre un groupement hydroxyle et un groupement cyano (

Schéma A.I-11). La 2-amino-oxazoline, ainsi que sa forme tautomère 2-iminooxazolidine sont générées.

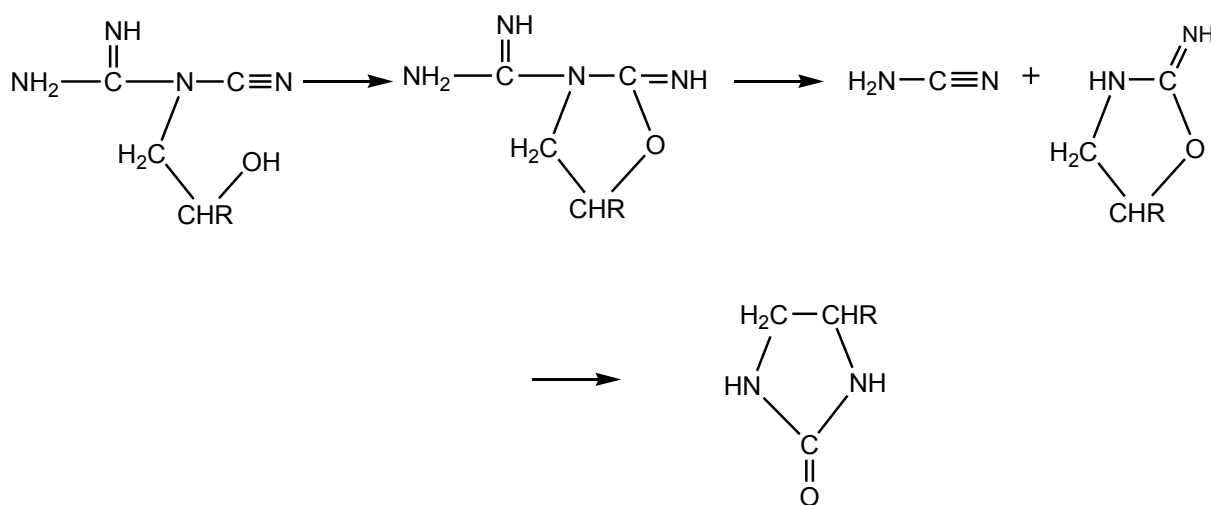


Schéma A.I-11 : Mécanisme de cyclisation proposé par Zahir [45]

Les connaissances actuelles sur la réactivité des composés phénoliques avec les époxy n'ont que peu évolué depuis les travaux pionniers de Shechter et Wynstra [47]. Deux réactions sont possibles dans le mécanisme global de réaction d'un phénol avec le prépolymère époxy (**Schéma A.I-12**). Par une réaction d'éthérification, le phénol va réagir avec un cycle oxirane pour générer un hydroxyle aliphatique, qui peut lui aussi réagir avec un autre groupement oxirane. Ces études ont été effectuées sur des composés modèles monofonctionnels, ce qui limite l'extrapolation à des systèmes réels polyfonctionnels.

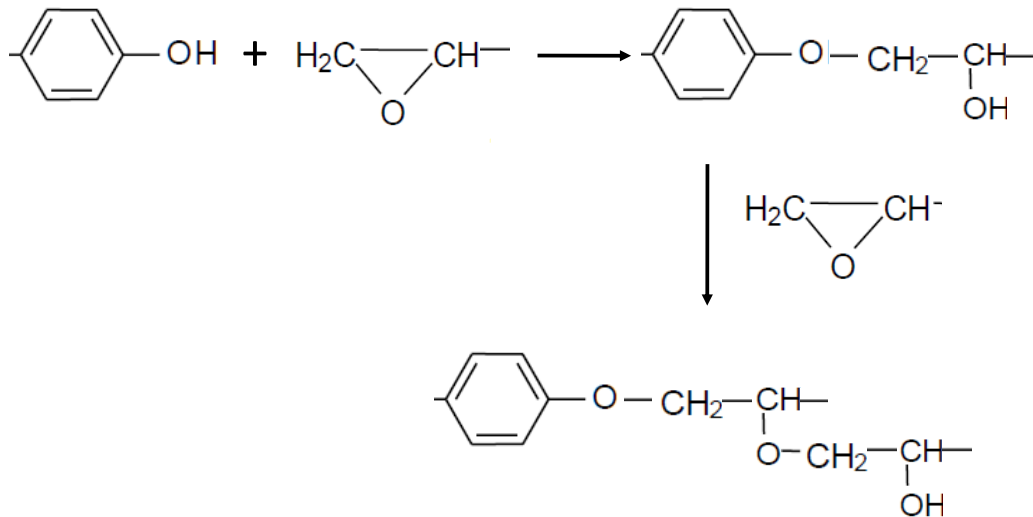


Schéma A.I-12 : Mécanisme d'addition entre un époxy et un durcisseur phénolique

Sans catalyseur, le phénol réagit avec l'époxy à des températures supérieures à 200°C. Par contre, en présence de catalyseur basique notamment, la réaction du phénol avec l'époxy peut se produire à vitesse raisonnable à des températures plus faibles. Ainsi, des catalyseurs et des accélérateurs sont souvent associés à la formulation des systèmes époxy/durcisseur phénolique [34]. Il existe différents types de durcisseurs phénoliques. A titre d'exemple, nous pouvons citer le phénol Novolac ou le Xylok (**Figure A.I-8**) [48].

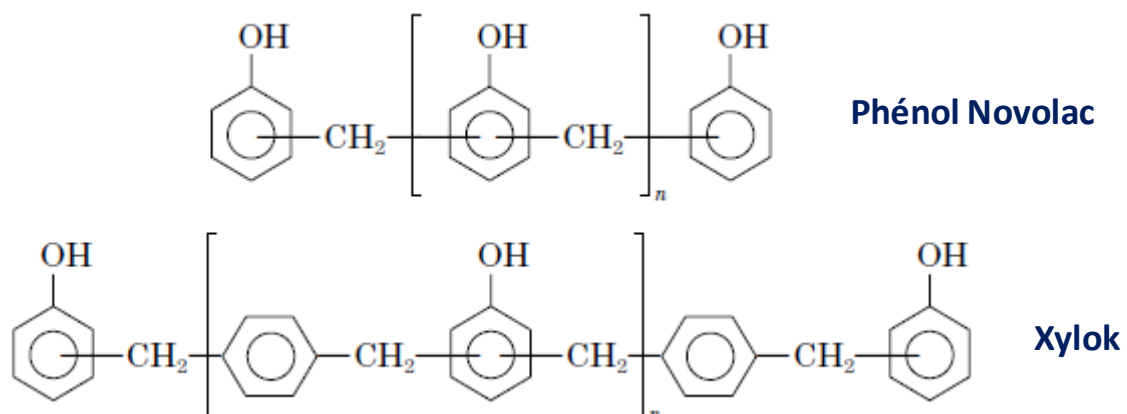


Figure A.I-8 : Exemples de durcisseurs phénoliques

Les composés phénoliques sont aussi très utilisés comme accélérateurs dans les réactions de réticulation époxy/amine. Les composés phénoliques sont donneurs d'hydrogène. Ils sont alors susceptibles de catalyser la réaction époxy/amine par formation d'un complexe tri-moléculaire, qui facilite l'attaque de l'amine (**Schéma A.I-13**) [49].

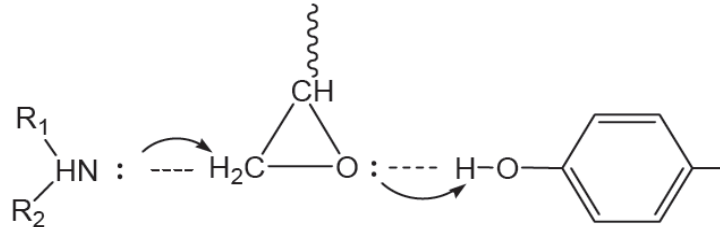


Schéma A.I-13 : Formation d'un complexe tri-moléculaire amine-époxy-phénol

III.1.4. ADDITIFS

Le prépolymère époxy et le durcisseur sont généralement accompagnés de pigments, de charges et d'additifs. Les additifs comprennent des accélérateurs ou des catalyseurs qui aident à la réticulation. Les accélérateurs permettent de démarrer les réactions de polymérisation à des températures plus basses. Les mécanismes réactionnels s'en trouvent modifiés, ce qui peut conduire à des structures différentes. Les catalyseurs peuvent favoriser par exemple des réactions de polyaddition ou au contraire celles d'homopolymérisation. Des agents plastifiants sont souvent incorporés pour diminuer la rigidité de la matrice. Les plastifiants les plus utilisés sont des élastomères de type polybutadiène fonctionnalisé [50, 51].

Les charges permettent de réduire le coût de fabrication. Il s'agit essentiellement de charges minérales. Elles contribuent à ajuster les propriétés de l'adhésif, que ce soit en termes de viscosité, de perméabilité ou de retrait. Les charges sont susceptibles d'affecter les réactions de réticulation, la résistance physique et chimique ainsi que les propriétés électriques des systèmes étudiés [52].

Pour les peintures poudres époxy, les charges les plus utilisées sont la silice, le sulfate de baryum, le dioxyde de titane, la wollastonite, le talc, l'alumine, le mica ou les oxydes métalliques [33, 35, 53, 54, 55]. Elles sont ajoutées sous forme particulière (sphérique ou lamellaire) au mélange de base résine-durcisseur. Le taux de charges est généralement de 30% en masse par rapport au mélange total. Leur diamètre moyen est de l'ordre de 15 μm . La silice est principalement utilisée pour baisser les coûts, néanmoins son incorporation dans la résine contribue aussi à améliorer les propriétés diélectriques, la résistance à la chaleur et à l'humidité ou à augmenter la température de transition vitreuse, le module d'Young et la résistance à la compression. Le sulfate de Baryum permet d'augmenter la densité ainsi que la résistance à la compression. Il a aussi la capacité d'améliorer l'usinabilité, la résistance

chimique ou la résistance aux frottements. Le dioxyde de titane est un pigment blanc barrière anti-UV, qui améliore la résistance au vieillissement. Il confère aussi une bonne résistance à l'eau et à la chaleur. Dans les résines époxy, la wollastonite est surtout employée pour assurer une bonne stabilité dimensionnelle, ainsi que l'isolation thermique et électrique. Le talc est utilisé pour améliorer la résistance à la corrosion et l'adhérence de primaires anticorrosion. Le talc peut aussi conférer à la matrice une bonne inertie aux agents chimiques, une bonne stabilité thermique jusqu'à 300°C, une bonne résistance aux chocs thermiques et une bonne résistance à l'eau. L'alumine est dur et résistant à l'usure, il possède une bonne conductivité thermique et une grande rigidité. Le mica améliore les propriétés électriques et thermiques de la matrice, ainsi que sa résistance aux acides et aux bases. Il contribue aussi à diminuer la prise en eau. Les oxydes métalliques sont quant eux surtout utilisés pour leur pouvoir colorant.

III.1.5. PEINTURES POUDRES EPOXY

La technologie de peinture par poudrage existe depuis de nombreuses années [56], mais elle a connu un regain d'intérêt compte tenu des préoccupations environnementales actuelles. Ces peintures ne relarguent pas de composés organiques volatiles, comme les peintures solvants. Les peintures poudres sont majoritairement utilisées sur des subjectiles métalliques. Cependant, de nouvelles technologies permettent l'application sur des supports tels que le verre, le bois, les composites, les matières plastiques...

Les peintures poudres sont fabriquées en plusieurs étapes. Après un pré-mélange des constituants (résine, durcisseur, additifs), une extrusion à chaud conduit à un solide homogène. Celui-ci est ensuite broyé à la granulométrie souhaitée.

Les FBE, acronyme issu du terme anglais « Fusion Bonded Epoxy » [57] ont été introduits comme revêtement protecteurs des pipelines de gaz ou de pétrole dans les débuts des années 1960. Ce sont des thermodurs qui réticulent à haute température.

Deux principaux types de systèmes sont présents sur le réseau de pipelines : les revêtements polyoléfinés tricouches, qui sont largement plébiscités dans le monde entier à l'exception de l'Amérique du Nord, où les systèmes monocouches prédominent. Dans les systèmes monocouches, l'épaisseur du FBE varie classiquement entre 400 et 800 μm . Les deux inconvénients majeurs de ces systèmes sont leurs faibles tenues mécaniques et les températures maximales de service qui sont souvent limitées à 65°C. Pour pallier à la faiblesse mécanique, des nouveaux systèmes sont développés, on parle de «FBE dual layer» ou de «FBE three layer», mais leurs résistances mécaniques restent inférieures à celles des systèmes tricouches.

Dans les systèmes tricouches, le FBE sert de primaire d'adhérence. Il est appliqué par poudrage électrostatique sur un substrat en acier préchauffé entre 180°C et 240°C (**Figure A.I-9**). L'adhésif en polyéthylène greffé et le topcoat en polyéthylène sont extrudés successivement sur le primaire époxy chaud, puis l'assemblage est refroidi sous une douche d'eau froide.

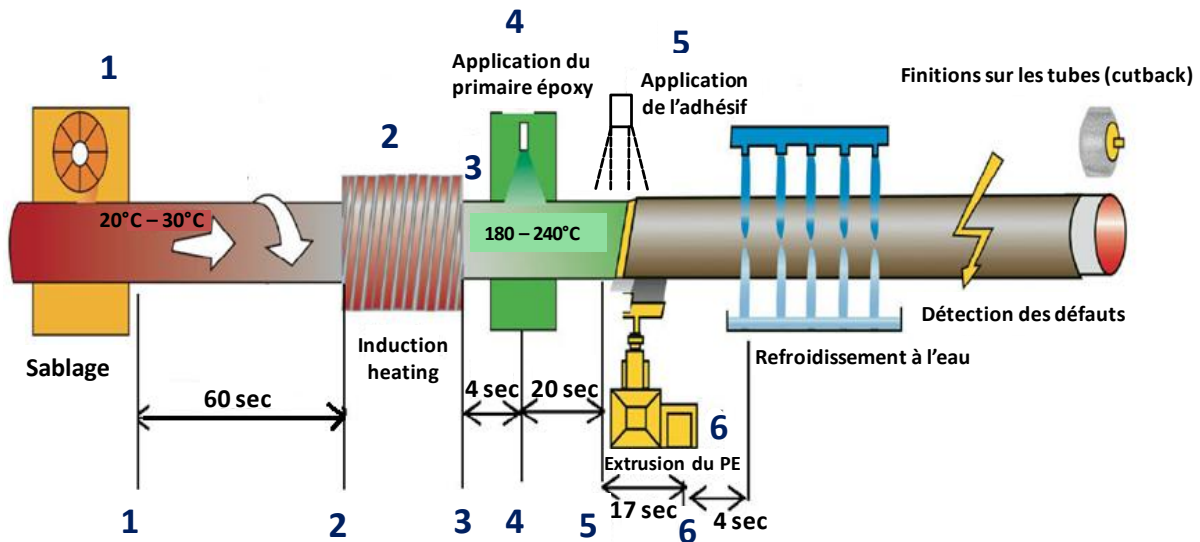


Figure A.I-9 : Mise en œuvre industrielle du revêtement tricouches

L'application industrielle exige des poudres qui réticulent vite, notamment pour les tubes de faible diamètre. La viscosité à l'état fondu de la poudre est donc un paramètre important pour la bonne mouillabilité du substrat par l'adhésif, et une bonne adhésion de l'assemblage. A haute température, deux effets antagonistes sont observés, la viscosité de la peinture diminue, par contre le processus de réticulation est accéléré [58]. Par ailleurs, pour une bonne adhésion entre le primaire époxy et la couche d'adhésif, le primaire ne doit pas être complètement réticulé de manière à favoriser l'interpénétration des chaînes, tout en étant suffisamment rigide pour supporter l'extrusion de l'adhésif. Ainsi, pour ce type d'application, les peintures poudres sont formulées de manière à réticuler dans une fenêtre de temps bien déterminée (< 1 minute). Pour chaque chimie d'époxy, le temps de gel de la peinture poudre est un paramètre, que l'on peut ajuster en modifiant les proportions de durcisseur dans la formulation ou par addition d'accélérateurs [59, 60].

III.2. NOTIONS SUR LES SURFACES METALLIQUES

Les surfaces des métaux exposées à l'air libre se recouvrent en général d'un oxyde hydraté dont la composition et la structure sont variables. L'énergie superficielle du métal solide est en fait celle d'un oxo-hydroxyde, carbonaté non stœchiométrique [1]. A la surface des oxydes se trouvent non seulement des acides ou des bases de Lewis, mais aussi des acides

de Brønsted provenant de la dissociation de molécules d'eau adsorbées. Les hydroxyles de surface donnent lieu aux équilibres présentés sur le **Schéma A.I-14**.

Le pK de la réaction globale définit le point de charge ou le point isoélectrique (PIE) de la surface. Si le PIE est grand, l'oxyde est basique, à l'inverse s'il est faible, l'oxyde est acide.

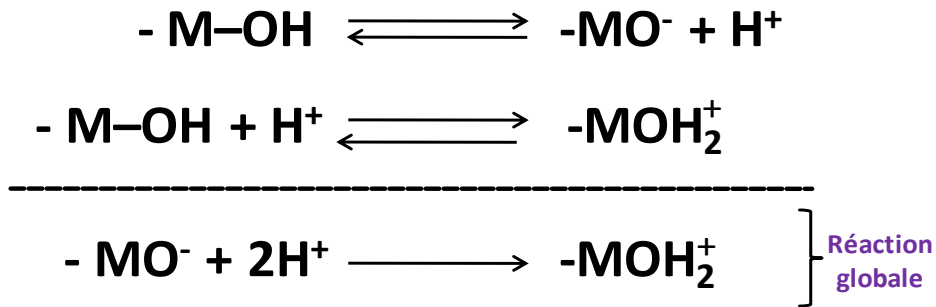


Schéma A.I-14 : Réactions d'équilibres des hydroxyles sur une surface métallique

Bolger [61] propose de définir l'intensité de l'interaction d'un oxyde avec un acide ou une base par la différence entre le PIE et le pKa (de l'acide) ou le pKb (de la base). Il définit alors pour un acide $\Delta_A = \text{PIE} - \text{pKa}$ et pour une base $\Delta_B = \text{PIE} - \text{pKb}$. Si la différence est grande et positive, l'interaction ionique sera forte, si elle est faible, les interactions dispersives seront du même ordre de grandeur que les interactions acide-base, et si elle est grande et négative, il n'y aura pas d'interactions acide-base.

III.3. ADHESION EPOXY/METAL

D'après la théorie de l'ancrage mécanique, si le substrat en acier est rugueux, dans de bonnes conditions de mouillage, le prépolymère époxy peut pénétrer dans les aspérités du substrat et s'ancrer mécaniquement à la surface de l'acier après réticulation.

Sancaktar [62] a étudié l'effet de la rugosité sur la résistance de joints d'adhésif époxy/acier. Il a observé une augmentation de la résistance du joint jusqu'à une valeur limite de rugosité au-delà de laquelle il n'y a plus d'amélioration, voire une dégradation des propriétés. Legghe [39] s'est intéressée à l'influence de la rugosité sur l'adhérence d'un primaire époxy sur un substrat en acier. Elle a mis en évidence par des essais d'adhérence par arrachement (Pull-Off Test), que la rugosité était favorable à l'adhérence, à condition qu'elle ne soit pas trop importante. Un optimum de rugosité est proposé ($R_z \cong 70-75 \mu\text{m}$). Zhang [63] a étudié l'influence de la rugosité sur l'adhérence de joints époxy sur aluminium. Une nette amélioration de l'énergie d'adhérence avec la rugosité est mesurée par des essais de clivage. L'augmentation de l'énergie avec la surface associée à la rugosité est non linéaire, ce qui semble indiquer que cette amélioration n'est pas uniquement due à l'augmentation de la surface de contact.

Des liaisons secondaires sont impliquées dans les mécanismes d'adhésion époxy/métal. La résine époxy étant très polaire de par la présence des groupements éthers et hydroxyles, une attraction forte avec les oxydes de la surface métallique est induite [64, 65]. Des liaisons chimiques entre des hydrogènes actifs à la surface de l'acier et des groupements oxiranes peuvent aussi contribuer à l'adhésion.

Selon Brockman [66], en présence d'eau, les oxydes de la surface métallique forment des groupements hydroxyles. Il y a donc en surface une molécule contenant un atome d'hydrogène et un atome d'oxygène électronégatif. La surface se présente comme fortement polarisée et va pouvoir interagir avec les groupes polaires de la résine époxy. En termes d'interactions acido-basiques, la résine époxy est plutôt basique avec ses groupements hydroxyles et éthers. Les oxydes de l'acier sont plutôt acides dans leurs formes non hydratées, d'où les interactions acido-basiques fortes époxy/acier [22]. Legghe [67] a mis en évidence une perte d'adhérence directement corrélée au temps d'arrivée de l'eau à l'interface époxy-acier sur substrat lisse, ainsi qu'une réversibilité partielle de l'adhérence, allant donc dans le sens de liaisons secondaires de type acide base sur acier, sans formation de liaisons covalentes.

La formation de liaisons primaires entre le substrat métallique est peu probable mais possible [68]. Des observations indirectes en photoémission X ont permis à Boulouri et al. [69] de proposer un mécanisme réactionnel qui consisterait en l'élimination d'une molécule d'eau entre les groupements hydroxyles situés à la surface du métal et les terminaisons alcool de l'adhésif. Quelques liaisons primaires peuvent aussi se former entre des surfaces métalliques et des résines époxy ayant pour durcisseur la DICY ou la diaminodiphénylsulfone (DDS) [70]. Par ailleurs, de nombreux auteurs ont mis en évidence sur des substrats tels que le zinc, le cuivre, le nickel, le cadmium, le mercure ou l'argent, la formation de complexes organométalliques entre la DICY et le métal [71-75].

Des liaisons primaires, même en faible nombre, contribuent à une amélioration significative des forces d'adhésion de l'assemblage. C'est une des raisons qui ont favorisé le développement d'agents de couplages capables de créer des liaisons chimiques fortes aux deux extrémités, d'une part avec le substrat, d'autre part avec l'adhésif, et créer ainsi un véritable pont chimique à l'interface [21, 76]. Les agents de couplage les plus répandus sont basés sur des molécules de silane. Les organosilanes ont été largement utilisés comme promoteurs d'adhérence entre la résine et les fibres de verre des composites [19, 77, 78].

IV. PROMOTEURS D'ADHERENCE ORGANOSILANES

IV.1. STRUCTURE ET APPLICATIONS

Les groupements fonctionnels organosilanes désignent des composés hybrides de formule $R'_nSi(OR)_{4-n}$ ($n=1, 2, 3$), où **OR** représente un groupement hydrolysable et **R'** un groupement organique non hydrolysable porteur en général d'une fonction réactive **Y** (amino, mercapto, époxy...) capable de créer des liaisons covalentes ou d'interagir avec des espèces organiques [79-81].

Cette étude se focalisera sur l'utilisation du 3-aminopropyltriéthoxysilane (γ -APS). La structure générale d'un organosilane trifonctionnel est présentée sur la **Figure A.I-10**, ainsi que la structure spécifique du γ -APS.

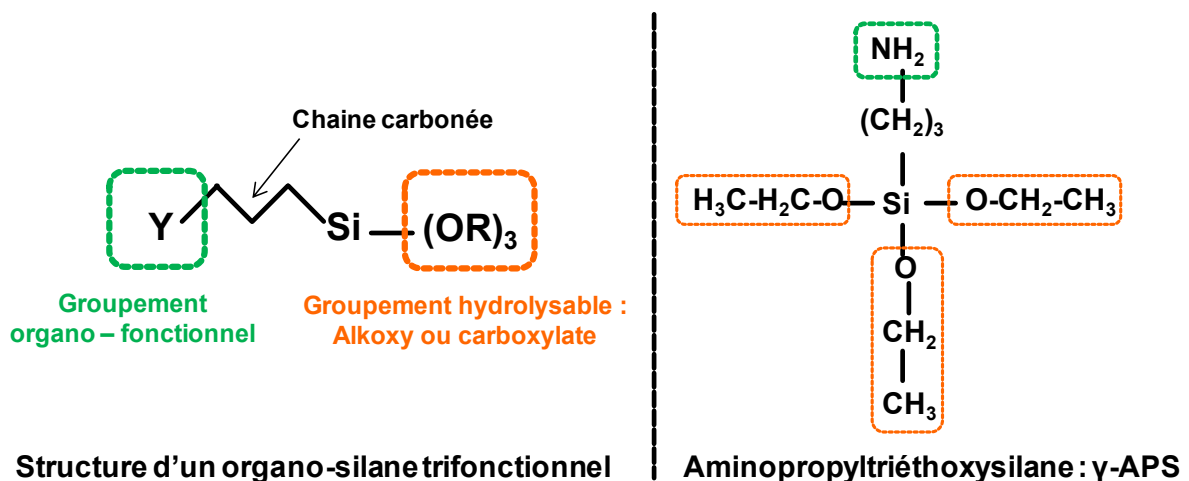


Figure A.I-10 : Structure générale d'un organosilane trifonctionnel : cas particulier du γ -APS

Les organosilanes sont très souvent utilisés en tant que traitement de surface des matériaux inorganiques [82-84], comme additifs dans les peintures ou les adhésifs mais aussi comme intermédiaires réactifs pour la synthèse des silicones et la modification des résines organiques [85]. Du fait de leur nature hybride (minérale/organique), ils sont capables de créer un lien durable entre les matériaux inorganiques et organiques et permettent ainsi d'améliorer l'adhésion des polymères aux minéraux : on les appelle alors agents couplant ou promoteurs d'adhérence [86].

Les organosilanes sont fréquemment décrits dans la littérature comme des promoteurs d'adhérence pour des interfaces verre/peinture, métal/peinture ou métal/caoutchouc [82, 87-92]. En plus d'améliorer la tenue mécanique initiale des assemblages, ces agents de couplages peuvent aussi contribuer à améliorer la durabilité des joints dans des environnements humides et chauds [93]. Ils présentent de nombreux avantages tels qu'un faible coût, une excellente protection contre la corrosion ainsi que de bonnes propriétés d'adhérence à des revêtements de type époxy, polyuréthane, polyester ou acrylique [64].

La littérature attribue en général l'amélioration de l'adhérence des revêtements organiques par dépôt d'aminosilane à des réactions de couplage à l'interface substrat/polymère [21]. Le

couplage entre le γ -APS et l'époxy se produit selon le même schéma réactionnel que la polyaddition entre un époxy et un durcisseur aminé (cf. **Schéma A.I-2**). Ce couplage contribue à la durabilité de l'assemblage [94-98].

IV.2. AUTO-CONDENSATION DES SILANES

La réactivité chimique des organosilanes est bien décrite dans la littérature [99-101]. En présence d'eau, les groupements alcoxy s'hydrolysent et sont convertis en groupements silanols (Si-OH) (**Schéma A.I-15**). Suite à l'hydrolyse, le silane peut se condenser sur lui-même pour former des oligomères. L'homocondensation des groupements silanols induit la formation de liaisons siloxanes Si-O-Si par réaction d'oxolation (**Schéma A.I-15 : 2a**). La condensation procède également par réaction d'alcoxolation (**Schéma A.I-15 : 2b**).

Les cinétiques d'hydrolyse et de condensation dépendent principalement du pH du milieu [102, 103]. Les vitesses d'hydrolyse et de condensation sont minimales à des pH d'environ 7 et 2 respectivement [100, 104].

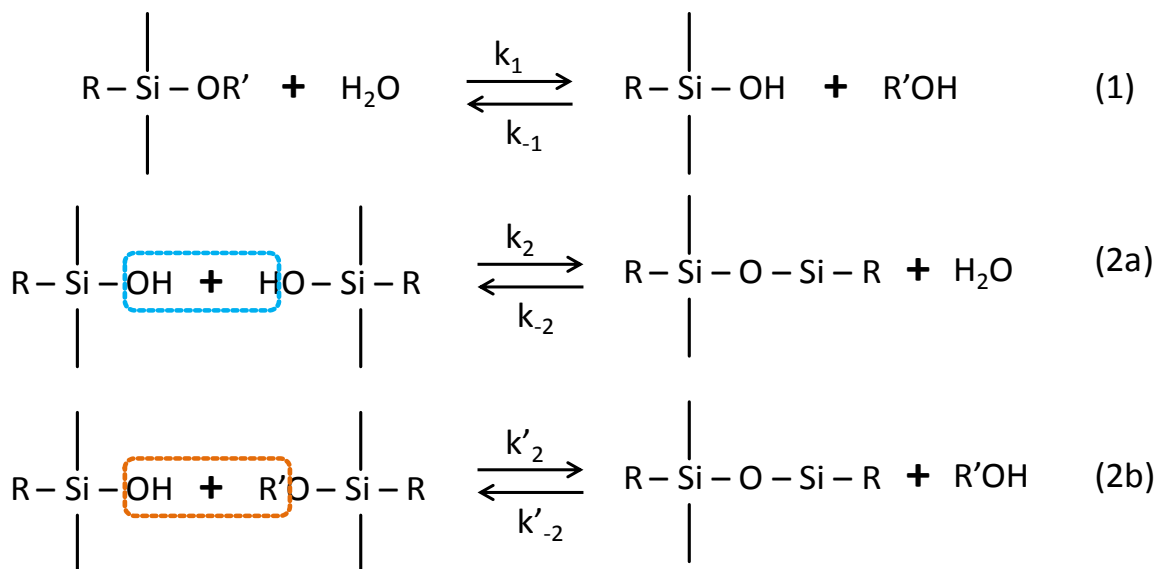


Schéma A.I-15 : Hydrolyse (1) et condensation (2) d'un organosilane

IV.3. FONCTIONNALISATION DU SUBSTRAT

L'hydrolyse est une étape d'initiation ou d'activation, qui permet d'obtenir des groupements silanols très réactifs, notamment vis à vis des substrats métalliques. Si la solution pré-hydrolysée est appliquée sur un substrat métallique, les groupements silanols sont capables de se greffer sur la surface en formant une interface complexe contenant les liaisons fortes Si-O-M où M correspond au métal considéré. La formation de ces liaisons dépend de l'état

initial de la surface du métal. Les réactions de greffage sont basées sur le même principe que les réactions d'homocondensation (**Schéma A.I-16**).

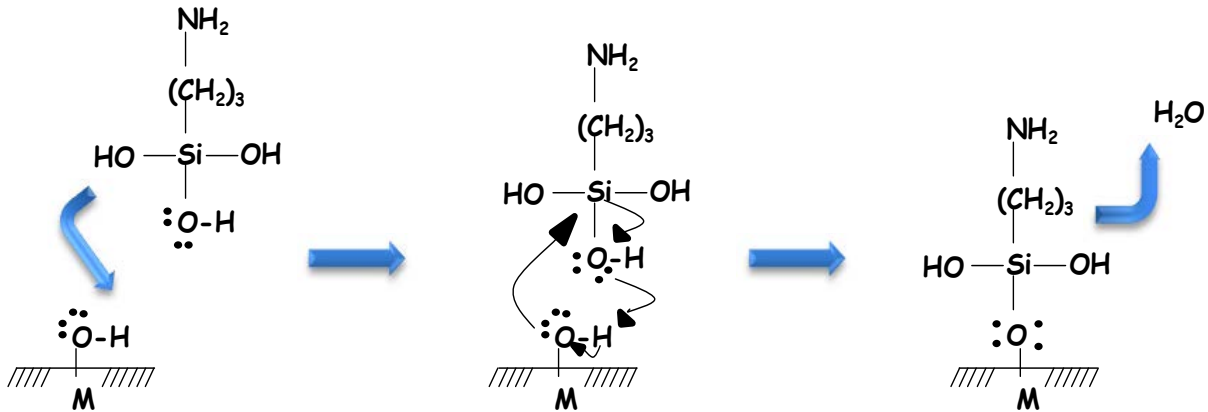


Schéma A.I-16 : Représentation schématique du greffage du γ -APS sur un substrat métallique.

Grâce à des analyses ToF-SIMS, Davis et Watts [105] ont prouvé la création effective de liaisons covalentes entre un substrat en fer et un méthoxysilane par la présence d'un pic intense associé à la forme chimique FeOSi^+ en surface.

Les aminosilanes peuvent s'adsorber sur la surface métallique selon trois configurations (**Figure A.I-11**). Les orientations **(b)** et **(c)** sont défavorables aux réactions de couplage silane-époxy. Il convient donc de choisir des conditions opératoires favorables à la bonne orientation **(a)** des groupements organo-fonctionnels [106-108]. En dessous du point isoélectrique du métal, la surface métallique se charge positivement. La surface cationique repousse les groupements amines chargés positivement, ce qui est favorable à la bonne orientation **(a)**.

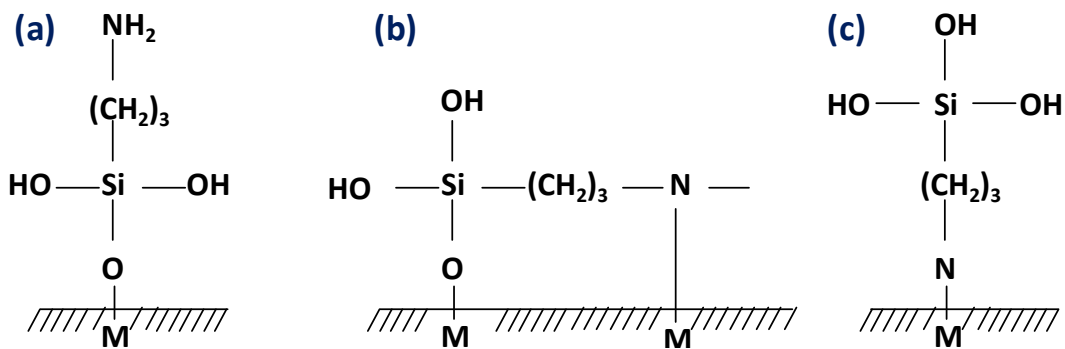


Figure A.I-11 : Orientations possibles d'un aminosilane à la surface d'un substrat métallique

La structure idéale d'un film monocouche de γ -APS déposé sur métal est représenté **Figure A.I-12**. La couche de silane présente alors d'excellentes propriétés barrières [109]. Les liaisons covalentes formées entre le métal et l'organosilane sont particulièrement stables à l'hydrolyse [110-112], sauf dans des milieux à pH élevé [113-115].

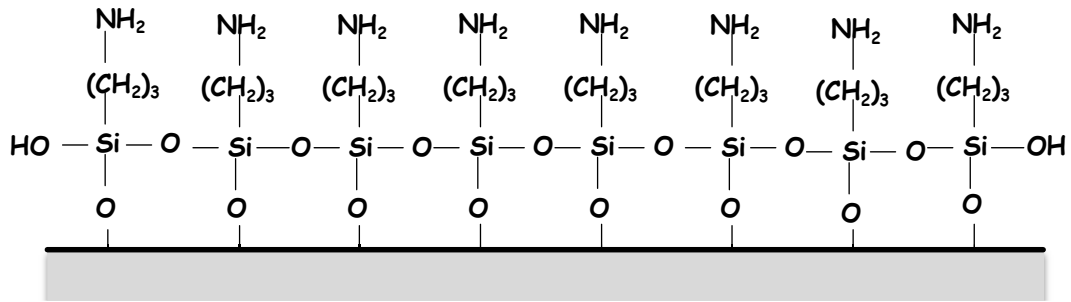


Figure A.I-12 : Représentation simplifiée du greffage et de l'homocondensation du γ -APS sur un substrat métallique en monocouche

La **Figure A.I-12** est une représentation idéale issue d'un greffage linéaire par polymérisation « horizontale» (**Figure A.I-13 : a**) [116]. Un autre cas limite correspond à une interaction des trois groupements silanols du γ -APS avec le substrat métallique (**Figure A.I-13 : b**). La réalité est certainement une combinaison de ces deux possibilités extrêmes (**Figure A.I-13 : c**) [117].

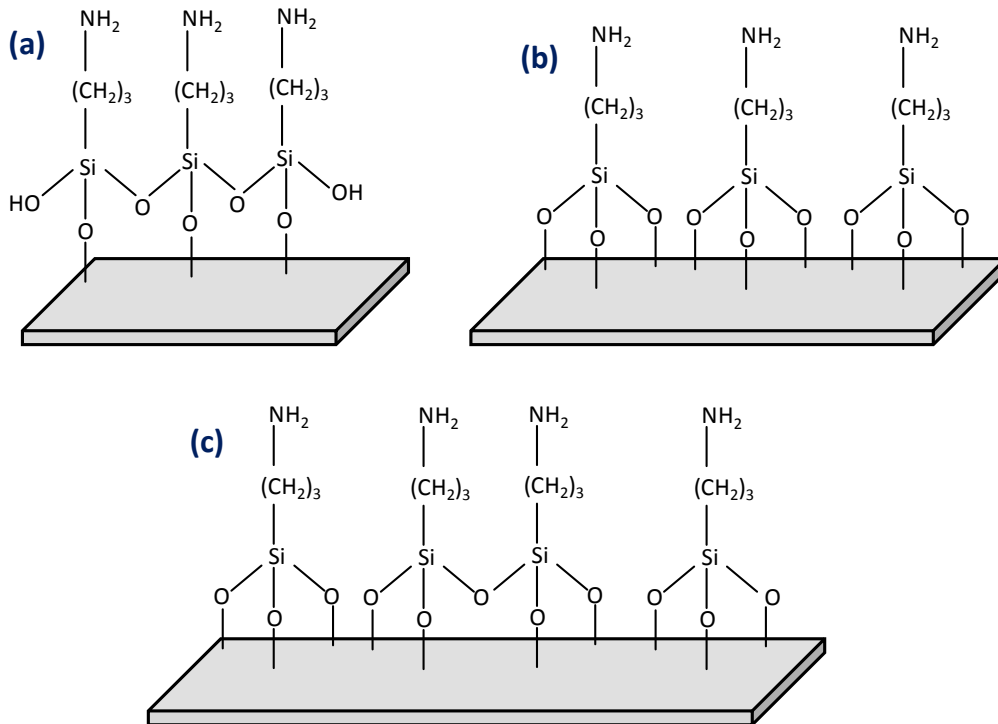


Figure A.I-13 : Représentation schématique des différents modes de couplage du γ -APS sur un substrat métallique

Par ailleurs, les silanes polyfonctionnels peuvent conduire à des structures totalement anarchiques de couches tridimensionnelles sur la surface [118, 119] : on parle alors de polymérisation « verticale» (**Figure A.I-14**). La formation de chaînes siloxanes linéaires ou cycliques conduit à une accessibilité différente des groupements amines du γ -APS.

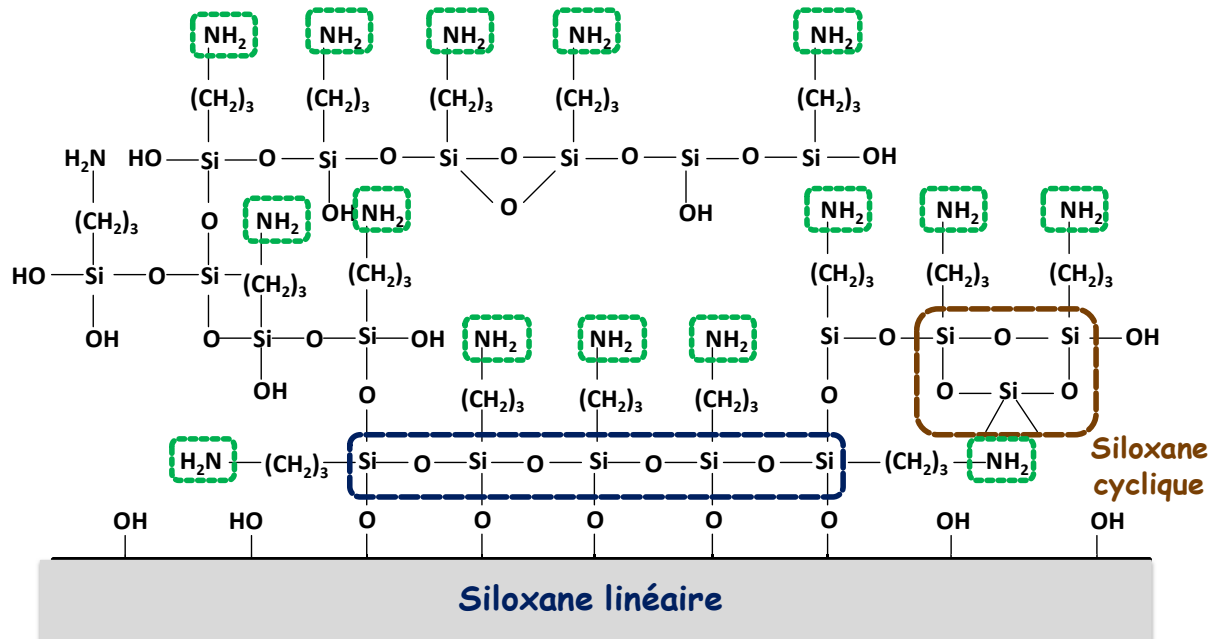


Figure A.I-14 : Représentation schématique d'une structure en multicouches issue d'une solution pré-hydrolysée de γ -APS adsorbée sur un substrat métallique

La structure réelle d'un dépôt de silane relèverait plutôt du multicouches même si des dépôts monocouches peuvent être formés lors de dépôts en phase solvant [120, 121] ou en phase vapeur [122-124]. Les dépôts en phase vapeur conduisent souvent à des films présentant une meilleure intégrité structurale [123].

V. CARACTERISATIONS DES PROPRIETES D'UN JOINT COLLE

V.1. ESSAIS MECANIQUES

Pour évaluer les performances et la durabilité des assemblages collés, la mesure de l'adhérence de l'assemblage est incontournable [21]. Elle permet de comparer les adhésifs et les traitements de surface. A l'heure actuelle, nous savons mieux mesurer la séparation d'un assemblage collé que sa formation. Pour séparer un joint collé, il faut appliquer une force sur l'adhésif par l'intermédiaire des substrats qui se déplacent. Le résultat d'une mesure inclut de manière plus ou moins sensible la déformation des substrats. Une mesure est associée non seulement à l'adhésif et au substrat, mais aussi à l'ensemble du procédé de collage.

Les essais mécaniques se différencient soit par le mode de sollicitation du joint, soit par la géométrie de l'éprouvette. On distingue les essais de mécanique de la fissuration, qui permettent d'accéder au taux critique de restitution d'énergie de l'adhésif, des essais mécaniques qui sollicitent la structure dans son ensemble et permettent de déterminer la

contrainte à rupture de l'assemblage. Chaque essai peut se décomposer en quatre sollicitations élémentaires présentées sur la **Figure A.I-15**.

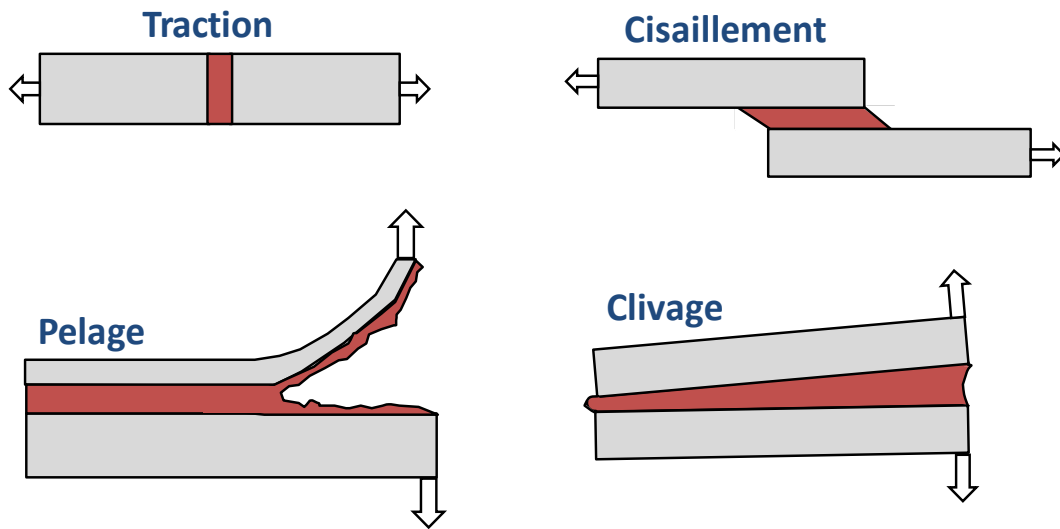


Figure A.I-15 : Sollicitations élémentaires d'un joint structural

Dans le cas des essais de mécanique de la fissuration, une fissure est créée dans une zone spécifique de l'assemblage collé. La tenue mécanique du joint est caractérisée par une variation de la longueur ou de la vitesse de propagation de la fissure au cours du vieillissement. La fissure peut se propager selon les trois modes de rupture fondamentaux que sont le clivage, le cisaillement longitudinal, et le cisaillement transversal (**Figure A.I-16**) [1].

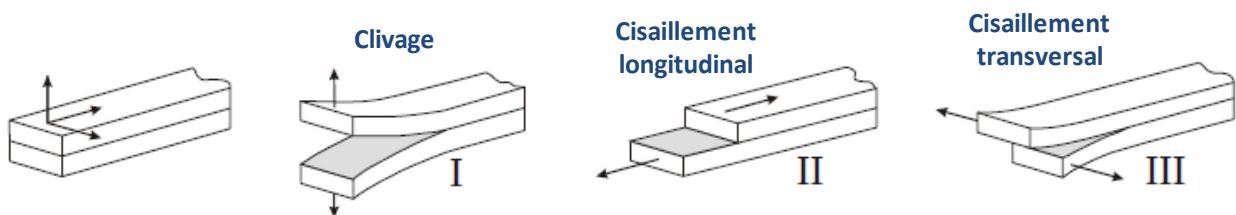


Figure A.I-16 : Trois modes de déformation fondamentaux

Les essais les plus répandus sont le clivage [1] et notamment les essais de clivage en coin de Boeing ou de double-levier (DCB : Double Cantilever Beam) [125-128], les essais de flexion et les essais de torsion [129, 130]. Enfin, l'essai de pelage est très utilisé, pour caractériser les revêtements tricouches des pipelines [131]. Tous ces essais sollicitent principalement les interfaces des assemblages collés.

Contrairement à l'étude de la fissuration qui s'appuie sur la propriété physique d'un assemblage collé, soit son énergie de fracture, la mécanique de l'endommagement permet d'accéder à la résistance mécanique globale de l'assemblage. Deux essais majeurs sont utilisés, à savoir l'essai Arcan et l'essai de simple recouvrement.

Nous avons opté pour l'essai de simple recouvrement, qui est très fréquemment utilisé en industrie. C'est un des essais mécaniques les plus appropriés pour comparer les performances d'assemblages collés, malgré les quelques inconvénients qu'il présente.

L'essai consiste à exercer sur les deux supports rigides de l'assemblage un effort de traction longitudinal, i.e. parallèle à la surface de l'assemblage et à l'axe principal de l'éprouvette, jusqu'à rupture du joint (**Figure A.I-17**).

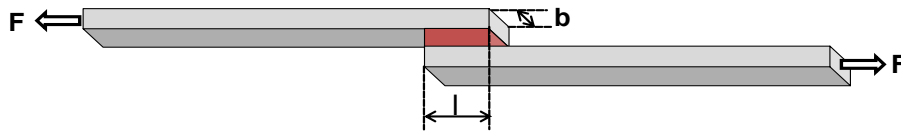


Figure A.I-17 : Epreuve à simple recouvrement

La contrainte de cisaillement moyenne τ est évaluée selon l'**Equation A.I-1**. F représente la force à rupture mesurée lors de l'essai, et bl correspond à la surface de recouvrement du joint (**Equation A.I-1**).

$$\tau = F / bl$$

Equation A.I-1

Dans cette configuration, il a été montré que l'état de contrainte généré dans le joint adhésif n'est ni uniforme, ni uni-axial [132-135]. Aux extrémités du recouvrement, la contrainte de cisaillement est plus élevée que la contrainte moyenne dans le joint.

En raison de l'excentricité de la mise sous contrainte d'un tel joint, un moment de flexion est induit, engendrant des contraintes normales de clivage. Plusieurs géométries de ce test sont décrites dans la littérature de manière à diminuer ces contraintes de clivage, telles que le joint à double recouvrement ou le joint à quadruple cisaillement [136, 137]. Cependant, la mise en œuvre de ces géométries avec un adhésif sous forme de peinture poudre s'avère délicate.

V.2. RUPTURE D'UN JOINT COLLE

On peut définir trois modes de rupture selon le lieu où la rupture se produit [138, 139]. Une rupture confinée au sein d'un matériau est dite cohésive. Une rupture sur la surface d'un matériau constituant un assemblage est dite adhésive ou interfaciale (**Figure A.I-18**). Pour une rupture très proche de l'interface (et non à l'interface), on parle de rupture dans l'interphase. La fissure peut alterner entre ces trois modes de rupture. On parle alors de rupture mixte. La localisation précise du lieu de rupture est essentielle pour la description des mécanismes de rupture. Une analyse des faciès de rupture à l'échelle microscopique peut s'avérer nécessaire, avec la mise en œuvre de techniques de caractérisation telles que la microscopie électronique à balayage ou la microanalyse X [140].

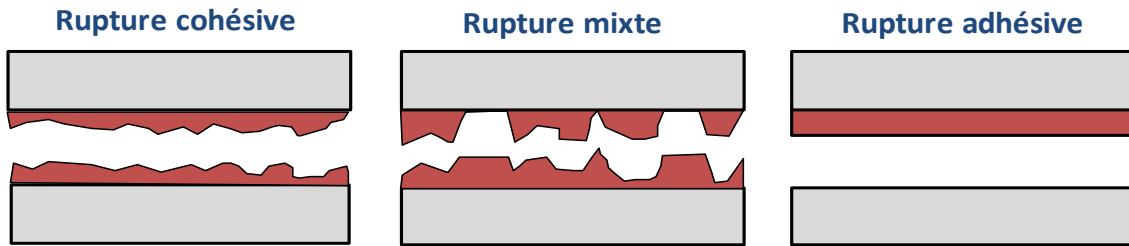


Figure A.I-18 : Rupture cohésive, mixte ou adhésive dans un joint collé

V.3. VIEILLISSEMENT ET DURABILITE

V.3.1. CONDITIONS DE VIEILLISSEMENT DES ASSEMBLAGES

De nombreux paramètres interdépendants sont à considérer dans le processus de vieillissement. En fonctionnement, les assemblages sont souvent soumis à trois sollicitations principales que sont la température, l'humidité et les contraintes mécaniques. Ces facteurs peuvent conduire à un endommagement de l'adhésif lui-même en tant que polymère, mais aussi à une dégradation du joint.

La caractérisation rapide de la durabilité des assemblages passe par la réalisation d'essais de vieillissement accéléré. Le vieillissement peut être accéléré en augmentant la température, en imposant une charge, en maintenant l'assemblage dans un environnement agressif, ou une combinaison de ces paramètres.

Brewis [141] présente un exemple de l'effet accélérateur de la charge. Des joints de simple recouvrement époxy/aluminium sont mis sous contrainte par des poids (ou des ressorts) représentant 20% de la contrainte à rupture. Ils sont exposés à 45°C et à 100% d'humidité relative. Il faut attendre 30 jours pour que la rupture ait lieu lorsque la contrainte imposée est de 2 MPa. Cette durée n'est plus que de 10 jours, lorsque la contrainte appliquée est de 6 MPa.

La température permet de réduire la durée des essais. Toutefois, cette température doit rester proche des températures auxquelles l'assemblage est soumis en service, de manière à reproduire le plus fidèlement possible les processus de vieillissement en conditions réelles. De nombreux auteurs désapprouvent d'ailleurs la réalisation d'essais sévérés en invoquant un risque de changement de mécanisme de vieillissement [1]. Pour les polymères en particulier, des évolutions non linéaires peuvent se produire pour des températures proches de leur température de transition vitreuse (T_g).

V.3.2. VIEILLISSEMENT DES EPOXY

Le vieillissement de primaires époxy généralement mis en œuvre dans les revêtements tricouches des pipelines a été étudié par Legghe [39]. Quelques résultats majeurs issus de cette étude sont présentés ci-dessous.

Les temps nécessaires à l'arrivée de la vapeur d'eau ou de l'eau liquide à l'interface métal/époxy ne sont que de quelques jours à quelques dizaines de jours pour les systèmes tricouches acier/époxy/polyéthylène. En revanche, le revêtement tricouches s'est avéré être une barrière efficace à la diffusion des ions avec des durées de diffusion supérieures à 3 ans.

Les primaires époxy ont été classés en deux catégories, les « hautes T_g », avec une T_g sèche autour de 130°C, et les « basses T_g », avec une T_g sèche autour de 100°C. Les mesures gravimétriques ont montré que les pourcentages d'eau absorbée par les films libres d'époxy augmentaient avec la température de vieillissement. Une plus forte absorption a été mesurée avec certains primaires dont le durcisseur est une DICY, résultat cohérent avec la forte sensibilité à l'eau des réseaux époxy à base de DICY décrite dans la littérature [142-146]. Il a aussi été mis en évidence que l'introduction de grandes charges lamellaires hydrophobes dans les réseaux époxy DICY permettait de limiter fortement la prise en eau de ces systèmes.

Les modèles de diffusion de Fick et de Langmuir [147-150] ont été appliqués sur les courbes de prise en eau en fonction du temps. Un exemple de courbe est présenté sur la **Figure A.I-19**. Deux phases d'absorption d'eau sont observées, que le modèle de Langmuir permet d'expliquer. La première phase est attribuée à une diffusion d'eau dans les volumes libres de la matrice. Cette eau est liée au réseau par des liaisons secondaires. La deuxième phase est attribuée à une eau dite « libre », accumulée aux interfaces charges-matrice ou à une phase d'interaction de l'eau avec différents éléments (complément de réticulation, excès de durcisseur, charges...). En l'absence d'interactions spécifiques, l'eau de cette deuxième phase s'accumule dans de petits espaces et peut cristalliser.

Une bonne corrélation est ainsi obtenue entre l'eau « libre » estimée à partir du modèle de Langmuir et l'eau « libre » mesurée par DSC. Ces deux types d'eau ont aussi été mis en évidence par Popineau grâce à des analyses RMN [151]. D'autre part, il est montré que la quantité d'eau « liée » est équivalente pour tous les primaires étudiés, et ce, quelle que soit la température de vieillissement. Les fortes absorptions d'eau ont été majoritairement attribuées à la présence d'eau « libre » dans les matrices.

Les mesures effectuées par MDSC ont montré une forte plastification des « hautes T_g », en comparaison aux « basses T_g ». Néanmoins, les époxy « hautes T_g » conservent systématiquement un écart supérieur entre leur T_g humide et la température de

vieillessement. Par ailleurs, les époxy « hautes T_g » présentent une plastification directement liée à l'absorption d'eau. En revanche, au-delà d'un certain temps, le pourcentage d'eau absorbée par les « basse T_g » continue d'augmenter, alors que la T_g humide reste stable. La MDSC n'étant sensible qu'à la plastification de la matrice polymère, il a été conclu que les époxy « basse T_g » étaient plus sensibles à des dégradations aux interfaces charges/matrice. Cet effet était particulièrement marqué avec les primaires DICY [131].

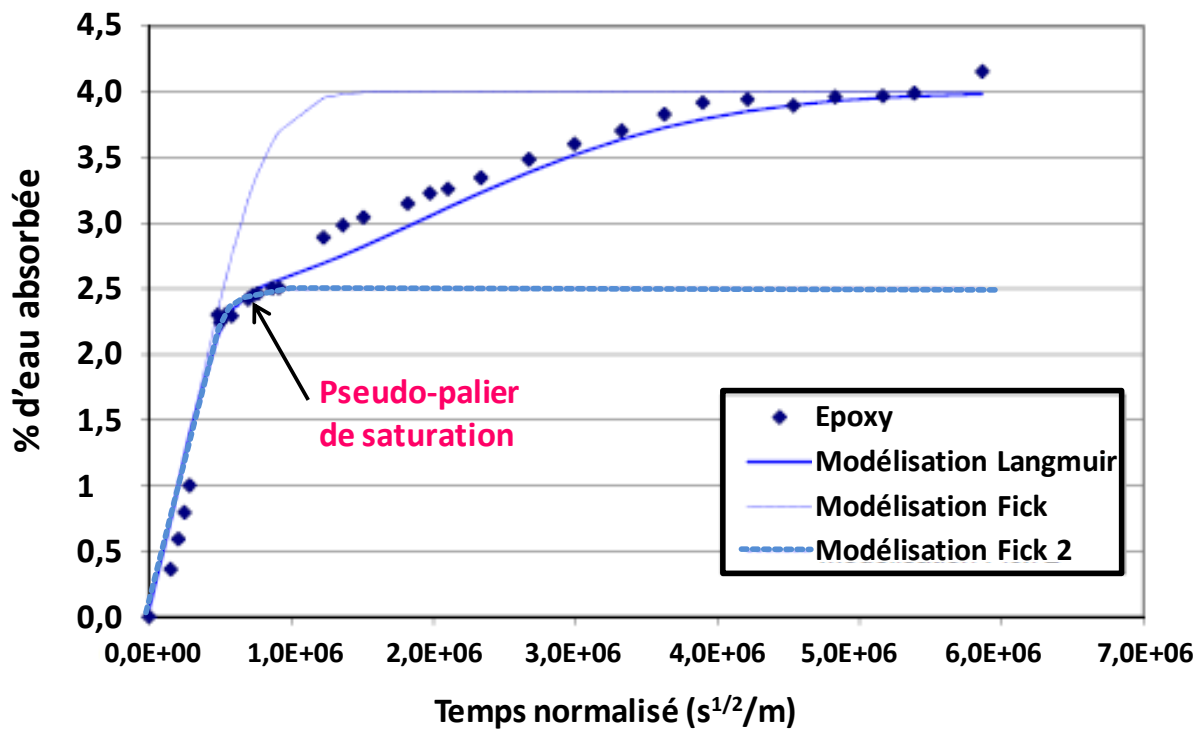


Figure A.I-19 : Exemple de modélisation de l'absorption d'eau à +60°C d'un primaire époxy par les modèles de Fick et de Langmuir (Fick : la masse à saturation correspond à la masse au pseudo-palier; Fick 2 : la masse à saturation, c'est la masse mesurée à la fin du suivi gravimétrique)

Des modules constants au cours du vieillissement humide sont caractéristiques d'une bonne tenue au vieillissement humide des primaires époxy. A des températures de vieillissement supérieures à 60°C, une diminution nette des modules de tous les primaires au cours du vieillissement était observée. Après séchage, les module des primaires augmentaient, à l'exception des « basses T_g » DICY. Ces résultats corroboraient l'hypothèse d'une dégradation irréversible aux interfaces charge-matrice pour les références contenant de la DICY. L'augmentation du module des autres époxy après séchage était attribuée à l'absence de ruptures de chaînes dans les matrices concernées.

Les analyses IRTF indiquaient également une dégradation des résines époxy à base de DICY, comme cela est aussi décrit dans la littérature [103, 140-146]. Pour les autres primaires époxy, aucune évolution significative des bandes IR n'était observée.

Des observations au MEB ont permis de visualiser des décohésions charges/matrices supposées avec les références qui absorbaient le plus d'eau et notamment les époxy à base de DICY (Figure A.I-20).

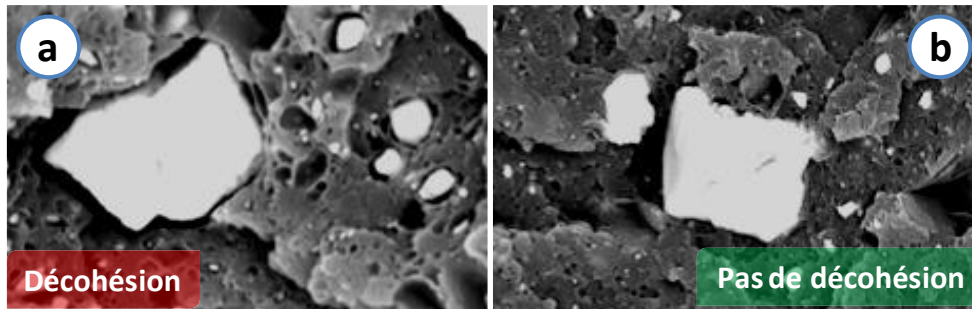


Figure A.I-20 : Images MEB après 1 mois de vieillissement humide à +70°C d'un primaire époxy absorbant beaucoup d'eau (a) et d'un primaire époxy absorbant peu d'eau (b)

Cette étude a montré que le revêtement tricouches était certes une barrière efficace à la diffusion des ions, cependant il était perméable à l'eau et l'oxygène. Au cours du vieillissement humide, un meilleur comportement des primaires époxy « hautes T_g » était obtenu en comparaison aux primaires « basses T_g ». Par ailleurs, certains primaires DICY apparaissent être particulièrement sensibles au vieillissement humide (prise en eau importante et dégradation des propriétés). Néanmoins, il était difficile de corrélérer le vieillissement humide de l'adhésif massique aux pertes d'adhérence humide du joint. Aussi, la caractérisation des propriétés du joint collé au cours du vieillissement humide est incontournable.

V.3.3. PERTE D'ADHERENCE HUMIDE

Plusieurs auteurs se sont intéressés à la durabilité des assemblages époxy/métal en environnement humide.

Gamboa et al. [152] ont étudié l'influence du vieillissement hydro-thermique (eau distillée à +80°C) sur les performances d'une peinture poudre époxy destinée à la protection d'un pipeline en acier X65. L'étude est réalisée sur une période de 28 semaines et l'adhérence de l'assemblage est caractérisée par des essais d'adhérence par arrachement (Pull-off-test). Durant les premières semaines d'immersion, l'adhérence de l'assemblage diminuait fortement de 11,1 MPa au temps initial à 3,2 MPa après 15 semaines de vieillissement. L'adhérence humide diminuait plus faiblement au delà de ces premières semaines et atteignait 2,1 MPa après 28 jours de vieillissement humide. Les observations des faciès de rupture ne montraient pas de développement de produits de corrosion sur la surface métallique. Ils en conclurent donc que les phénomènes de corrosion n'étaient pas responsables de la dégradation des propriétés mécaniques de l'assemblage. La perte d'adhérence était attribuée à la dégradation progressive par l'eau des liaisons interfaciales

acier/époxy ainsi qu'aux réarrangements des chaînes polymères induits par la plastification de l'adhésif au cours du vieillissement. Le phénomène de plastification de l'adhésif était corrélé à la diminution de la dureté des films appliqués au cours du vieillissement humide.

Rouw [153] a étudié le vieillissement humide d'assemblages acier/époxy. Une peinture poudre phénolique modèle était extrudée, sans adjonction de charges ou de pigments. La densité de réticulation des systèmes était modifiée en ajustant la quantité d'époxy novolac dans la formulation de la résine. L'évolution de l'adhérence était mesurée par des essais de pelage à 90°. Les meilleures adhérences sèches étaient mesurées sur les systèmes les moins réticulés ($\cong 6 \text{ N.cm}^{-1}$). Ils corrôlaient ce résultat à la rhéologie de la peinture poudre. L'adhérence de l'assemblage était améliorée lorsque la peinture poudre mouillait correctement le substrat. Le temps de gel de la résine apparaissait être un paramètre influent sur l'adhérence de l'assemblage. Les films appliqués ont aussi été immergés dans de l'eau désionisée à 35°C ou à 55°C. Après 24 heures d'immersion à 55°C, les forces de pelage des assemblages étaient déjà fortement réduites ($\cong 0,7 \text{ N.cm}^{-1}$). Il apparaissait que le degré de réticulation du primaire n'était pas un paramètre critique vis à vis de la perte d'adhérence humide des assemblages. Après séchage, une partie de la perte d'adhérence était réversible. Cette réversibilité des propriétés mécaniques était d'autant plus importante, que la formulation de l'époxy contenait des groupements hydroxyles favorisant le développement de points d'ancrage entre l'adhésif et le substrat métallique.

La réversibilité partielle de la perte d'adhérence humide après séchage a aussi été mise en évidence par des essais d'adhérence par arrachement par Legghe et al. [39, 67] ou par des essais de simple recouvrement par Mubashar et al. [154].

Jensen et al. [155] ont étudié le vieillissement humide de joints acier/époxy réticulés avec une DICY en fonction de la préparation de surface du substrat en acier et des conditions de vieillissement. Les adhérences diminuaient au cours du vieillissement humide. Après 2 semaines de vieillissement humide, les adhérences résiduelles de tous les systèmes étaient comparables. Les meilleures performances initiales étaient obtenues pour les joints dont le substrat métallique présentait la plus grande rugosité de la surface. Les faciès de rupture des assemblages ont été observés par microscopie optique et analysés par spectrométrie XPS. La couche d'oxydes métalliques apparaissait alors comme la faible couche de cohésion de l'assemblage.

Deffarges et Shanahan [156] ont essayé de corrôler le vieillissement d'un époxy massique, au vieillissement de joints collés. L'adhésif étudié était une résine époxy DGEBA avec comme agent de réticulation une DICY. Des films libres et des joints collés étaient préparés et immergés à une température de +70°C à environ 100% d'humidité relative. Une plus grande chute des modules d'élasticité des joints collés était mesurée au cours du vieillissement hygrothermique en comparaison aux modules d'Young de l'adhésif massique. Les

coefficients de diffusion de l'eau (estimés par un modèle mécanique) étaient plus faibles dans l'adhésif massif que dans les joints collés. En plus de la diffusion de l'eau dans l'adhésif, l'eau s'infiltré aussi dans l'interface ou l'interphase acier/époxy dans le joint collé, d'où cette cinétique de diffusion plus rapide. Ils considèrent que le processus de diffusion de l'eau aux interfaces (interphases) est majoritairement responsable de la rupture des liaisons interfaciales. Un phénomène de «diffusion capillaire» est proposé. Le front de diffusion près de l'interface métal/polymère est assimilé à une ligne triple de mouillage où trois phases sont présentes, le métal (oxydes métalliques), l'adhésif humide et l'adhésif sec. Le substrat métallique ayant probablement une énergie de surface élevée, l'énergie interfaciale métal/adhésif sec pourrait aussi être importante, ce qui induirait une importante tension interfaciale et favoriserait l'avancée du front de diffusion de l'eau dans le joint collé. Ils supposent également que la préparation de surface est un facteur clé pour la maîtrise de la diffusion interfaciale. Le sablage du substrat en acier crée des sites réactifs sur la surface de l'acier inoxydable, qui sont instantanément recouverts par des oxydes. Cette surface conduit essentiellement à la formation de liaisons interfaciales secondaires, qui sont fragiles en milieu humide. La pénétration de l'eau aux interfaces va donc entraîner la destruction progressive de ces liaisons secondaires.

De' Nève et al. [140] ont étudié les modes de rupture et le vieillissement humide de joints acier/époxy par des essais de torsion. L'époxy était une DGEBA réticulée avec une DICY. Les substrats en acier étudiés étaient nus ou recouverts de zinc par électrodéposition. Les échantillons ont été immergés à environ 98% d'humidité relative à +40°C, +55°C et +70°C. Les adhérences sèches sur substrats nus ou électrozingués étaient de l'ordre de 40 MPa. La cinétique de perte d'adhérence était plus rapide sur substrats nus en comparaison aux substrats électrozingués. La perte d'adhérence était d'autant plus importante que la température de vieillissement était élevée. Les meilleures performances des substrats électrozingués étaient attribuées à une migration du zinc dans l'adhésif au cours du vieillissement humide. Les analyses XPS révélaient la formation de groupement esters dans le joint. Au cours du vieillissement humide, ces groupements esters étaient saponifiés en groupements carboxylates, réaction activée par la corrosion du substrat. Les analyses par spectrométrie Auger (AES) et par spectrométrie photo-électronique X (XPS) montraient que, quel que soit le substrat, la composition de l'époxy était modifiée près de l'interface par rapport à l'époxy à l'état massif. Une forte concentration en durcisseur DICY était présente près du substrat métallique. Au cours du vieillissement humide, les ruptures qui semblaient adhésives à l'œil nu, se produisaient en réalité dans une interphase métal/époxy.

Lorsque l'eau pénètre dans l'assemblage, elle affaiblit la tenue du joint par une combinaison de mécanismes impliquant à la fois l'interface et l'adhésif lui-même. Par ailleurs, même des assemblages qui présentent des propriétés optimales à l'élaboration, ne sont pas pour autant durables. Aussi, chaque couple substrats/adhésif vieillit d'une manière qui lui est propre et qu'il faut caractériser.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **Cognard J.** *Science et technologie du collage*. Presses polytechniques et universitaires romandes, **2000**.
- [2] **Baldan A.** Review. *Adhesion phenomena in bonded joints*. International Journal of Adhesion & Adhesives, **2012**, 38, 95-116.
- [3] **Mc Bain JW, Hopkins DG.** *On adhesives and adhesive action*. Journal of Physical Chemistry, **1925**, 29, 188-204.
- [4] **Awaja F, Gilbert M, Kelly G, Fox B, Pigram PJ.** *Adhesion of polymers*. Progress in Polymer Science, **2009**, 34, 948-968.
- [5] **Yang S, Gu L, Ronald FG.** *Nondestructive detection of weak joints in adhesively bonded composite structures*. Composite Structures, **2001**,51: 63-71.
- [6] **Georges F.** *An overview of the basic aspects of polymer adhesion. PartI: Fundamentals*. Polymer Engineering & Science, **1995**,35, 957-967.
- [7] **Hitchcock SJ, Carroll NT, Nicholas MG.** *Some effects of substrate roughness on wettability*. Journal of Materials Science, **1981**, 16, 714-732.
- [8] **Maeva E, Severina I, Bondarenko S, Chapman G, O'Neill B, Severin F, Maev RG.** *Acoustical methods for the investigation of adhesively bonded structures: A review*. Canadian Journal of Physics, **2004**, 82, 981-1025.
- [9] **Johnson KL, Kendall K, and A.D Roberts AD.** *Surface Energy and the Contact of Elastic Solids*. Proceedings of The Royal Society, **1971**, A324, 301-313.
- [10] **Buchan S, Rae WD.** *Chemical Nature of the rubber to glass bond*. Transactions of the Institution of the Rubber. Int, **1946**,20, 205-216
- [11] **Kinloch AJ** Review – *The science of adhesion – Part 1 Surface and interfacial aspects*. Journal of Materials Science, **1980**, 15, 2141-2166.
- [12] **Van Ooij WJ, Sabata A, and Appelhans AA,** *Application of surface analysis techniques to the study of paint/metal interfaces related to adhesion and corrosion performance*. Surface and Interface analysis, **1991**, 17, 403-420.

- [13] **Deryaguin BV, Krotova NA, Smilga VP.** *Adhesion of solids.* New York: Plenum Press, **1978.**
- [14] **Deryaguin BV, Kluev VA, Anisimova VI, Toporov YP, Krotova N.** *On the mechanism of the emission of high Energy electrons from the surfaces of freshly peeled films: polytétrafluoroéthylène.* Journal of Colloid and Interface Science, **1980**, 77, 472-478.
- [15] **Fowkes FM.** *Role of acid-base interfacial bonding in adhesion.* Journal of Adhesion Science and Technology, **1987**, 1,7-27.
- [16] **Allen KW.** *A review of Contemporary Views of Theories of Adhesion.* The journal of Adhesion, **1987**, 21, 261-277.
- [17] **Lee LH.** *Adhesive bonding.* New York: Plenum Press, **1991.**
- [18] **Voyutskii SS.** *The Diffusion Theory.* Rubber Chemical Technology, **1960**, 33, 748-756.
- [19] **Debnath S, SWunder SL, McCool JI, and Baran GR.** *Silane treatment effects on glass/resin interfacial shear strengths.* Dental Materials, **2003**, 19, 441-448.
- [20] **Sharpe LH, Schonhorn H.** *Surface Energetics, Adhesion, and Adhesive Joints: Contact Angle, Wettability, and Adhesion.* Advances in Chemistry, **1964**, 43, 189-201.
- [21] **Kinloch AJ.** *Adhesion and Adhesives: Science and technology.* Chapman and Hall, **1987.**
- [22] **Kaelble DH.** *A relationship between the fracture mechanics and surface energetics failure criteria.* Journal of Applied Polymer Science, **1974**, 18, 1869-1889.
- [23] **Sharpe LH.** *The interphase in adhesion.* The Journal of Adhesion, **1972**, 4, 51-64.
- [24] **Possart W.** *Adhesion: Current Research and Applications.* Wiley-VCH, **2005.**
- [25] **Bikerman JJ.** *The Science of Adhesive Joints.* New York: Academic Press; **1961.**
- [26] **Connely G, Gaillard G, Provou Y, Cavalle B, Lemaire C, Locatelli R.** *Three-layer pipe coatings for elevated temperature.* Pipeline industry, **1990**, 72, 53-58.
- [27] **Lee H, Neville K.** *Handbook of epoxy resins.* New-York: Mc Graw Hill, **1967.**
- [28] **Maggana C, Pissis P.** *Water sorption and diffusion studies in an epoxy resin system.* Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, **1999**, 37,1165-1182.

- [29] **Kaelble DH.** *In Epoxy Resins, Chemistry and Technology : Physical and Chemical Properties of Cured Resins.* C.A. May and Y. Tanaka, **1973.**
- [30] **Meath AR.** *In Handbook of Adhesives: Epoxy Resin Adhesives.* I. Skeist, 3rd edition, **1990.**
- [31] **McAdams LV, Gannon JA.** *Epoxy Resin.* Encyclopedia of Polymer Science and Technology, **1986**, 6, 322-382.
- [32] **Yallourakis MD, Du Pont de Nemours and Company,** *Epoxy resin powder coating composition.* US Patent 4 122 060,**1978.**
- [33] **Childs WI,Hysol Corporation.** *Powdered Epoxy resin composition.* US Patent, **1966.**
- [34] **Marx EJ, Shell Oil Company.** *Phenolic curing agents for epoxy resins.*US Patent, **1988.**
- [35] **Pregmon WE, Du Pont de Nemours and Company.** *Epoxy resin powder coating composition.* US Patent 3 882 064,**1973.**
- [36] **Barrère C, Dal Maso F.** *Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés.* Revue de l'Institut Français du Pétrole, **1997**, 52,317-335.
- [37] **GALY J.** *Mécanisme de réaction entre un prépolymère époxyde et un durcisseur cyanoguanidine -Caractérisation des réseaux obtenus.* Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, **1985.**
- [38] **PLAZEK DJ, CHAY IC.** *The Evolution of the Viscoelastic Retardation Spectrum During the Development of an Epoxy Resin Network.* Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, **1991**, 29, 17-29.
- [39] **Legghe E.** *Etude des paramètres et des mécanismes conditionnant l'adhérence entre un primaire epoxy et un substrat acier : cas des revêtements tricouches de pipelines.* Thèse de l'Université du Sud Toulon Var, **2009.**
- [40] **Pfitzmann A, Fischer A, Fryauf K, Fedtke M.** *Curing of epoxy resins by dicyandiamide.* Polymer Bulletin, **1992**, 27, 557-5564.
- [41] **Fedtke M, Domaratius F, Pfitzmann A.** *Curing of epoxy resins with dicyandiamide.* Polymer Bulletin, **1990**, 27, 557-5564.
- [42] **Hara O.** *Curing Agents for Epoxy Resins.* Three Bond Technical News, **1990**, 32, 1-10.

- [43] **Gilbert MD, Schneider NS, Macknight WJ**, *Mechanism of the dicyandiamide/epoxide reaction*. *Macromolecules*, **1991**, 24, 360-3699.
- [44] **Lin YG , Galy J, Sautereau H, Pascault JP**. In *Crosslinked Epoxies eds . B Sedlacek and J Kahovec : Mechanism of reaction and processing properties relationships for dicyandiamide cured epoxy resins*. De Gruyter, Berlin, **1987**.
- [45] **Zahir SA**. *The mechanism of the cure of epoxide resins by cyanamide and dicyandiamide*. *Advances in Organic Coating Science and Technology*, **1983**, 4, 83-102.
- [46] **Luda MP, Balabanovich AI, Zanetti M, Guaratto D**. *Thermal decomposition of fire retardant brominated epoxy resins cured with different nitrogen containing hardeners*. *Polymer Degradation and Stability*, **2007**, 92, 1088-1100.
- [47] **Shechter L, Wynstra J**. *Glycidyl Ether Reactions with Alcohols, Phenols, Carboxylic Acids, and Acid Anhydrides*. *Industrial and Engineering Chemistry*, **1956**, 48, 86-93.
- [48] **Han S, Kim WG, Yoon HG, Moon TJ**. *Curing Reaction of Biphenyl Epoxy Resin with different Phenolic Functional Hardeners*. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **1998**, 36, 773-783.
- [49] **Mijovic J, Fishbain A, Wijaya J**. *Mechanistic Modeling of Epoxy-Amine Kinetics. 1. Model Compound Study*. *Macromolecules*, **1992**, 25, 979-985.
- [50] **Siebert AR, Tolle LL, Drake RS**. *CTBN-Modified Epoxies Work in Poor Bonding Conditions*. *Adhesives Age*, **1986**, 29, 19-23.
- [51] **Drake RS, Siebert AR**. *Elastomer-Modified Epoxy Resins for Structural Applications*. *Sample Quaterly*, **1975**, 6, AB-11.
- [52] **Tse MF**. *Semi-Structural Hot Melt Adhesives Based on Crosslinkable Functionalized Polyolefins*. *The Journal of Adhesion*, **1995**, 50, 215 - 232.
- [53] **Kehr JA, Minnesota Mining and Manufacturing Company**. *Thermosetting epoxy resin powder highly filled with barium sulfate, calcium carbonate and mica*, US Patent 3 876 606, **1973**.
- [54] **Kitagawa K., Shinozuka A, Somar Corporation**. *Thermosetting epoxy resin based powder coating*, Canadian Patent 1 329 856, **1994**.
- [55] **Naudin CA, Clozza C**. *Charges*. *Techniques de l'ingénieur*, **1987**, A3220.

- [56] **Misev TE.** *Powder Coatings Chemistry and Technology.* Wiley-interscience, New-York, **1991.**
- [57] **Gillis De Lange P.** *Powder Coatings Chemistry and Technology.* Hannover, Germany: Vincentz Network, **2004.**
- [58] **Garschke C, Parlevliet PP, Weimer C, Fox BL.** *Cure kinetics and viscosity of a high performance epoxy resin film.* Polymer Testing, **2013**, 32, 150-157.
- [59] **Tian X, Geng Y, Yin D, Zhang B, Zhang Y.** *Studies on the properties of a thermosetting epoxy modified with chain-extended ureas containing hydroxyl-terminated polybutadiene.* Polymer Testing, **2011**, 30, 16-22.
- [60] **Belder EG, Rutten HJJ, Perera DY.** *Cure characterization of powder coatings.* Progress in Organic Coatings, **2001**, 42, 142-149.
- [61] **Bolger JC.** *In Adhesion Aspects of polymeric coatings: Acid Base Interactions between Oxide Surfaces and Polar Organic Compounds.* KL Mittal, Ed. plenum, **1983.**
- [62] **Sancaktar E, Gomatam R.** *A study on the effects of surface roughness on the strength of single lap joints.* Journal of Adhesion Science and Technology, **2001**, 15, 97-117.
- [63] **Zhang S, Panat R, Hsia KJ.** *Influence of surface morphology on the adhesion strength of epoxy-aluminum interfaces.* Journal of Adhesion Science and Technology, **2003**, 17, 1685-1711.
- [64] **Schmidt RG, Bell JP.** *Epoxy Resins and Composites II: Epoxy adhesion to metals.* Advances in Polymer Science, **1986**, 75, 33-71.
- [65] **Rouw AC.** *Model epoxy powder coatings and their adhesion to steel.* Progress in Organic Coatings, **1998**, 34, 181-192.
- [66] **Brockmann H.** *Chemical aspects of adhesion between metals and polymers.* Journal of Adhesion, **1987**, 22, 71-76.
- [67] **Legghe E, Aragon E, Belec L, Margailan A, Melot D.** *Correlation between water diffusion and adhesion loss: Study of an epoxy primer on steel.* Progress in Organic coatings, **2009**, 66, 276-280.
- [68] **Roche AA, Bouchet J, Bentadjine S.** *Formation of epoxy-diamine/metal interphases.* International Journal of Adhesion and Adhesives, **2002**, 22, 431-441.

- [69] **Boulouri H, Macallister JMR, Pethrick RA, Affrossman S.** *Study of epoxy resins: sensitivity of a diglycidyl ether to X-Ray electron irradiation.* Applied Surface Science, **1985**, 24, 18-24.
- [70] **Bracho-Troconis CB, Shanahan MER.** *Adhesion and Crosslinking in Epoxy Resin/Steel Assemblies.* Journal of Adhesion, **1998**, 65, 187-205.
- [71] **Begley MJ, Hubberstey P, Spittle P H, Walton PH.** *Structure of tetrakis(μ -acetato-5kO:KO')-bis(2-cyano-kN-guanidine)dicopper (II).* Acta Crystallographica Section C, **1993**, 49, 1047-1049.
- [72] **Batsanov AS, Hubberstey P, Russell, CE, Walton PH.** *2-Cyanoguanidine: a versatile hydrogen-bonding ligand in copper(II)-2,2'-bipyridine-2-cyanoguanidine complexes.* Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, **1997**, 2667-2672.
- [73] **Harrison WTA, Phillips MLF, Stanchfield J, Nenoff TM.** *Pseudopyramidal Building Units in Mixed Inorganic/Organic Network Solids: Syntheses, Structures, and Properties of α - and β -ZnHPO₃N₄C₂H₄.* Inorganic Chemistry. **2001**, 40, 895-899.
- [74] **Meyer F, Hyla-Kryspin I, Kaifer E, Kircher P.** *Cooperative Binding of Nitrile Moieties Within Bimetallic Pocket: Enforcing Side-On π -Interaction With a High-Spin Nickel(II) Site.* European Journal of Inorganic Chemistry, **2000**, 2000, 771-781.
- [75] **Dronskowski R, Liu X.** *Bis(cyanoguanidine)silver(I) nitrate-cyanoguanidine (1/1).* Acta Crystallographica Section C, **2003**, 59, 243-245.
- [76] **Baldan A.** *Adhesively-bonded joints in metallic alloys polymers and composite materials: Mechanical and environmental durability performance.* Journal of Materials Science, **2004**, 4729-4797.
- [77] **Plueddemann EP.** *Principles of interfacial coupling in fibre-reinforced plastics.* International Journal of Adhesion and Adhesives, **1981**, 1, 305-310.
- [78] **Debnath S, Ranade R, Wunder SL, Mc Cool J, Boberick K, Baran GR.** *Interface Effects on Mechanical Properties of Particle-Reinforced Composites.* Dental Materials, **2004**, 20, 667-686.
- [79] **Plueddemann EP.** *Present status and research needs in silane coupling, In Interfaces in Polymer, Ceramic, and Metal Matrix Composites.* New York: Elsevier **1988**.

- [80] **Witucki GL.** *A silane primer : chemistry and applications of alkoxy silanes.* A Journal of Coatings Technology, **1992**,65, 57-60.
- [81] **Song J, Van Ooij WJ.** *Bonding and corrosion protection mechanisms of γ -APS and BTSE silane films on aluminum substrates.* Journal of Adhes Sci Technol **2003**, 17, 2191-221.
- [82] **Plueddemann EP.** *Silane Coupling Agents.* New York : Plenum Press, **1991**.
- [83] **Mittal KL.** *Silane and other coupling agents.* VSP BV, **2000**.
- [84] **Van Ooij WJ, Sabata A.** *Characterization of films of organofunctional silanes by ToF-SIMS. Part II. Films of γ -APS, AEAPS, and FPS on cold-rolled steel and cold-rolled zinc substrate.* Surface and Interface Analysis, **1993**, 20, 475-484.
- [85] **Pujol JMarc, Prebet C.** *Functional silanes: crosslinkers for silicone elastomers.* Journal of Adhesion Science and Technology, **2003**,17, 261-275.
- [86] **Darque-Ceretti E, Felder E.** *Adhésion et adhérence.* CNRS Editions. **2003**
- [87] **Pohl ER, Blackwell CS.** *Controlled Interphases in Composite Materials.* Ishida H, New York, NY: Elsevier, **1990**.
- [88] **Kinloch AJ, Dukes WA, Gledhill RA.** *Adhesion Science and Technology.* Lee LH, New York: NY, Plenum Press, **1975**.
- [89] **Boerio FJ, Dillingham RG.** *Adhesive Joints: Formation, Characteristics, and Testing.* Mittal KL, New York: NY, Plenum Press, **1984**.
- [90] **Underhill PR, Duquesqay DL.** *Silane and Other Coupling Agents.* VSP-BV, **2000**.
- [91] **Beccaria AM, Chiaruttini L.** *The inhibitive action of metacryloxypropylmethoxysilane (MAOS) on aluminium corrosion in NaCl solutions.* Corrosion Science, **1999**, 41, 885-899.
- [92] **Horner MR, Boerio FJ, Clearfield HM.** *Silanes and Other Coupling Agents.* VSP-BV, **1992**.
- [93] **Plueddemann EP.** *Composite materials, vol6-Interfaces in polymer matrix composites.* Academic press, New-York, **1974**.
- [94] **Choi S, Maul S, Stewart A, Hamilton HR, Douglas EP.** *Effect of silane coupling on the durability of epoxy adhesion for structural strengthening applications.* Polymer Engineering & Science, **2013**, 53, 283-294.

- [95] **Abel ML, Allington RD, Digby RP, Porritt N, Shaw SJ, Watts JF.** *Understanding the relationship between silane application conditions, bond durability and locus of failure.* International Journal of Adhesion and Adhesives, **2006**, 26, 2-15.
- [96] **Gledhill RA, Shaw SJ, Tod DA.** *Durability of adhesive-bonded joints employing organosilane coupling agents.* International Journal of Adhesion and Adhesives, **1990**, 10, 192-198.
- [97] **Kaul A, Sung NH, Chin IJ, Sung CSP.** *Effect of bulk Structure of Amino Silane Primer on the Strength and Durability of Aluminium/Epoxy Joints.* Polymer Engineering and Science, **1986**, 26, 768-775.
- [98] **WALKER P.** *Organo Silanes as Adhesion Promoters for Organic Coatings* Journal of Coatings Technology, **1980**, 52.
- [99] **Brinker CJ, Sherer GW.** *Sol-Gel Science, The Physic and Chemistry of Sol-Gel processing.* Academic Press, Inc, New York, **1990**.
- [100] **Osterholtz FD, Pohl ER.** Review. *Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxysilane.* Journal of Adhesion and Science technology, **1992**, 6, 127-149.
- [101] **Pope JA, Mackenzie JD.** *Sol-gel processing of silica: II. The role of the catalyst.* Journal of Non-Crystalline Solids, **1986**, 87, 185-198.
- [102] **Daniels MW, Sefcik J, Fancis LF, Mc Cornick AV.** *Reactions of trifunctional silane coupling agent in the presence of colloidal silica sols in polar media.* Journal of Colloid and Interface Science, **1999**, 219, 351-356
- [103] **Rankin SE, Sefcik J, Mc Cornick AV.** *Similarities in the hydrolysis pseudoequilibrium behavior of methyl-substituted ethoxysilanes.* Industrial and Engineering Chemistry Research, **1999**, 38, 3191-3198.
- [104] **Jeon BJ, Hah HJ, Koo SM.** *The preparation of surface modified silica particles by two-step process.* Ceramic Transactions, **2001**, 112, 35-40.
- [105] **Davis SJ, Watts JF.** *Organization of methoxysilane molecules on iron.* International Journal of Adhesion and Adhesives, **1996**, 16, 5-15.

- [106] **Mohseni M, Mirabedini M, Hashemi M, Thompson GE.** *Adhesion performance of an epoxy clear coat on aluminium alloy in the presence of vinyl and amino-silane primers.* Progress in Organic Coatings, **2006**, 57, 307-313.
- [107] **Van Ooij WJ, Sabata A.** *Characterization of films of organofunctional silanes by TOFSIMS and XPS.* Journal of Adhesion Science and Technology, **1991**, 5, 843-863.
- [108] **Watts B, Thomsen I, Fabien JR, Dastoor PC.** *Understanding the Conformational Dynamics of Organosilanes: γ -APS on Zinc Oxide Surfaces.* Langmuir, **2002**, 18, 148-154.
- [109] **Deflorian F, Rossi S, Fedrizzi L, Fedel M.** *Silane pre-treatments on copper and aluminium.* Electrochimica Acta. **2006**, 51, 6097-6103.
- [110] **Fedel M, Olivier M, Poelman M, Deflorian F, Rossi S, Druart ME.** *Corrosion protection properties of silane pre-treated powder coated galvanized steel.* Progress in Organic Coatings, **2009**, 66, 118-128.
- [111] **Zhu D, Van Ooij WJ.** *Enhanced corrosion resistance of AA 2024-T3 and hot-dip galvanized steel using a mixture of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl]amine.* Electrochimica Acta, **2004**, 1113-1125.
- [112] **Rider AN, Arnott DR, Wilson AR, Vargas O.** *Influence of simple surface treatments on the durability of bonded aluminium alloy plates.* Materials Science Forum 189-190, **1995**, 235-240.
- [113] **Pan G, Schaefer DW.** *Morphology and water-barrier properties of silane films on aluminium and silicon.* Thin Solid Films, **2006**, 503, 259-267.
- [114] **Van Ooij WJ, Zhu D, Stacy M, Seth A, Mugada T, Gandhi J, Puomi P.** *Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes-An Overview.* Tsingshua Science and Technology, **2005**, 10, 639-664.
- [115] **Boerio FJ, Williams JW.** *Structure and properties of organosilane primers for adhesive bonding.* Applications of Surface Science, **1981**, 7, 19-31.
- [116] **Philipse AP, Vrij A.** *Preparation and properties of non aqueous model dispersions of chemically modified, charged silica sphere.* Journal of Colloid Interface Science, **1989**, 128, 121-136.

- [117] **Fukuta M, Yamashita I.** *Adsorption behaviour of ferritin and buffer components, buffer agents and salts, onto silane-coupled silicon substrate.* Colloids and Surfaces B: Biointerfaces **2010**, 75, 323-329.
- [118] **Arkles B.** *Tailoring surfaces with silanes.* Journal of ChemTech Research, **1977**, 7, 766-768.
- [119] **Johansson U, Holmgren A, Forsling W, Frost RL.** *Adsorption of Silane coupling agents onto kaolinite surfaces.* Clays Minerals, **1999**, 34, 239-246.
- [120] **Sagiv J.** *Organized monolayers by adsorption : I. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces.* Journal of American Chemical Society, **1980**, 102, 92-98.
- [121] **Lee I, Wool R.** *Controlling amine receptor group density on aluminium oxide surfaces by mixed silane self assembly.* Thin Solid Films, **2000**, 379, 94-100.
- [122] **Adamkiewicz M., O'Hara T, O'hagan D, Hähner G.** *A vapor phase deposition of self-assembled monolayers: Vinyl-terminated films of volatile silanes on silicon oxide substrates.* Thin Solid Films, **2012**, 520, 6719-6723.
- [123] **Koga T, Morita M, Ishida H, Yakabe H, Sasaki S, Sakata O, Otsuka H, Takahara A.** *Dependence of the Molecular Aggregation State of Octadecylsiloxane Monolayers on Preparation Methods.* Langmuir, **2005**, 21, 905-910.
- [124] **Kallury KMR, Macdonald PM, Thompson M.** *Effect of Surface Water and Base Catalysis on the silanization of Silica by (Aminopropyl)alkoxysilanes Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy and ¹³C Cross-Polarization/Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance.* Langmuir, **1994**, 492-499.
- [125] **Kinloch AJ, Korenberg CF, Tan KT, Watts F.** *Crack growth in structural adhesive joints in aqueous environments.* Journal of Materials Science, **2007**, 42, 6353-6370.
- [126] **Hart Smith LJ.** *A peel-type durability test coupon to assess interfaces in bonded, co-bonded, and cocured composites structures.* International Journal of Adhesion and Adhesives, **1999**, 19, 181-191.
- [127] **Mostovoy S, Ripling EJ.** *Fracture Toughness of an epoxy system.* Journal of Applied Polymer Science, **1966**, 10, 1351-1371.

- [128] **Kanninen MF.** *An augmented double cantilever beam model for studying crack propagation and arrest.* International Journal of Fracture, **1973**, 9, 83-92.
- [129] **Mc Carvill WT.** *Torsional Test Method for Adhesive Joints.* The Journal of Adhesion, **1974**, 6, 185-193.
- [130] **Kadioglu F, Adams RD, Guild FJ.** *The shear stress-strain behaviour of low-modulus structural adhesives.* The Journal of Adhesion, **2000**, 73, 117-133.
- [131] **Coeuille F.** *Revêtements polymères de canalisation de fluide: caractérisation et évolution de l'adhésion en milieu agressif.* Thèse de l'Ecole des Mines de Paris, **2002**.
- [132] **Goland M, Reissner E.** *The stresses in Cemented Joints.* Journal of Applied Mechanics, **1944**, 66, A17-27.
- [133] **Volkersen O.** *Die Nietkraftverteilung in Zugbeanspruchten mit Konstanten Laschenquerschnitten.* Luftfahrtforschung, **1938**, 15, 41-47.
- [134] **Allman, DJ.** *A theory for elastic stresses in adhesive bonded lap joints,* The Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics, **1977**, 30, 415-436.
- [135] **Leger R, Roy A, Grandidier JC.** *A study of the impact of humid aging on the strength of industrial adhesive joints.* International Journal of Adhesion & Adhesives, **2013**, 44, 66-77.
- [136] **Sitterle VB, Sun W, Levenston ME.** *A modified lap test to more accurately estimate interfacial shear strength for bonded tissues.* Journal of Biomechanics, **2008**, 41,3260-3264.
- [137] **Zeng Q, Sun CT.** *Novel Design of a Bonded Lap joint.* AIAA Journal, **2001**, 39,1991-1996.
- [138] **Sharpe LH.** *Some Thoughts about the Mechanical Response of Composites.* Journal of Adhesion, **1974**, 6, 15-21.
- [139] **Chen B, Dillard DA.** *The effect of T-stress on crack path selection in adhesively bonded joints.* International Journal of Adhesion and Adhesive, **2001**, 21, 357-368.
- [140] **De'Nève B, Delamar M, Nguyen TT, Shanahan MER.** *Failure mode and ageing of stell/epoxy joints.* Applied Surface Science, **1998**, 134, 202-212.
- [141] **Brewis DM.** *In Durability of Structural Adhesives.* Applied Science Publishers, New York, **1983**.

- [142] **De Nève, Shanahan MER.** *Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra.* *Polymer*, **1993**, 34, 5099-5105.
- [143] **De Nève B, Shanahan MER.** *Physical and chemical effects in an epoxy resin exposed to water vapour.* *The Journal of Adhesion*, **1995**, 49, 165-176.
- [144] **Xiao GZ, Delamar M, Shanahan MER.** *Irreversible Interactions Between Water and DGEBA/DDA Epoxy Resin During Hygrothermal Aging.* *Journal of Applied Polymer Science*, **1997**, 65, 449-458.
- [145] **Xiao GZ, Shanahan MER.** *Irreversible effects of hygrothermal aging on DGEBA / DDA epoxy resin.* *Journal of Applied Polymer Science*, **1998**, 69, 363-369.
- [146] **Xiao GZ, Shanahan MER.** *Swelling of DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal ageing.* *Polymer*, **1998**, 39, 3253-3260.
- [147] **Crank J.** *The Mathematics of Diffusion.* Oxford University Press, **1983**.
- [148] **Bunsell AR, Bonniau P.** *A Comparative Study of Water Absorption Theories Applied to Glass Epoxy Composites.* *Journal of Composite Materials*, **1981**, 15, 272-293.
- [149] **Apicella A, Nicolais L, Astarita G, Drioll E.** *Hygrothermal History Dependence of Moisture Sorption Kinetics in Epoxy Resins.* *Polymer Engineering and Science*, **1981**, 21, 2755-2762.
- [150] **Carter HG, Kibler KG.** *Langmuir-type model for anomalous moisture diffusion in composite resins.* *Journal of Composite Materials*, **1978**, 12, 118-131.
- [151] **Popineau S, Rondeau-Mouro C, Sulpice-Gaillet C, Shanahan MER.** *Free/bound water absorption in an epoxy adhesive.* *Polymer*, **2005**, 46, 10733–10740.
- [152] **Gamboa E, Coniglio N, Kurji R, Callar G.** *Hydrothermal ageing of X65 steel specimens coated with 100% solids epoxy.* *Progress in organic Coatings*, **2013**, 76, 1505-1510.
- [153] **Rouw AC.** *Model epoxy powder coatings and their adhesion to steel.* *Progress in Organic Coatings*, **1998**, 34, 181-192.
- [154] **Mubashar A, Aschcroft IA, Critchlow GW, Crocombe AD.** *Moisture absorption-desorption effects in adhesive joints.* *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **2009**, 29, 751-760.

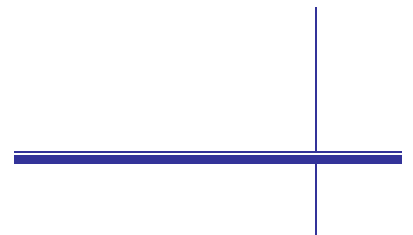
[155] **Jensen MK, Love BJ, Grant JW, Cotton J, Keiser JR, Wilson DF.** *Comparison study of dicyandiamide-cured epoxy bonded steel joints and polyamidoamine-cured epoxy bonded steel joints.* International Journal of Adhesion and Adhesives, **2000**, 20, 437-444.

[156] **Zanni-Deffarges, Shanahan MER.** *Diffusion of water into an epoxy adhesive: comparison between bulk behaviour and adhesive joints.* International Journal of Adhesion and Adhesives, **1995**, 15, 137-142.

Chapitre II



Amélioration de la durabilité d'assemblages acier/FBE



SOMMAIRE

I. Traitements physiques de la surface métallique.....	59
I.1. Contexte et problématique	59
I.2. Protocoles de préparation des surfaces.....	60
I.3. Influence de la rugosité	62
I.4. Influence du procédé de nettoyage	63
II. Traitements chimiques de la surface métallique	64
II.1. Choix d'un traitement alternatif et performant.....	64
II.2. Optimisation des paramètres d'application du silane.....	67
II.2.1. Conditions de dépôt du film.....	67
II.2.2. Influence de la température de réticulation.....	68
II.2.3. Influence de l'épaisseur du film	70
II.2.4. Influence du pH du bain de silane	72
III. Apport des traitements chimiques à la durabilité des assemblages acier/FBE.....	74
III.1. Caractérisation des surfaces traitées.....	74
III.2. Adhérences sèches et humides	76
III.3. Influence de la nature du primaire époxy	77
III.3.1. Caractérisations physico-chimiques.....	77
III.3.2. Adhérences sèches et humides.....	79
IV. Conclusion.....	90
Références bibliographiques	92

Ce chapitre a pour objectif de déterminer des conditions optimales de préparation de la surface métallique, en vue de l'obtention des meilleures adhérences sèches et humides des assemblages acier/FBE. Les influences de la rugosité et du procédé de nettoyage de la surface métallique seront alors étudiées. Par ailleurs, une étude sur l'apport des traitements chimiques de la surface métallique sera menée, en vue de l'amélioration de la durabilité des assemblages. Deux traitements de surface seront comparés, le traitement de chromatisation, qui est une référence aujourd'hui dans l'industrie des pipelines, et le traitement aminosilane, qui pourrait être un traitement de surface alternatif plus compatible avec l'évolution de la réglementation. Aussi, les conditions optimales d'application en laboratoire du traitement aminosilane seront recherchées, de manière à obtenir les meilleures adhérences sèches et humides des assemblages. Enfin, face à la multitude des primaires époxy proposés par les fournisseurs de peintures poudre, l'influence de la nature du primaire époxy sera étudiée, pour un nombre de configurations judicieusement choisies, de manière à déterminer les primaires les plus appropriés à appliquer sur un substrat métallique, soumis au préalable à un traitement physique ou chimique de surface.

I. TRAITEMENTS PHYSIQUES DE LA SURFACE METALLIQUE

I.1. CONTEXTE ET PROBLEMATIQUE

La propreté et la rugosité du substrat métallique sont deux des principaux paramètres d'état de surface qui conditionnent l'adhérence d'un adhésif ou d'un revêtement à l'état initial ou au cours du temps. Des traitements de décapage et de nettoyage permettent d'éliminer les contaminants de surface (**Figure A.II-1**) tels que les corps gras (huiles et graisses), les poussières et contaminants solides (oxydes et hydroxydes, revêtements organiques préexistants, ...).

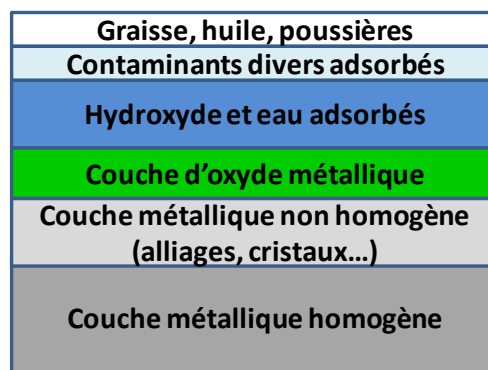


Figure A.II-1 : Représentation schématique de l'état de surface d'un métal [1]

Les préparations de surface confèrent à la surface des propriétés physico-chimiques particulières (propreté, mouillabilité,...) et des propriétés mécaniques ou géométriques

spécifiques (rugosité). L'augmentation de la rugosité du substrat, en augmentant la surface de contact, favorise l'ancrage mécanique, à condition qu'il y ait un bon mouillage de l'adhésif sur le substrat [2-8]. On peut souligner néanmoins que de bons niveaux d'adhérence peuvent être obtenus avec des rugosités faibles [9,10].

Il est donc important de déterminer quel est le niveau de rugosité optimal à la tenue des assemblages acier/FBE. Par ailleurs, il existe une large gamme de procédés de dégraissage et de dépoussiérage des surfaces métalliques qui sont susceptibles de modifier la durabilité des assemblages acier/FBE.

Dans cette partie, nous étudierons donc les influences de la rugosité et du procédé de nettoyage du substrat sur la durabilité des assemblages simplifiés Acier/FBE. Nous nous focaliserons ainsi sur l'interface critique identifiée sur les pipelines en acier revêtus par le revêtement tricouches, et non sur le système complet. Le même primaire époxy sera utilisé pour tous ces essais. Dans le cadre d'une étude menée au préalable sur les critères de sélection des primaires époxy, ce primaire d'adhérence présentait d'excellentes caractéristiques aussi bien au temps initial qu'après vieillissement humide [11]. Il s'agit d'un époxy avec durcisseur phénolique formulé avec 30% en masse de charges minérales (sulfate de baryum, alumine, talc, oxyde de fer). Sa température de transition vitreuse est de 104°C.

I.2. PROTOCOLES DE PREPARATION DES SURFACES

La préparation industrielle de la surface des tubes en acier est effectuée classiquement en trois étapes. La première étape est un dégraissage solvant, qui permet d'éliminer huiles et contaminants organiques. Puis, les tubes sont décapés par projection d'abrasifs de manière à éliminer les contaminants solides et à créer une rugosité facilitant l'ancrage mécanique. Enfin, un dépoussiérage de la surface est effectué.

Selon la norme NF EN ISO 21809-1:2012, les valeurs de rugosité attendues varient entre 50 et 100 μm en R_z . Le paramètre R_z correspond à la moyenne arithmétique des profondeurs de rugosité calculée sur cinq zones successives de longueur égale. L'état de surface final du tube (rugosité et degré de propreté de surface) doit être au moins conforme au degré de préparation Sa2^{1/2} décrite dans la norme NF ISO 8501-1:2007. Le degré de dépoussiérage est évalué visuellement selon la norme NF ISO 8502-3:1999.

Trois préparations de surface seront comparées sur nos échantillons. La préparation industrielle standard sera reproduite dans nos conditions de laboratoire. Le dépoussiérage moyen correspond au degré d'empoussièremment n°2 d'après la norme NF ISO 8502-3:1999. Elle nous servira de référence pour évaluer l'apport des deux autres préparations de surface. Les protocoles sont détaillés dans le **Tableau A.II-1**.

Les trois étapes classiques de préparation de surface pratiquées en usine sont communes aux protocoles développés. Un dépoussiérage poussé est proposé avec l'ajout d'une phase de rinçage en phase solvant. En effet, dans les conditions de travail d'usine, le décapage par projection d'abrasifs génère d'importants nuages de poussières. Le dépoussiérage moyen peut s'avérer ne pas être une exigence de préparation de surface suffisante. Même si des étalons internes sont disponibles pour évaluer visuellement de manière comparative le degré de propreté de la surface, une marge d'erreur significative est inhérente à l'appréciation de l'opérateur. Outre la subjectivité du contrôle, la procédure industrielle standard de préparation de la surface de l'acier n'est peut être pas optimale au regard de la durabilité des liaisons interfaciales acier/époxy en environnement humide.

Procédé standard : Dépoussiérage moyen (DM)	Dépoussiérage poussé : DP	Nettoyage haute pression : HP
1. Dégraissage des plaques en acier durant 30 min dans un bain de xylène à +60°C. 2. Décapage par projection de corindon. 3. Dépoussiérage à l'air comprimé.		
	4. Immersion de 30 min dans un bain de xylène à + 60°C.	4. Nettoyage à haute pression (110 Bar) durant 30s.
	5. Séchage à l'air puis à l'air comprimé.	5. Séchage immédiat des plaques à l'air comprimé puis durant 30 min dans une étuve à +100°C.

Tableau A.II-1 : Protocoles de préparation des substrats en acier

Un nettoyage à haute pression est également sélectionné suite à un constat d'amélioration des durabilités par les fournisseurs de peinture [12, 13]. La durée du nettoyage sous haute pression et le temps de séchage sont des paramètres clés. Ces paramètres sont optimisés de manière à éviter la corrosion instantanée (oxydation flash) des surfaces [14]. L'état de surface obtenu à l'issue des préparations de surface est présenté sur la **Figure A.II-2**.

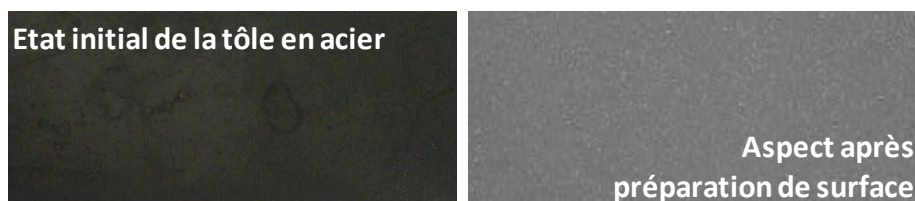


Figure A.II-2 : Etat de surface des substrats en acier avant et après dépoussiérage moyen

Toutes les éprouvettes de simple recouvrement ont été réalisées avec des substrats en acier E24. Les éprouvettes en leur état de fabrication sont immergées dans de l'eau déminéralisée

à température contrôlée (+60°C), puis caractérisées après des durées d'immersion données. Les détails sur les conditions opératoires sont donnés en **Annexe I**.

I.3. INFLUENCE DE LA RUGOSITE

Quatre séries d'éprouvettes de rugosités distinctes sont préparées : R_z de 0,1 μm , 15 μm , 30 μm et 75 μm . La **Figure A.II-3** montre que l'augmentation de la rugosité a bel et bien un effet bénéfique sur l'adhérence sèche. Les adhérences sèches sur substrats de R_z de 0,1 μm , 15 μm , 30 μm et 75 μm sont respectivement égales à 20 MPa, 22 MPa, 26 MPa et 34 MPa.

En essai normalisé, lorsque la valeur moyenne de résistance au cisaillement est supérieure à 15 MPa, le collage est « bon » [15]. Les liaisons interfaciales acier/FBE sont donc suffisantes pour obtenir une adhérence sèche acceptable même sur substrat poli miroir ($R_z=0,1 \mu\text{m}$). Par contre, au cours du vieillissement humide, l'adhérence sur substrat poli miroir diminue de manière catastrophique. Après 42 jours de vieillissement, l'adhérence résiduelle n'est plus que de 7 MPa. Ces résultats vont dans le sens d'une interface formée majoritairement de liaisons secondaires sensibles à la présence d'eau [16].

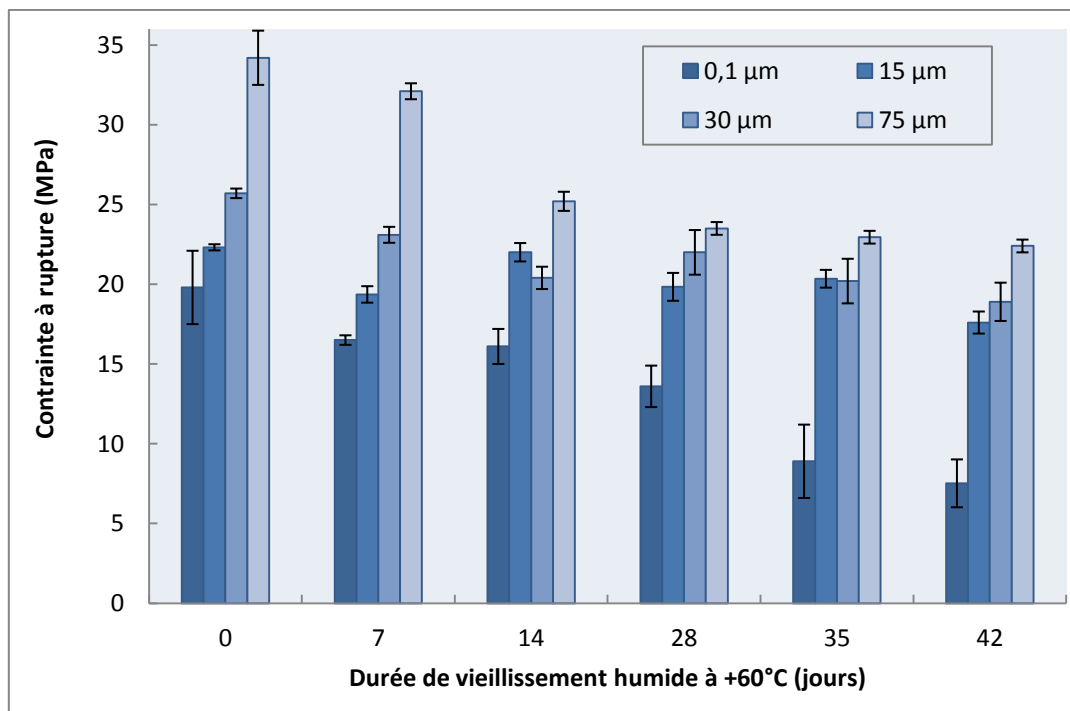


Figure A.II-3 : Effet de la rugosité sur les adhérences sèches et humides des assemblages

L'impact des fortes rugosités est particulièrement marqué au temps initial et sur de courtes durées de vieillissement. Après 42 jours de vieillissement, la perte de propriétés mécaniques sur des substrats de R_z égal à 15 μm , 30 μm et 75 μm est respectivement égale à 18%, 27% et 35% et les valeurs des adhérences humides deviennent comparables (respectivement, 18 MPa, 19 MPa et 22 MPa). Ces résultats suggèrent que le FBE ne mouille pas parfaitement la

surface des substrats les plus rugueux. Des bulles d'air seraient alors piégées et constitueraient ainsi des sites sensibles au vieillissement humide aux temps longs de vieillissement.

Les faciès de rupture typiques obtenus sur substrats lisses ou rugueux à l'issu des essais de simple recouvrement sont présentés sur la **Figure A. II-4**. La rupture de joints non vieillis est mixte (cohésive et adhésive) sur substrats polis-miroir, alors qu'elle est purement cohésive sur substrats rugueux. Au cours du vieillissement humide, la rupture devient majoritairement adhésive sur substrats lisses, tandis qu'elle devient mixte sur substrats rugueux.

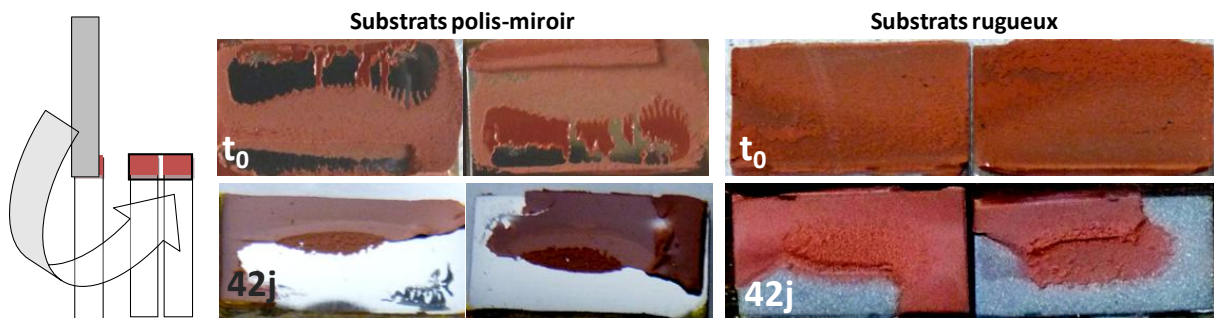


Figure A. II-4 : Schéma illustratif d'une éprouvette avant et après essai de simple recouvrement; Faciès de rupture typiques sur substrats polis-miroir ($R_z = 0,1 \mu\text{m}$) ou rugueux ($R_z = 30 \mu\text{m}$) avant et après vieillissement humide à $+60^\circ\text{C}$ pendant 42 jours

Les fortes rugosités sont donc particulièrement bénéfiques pour les adhérences sèches des assemblages. Par contre, au-delà d'une certaine rugosité, l'augmentation de la rugosité ne s'accompagne pas d'une amélioration significative de l'adhérence humide.

L'abrasif commun aux études menées au laboratoire permet de créer un R_z de $30 \mu\text{m}$ sur les substrats en acier. Cette rugosité sera donc utilisée dans la suite de notre travail.

I.4. INFLUENCE DU PROCEDE DE NETTOYAGE

Les trois procédés de nettoyage utilisés dans cette étude sont définis dans le **Tableau A.II-1**. Comme précédemment, la **Figure A.II-5** montre que les adhérences des assemblages diminuent au cours du vieillissement. La phase de rinçage dans le xylène ajoutée lors du procédé DP («Dépoussiérage Poussé») n'induit pas d'amélioration notable en termes de tenue de l'assemblage dans l'eau. Par contre, le nettoyage à haute pression (HP) conduit à des adhérences légèrement inférieures à celles mesurées avec les autres procédés.

Pour les trois préparations de surface étudiées, la rupture est purement cohésive au temps initial, puis devient mixte après vieillissement humide. Contrairement à ce que laissent suggérer les retours de terrain quant aux bénéfices du nettoyage à haute pression, dans nos

conditions optimales de travail en laboratoire, ce nettoyage ne présente aucun intérêt par rapport à une préparation standard du substrat métallique.

Il est important de noter que dans l'environnement industriel, d'importants nuages de poussière sont souvent générés par les procédés de décapage. Même après un dépoussiérage de la surface métallique, l'obtention d'un degré de propreté de conforme aux exigences des normes est plus aléatoire. Aussi, les performances attendues avec ce type d'assemblages sont transposables à l'échelle industrielle, uniquement à condition que la préparation de surface des tubes en acier soit conforme aux exigences des normes. Les inspecteurs doivent veiller à ce que l'application des revêtements soit effectuée sur des surfaces préparées dans les règles de l'art.

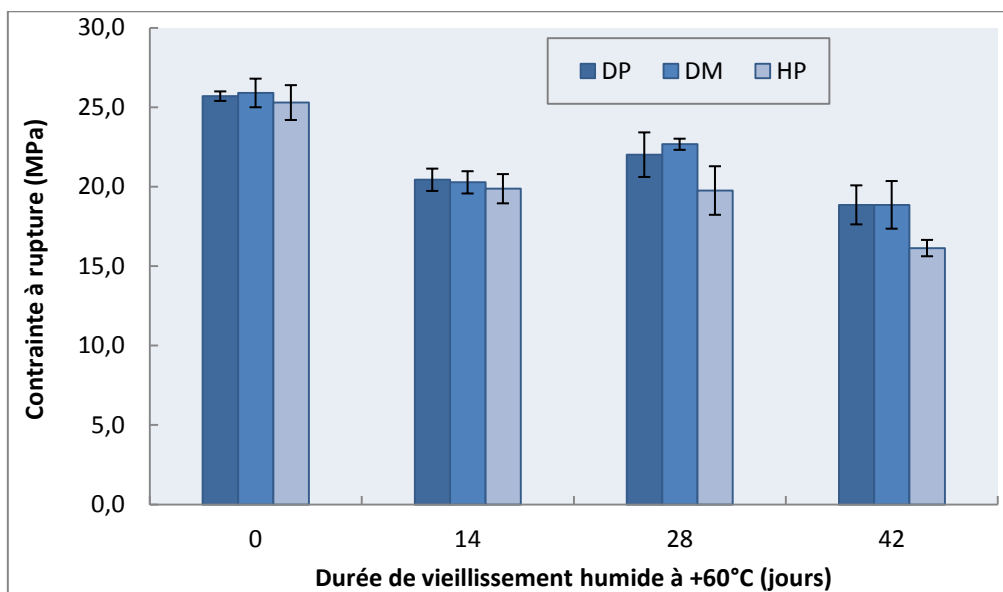


Figure A.II-5 : Influence du procédé de nettoyage sur l'adhérence sèche et humide des assemblages

Dans la suite de cette étude, la préparation de surface de tous les substrats sera effectuée selon le protocole «dépoussiérage poussé».

II. TRAITEMENTS CHIMIQUES DE LA SURFACE METALLIQUE

II.1. CHOIX D'UN TRAITEMENT ALTERNATIF ET PERFORMANT

Pour améliorer l'adhérence des revêtements de protection et la tenue à la corrosion des structures métalliques, les applicateurs des systèmes tricouches ont largement recours au traitement de chromatisation. C'est un traitement de conversion chimique qui consiste à immerger le substrat acier dans une solution contenant des ions chromate ou bichromate afin de former une couche superficielle constituée d'oxydes et hydroxydes de fer, et

d'oxydes et hydroxydes de chrome III, mixtes ou non, selon les conditions expérimentales [17-20]. Lorsqu'elle vient d'être formée, la couche de conversion ressemble à un gel mou, gélatineux, amorphe et relativement poreux, favorisant l'adhérence des matières organiques. La couche de chromatisation agit également comme une couche barrière et passive la surface. Elle contribue ainsi à améliorer la résistance à la corrosion du métal. C'est aussi un inhibiteur cathodique efficace, ralentissant la réaction de réduction de l'oxygène à la surface du métal pour limiter ainsi les phénomènes de délamination cathodique. La présence d'ions chromate solubles dans la couche de chromatisation permet de plus un effet auto-cicatrisant. En effet, lorsque le film est fissuré ou endommagé mécaniquement, le chrome hexavalent contenu dans la couche se redissout au contact de l'humidité, s'extrait de la couche et vient se réduire dans les discontinuités où le métal sous-jacent a tendance à s'oxyder. Les réactions d'oxydoréduction entre le métal et le chrome se poursuivent et les composés ainsi formés viennent « colmater » le film. C'est un traitement de surface qui a fait, et qui continue de faire ses preuves dans l'industrie des pipelines ainsi que dans de nombreux autres secteurs industriels. Cependant, la forte toxicité du chrome hexavalent et les réglementations qui en découlent obligent les industriels à trouver des traitements alternatifs moins nocifs.

De nombreux substituts sont proposés dans la littérature. Nous pouvons citer à titre d'exemples les nouvelles générations de conversions basées sur des inhibiteurs de corrosion moins toxiques que le chrome hexavalent et ayant des propriétés similaires (phosphatation, oxalation), l'emploi de chrome à l'état trivalent, les traitements acides [21], les traitements à base de cérium [22], les traitements plasma [23] ou les promoteurs d'adhérence [24, 25]. Notre choix s'est porté sur l'utilisation d'un promoteur d'adhérence de type organosilane : l'aminopropyltriéthoxysilane (γ -APS). Les organosilanes contribuent à améliorer la résistance à la corrosion des assemblages, à condition que le film de silane présente de bonnes propriétés barrières et de bonnes propriétés interfaciales. Il est impératif de contrôler les paramètres d'application du silane [26-29]. La littérature fait ressortir trois paramètres clés, à savoir la concentration de la solution de silane (liée à l'épaisseur du dépôt) [30, 31], le pH du bain [32, 33] ainsi que la température de réticulation [34].

Culler et al. [34] recommandent de ne pas préchauffer l'agent de couplage avant application du primaire époxy, de manière à favoriser la formation d'un réseau interpénétré silane/époxy. Le préchauffage conduit à une condensation plus poussée de l'aminosilane, réduisant la surface spécifique potentielle de pénétration de l'époxy dans l'interphase. De plus, il serait préférable de réticuler l'aminosilane à des températures inférieures à 115°C pour limiter l'oxydation des amines primaires en groupements imines, non réactifs vis-à-vis du primaire époxy.

Avec des essais d'adhérence par arrachement, Mohseni et al. [31] ont prouvé qu'une amélioration de la durabilité d'assemblages aluminium/époxy était possible par addition

d'une couche d'aminopropyltriméthoxysilane. Cette durabilité était accrue en augmentant la concentration d'organosilane de 0,5% à 2%. Par contre, Watts et al. [35] ont mis en évidence qu'une concentration trop importante en organosilane pouvait induire de moins bonnes performances que sans traitement.

Cave et Kinloch [36] se sont attelés à trouver des conditions optimales de dépôt de silane pour augmenter la durabilité de joints aluminium/polyuréthane. Un pH optimum de 6,8 est proposé. Mohseni et al. [31] ont mesuré les énergies libres de surface de substrats en aluminium prétraités par des solutions d'aminopropyltriméthoxysilane de pH respectif égal à 7,5 et 9. L'adhésion est favorisée sur des substrats présentant un grand γ_s . A pH 7,5 l'énergie libre de surface est de 53 mJ/m² tandis qu'elle est de 47 mJ/m² à pH 9.

Thiedman et al. [37] se sont intéressés à l'effet du pH de la solution de γ -APS sur la durabilité d'assemblages aluminium/époxy à travers la réalisation d'essais de simple recouvrement. Au pH naturellement basique de l'aminosilane (10,3), une bonne adhérence était mesurée sur des assemblages non vieillis, par contre leur durabilité était mauvaise. En acidifiant la solution, de bonnes performances étaient obtenues aussi bien au temps initial qu'après vieillissement, à condition de choisir correctement l'agent acidifiant. L'acide chlorhydrique, l'acide acétique et l'acide phosphorique ont été employés de manière à diminuer le pH à 8. Seul l'acide chlorhydrique conduisait à une amélioration significative de la durabilité des assemblages. Les deux autres acides présentaient les mêmes adhérences qu'à pH basique. Ils ont émis l'hypothèse que l'ajout d'acide chlorhydrique induisait la formation de chlorhydrate d'amine capable de se coupler de façon covalente aux groupements oxiranes et d'améliorer ainsi la durabilité des assemblages. Par contre, l'acide acétique ou l'acide phosphorique réagirait avec les groupements amines du γ -APS pour former des liaisons P-O-N et des groupements amides, limitant fortement la réactivité du silane vis-à-vis de l'adhésif.

De la même manière, Boeiro et al. [38, 39] ont étudié l'effet du pH du γ -APS sur la durabilité d'assemblages collés, mais également l'impact de la nature du substrat. Sur des aciers doux, la durabilité était meilleure à pH proche du neutre (8) qu'à pH basique (10,4). Par contre sur des substrats en titane, des durabilités analogues étaient mesurées aussi bien à pH acide que basique.

Enfin, Van Ooij et al. [40], Watts et al. [41] ou encore Mohseni et al. [31] se sont intéressés à l'orientation d'aminosilanes appliqués sur substrat métallique. Ils concluent que cette orientation dépend du point isoélectrique (PIE) du substrat et du pH de la solution de silane, l'adhérence étant favorisée lorsque le pH du silane est en dessous du PIE. En effet, lorsque le pH du bain est inférieur au PIE du substrat, la surface métallique se charge positivement et repousse les groupements amines. La surface cationique va repousser les groupements amines chargés positivement. C'est la bonne orientation des fonctions amines pour un couplage ultérieur avec l'adhésif et donc à une amélioration des forces adhésives de

l'assemblage. A l'inverse, au-dessus du PIE, la surface métallique se charge négativement et les groupements amines chargés positivement sont attirés par la surface anionique, sur laquelle ils viennent s'adsorber. La proportion de groupements amines susceptibles de réagir avec l'époxy est fortement réduite, ce qui est défavorable pour l'adhérence des assemblages. Il en résulte donc que l'utilisation d'un bain d'aminosilane acide améliorerait de manière significative la durabilité des assemblages, à condition d'ajuster le pH à une valeur inférieure au PIE du substrat.

Dans le procédé industriel actuel de mise en œuvre des revêtements tricouches des pipelines, l'application d'un aminosilane pourrait être réalisée par trempage, comme c'est le cas aujourd'hui avec les traitements de chromatisation (**Figure A.II-6**).

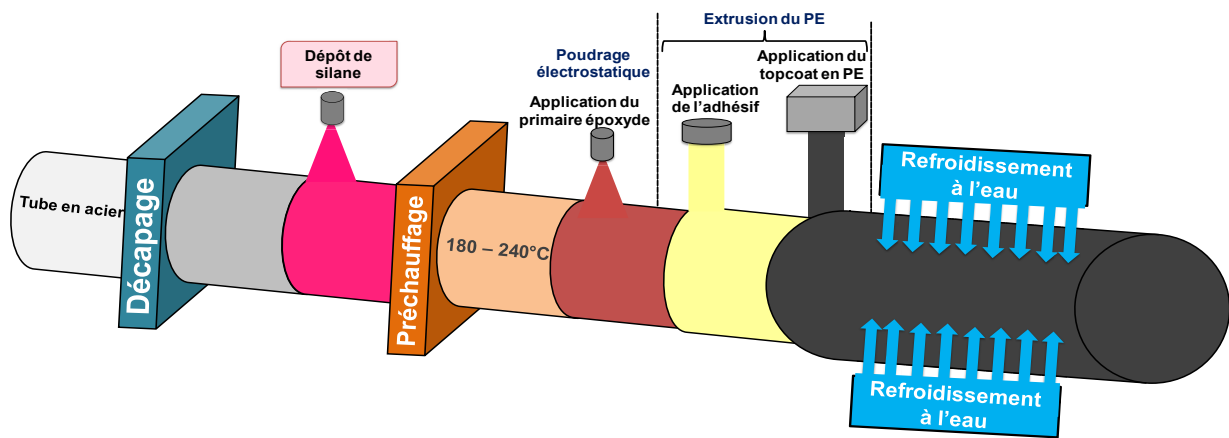


Figure A.II-6 : Description schématique d'un procédé potentiel de mise en œuvre des revêtements tricouches intégrant l'application d'un dépôt de silane

Cependant l'aminosilane devrait être préchauffé à de hautes températures variant entre 180 et 240°C, avant le poudrage électrostatique du primaire époxy. Dans de telles conditions opératoires, l'efficacité de l'aminosilane semble compromise compte tenu des résultats de la bibliographie. Plusieurs verrous technologiques sont donc à lever et pour cela il nous faut répondre aux questions suivantes : l'application d'une couche de silane contribue-t-elle réellement à améliorer la durabilité de nos assemblages spécifiques? A quel pH le bain d'aminosilane doit-il être préparé ? Quel est l'impact du préchauffage de l'aminosilane sur les performances ultérieures de l'assemblage, notamment aux hautes températures ? Comment se positionnent les performances des assemblages mis en œuvre en utilisant un aminosilane comme traitement de surface, en comparaison au traitement de surface de référence qu'est la chromatisation ou à des systèmes sans traitement de surface ?

II.2. OPTIMISATION DES PARAMETRES D'APPLICATION DU SILANE

II.2.1. CONDITIONS DE DEPOT DU FILM

Deux traitements aminosilanes (acide et basique) industriels sont étudiés. 5% en volume de la solution initiale sont dilués dans de l'eau déminéralisée. Les surfaces des substrats en acier sont préparées selon le protocole « dépolissage poussé » (**Tableau A.II-1**) et présentent un R_z de 30 μm environ. Ils sont trempés dans la solution diluée d'aminosilane durant 30 secondes, puis séchés à l'air durant 60 secondes. Enfin, ils sont soumis à un cycle thermique de manière à réticuler l'aminosilane. Les films de silane obtenus à partir de la solution acide (pH 4,6) et de la solution basique (pH 10,6) seront respectivement dénommés **Sil-Ac-X** et **Sil-Al-X**, où X correspond à la température de réticulation. Des éprouvettes de simple recouvrement sont réalisées à partir des substrats prétraités par l'aminosilane. Ces éprouvettes sont caractérisées au temps initial ainsi qu'après 14, 28 ou 42 jours de vieillissement humide à +60°C.

II.2.2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE RETICULATION

Les hautes températures auxquelles sont mis en œuvre les assemblages tricouches pourraient être un facteur limitant pour l'efficacité de l'aminosilane [34]. Il est donc nécessaire, d'étudier l'impact de la température de réticulation du silane sur les performances adhésives ultérieures des joints collés.

Cette étude est effectuée avec le silane acide. L'aminosilane est soumis à trois traitements thermiques distincts : une réticulation durant 24 heures à température ambiante (+24°C), une réticulation durant cinq minutes à 100°C et une réticulation durant cinq minutes à 200°C. Les échantillons sont ensuite refroidis à température ambiante. Les détails sur ces deux derniers cycles thermiques sont fournis sur la **Figure A.II-7**.

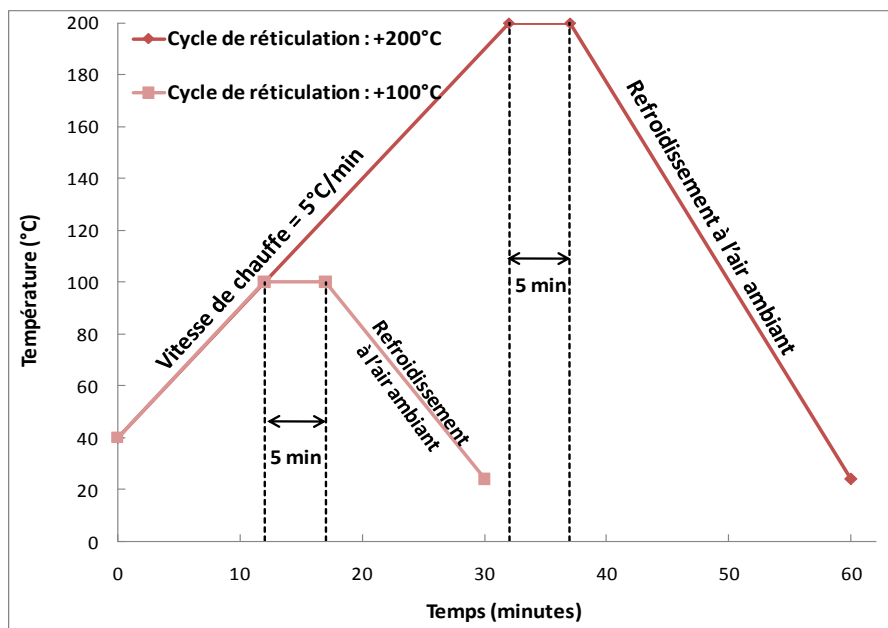


Figure A.II-7 : Cycles thermiques de réticulation de l'aminosilane à +100°C ou +200°C

La **Figure A.II-8** montre qu'il y a une plus grande dispersion des résultats après réticulation à l'ambiante ou à 100°C. L'adhérence humide des éprouvettes réticulées à l'ambiante diminue au cours du temps. Par contre, même après 42 jours de vieillissement hydro-thermique à +60°C, l'adhérence des éprouvettes réticulées à 100°C ou 200°C est équivalente à l'adhérence initiale. Contrairement à ce que la littérature laissait supposer [34], les meilleures adhérences sèches et humides sont mesurées sur des assemblages mis en œuvre après réticulation du silane à 200°C, malgré l'oxydation certaine de l'amine du silane à des températures supérieures à 115°C.

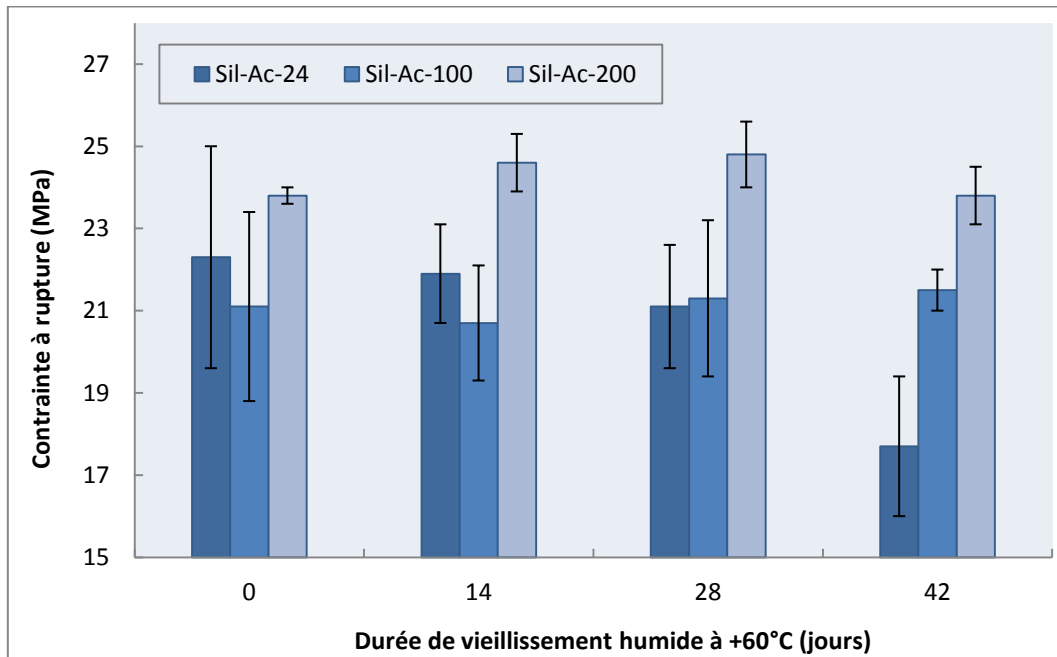


Figure A.II-8 : Influence de la température de réticulation du silane acide sur les adhérences sèches et humides des assemblages

La **Figure A.II-9** présente les faciès de rupture de joints non vieillis et de joints vieillis durant 42 jours à +60°C. Au temps initial, la rupture est mixte après réticulation du silane à l'ambiante, alors qu'elle est cohésive après réticulation à 100°C ou 200°C. Après 42 jours de vieillissement, la rupture devient principalement adhésive lorsque le silane est réticulé à l'ambiante, alors qu'elle est mixte (majoritairement cohésive) pour des joints mis en œuvre avec un silane réticulé à 100°C ou 200°C.

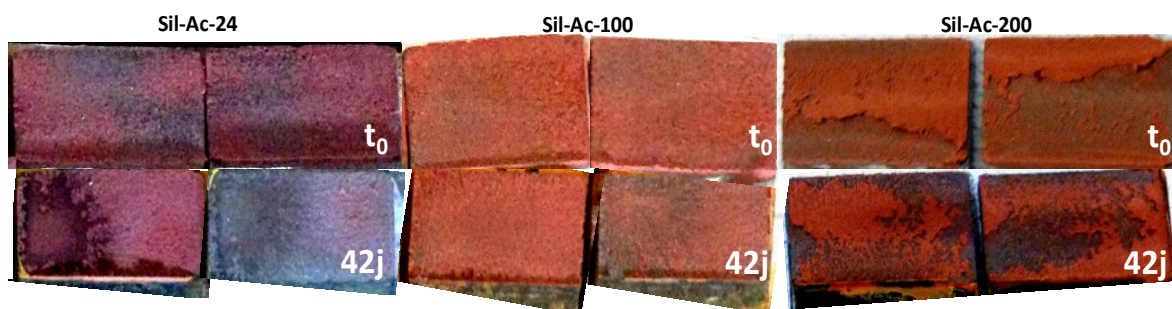


Figure A.II-9 : Effet du prétraitement thermique du silane acide sur les faciès de rupture avant et après vieillissement humide a +60°C

Nous pouvons supposer que la forte dispersion, les niveaux d'adhérences inférieurs ou les ruptures majoritaires adhésives (notamment après vieillissement) obtenus avec des joints réticulés à l'ambiante sont dus aux mauvaises propriétés du film de silane ou alors à une interface silane/acier plus fragile. Dans tous les cas, il s'agit de résultats inédits, qu'il faudra s'attacher à comprendre.

Aux hautes températures auxquelles sont mis en œuvre les revêtements tricouches des pipelines, le traitement aminosilane acide apparaît donc comme une solution qui permettrait d'augmenter la durabilité des assemblages. En effet, le traitement chimique de l'acier par une solution d'aminosilane permet de maintenir des adhérences humides comparables aux adhérences sèches, contrairement aux traitements physiques étudiés pour lesquels l'adhérence humide diminue plus ou moins fortement au cours du vieillissement.

II.2.3. INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DU FILM

L'épaisseur de silane est un paramètre clé à optimiser, pour aboutir aux meilleures adhérences sèches et humides des assemblages [29, 33]. Le silane est appliqué par « dip-coating » sur le substrat en acier. Le principe de ce procédé est illustré sur la **Figure A.II-10**.

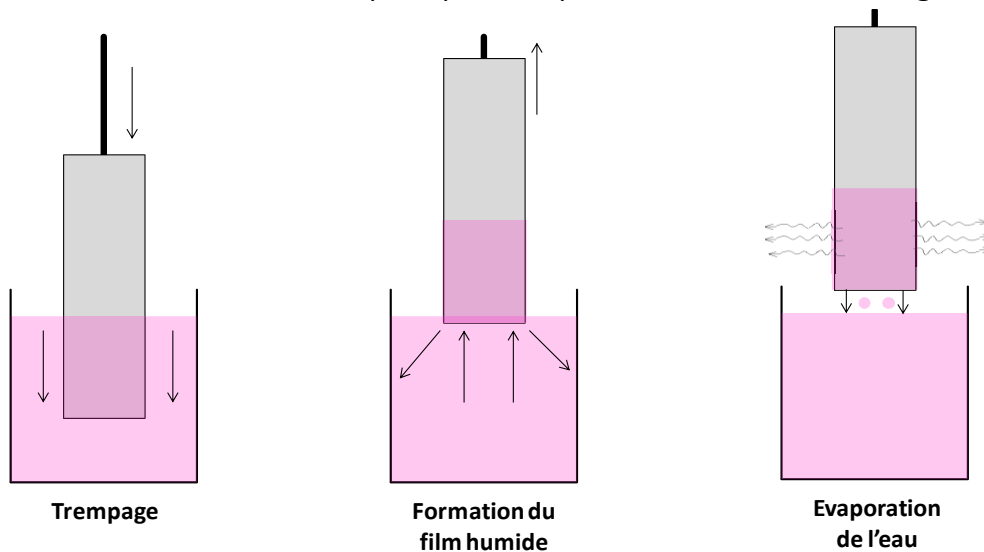


Figure A.II-10 : Principe du procédé de dip-coating

Le procédé de « dip-coating » a été étudié en détail par Brinker et Scherer [42]. Lorsque la vitesse de tirage et la viscosité de la solution sont assez grandes, l'épaisseur (h) du dépôt dépend de l'équilibre entre la force d'entraînement visqueuse et la gravité (**Equation A.II-1**). η est la viscosité de la solution, U la vitesse de tirage du substrat, ρ la masse volumique de la solution, g la constante d'accélération de la pesanteur et c_1 une constante de proportionnalité.

$$h = c_1 \cdot \left(\frac{\eta \cdot U}{\rho \cdot g} \right)^{1/2} \quad \text{Equation A.II-1}$$

Dans le cas où la vitesse de tirage et la viscosité de la solution ne sont pas assez importantes, Landau et Levich [43] ont proposé une formule où intervient en plus la tension de surface liquide-vapeur γ (Equation A.II-2).

$$h = 0,94 \cdot \frac{(\eta \cdot U)^{2/3}}{\gamma^{1/6}} \cdot (\rho \cdot g)^{1/2} \quad \text{Equation A.II-2}$$

Les conditions de dépôt sont définies dans le **Tableau A.II-2**. L'épaisseur des films de silane a été augmentée en effectuant plusieurs dépôts successifs ou en augmentant la vitesse de tirage (cf. **Equation A.II-1** et **Equation A.II-2**). Des observations en coupe au MEB après polissage n'ont pas permis de mesurer les épaisseurs des films minces. Cependant, dans les conditions décrites, les épaisseurs des couches minces déposées sont nécessairement croissantes dans l'ordre $e_1 < e_2 < e_3$. Les conditions de dépôt conduisant à l'épaisseur e_1 correspondent aux conditions standards décrites dans le paragraphe **II.2.1**. L'aminosilane est soumis au cycle de réticulation à 200°C (**Figure A.II-7**).

Epaisseur	e_1	e_2	e_3
Durée de la trempe (s)	30	30	30
Nombre d'immersions	1	6	6
Profondeur de la trempe (cm)	1,25	1,25	1,25
Vitesse de la trempe (mm/min)	100	100	240
Temps de séchage ou d'attente entre 2 trempes consécutives (s)	60	60	60

Tableau A.II-2 : Conditions expérimentales d'application de couches de silane acide d'épaisseurs distinctes

La **Figure A.II-11** montre que plus l'épaisseur de la couche de silane est faible, plus les adhérences des joints vieillis ou non vieillis sont élevées. Ces résultats sont corroborés par les travaux de Watts et al. [35] effectués sur des assemblages aluminium/ γ -APS. Les films sont obtenus à partir de deux solutions de concentration respectives à 3% et 6% en γ -APS. Par des analyses XPS, ils prouvent qu'un meilleur recouvrement du substrat métallique, ainsi qu'une meilleure intégrité structurelle du film sont issus de la solution à 3% de silane. Par ailleurs, Boerio et Williams [44] ont montré que des solutions trop concentrées en silane conduisaient à des films épais, peu condensés et donc fragiles, ce qui induisait des ruptures cohésives dans la couche de silane.

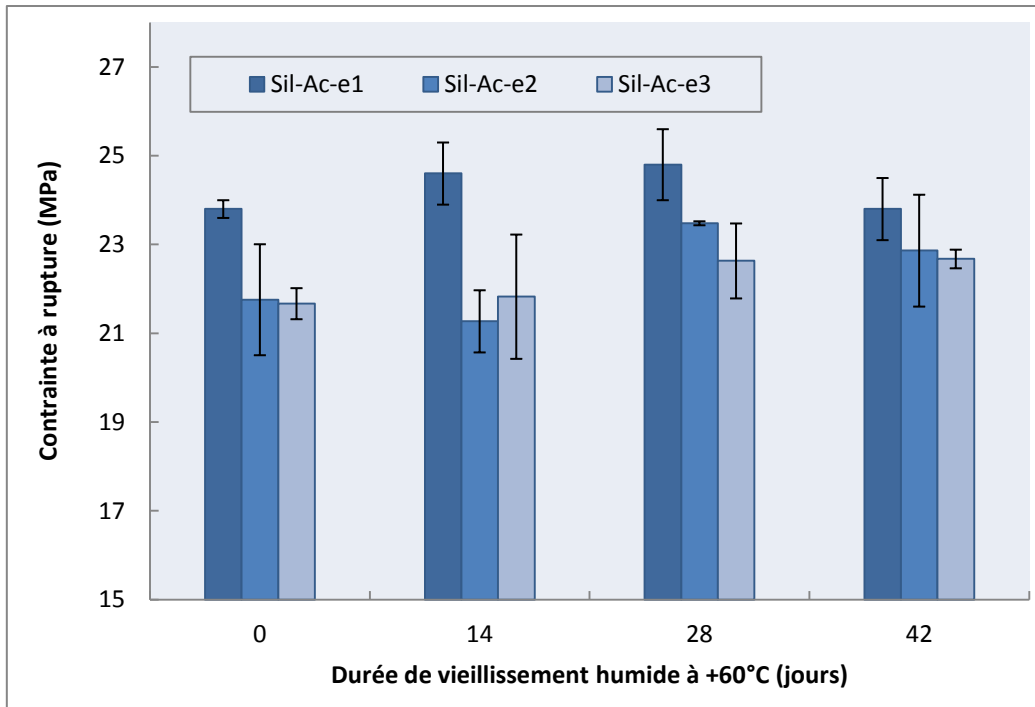


Figure A.II-11 : Influence de l'épaisseur du silane acide sur les adhérences sèches et humides des assemblages

Les faciès de rupture sont présentés sur la **Figure A.II-12**. La rupture est majoritairement cohésive, mais proche de l'interface époxy/Silane.

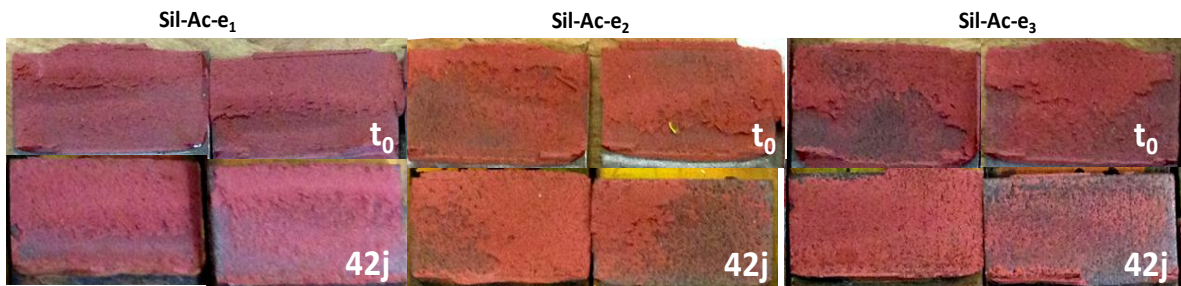


Figure A.II-12 : Influence de l'épaisseur du silane acide sur les faciès de rupture avant et après vieillissement humide a +60°C

Quelle que soit l'épaisseur de silane appliquée, l'ajout du traitement aminosilane acide permet d'améliorer la durabilité des assemblages acier/FBE, les adhérences humides des joints de simple recouvrement restant comparables aux adhérences sèches. Il est à noter que l'application du silane en faible épaisseur conduit aux meilleures performances des assemblages.

II.2.4. INFLUENCE DU PH DU BAIN DE SILANE

La **Figure A.II-13** montre que d'excellents niveaux d'adhérences sont mesurés aussi bien sur des joints non vieillis que vieillis (> 20 MPa). Au cours du vieillissement humide, les niveaux

d'adhérences sont maintenus, voire légèrement supérieures aux performances initiales de l'assemblage. L'utilisation d'un promoteur d'adhérence organosilane s'avère effectivement bénéfique vis-à-vis de la durabilité des assemblages acier/FBE. Plusieurs auteurs mettent en évidence une légère augmentation des performances mécaniques d'assemblages traités par un silane après un vieillissement thermique [45], hygrothermique [46] ou hydro-thermique [47]. Néanmoins, les raisons de ce meilleur comportement des assemblages vieillis ne sont pas encore bien comprises.

Avec les deux types de silane, la rupture est purement cohésive au temps initial, puis elle devient mixte, avec une part cohésive majoritaire (>60%).

Le point isoélectrique de l'acier varie entre 6,5 et 6,8 [48]. Contrairement au bain alcalin (pH=10,6), le bain acide (pH=4,6) devrait donc limiter l'orientation des groupements amino du γ -APS vers le substrat et favoriser ainsi leur interaction avec la résine époxy. Cependant, les résultats de la **Figure A.II-13** indiquent une adhérence sèche et une adhérence humide supérieure des assemblages élaborés avec le traitement silane alcalin, comparé au silane acide. Nous verrons au chapitre III que dans le cas de dépôts de silane multicouches, des facteurs autres que l'orientation préférentielle des groupements amino avec la surface métallique conditionnent l'adhérence des assemblages acier/FBE.

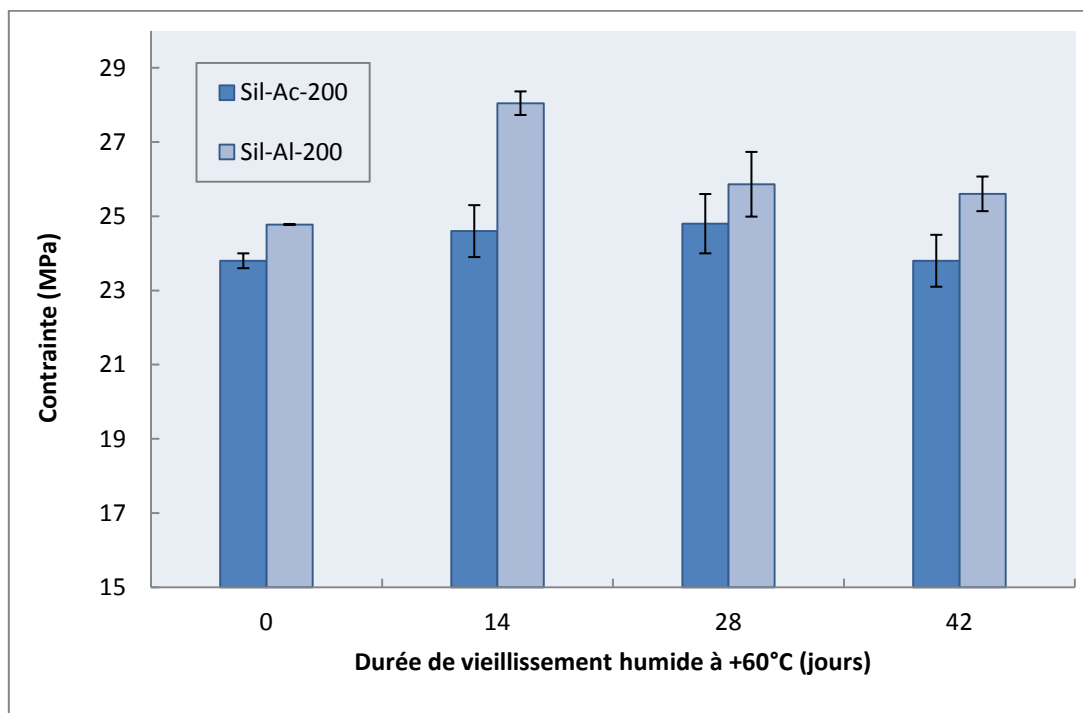


Figure A.II-13 : Effet du pH de la solution d'aminosilane sur les adhérences sèches et humides des assemblages

Cette étude prouve que l'utilisation de l'aminosilane est envisageable pour améliorer la durabilité des pipelines revêtus par les revêtements tricouches. Dans de bonnes conditions

d'application, de bons niveaux d'adhérences sont mesurés sur des assemblages simplifiés non vieillis (>20 MPa) et ces performances sont maintenues au cours du vieillissement accéléré en environnement humide et chaud. L'aminosilane doit être appliqué en fine couche, réticulé à haute température (200°C) et à partir d'un bain alcalin proche du pH naturel de l'aminosilane. Au regard des résultats de la littérature, les effets du pH du bain et de la température de réticulation n'étaient pas prévisibles. Les analyses FTIR, XPS et AFM présentées au chapitre III permettront une meilleure compréhension de ces résultats.

III. APPORT DES TRAITEMENTS CHIMIQUES A LA DURABILITE DES ASSEMBLAGES ACIER/FBE

III.1. CARACTERISATION DES SURFACES TRAITÉES

La mesure d'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface [49, 50]. Elle permet d'accéder à l'énergie libre d'une surface. La connaissance de ce paramètre est précieuse pour la compréhension, l'interprétation et la prévision de nombreux phénomènes de surface et d'interface tels que le mouillage ou l'adhésion. La détermination correcte de l'énergie de surface présente alors un intérêt tout particulier. Nous comparerons les angles de contact et les énergies de surface de substrats en acier ($R_z \cong 30 \mu\text{m}$) soumis à 4 préparations ou traitements de surface distincts :

- ✓ une préparation de surface selon le protocole « dépolissage poussé » défini dans le **Tableau A.II-1**,
- ✓ deux traitements de surface dans des bains d'aminosilane à pH acide ou basique appliqués selon les conditions opératoires définies dans le paragraphe **II.2.1**,
- ✓ un traitement par chromatation, qui correspond à un des standards utilisés par les applicateurs de revêtement tricouches.

Plusieurs liquides sont employés pour déterminer les énergies des surfaces. 10 mesures d'angles de contact sont effectuées pour chaque liquide. Les énergies de surfaces sont ensuite calculées par la méthode d'Owens Wendt. Les détails sur les conditions opératoires sont fournis en **Annexe II**.

La **Figure A.II-14** présente les images MEB des surfaces étudiées, ainsi que les angles de contact à l'eau déposée sur chacun des substrats. La couche de chromatation présente une morphologie caractéristique (« mud-crack structure ») [51], tandis que les couches de silane semblent suivre les aspérités générées par le sablage (**Figure A.II-15**).

La couche de chromatation augmente le caractère hydrophile de la surface alors que les traitements silane n'induisent pas de variation significative des angles de contact à l'eau. On

observe néanmoins une forte dispersion des angles de contact à l'eau sur la surface chromagée ou sur la surface recouverte de silane basique, en raison certainement de l'inhomogénéité de la surface.

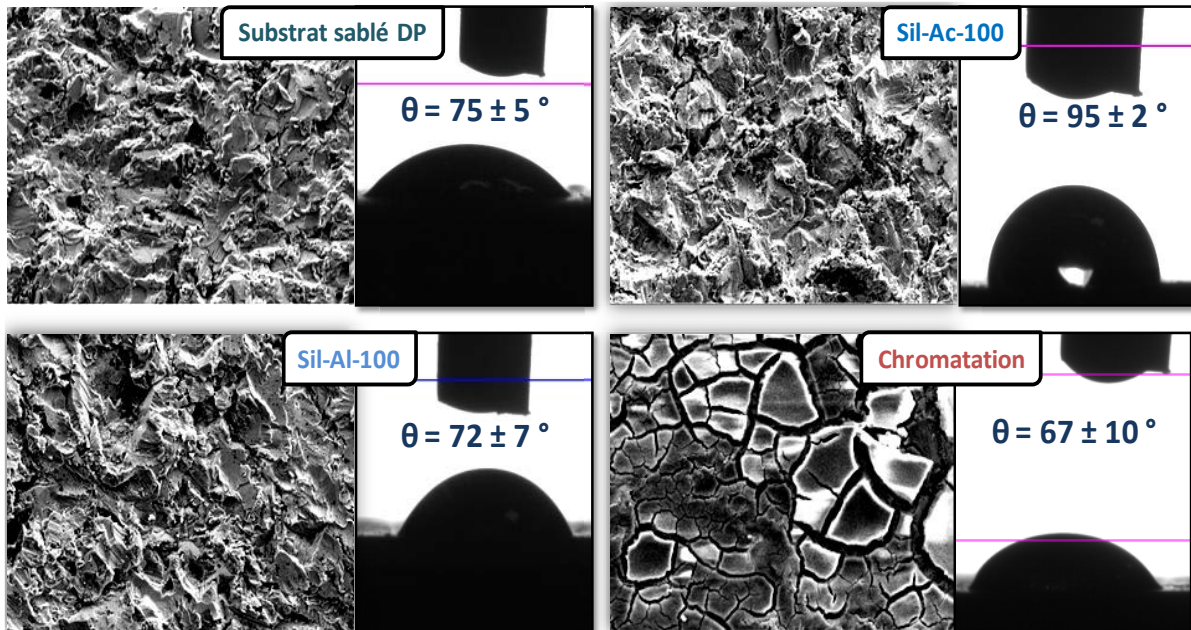


Figure A.II-14: Observations MEB de la surface des substrats (Grandissement : x 500 ; ES-15 kv) ; Photos des angles de contact formes par l'eau sur les surfaces étudiées

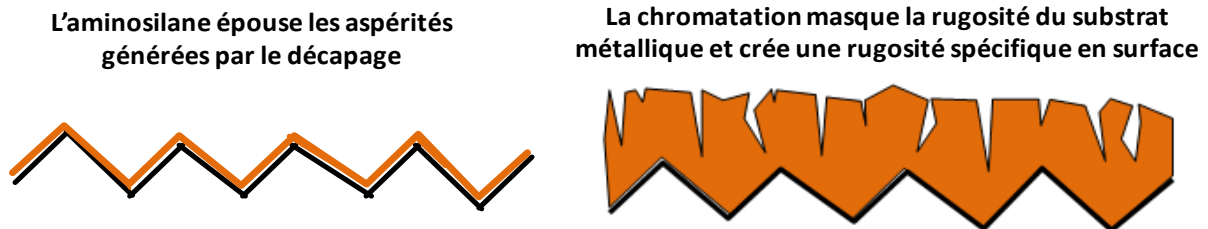


Figure A.II-15 : Représentation schématique de la modification du profil de surface par le traitement de surface

Le **Tableau A.II-3** compare les énergies de surface des substrats sélectionnés. Une composante polaire γ_s^p importante est caractéristique des interactions de type Debye, Keesom et hydrogène. Une composante dispersive γ_s^d élevée est favorable à des interactions secondaires de type London. Enfin une composante totale γ_s élevée est souvent associé à un meilleur mouillage et donc à une meilleure adhérence ultérieure. Comme nous pouvions nous y attendre, les énergies de surface des substrats traités par chromatation sont les plus élevées. L'énergie des surfaces traitées par le silane acide est comparable à celle des substrats DP.

Les énergies des surfaces traitées par le silane basique sont légèrement supérieures à celles des surfaces traitées par le silane acide. Ceci est un premier élément de compréhension, qui

corrobore les meilleures performances mécaniques des assemblages mis en œuvre avec le silane basique en comparaison à celles du silane acide (**Figure A.II-13**).

Surface étudiée	DP	Sil-Ac-100	Si-Al-100	Chromatation
γ_S^P mN/m	7 ± 3	$1,0 \pm 0,4$	6 ± 3	18 ± 7
γ_S^D mN/m	24 ± 5	35 ± 1	34 ± 2	36 ± 1
γ_s mN/m	34 ± 1	36 ± 1	40 ± 1	54 ± 7

Tableau A.II-3 : Energies de surface des surfaces sélectionnées

III.2. ADHERENCES SECHES ET HUMIDES

La **Figure A.II-16** compare les adhérences sèches et humides des joints de simple recouvrement mis en œuvre à partir des substrats en acier soumis préalablement aux 4 préparations ou traitements de surface. L'addition d'un traitement de surface a peu d'impact sur l'adhérence initiale des assemblages, en comparaison avec un dépoussiérage poussé. Par contre les traitements de surfaces améliorent considérablement les adhérences humides. A noter que les performances mesurées avec le silane basique sont comparables (voire supérieures) à celles de la chromatation, standard actuel en matière de traitement de surface dans l'industrie des pipelines.

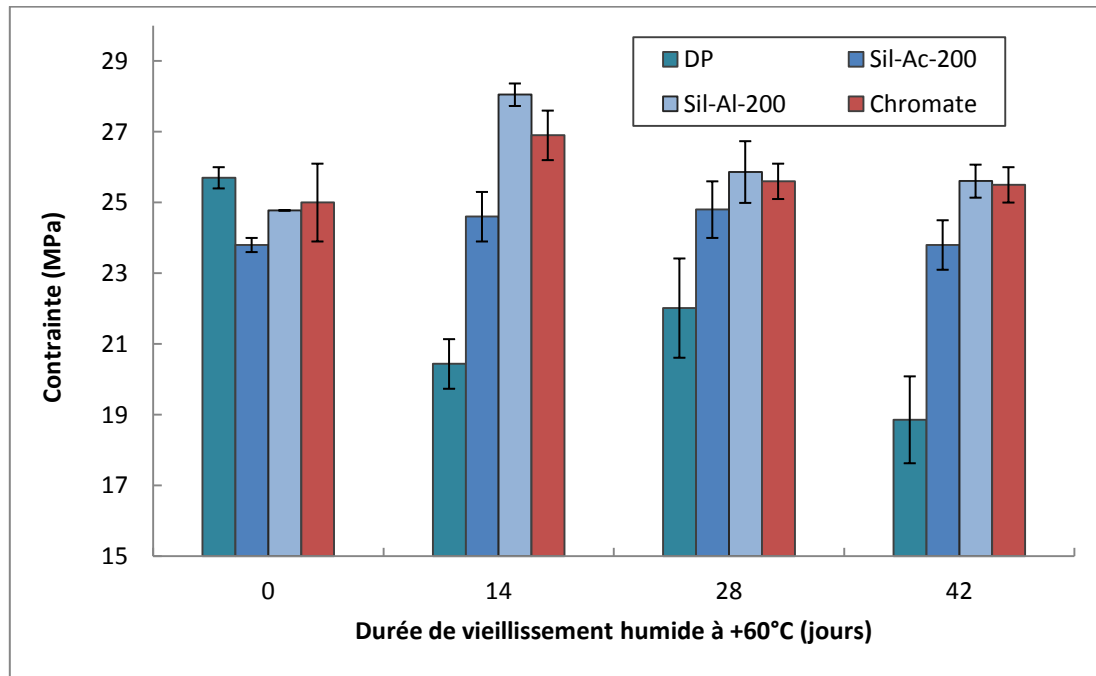


Figure A.II-16 : Effet du traitement de surface sur les adhérences sèches et humides des assemblages

Au vue de ces résultats, les aminosilanes semblent être des alternatives sérieuses aux traitements de chromatation. Néanmoins, il existe aujourd'hui un large choix de primaires

époxy de nature différente et jusqu'ici, l'étude a été menée avec le seul et même primaire époxy de type phénolique. Il est essentiel de déterminer si tous les types de primaires époxy peuvent être associés aux différents types de traitement de surface étudiés ici.

III.3. INFLUENCE DE LA NATURE DU PRIMAIRE EPOXY

III.3.1. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

Quatre primaires époxy ont été retenus pour cette étude. Pour des raisons de confidentialité, ces primaires seront respectivement nommés **A, B, C, D**, le primaire **A** ayant été utilisé pour obtenir les résultats précédents. Le primaire **B** a été choisi pour sa haute T_g et son bon comportement au vieillissement hydro-thermique [7]. Le primaire **C** est connu pour avoir de bonnes performances en service. Enfin, le primaire **D** est choisi pour la nature de son durcisseur (**DICY**), très utilisé dans les systèmes tricouches. Les **DICY** sont connues pour leur forte affinité pour les substrats métallique [52, 53], néanmoins une sensibilité particulière à l'absorption d'eau est observée pour ces produits [54].

Les techniques expérimentales utilisées (**Annexes III-VII**) ainsi que les caractéristiques principales des systèmes époxy poudre étudiés sont détaillées dans le **Tableau A.II-4**. Les suivis de réticulation des primaires de type DICY (D) et phénolique (A) sont respectivement détaillés en **Annexes IV**.

Primaire	A	B	C	D
Résine commune <i>IR, Pyrolyse GCMS</i>	DGEBA			
Durcisseur <i>IR, Pyrolyse GCMS</i>	Phénolique		Amine	DICY
Taux de charges (%) <i>ATG</i>	27	26	29	31
Nature des charges communes <i>IR, MEB/EDX</i>	BaSO ₄ ; SiO ₂ ; Alumine et Talc			
Nature des charges spécifiques <i>IR, MEB/EDX</i>	Oxyde de fer	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Oxyde de chrome ▪ Dioxyde de titane 		<ul style="list-style-type: none"> ▪ Wollastonite ▪ Dioxyde de titane
Formes et tailles des charges <i>MEB</i>	Sphérique : 1 à 20 µm			Lamellaire : 3 à 60 µm
Tg (°C) <i>DSC</i>	104	128	101	107

Tableau A.II-4 : Méthodes de caractérisations et caractéristiques physico-chimiques des primaires époxy

Tous les primaires ont un taux de charges d'environ 30%. Les charges sont dispersées de manière homogène dans les films (**Figure A.II-17**). Les primaires **A**, **B**, et **C** sont constitués de charges sphériques dont le diamètre varie entre 1 et 20 μm . Des agglomérats de plus grosses tailles (50 μm environ en largeur) sont observés avec les primaires **A** et **C**. Le primaire **D** se démarque des autres résines par la présence de charges lamellaires, dont la longueur varie entre 3 et 60 μm .

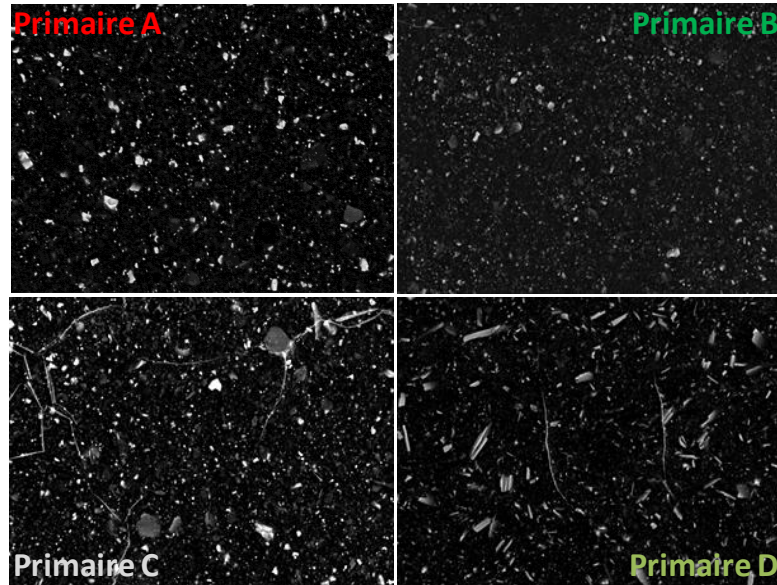


Figure A.II-17 : Observations MEB de la surface des films libres réticulés; SE-15 kV ; Grandissement: x 500
 Les mesures de viscosité des FBE effectuées au rhéomètre rotatif en géométrie plan-plan (**Annexe VIII**), ont mises en évidence des cinétiques de réticulation comparables pour tous les primaires.

Les prises en eau des films libres ont été mesurées par suivi gravimétrique (**Annexe IX**). Les pourcentages d'eau à saturation des primaires après immersion dans l'eau déminéralisée à 60°C, ainsi que les coefficients de diffusion déterminés à partir du modèle de Langmuir [55] sont présentés dans le **Tableau A.II-5**. Les pourcentages d'eau absorbés par les résines sont faibles et varient entre 1 et 2,5%. Les coefficients de diffusion (D) des primaires sont comparables et sont de l'ordre de $5.10^{-13} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ [7].

Primaire	A	B	C	D
% d'eau à saturation	1,6	2,3	2,4	1,3
D ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) - Langmuir	$4,8.10^{-13}$	$4,4.10^{-13}$	$6,2.10^{-13}$	$4,9.10^{-13}$

Tableau A.II-5 : Pourcentages d'eau à saturation après vieillissement humide des primaires époxy dans l'eau déminéralisée à +60°C et coefficients de diffusion

Les mesures de T_g en DSC modulée (**Annexe VII**) ont mis en évidence une forte plastification des primaires, notamment du primaire **B** (haute T_g). Les T_g humides mesurées à saturation

varient entre 85 et 90°C. Après désorption (16 heures dans une étuve sous vide à 40°C), une réversibilité globale des propriétés thermiques de tous les primaires est observée. La **Figure A.II-18** présente, à titre d'exemple, l'évolution des T_g du primaire **D** en fonction de la durée du vieillissement humide à +60°C, ainsi qu'après désorption. Des évolutions similaires sont mesurées avec les primaires **A**, **B** et **C**.

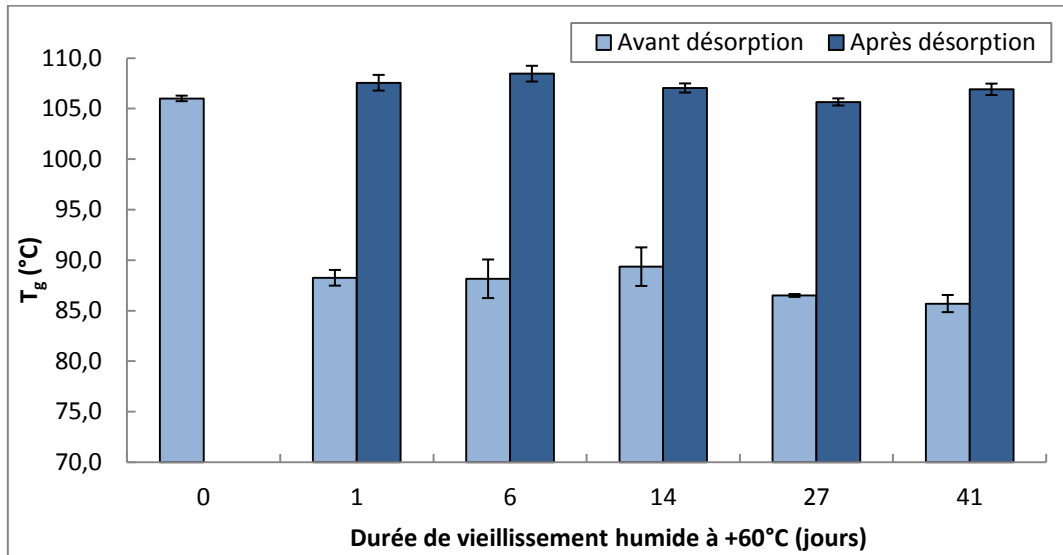


Figure A.II-18 : Evolution de la température de transition vitreuse du primaire D au cours du vieillissement humide en eau déminéralisée à +60°C ainsi qu'après désorption (MDSC à 2°C/min)

Cette étude nous a permis de mieux connaître les caractéristiques physico-chimiques des peintures poudres industrielles employées. Des taux de charges classiques pour ce type d'application (30%) sont retrouvés. Pour tous les FBE, des temps de gels comparables sont mesurés. Les primaires absorbent peu d'eau au cours du vieillissement humide à +60°C (< 2,5%) et la réversibilité globale de leurs propriétés thermiques est mise en évidence.

III.3.2. ADHERENCES SECHES ET HUMIDES

Les adhérences sèches et humides des quatre primaires époxy sont mesurées. Des éprouvettes de simple recouvrement sont mises en œuvre à partir de trois états de surface de l'acier distincts : des surfaces préparées selon le protocole « dépolissage poussé », des surfaces traitées par l'aminosilane acide réticulé à 200°C (cf. II.2.1) ou des surfaces traitées par la chromatation.

II.3.2.1 SUBSTRATS PREPARES SELON LE PROTOCOLE «DEPOUSSIERAGE POUSSE»

L'adhérence des primaires **A**, **B** et **D** diminue au cours du vieillissement, tandis qu'elle est constante pour le primaire **C** (**Figure A.II-19**). La stabilité de l'adhérence du primaire **C**

corrobore le bon retour terrain de ce primaire. Après 42 jours de vieillissement, le pourcentage de perte d'adhérence des primaires **A** et **B** est autour de 25%, tandis qu'il est de 20% pour le primaire **D**.

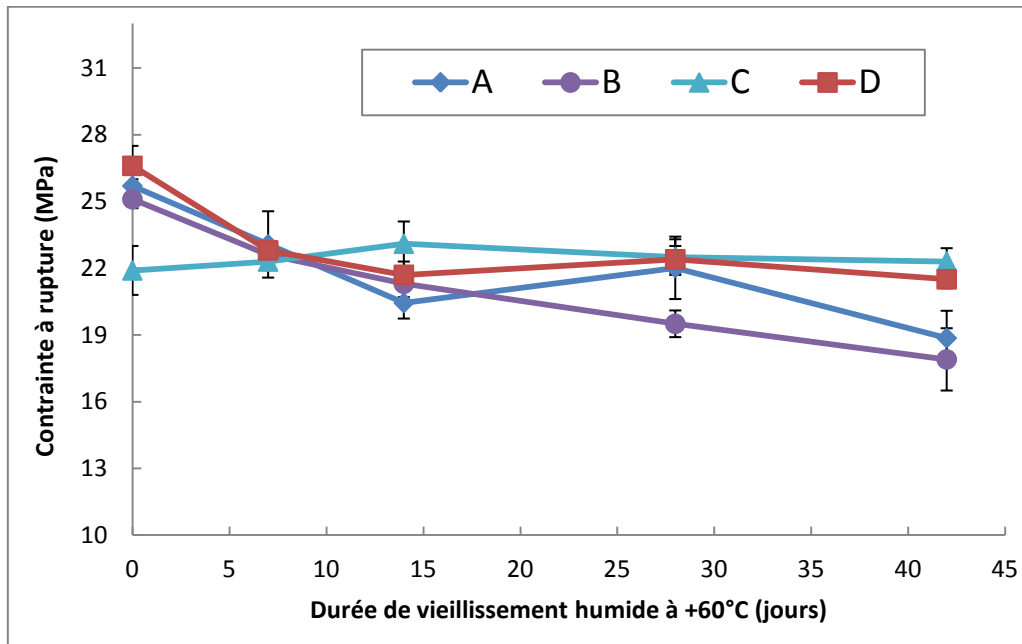


Figure A.II-19 : Adhérences sèches et humides des primaires époxy appliqués sur substrats préparés selon le protocole « dépoussiérage poussé »

La Figure A.II-20 présente les faciès de rupture correspondant aux joints non vieillis et aux joints vieillis durant 42 jours dans de l'eau déminéralisée à +60°C.

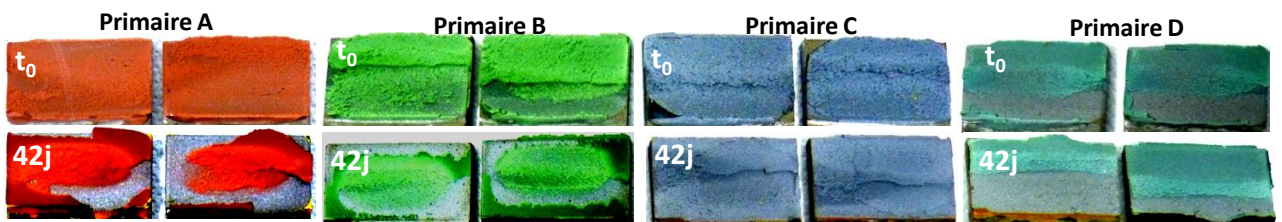


Figure A.II-20 : Faciès de rupture des primaires appliqués sur substrats DP avant et après vieillissement humide à +60°C

Nous nous sommes attachés à estimer les fractions de rupture cohésive à l'aide d'un logiciel d'analyse d'images (Image J). Cette fraction cohésive est estimée en pourcentage (p) et calculée selon l'Equation A.II-3. y correspond à la somme des aires cohésives des deux substrats en acier issus de la rupture d'une éprouvette de simple recouvrement, tandis que x est une constante égale à de la surface de recouvrement d'un substrat (3,125 cm²).

$$p = \frac{y - x}{x} \times 100$$

Equation A.II-3

Pour mieux illustrer notre propos, la **Figure A.II-21** présente des cas particuliers des faciès de rupture correspondant à 2 valeurs extrêmes possibles pour p . La rupture mixte correspond à des valeurs de p comprises entre 0 et 100%.

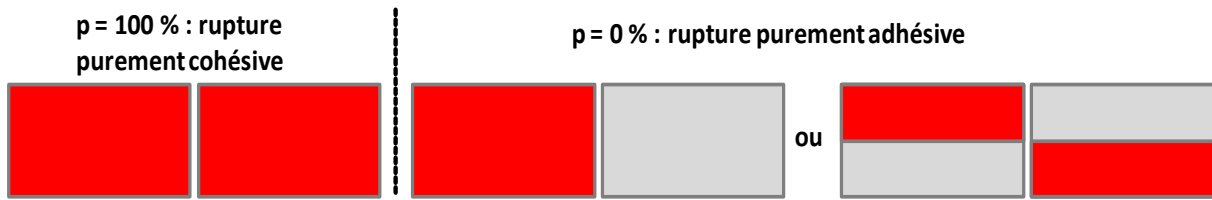


Figure A.II-21 : Représentation schématisques de faciès de rupture

Ainsi, la **Figure A.II-22** présente l'évolution des fractions cohésives associées aux primaires époxy au cours du vieillissement humide. Pour chacun des primaires étudiés, les évolutions des aires cohésives sont cohérentes avec les adhérences mesurées. La rupture des primaires **A** et **B** est purement cohésive au temps initial, puis elle devient mixte avec une fraction cohésive qui diminue linéairement au cours du vieillissement. Cette diminution est caractéristique d'une cohésion de moins en moins importante de l'assemblage, à cause de la destruction progressive des liaisons secondaires acier/FBE. La rupture du primaire **C** est purement cohésive, quelle que soit la durée de vieillissement. Enfin, la rupture du primaire **D** est déjà mixte au temps initial avec une fraction cohésive minoritaire de l'ordre de 35%. La fraction cohésive diminue linéairement durant les 14 premiers jours de vieillissement pour atteindre 12%, puis se stabilise.

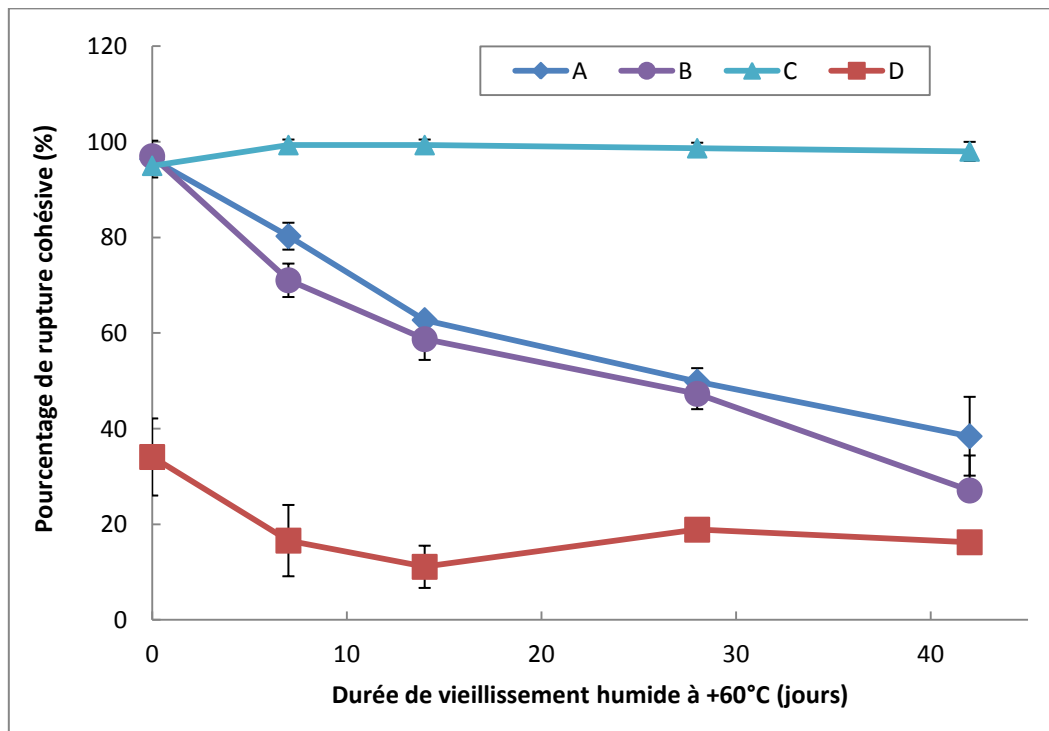


Figure A.II-22 : Evolution du pourcentage d'aire cohésive des primaires époxy appliqués sur des substrats préparés selon le protocole «dépoussiérage poussé»

Il faut noter que l'aire cohésive réelle est sous estimée par l'analyse de photos des faciès de rupture avec le logiciel d'analyse d'images. L'analyse MEB nous permet d'observer à de plus forts grossissements les zones cohésives et adhésives et l'analyse EDX associée nous permet d'identifier les éléments présents en surface, de quantifier leurs pourcentages relatifs et donc d'observer la répartition relative des éléments détectés en surface. Ainsi, les cartographies chimiques réalisées par EDX sur des zones où la rupture semblait adhésive à l'œil nu montrent la présence de résidus de primaires époxy restés ancrés dans les aspérités du substrat.

La **Figure A.II-23** montre, à titre d'exemple, les surfaces métalliques d'éprouvettes de simple recouvrement préparées selon le protocole dépoussiérage poussé, qui semblaient adhésives à l'œil nu dans le cas des primaires **B** et **D** vieillies 42 jours. On y observe la présence résiduelle du primaire époxy traduit par une concentration importante en carbone (en vert).

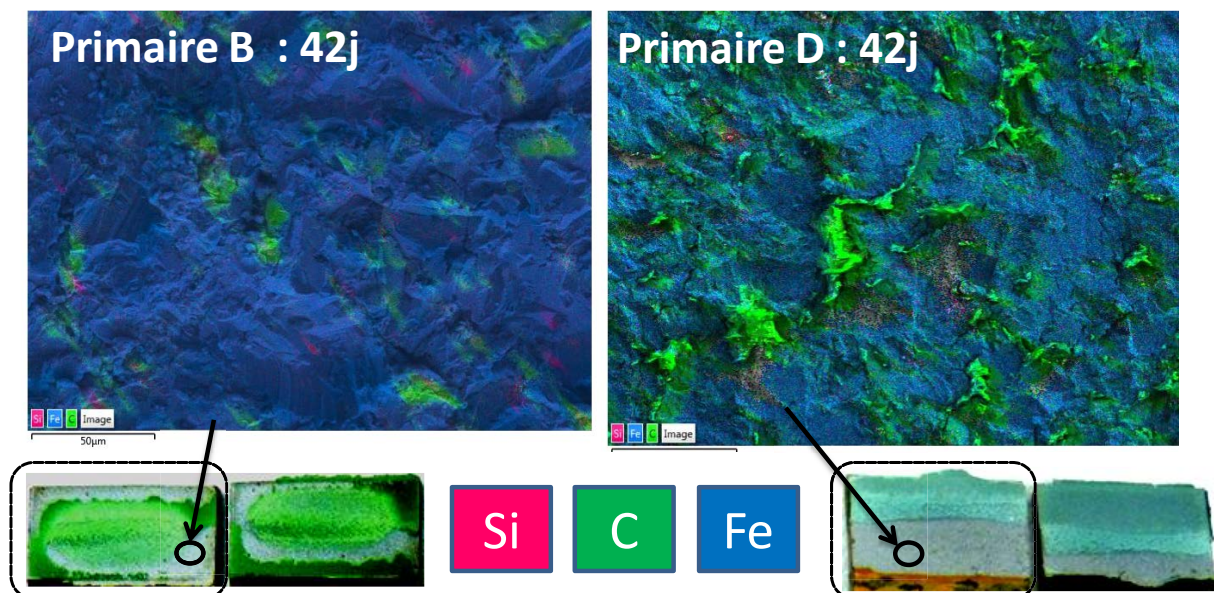


Figure A.II-23 : Cartographie EDX des surfaces métalliques dans le cas des primaires B et D après 42 jours de vieillissement humide à +60°C. Les éléments, Si, C et Fe sont superposés sur ces images
ES-4kV, aire analysée : 230 x 170 µm², durée d'acquisition : 16 heures

Il faut souligner que, contrairement aux résultats de Legghe [7] obtenus sur un primaire époxy à base de DICY de composition voisine, aucune décohésion charge/matrice n'a pu être mise en évidence par analyse MEB (**Figure A.II-24**). Ici, le paramètre clé pilotant l'adhérence des assemblages semble être l'interface acier/FBE, qui apparaît particulièrement fragile dans le cas du primaire **D**, même avant vieillissement. La formulation spécifique de ce primaire pourrait en être la cause.

Quel que soit le primaire utilisé, sur des substrats préparés selon le protocole « dépoussiérage poussé », de bonnes adhérences sèches sont mesurées (>20 MPa). Les adhérences sèches des primaires **A**, **B** et **D** sont comparables et supérieures à celles du

primaire **C**. Par contre au cours du vieillissement humide, l'adhérence humide du primaire **C** reste stable, alors que celles des primaires **A**, **B** et **D** diminuent plus ou moins fortement et deviennent comparables ou inférieures à celles du primaire **C**.

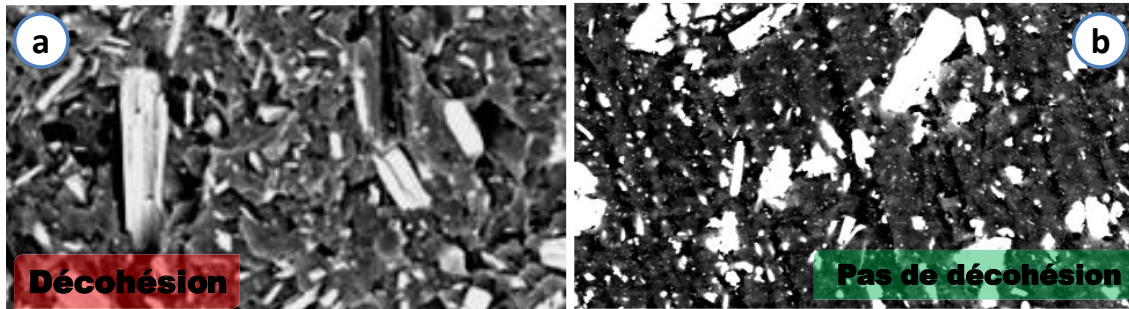


Figure A.II-24 : Images MEB sur la tranche des films des primaires DICY après vieillissement humide en eau déminéralisée. Image MEB après 1 mois d'immersion à +70°C d'après [7](a). Image MEB du primaire D après 1 mois d'immersion à +60°C (b)

Il faut noter que malgré les bons niveaux d'adhérence initiale du primaire **D**, la rupture est déjà majoritairement adhésive au temps initial, ce qui indique déjà de moins bonnes propriétés cohésives du joint au temps initial.

II.3.2.2 SUBSTRATS TRAITÉS PAR CHROMATATION

La **Figure A.II-25** montre que d'excellentes adhérences sèches et humides sont mesurées, quel que soit le primaire considéré (>20 MPa). Les adhérences initiales des primaires **A** et **B** sont maintenues au cours du vieillissement. Après 35 jours de vieillissement humide à +60°C, Le pourcentage de perte d'adhérence des primaires **C** et **D** est d'environ 15%.

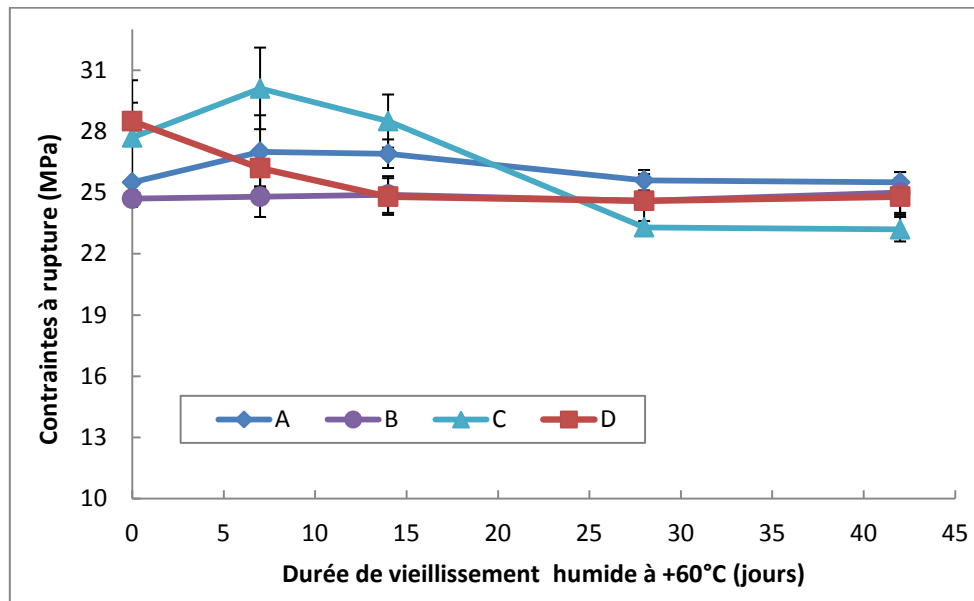


Figure A.II-25 : Adhérences sèches et humides des primaires époxy appliqués sur substrats traités par chromatation

La **Figure A.II-26** présente l'évolution des fractions cohésives associées aux primaires époxy au cours du vieillissement humide. Quelle que soit la durée de vieillissement humide, la rupture est purement cohésive pour les primaires **A** et **C**. La rupture du primaire **B** reste purement cohésive dans le FBE durant les 14 premiers jours de vieillissement, puis elle devient mixte, avec une part cohésive majoritaire (72%). Enfin, la rupture du primaire **D** est majoritairement cohésive au temps initial (80% environ) puis devient purement cohésive après 7 jours de vieillissement humide.

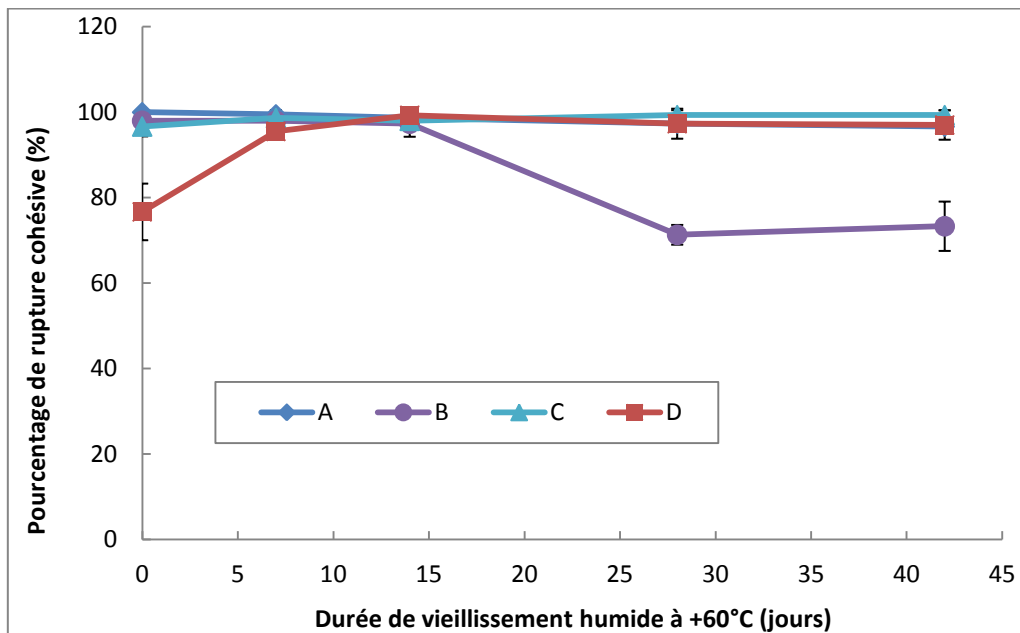


Figure A.II-26 : Evolution du pourcentage d'aire cohésive des primaires époxy appliqués sur des substrats traités par chromatation

Le traitement de chromatation améliore donc la durabilité de tous les primaires étudiés, en comparaison aux performances mesurées sur des substrats préparés selon le protocole «dépoussiérage poussé». Ceci explique sa large utilisation, malgré sa toxicité et l'interdiction certaine de son utilisation dans un futur proche.

II.3.2.3 SUBSTRATS TRAITES PAR L'AMINOSILANE ACIDE

II.3.2.3.1. ADHÉRENCE DES PRIMAIRES

Des joints de simple recouvrement sont réalisés à partir de substrats traités au préalable dans une solution d'aminosilane (pH 4,6) et réticulés à 200°C en raison des meilleurs comportements observés dans ces conditions (cf. II.2.1).

La **Figure A.II-27** présente les évolutions des adhérences des 4 primaires sélectionnés. D'excellentes adhérences sont mesurées au temps initial (> 20 MPa). Ces adhérences sont stables au cours du vieillissement humide à +60°C des primaires **A**, **B**, **C**. Par contre,

l'adhérence du primaire **D** diminue de manière brutale après vieillissement humide. L'adhérence initiale est de 22 MPa. Elle tombe à 15 MPa après 7 jours de vieillissement humide et n'est plus que de 13 MPa après 42 jours de vieillissement humide, soit une perte globale de plus de 40% de sa tenue mécanique.

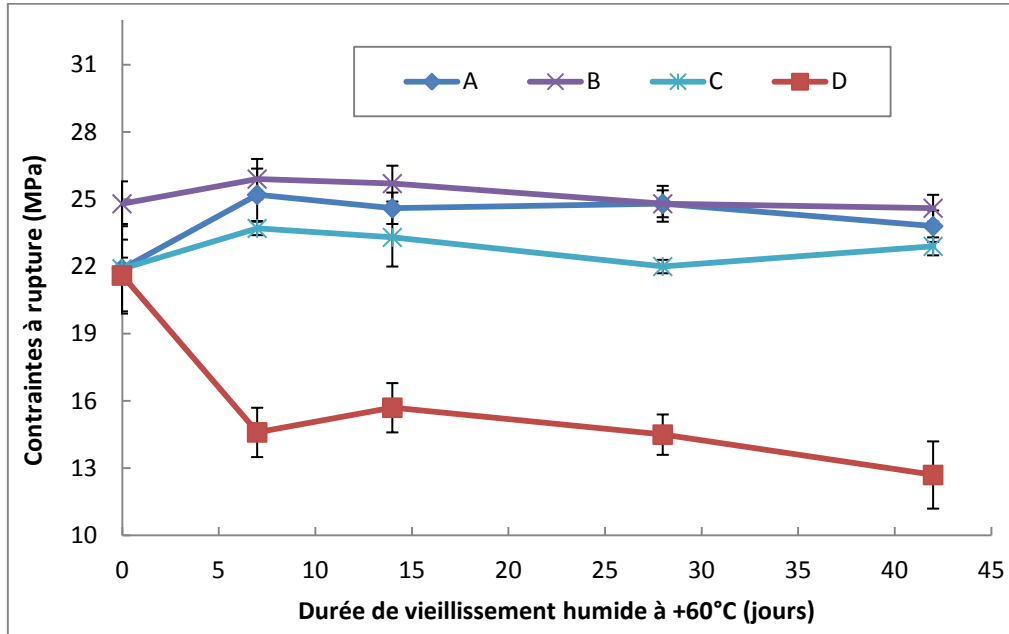


Figure A.II-27 : Adhérences sèches et humides des primaires époxy appliqués sur substrats traités par le Sil-Ac-200

La **Figure A.II-28** présente l'évolution des fractions cohésives associées aux primaires époxy au cours du vieillissement humide.

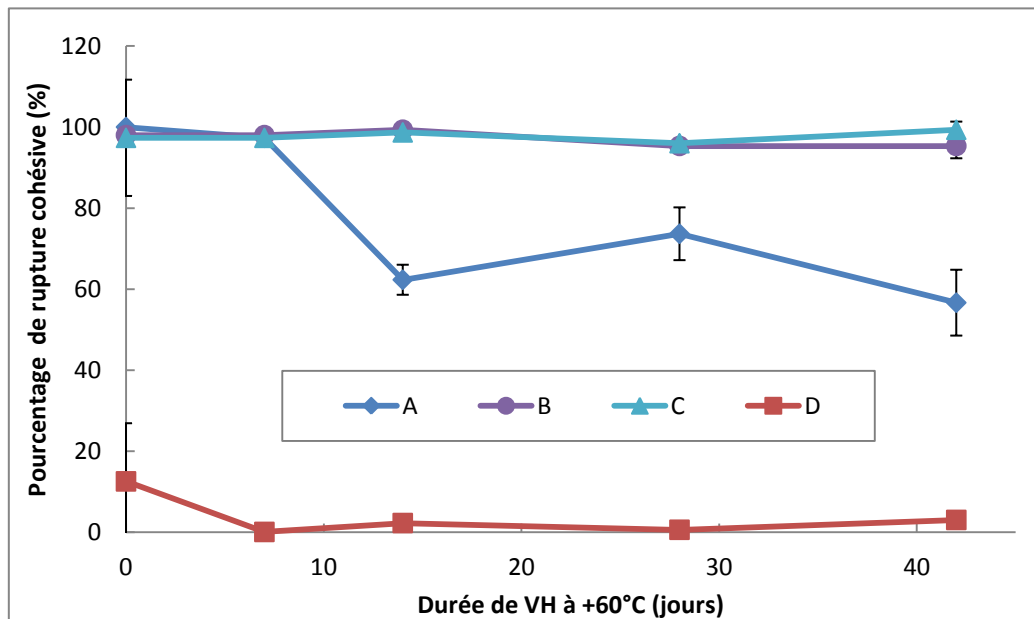


Figure A.II-28 : Evolution du pourcentage d'aire cohésive des primaires époxy appliqués sur des substrats traités par le sil-Ac-200

La rupture est cohésive dans le primaire **A** durant les 7 premiers jours de vieillissement humide, puis devient mixte avec une fraction cohésive majoritaire. Quelles que soient les durées de vieillissement humide, la rupture reste purement cohésive dans l'époxy avec les primaires **B** et **C**. Avec le primaire **D**, la rupture est déjà majoritairement adhésive au temps initial avec une aire cohésive estimée à 12 % au temps initial. Dès 7 jours de vieillissement humide, la rupture dans le cas du primaire D devient purement adhésive.

Le traitement aminosilane semble donc être un substitut potentiel en vue du remplacement du traitement de chromatisation pour l'amélioration de la durabilité des assemblages mis en œuvre avec les primaires A, B ou C. Par contre l'aminosilane montre ses limites avec le primaire D.

II.3.2.3.2. ETUDE DU LIEU DE RUPTURE DU PRIMAIRE D

Le primaire **D** associé au traitement silane présente un comportement particulier. En effet, une rupture majoritairement adhésive est obtenue même sur des éprouvettes non vieilles. Dans le but de comprendre les mécanismes de dégradation des assemblages au cours du vieillissement humide, il est essentiel de déterminer de manière précise le lieu de la rupture adhésive. S'agit-il d'une rupture à l'interface silane/acier ou d'une rupture à l'interface silane/primaire ?

Pour répondre à cette question, nous nous sommes appuyés sur le MEB, associée à l'analyse EDX, ainsi que sur la cartographie X des surfaces. Une méthode originale de caractérisation de l'interface de rupture est développée. Des analyses de surfaces sont effectuées sur les surfaces des substrats suivants :

- ✓ substrat en acier nu préparé selon le protocole DP (**Tableau A.II-1**).
- ✓ Substrats en acier nu traité par le Sil-Ac-200 (**II.2.1**).
- ✓ Substrats provenant de la séparation des éprouvettes d'assemblages acier/Sil-Ac-200/FBE **D** (**Figure A.II-29**).

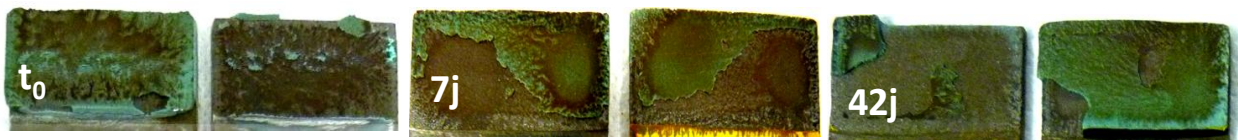


Figure A.II-29 : Facies de rupture du primaire D appliqué sur substrats traités par le Sil-Ac-200, avant et après 42 jours de vieillissement humide a +60°C

Les pourcentages massiques des éléments fer, silicium et carbone ont été déterminés. Le fer est le traceur du substrat en acier. Le silicium n'est pas un traceur propre à l'aminosilane, car la wollastonite (CaSiO_3) est une des charges du primaire **D** (cf. **Tableau A.II-4**). Néanmoins, les analyses réalisées sur le substrat en acier recouvert uniquement par l'aminosilane

permettront de quantifier le pourcentage massique de silicium propre à la couche de silane, dans les conditions d'analyse choisies. De même, l'élément carbone n'est pas un traceur propre au primaire époxy, car il est présent dans l'aminosilane et il est aussi détecté sur le substrat en acier. Les analyses effectuées sur le substrat en acier nu, permettront de quantifier la proportion de carbone attribuable au substrat.

L'aminosilane étant déposé en couche fine, il s'est avéré pertinent de travailler à de faibles tensions d'accélération pour avoir une meilleure sensibilité au dépôt de silane. En effet les électrons incidents (primaires) pénètrent d'autant plus sous la surface qu'ils sont fortement accélérés et que la matière est peu dense. La **Figure A.II-30** met en évidence l'influence de la tension d'accélération sur la quantité de silicium détectée sur la surface d'un substrat en acier traité par le Sil-Ac-200. Les analyses sont effectuées sur 3 zones en surface suffisamment éloignées les unes des autres (pas de recouvrement). Les quantifications des pourcentages massiques sont effectuées sur tous les éléments détectés en surface.

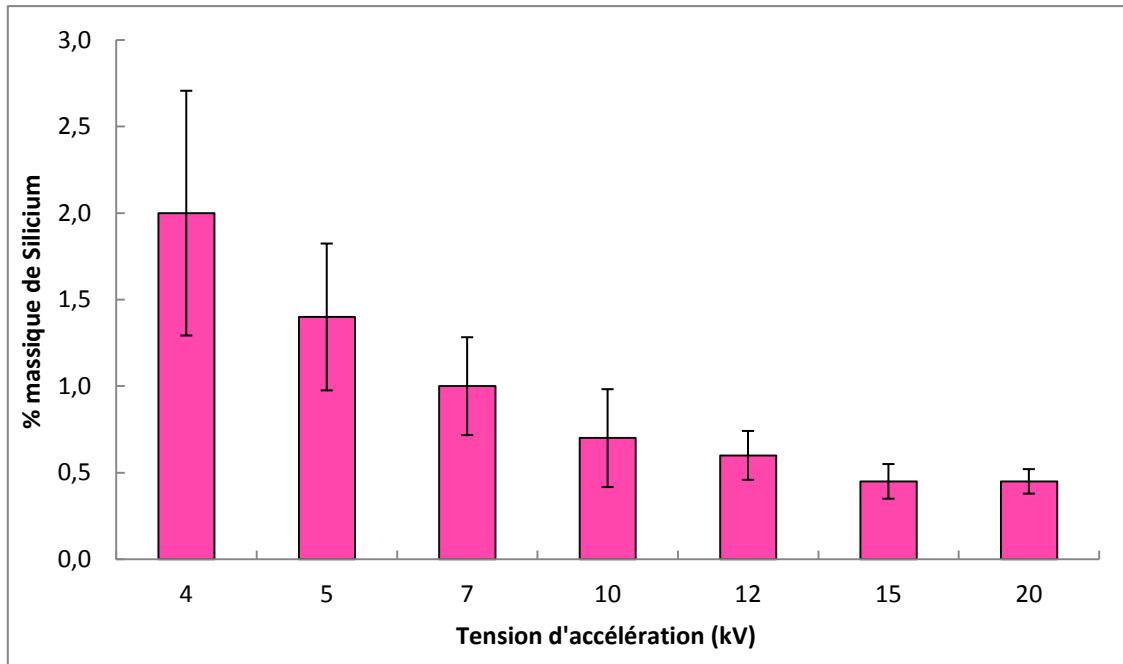


Figure A.II-30 : Influence de la tension d'accélération sur la quantité de silicium détectée en surface d'un substrat en acier traité par le Sil-Ac-200 (aire analysée : 3 × 2 mm²)

La meilleure sensibilité à l'élément silicium est obtenue avec une tension d'accélération égale à 4 kV. Ce sera la tension commune à toutes les analyses.

Des cartographies EDX sont effectuées sur les zones adhésives du primaires. La **Figure A.II-31** montre que des résidus importants d'époxy sont détectés sur des zones qui semblent adhésives à l'œil nu.

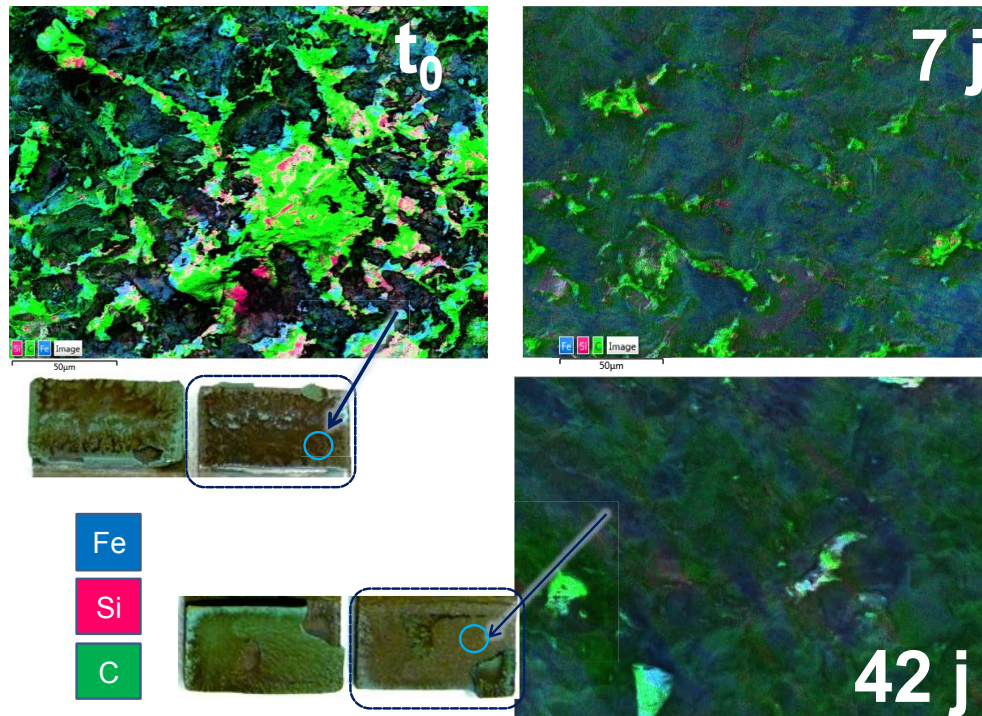


Figure A.II-31 : Evolution des cartographies EDX des zones adhésives du primaire D ; Superposition des éléments Fe, C et Si ; SE-4kV, Aire analysée : $230 \times 170 \mu\text{m}^2$, Durée d'acquisition : 16 heures

Les **Figure A.II-32**, **Figure A.II-33** et **Figure A.II-34** récapitulent les résultats des analyses EDX. La quantité de carbone détectée sur les surfaces de recouvrement des joints de simple recouvrement est largement supérieure à celle de l'acier nu ou traité par le Sil-Ac-200. Les évolutions de l'élément carbone peuvent alors être assimilées à celles du primaire époxy. Le pourcentage massique de l'élément carbone diminue progressivement au cours du vieillissement (**Figure A.II-33**). Il reste donc de moins en moins de résidus du primaire époxy sur les surfaces au fur et à mesure du vieillissement, ce qui est en accord avec les cartographies EDX (**Figure A.II-31**). Au cours du vieillissement du primaire **D**, le lieu de rupture se rapproche progressivement de l'interface époxy/silane.

Comme il reste de moins en moins de primaire époxy résiduel sur les substrats vieillis, dans les mêmes conditions d'analyse, les électrons vont pénétrer plus profondément dans le substrat et la proportion de fer détecté augmente (**Figure A.II-32**). Par ailleurs les fractions de silicium détectées sur les surfaces adhésives du primaire **D** sont toujours supérieures à celles de l'acier nu et inférieures ou égales à celle du Si-Ac-200. Les évolutions de l'élément silicium peuvent alors être assimilées à celles de l'aminosilane. Au fur et à mesure du vieillissement, la fine couche d'aminosilane est mieux détectée en surface. Après 42 jours de vieillissement, le pourcentage de silicium détecté est comparable au système acier/Sil-Ac-200 non vieilli. Les zones adhésives apparentes correspondent alors à une rupture à l'interface silane/époxy.

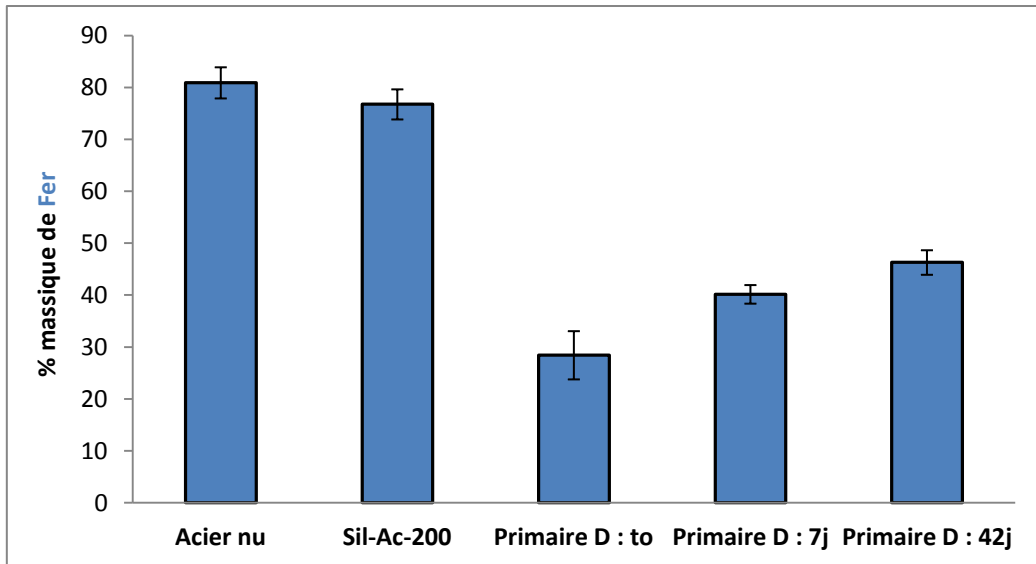


Figure A.II-32 : Pourcentages massiques de Fer détecté sur les cinq substrats sélectionnés

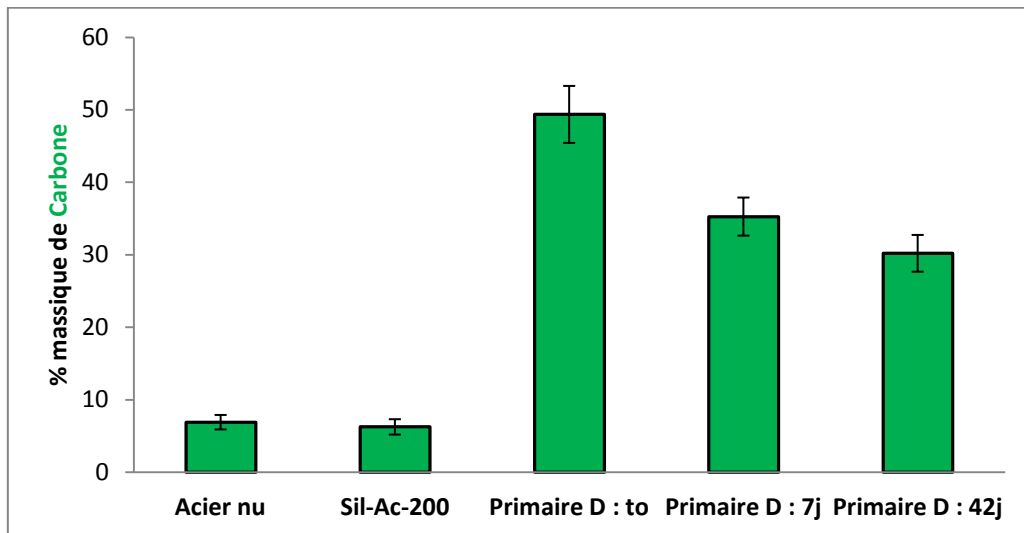


Figure A.II-33 : Pourcentages massiques de Carbone détecté sur les cinq substrats sélectionnés

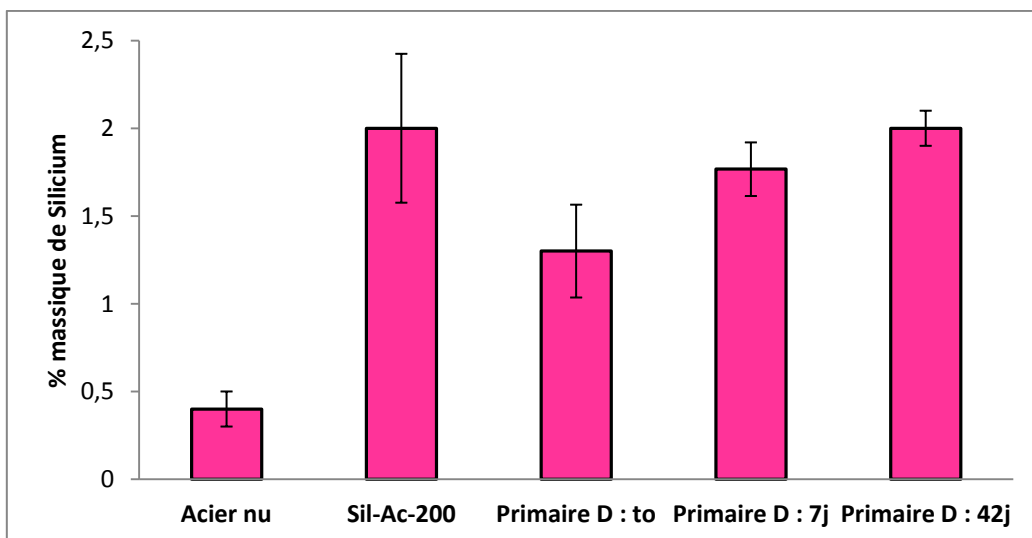


Figure A.II-34 : Pourcentages massiques de Silicium détecté sur les cinq substrats sélectionnés

Ces analyses démontrent que le lieu de la rupture adhésive du primaire D est à l'interface époxy/silane et non à l'interface acier/silane. Les raisons de la fragilité de cette interface sont à rechercher dans la compatibilité entre le silane et la formulation spécifique de ce primaire.

IV. CONCLUSION

Ce travail démontre l'intérêt des préparations et traitements de surface pour l'amélioration de l'adhérence des assemblages acier/époxy. Les préparations de surface permettent d'obtenir un degré de propreté et une rugosité. Ces deux éléments maximisent les forces de liaison et donc l'adhérence du revêtement. Le revêtement résiste alors mieux dans des environnements agressifs. Les essais effectués sur substrats polis miroir ont mis en évidence qu'une certaine rugosité est nécessaire pour garantir la durabilité des assemblages. Si l'adhérence initiale des substrats lisses est acceptable ($\cong 20\text{MPa}$), cette adhérence diminue de manière catastrophique au cours du vieillissement hydro-thermique. Ces résultats vont dans le sens d'une interface formée majoritairement de liaisons secondaires sensibles à la présence d'eau. La rugosité permet d'obtenir des adhérences supérieures à celles sur substrats lisses, de ralentir les effets du vieillissement humide et donc de prolonger la durée de vie du système. D'autre part, la chromatisation ou l'application d'un aminosilane sur l'acier permettent d'améliorer de façon significative l'adhérence humide des assemblages acier/FBE.

Notre travail confirme que le traitement aminosilane est un candidat potentiel en vue du remplacement du traitement toxique de chromatisation. Dans de bonnes conditions d'application, les adhérences sèches et humides des silanes sont comparables (voire supérieures) à celles de la chromatisation. Les trois paramètres clés qui conditionnent l'efficacité de la solution d'aminosilane sont la concentration du bain (et donc l'épaisseur du film de silane), le pH et la température de réticulation. Les meilleures adhérences sont mesurées sur des couches de silane de faible épaisseur. Le pH du bain d'aminosilane ne semble pas être le paramètre le plus critique pour nos systèmes spécifiques. En effet les traitements acide et basique contribuent tous deux à une amélioration de la durabilité des assemblages. Nous nous attendions néanmoins à ce que les performances des assemblages réalisés avec le silane acide (pH=4,6) soient supérieures à celles du silane basique (pH=10,6). En effet, la littérature démontre que la bonne orientation des groupements amines vers les groupements oxiranes du primaire époxy est favorisée lorsque le pH du bain d'aminosilane est inférieur au point isoélectrique du substrat (PIE de l'acier $\cong 6,5-6,8$). Cependant, les meilleures adhérences sèches et humides sont mesurées avec le silane basique. De plus, les hautes températures auxquelles sont mis en œuvre les revêtements tricouches des pipelines semblaient a priori être le facteur le plus critique vis à vis de l'efficacité des aminosilanes, ces agents de couplages étant sensibles à la chaleur. Pourtant, les meilleures adhérences sèches

et humides ont été mesurées sur des assemblages où la réticulation préalable du silane était effectuée à 200°C.

Pour progresser dans la compréhension de ces résultats inattendus, il paraît nécessaire de s'intéresser de manière plus approfondie à l'influence du pH et de la température sur les propriétés du film de silane, ainsi qu'à la chimie de l'interface (interphase) silane/époxy. Ce sera le propos du troisième chapitre.

Enfin, contrairement au traitement de chromatisation, l'aminosilane ne peut être associé à tous les types de primaires époxy poudre étudiés. Le traitement de chromatisation améliorerait les durabilités de tous les primaires, alors que l'addition d'aminosilane s'est avérée bénéfique uniquement pour trois primaires époxy parmi les quatre étudiés. Le traitement silane n'est pas du tout adapté au seul système époxy étudié à base de DICY : les adhérences initiales des systèmes acier/silane/époxy-DICY sont inférieures à celles des assemblages acier/époxy-DICY et le vieillissement hydro-thermique amplifie cet écart. Le lieu de rupture pour ce système étant proche de l'interface silane-époxy, on peut supposer que le comportement médiocre des assemblages acier/silane/époxy-DICY est lié à une ségrégation du durcisseur DICY à l'interface silane/FBE qui pourrait sensibiliser cette interface. Des analyses complémentaires seraient nécessaires pour valider cette hypothèse.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **Cognard P.** *Collage des métaux-Généralités, Caractéristiques*. Techniques de l'Ingénieur, **2003**, bm7 620.
- [2] **Mc Bain JW, Hopkins DG.** *On adhesives and adhesive action*. Journal of Physical Chemistry, **1925**, 29, 188-204.
- [3] **Packham DE.** *The Mechanical Theory of Adhesion-Changing Perceptions 1925-1991*. The Journal of Adhesion, **1992**, 39, 137-144.
- [4] **Sargent JP.** *Adherent surface morphology and its influence on the peel strength of adhesive joints bonded with modified phenolic and epoxy structural adhesives*. International Journal of Adhesion and Adhesives, **1994**, 14, 21-30.
- [5] **Kinloch AJ.** Review. *The science of adhesion, Part 1 Surface and interfacial aspects*. Journal of materials science, **1980**, 15, 2141-2166.
- [6] **Hitchcock SJ, Carroll NT, Nicholas MG.** *Some effect of substrate roughness on wettability*. Journal of Materials Science, **1981**, 16, 714-732.
- [7] **Legghe E.** *Etude des paramètres et des mécanismes conditionnant l'adhérence entre un primaire époxy et un substrat acier : cas des revêtements tricouches de pipelines*. Thèse de l'Université du Sud Toulon Var, **2009**.
- [8] **Bascom WB, Patrick RL.** *The surface chemistry of bonding metals with polymer adhesives*. Adhesives ages, **1974**, 25-32.
- [9] **Pereira AM, Ferreira JM, Antunes FV, Bartolo PJ.** *Analysis of manufacturing parameters on the shear strength of aluminium adhesive single-lap joints*. Journal of Materials Processing Technology, **2010**, 210, 610-617.
- [10] **Sancaktar E, Gommatam R.** *A study on the effects of surface roughness on the strength of single lap joints*. Journal of Adhesion Science and Technology, **2001**, 15, 97-117.
- [11] **Tchoquessi MR, Lanarde L.** *Campagne expérimentale pour la qualification des primaires époxydes utilisés sur les systèmes de revêtement polyéthylène tri-couches du réseau de GRTgaz*. Rapport interne GDF SUEZ M.DRX.TTP.2009.0331, **2009**.
- [12] **Meunier P.** *Le décapage à l'eau sous très haute pression*. Eurocoat 99, **1999**, 643-654.

- [13] **Denhez J.J.** *Le décapage au jet d'eau à très haute pression*. Surfaces, **1996**, 266, 32- 34.
- [14] **Momber AW.** *Hydroblasting and Coating of Steel structure*. Elsevier, **2003**.
- [15] **Cognard J.** *Science et technologie du collage*. Presses polytechniques et universitaires romandes, **2000**.
- [16] **Legghe E, Aragon E, Belec L, Margailan A, Melot D.** *Correlation between water diffusion and adhesion loss: Study of an epoxy primer on steel*. Progress in Organic coatings, **2009**, 66, 276-280.
- [17] **Gigandet MP.** *Conversion chromique noire sur dépôts électrolytiques de zinc pur et zinc alliés. caractérisation, formation et comportement de la couche par analyse statistique*. Thèse de l'Université de Franche Comté, **1995**.
- [18] **Campestrini P, Van Westing EPM, de Wit JHW.** *Influence of surface preparation on performance of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminium alloy: Part I: nucleation and growth*, Electrochimica acta, **2001**, 46, 2553-2571.
- [19] **Lu G, Ada E, Zangari G.** *Investigations of the effect of chromate conversion coatings on the corrosion resistance of Ni-based alloys*. Electrochimica acta, **2004**, 49, 1461-1473.
- [20] **Ivanova V, Raichevsky G, Vitkova ST, Nikolova M.** *Protective ability of chromate passive films on electrodeposited zinc-tin alloys*. Surface and Coatings technology, **1996**, 82, 232-238.
- [21] **Fourche G.** *An overview of the basic aspects of polymer adhesion - Part II : Application to surface treatments*. Polymer Engineering and Science, **1995**, 35, 968-975.
- [22] **Song YK, Mansfeld F.** *Corrosion protection of galvanized steels by cerium-based conversion coatings*. Eurocorr **2005**, paper 141.
- [23] **Alanazi NM, Leyland A, Yerokhin AL, Matthews A.** *Substitution of hexavalent chromate conversion treatment with a plasma electrolytic oxidation process to improve the corrosion properties of ion vapour deposited AlMg coatings*. Surface and Coatings Technology, **2010**, 205, 1750-1756.
- [24] **Pluddemann.** *Silane Coupling Agents*. 2nd ed; Plenum press: New York, **1991**.
- [25] **Walker P.** *The effect of silanes on paint adhesion and sites of failure*. Surface and Interface Analysis, **1991**, 17, 465 - 470.

- [26] **Naviroj S, Culler SR, Koenig JL, Ishida H.** *Structure and adsorption characteristics of silane coupling agents on silica and E-glass fiber; dependence on pH.* Journal of Colloid and Interface Science, **1984**, 97, 308-317.
- [27] **Pasternack RM, Rivillon Amy S, Chabal YJ.** *Attachment of 3-(Aminopropyl)-triethoxysilane on Silicon Oxide Surfaces: Dependence on Solution Temperature.* Langmuir, **2008**, 24, 12963-12971.
- [28] **Franquet A, De Laet J, Schram T, Terryn H, Subramanian V, Van Ooij WJ, Vereecken J.** *Determination of the thickness of thin silane films on aluminium surfaces by means of spectroscopic ellipsometry.* Thin Solid Films, **2001**, 384,37-45.
- [29] **Gu XH, Xue G, Jiang BC.** *Effect of deposition conditions for γ -aminopropyltriethoxy silane on adhesion between copper and epoxy resins.* Applied Surface Science, **1997**, 115,66-73.
- [30] **Franquet A, Terryn H, Vereecken J.** *Composition and thickness of non-functional organosilane films coated on aluminium studied by means of infra-red spectroscopic ellipsometry.* Thin Solid Films, **2003**, 441, 76-84.
- [31] **Mohseni M, Mirabedini M, Hashemi M, Thompson GE.** *Adhesion performance of an epoxy clear coat on aluminium alloy in the presence of vinyl and amino-silane primers.* Progress in Organic Coatings, **2006**, 57, 307-313.
- [32] **Deflorian F, Rossi S, Fedrizzi L, Fedel M.** *Characterization of silane pretreatment for organic coatings on copper.* Silanes and other coupling agents, **2009**, 5, 65-85.
- [33] **Matienzo LJ, Shaffer DK, Moshier WC, Davis GD.** *Environmental and adhesive durability of aluminium-polymer systems protected with organic corrosion inhibitors.* Journal of Materials Science, **1986**, 21, 1601-1608.
- [34] **Culler SR, Ishida H, Koenig JL.** *FT-IR Characterization of the Reaction at the Silane/Matrix Resin Interphase of Composite Materials.* Journal of Colloid and Interface Science, **1986**, 109, 1-10.
- [35] **Simpson T, Watts J, Zhdan P, Castle J, Digby R.** *A combined atomic force microscopy (AFM)/X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) study of organosilane molecules adsorbed on the aluminium alloy L157-T6.* Journal of Materials Chemistry, **1999**, 9, 2935-2941.
- [36] **Cave NG, Kinloch A.J.** *The Effect of the Silane Deposition Conditions on the durability of Aluminium Joints Pretreated using 3-Aminopropyltrimethoxysilane.* The Journal of Adhesion, **1991**, 34, 175-187.

- [37] **Thiedman W, Tolan FC, Pearce PJ, Morris CEM.** *Silane Coupling Agent as Adhesion Promoters for Aerospace Structural Film Adhesives.* The Journal of Adhesion, **1987**, 22, 197-210.
- [38] **Ondrus DJ, Boerio FJ, Granen KJ.** *Molecular Structure of Polymer/Metal Interphases.* The Journal of Adhesion, **1989**, 29, 27-37.
- [39] **Boerio FJ, Gosselin CA, Dillingham RG, Liu HW.** *Analysis of Thin Films on Metal Surfaces.* The Journal of Adhesion, **1981**, 13, 159-176.
- [40] **Van Ooij WJ, Sabata A.** *Characterization of films of organofunctional silanes by TOFSIMS and XPS.* Journal of Adhesion Science and Technology, **1991**, 5, 843-863.
- [41] **Watts B, Thomsen I, Fabien JR, Dastoor PC.** *Understanding the Conformational Dynamics of Organosilanes: γ -APS on Zinc Oxide Surfaces.* Langmuir, **2002**, 18, 148-154.
- [42] **Brinker CJ, Sherer GW.** *Sol-Gel Science, The Physic and Chemistry of Sol-Gel processing.* Academic Press, Inc, New York, **1990**.
- [43] Landau LD, Levich BG., *Acta Physiochimica U.R.S.S*, **1942**, 17, 42.
- [44] **Boerio FJ, Williams JW.** *Structure and properties of organosilane primers for adhesive bonding.* Applications of Surface Science, **1981**, 7, 19-31.
- [45] **Qiu J, Sakai E, Takarada Y, Murakami S.** *Improving the shear strength by silane treatments of aluminium for direct joining of phenolic resin.* Journal of Materials Processing Technology, **2012**, 212, 2406-2412.
- [46] **Crook RA, Laheru KL, Sinclair JW.** *The use of surface preparations and fillers in the promotion of cohesive failure of EA 946 / aluminium bondlines.* Surface and Coatings Technology, **2001**, 140, 1-10.
- [47] **Chen MA, Xie X, Zhang XM.** *Interactions of BTESPT silane and maleic anhydride grafted polypropylene with epoxy and application to improve adhesive durability between epoxy and aluminium sheet.* Progress in Organic Coatings, **2009**, 66, 40-51.
- [48] **Kosmulski M.** *Chemical Properties of Material Surfaces.* Marcel Dekker, **2001**.
- [49] **Young T.** *An Essay on the Cohesion of Fluids.* Philosophical Transactions, Royal Society, **1805**, 95, 65-87.

[50] **Dupré** . *Théorie mécanique de la chaleur*. Gauthier-Villars, Paris, **1869**.

[51] **Osborne JH**. *Observations on chromate conversion coatings from a sol-gel perspective*. Progress in Organic Coatings, **2001**, 41, 280-286.

[52] **Bracho-Troconis CB, Shanahan MER**. *Adhesion and Crosslinking in Epoxy Resin/SteelAssemblies*. Journal of Adhesion, **1998**, 65, 187-205.

[53] **Boerio FJ, Hong PP**. *Non-destructive characterization of Epoxy/Dicyandiamide interphase using surface-enhanced Raman scattering*. Office of Naval Research, **1989**, Technical Report n° 2.

[54] **Dronskowski R, Liu X**. *Bis(cyanoguanidine)silver(I) nitrate-cyanoguanidine (1/1)*. Acta Crystallographica Section C, **2003**, 59, m243-245.

[55] **Carter HG, Kibler KG**. *Langmuir-type model for anomalous moisture diffusion in composite resins*. Journal of Composite Materials, **1978**, 12, 118-131.

Chapitre III

A decorative graphic consisting of a vertical line on the left and a horizontal line below the text 'Chapitre III', intersecting at the start of the horizontal line.

Propriétés des films de silane et de l'interphase silane/époxy



SOMMAIRE

I. Caractérisation des solutions de silane	99
II. Morphologie des dépôts de silane	102
II.1. Echelle micrométrique : observations au MEB et analyses IRTF	102
II.2. Echelle nanométrique : observations en AFM.....	105
III. Propriétés des films de silane : effets du pH et de la température de réticulation	108
III.1. Evolution des épaisseurs.....	108
III.2. Evolution des taux de condensation	109
III.3. Evolution des propriétés mécaniques	111
IV. Chimie des silanes et réactivité silane/époxy	118
IV.1. Evolution des groupements et des formes chimiques	118
IV.1.1. Identification des groupements chimiques par analyses IRTF	118
IV.1.2. Identification des formes chimiques par analyses XPS.....	121
IV.1.3. Cinétique d'oxydation des groupements amines du silane.....	126
IV.2. Etude de la réactivité entre le silane et le primaire époxy	128
V. Conclusion : identification des facteurs déterminant pour l'adhérence et la durabilité des assemblages acier/silane/FBE.....	133
Références bibliographiques	135

Ce chapitre vise à identifier les facteurs déterminant pour l'adhérence et la durabilité des assemblages acier/silane/FBE. La première partie est consacrée à la caractérisation des précurseurs silanes, de manière à mieux connaître leurs formulations. Nous nous intéresserons ensuite aux influences du pH et de la température de réticulation du silane sur la morphologie et les propriétés des films de silane, que ce soit en termes d'épaisseur, de taux de condensation ou de propriétés mécaniques, mais également sur la nature des groupements chimiques et des formes chimiques du silane. Enfin, la chimie de l'interface silane/époxy sera étudiée. Ces analyses nous permettront de proposer des paramètres clés pilotant les mécanismes d'adhésion impliqués lors de la mise en œuvre d'assemblages acier/silane/FBE.

I. CARACTERISATION DES SOLUTIONS DE SILANE

Les traitements aminosilanes ont été mis au point par un fournisseur industriel. Dans une démarche de compréhension, il était essentiel de mieux connaître leurs formulations. La spectroscopie RMN s'est avérée être la technique la plus appropriée pour caractériser ces produits. Les détails sur les conditions opératoires sont fournis en **Annexe X**.

La **Figure A.III-1** présente les spectres RMN ^1H et ^{13}C du silane acide. Les déplacements chimiques caractéristiques des groupements aminopropyl du 3-aminopropyltriéthoxy silane (γ -APS) sont retrouvés à 0,65, 1,75 et 2,98 ppm pour la RMN ^1H ainsi qu'à 8,1, 18,7 et 41,2 pour la RMN ^{13}C [1-3]. Ces spectres révèlent que le γ -APS est totalement hydrolysé. En effet, les signaux caractéristiques des groupements éthoxysilanes ne sont pas identifiés à 1,24 et 3,84 ppm pour la RMN ^1H ou à 19 et 59,5 ppm pour la RMN ^{13}C [1, 2]. L'hydrolyse du triéthoxysilane génère de l'éthanol dont les signaux caractéristiques sont identifiés à 1,07 et 3,55 ppm pour la RMN ^1H ainsi qu'à 17,2 et 57,8 ppm pour la RMN ^{13}C [1, 2]. Ces mêmes signaux sont identifiés sur les spectres RMN ^1H et ^{13}C du silane basique.

La solution de silane acide (pH = 4,6) présente des signaux intenses et spécifiques à l'agent acidifiant. En effet, le pH de la solution de γ -APS est naturellement basique (pH = 10,6). Les spectres RMN ^1H et ^{13}C présentent respectivement des singulets caractéristiques de l'acide formique à 8,41 ppm et 169,4 ppm (cf. **Figure A.III-1**) [4, 5].

Par ailleurs, l'analyse des couplages entre les déplacements chimiques par RMN COSY $^1\text{H}^{13}\text{C}$ montre la présence d'une tache de corrélation entre les singulets précédemment identifiés, ce qui confirme que la solution de silane acide est obtenue après acidification par un excès d'acide formique (**Figure A.III-2**).

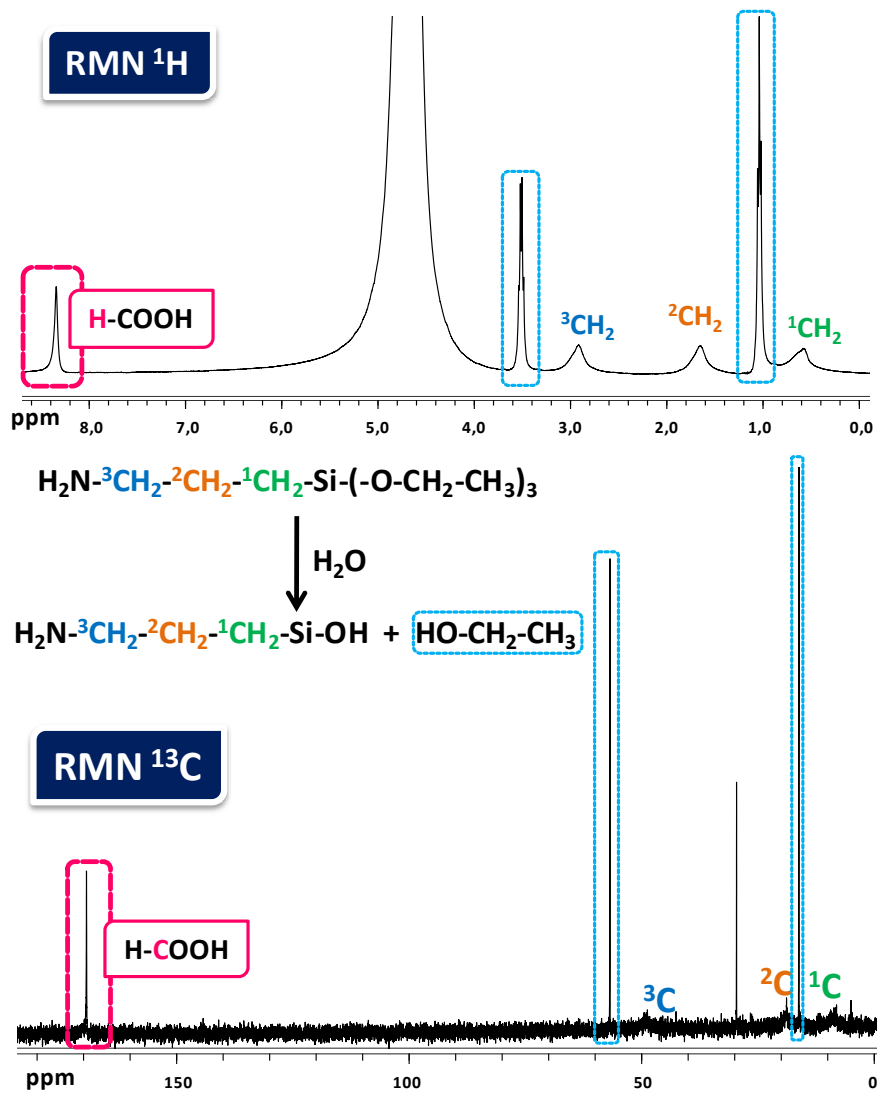


Figure A.III-1 : Attribution des signaux RMN ^1H et ^{13}C de la solution de silane acide (pH 4,6)
Liquide de référence : D_2O

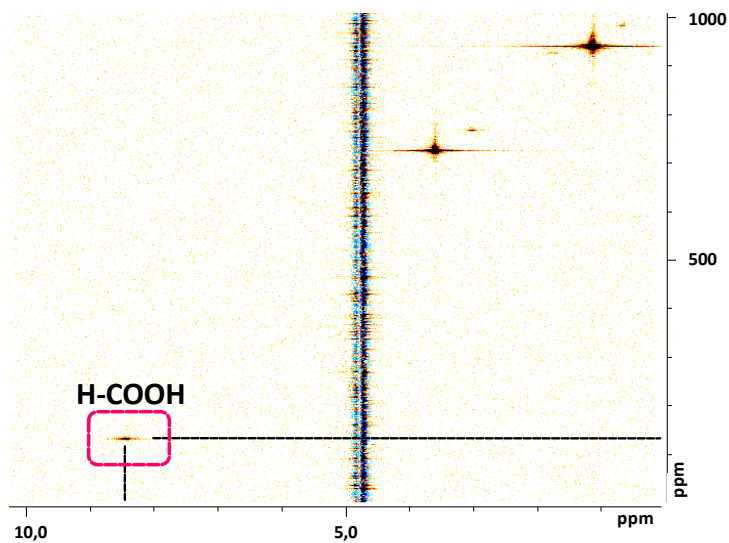


Figure A.III-2 : Spectre COSY $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ de la solution de silane acide (pH 4,6) ; Liquide de référence : D_2O

La **Figure A.III-3** compare les spectres RMN ^{29}Si des solutions initiales de silane acide (pH 4,6) et basique (pH 10,6).

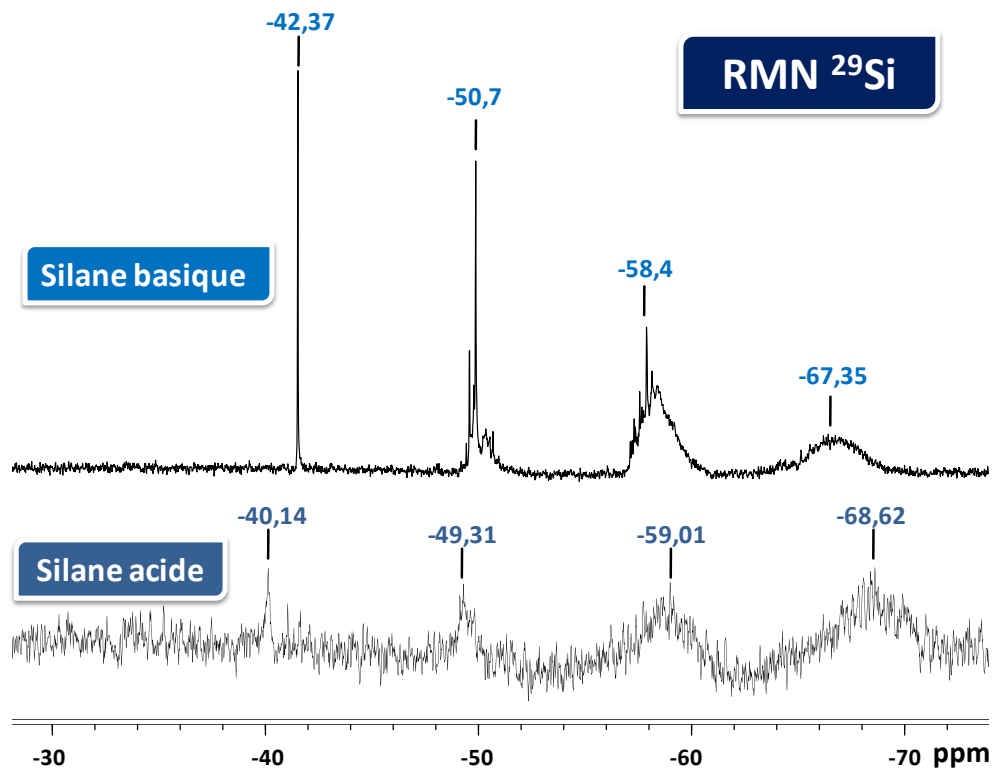


Figure A.III-3 : Attribution des signaux RMN ^{29}Si des solutions d'aminosilane acide (pH 4,6) et basique (pH 10,6) Liquide de référence : D_2O

En s'appuyant sur la nomenclature MDTQ [6], seules les structures T^i porteuses d'un groupement organique latéral de type Si-R sont identifiées, où i correspond au nombre de groupements O-Si liés à l'atome de silicium considéré. Quatre pics sont identifiés à savoir T^0 (-40,1 ou -42,4 ppm), T^1 (-49,3—51,6 ppm), T^2 (-58,0—59,1 ppm) et T^3 (-65—70 ppm). Le singulet associé au signal T^0 correspond à la forme totalement hydrolysée du γ -APS, le trisilanol R-Si(OH)_3 . Il apparaît alors que les solutions initiales de silane sont déjà partiellement condensées. En effet, des espèces de type T^1 , T^2 et T^3 sont présentes dans les solutions de départ même si l'excès d'eau déplace l'équilibre $\text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2 \text{Si-OH}$ vers la droite. Par ailleurs, les intégrales relatives des signaux T^i montrent que le silane basique (pH 10,6) est encore plus condensé que le silane acide (pH 4,6). Ce résultat est en accord avec les travaux de Tesoro et Wu [7] qui ont montré que la proportion de produits de condensation formés en solution d'organosilanes tels que le γ -APS, le γ -MPS ou le γ -GPS était minimale à un pH proche de 4.

Nous avons mis en évidence que les solutions initiales de γ -APS étaient déjà partiellement condensées. D'autre part, le silane basique (pH 10,6) était encore plus condensé que le silane acide (pH 4,6). La solution de silane acide a été obtenue par acidification de la solution de γ -APS dont le pH est naturellement basique (pH 10,6). Ces éléments seront

importants pour la compréhension des morphologies des silanes et des évolutions des groupements chimiques de l'aminosilane avec la température.

II. MORPHOLOGIE DES DEPOTS DE SILANE

II.1. ECHELLE MICROMETRIQUE : OBSERVATIONS AU MEB ET ANALYSES IRTF

La **Figure A.III-4** compare les images MEB des silanes acide et basique déposés sur un substrat en acier préparé selon le protocole « dépolissage poussé ». A cette échelle, nous n'observons pas de structuration particulière des silanes acide ou basique sur la surface métallique. Les mêmes observations sont effectuées après réticulation de l'aminosilane à 100°C ou à 200°C.

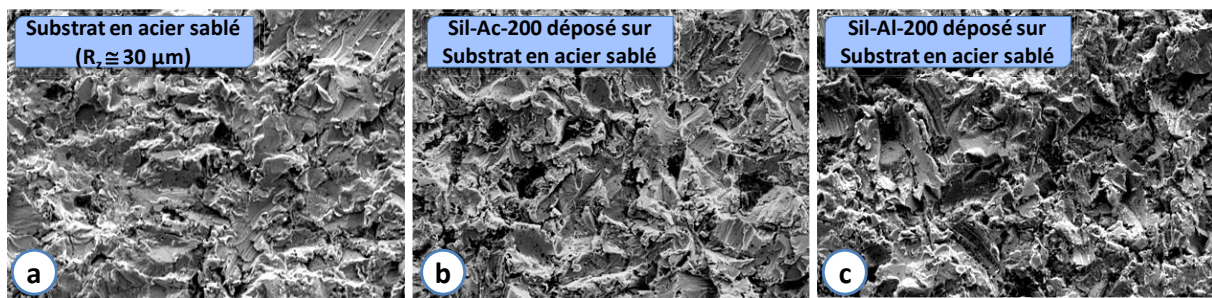


Figure A.III-4 : Images MEB d'un substrat en acier décapé (a) du Sil-Ac-200 appliqué sur substrat sablé (b) et du Sil-Al-200 appliqué sur substrat sablé (c); Grandissement $\times 500$; ES - 4KV

Des cartographies EDX réalisées sur substrats sablés et sur substrats polis-miroir ont été effectuées afin d'observer les différences de répartition entre les silanes acide et basique.

La **Figure A.III-5** compare les cartographies de l'élément silicium des silanes acide et basique déposés sur substrats décapés. Les analyses EDX effectuées confirment la présence d'un dépôt de silane à la surface de l'acier. Par contre, il est difficile de conclure sur l'origine des hétérogénéités apparentes mises en évidence sur les cartographies EDX. En effet, ces hétérogénéités peuvent être uniquement la conséquence de la rugosité du substrat. Les rapports de concentrations massiques Si/Fe calculés sur des surfaces identiques apparaissent supérieurs pour le silane basique ($0,19 \pm 0,04$) comparé au silane acide ($0,026 \pm 0,005$). La quantité de silicium détectée à la surface du silane basique est en moyenne sept fois plus importante que celle détectée à la surface du silane acide. Le dépôt de silane acide serait donc plus mince que le dépôt de silane alcalin.

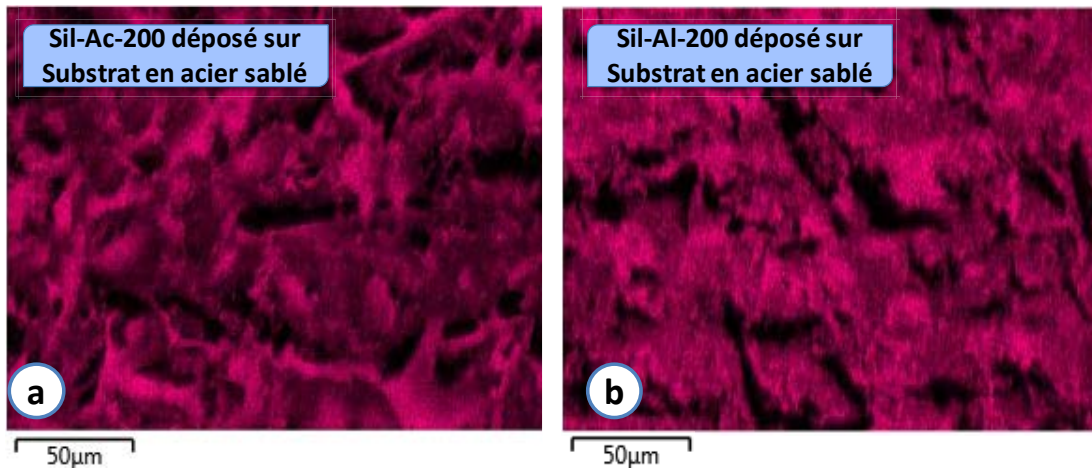


Figure A.III-5: Cartographies EDX du Si présentant la répartition du Sil-Ac-200 (a) et du Sil-Al-200 (b) sur une surface en acier préparée selon le protocole «dépoussiérage poussé»
Grandissement $\times 1200$; ES - 4KV ; Durée d'acquisition 16h

La Figure A.III-6 présente les images MEB et les cartographies EDX réalisées sur la surface des silanes acide et basique appliqués sur substrats polis-miroir et réticulés à 200°C.

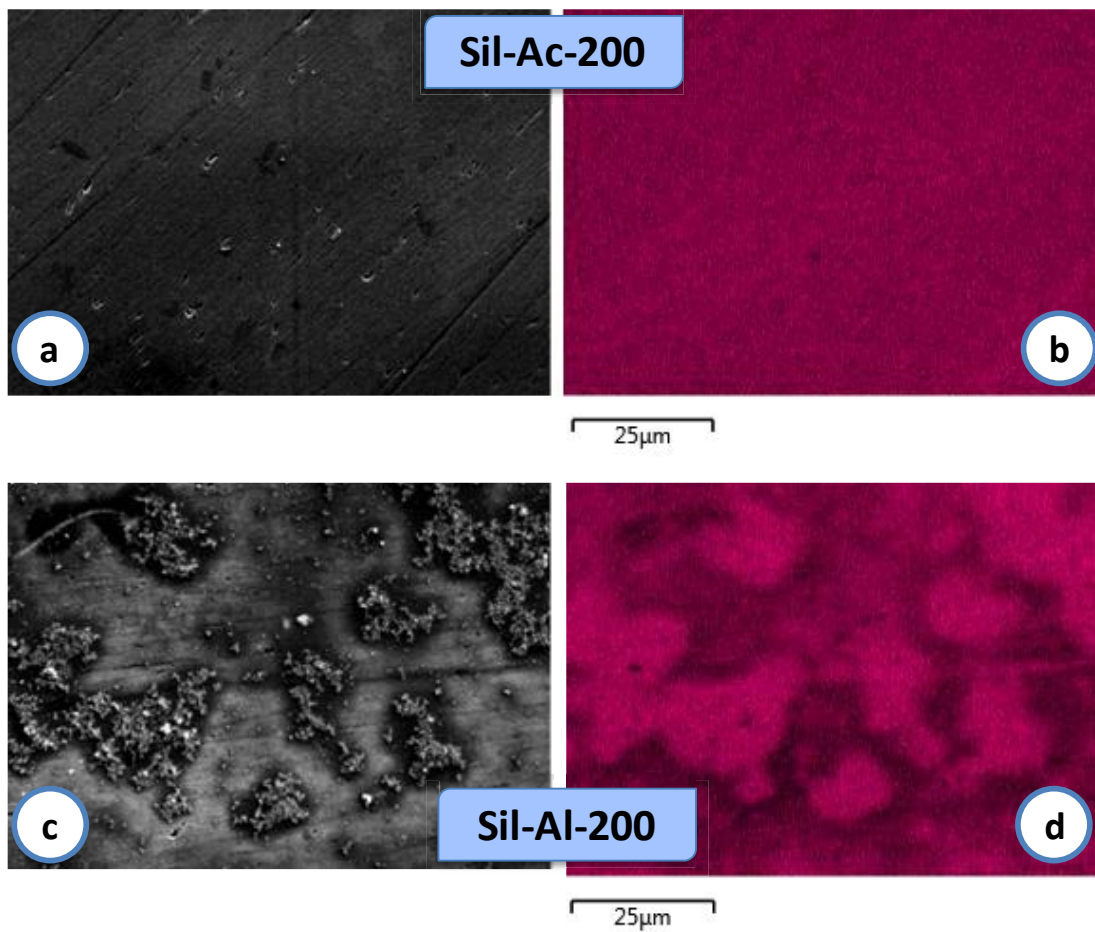


Figure A.III-6 : Images MEB (a, c) et cartographies du Silicium (b, d) du Sil-Ac-200 (a, b) et du Sil-Al-200 (c, d) appliqués sur des substrats polis-miroir; Grandissement $\times 1200$; ES - 4KV ; Durée d'acquisition 16h

Les analyses effectuées sur substrats polis-miroir montrent clairement qu'à cette échelle, le dépôt de silane acide est homogène, alors que le dépôt de silane basique est inhomogène. L'analyseur EDX permet la quantification de la composition élémentaire de la surface. Le calcul des rapports des concentrations massiques des éléments silicium et fer (Si/Fe) confirme l'hétérogénéité du silane basique (**Tableau A.III-1**).

Sil-Ac-200	Sil-Al-200	
	Sur les îlots	Hors îlots
0,15 ± 0,01	0,89 ± 0,17	0,12 ± 0,03

Tableau A.III-1 : Rapports Si/Fe des silanes acide et basiques quantifiés par EDX; ES - 4KV; 10 mesures effectuées pour déterminer les écarts-types

Quelle que soit la zone analysée, les rapports Si/Fe du silane acide sont de l'ordre de 0,15. Le rapport Si/Fe dans le cas du silane basique est en moyenne égal à 0,12 hors îlots. Il apparaît alors que les rapports Si/Fe des silanes acide et basique (hors îlots) sont équivalents. Le silane basique présente des îlots de taille micrométrique, où la quantité de silicium détectée peut être jusqu'à sept fois plus importante que celle du silane acide.

La **Figure A.III-7** présente des spectres IR acquis en mode réflexion externe (voir détails en **Annexe IV**) sur une ligne de profil sur le dépôt de silane basique. Le double pic asymétrique caractéristique des liaisons Si-O-Si est identifié entre 1200 et 980 cm^{-1} [8]. L'intensité des bandes d'absorption des liaisons Si-O-Si peut être corrélée à l'épaisseur du dépôt de silane. Une répartition inhomogène du dépôt de silane basique est mise en évidence et confirme donc les analyses MEB et EDX. Les spectres IRTF obtenus avec le silane acide sont trop bruités et inexploitable pour conclure sur l'homogénéité de la répartition du silane sur le substrat acier, vraisemblablement en raison de la trop faible épaisseur du dépôt dans ce cas.

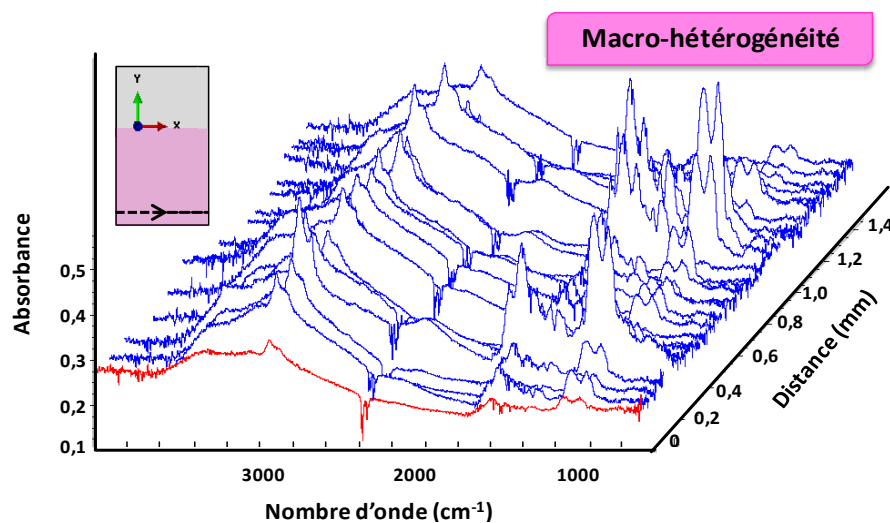


Figure A.III-7 : Spectres IR du Sil-Al-200 enregistrés sur une ligne de profil selon l'axe X (Distance analysée : 1,8mm ; Nombre de spectres : 30 ; Aire analysée : 40 x 40 μm^2 ; Pas : 52 μm)

II.2. ECHELLE NANOMETRIQUE : OBSERVATIONS EN AFM

Les surfaces des silanes acide et basique ont été observées à l'aide du microscope à force atomique (AFM). Cette technique d'analyse est particulièrement employée pour visualiser des structures à l'échelle nanométrique et réaliser des cartographies tridimensionnelles. Deux types d'images sont obtenus, des images en hauteur qui renseignent sur la topographie de la surface et des images en phase qui permettent d'identifier des phases rigides (sombres) et des phases molles (claires). Les conditions opératoires sont détaillées en **Annexe XI**.

Les images en hauteur et en phase du silane acide (**Figure A.III-8**) et du silane basique (**Figure A.III-9**) font apparaître l'influence du traitement thermique sur la morphologie des silanes. Pour tous les échantillons, la phase est représentée (à droite) sur une échelle de 90° environ.

Les images en hauteur et en phase du Sil-Ac-24 (**Figure A.III-8**) montrent que le silane acide recouvre de manière inhomogène le substrat métallique. Des îlots dont le diamètre varie entre 70 et 200 nm et dont la hauteur est de quelques dizaines de nanomètres sont observés. La hauteur de ces îlots confirme que la structure réelle de l'aminosilane relève du multicouches. En effet, la hauteur d'une monocouche de γ -APS a été estimée à 0,7 nm par Heiney et al [9]. Après réticulation à 100°C, le silane acide semble plus homogène avec des domaines réguliers de plusieurs dizaines de nanomètres. Ces domaines ne sont plus clairement visibles sur l'image en hauteur après réticulation à 200°C. L'image en phase du Sil-Ac-200 permet d'identifier des domaines plus petits et plus irréguliers qu'après réticulation à 100°C. La résolution supérieure de l'AFM permet donc de mettre en évidence des inhomogénéités du dépôt de silane acide à l'échelle nanométrique.

Les images en hauteur et en phase du silane basique (**Figure A.III-9**) confirment l'hétérogénéité de ce dépôt depuis l'échelle nano jusqu'à l'échelle micrométrique. Des îlots de quelques centaines de nanomètres de hauteur et de largeur sont identifiés, ainsi que des agrégats de quelques micromètres de largeur. Ce sont ces agrégats qui étaient déjà visibles au MEB.

Par ailleurs, les analyses de diffusion dynamique de la lumière (voir conditions expérimentales en **Annexe XII**) effectuées sur les solutions diluées de silanes acide et basique (**Figure A.III-10**) montrent que des agrégats de taille submicronique (quelques dizaines de nanomètres) s'étaient déjà formés dans la solution de silane acide, tandis que des agrégats de plus grandes tailles, avec une distribution plus large (de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres) étaient présents dans la solution de silane basique. Nous pouvons alors supposer que la formation d'îlots sur le substrat métallique est liée à la formation préalable d'agrégats dans les solutions initiales de silane [10].

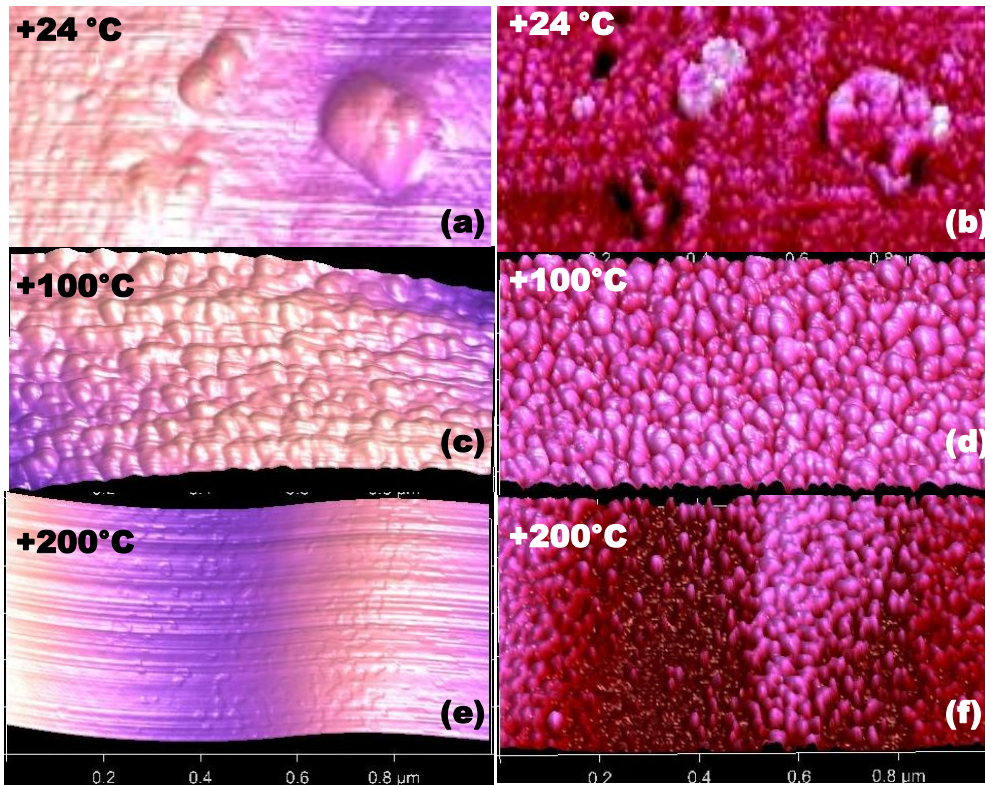


Figure A.III-8 : Images 3D en hauteur (a, c, e) et en phase (b, d, f) des silanes acides réticulés à 24°C (a, b), 100°C (c, d) et 200°C (e, f) : aire analysée : 1 μm \times 0,5 μm ; échelle selon l'axe Z : 100 nm

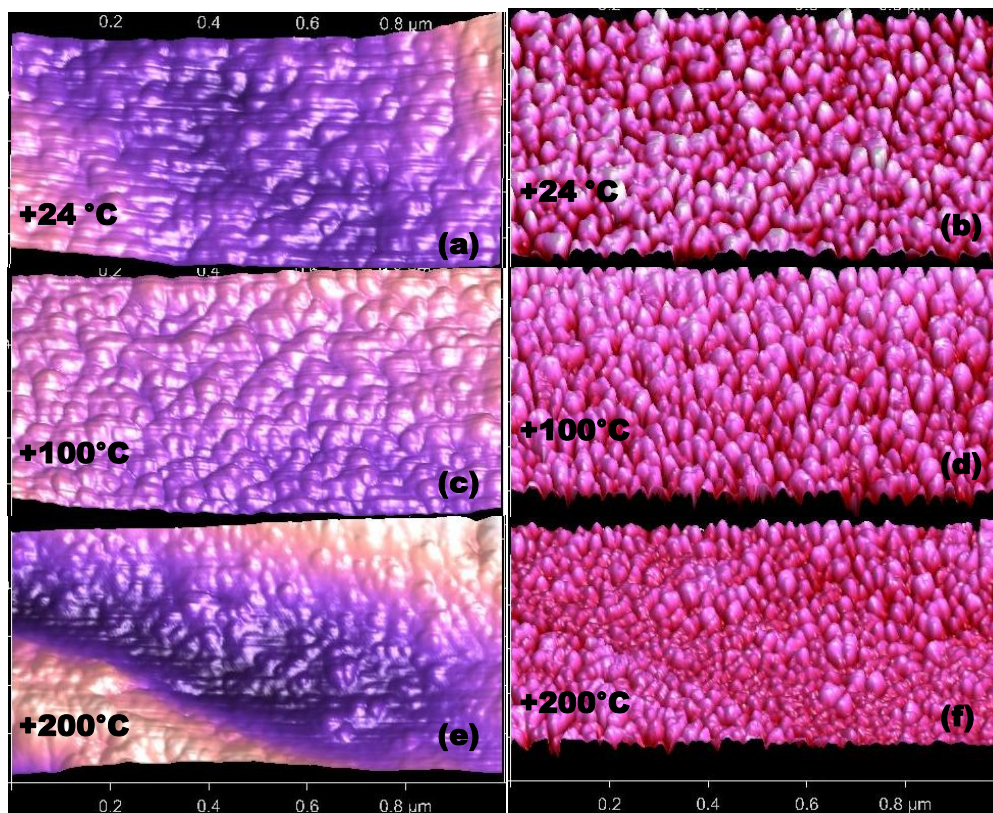


Figure A.III-9 : Images 3D en hauteur (a, c, e) et en phase (b, d, f) des silanes basiques réticulés à 24°C (a, b), 100°C (c, d) et 200°C (e, f) : aire analysée : 1 μm \times 0,5 μm ; échelle selon l'axe Z : 100 nm

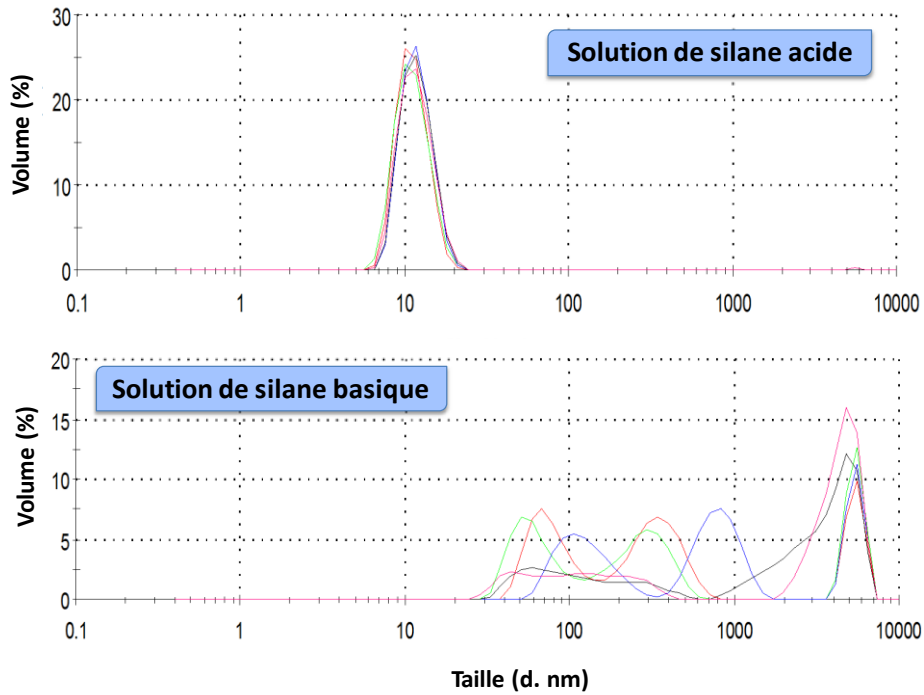


Figure A.III-10 : Distributions des tailles de particules dans les solutions diluées de silanes acide et basique déterminées par DDL

En s'appuyant sur le paramètre R_q , les mesures de rugosité (Figure A.III-11) effectuées par AFM sur les surfaces, donnent une idée plus quantitative des changements de morphologies observées avec la température. Le paramètre R_q correspond à une rugosité moyenne, de sorte que sur une coupe perpendiculaire à la surface traitée, les pics et les creux se répartissent également de part et d'autre de la ligne moyenne.

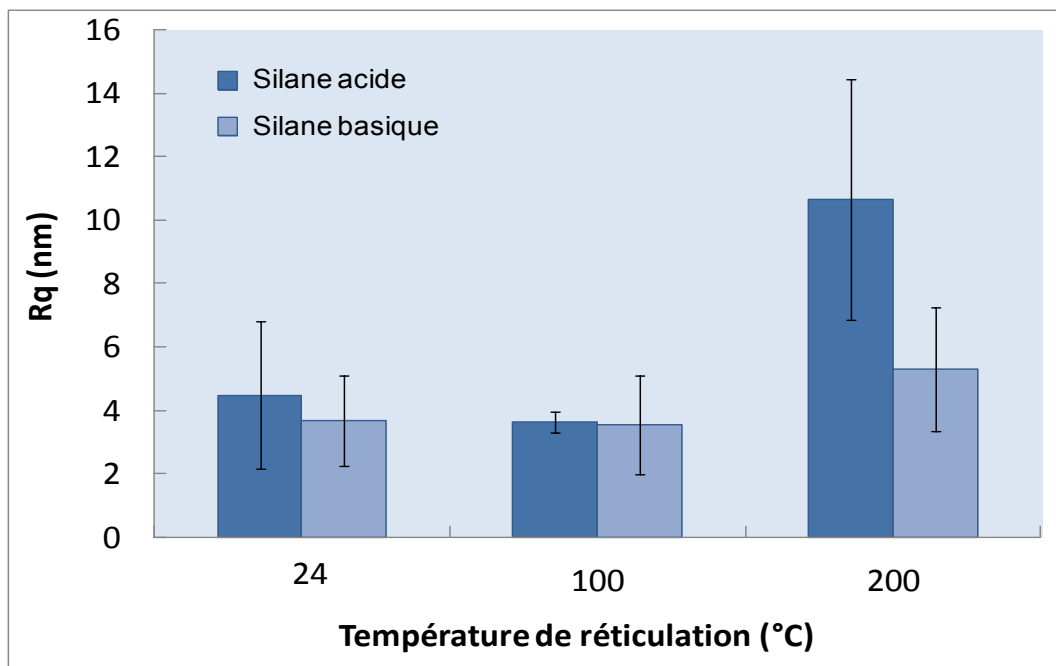


Figure A.III-11 : Nano-rugosité des films de silane réticulés à 24°C, 100°C et 200°C

Les rugosités des films de silanes réticulés à l'ambiante et à 100°C sont comparables. Une augmentation de la rugosité est mesurée après réticulation du silane à 200°C, cette augmentation est particulièrement marquée sur le film obtenu à partir du silane acide.

Cette étude a mis en évidence des différences de morphologie entre les silanes acide et basique. Le silane basique apparaît comme inhomogène, quelle que soit l'échelle d'observation. Des îlots de taille nanométrique et des agrégats d'îlots de taille micrométrique sont observés à la surface des dépôts de silane basique. Ces îlots semblent provenir de la formation préalable d'agrégats de taille polydisperse dans le précurseur du silane basique. Alors que les couches de silane acide semblaient homogènes à l'échelle microscopique, l'AFM a permis de visualiser une structuration particulière de ce dépôt. Des îlots de taille nanométrique sont observés à la surface et proviennent de la formation d'agrégats de taille submicronique dans la solution initiale de silane acide. L'AFM a aussi permis d'observer des différences de structuration des silanes avec la température de réticulation, non visible à l'échelle du MEB. La nano-rugosité des films de silane apparaît comme un premier paramètre clé pour la compréhension des performances adhésives des assemblages. D'autres paramètres, comme les propriétés barrières du film de silane, l'interpénétration des chaînes ou la chimie de l'interface silane/époxy sont à considérer.

III. PROPRIETES DES FILMS DE SILANE : EFFETS DU PH ET DE LA TEMPERATURE DE RETICULATION

III.1. EVOLUTION DES EPAISSEURS

Des quantifications EDX sont effectuées sur les surfaces des silanes acide et basique appliqués sur des substrats en acier préparés selon le protocole « dépolissage poussé ».

La **Figure A.III-12** présente l'évolution des rapports massiques des éléments silicium et fer (Si/Fe) avec la température de réticulation du silane. Quelle que soit la température de réticulation, les rapports Si/Fe du silane acide sont toujours inférieurs à ceux du silane basique. Les films de silane acide ont donc une épaisseur moyenne inférieure à celle des films de silane basique.

De plus, les rapports Si/Fe diminuent pour les films traités à 100°C comparés aux films traités à température ambiante. Lors du traitement thermique à 100°C, les réactions de condensation du silane libèrent des composés volatiles (de l'eau dans notre cas) : cela s'accompagne d'un retrait du film qui devient plus mince et plus dense. Lors de l'analyse EDX, les électrons incidents pénètrent donc plus profondément dans le substrat ce qui se traduit par une diminution du rapport Si/Fe.

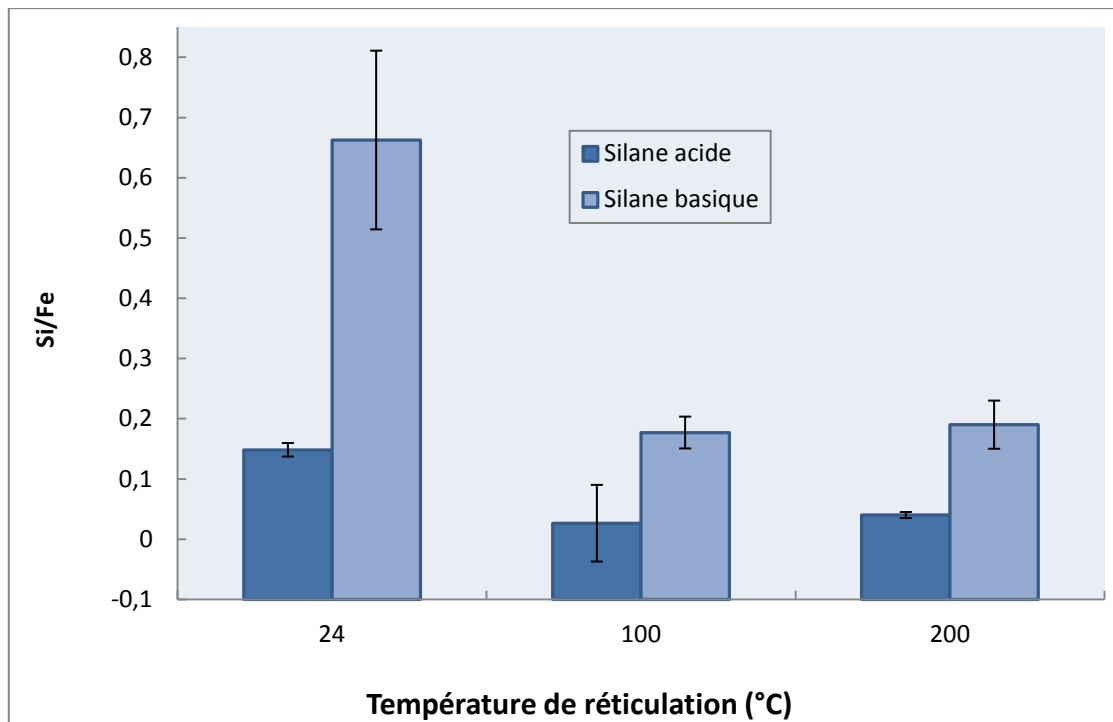


Figure A.III-12 : Evolutions des rapports Si/Fe déterminés par analyse EDX en fonction du traitement thermique appliqué au silane sur un substrat décapé « DP » (ES- 4kv ; durée d'acquisition : 100s)

Ces résultats sont en accord avec les travaux de Franquet et al. qui ont montré qu'un réseau de silane plus dense et plus fin était obtenu à haute température [11].

III.2. EVOLUTION DES TAUX DE CONDENSATION

La condensation du silane se traduit par une conversion des groupements silanols Si-OH en groupements siloxanes Si-O-Si. L'évolution des groupements chimiques au cours de la réticulation est effectuée par analyses IR. La **Figure A.III-13** souligne la diminution des bandes d'absorption des liaisons Si-OH ($965 - 875 \text{ cm}^{-1}$) [8] avec la température de réticulation. Un réseau plus condensé est donc obtenu à haute température. Le taux de condensation des silanes peut être estimé en calculant le rapport des aires associées aux liaisons Si-O-Si ($1200 - 980 \text{ cm}^{-1}$) et aux liaisons Si-OH ($965 - 875 \text{ cm}^{-1}$) [8].

Ainsi, la **Figure A.III-14** montre que le taux de condensation du silane basique semble maximal après réticulation à 100°C , alors que la condensation du silane acide se poursuit encore entre 100°C et 200°C . Il faut atteindre 200°C pour avoir des taux de condensation comparable entre les silanes acide et basique.

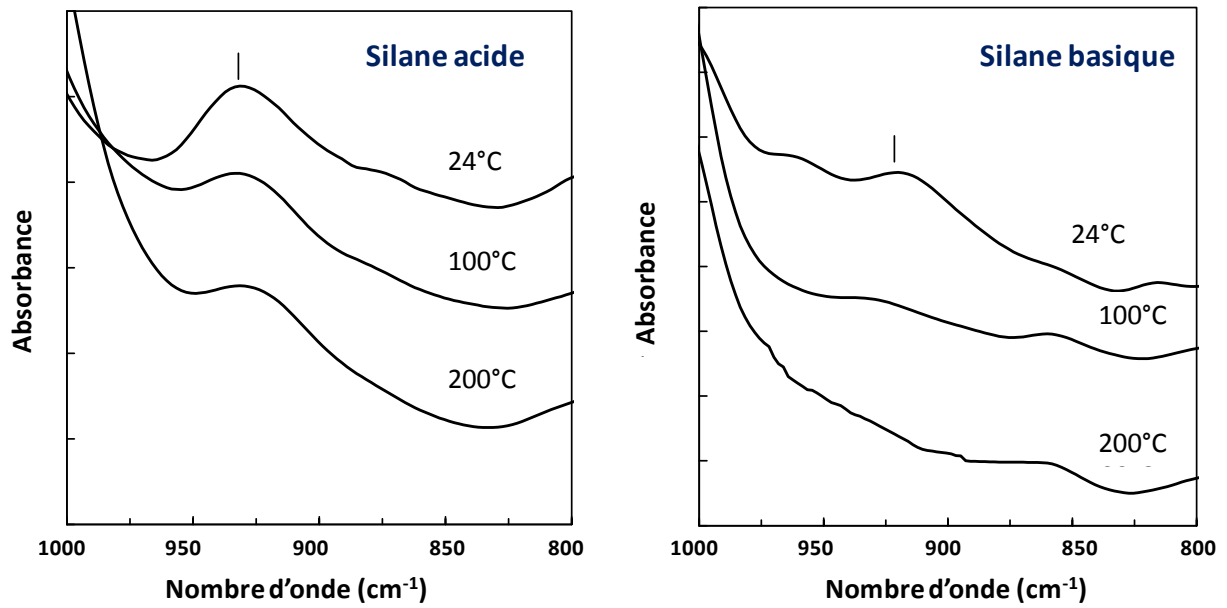


Figure A.III-13 : Spectres IR des silanes acide et basique réticulés à l'ambiante, à 100°C ou à 200°C

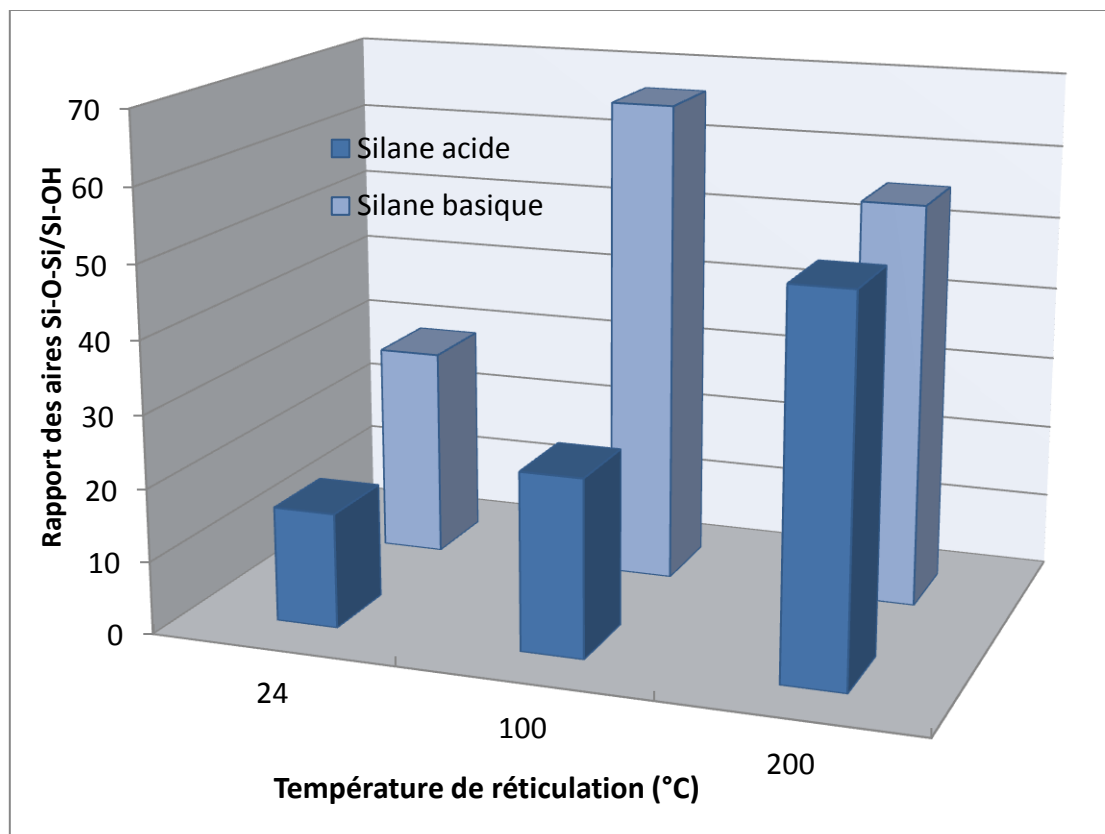


Figure A.III-14 : Evolution du taux de condensation des silanes acide et basique avec la température

Tout comme à l'état de sol [12], la cinétique de condensation du silane basique est supérieure à celle du silane acide en couche mince.

III.3. EVOLUTION DES PROPRIETES MECANIQUES

L'AFM permet d'effectuer des mesures de forces à la surface des films. Il est possible de mesurer la raideur (k_s) des échantillons [13]. Elle correspond à la pente de la courbe de l'évolution de la force en fonction du déplacement (**Figure A.III-15**). Les mesures de raideurs sont effectuées sur la courbe d'approche, entre 0 et 50 nm environ de déflexion, avec un levier de raideur comprise entre 40 et 80 N/m. Les leviers sont systématiquement calibrés en raideur avant chaque série de mesures sur un échantillon très rigide.

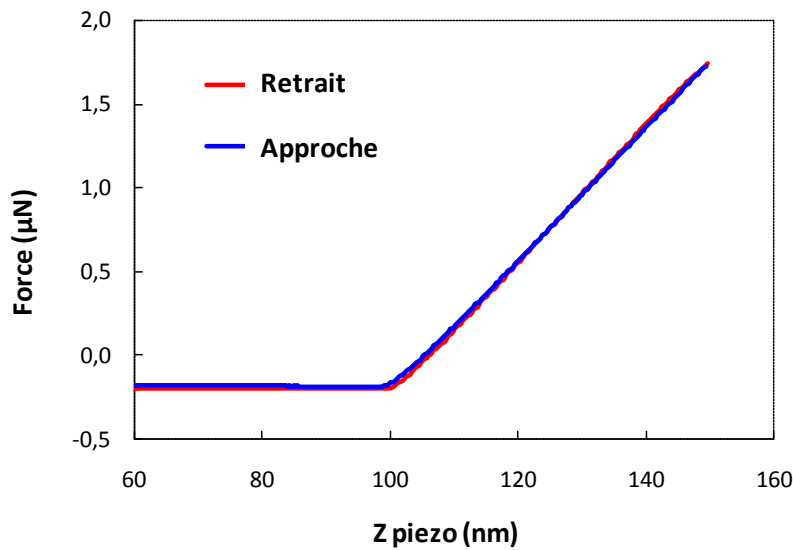


Figure A.III-15 : Courbe de principe de force obtenue par AFM avec une sonde en mode contact

Le Modèle de Hertz décrit par l'Equation A.III-1 est employé pour estimer les modules d'Young des films en surface [13, 14]. F correspond à la force maximale appliquée, ν_s est le coefficient de Poisson de l'échantillon (dans notre cas $\nu_s = 0,3$) et R , le rayon de courbure de la pointe.

$$E_s \cong \frac{3}{4} (1 - \nu_s^2) \left(\frac{2k_s}{3} \right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{RF}} \quad \text{Equation A.III-1}$$

La **Figure A.III-16** présente les courbes de forces typiques obtenues avec le Sil-Ac-24. La réponse mécanique de l'échantillon diffère selon la zone analysée. Les îlots (zone A) sont associés à un fort contraste de phase. Un déphasage intermédiaire est mesuré sur les zones de type B. Sur les zones de type C, il n'y a pas de déphasage.

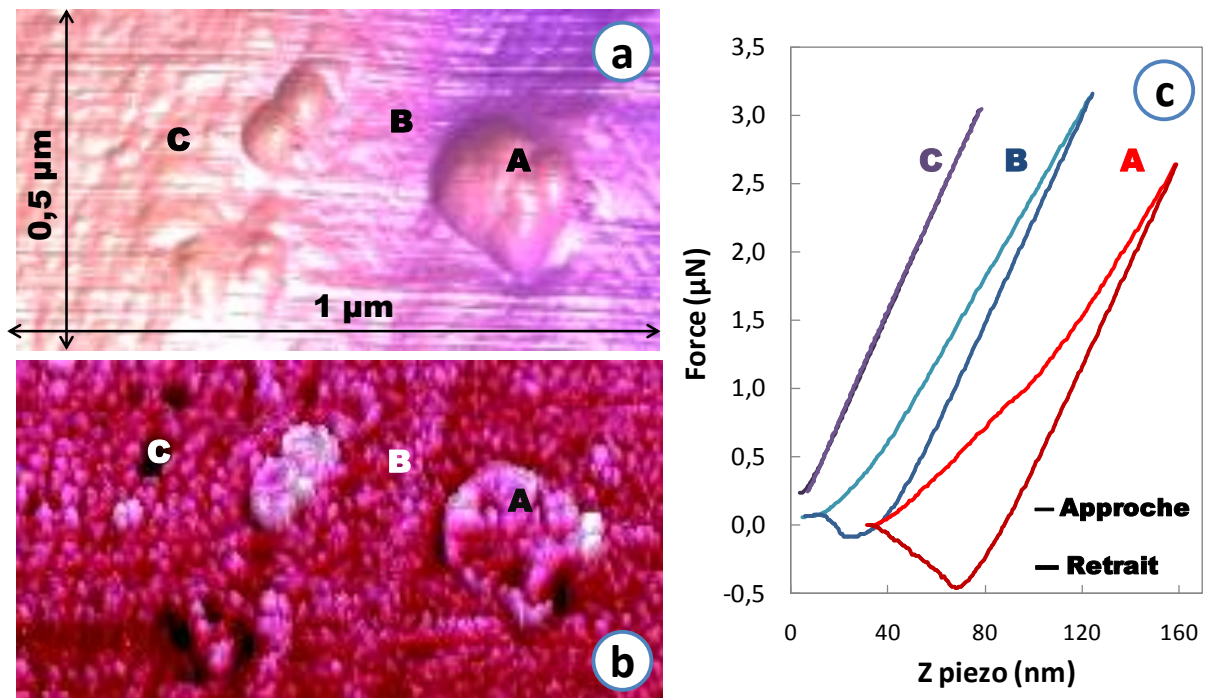


Figure A.III-16: Images AFM en hauteur (a) et en phase (b) du Sil-Ac-24 (échelle selon l'axe Z : 300 nm ; aire analysée : 1 μm × 0,5 μm). (c) : courbes de forces typiques sur les zones A, B et C

Le déphasage est lié à une dissipation locale d'énergie à la surface en raison d'un comportement non élastique entre la pointe et l'échantillon [13]. Il peut être attribué aux propriétés viscoélastiques du film et/ou à des interactions entre l'extrémité de la sonde et les groupements fonctionnels de surface. Lorsque le film est très mince, le substrat métallique peut contribuer à la réponse mécanique globale de la surface de l'échantillon. Cette hypothèse est confirmée par le calcul des modules (Figure A.III-17) sur les zones A, B et C identifiées sur la Figure A.III-16.

Les modules du Sil-Ac-24 sont estimés à 650 MPa sur les zones A ; à 2,5 GPa sur les zones B et atteignent 9,6 GPa sur des zones de type C. Les épaisseurs de silane en B ou C sont certainement plus faibles qu'en A. La contribution plus importante du substrat métallique est alors plus marquée sur la réponse mécanique des zones B ou C.

Il faut souligner que, contrairement au film traité à température ambiante, les films traités à 100°C et 200°C sont caractérisés par une réponse mécanique homogène de la surface. Ainsi l'on passe d'une réponse viscoélastique (avec adhérence) de la surface après réticulation à 100°C, à une réponse purement élastique après réticulation à 200°C.

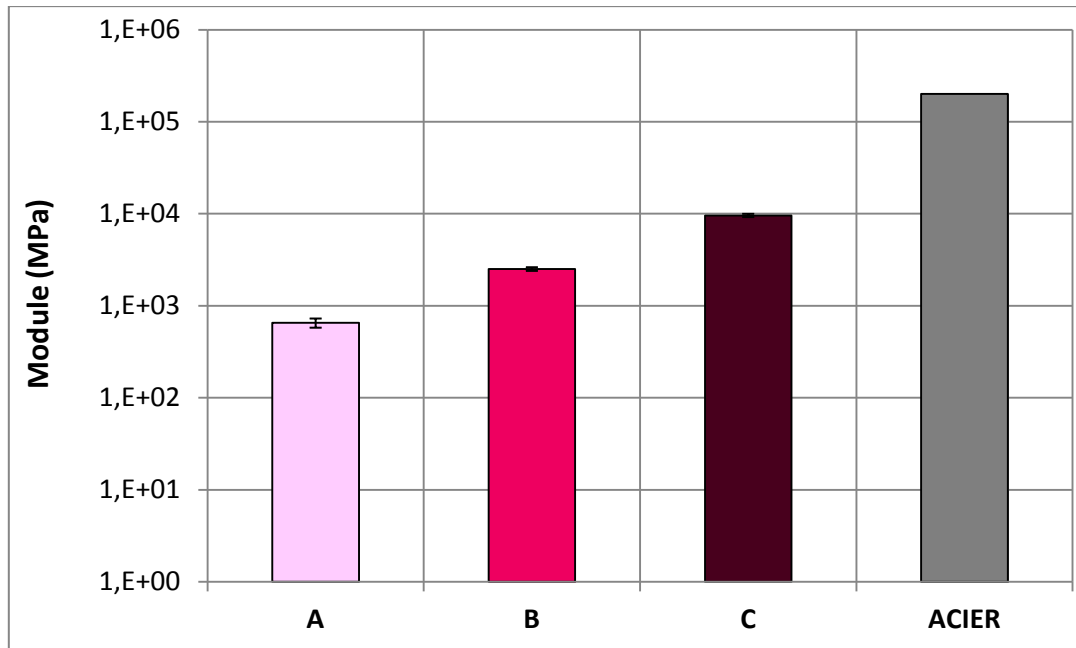


Figure A.III-17 : Modules d'Young du Sil-Ac-24 en fonction de la zone analysée (A, B ou C) et module d'Young du substrat en acier

La Figure A.III-18 présente les courbes de forces typique obtenues avec le Sil-Al-24. Quelle que soit la zone analysée, la réponse mécanique de la surface est similaire.

Le calcul du module d'Young du Sil-Al-24 est effectué à partir de 10 mesures de raideurs sur différentes zones de la surface. Un module d'Young de 250 ± 25 MPa est estimé à partir de l'Equation A.III-1. Cette faible valeur, la linéarité des courbes d'approche jusqu'à des valeurs de force élevées ainsi que la reproductibilité de la mesure prouvent que le substrat métallique ne contribue pas à la réponse mécanique de la surface du Sil-Al-24. Ce résultat soutient l'hypothèse que l'épaisseur du film de silane basique est supérieure à celle du silane acide.

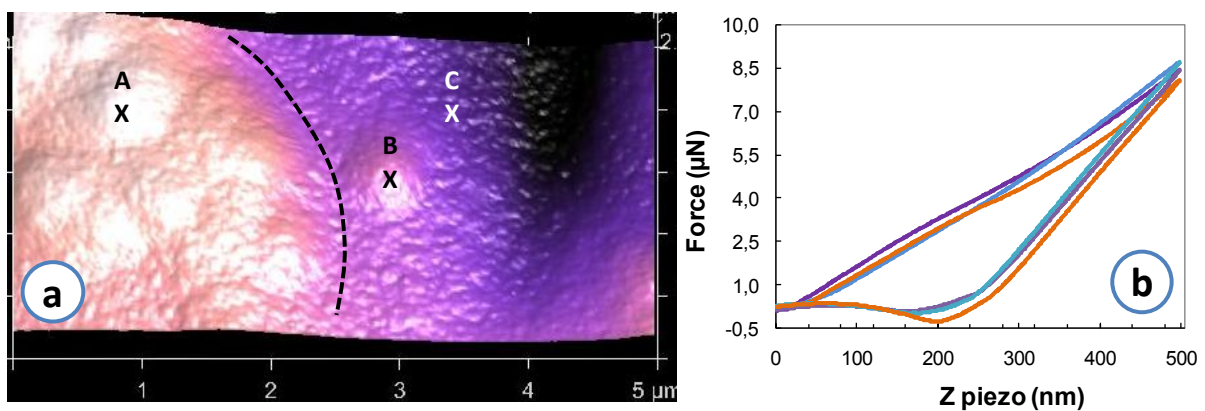


Figure A.III-18 : (a) : Images en hauteur du Sil-Al-24 (Aire analysée : $5 \mu\text{m} \times 2,5 \mu\text{m}$; échelle selon l'axe Z : 700 nm). (b) : courbes de forces obtenues sur 3 zones distinctes à la surface de l'échantillon

La **Figure A.III-19** compare les courbes de forces du silane basique après réticulation à l'ambiante, à 100°C ou à 200°C. Une hystérèse est systématiquement observée entre les courbes d'approche et de retrait après réticulation du silane basique à température ambiante ou à 100°C. Ce comportement est caractéristique d'une dissipation d'énergie par des effets plastiques, adhésifs ou visqueux. La linéarité des courbes d'approche ainsi que la plus grande pente des courbes de retrait suggèrent qu'il s'agit plutôt d'effets visqueux ou adhérents que d'effets plastiques. Une plus grande dissipation est observée à température ambiante. Ces résultats sont cohérents avec les analyses IRTF et vont dans le sens d'un silane faiblement condensé à température ambiante, et dont le taux de condensation augmente avec la température. Après traitement à température ambiante, les groupements silanols (Si-OH) pourraient contribuer fortement à la réponse adhésive et aux phénomènes adhérents avec la pointe. En effet, dans une étude sur la mesure de l'adhésion de protéines sur des monocouches auto-assemblées, c'est sur des composés terminés par des -OH que les forces d'adhésion des protéines sont les plus fortes [16]. Après réticulation à 200°C, le réseau est très condensé, d'où le comportement purement élastique, sans effets adhésifs.

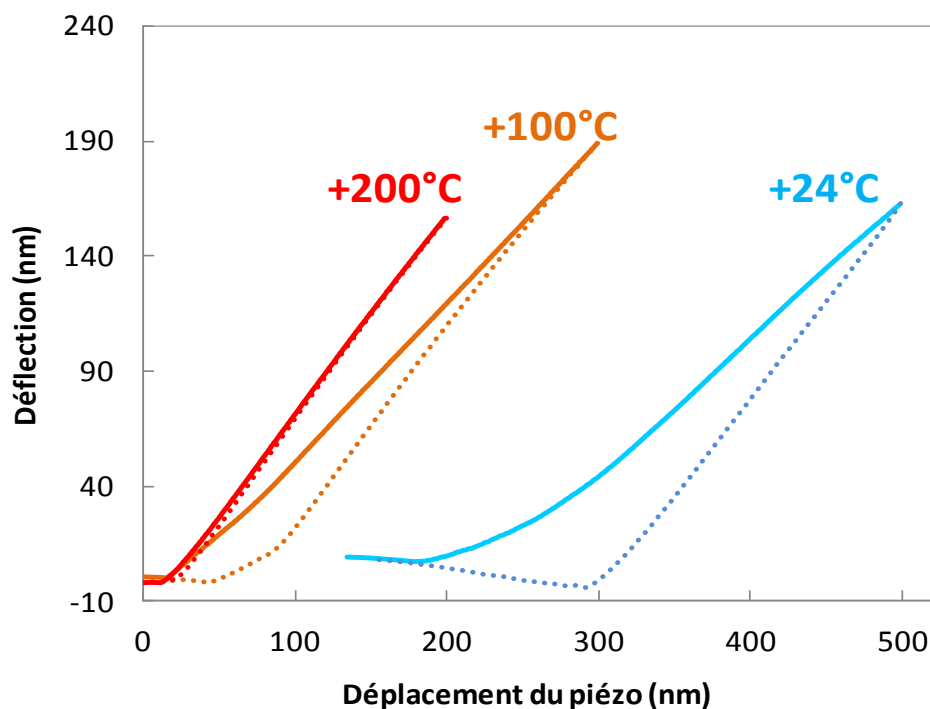


Figure A.III-19 : Courbes de forces typiques obtenues par AFM sur les surfaces du silane basique réticulés à l'ambiante, à 100°C ou à 200°C

La **Figure A.III-20** présente les évolutions des modules des silanes acide et basique avec la température de réticulation. Les modules des films sont estimés à partir de l'**Equation A.III-1**. Le module du Sil-Ac-24 est issu de mesures sur des zones de type A (cf. **Figure A.III-16**). Ce module apparent est certainement plus élevé que le module réel de la couche de Sil-Ac-24, compte tenu de la contribution significative du substrat métallique à la réponse mécanique globale de la surface (cf. **Figure A.III-17**).

Les modules des silanes augmentent avec la température. Le module du silane acide passe de 650 MPa à l'ambiante à 1,2 GPa à 100°C et atteint 2,6 GPa après réticulation à 200°C. Le module du silane basique augmente de 250 MPa (à l'ambiante) à 1,2 GPa (à 100°C) et atteint 5,2 GPa après réticulation à 200°C. Cette valeur de 5,2 GPa est du même ordre de grandeur que celle estimée par Bouchet et al. [17] pour des films de γ -APS appliqués sur des substrats en acier.

L'augmentation des modules avec la température de réticulation confirme que le réseau se condense de plus en plus. Il est par contre difficile de comparer les valeurs de modules entre le silane acide et le silane basique en raison de la contribution de l'acier à la valeur apparente du module estimé pour le silane acide.

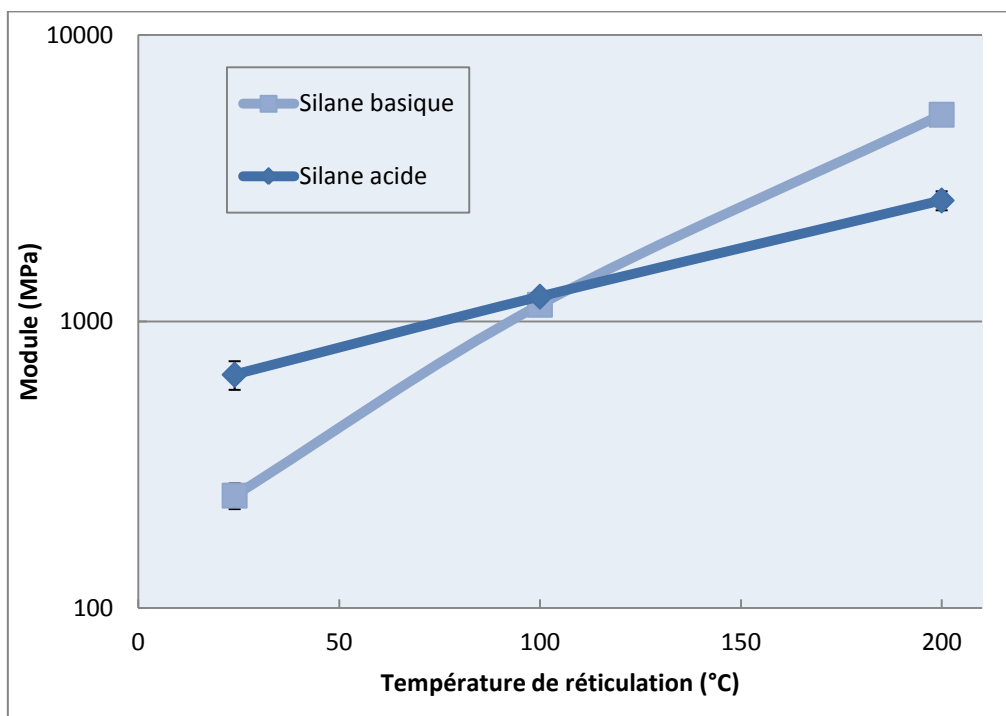


Figure A.III-20 : Effet de la température de réticulation sur les modules apparents des silanes acide et basique

Alors que les résultats d'analyse par IRTF ne permettaient pas de distinguer les taux de condensation du silane basique réticulé à 100°C ou 200°C (cf. **Figure A.III-14**), la sensibilité de l'AFM, permet de déceler que la condensation du silane basique se poursuit encore entre 100 °C et 200°C. En effet, une augmentation du module de surface est mesurée (cf. **Figure A.III-20**).

Après les mesures de forces, l'empreinte de la pointe est généralement observée sur les couches de silanes étudiées (**Figure A.III-21**). La taille de l'empreinte du silane basique diminue avec la température de réticulation. Cette diminution pourrait être aussi expliquée par l'augmentation de la condensation du réseau. Une diminution de la taille de l'empreinte

du silane acide est observée entre 100 et 200°C. A l'ambiante, compte tenu de la contribution du substrat métallique à la réponse mécanique du film de silane acide, une évolution linéaire ne peut être observée.

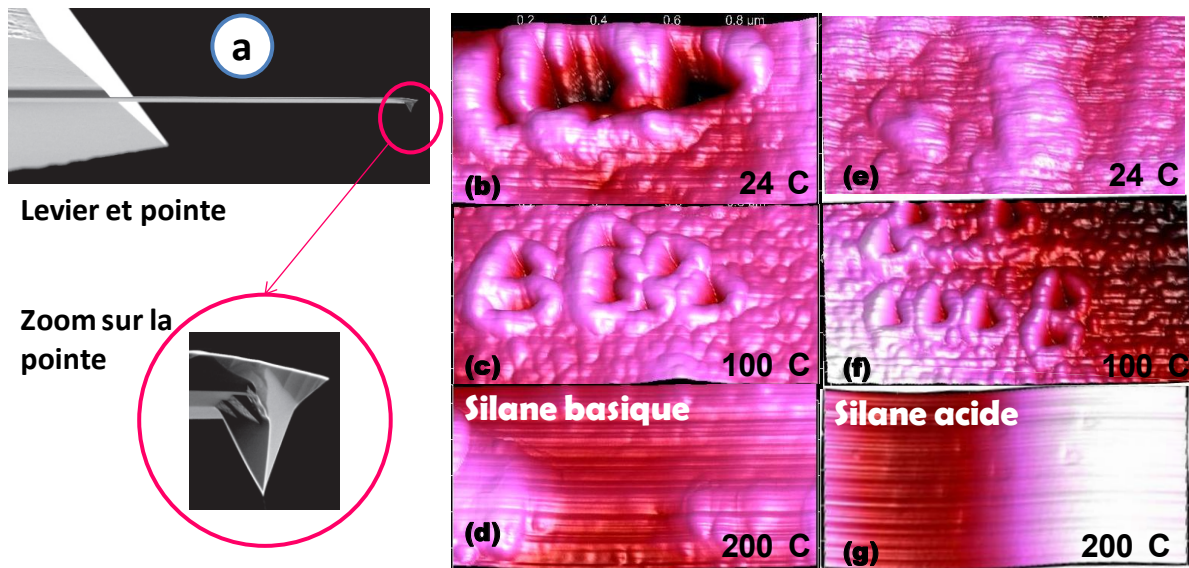


Figure A.III-21 : (a) : Images de la pointe AFM; Images en hauteur obtenues quelques minutes après les mesures de force sur les surfaces des silanes acide et basique réticulés à l'ambiante (b, e), à 100°C (c, f) et à 200°C (d, g)

La **Figure A.III-22** montre un exemple de profils d'empreinte laissée par la pointe sur la surface du Sil-Al-24. La **Figure A.III-23** compare les profondeurs d'indentation des silanes acide et basique réticulés à l'ambiante, à 100°C et à 200°C. La profondeur d'indentation du silane basique diminue avec la température de réticulation. De même, plus le silane basique aura été préalablement réticulé à haute température, moins la pointe de l'AFM sera à même de pénétrer la surface du silane et de déplacer la matière environnante. Ces résultats sont aussi cohérents avec une condensation plus poussée du réseau à haute température. Une quantité significative de silanols est encore présente après réticulation du silane à l'ambiante (cf. **Figure A.III-13**). Ces groupements contribuent fortement aux phénomènes adhérents avec la pointe, entraînant une plus grande déformation sur la surface du film [16].

La profondeur d'indentation mesurée sur la surface du Sil-Ac-24 est incohérente avec l'hypothèse d'un réseau plus condensé avec la température. Cette incohérence est liée à la très faible épaisseur du dépôt de Sil-Ac-24. Comme nous l'avons démontré précédemment (cf. **Figure A.III-17**), le substrat métallique contribue à la réponse globale de la surface du Sil-Ac-24. Une profondeur d'indentation plus faible est alors mesurée.

Nous avons montré que les épaisseurs des films de silane diminuent avec la température et que le degré de condensation des réseaux de silane acide et basique augmente avec la température de cuisson.

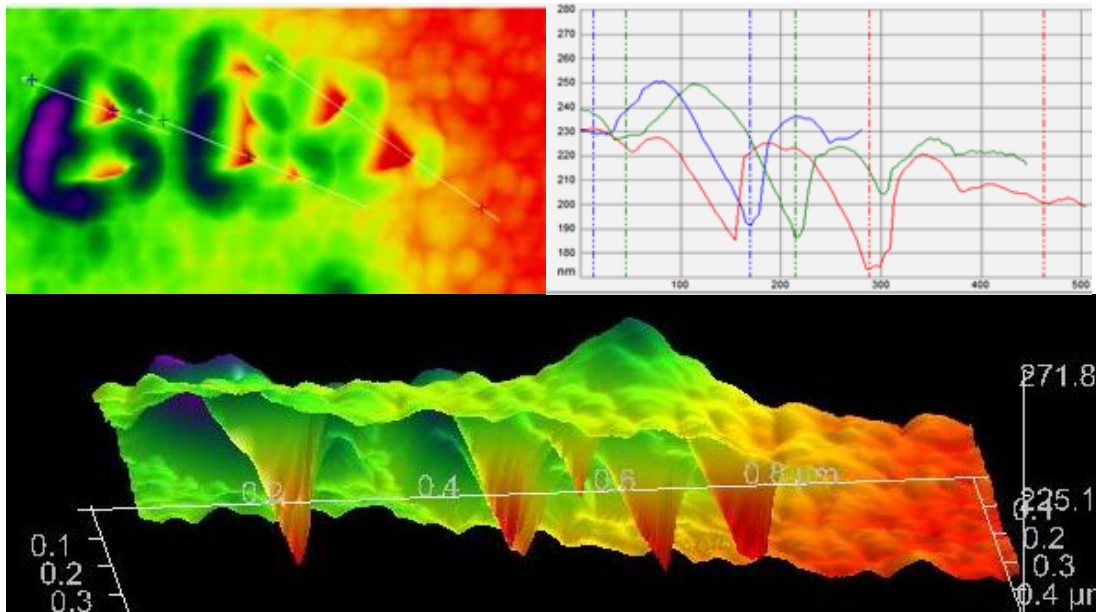


Figure A.III-22 : Profils d'empreinte du Sil-Al-24 après les mesures de force

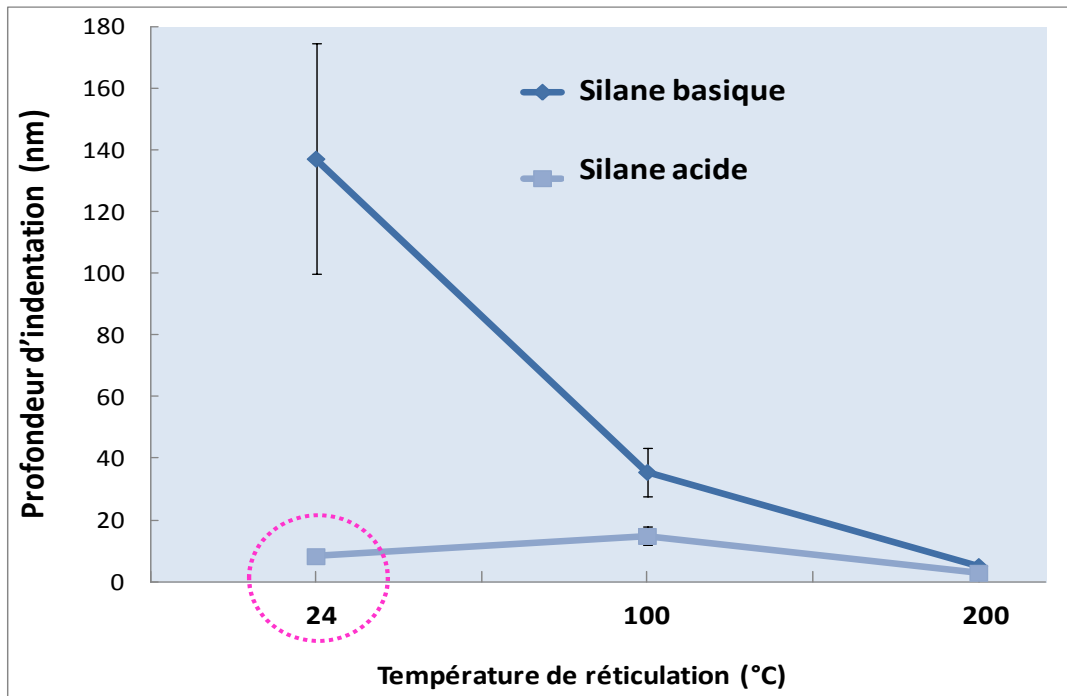


Figure A.III-23 : Evolution des profondeurs d'indentation des silanes acide et basique en fonction de la température réticulation

Il est désormais nécessaire de comprendre la chimie des silanes et de l'interface (interphase) silane/époxy. La température a-t-elle un effet autre qu'un effet accélérateur des réactions de condensation du silane? Quel est l'impact de l'acide faible (acide formique) utilisé pour obtenir la solution de silane acide ? Est-ce que l'aminosilane joue effectivement son rôle d'agent de couplage et crée des liaisons covalentes avec le primaire époxy ?

IV. CHIMIE DES SILANES ET REACTIVITE SILANE/EPOXY

IV.1. EVOLUTION DES GROUPEMENTS ET DES FORMES CHIMIQUES

IV.1.1. IDENTIFICATION DES GROUPEMENTS CHIMIQUES PAR ANALYSES IRTF

Les aminosilanes acide et basique sont déposés sur des substrats polis-miroir puis réticulés à l'ambiante, à 100°C et à 200°C. Ils sont ensuite caractérisés par microscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les conditions opératoires sont décrites en **Annexe IV**.

La **Figure A.III-24** montre l'effet de la température sur les groupements chimiques du silane basique. Les liaisons Si-O-Si et Si-OH sont respectivement identifiées autour de 1100 cm^{-1} et de 920 cm^{-1} [8]. A haute température, les bandes des liaisons Si-O-Si se décalent vers des nombres d'ondes plus grands. On passe de 1090 cm^{-1} après réticulation à température ambiante, à 1105 cm^{-1} et 1115 cm^{-1} après réticulation à 100°C et 200°C. Ce décalage est caractéristique d'un réseau plus condensé à haute température [8]. Après réticulation du silane basique à température ambiante, des bandes d'absorption sont identifiées dans la région 1300-1650 cm^{-1} . Elles proviennent de l'adsorption du dioxyde de carbone (CO_2) sur la surface du dépôt. Des sels de carbonate sont alors formés à savoir : le carbonate monodentate (1325 cm^{-1}), le bicarbonate monodentate (1482 cm^{-1}), le carbonate bidentate (1555 cm^{-1}) et le bicarbonate bidentate (1636 cm^{-1}) [8, 18]. L'intensité de ces bandes d'absorption diminue fortement après réticulation du silane basique à 100°C ou 200°C. Sous l'effet de la chaleur, le CO_2 s'évapore et l'amine du γ -APS retrouve sa forme libre $-\text{NH}_2$. Une bande caractéristique de l'élongation du groupement $-\text{NH}_2$ (1600 cm^{-1}) est identifiée sur le spectre infrarouge du silane basique réticulé à 100°C ou à 200°C.

L'apparition d'une bande à 1655 cm^{-1} est observée sur le spectre du silane basique réticulé à 100°C et de façon plus évidente après réticulation à 200°C. Cette bande est généralement attribuée à l'oxydation de l'amine en imine [8]. L'absorption dans cette région peut également être due à l'élongation d'un carbonyle d'amide primaire. Pour distinguer s'il s'agit de fonctions imines ou amides, des films de silane ont été sévèrement oxydés durant 5 heures à 200°C, puis introduits dans un dessiccateur où ils sont exposés à un environnement très humide durant trois jours (HR>99%, température : 20°C). Dans ces conditions, les groupements imines sont censés s'hydrolyser (**Schéma A.III-1**) tandis que les groupements amides sont stables [7, 19]. La **Figure A.III-25** présente les spectres IR du silane acide avant et après exposition à l'environnement très humide. L'intensité de la bande à 1655 cm^{-1} n'est pas modifiée. Nous pouvons en déduire que les groupements amines sont oxydés en groupement amides et non en imines. Ce résultat sera confirmé par les analyses XPS.

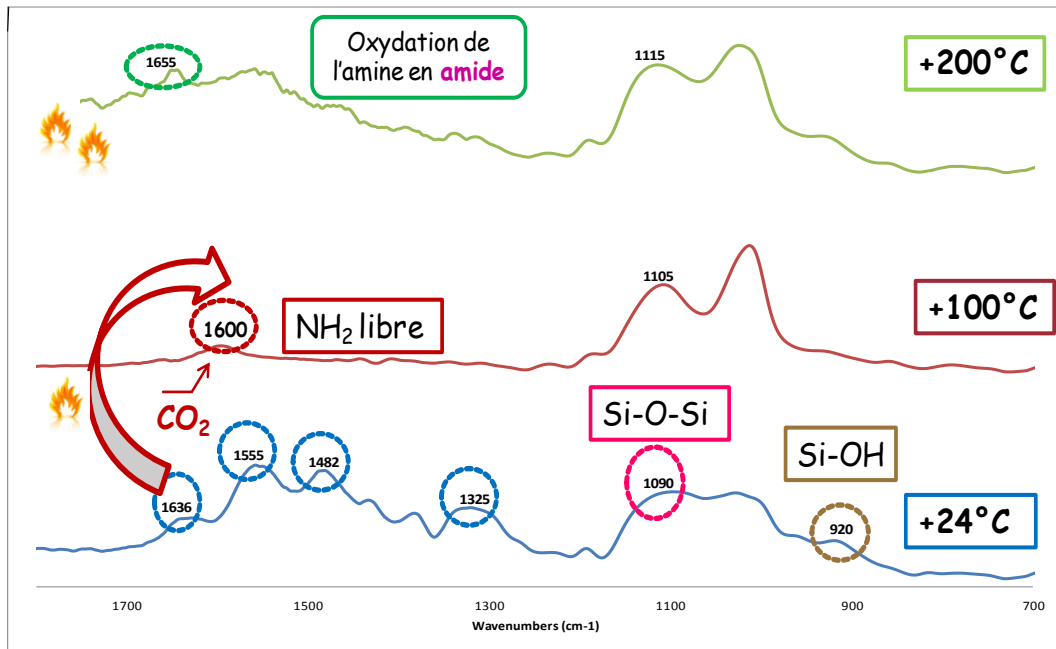


Figure A.III-24 : Spectres infrarouges du silane basique appliqué sur un substrat poli miroir et réticulé à +24°C, 100°C ou 200°C

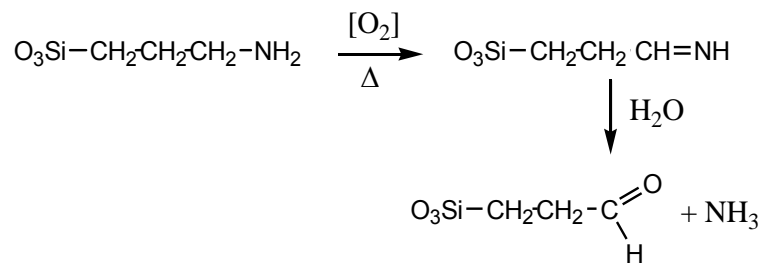


Schéma A.III-1 : Formation et hydrolyse d'imine dans les films d'aminosilane

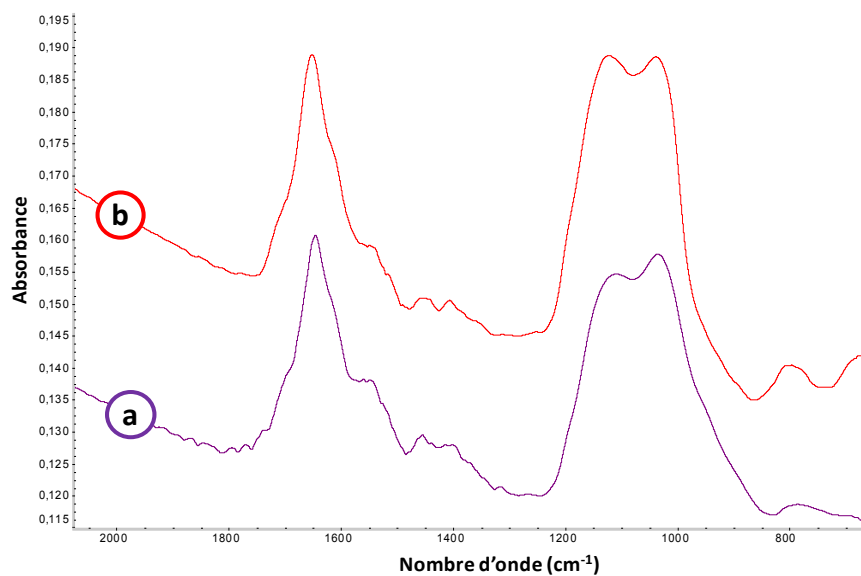


Figure A.III-25 : Spectres IR du silane acide réticulé durant 5h à 200°C avant (a) et après (b) exposition à un environnement très humide durant 3 jours (HR > 99% ; T = 20°C)

La **Figure A.III-26** montre l'effet de la température sur les groupements chimiques du silane acide.

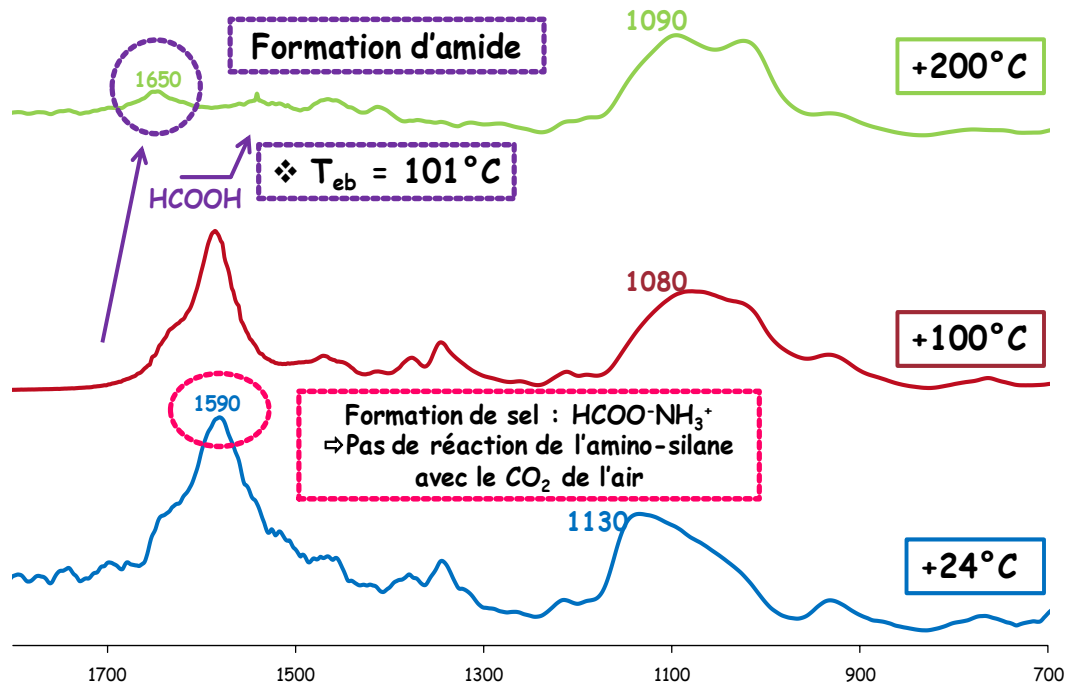


Figure A.III-26 : Spectres infrarouges de l'aminosilane acide déposé sur un substrat poli-miroir et réticulé à température ambiante, 100°C et 200°C

Après réticulation du silane acide à température ambiante ou à 100°C, les bandes d'absorption associées aux sels de carbonates sont faibles. La région de 1400 à 1650 cm⁻¹ est dominée par une bande à 1590 cm⁻¹ caractéristique des modes de déformations asymétriques du groupement NH₃⁺ du formiate d'ammonium HCOO⁻, NH₃⁺. La formation de ce sel n'est pas surprenante car les analyses RMN soulignaient que la solution de silane acide avait été acidifiée par l'acide formique. De plus, les réactions entre les groupements amines de l'aminosilane et l'acide formique limitent fortement l'adsorption du CO₂ de l'air à la surface du dépôt.

Par ailleurs, il existe un recouvrement entre les bandes d'absorption de l'acide formique aux alentours de 1150 cm⁻¹ et celles des liaisons Si-O-Si. Une large bande est alors identifiée à 1130 cm⁻¹ après réticulation du silane acide à température ambiante. L'évaporation de l'acide formique, dont la température d'ébullition est d'environ 101°C, explique le décalage des liaisons Si-O-Si vers de plus petits nombres d'onde (1080 cm⁻¹) après réticulation du silane acide à 100°C. Une fois l'acide formique évaporé, l'évolution classique des liaisons Si-O-Si vers des nombres d'ondes plus élevés est retrouvée. Celles-ci se décalent en effet vers 1090 cm⁻¹ après traitement du silane acide à 200°C.

Avec le silane acide, les fonctions amides peuvent se former par oxydation des groupements aminopropyles et par déshydratation thermique du sel d'ammonium (**Schéma A.III-2**).

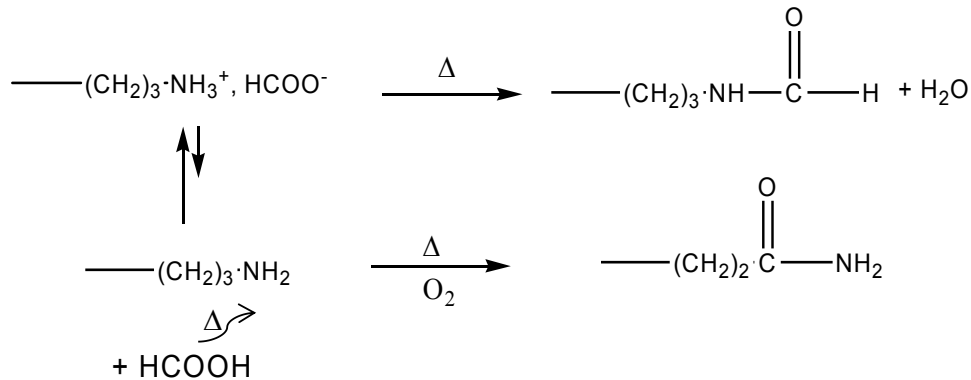


Schéma A.III-2 : Réactions du formiate d'ammonium à température élevée et sous air

Les analyses infrarouges montrent que la condensation des silanes augmente avec la température de réticulation. Après réticulation à l'ambiante, la formation classique des sels de carbonate est mise en évidence avec le silane basique. Par contre, avec le silane acide, un sel de formiate d'ammonium est formé, à cause de la présence d'acide formique dans le précurseur. La formation de ces sels réduit fortement la disponibilité des groupement amine (-NH₂), en vue de la formation ultérieure de liaisons chimiques avec les groupements oxiranes des FBE. Sous l'effet de la chaleur, les différents sels se décomposent à plus ou moins haute température, et l'amine du γ -APS retrouve sa forme libre -NH₂. Néanmoins, une proportion de groupements amines est oxydée en groupements amides, notamment après réticulation à 200°C, limitant ainsi la proportion de groupements amines susceptibles de créer des liaisons covalentes avec le FBE.

IV.1.2. IDENTIFICATION DES FORMES CHIMIQUES PAR ANALYSES XPS

Des analyses XPS ont été effectuées sur la surface des silanes acide et basique déposés sur des substrats polis-miroir activés puis réticulés à température ambiante ou à 200°C. La composition élémentaire et les formes chimiques en surface ont été déterminées. Un profil de composition élémentaire a également été réalisé sur le Sil-Ac-200. Les conditions opératoires sont décrites en **Annexe XIII**.

Les spectres en haute résolution réalisés en détection normale (profondeur d'analyse < 10 nm) ont montré que les seuls éléments présents sur les surfaces étaient le carbone, l'oxygène, l'azote et le silicium. Aucune trace de contaminants inorganiques, ni de fer n'a été détectée. Nous pouvons alors en déduire que l'épaisseur de tous les films analysés était supérieure à 10 nm. Par conséquent, les interactions potentielles entre les groupements -NH₂ du silane et les groupements hydroxyles -OH du substrat en acier ne peuvent être décrites par ces analyses.

Les concentrations élémentaires (% atomiques) des échantillons analysés sont présentées dans le **Tableau A.III-2**. Les teneurs en carbone et en oxygène sont plus importantes dans les silanes réticulés à 200°C, tandis que les silanes réticulés à température ambiante sont plus riches en silicium et en azote. Après traitement thermique le rapport C/N augmente, ce qui est caractéristique d'une contamination atmosphérique hydrocarbonée [20, 21]. Après chauffage à l'air, les films de silanes sont facilement contaminés par le carbone et l'oxygène. L'augmentation du pourcentage atomique de l'oxygène après réticulation à 200°C suggère également que les films sont fortement oxydés, ce qui est en accord avec les résultats des analyses IR.

Echantillon étudié	O	N	C	Si	C/N
Sil-Ac-24	24,3	6,9	56,8	12,0	8,2
Sil-AI-24	23,6	8,8	57,9	9,7	6,6
Sil-Ac-200	33,2	3,0	60,0	3,8	20,0
Sil-AI-200	33,0	3,8	59,2	4,0	15,6

Tableau A.III-2 : Composition élémentaire (% atomique) déterminée par XPS

La **Figure A.III-27** présente le profil en basse résolution énergétique réalisé sur le Sil-Ac-200. La forte diminution de la concentration atomique du carbone confirme la présence d'une contamination hydrocarbonée. Durant l'abrasion progressive du film de silane en surface, les évolutions des concentrations atomiques du silicium (courbe rose) et de l'azote (courbe verte) sont similaires, ce qui suggère que ces deux éléments sont exempts de contamination hydrocarbonée. Il est donc préférable d'étudier la structure du silane à partir du spectre haute résolution de l'azote plutôt qu'à partir des spectres du carbone ou de l'oxygène.

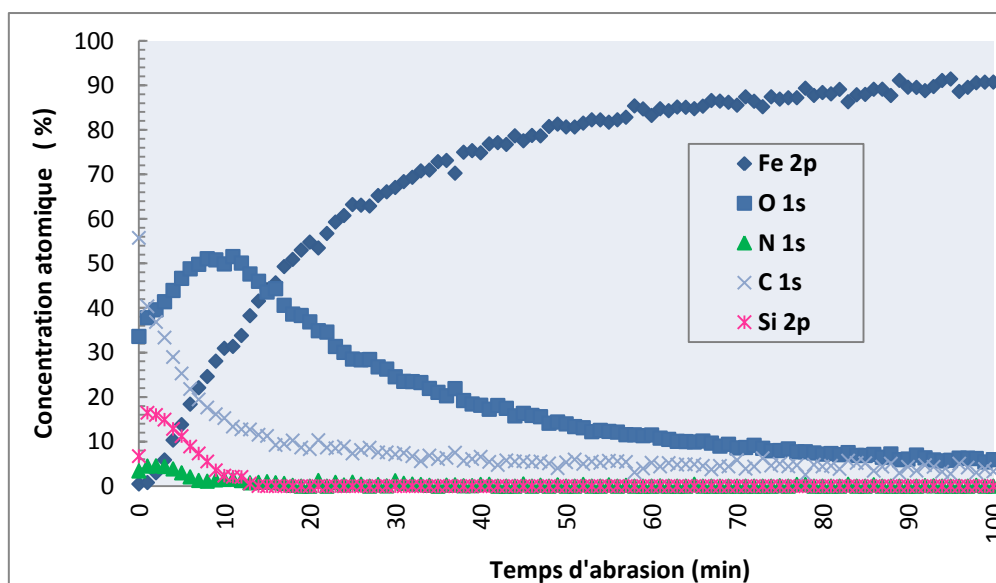


Figure A.III-27 : Evolution de concentration atomique des différents éléments chimiques du silane acide réticulé à 200°C en fonction du temps d'abrasion

Ce profil montre la présence d'aminosilane jusqu'à environ 8 minutes d'abrasion. L'épaisseur de Sil-Ac-200 peut être estimée à 21 nm, sur la base d'une vitesse d'abrasion de 2,6 nm/min (déterminée sur un film standard de SiO₂). Néanmoins, des traces de silicium et d'azote sont détectées jusqu'à 13 minutes d'abrasion, profondeur où le fer et l'oxygène sont les éléments majoritaires. Cela pourrait s'expliquer par un effet de « mixing » induit par l'abrasion ionique. L'épaisseur estimée en XPS est cohérente avec la hauteur des îlots mesurée en AFM de quelques dizaines de nanomètres mesurée pour le silane acide. Elle confirme également le caractère multicouche des films de silane déposés.

Après 22 minutes d'abrasion, les seuls éléments détectés sont le fer, le carbone et l'oxygène. La présence de l'oxygène à hauteur de 4% atomiques jusqu'à 100 minutes d'abrasion est probablement due à la présence d'une couche d'oxyde métallique. Cette hypothèse est confirmée par la **Figure A.III-28**, dans laquelle sont repris les spectres Fe2p en basse résolution du Sil-Ac-200. Ces spectres montrent bien la présence d'une couche d'oxydes dans l'intégralité de la profondeur analysée, parallèlement à une couche métallique.

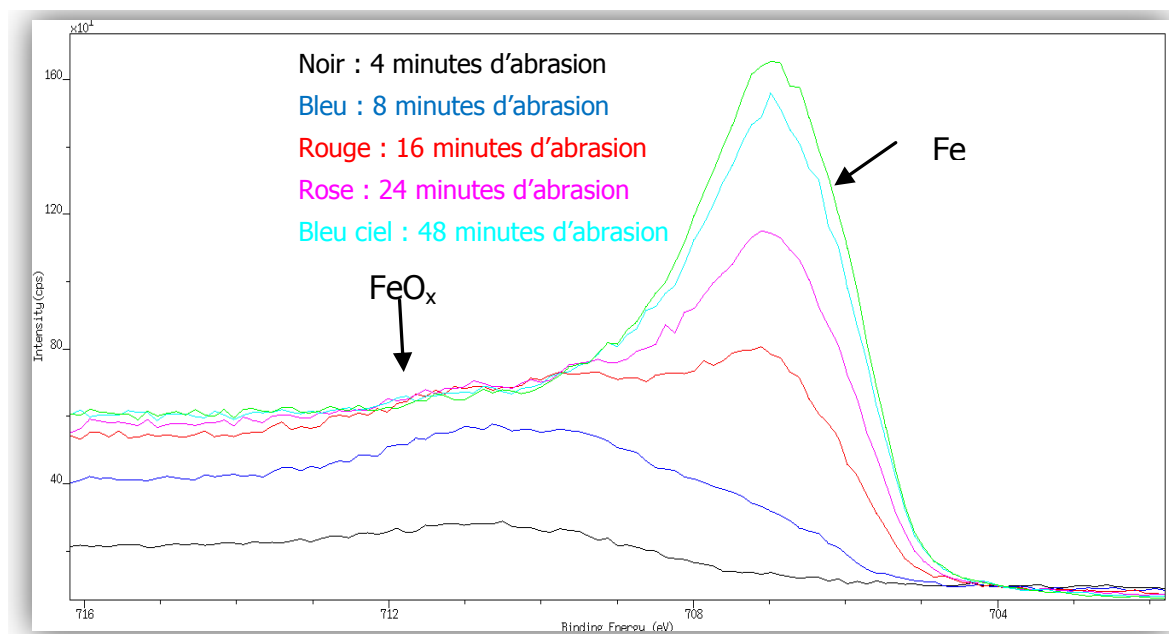


Figure A.III-28 : Superposition des spectres XPS Fe2p basses résolutions du Sil-Ac-200

La **Figure A.III-29** compare les spectres haute résolution de l'azote (N1s). Les spectres sont référencés par rapport au signal C 1s à 285 eV (énergie de liaison caractéristique des liaisons C-C et C-H). La décomposition du signal N1s montre que sur toutes les surfaces analysées, l'azote est toujours présent sous trois formes chimiques avec trois pics centrés respectivement à 399,1 eV, 400,3 eV and 401,5 eV. Le pic à 399,1 eV correspond à l'azote d'un groupement amine libre. Le pic à 401,5 eV est attribuée aux formes -NH₃⁺ ou à un groupement amino lié par liaisons hydrogène [21, 22]. Enfin le pic à 399,1 eV est attribué à la forme amide N-C=O.

La forme amine est majoritaire sur les silanes réticulés à l'ambiante, tandis que la forme amide est majoritaire sur les silanes réticulés à 200°C. Ceci est cohérent avec l'oxydation des groupements amines en groupements amides mise en évidence par les analyses infrarouges. L'analyse XPS permet de déceler que l'oxydation a lieu en faible proportion à température ambiante. Cette oxydation est plus sévère à haute température. Aucun signal n'est associé à la forme imine (à 399 eV, [23]). Cela confirme que, dans notre cas, l'oxydation du carbone adjacent au groupement amine du γ -APS conduit à la formation d'amide et non pas d'imine.

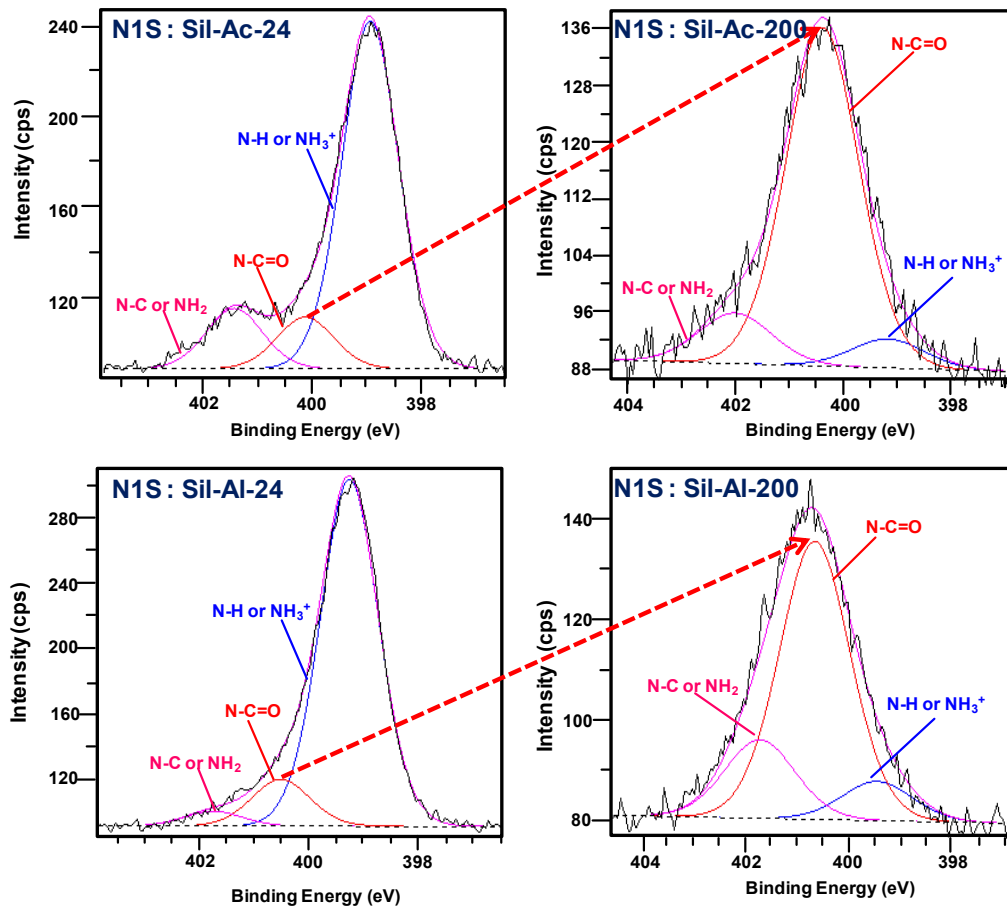


Figure A.III-29 : Spectres haute résolution N1S des silanes acide et basique réticulés à l'ambiante ou à 200°C

Le **Tableau A.III-3** compare les compositions relatives de deux formes chimiques de l'azote. Il s'avère que le rapport $\text{NH}_2/\text{NH}_3^+$ du Sil-Al-24 est environ 4 fois plus élevé que celui du Sil-Ac-24. Ce résultat est cohérent avec les analyses infrarouges. En effet la concentration atomique de la forme $-\text{NH}_3^+$ serait plus importante dans la couche de silane acide, du fait de la formation du sel d'ammonium, $-\text{NH}_3^+$, HCOO^- (cf. **Figure A.III-26**). Ces rapports deviennent équivalents après réticulation du silane à 200°C. L'évaporation de l'acide formique présent dans le silane acide autour de 100°C entraîne la disparition de ce sel (cf. **Schéma A.III-2**).

Nous pouvons noter que le pourcentage atomique des formes $-\text{NH}_2$ du Sil-Al-200 est supérieur à celui du Sil-Ac-200. Autrement dit, la densité de groupements amines nucléophiles présents sur la surface du silane basique est supérieure à celle du silane acide,

ce qui pourrait expliquer les meilleures performances des assemblages mis en œuvre avec le silane basique.

Echantillon étudié	Sil-Ac-24	Sil-Al-24	Sil-Ac-200	Sil-Al-200
NH ₂	5,2	7,5	0,2	0,4
NH ₃ ⁺	0,9	0,3	0,4	0,7
NH ₂ /NH ₃ ⁺	5,8	25	0,5	0,6

Tableau A.III-3 : Pourcentages atomiques de deux formes chimiques de l'azote

La **Figure A.III-30** compare les spectres haute résolution du carbone (C1S). La décomposition du signal C1S du carbone révèle quatre types de liaisons. Les pics des liaisons C-Si-O, C-C et C-N sont respectivement identifiés à 284,4 eV, 285,0 eV et 286,3 eV. La contamination hydrocarbonée (C-OR) peut également contribuer en partie au signal à 286,3 eV. Enfin, le pic à 287,9 eV est attribué aux liaisons N-C=O (ou C=O). La proportion d'amide détectée en surface augmente fortement sur les silanes réticulés à 200°C en comparaison aux silanes réticulés à l'ambiante. Ceci est cohérent avec une oxydation plus sévère de l'amine en amide à haute température, comme le montraient déjà les spectres hautes résolutions N1S des échantillons [24].

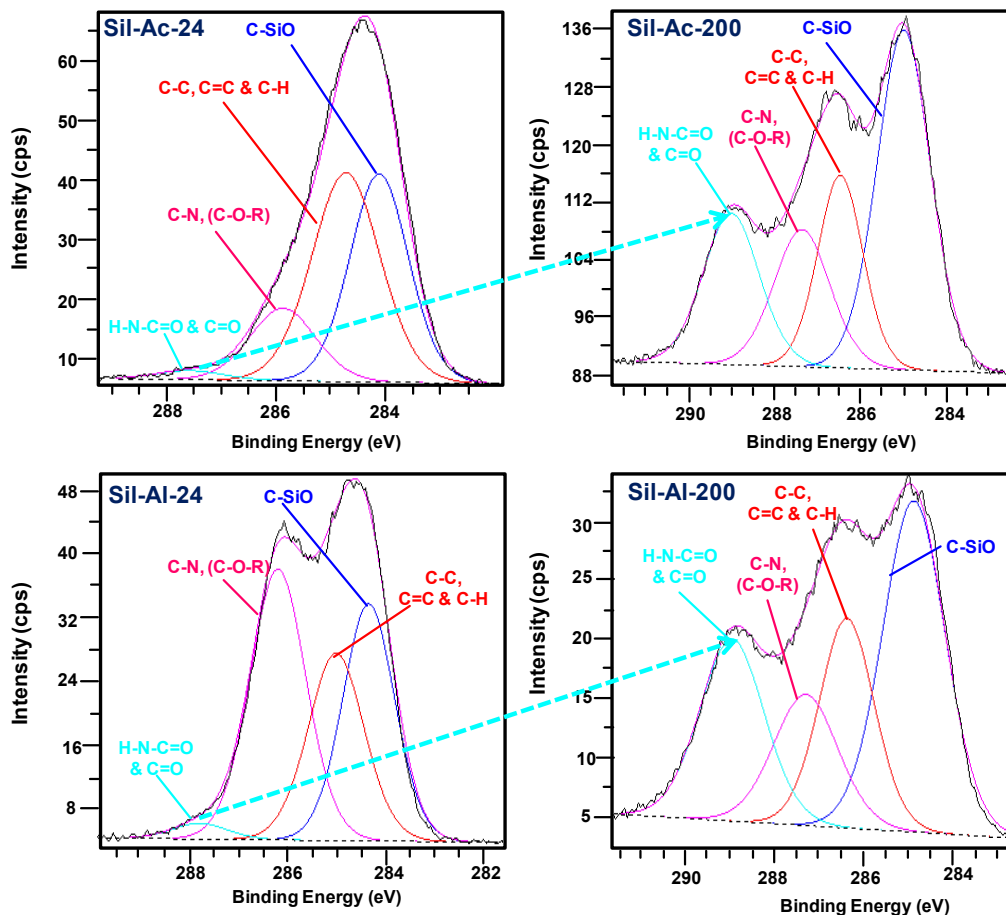


Figure A.III-30 : Spectres haute résolution C1S des silanes acide et basique réticulés à l'ambiante ou à 200°C

La **Figure A.III-31** compare les spectres hautes résolutions de l'oxygène (O1S). Deux formes chimiques sont identifiées à savoir les liaisons Si-O-Si/O-Si-C ou O-C (532,2 eV) ainsi que les liaisons O=C (531,0 eV) [21, 25]. Comme nous pouvions nous y attendre, la forme amide est minoritaire sur les surfaces des silanes réticulés à l'ambiante, puis elle devient majoritaire sur les silanes réticulés à 200°C.

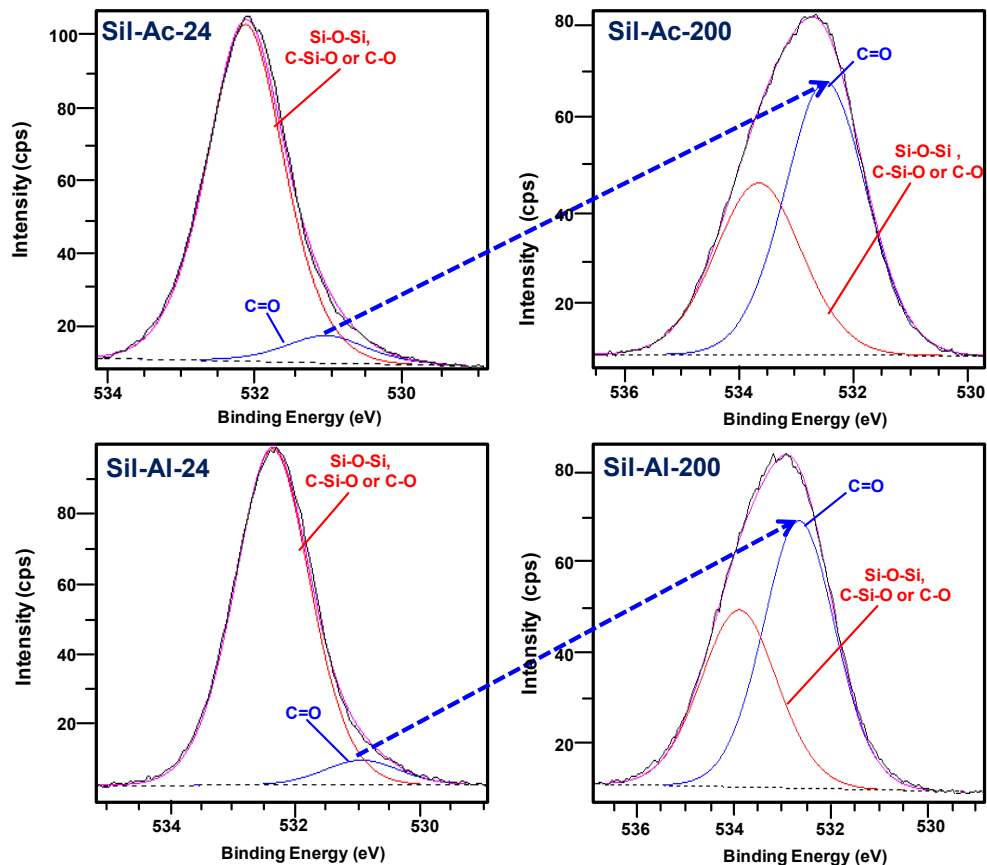


Figure A.III-31 : Spectres haute résolution O1S des silanes acide et basique réticulés à l'ambiante ou à 200°C

Le profil réalisé sur la surface du Sil-Ac-200 a montré que son épaisseur était de 21 nm environ, ce qui confirme le caractère multicouches des films de silane. Les analyses XPS confirment aussi que, sous l'effet de la chaleur, les groupements amines du silane sont sévèrement oxydés en groupements amides, et non en groupements imines. Alors que les analyses IRTF ne permettaient pas d'identifier les bandes caractéristiques des groupements amides après réticulation des silane à l'ambiante, la sensibilité de l'XPS permet de déceler qu'une faible proportion de groupements amines est oxydée en groupements amides après réticulation des silanes à température ambiante.

IV.1.3. CINÉTIQUE D'OXYDATION DES GROUPEMENTS AMINES DU SILANE

Nous nous sommes attachés à déterminer la cinétique de conversion des groupements amines du silane en groupements amides par microscopie IRTF. Pour ce faire, le silane est

appliqué sur substrat poli-miroir puis réticulé dans une étuve à 220°C, température à laquelle les éprouvettes de simple recouvrement ont été mises en œuvre.

La **Figure A.III-32** montre que la cinétique de conversion des groupements amines (-NH₂) en groupements amides est du premier ordre. En effet, une dépendance linéaire est trouvée entre le logarithme népérien du taux de groupements amines, ln[-NH₂], et la durée d'oxydation. Un plateau est atteint après 2 heures d'oxydation à 220°C, où toutes les fonctions amines sont oxydées en fonction amides.

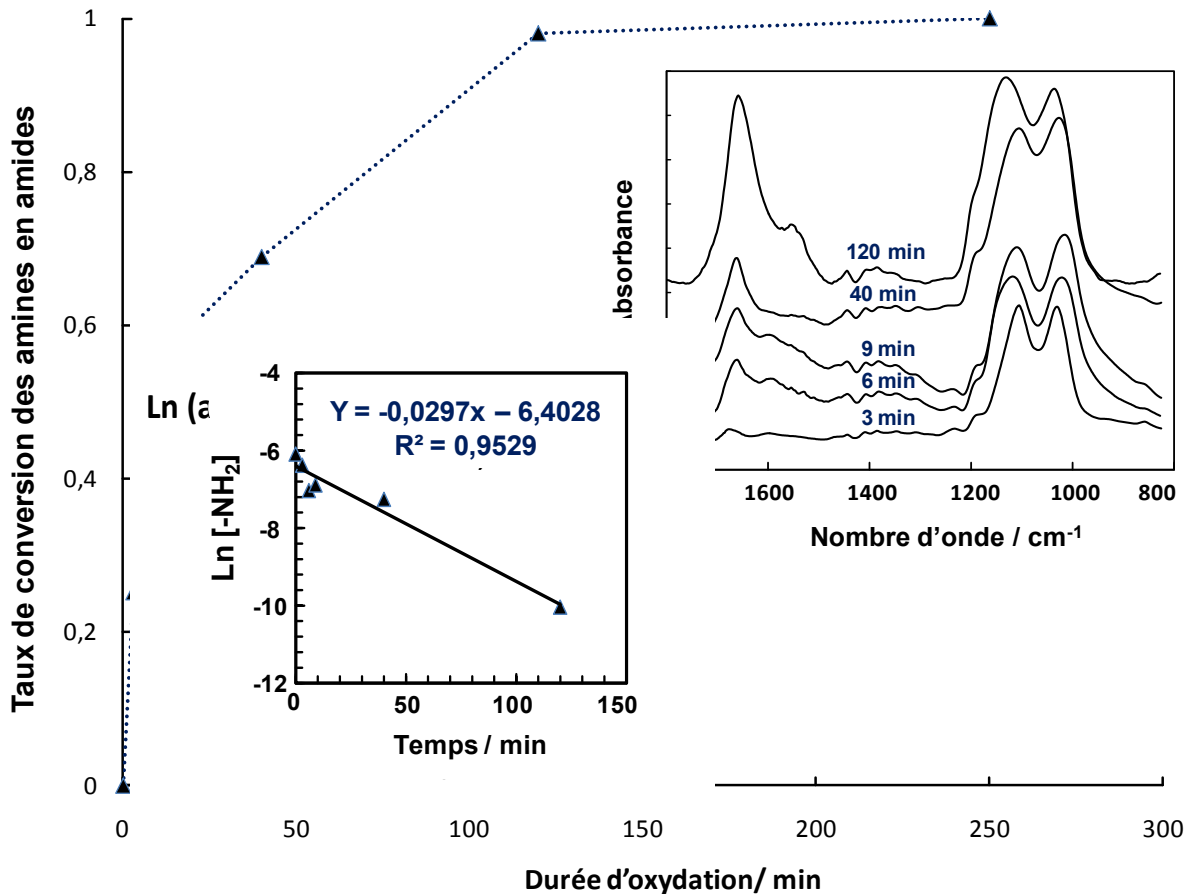


Figure A.III-32 : Evolution de la conversion des amines en amides en fonction de la durée d'oxydation à 220°C. L'évolution des spectres IR ainsi que la cinétique d'ordre 1 de conversion des amines en amides sont insérés dans le graphe

Les conditions de pré-réticulation des silanes utilisés pour la mise en œuvre des joints de simple recouvrement conduisent à une conversion d'environ 20% des amines en amides. Une fraction importante de groupements amines reste donc disponible pour réagir avec le primaire époxy.

IV.2. ETUDE DE LA REACTIVITE ENTRE LE SILANE ET LE PRIMAIRE EPOXY

L'utilisation d'aminosilane comme agent de couplage dans un assemblage métal-époxy est basée sur la réaction entre les groupements amines du silane et les groupements oxirane de l'époxy (**Schéma A.III-3**). Il s'agit de déterminer si ces réactions de couplage sont effectives ou non avec les silanes utilisés.

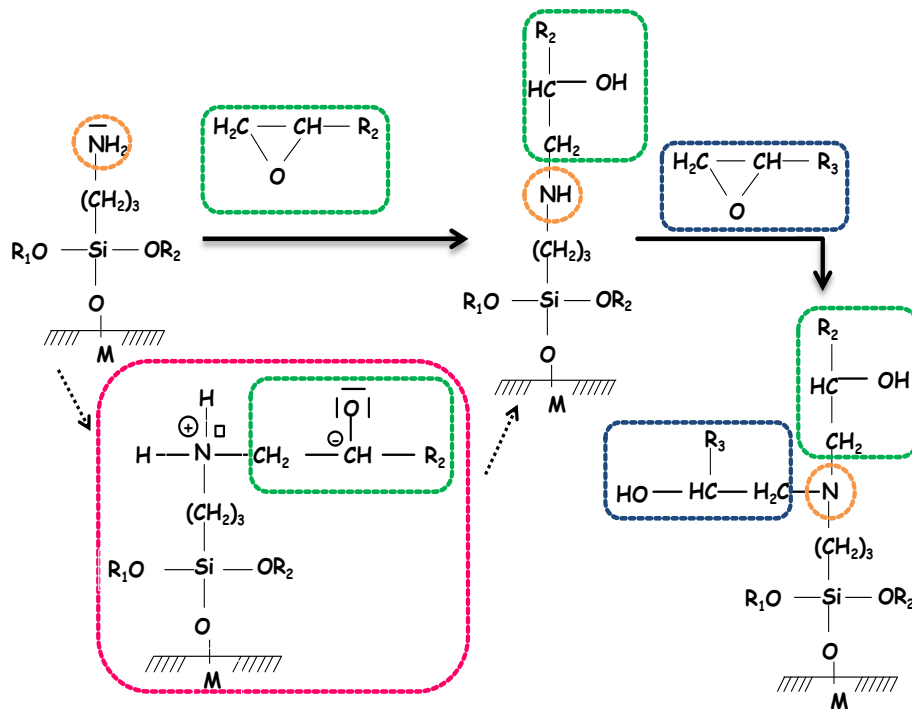


Schéma A.III-3 : Représentation schématique de la réaction entre l'amine de l'APS et le groupement oxirane d'un primaire époxy

Tous les primaires époxy étant formulés avec un pré-polymère DGEBA, une DGEBA pure est employée pour cette étude. Nous nous affranchissons ainsi des effets des charges, pour se focaliser uniquement sur la réactivité de l'époxy dans l'interphase du silane. Le protocole expérimental mis au point est présenté sur la **Figure A.III-33**.

Une couche de DGEBA de quelques millimètres d'épaisseur est déposée sur les films de silane acide ou basique réticulés à température ambiante, à 100°C ou à 200°C. L'assemblage est ensuite réticulé durant 2h30 à 130°C. Cette température de réticulation est choisie de manière à limiter les réactions d'auto-condensation de l'époxy et de caractériser uniquement les interactions entre le silane et la DGEBA. Les échantillons sont ensuite rincés durant 15 minutes sous forte agitation dans la MEK (méthyle éthyle cétone), de manière à éliminer la DGEBA n'ayant pas réagi avec le silane. Au préalable, nous nous sommes assurés que même sous forte agitation, la MEK était un non solvant des films de silanes. Ceci est une preuve indirecte de la création de liaisons fortes entre le substrat métallique et les silanes. Par contre la MEK est un bon solvant pour la DGEBA.

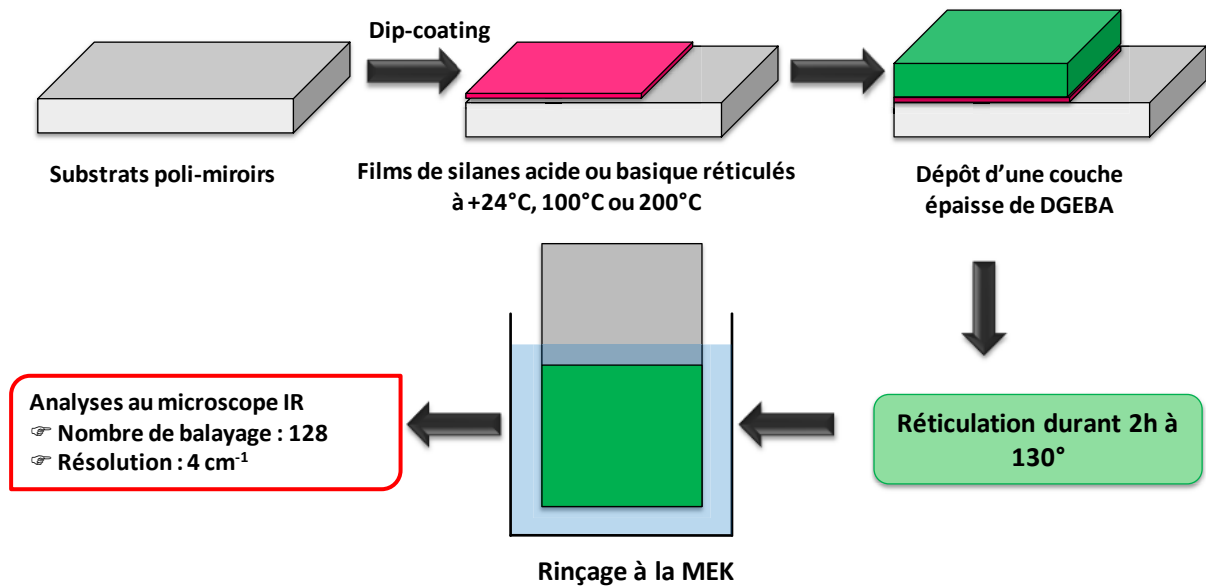


Figure A.III-33 : Protocole expérimental de détermination de la réactivité APS/DGEBA

La **Figure A.III-34** superpose deux spectres IR du silane acide. Le spectre (a) correspond au Sil-Ac-100, tandis que le spectre (b) est celui de ce même silane suite à sa mise en contact avec la DGEBA et réticulation à 130°C. Un décalage des liaisons Si-O-Si de 1103 à 1109 cm^{-1} est observé, ainsi qu'une diminution de l'intensité des liaisons Si-OH autour de 932 cm^{-1} . Ces deux observations soulignent que la condensation de l'interphase du silane acide se poursuit lors du cycle de chauffe en présence de la DGEBA. L'oxydation du groupement aminopropyle en amide est observée selon le mécanisme proposé sur le **Schéma A.III-2**. Sous l'effet de la chaleur et de l'oxygène, le sel de formiate d'ammonium (1588 cm^{-1}) est oxydé en amides (bande amide I à 1658 cm^{-1}).

Lorsque des liaisons covalentes se créent entre l'agent de couplage et l'époxy, une bande caractéristique des groupements phényles autour de 1510 cm^{-1} est attendue [26]. L'absence de cette bande sur la **Figure A.III-34** suggère que ces liaisons covalentes ne se sont pas formées à l'interface Sil-Ac-100/DGEBA. Les mêmes observations sont effectuées avec des films de silanes acide réticulés à température ambiante et à 200°C. La déshydratation du sel de formiate d'ammonium et l'oxydation des groupements aminopropyl (cf. **Schéma A.III-2**) sont sans doute en compétition avec la réaction amine-oxirane entre le silane et la DGEBA (cf. **Schéma A.III-3**).

La **Figure A.III-35** présente les spectres des silanes basiques réticulés à 100°C et à 200°C, puis mis en présence de la DGEBA durant 2h à 130°C. L'apparition des bandes des aromatiques à 1509 cm^{-1} est clairement mise en évidence. Une quantité significative de DGEBA reste donc greffée dans l'interphase siloxane, du silane basique, même après rinçage à la MEK.

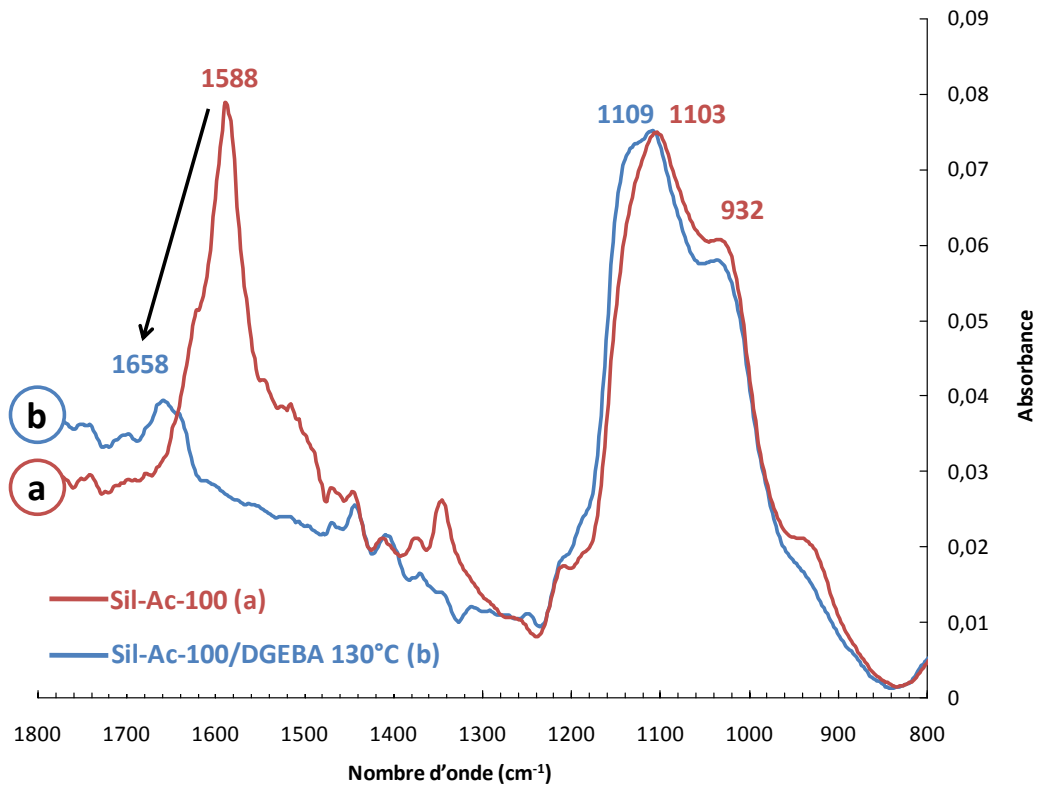


Figure A.III-34 : Spectre IR du silane acide réticulé à 100°C, avant (a) et après (b) mise en contact et réticulation avec la DGEBA

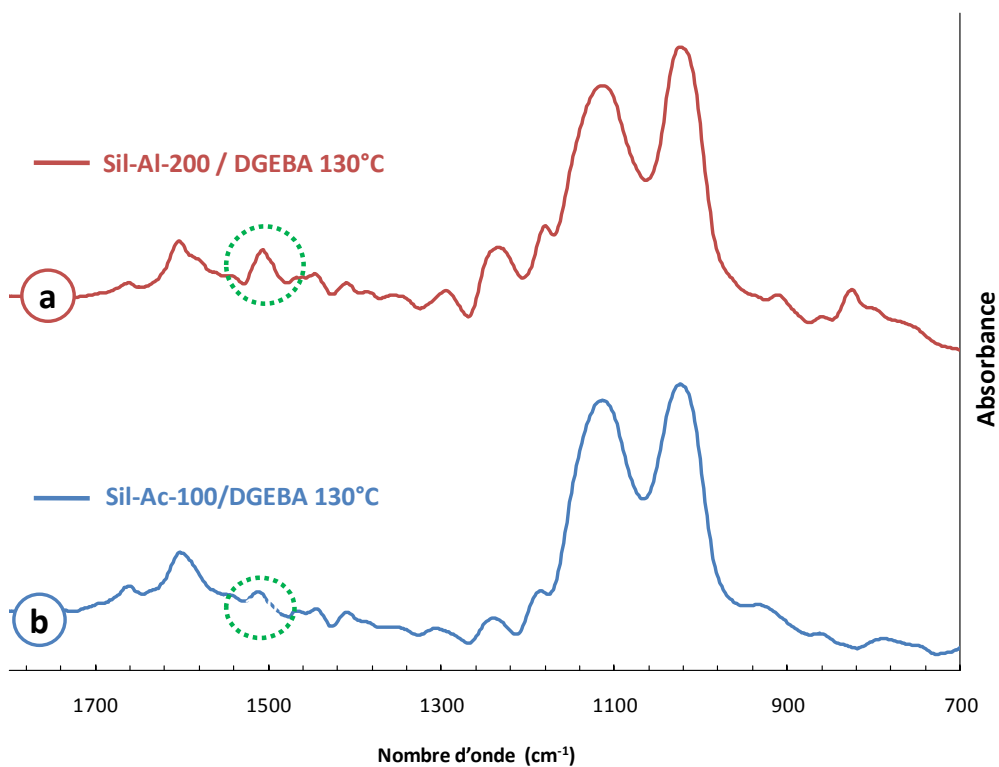


Figure A.III-35 : Spectres IR du silane basique après mise en contact avec la DGEBA (a) Pré-réticulation du traitement basique à +100°C ; (b) Pré-réticulation du traitement basique à 200°C

Les analyses XPS et IRTF ont mis en évidence que les groupements amines des silanes acide et basique s'oxydaient progressivement avec la température. La **Figure A.III-36** compare les taux d'amides détectés par sur les surfaces des Sil-Al-200 et Sil-Ac-200, avant et après mise en contact avec la DGEBA. Comme nous pouvions nous y attendre, la conversion des amines en amides se poursuit lors du second cycle de réticulation de l'assemblage en présence de la DGEBA. De plus, les taux d'amides présents sur les surfaces des silanes acides sont supérieurs à ceux des silanes basiques.

Ainsi, comme le suggéraient les analyses XPS, la densité de fonctions amines pouvant potentiellement réagir avec l'époxy est plus faible sur les surfaces recouvertes de silane acide. Ces résultats sont cohérents avec la plus grande réactivité du silane basique vis à vis de l'époxy.

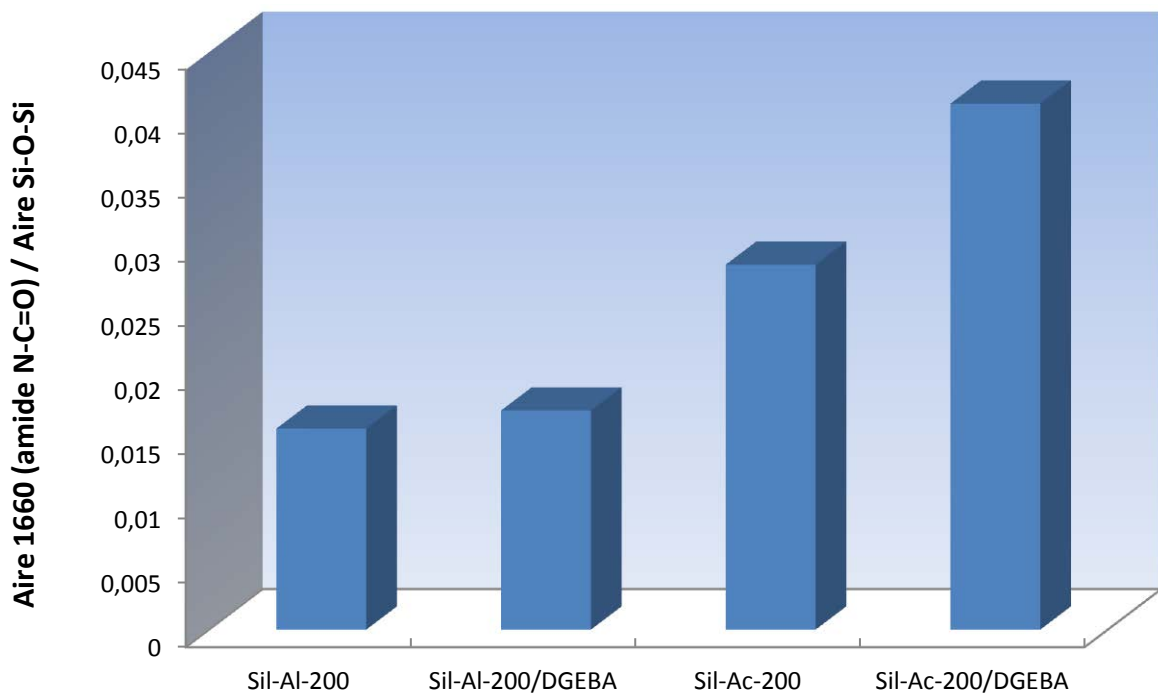


Figure A.III-36 : Taux de groupements amides détectés par microscopie IR sur les surfaces Sil-Al-200 et Sil-Ac-200 avant et après mise en contact avec la DGEBA et réticulation de l'assemblage durant 2h à 130°C

La **Figure A.III-37** présente l'évolution des proportions de DGEBA greffé et d'amides en fonction de l'épaisseur relative des films de silane basique réticulés à 100°C ou à 200°C. Plus l'épaisseur de silane augmente, plus la concentration apparente en DGEBA greffé diminue, alors que la concentration apparente en amides est quasiment constante. Une limite interdiffusionnelle de la DGEBA dans le silane est ainsi mise en évidence. Il existe donc une épaisseur critique de silane, au-dessus de laquelle les interactions silane/époxy sont fortement limitées. A l'inverse, les processus de conversion des amines en amides sont

quasiment indépendants de l'épaisseur du film de silane. La diffusion de l'oxygène dans le film de silane n'est donc pas limitante dans le processus d'oxydation des groupements amine en amide.

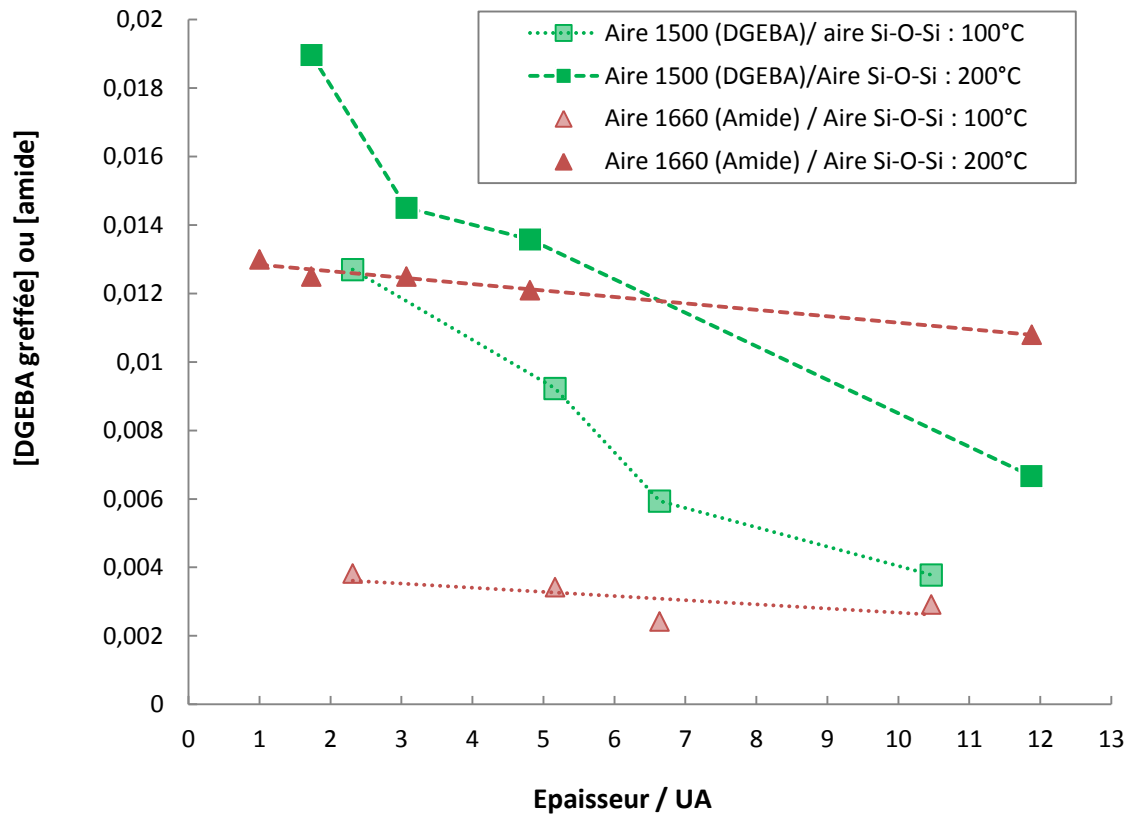


Figure A.III-37 : Evolution de la proportion de DGEBA greffé dans l'interphase siloxane ainsi que de la proportion d'amides détectée en surface en fonction de l'épaisseur relative des films de silane basique réticulés à 100°C et à 200°C; l'hétérogénéité intrinsèque du film de silane permet d'effectuer des analyses sur des zones relativement plus ou moins épaisses, d'où la notion d'unité arbitraire (UA) en abscisse

Lors de la mise en contact du silane avec l'époxy, l'oxydation des groupements amines du silane en groupements amides se poursuit et cette oxydation est d'autant plus sévère sur les films de silane acide. Une différence majeure apparaît entre les silanes acide et basique. Le silane basique joue effectivement son rôle de « pont covalent » entre le substrat métallique et l'époxy, à condition que la durée de mise en contact à des températures élevées soit courte, de manière à limiter l'oxydation des amines en amides. Le silane acide, quant à lui, est certes greffé sur le métal, cependant sa réactivité vis à vis de l'époxy est fortement limitée. Les analyses infrarouges révèlent également une limite interdiffusionnelle de l'époxy dans l'interphase du silane.

V. CONCLUSION : IDENTIFICATION DES FACTEURS DETERMINANT POUR L'ADHERENCE ET LA DURABILITE DES ASSEMBLAGES ACIER/SILANE/FBE

Les hautes températures auxquelles sont mises en œuvre les revêtements tricouches des pipelines semblaient a priori être le facteur le plus critique vis à vis de l'efficacité des aminosilanes, car ces agents de couplages sont sensibles à la chaleur. En effet, à haute température, les groupements organo-fonctionnels amines sont oxydés en groupements non réactifs vis à vis des primaires époxy. Pourtant, notre étude a montré qu'une pré-réticulation des silanes à 200°C conduit aux meilleures adhérences sèches et humides.

L'étude fine des propriétés de surface des silanes a mis en évidence la nano-rugosité de ces films. Cette nano-rugosité était d'autant plus importante que le silane était réticulé à haute température. La rugosité supérieure des silanes réticulés à 200°C serait alors favorable à un meilleur ancrage mécanique du primaire époxy dans le silane. C'est un premier paramètre clé qui permet de mieux comprendre l'effet de la température de réticulation du silane sur les performances adhésives ultérieures des assemblages. D'autre part, les faibles adhérences mesurées avec le silane acide à température ambiante peuvent être expliquées par la formation du sel de formiate d'ammonium. Les meilleures adhérences mesurées avec des silanes réticulés à plus haute température suggèrent qu'il serait préférable, que la décomposition de ce sel ait lieu avant la mise en contact du silane acide avec le primaire époxy. En effet, lors de la mise en œuvre du primaire époxy à 220°C, la libération de ces espèces à l'interface silane/époxy pourrait créer des chemins de diffusion préférentiels pour l'eau.

L'adhérence des assemblages, dont les substrats sont traités par le silane basique est supérieure à celle du silane acide. Ce résultat ne semble ni cohérent avec la bibliographie, ni avec les nano-rugosités des films de silane. Le pH du bain de silane qui pilote l'orientation de l'aminosilane en surface, n'apparaît pas comme un facteur déterminant pour la durabilité des assemblages. Nous attribuons les meilleures performances du silane basique à la formation de liaisons covalentes entre le silane basique et le primaire époxy. Le silane basique joue pleinement son rôle de « pont covalent » entre le substrat métallique et l'époxy. Nous avons certes mis en évidence qu'à haute température une oxydation des amines du silane basique en amides avait lieu. Cependant, l'étude de la cinétique de conversion des groupements amines en groupements amides nous a permis de constater que, si la durée de mise en contact du silane avec le primaire époxy était courte (ce qui est le cas dans le procédé industriel actuel de mise en œuvre des revêtements tricouches où elle est inférieure à une minute), des fonctions amines restent disponibles pour réagir avec les groupements oxiranes du primaire époxy et renforcer l'interphase silane/époxy. Le silane acide, quant à lui, est certes greffé sur le métal, mais sa réactivité vis à vis de l'époxy est

fortement limitée par l'agent acidifiant (acide formique). Ce dernier réagit avec les fonctions amines de l'aminosilane pour former un sel de formiate d'ammonium. Sous l'effet de la chaleur, ce sel se déshydrate en groupements amides non réactifs vis à vis de l'époxy. Dans le cas du traitement par le silane basique, la formation de liaisons covalentes entre le silane et le primaire époxy est bien apparue comme un facteur prépondérant par rapport à la nano-rugosité des films de silanes, en vue de l'amélioration de la durabilité des assemblages acier/silane/époxy.

Cependant, le traitement de l'acier avec le silane acide réticulé à 200°C induit une augmentation significative de la durabilité des assemblages acier/FBE. Par conséquent, la formation de liaisons covalentes à l'interphase silane/époxy n'est pas indispensable pour améliorer la durabilité des assemblages. Ce résultat est à mettre en parallèle avec l'observation que des silanes ne possédant pas de groupements organo-fonctionnels susceptibles de réagir avec la résine, peuvent être efficaces comme promoteurs d'adhérence [27].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Ogasawara T, Yoshino A, Okabayashi H, O'Connor CJ. *Polymerization process of the silane coupling agent 3-aminopropyltriethoxy silane - ^1H NMR spectra and kinetics of ethanol release*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **2001**, 180, 317-322.
- [2] Alkorta I, Elguero J, Fruchier A, Macquarrie DJ, Virgili A. *Aminopropylsilanes versus silatranes : an experimental and theoretical study*. Journal of Organometallic Chemistry, **2001**, 148-153.
- [3] Kang HJ, Meesiri W, Blum FD. *Nuclear Magnetic resonance Studies of the Hydrolysis and Molecular Motion of Aminopropylsilane*. Materials Science and Engineering, **1990**, A126, 265-270.
- [4] del campo G, Berregi I, Caracena R, Zuriarrain J. *Quantitative determination of caffeine, formic acid, trigonelline and 5-(hydroxymethyl)furfural in soluble coffees by ^1H NMR spectroscopy*. Talanta, **2010**, 81, 367-371.
- [5] Bjorholm T, Jacobsen JP. *^{13}C and ^2H relaxation time studies of formic acid and acetic acid in water solution. isotope effects on correlation times*. Journal of Magnetic Resonance (1969), **1980**, 39, 237-251.
- [6] Glaser RH, Wilkes GL. *Solid-State ^{29}Si NMR of TEOS-based multifunctional sol-gel materials*. Journal of Non-Crystalline Solids, **1989**, 113, 73-87.
- [7] Tesoro G, Wu Y. *Silane coupling agents: the role of the organofunctional group*. Journal of Adhesion Science and Technology, **1991**, 5, 771-784.
- [8] Culler SR, Naviroj S, Ishida H, Koenig JL. *Analytical and spectroscopic investigation of the interaction of CO_2 with amine functional silane coupling agents on glass fibers*. Journal of Colloid and Interface Science, **1983**, 96, 69-79.
- [9] Heiney PA, Grüneber K, Fang J. *Structure and Growth of Chromophore-Functionalized (3-Aminopropyl)triethoxysilane Self-Assembled on Silicon*. Langmuir, **2000**, 16, 2651-2657.
- [10] Vandenberg ET, Bertilsson L, Liedberg B, Uvdal K, Erlandsson R, Elwing H, Lundstrom J. *Structure of 3-aminopropyl triethoxy silane on silicon oxide*. Journal of Colloid and Interface Science. **1991**, 147, 103-118.

- [11] **Franquet A, Terryn H, Vereecken J.** *IRSE study on effect of thermal curing on the chemistry and thickness of organosilane films coated on aluminium.* Applied Surface Science, 2003, **2111**, 259–269.
- [12] **Brinker CJ, Sherer GW.** *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel processing.* Academic Press, Inc, New York, **1990**.
- [13] **Hutter JL, Bechhoefer J.** *Calibration of atomic-force microscope tips.* Review of Scientific Instruments, **1993**, 64, 1868-1873.
- [14] **Butt HJ, Cappella B, Kappl.** *Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications.* Surface Science Reports, **2005**, 59, 1–152.
- [15] **Cleveland J.P, Anczykowski B, Schmid AE, Elings VB.** *Energy dissipation in tapping-mode atomic force microscopy.* Applied Physics Letters, **1998**, 72, 2613-2616.
- [16] **Downs JA, Jackson SP.** *Involvement of DNA End-Binding Protein Ku in Ty Element Retrotransposition.* Molecular and Cellular Biology, **1999**, 19, 6260-6268.
- [17] **Bouchet J, Pax GM, Leterrier Y, Michaud V, Manson, JAE.** *Formation of aminosilane-oxide interphases.* Composite Interfaces, **2006**, 13, 573–588.
- [18] **Roche V, Perrin FX, Gignes G, Vacandio F, Ziarelli F, Bertin D.** *Tracking the fate of γ -aminopropyltriethoxysilane from the sol state to the dried film state.* Thin Solid Films, **2010**, 518, 3640-3645.
- [19] **Suzuki K, Matsu-Ura N, Horii H, Sugita Y, Sanda F, Endo T.** *Reaction of glycidyl phenyl ether with imines: A model study of latent hardeners of epoxy resins in the presence of water* Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry, **2002**, 40, 971-975.
- [20] **Burgin TP, Lewenstein JC, Werho D.** *Investigations into the Mechanism of Adsorption of Carbon Nanotubes onto Aminopropylsiloxane Functionalized Surfaces.* Langmuir, **2005**, 6596-6602.
- [21] **Kowalczyk D, Slomkowski S.** *Adsorption of aminopropyltriethoxy silane on quartz: an XPS and contact angle measurements study.* Journal of Adhesion and adhesives, **1996**, 16, 227-232.
- [22] **Huang NP, Michel R, Voros J, Textor M, Hofer R, Rossi A, Elbert DL, Hubbell JA, Spencer ND.** *Poly(L-lysine)-g-poly(ethylene glycol) layers on Metal Oxide Surfaces: Surface-*

Analytical Characterization and resistance to Serum and Fibrinogen Adsorption. Langmuir, **2001**, 17, 489-498.

[23] **Luo Y, Bernien M, Krüger A, Hermanns CF, Miguel J, Chang YM, Jaekel S, Kuch W, Haag R.** *In Situ Hydrolysis of Imine Derivatives on Au(111) for the formation of Aromatic Mixed Self-Assembled Monolayers: Multitechnique Analysis of This Tunable Surface Modification*. Langmuir, **2012**, 28 358–366.

[24] **Graf N, Yegen E, Gross T, Lippitz A, Weigel W, Krakert S, Terfort A, Unger WES.** *XPS and NEXAFS studies of aliphatic and aromatic amine species on functionalized surfaces*. Surface Science, **2009**, 603, 2849-2860.

[25] **Cui NY, Liu C, Yang W.** *XPS and AFM characterization of the self-assembled molecular monolayer of a 3-aminopropyltrimethoxysilane on silicon surface, and effects of substrate pretreatment by UV-irradiation*. Surface and Interface Analysis, **2011**, 43, 1082-1088.

[26] **Culler SR, Ishida H, Koenig JL.** *FT-IR Characterization of the Reaction at the Silane/Matrix Resin Interphase of Composite Materials*. Journal of Colloid and Interface Science, **1986**, 109, 1-10.

[27] **Mittal KL.** *Silane and other coupling agents*. VSP BV, **2000**.

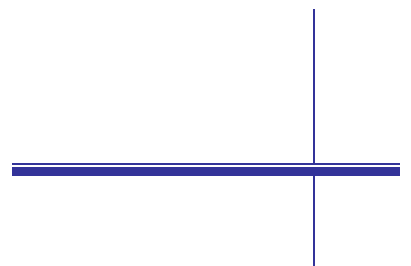
Partie B

**Quantification numérique des contraintes
développées au sein d'un pipeline revêtu
au cours de son cycle de vie**



Chapitre I

Etat de l'art sur les contraintes internes dans les systèmes multicouches et leurs modélisations



SOMMAIRE

I. Introduction générale à la problématique des contraintes internes dans les revêtements tricouches des pipelines	141
II. Rappels bibliographiques	143
II.1. Contraintes résiduelles	143
II.1.1. Généralités	143
II.1.2. Contraintes résiduelles d'origine chimique.....	145
II.1.3. Contraintes résiduelles d'origine thermique	146
II.1.4. Contraintes résiduelles d'origine hygroscopique.....	147
II.2. Contraintes internes et perte d'adhérence	149
II.3. Décollement spontané	150
II.4. Méthodes expérimentales de détermination des contraintes résiduelles	151
II.5. Méthodes analytiques de calcul des contraintes résiduelles.....	156
III. Modélisation par éléments finis.....	157
III.1. Etudes antérieures	157
III.2. Cadre de l'étude numérique	158
III.2.1. Définition du problème	158
III.2.2. Modèles numériques développés dans ABAQUS™	159
III.2.3. Détermination expérimentale des données d'entrée.....	160
III.2.4. Présentation du maillage	166
IV. Conclusion.....	169
Références bibliographiques	170

I. INTRODUCTION GENERALE A LA PROBLEMATIQUE DES CONTRAINTES INTERNES DANS LES REVETEMENTS TRICOUCHES DES PIPELINES

Nous avons mis en évidence que la perte d'adhérence des assemblages simplifiés primaires époxy sur substrats rugueux n'est pas totale (cf. **Partie A, Chapitre II, Figure A.II-20**). Legghe [1] a également montré que la rugosité du substrat en acier permettait de maintenir des adhérences résiduelles non nulles en environnement humide. Pourtant, certains retours d'expérience d'opérateurs de canalisations revêtues enterrées ont mis en évidence, sur les systèmes tricouches, des cas de décollement prématuré total du revêtement tricouches sur certaines sections de tubes, le plus souvent en extrémité de tubes, mais parfois en plein corps de tube également. L'origine de ces décollements a, dans nombre de cas, été reliée à des non-conformités de fabrication (telles qu'une préparation de surface inadéquate, le choix d'un époxy dont la température de transition vitreuse était inadaptée aux conditions de température de service), dans d'autres cas aucune origine précise n'a pu être identifiée. La présence de contraintes internes au sein de l'assemblage à l'issue de sa fabrication a été invoquée comme une des causes possibles pour certaines de ces observations. En effet, l'accumulation de contraintes internes dans les revêtements, en particulier lorsqu'ils sont appliqués en fortes épaisseurs ou impliqués dans des systèmes multicouches est un phénomène connu [2-6].

La **Figure B.I-1** rappelle les étapes de mise en œuvre des revêtements tricouches des pipelines. Le primaire époxy (FBE) est appliqué sur le substrat en acier préchauffé entre 180°C et 240°C. L'adhésif et le topcoat en polyéthylène sont extrudés successivement sur le primaire époxy chaud, puis l'assemblage est refroidi par des jets d'eau à température ambiante ($\cong 20^\circ\text{C}$).

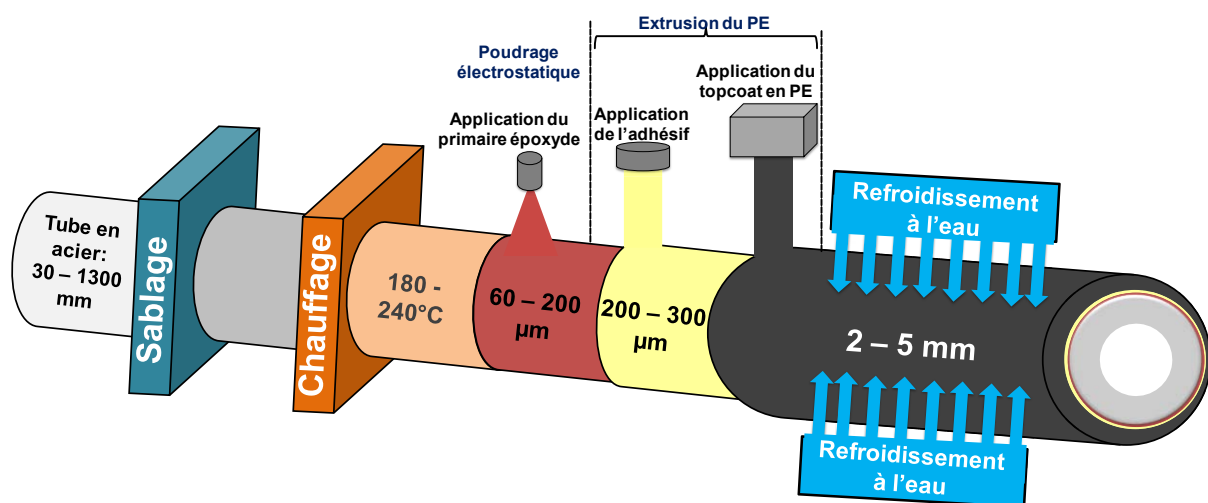


Figure B.I-1 : Mise en œuvre industrielle des revêtements tricouches des pipelines

Lorsque les éléments d'un assemblage ont des coefficients de dilatation thermique différents, comme c'est le cas entre le polyéthylène ($\alpha_{PE} = 175 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), le primaire époxy ($\alpha_{epoxy} = 24 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et l'acier ($\alpha_{acier} = 12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), le refroidissement depuis les hautes températures jusqu'à l'ambiante va générer des contraintes internes significatives [2, 4, 6, 7, 8]. Par ailleurs, dans cette gamme de température, le polyéthylène passe d'un état de fluide visqueux à un état solide en cristallisant partiellement [9], ce qui est aussi favorable au développement de contraintes internes au sein de la couche en polyéthylène.

Plusieurs observations corroborent la présence de contraintes internes dans l'assemblage. A l'issue de leur mise en œuvre, un retrait de quelques millimètres est observé aux extrémités de tubes mesurant plusieurs mètres de longueur [10]. De plus, après des durées de stockage prolongées de tubes revêtus, en atmosphère extérieure, sans protection des cut-backs aux extrémités des tubes, il a été observé parfois des décollements spontanés du revêtement dans l'adhésif PE ou à l'interface acier/époxy, aux extrémités des tubes. Par ailleurs, des décollements relativement étendus, y compris en plein corps de tubes, de revêtements tricouches à l'interface FBE/acier ont parfois été découverts sur des tubes de canalisations en service depuis quelques années seulement, alors que la durée de vie minimale escomptée pour des pipelines enterrés dans les sols est de cinquante ans [11]. Pour la plupart des cas révélés dans la littérature les températures de service des ouvrages concernés étaient élevées et les investigations ont montré que les matériaux constitutifs des systèmes de revêtement (primaire époxy et ou topcoat) n'étaient pas adaptées aux conditions de service. Quelques cas sporadiques de décollement ont cependant été découverts par certains opérateurs de canalisations de transport de produits pétroliers sur des sections de tubes n'opérant pas à température élevée. Ces revêtements ne présentaient pas de défauts débouchant mettant l'acier à nu et la surface du tube en acier n'était pas corrodée. La présence de variations incontrôlées des paramètres du processus de fabrication, influant sur la résistance intrinsèque du joint adhésif à la dégradation par l'eau, a été soupçonnée mais non formellement démontrée. Dans ce contexte il est apparu pertinent d'étudier précisément le niveau des contraintes internes engendrées dans les revêtement tricouches lors de leur mise en œuvre, afin d'examiner le rôle possible de celles-ci sur la durée de vie de ces structures.

Ce chapitre rappellera les origines du développement des contraintes internes, suivi des corrélations avec les phénomènes de perte d'adhérence ou de décollement. Ensuite, les différentes méthodes expérimentales et analytiques les plus couramment utilisées pour déterminer expérimentalement ou calculer les contraintes internes seront décrites. Les méthodes numériques apparaîtront comme un des outils les plus appropriés pour quantifier les contraintes résiduelles dans ces assemblages. Enfin, les modèles numériques développés dans le code ABAQUSTM seront détaillés. Les lois de comportement des matériaux, le maillage, les données d'entrées ainsi que leurs déterminations expérimentales seront précisés en fin de partie.

II. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

II.1. CONTRAINTES RESIDUELLES

II.1.1. GENERALITES

Un intérêt particulier est porté aujourd'hui à la compréhension des phénomènes liés aux contraintes internes. En effet un certain nombre d'observations expérimentales tendent à prouver que ces contraintes pourraient être une des causes des endommagements prématurés des revêtements [12-14], et il est désormais certain que les contraintes internes peuvent avoir un effet favorable ou défavorable sur l'adhérence et la durabilité des revêtements.

Une bonne adhérence exige un bon contact entre le substrat et le revêtement, ce qui réduit la mobilité intrinsèque du polymère dans la direction longitudinale de l'interface et favorise le développement de contraintes dans le revêtement. Les contraintes internes au sein d'un assemblage résultent donc bien de l'adhésion du revêtement sur le substrat, mais également du gradient de réticulation induit dans le revêtement du fait de la proximité du substrat. Wang et Sio [15] ont ainsi observé que, lorsqu'une résine époxy était réticulée sur un substrat en aluminium, sa température de transition vitreuse diminuait à cause des contraintes résiduelles générées par l'adhérence de l'époxy sur ce substrat. Bouchet et al. [16] ont montré que les niveaux de contraintes résiduelles au sein d'un assemblage époxy/aluminium étaient fonction de la nature du traitement de surface du substrat en aluminium. En faisant varier les proportions de durcisseurs dans une résine époxy, Brahatheeswaran et Gupta [17] ont mis en évidence que les contraintes accumulées durant le cycle de réticulation dépendaient de la température de transition vitreuse de l'époxy. Ils supposent que pour des films supportés, du fait des différences de coefficients de contraction thermique entre l'époxy et le métal, des contraintes internes se développent principalement durant le refroidissement entre la température de transition vitreuse de l'époxy et la température ambiante. Des taux de relaxation de contraintes plus importants sont aussi mesurés pour ces assemblages, comparativement à des films libres, comparativement à des films libres.

En général, le développement de contraintes internes résulte de la combinaison de plusieurs facteurs [2-6, 18]. Comme l'indique la **Figure B.I-2**, les contraintes internes peuvent être classées en deux catégories : les contraintes internes de contraction et les contraintes internes d'expansion. Les contraintes de contraction sont la conséquence d'une contraction de volume durant la formation du film [20]. L'extraction de constituants solubles dans les films peut également générer ces contraintes. Les contraintes d'expansion résultent quant à

elles de phénomènes de plastification, en particulier par absorption d'eau en fonction de l'humidité relative, ou de variations de température [12, 21, 22].

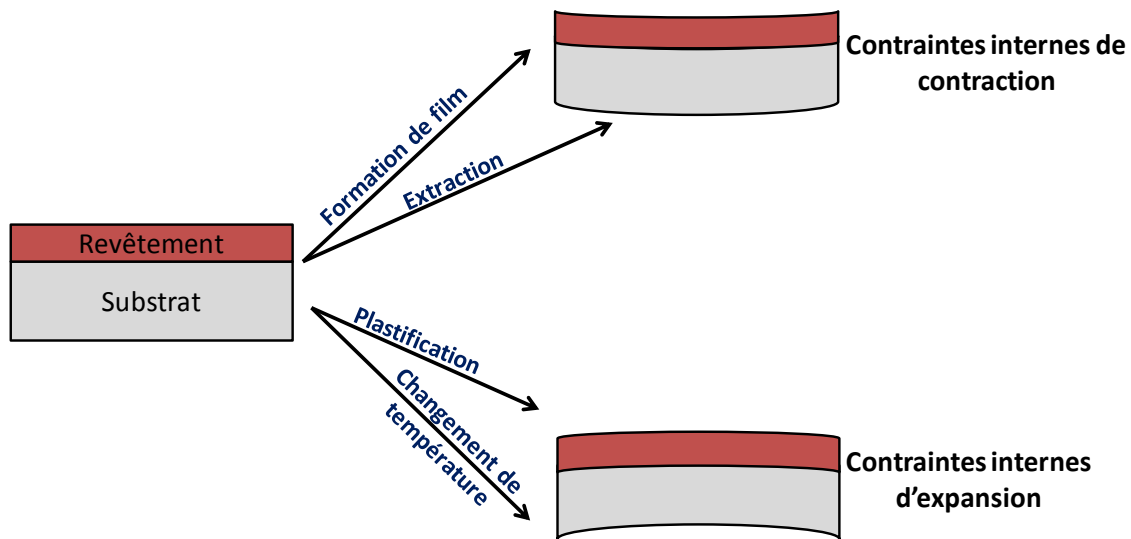


Figure B.I-2 : Contraintes internes dans les revêtements organiques [19]

Dans le cas particulier d'assemblages de structure, la formation de contraintes résiduelles a trois origines [23] : premièrement, la nature chimique de la réaction de durcissement, que ce soit par évaporation de solvant ou par polymérisation, qui provoque une diminution de volume de l'adhésif à l'état durci; ensuite, les propriétés intrinsèques des matériaux et notamment les variations dimensionnelles occasionnées par les différences de coefficients d'expansion thermiques génèrent des tensions (positives ou négatives) dans l'assemblage; enfin, le procédé et les actions mécaniques exercées lors de la mise en œuvre de l'assemblage peuvent générer des contraintes additionnelles.

Par ailleurs, au cours du temps (au repos ou en service), l'état des contraintes au sein d'un assemblage est en perpétuelle évolution. Dans le cas spécifique des polymères, la structure chimique des matériaux est modifiée à cause de leur vieillissement physique [24]. De plus, en fonctionnement, les assemblages sont soumis à des environnements variés, où les polymères peuvent se dégrader sous l'effet de l'oxygène de l'air, de la lumière, de la température, des contraintes mécaniques ou de l'eau [25-29]. Toutes ces évolutions et/ou dégradations des matériaux génèrent des réarrangements moléculaires et/ou des ruptures de chaînes au sein de l'assemblage, qui impactent les contraintes internes au sein de l'assemblage.

Dès lors que l'on admet la présence de contraintes internes dans les assemblages, il est essentiel de pouvoir les quantifier. Perera [2] propose de décomposer les contraintes totales d'un système (σ_{tot}) en trois composantes majeures : les contraintes chimiques, ce sont

principalement les contraintes volumiques (σ^V), les contraintes thermiques (σ^T) et les contraintes hygroscopiques (σ^H) comme le décrit l'**Equation B.I-1** :

$$\sigma_{tot} = \sigma^V \pm \sigma^H \pm \sigma^T \quad \text{Equation B.I-1}$$

Les signes reliant les différents termes de cette équation sont choisis de manière arbitraire. Un signe positif est plutôt caractéristique d'un revêtement qui tend à se rétracter (contraintes de contraction), tandis qu'un signe négatif fait plutôt référence à un revêtement qui a tendance à se dilater (contraintes d'expansion).

II.1.2. CONTRAINTES RESIDUELLES D'ORIGINE CHIMIQUE

Les contraintes d'origine chimique se développent au cours de la mise en œuvre du revêtement. Deux mécanismes se combinent : d'une part, la construction d'un réseau réticulé fait croître la raideur et donc les contraintes dans le cas d'une situation à déformation imposée. D'autre part, l'évolution de la densité, qui contracte la matière. D'ailleurs si l'élément de matière est libre de changer de volume, aucune contrainte n'est générée, bien que la matière se rigidifie. Elles peuvent être calculées selon l'**Equation B.I-2**, en fonction de E le module d'Young du revêtement, de ν son coefficient de Poisson et de ΔV qui correspond à la variation de volume issue du processus de solidification [7].

$$\sigma^v = \frac{E}{1-\nu} \cdot \frac{\Delta V}{3V} \quad \text{Equation B.I-2}$$

La mise en œuvre des adhésifs structuraux époxy s'effectue en général à haute température. Lors de leur durcissement en température, les propriétés mécaniques de l'adhésif évoluent considérablement et sont fonction de la température et du degré de réticulation. Rabearison et al. [30] ont ainsi proposé un modèle numérique de prédiction de l'évolution des propriétés d'une matrice époxy durant sa réticulation. En s'appuyant sur une approche élastique, ils montrent que des contraintes radiales significatives de 5-6 MPa sont accumulées dans la masse de la matrice époxy à la fin du cycle de réticulation, avant refroidissement à l'ambiante.

Il est possible de diminuer les contraintes résiduelles en effectuant une polymérisation partielle [31]. Stansbury et al. [32] ont ainsi montré expérimentalement que les contraintes volumiques générées augmentaient linéairement avec le niveau de conversion. D'autres auteurs comme Vaessen et al. [33], Stolov et al. [34] ou Fancis et al. [35] se sont intéressés au développement de contraintes internes au cours de la photo-polymérisation de revêtements appliqués en couches minces. Ils montrent aussi que les contraintes les plus importantes sont accumulées à des taux de conversions élevés.

II.1.3. CONTRAINTES RESIDUELLES D'ORIGINE THERMIQUE

L'intensité des contraintes résiduelles d'origine thermique (σ^T) peut être estimée selon l'équation d'Hoffmann (**Equation B.I-3**) [36]. α_R et α_S y représentent respectivement les coefficients d'expansion thermique du revêtement et du substrat :

$$\sigma^T = \int_{T_1}^{T_2} \frac{E}{1-\nu} \cdot (\alpha_R - \alpha_S) \cdot dT \cong \frac{E}{1-\nu} \cdot (\alpha_R - \alpha_S) \cdot (T_g - T) \quad \text{Equation B.I-3}$$

Dans le cas des adhésifs appliqués en couches minces, des contraintes résiduelles apparaissent en général en-dessous de la température de transition vitreuse (T_g), d'où l'approximation effectuée dans l'**Equation B.I-3**. Une représentation schématique de l'évolution des contraintes en fonction de la température est proposée sur la **Figure B.I-3** [2]. En dessous de la T_g (**a**), les contraintes thermiques augmentent fortement. Au-dessus de la T_g (**b**), les contraintes thermiques sont faibles et tendent à diminuer.

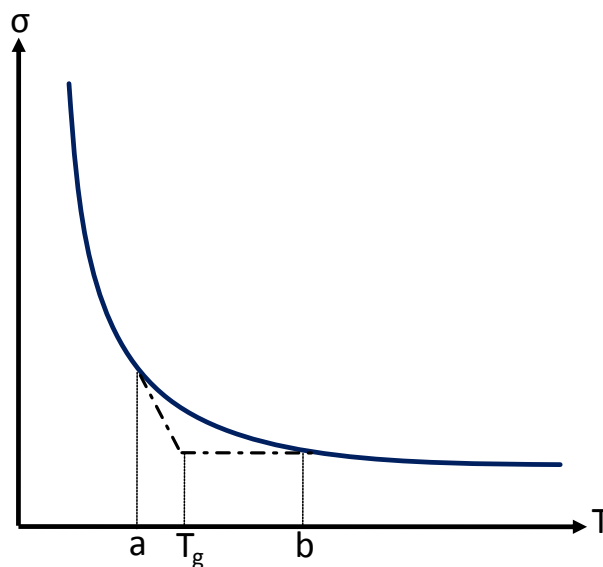


Figure B.I-3 : Représentation schématique de l'évolution des contraintes en fonction de la température [2]

Wang et al. [37] se sont intéressés à l'influence de la température de réticulation sur les niveaux de contraintes résiduelles générées dans une résine époxy appliquée sur un substrat en aluminium. Aucune contrainte résiduelle n'a été mesurée dans l'assemblage lorsque la température de réticulation (90°C) était inférieure à la température de transition vitreuse du revêtement (100°C). Par contre, à des températures de réticulation supérieures à la température de transition vitreuse du revêtement, les contraintes résiduelles mesurées augmentaient linéairement avec la température de réticulation. Pour des températures de réticulation de 120°C, 160°C ou 180°C, les contraintes résiduelles mesurées dans l'assemblage étaient respectivement égales à 7,3 MPa, 9 MPa et 9,3 MPa.

Ramani et Zhao [18] se sont intéressés à l'évolution des contraintes résiduelles en fonction de la vitesse de refroidissement des polymères dans des assemblages acier-thermoplastiques (PEEK et PEI). Les contraintes générées par une vitesse de refroidissement rapide ($\cong 30^\circ\text{C/s}$) sont comparées à celles induites par des vitesses de refroidissement plus faibles ($4,5\text{-}10^\circ\text{C/min}$). Ils ont montré que des contraintes résiduelles commençaient à se développer à une température de 190°C pour le polymère amorphe PEI dont la T_g est de 110°C , tandis que pour le polymère semi-cristallin PEEK, dont la T_g est de 143°C , les contraintes résiduelles commençaient à être emmagasinées à partir de 255°C . Ils ont aussi montré que la cristallinité du PEEK jouait un rôle important dans le développement des contraintes internes. En effet, une faible vitesse de refroidissement favorise le développement de la cristallinité du polymère. Le refroidissement de l'assemblage acier/PEEK à faible vitesse jusqu'à une température de 210°C , suivi d'un refroidissement rapide de l'assemblage générait une augmentation de 52% des contraintes résiduelles en comparaison à un assemblage ayant été soumis uniquement à une vitesse de refroidissement rapide. Par ailleurs, ils ont mis en évidence que la vitesse de refroidissement dans la région de la transition vitreuse était un facteur important qui contribuait au développement de contraintes internes. En augmentant la vitesse de refroidissement de l'assemblage dans le domaine de la température de transition vitreuse du PEEK ou du PEI, 25% et 15% de contraintes résiduelles supplémentaires étaient respectivement générées dans l'assemblage métal/thermoplastique en comparaison à un assemblage ayant été soumis uniquement à une faible vitesse de refroidissement.

II.1.4. CONTRAINTES RESIDUELLES D'ORIGINE HYGROSCOPIQUE

Les contraintes hygroscopiques proviennent de l'expansion différentielle du substrat et du revêtement en présence d'humidité. Elles peuvent être estimées selon l'**Equation B.I-4** [2]. HR y représente le taux d'humidité relative, tandis que α_R^H et α_S^H sont respectivement les coefficients de dilatation hygroscopiques du revêtement et du substrat.

$$\sigma^H = \int_{HR_1}^{HR_2} \frac{E_R}{1-\nu_R} \cdot (\alpha_R^H - \alpha_S^H) \cdot dHR \cong \frac{E_F \cdot \alpha_R^H}{1-\nu_R} \cdot \Delta HR \quad \text{Equation B.I-4}$$

Par ailleurs, si les variations dimensionnelles du substrat avec l'humidité relative sont négligeables et que la prise en eau du revêtement est considérée comme isotrope, les contraintes hygroscopiques peuvent être calculées à partir de l'expression approchée de l'**Equation B.I-4**. Dans ce cas, le coefficient de dilatation hygroscopique du revêtement peut être calculé à partir de l'**Equation B.I-5**, où V_{eau} représente le volume d'eau absorbé par le revêtement au taux d'humidité relative HR et V représente le volume du film.

$$\alpha_R^H = \frac{1}{3} \cdot \frac{V_{eau}}{V} \cdot \frac{1}{RH}$$

Equation B.I-5

En environnement humide, des contraintes de compression se développent dans les assemblages. Perera [2] représente de manière arbitraire les contraintes de compression par des valeurs négatives (**Figure B.I-4 : courbe 1**). Au bout d'un certain temps, ces contraintes tendent à diminuer (**Figure B.I-4 : courbe 2**). En considérant les évolutions relatives du module élastique, du coefficient d'expansion hygroscopique et du coefficient de Poisson du revêtement avec le taux d'humidité relative, les évolutions des contraintes hygroscopiques présentées sur la **Figure B.I-4** peuvent être déduites de l'**Equation B.I-5**. En effet, la prise en eau du revêtement entraîne en général une augmentation de son coefficient d'expansion hygroscopique et une diminution de son module d'Young à cause de la plastification induite par la présence d'eau. Le coefficient de Poisson du revêtement augmente faiblement avec la prise en eau, et cette augmentation est souvent négligeable. Les contraintes hygroscopiques vont donc augmenter ou diminuer selon la propriété dominante après une certaine durée d'immersion [38]. Aussi, l'augmentation initiale des contraintes compressives hygroscopiques est attribuée au fait que durant la période d'immersion considérée, l'augmentation du coefficient d'expansion hygroscopique du revêtement est supérieure à la diminution de son module (**Figure B.I-4 : courbe 1**). La diminution des contraintes compressives est liée quant à elle à l'effet opposé (**Figure B.I-4 : courbe 2**). Deux raisons principales peuvent être à l'origine de la diminution initiale des contraintes dans l'assemblage. D'une part la relaxation des contraintes du revêtement, qui induit une diminution des contraintes dans l'assemblage. Cette baisse sera d'autant plus rapide que la T_g humide du revêtement sera proche de la température de service. D'autre part, un ou des endommagement(s) comme des pertes d'adhérence peuvent aussi engendrer une diminution des contraintes dans le système.

Dans le cas spécifique des peintures poudres époxy, dont les formulations contiennent un taux conséquent de charges minérales, Legghe [1] a mis en évidence que pour certains systèmes tels que les prépolymères époxy (DGEBA) réticulés avec un durcisseur DICY, le vieillissement humide pouvait induire des décohésions charges/matrices. Ces décohésions pourraient également être favorables au processus de relaxation de contraintes de l'assemblage.

Deffarges et Shanahan [39] ont comparé le vieillissement humide d'un adhésif époxy massique à celui d'assemblages époxy/acier inoxydables. Ils ont montré que la cinétique de diffusion de l'eau dans le joint collé était plus rapide que dans l'adhésif massique. Ils ont émis l'hypothèse que ces différences de comportement pouvaient être attribuées au développement de contraintes internes additionnelles lors de la mise en œuvre de l'assemblage. Durant le cycle de réticulation, le retrait de l'adhésif massique est relativement peu contraint. Par contre, dans l'assemblage collé, la proximité du métal contraint dans une

certaine mesure le retrait de l'époxy dans la région interfaciale. A proximité du métal, le coefficient de dilation de l'époxy pourrait être modifié et conduirait à des structures moins denses dans l'interphase. Au cours du vieillissement humide, l'infiltration de l'eau dans le joint collé s'effectuerait de manière préférentielle et plus rapidement dans les zones interfaciales les moins denses.

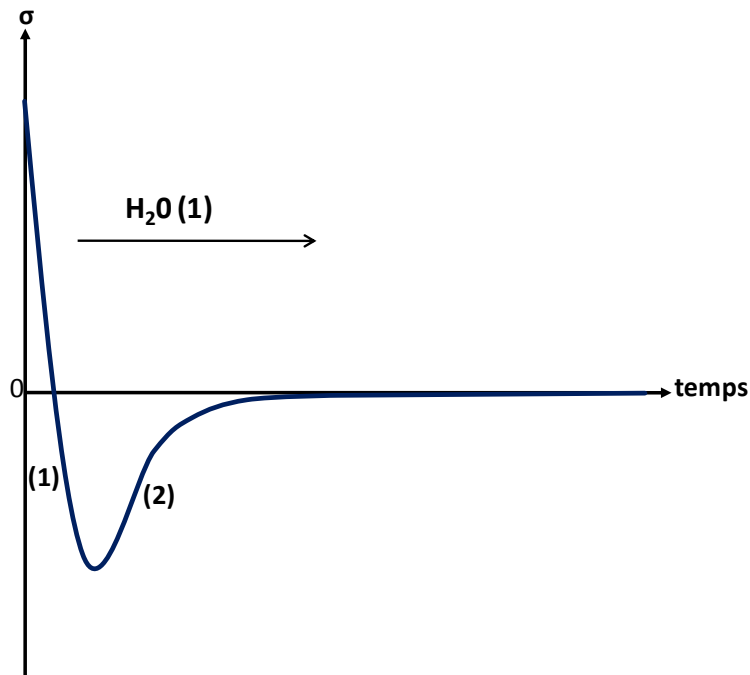


Figure B.I-4 : Représentation schématique de l'évolution des contraintes au cours du temps dans un revêtement immergé dans un environnement humide [2]

Trois types de contraintes internes se développent donc principalement lors de la mise en œuvre d'un assemblage multicouches : les contraintes chimiques, les contraintes thermiques et les contraintes hygroscopiques. Ces contraintes résiduelles peuvent être estimées en s'appuyant sur la connaissance des propriétés physiques des matériaux constituant l'assemblage, tels que leurs modules d'Young, leurs coefficients de Poisson ou leurs coefficients d'expansion.

II.2. CONTRAINTES INTERNES ET PERTE D'ADHERENCE

En négligeant le paramètre « liaisons chimiques », le travail total d'adhésion (W_T) associé à la séparation de l'adhésif en contact avec le substrat peut être exprimé comme la somme de trois composantes (**Equation B.I-6**) [2]. W_{adh} est le travail interfacial d'adhésion, c'est-à-dire l'énergie effectivement nécessaire à la rupture des liens entre l'adhésif et le substrat, W_p est l'énergie dissipative, énergie consommée dans le matériau adhésif, par effets visqueux ou plastiques, et W_e représente l'énergie élastique emmagasinée lors de la déformation de l'adhésif. Cette énergie inclut d'une part l'énergie élastique incorporée dans la couche d'adhésif du fait des contraintes internes générées par le processus même d'application, et

d'autre part l'énergie élastique emmagasinée dans l'adhésif lors de la déformation survenant lors de l'opération de séparation [40]. Toutes ces caractéristiques sont exprimées par unité d'aire délaminée.

$$W_T \cong W_{adh} + W_p - W_e \quad \text{Equation B.I-6}$$

L'Equation B.I-6 montre que le résultat d'un essai d'adhérence ne dépend pas uniquement du travail interfacial d'adhésion. La plupart des revêtements organiques ont un comportement viscoélastique, ce qui se traduit souvent par une composante W_p plus grande et donc une énergie totale d'adhésion plus grande. Une grande énergie totale d'adhésion ne traduit donc pas nécessairement une meilleure adhésion interfaciale.

L'énergie élastique se calcule selon l'Equation B.I-7 [13, 41] où e représente l'épaisseur du revêtement. Si l'on suppose que la séparation de la liaison adhésif/substrat survient spontanément du fait de la présence des contraintes internes résiduelle, ε est la déformation induite, dans le ruban adhésif subissant la séparation, par les contraintes internes thermiques ou hygroscopiques et σ représente les contraintes internes présentes dans le système. Si les contraintes internes ne sont pas suffisantes pour provoquer la séparation spontanée, ε et σ sont respectivement la déformation et la contrainte normale de membrane existantes dans le ruban adhésif lors de l'opération de séparation, et incluent donc un terme lié aux forces externes exercées pour réaliser la séparation :

$$W_e \cong e \cdot \frac{E \cdot \varepsilon^2}{1 - \nu} = e \cdot \sigma \cdot \varepsilon \quad \text{Equation B.I-7}$$

L'Equation B.I-6 montre que plus l'énergie élastique stockée est importante, plus l'énergie totale d'adhésion est faible. Par conséquent (Equation B.I-7), le revêtement aura plus tendance à se décoller du substrat si son épaisseur est plus importante (pour un même niveau de contrainte interne résiduelle), ou lorsque les contraintes internes dans l'assemblage sont plus élevées ou encore si les déformations générées dans l'assemblage du fait des contraintes internes sont conséquentes.

II.3. DECOLLEMENT SPONTANE

Dans des conditions expérimentales spécifiques, il est possible de déterminer le travail d'adhésion interfacial sans appliquer de forces extérieures à l'assemblage. En effet, il existe une épaisseur critique de revêtement (e_c) qui pourrait entraîner un décollement spontané de l'adhésif du substrat [13, 41]. Le travail interfacial d'adhésion pourrait alors être calculé selon l'Equation B.I-8 [2] :

$$W_{adh} \cong e_c \cdot \sigma \cdot \varepsilon \quad \text{Equation B.I-8}$$

Cette méthodologie de calcul du travail d'adhésion est généralement appropriée pour des revêtements présentant de faibles adhérences. Le décollement spontané de revêtement adhérent bien à un substrat nécessiterait de mettre en œuvre des éprouvettes métal/revêtement avec une épaisseur de revêtement très importante, ou alors de solliciter l'assemblage dans un environnement plus agressif. Les fortes épaisseurs induiraient alors des temps de séchage ou de réticulation supérieurs aux durées acceptables de mise en œuvre du revêtement [3].

II.4. METHODES EXPERIMENTALES DE DETERMINATION DES CONTRAINTES RESIDUELLES

La technique expérimentale la plus largement répandue de détermination des contraintes résiduelles dans un assemblage est le test de déflexion développé par Corcoran [42]. Un revêtement est appliqué en fine couche sur un substrat mince et flexible. Sous l'effet des contraintes, le substrat se courbe. A l'aide d'un laser, la déflexion du substrat est mesurée. Cette déflexion est corrélée aux contraintes internes dans l'assemblage selon l'**Equation B.I-9** [42, 43].

$$\sigma = \frac{d \cdot E_S \cdot e_S^3}{3 \cdot l_S^2 \cdot e_R \cdot (e_S + e_R) \cdot (1 - \nu_S)} + \frac{d \cdot E_R \cdot (e_S + e_R)}{l_S^2 \cdot (1 - \nu_R)} \quad \text{Equation B.I-9}$$

où d est la déflexion mesurée, l_S représente la longueur du substrat, E_S et E_R les modules d'Young respectifs du substrat et du revêtement, e_S et e_R leurs épaisseurs respectives et enfin ν_S et ν_R sont leurs coefficients de Poisson respectifs. Lorsque le module d'Young et l'épaisseur du substrat sont largement supérieurs à ceux du revêtement, les contraintes résiduelles peuvent être estimées à partir de l'**Equation B.I-10** :

$$\sigma \cong \frac{d \cdot E_S \cdot e_S^3}{3 \cdot l_S^2 \cdot e_S \cdot (e_S + e_R) \cdot (1 - \nu_S)} \quad \text{Equation B.I-10}$$

L'essai de déflexion de Corcoran est impossible à mettre en œuvre dans le cas particulier des revêtements tricouches (**Figure B.I-5**). En effet, il n'est pas possible de réaliser une éprouvette représentative du système tricouches mis en œuvre industriellement (co-extrusion) et de reproduire ensuite l'état de contraintes internes réellement généré par le refroidissement de l'assemblage.

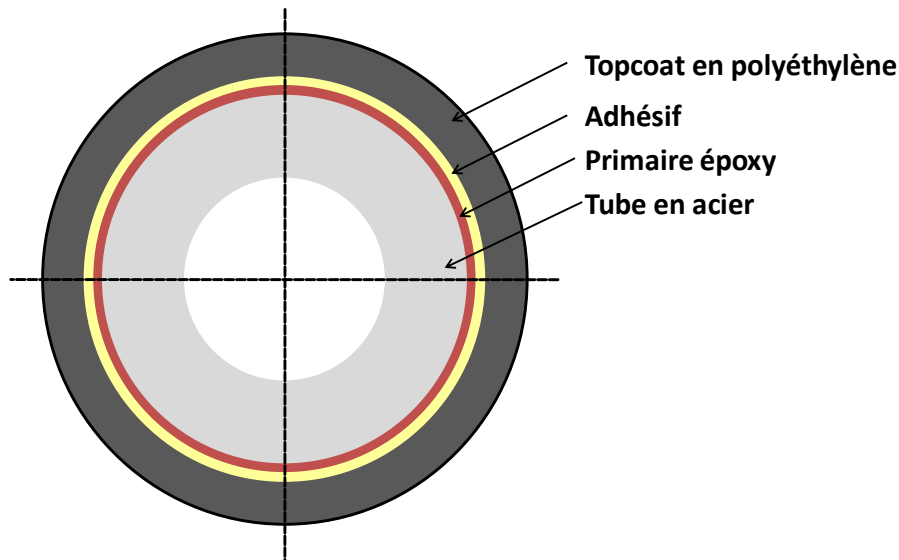


Figure B.I-5 : Représentation schématique du revêtement tricouches appliqué sur un substrat en acier

D'autres méthodes de détermination des contraintes résiduelles sont décrites dans la littérature. A titre d'exemple, nous pouvons citer la photoélasticimétrie, la diffraction des rayons X, la méthode ultrasonore ou encore les méthodes de relaxation. Ces méthodes sont brièvement décrites ci-après.

La photoélasticimétrie [44] permet de visualiser les contraintes internes dans un solide grâce à sa photoélasticité. C'est une méthode qui s'appuie sur la biréfringence acquise par les matériaux soumis à des contraintes. Elle n'est donc pas appropriée pour des matériaux opaques. Par ailleurs, il est difficile de déconvoluer la contribution de l'orientation moléculaire de celle des contraintes internes et il est plus facile d'obtenir des informations sur la surface de l'échantillon que dans son épaisseur.

La détermination des contraintes résiduelles par diffraction X [45, 46] est basée sur la mesure de la taille d'une maille cristalline. Le calcul des contraintes ne peut s'appliquer qu'à des matériaux cristallins et donc, en particulier, aux matériaux métalliques. Dans le cas des matériaux polymères, il est possible d'incorporer des charges métalliques dans la matrice. Une parfaite adhésion entre le métal et le polymère est nécessaire de manière à assurer la transmission intégrale des contraintes aux charges. Cette approche a plutôt été testée sur des matériaux composites. Cette technique est limitée à la détermination des contraintes résiduelles de la surface du matériau du fait de la faible pénétration des rayons X dans l'échantillon (quelques dizaines de micromètres).

La détermination des contraintes résiduelles par ultrasons [47] s'appuie sur la dépendance de la vitesse de propagation des ondes ultrasonores à l'état de contrainte dans le matériau. Lorsqu'un matériau est soumis à une contrainte, une variation de la vitesse de propagation de l'onde ultrasonore est constatée. Elle est liée à des effets élastiques non linéaires

formalisés par Murnaghan [48]. Il existe deux types de méthode permettant de déterminer les contraintes par ultrasons, la méthode par écho ou la méthode par transmission. Dans chaque cas, les ondes sont émises par un transducteur émetteur. Elles se propagent dans une zone spécifique du matériau à analyser et elles sont ensuite détectées par le récepteur. La contrainte moyenne est déterminée dans la région à travers laquelle l'onde se propage.

Les méthodes de relaxation [49] consistent à faire disparaître progressivement les contraintes résiduelles existantes à l'aide d'opérations mécaniques et à faire des mesures au cours de ces opérations afin de quantifier l'amplitude des contraintes qui ont disparu. Les mesures sont souvent effectuées par des méthodes d'extensométrie qui utilisent des jauges de déformation collées. On peut citer notamment la méthode du carottage, la méthode du perçage, la méthode de Sachs ou la méthode de l'enlèvement de couches encore appelée méthode de la flèche.

La méthode du perçage [49] permet de calculer à l'aide d'une jauge les contraintes avant et après perçage d'un trou dans un échantillon à analyser. Le perçage induit une diminution de déformation qui est proportionnelle à la contrainte qu'il y avait dans l'échantillon avant de percer le trou. Les résultats obtenus sont de bonne qualité s'il y a une bonne uniformité de répartition des contraintes résiduelles dans l'épaisseur et si la précision des perçages est correcte. Cette méthode reste délicate à mettre en œuvre sur des polyoléfinés (et notamment sur le polyéthylène) à cause des difficultés liées au collage des jauges, mais également à cause du développement de fissures lors du perçage du trou.

La méthode du carottage [49] consiste à isoler un îlot de matière dans une pièce soumise à des contraintes résiduelles uniformément réparties dans l'épaisseur. Lorsqu'une certaine profondeur de carottage est atteinte, il n'y a plus aucune contrainte à la surface de l'îlot. Si une rosette tri-directionnelle est collée au centre de l'îlot avant le procédé de carottage, il est alors possible de déduire les contraintes résiduelles des informations fournies par la jauge à la fin du processus de carottage. Cette méthode est utilisable si les variations en surface des contraintes résiduelles sont faibles et progressives, mais elle n'est pas appropriée si la surface de la pièce présente des variations brusques de contraintes résiduelles.

La méthode de Sachs [49] a été développée pour calculer des contraintes résiduelles dans des pièces cylindriques en relevant les indications de jauges de déformations collées sur la surface extérieure de l'assemblage pendant un alésage interne de la pièce (**Figure B.I-6**). Chaque fois qu'une couche est retirée, les indications des jauges de déformation varient et peuvent être corrélées aux contraintes résiduelles dans la pièce.

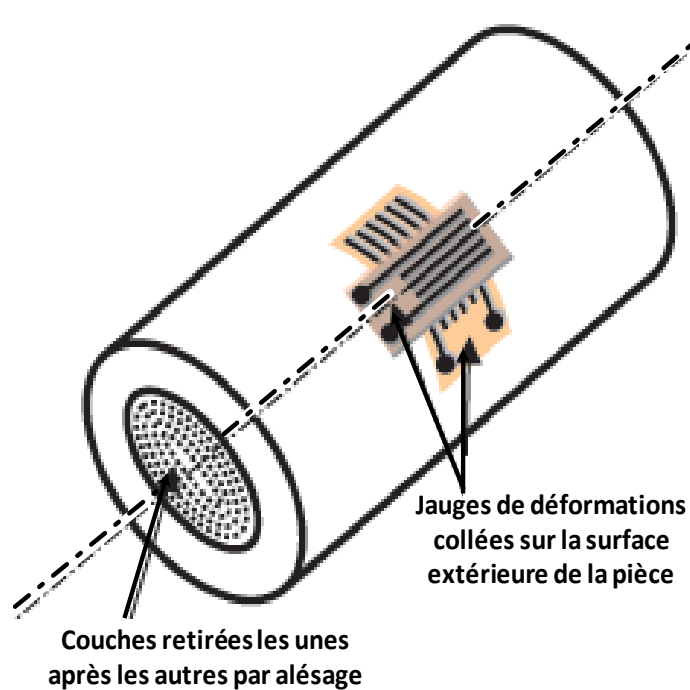


Figure B.1-6 : Principe de détermination de contraintes résiduelles sur une pièce cylindrique par la méthode de Sachs [49]

Il existe une autre configuration de mise en œuvre de la méthode de Sachs. Elle peut être utilisée pour déterminer les contraintes résiduelles dans des tubes épais de diamètre intérieur supérieur à un à deux centimètres. Elle se différencie de la configuration conventionnelle par le fait que les jauges de déformations sont collées à l'intérieur du tube et les couches de matière sont enlevées sur la surface extérieure.

La méthode de la flèche [49] s'applique aux pièces planes ou approximativement planes en forme de plaques dans lesquelles les contraintes résiduelles sont réparties uniformément en surface. C'est-à-dire qu'à une profondeur donnée dans l'épaisseur de la plaque, les tenseurs des contraintes résiduelles sont identiques. Par contre, les contraintes résiduelles peuvent évoluer avec la profondeur. Cette technique consiste à retirer des couches successives d'épaisseurs constantes de faibles valeurs (0,03 à 0,5 mm) [50]. En général, chaque fois qu'une couche est retirée, la plaque se courbe. La mesure des variations de flèches qui apparaissent après le retrait de chaque couche permet de remonter aux contraintes résiduelles présentes initialement dans l'échantillon. Cette méthode est fondée sur des hypothèses qui sont très contestées [51-53]. Elle suppose notamment que l'enlèvement des couches ne perturbe pas l'état de contrainte dans l'échantillon.

King et Bell [54] ont mesuré les contraintes internes générées par la mise en œuvre d'assemblages aluminium/époxy. Ils se sont intéressés aux influences de la température de réticulation, de l'épaisseur de la couche d'époxy et de l'humidité relative. Une couche de 150 μm d'adhésif époxy est appliquée sur une lame en aluminium de 10 μm . La température de réticulation a été optimisée de manière à ce que l'état de contrainte initial de l'assemblage

soit nul. Des tranches successives d'adhésif de 10 μm d'épaisseur ont été enlevées et la courbure du film a été mesurée. Au début du découpage et jusqu'à une épaisseur d'adhésif restante de 35 μm environ, la déflexion de lame change peu, puis cette déflexion diminue fortement (Figure B.I-7) :

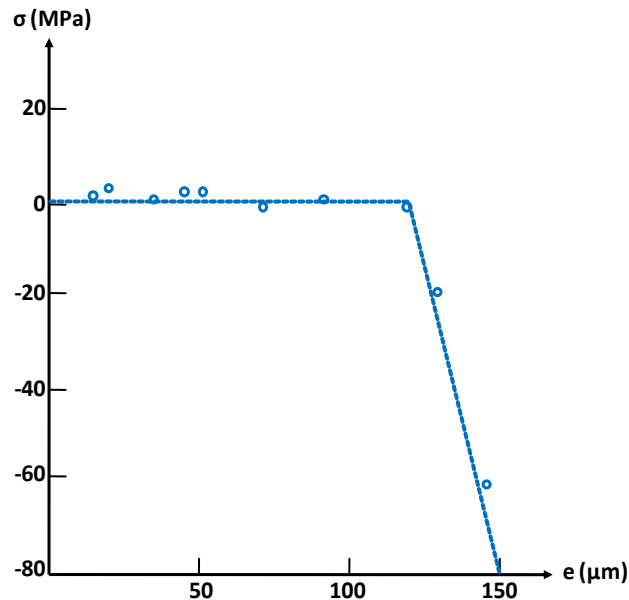


Figure B.I-7 : Contraintes résiduelles en fonction de l'épaisseur de couche enlevée [54]

Un fort gradient de contraintes internes est mis en évidence dans les 15 premiers μm de la couche d'adhésif de 150 μm d'épaisseur. A l'interface aluminium/époxy, la valeur des contraintes internes est estimée à 78 MPa par extrapolation linéaire. Par ailleurs, il est mis en évidence que la plastification induite par l'humidité permet de diminuer légèrement les contraintes résiduelles de l'assemblage.

Ainsi, plusieurs méthodes expérimentales sont décrites dans la littérature pour déterminer les contraintes résiduelles dans un assemblage. La plupart de ces techniques sont appropriées pour des géométries de type plaques ou permettent d'avoir uniquement accès à des contraintes moyennes à la surface de l'échantillon. La méthode de Sachs apparaît comme la plus appropriée pour remonter aux contraintes résiduelles au sein d'un tube revêtu. Néanmoins, le suivi de l'évolution des contraintes dans l'épaisseur de l'assemblage exige un enlèvement progressif de matière qui modifiera inévitablement l'état de contrainte au sein du système. Aussi, aucune des techniques expérimentales décrites aujourd'hui dans la littérature ne nous paraît appropriée pour déterminer l'état de contrainte réel généré par la mise en œuvre des revêtements tricouches des pipelines. D'autres moyens de quantification des contraintes sont donc à rechercher dans des approches analytiques ou numériques.

II.5. METHODES ANALYTIQUES DE CALCUL DES CONTRAINTES RESIDUELLES

Timoshenko et al. [55] ont proposé une solution analytique permettant de calculer les contraintes résiduelles d'origine thermique dans un tube cylindrique de longueur infinie. Cette méthode s'applique si la distribution des températures (T) est symétrique dans le plan et indépendante de la coordonnée axiale z. Ils supposent aussi que le déplacement axial est nul le long du cylindre. Le déplacement radial (u) et les contraintes thermiques (σ_r , σ_θ , σ_z) peuvent alors être calculées à partir des **Equation B.I-11-Equation B.I-14** où σ_r représente les contraintes radiales, σ_θ représente les contraintes circonférentielles et σ_z représente les contraintes axiales. C_1 et C_2 sont des constantes.

$$u = \frac{1+\nu}{1-\nu} \cdot \alpha \cdot \frac{1}{r} \cdot \int_a^r T \cdot r \cdot dr + C_1 \cdot r + \frac{C_2}{r} \quad \text{Equation B.I-11}$$

$$\sigma_r = -\frac{\alpha \cdot E}{1-\nu} \cdot \frac{1}{r^2} \int_a^r T \cdot r \cdot dr + \frac{E}{1+\nu} \cdot \left(\frac{C_1}{1-2\nu} + \frac{C_2}{r^2} \right) \quad \text{Equation B.I-12}$$

$$\sigma_\theta = \frac{\alpha \cdot E}{1-\nu} \cdot \frac{1}{r^2} \int_a^r T \cdot r \cdot dr - \frac{\alpha \cdot E \cdot T}{1-\nu} + \frac{E}{1+\nu} \cdot \left(\frac{C_1}{1-2\nu} + \frac{C_2}{r^2} \right) \quad \text{Equation B.I-13}$$

$$\sigma_z = -\frac{\alpha \cdot E \cdot T}{1-\nu} + \frac{2 \cdot \nu \cdot E \cdot C_1}{(1+\nu) \cdot (1-2\nu)} \quad \text{Equation B.I-14}$$

Chu et Lee [56] ont aussi proposé une solution analytique exacte permettant le calcul des contraintes thermiques générées dans un long cylindre coaxial constitué de deux matériaux. Chang et al. [57, 58] ont développé un modèle analytique prenant en compte les différentes couches des revêtement tricouches des pipelines (**Figure B.I-5**). Ce modèle s'appuie sur les hypothèses du calcul des contraintes thermiques dans un tube cylindrique de longueur infinie [55]. Les contraintes maximales générées dans le revêtement peuvent être estimées à partir des **Equation B.I-15-Equation B.I-17** :

$$\sigma_\theta^c = \frac{\alpha_c \cdot E_c \cdot \Delta T}{1-\nu_c} + \frac{E_c}{(1+\nu_c) \cdot (1-2\nu_c)} \cdot H_c + \frac{E_c}{1+\nu_c} \cdot \frac{K_c}{b^2} \quad \text{Equation B.I-15}$$

$$\sigma_r^c = \frac{E_c}{(1+\nu_c) \cdot (1-2\nu_c)} \cdot H_c - \frac{E_c}{1+\nu_c} \cdot \frac{K_c}{b^2} \quad \text{Equation B.I-16}$$

$$\sigma_z^c = -\frac{\alpha_c \cdot E_c \cdot \Delta T}{1-\nu_c} + \frac{2 \cdot \nu_c \cdot E_c}{(1+\nu_c) \cdot (1-2\nu_c)} \cdot H_c \quad \text{Equation B.I-17}$$

où ΔT représente la différence de température entre la température ambiante et la température de transition vitreuse du primaire époxy, tandis que H et K sont deux constantes.

Ces auteurs ont montré que les contraintes maximales étaient situées près de l'interface acier/époxy. Des contraintes radiales et circonférentielles significatives étaient calculées (6-7 MPa), tandis que les contraintes axiales étaient quasiment nulles ($\leq 0,2$ MPa). Compte tenu des hypothèses sur lesquelles s'appuient ce modèle analytique, les niveaux de contraintes ne peuvent être estimés aux bords du pipeline revêtu. Par ailleurs, plusieurs hypothèses sont contestables dans ce calcul. En effet, le déplacement axial de toutes les couches de l'assemblage est supposé nul, toutes les propriétés physiques des matériaux sont supposées indépendantes de la température et le ΔT est le même pour toutes les couches de l'assemblage.

Les modèles analytiques ne permettent donc pas de calculer les niveaux de contraintes aux bords des tubes revêtus car ils s'appuient en général sur l'hypothèse d'un tube cylindrique de longueur infinie. Le modèle analytique spécifiquement développé par Chang pour les pipelines revêtus tient compte uniquement des contraintes radiales dans une section et non des contraintes longitudinales. Or, les cas de décollement observés aux bords des tubes revêtus [10] suggèrent plutôt l'effet de contraintes longitudinales. Par ailleurs, pour simplifier les calculs, l'évolution des propriétés des matériaux avec la température est souvent négligée. Or, ces évolutions ont un impact certain sur l'état de contrainte au sein de l'assemblage. Aussi, les méthodes analytiques, telles qu'elles sont décrites aujourd'hui dans la littérature, ne nous paraissent pas être les plus appropriées pour une quantification précise des contraintes internes au sein d'un tube revêtu.

A cause de la géométrie particulière des pipelines revêtus, aucune des méthodes expérimentales décrites dans la littérature ne permet de déterminer de manière satisfaisante les contraintes internes dans l'assemblage. Par ailleurs les modèles analytiques décrits dans la littérature ne sont pas utilisables ou sont contestables pour les systèmes tricouches. Dès lors la modélisation par éléments finis apparaît comme un outil précieux pour quantifier les contraintes internes dans l'assemblage tricouches.

III. MODELISATION PAR ELEMENTS FINIS

III.1. ETUDES ANTERIEURES

Chang et al. [57-59] ont mis en évidence, par des calculs basés sur la méthode des éléments finis (MEF), que les contraintes radiales générées par la mise en œuvre ne faisaient que

compresser le revêtement sur le tube en acier et avaient plutôt tendance à s'opposer aux décollements. Les calculs s'appuient sur des hypothèses simples, les modèles sont basés sur des lois de comportements élastiques linéaires et l'évolution des propriétés physiques des matériaux avec la température n'est pas prise en compte. Les calculs sont réalisés avec les paramètres matériaux à température ambiante. L'analyse d'une section prend en compte uniquement les contraintes radiales et non les contraintes longitudinales même si les décollements observés sur les extrémités des tubes revêtus indiqueraient plutôt la présence de contraintes longitudinales.

Legghe et al. [1, 60, 61] ont également utilisé la MEF pour calculer les contraintes internes générées lors de la mise en œuvre des revêtements tricouches. Les calculs s'appuient sur une représentation axisymétrique du tube revêtu (2D). Une meilleure quantification des contraintes internes est logiquement obtenue en tenant compte de l'évolution des propriétés des matériaux avec la température. Par ailleurs, l'utilisation de lois de comportement proches du comportement réel des matériaux apparaît comme incontournable pour obtenir des valeurs réalistes des contraintes. En effet, les comportements mécaniques des FBE ou des PE sont bien décrits avec des lois visco-élasto-plastiques. Les modèles numériques s'appuyant sur des comportements élastiques linéaires conduisent invariablement à une surestimation des contraintes résiduelles, notamment aux extrémités du pipeline.

III.2. CADRE DE L'ETUDE NUMERIQUE

III.2.1. DEFINITION DU PROBLEME

Un des objectifs de ce travail est de quantifier les niveaux de contraintes générées par la mise en œuvre d'un tube revêtu (**Figure B.I-1**) ainsi que leurs évolutions tout au long de leur cycle de vie. Les étapes de stockage, de mise en service et les processus de vieillissement humide en service sont à considérer. A notre connaissance, la quantification des contraintes internes dans un pipeline revêtu en fonctionnement n'est pas encore décrite dans la littérature et présente un intérêt particulier car ces contraintes résiduelles sont une des causes permettant d'expliquer les décollements prématurés observés sur des pipelines en service.

L'étude est réalisée sur un tube revêtu dont les caractéristiques géométriques sont présentées sur la **Figure B.I-8**. Il s'agit d'une des géométries les plus couramment utilisées sur le réseau de pipelines de GRTgaz [62]. La couche d'adhésif en polyéthylène greffée dont l'épaisseur est de 300 μm est intégrée au topcoat en polyéthylène, car leurs propriétés physiques sont proches.

Les calculs sont effectués à l'aide du logiciel ABAQUS™. Une représentation axissymétrique 2D est utilisée. Classiquement, des tubes dont la longueur varie entre 12 et 24 mètres sont mis en œuvre. Néanmoins, pour réduire les temps de calcul, l'étude est effectuée sur un tube de 2 m de longueur. Pour des raisons de symétrie, seule la demi-longueur est représentée. Nous avons validé au préalable que les résultats obtenus sur un tube de 2 m étaient représentatifs de ceux obtenus sur un tube de 12 m de long.

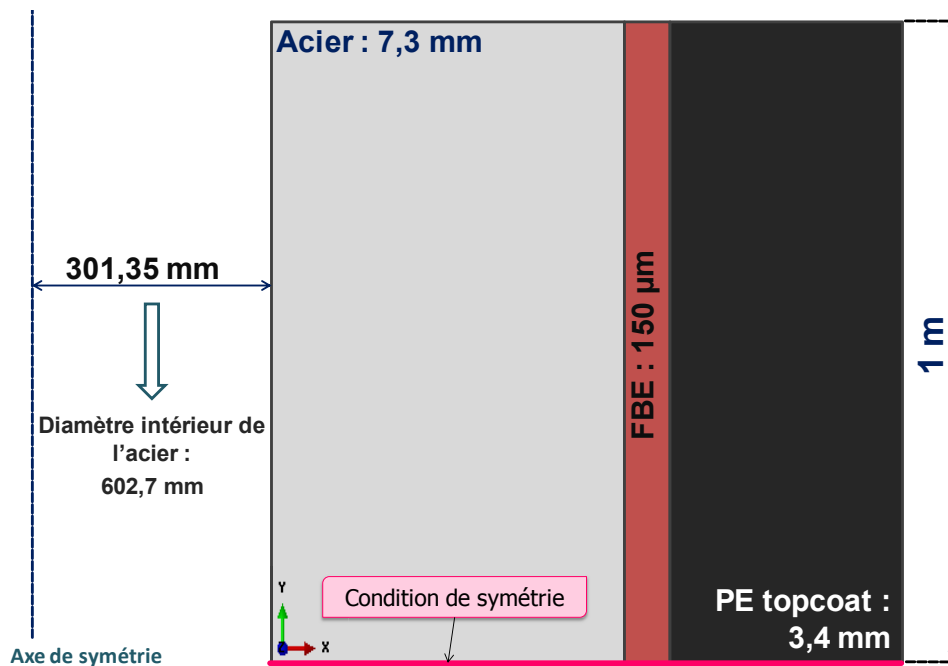


Figure B.I-8 : Représentation 2D d'un pipeline standard sur ABAQUS™

III.2.2. MODELES NUMERIQUES DEVELOPPES DANS ABAQUS™

Trois modèles de comportement de matériaux sont étudiés, un modèle thermo-élastique, un modèle thermo-élasto-plastique et un modèle thermo-viscoélastique. Lorsque cela était réalisable, nous avons mesuré expérimentalement l'évolution des propriétés physiques des matériaux en fonction de la température, afin de s'approcher au mieux des comportements réels.

Les paramètres d'entrée utilisés pour décrire les lois de comportements thermomécaniques sont résumés dans le **Tableau B.I-1**. Les coefficients de dilatation hygroscopiques des matériaux sont négligés. Nous faisons l'hypothèse que le développement des contraintes provient essentiellement des contractions et/ou des expansions thermiques et volumiques des différentes couches de l'assemblage.

Une attention particulière est portée à la validation des modèles numériques par rapport à une ou des référence(s) expérimentale(s). La solution numérique obtenue par le calcul sera d'autant plus fiable (i.e. proche de la solution « réelle ») que les données d'entrée seront

« exactes ». C'est pourquoi un grand nombre d'essais expérimentaux ont été réalisés afin de renseigner le plus finement possible les modèles numériques.

Paramètres d'entrée	Thermo-élastique	Thermo-élasto-plastique	Thermo-viscoélastique
Masses volumiques (ρ) (1)	X	X	X
Conductivités thermiques (λ) (2)	X	X	X
Capacités thermiques massiques (C_p) (3, 4)	X	X	X
Coefficients de dilatation thermique (α) (4)	X	X	X
Modules d'Young (E) (5)	X	X	X
Coefficients de Poisson (ν) (2)	X	X	X
Seuil de plasticité (σ_y) (6)	-	X	-
Comportement en fluage (5)	-	-	X
Coefficients WLF (2)	-	-	X

(1) Données issues des fiches techniques des matériaux

(2) Données issues de la littérature [63]

(3) Données obtenues par des mesures par calorimétrie différentielle (MDSC)

(4) Valeurs propres aux calculs numériques de GDF SUEZ

(5) Données obtenues par des mesures par analyses mécaniques dynamiques (DMA)

(6) Données obtenues par des mesures de traction uni-axiales

Tableau B.I-1 : Paramètres d'entrée utilisés pour les modèles thermomécaniques développés sur ABAQUS™

Plusieurs primaires époxy ont été caractérisés dans ce travail de Thèse. Leurs propriétés thermiques diffèrent selon qu'il s'agisse de primaires haute T_g ($\cong 130^\circ\text{C}$) ou basse T_g (100°C). Leurs propriétés mécaniques diffèrent également, en fonction de la nature et des tailles des charges incorporées dans la matrice. A température ambiante, leurs modules d'élasticité varient entre 3 et 5 GPa. Tous les calculs numériques seront effectués avec les propriétés physiques du primaire A. C'est un des primaires d'adhérence qualifiés par GRTgaz, auxquels les applicateurs de revêtements tricouches ont souvent recours.

III.2.3. DETERMINATION EXPERIMENTALE DES DONNEES D'ENTREE

II.2.3.1. CAPACITES THERMIQUES MASSIQUES (C_p)

La capacité thermique massique (C_p) est déterminée par la quantité d'énergie à apporter par échange thermique pour élever d'un degré la température de l'unité de masse d'une substance. La mesure des C_p est réalisée par des essais de calorimétrie différentielle à balayage (MDSC). Ces analyses ont été effectuées sur le PE et le FBE. Les essais sont réalisés à l'aide de la MDSC Q100 de chez TA Instruments. Les échantillons dont la masse varie entre 5 et 10 mg sont soumis à une rampe en température de 20°C à 160°C , avec une vitesse de chauffe de $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Une modulation de $0,8^\circ\text{C}$ toutes les 100 secondes est appliquée. L'essai

s'effectue sous atmosphère inerte d'azote avec un flux de 50 ml/min. L'appareil est étalonné sur du saphir dans les mêmes conditions opératoires.

Le flux de chaleur « reversing » donne un accès direct aux capacités thermiques massiques des matériaux. Les valeurs obtenues dans la gamme de 20 à 130°C sont présentées sur la **Figure B.I-9**.

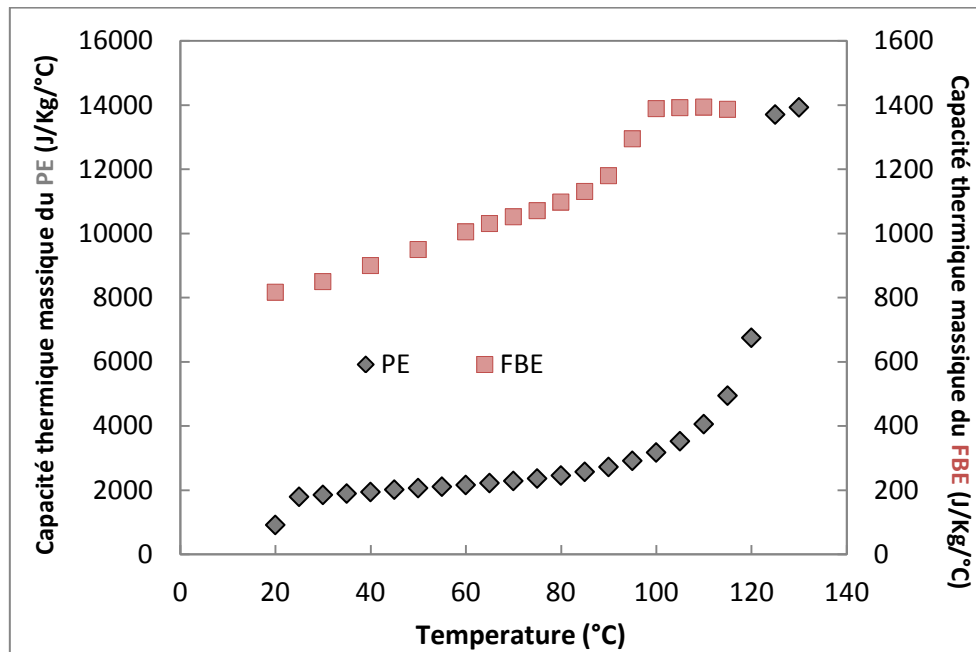


Figure B.I-9 : Evolutions des capacités thermiques massiques du PE et du FBE en fonction de la température

A température ambiante, les capacités thermiques massiques mesurées du FBE et du PE sont respectivement égales à 850 J/Kg/°C et 1800 J/Kg/°C. Ces valeurs sont cohérentes avec le retour bibliographique qui montre qu'à température ambiante, les capacités thermiques massiques des résines époxy varient entre 800 et 1200 J/Kg/°C, tandis que celles du polyéthylène haute densité varient entre 1600 et 2200 J/Kg/°C [63, 64].

II.2.3.2. MODULES D'ELASTICITE (E)

Pour pouvoir simuler le comportement du revêtement au cours du refroidissement, il est nécessaire de suivre l'évolution des modules d'élasticité (idéalement le module d'Young) des couches de PE et du FBE en fonction de la température. Ne disposant pas d'enceinte sur la machine de traction, nous avons décidé de suivre les évolutions de modules en fonction de la température par analyse mécanique dynamique (DMA). Les mesures sont effectuées avec le DMA 2980 de chez TA Instruments.

La mesure du module élastique en flexion du PE est réalisée avec l'outil de flexion trois points du DMA (**Figure B.I-10**). Le protocole expérimental s'appuie sur la norme ISO 6721-

1:2011. Les échantillons ont une longueur de 20 mm, une largeur de 6 mm et une épaisseur de 3 mm environ. Un balayage en température est effectué de 20°C à 110°C, à une vitesse de chauffe de 3°C/min. La fréquence d'essai est fixée à 1 Hz. A des températures supérieures à 110°C, les valeurs de modules du PE utilisées dans les modèles numériques résultent d'une extrapolation linéaire des valeurs expérimentales (**Figure B.I-11**).

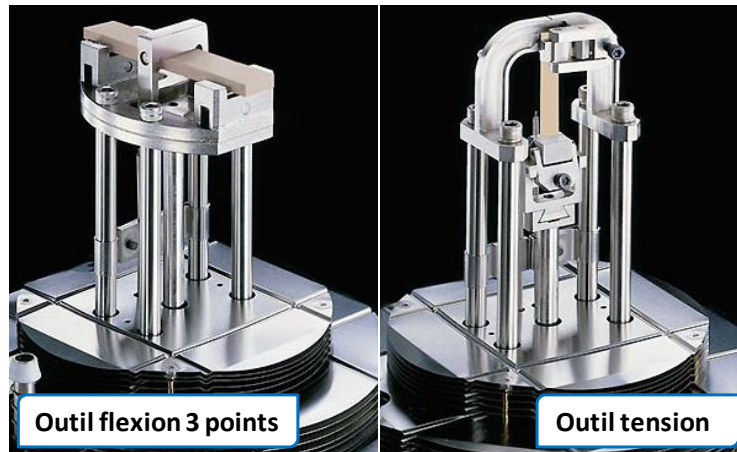


Figure B.I-10 : Photos des outils de flexion et de tension du DMA

Le module d'Young du FBE est mesuré avec l'outil de tension du DMA (**Figure B.I-10**). Le protocole expérimental a été mis au point dans le cadre des travaux antérieurs de thèse de Legge **[1]**. Les échantillons ont une longueur de 35 mm, une largeur de 10 mm et une épaisseur de $220 \pm 30 \mu\text{m}$. Une sollicitation mécanique d'amplitude de $150 \mu\text{m}$ est appliquée. Cette amplitude est choisie de manière à solliciter le matériau dans son domaine viscoélastique linéaire. Un balayage en températures est effectué de 20°C à 160°C à une vitesse moyenne de chauffe de 3°C/min. La fréquence d'essai est fixée à 1 Hz. Les valeurs de modules du FBE et du PE sont présentées sur la **Figure B.I-11**.

Une corrélation a pu être effectuée à température ambiante entre les modules mesurés par DMA et ceux mesurés en traction uni-axiale sur des éprouvettes haltères (cf. § II.2.3.3). Les modules d'Young mesurés à température ambiante sont égaux à $1,3 \pm 0,4 \text{ GPa}$ pour le PE et à $2,8 \pm 0,2 \text{ GPa}$ pour le FBE. Ces valeurs sont conformes à celles de la littérature pour des résines époxy (2-5 GPa) et du polyéthylène haute densité (0,8-1,2 GPa) **[64]**. Les mesures effectuées à température ambiante au DMA conduisent à un module élastique en flexion du PE d'environ 1 GPa (**Equation B.I-11**) et à un module d'Young du FBE de 2,9 GPa. Les valeurs des modules d'élasticité calculées à température ambiante à partir de ces deux techniques de caractérisation (traction uni-axiale et DMA) sont donc concordantes. Nous avons alors fait l'hypothèse que cette concordance était toujours valable quelle que soit la température. Les valeurs de modules ainsi mesurées en fonction de la température peuvent donc servir de données d'entrée pour la modélisation du comportement au cours du refroidissement.

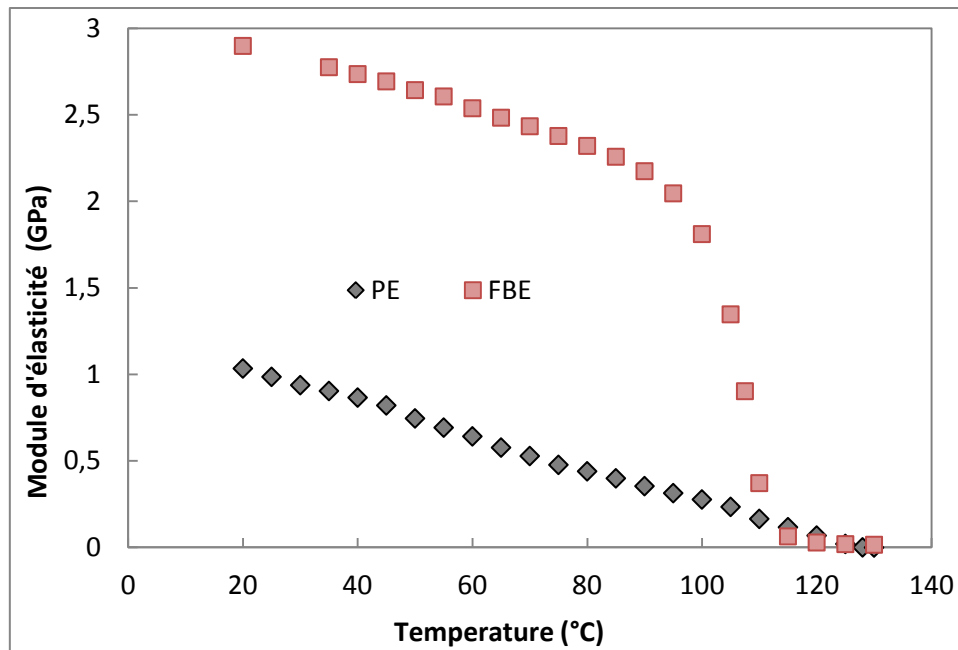


Figure B.I-11 : Evolution des modules d'élasticité du PE et du FBE en fonction de la température

Les paramètres d'entrée communs aux trois modèles de comportement thermomécaniques sont présentés dans le **Tableau B.I-2**.

Matériaux	λ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	ρ ($kg.m^{-3}$)	E (GPa)	ν	α (K^{-1})	Cp ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)
Acier	21	7800	210	0,30	12.10^{-6}	650
FBE	0,35	1400	f(T)	0,33	24.10^{-6}	f(T)
PE	0,63	955	f(T)	0,42	175.10^{-6}	f(T)

Tableau B.I-2 : Paramètres d'entrée communs aux trois modèles thermomécaniques

II.2.3.3. PLASTICITE DES MATERIAUX

Le modèle thermo-élasto-plastique requiert des données supplémentaires concernant la plasticité du FBE et du PE. Des essais de traction uni-axiale ont été réalisés à température ambiante sur une machine de traction MTS DY25 ADAMEL LHOMARGY. Les essais sont effectués sur des éprouvettes haltères (H2) jusqu'à la rupture des matériaux suivant la norme ISO 527-3:1995 à une vitesse de 1 mm/min. Le seuil de plasticité du PE est de 26 MPa, tandis qu'il est de 46 MPa pour le FBE comme le montre la **Figure B.I-12**. Ces valeurs seuil seront donc utilisées dans le modèle élasto-plastique, s'appuyant sur le modèle plastique de la surface limite

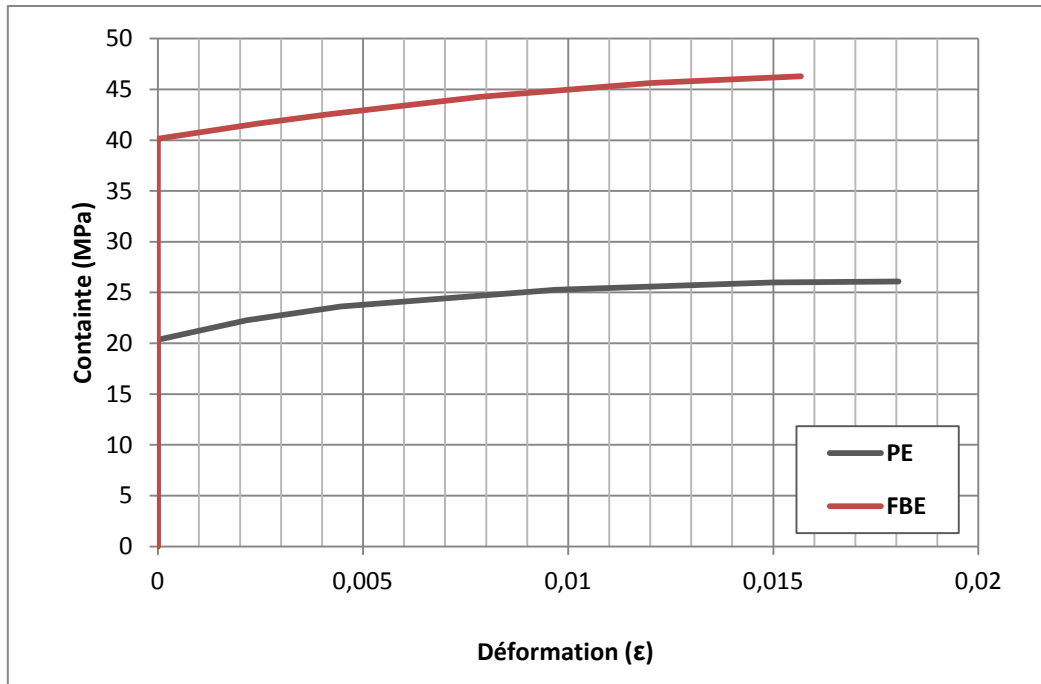


Figure B.I-12 : Comportement plastique du PE et du FBE

II.2.3.1. COMPORTEMENT EN FLUAGE

La relaxation des contraintes et le fluage permettent l'identification du caractère viscoélastique d'un matériau. Des données de fluage en cisaillement sont introduites dans le modèle thermo-viscoélastique : « creep test data ». Les essais ont été réalisés sur le DMA 2980 de TA Instruments avec un outil de cisaillement (**Figure B.I-13**).

La réalisation de ces essais s'appuie sur les recommandations de TA Instruments. Les caractéristiques géométriques respectives du PE et du FBE sont de $6 \times 6 \times 3 \text{ mm}^3$ et de $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$. Une contrainte constante de cisaillement τ_0 dont la valeur est de 0,1 MPa est appliquée sur les échantillons et la déformation ϵ_t est mesurée au cours du temps. Ces essais nous donnent accès à la complaisance (J) des matériaux. Elle correspond au rapport entre ϵ_t et τ_0 . Les données expérimentales brutes ne peuvent être utilisées directement dans le logiciel ABAQUS™, qui repose sur une écriture des paramètres sous une forme normée. Une complaisance normée est alors calculée. Elle correspond au rapport entre la complaisance mesurée au temps réel de l'essai et la valeur de complaisance initiale. Un temps normé est également calculé. Il correspond au rapport entre le temps réel de mesure d'un point et la durée globale de l'essai.

Les données insérées dans le modèle thermo-viscoélastique sont présentées sur la

Figure B.I-14. Les essais de fluage en cisaillement ont été effectués à une température de 50°C pour le PE et 100°C pour le FBE.



Figure B.I-13 : Photo de l'outil de cisaillement en DMA

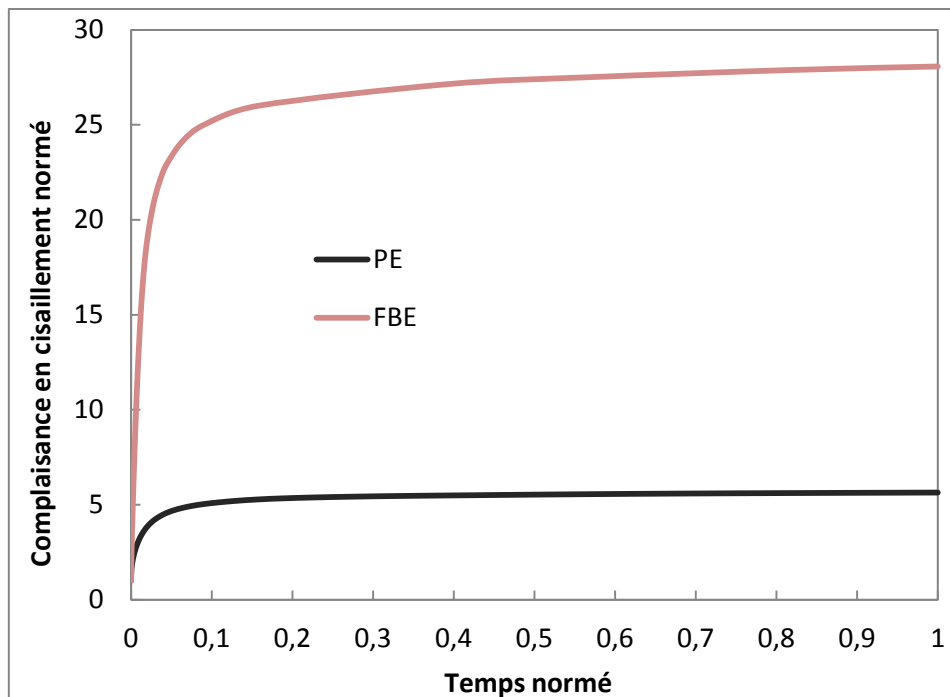


Figure B.I-14 : Fluages en cisaillement normés du PE et du FBE

Ces données peuvent être transposées à une gamme de température plus large en s'appuyant sur le principe d'équivalence temps-température [65-69]. L'équivalence temps-température permet de préciser comment la température influe sur les comportements viscoélastiques des matériaux.

Williams, Landel et Ferry ont proposé une équation empirique (loi WLF) qui donne une équivalence entre le temps et la température (**Equation B.I-18**). T représente la température, T_{ref} est la température de référence (température de transition vitreuse ou température d'utilisation par exemple). C_1 et C_2 sont des constantes empiriques.

$$\log(a_T) = \frac{-C_1(T - T_{ref})}{C_2 + (T - T_{ref})} \quad \text{Equation B.I-18}$$

Le principe d'équivalence temps-température stipule que le passage de T_{ref} à T revient à multiplier l'échelle des temps par un facteur de décalage thermique $a_{T \rightarrow T_{ref}}$ qui dépend uniquement de T et de T_{ref} . Ainsi, il existe une relation entre la complaisance à la température de référence et la complaisance à la température d'intérêt : $J(t, T_{ref}) = J(t \times a_{T \rightarrow T_{ref}}, T)$. Par une transformation convenable de l'échelle des abscisses, pour chaque température, on parvient à superposer les courbes. Les constantes C_1 et C_2 sont ajustées de manière à ce que l'Equation B.I-18 soit vérifiée.

Astruc [70] a déterminé les valeurs des constantes C_1 et C_2 sur un époxy similaire à ceux de cette étude. La température de référence choisie est la température de transition vitreuse du polymère. Nos essais de fluage sur le FBE ont également été effectués à cette température de manière à utiliser ces constantes empiriques dans le modèle thermo-viscoélastique (Tableau B.I-3).

Nitta et Ishiburo [71] ont proposé des valeurs de C_1 et de C_2 pour simuler le comportement du polyéthylène entre 50°C et 80°C. Les gammes de température du procédé de mise en œuvre des revêtements tricouches sont plus larges (Figure B.I-1). Néanmoins, ces données seront implémentées dans le modèle thermo-viscoélastique.

Matériaux	T_{ref} (°C)	C_1	C_2 (K)
FBE	100	12	50
PE	25	16,4	112

Tableau B.I-3 : Paramètres WLF du PE et du FBE utilisés pour le modèle thermo-viscoélastique

III.2.4. PRESENTATION DU MAILLAGE

L'étape de discrétisation des géométries du tube revêtu a été effectuée de manière à concilier deux exigences généralement opposées : une solution numérique convergée et des temps de calculs courts. Plusieurs maillages ont été réalisés afin de déterminer ce compromis (Figure B.I-15). Cette étude du choix de maillage est fait en suivant les contraintes maximales de Tresca calculées dans l'assemblage à l'issue de la mise en œuvre du revêtement tricouches.

Les éléments choisis pour discrétiser la géométrie des différentes couches constituant le pipeline sont des quadrangles avec une interpolation linéaire et une réduction du nombre de points de Gauss. En effet, les temps de calculs les plus courts sont obtenus avec ces

éléments. Pour le maillage choisi (75 000 éléments), la durée du calcul est de 2 heures environ avec les quadrangles linéaires, elle est de 3 heures avec les triangles linéaires et atteint 6 heures environ avec les quadrangles quadratiques.

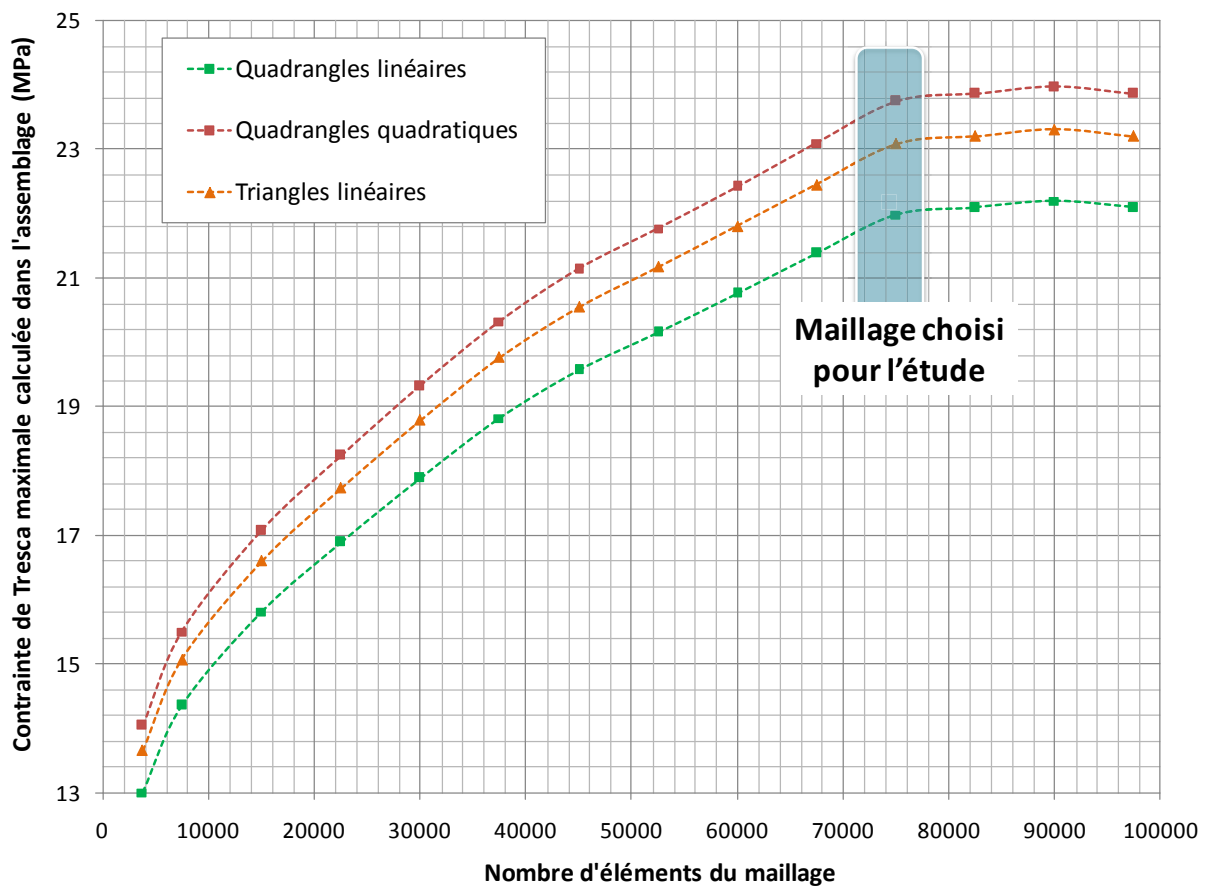


Figure B.I-15 : Influence du maillage (type et nombre d'éléments) sur les contraintes maximales calculées dans l'assemblage à l'issue du processus de refroidissement à l'eau du revêtement tricouches; calculs effectués avec le modèle thermo-viscoélastique

Le maillage est optimisé de manière à concentrer les éléments de part et d'autre des interfaces où les niveaux de contraintes sont susceptibles d'être les plus élevés. En effet, dans les systèmes multicouches, les zones de concentration de contraintes sont souvent localisées aux interfaces et aux extrémités des pipelines. Par ailleurs, les cas de décollements observés sur des systèmes tricouches indiquent aussi que les interfaces sont les zones critiques vis à vis de la tenue de l'assemblage.

Le maillage choisi est présenté sur la **Figure B.I-16** et les caractéristiques spécifiques du nombre d'éléments présents dans chaque couche sont précisées dans le **Tableau B.I-4**. La couche de FBE contient trois éléments dans son épaisseur de largeur constante (50 μm). Compte tenu des grandes différences d'épaisseurs entre les différentes couches de l'assemblage, nous avons choisi de ne pas maintenir une taille de maille constante dans les

couches de PE ou d'acier. Le rapport entre la maille la plus grande et la maille la plus petite de chaque couche est fixée à 2, les mailles les plus fines étant à proximité de l'interface.

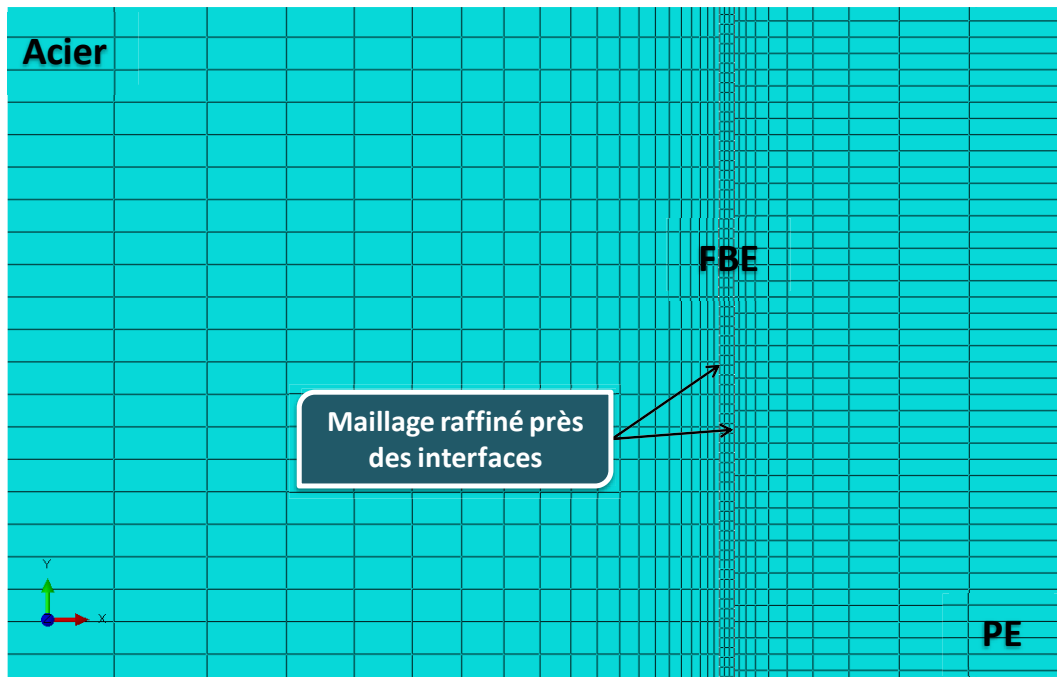


Figure B.I-16 : Présentation du maillage du revêtement tricouches

Matériaux	Segment	Nombre d'éléments	Rapport
Acier	Longueur	1500	-
	Epaisseur	20	2
FBE	Longueur	5000	-
	Epaisseur	3	-
PE	Longueur	3000	-
	Epaisseur	10	2

Tableau B.I-4 : Nombre d'éléments dans chaque couche de l'assemblage

Après avoir réalisé les essais expérimentaux permettant d'alimenter les différents modèles numériques choisis (thermo-élastique, thermo-élasto-plastique et thermo-viscoélastique), nous étudierons l'influence du modèle de comportement de matériaux sur les résultats du calcul numérique. Le maillage de l'assemblage a été optimisé, de manière à avoir une meilleure précision sur la quantification des contraintes interfaciales. En effet, plusieurs retours d'expérience ont mis en évidence que les interfaces étaient des zones d'endommagement où des décollements prématurés du revêtement pouvaient se produire. Une attention particulière est donc portée aux interfaces. Ce maillage sera commun à tous les calculs effectués sur les tubes revêtus.

IV. CONCLUSION

Ce premier chapitre a permis de préciser que le développement de contraintes internes était un phénomène inhérent à la mise en œuvre des revêtements ou des systèmes multicouches. Dans le cas spécifique des revêtements tricouches des pipelines, aucune des méthodes analytiques ou expérimentales décrites à ce jour dans la littérature ne permet de calculer de manière satisfaisante les contraintes internes de l'assemblage. Les contraintes résiduelles pouvant être une des causes des dégradations prématurées des assemblages, qui ont été observées sur le terrain, il est essentiel de pouvoir les quantifier de la manière la plus précise possible. En s'appuyant sur un outil numérique basé sur la modélisation par éléments finis, les contraintes internes générées par la mise en œuvre de l'assemblage, mais également leurs évolutions au cours du temps et du vieillissement seront quantifiées.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **Legghe E.** *Etude des paramètres et des mécanismes conditionnant l'adhérence entre un primaire epoxy et un substrat acier : cas des revêtements tricouches de pipelines.* Thèse de l'Université du Sud Toulon Var, **2009**.
- [2] **Perera DY.** *On adhesion and stress in organic coatings.* Progress in Organic Coatings, **1996**, 28, 21-23.
- [3] **Abdelkader A, White J.** *Comparison of internal stresses in coatings cured on rigid substrates and on unrestrained thin substrates.* Progress in organic coatings, **2002**, 44, 121-129.
- [4] **Yan G, White JR.** *Residual Stress Development in a Bi-Layer Coating.* Polymer Engineering and Science, **1999**, 39, 1856-1865.
- [5] **Schmidt RG, Bell JP.** *Epoxy adhesion to metals, Epoxy Resins and Composite II.* Advances in Polymer Science, **1986**, 75, 1985, 33-71.
- [6] **Kamarchik P.** *Crosslink density and the development of internal stress in organic coatings.* Macromolecular Symposia, **2001**, 175,411-419.
- [7] **Sayman O, San E, Celik Y, Arman.** *Thermal stress analysis of Wc-Co/Cr-Ni multilayer coatings on 316L steel substrate during cooling process.* Materials and Design, **2009**, 30, 770-774.
- [8] **Silberschmidt VV, Werner E.** *Analysis of thermal residual stresses in duplex-type materials.* Computational Materials Science, **1999**, 26, 39-52.
- [9] **Ma R, Negahban M.** *Simulation of mechanical response during polymer crystallization around rigid inclusions and voids: homogeneous crystallization.* Mechanics of Materials, **1995**, 21, 25-50.
- [10] **Roche M, Melot D, Paugam G.** *Recent experience with pipeline coating failures.* 16th International Conference on Pipeline Protection, BHRgroup **2005**, Paphos, Cyprus.
- [11] **Coeuille F.** *Revêtements polymères de canalisation de fluide: caractérisation et évolution de l'adhésion en milieu agressif.* Thèse de l'Ecole des Mines de Paris, **2002**.
- [12] **Perera DY, Oosterbroek M.** *Hygrothermal stress evolution during weathering in organic coatings.* Journal of Coatings Technology, **1994**, 66, 83-88.

- [13] **Croll SG.** *Adhesion and Internal Strain in polymeric Coatings, Adhesion Aspects of Polymeric Coatings.* Journal of Coatings Technology, **1983**, 52, 107-29.
- [14] **Oosterbroek M, Lammers RJ, van der Ven LGJ, Perera DY.** *Crack formation and stress development in an organic coating.* Journal of Coatings Technology, **1991**, 63, 55-60.
- [15] **Wang H, Siow KS.** *Measurement of T_g in Epoxy Resins by DSC-Effects of Residual Stress.* Polymer Engineering and Science, **1999**, 39, 422-429.
- [16] **Bouchet J, Roche AA, Hamelin P.** *Internal stresses, Young's modulus and practical adhesion of organic coatings applied onto 5754 aluminium alloy.* Thin Solid Films, **1999**, 270-276.
- [17] **Brahatheeswaran C, Gupta VB.** *Internal stress in a cured epoxy resin.* Polymer, **1993**, 34, 289-294.
- [18] **Ramani K, Zhao W.** *The evolution of residual stresses in thermoplastic bonding to metals.* International Journal of Adhesion and Adhesives, **1997**, 17, 353-357.
- [19] **Negele O, Funke W.** *Internal stress and wet adhesion of organic coatings.* Progress in organic coatings, **1996**, 28, 285-289.
- [20] **Izumo T, Kasawa K.** *Study on the Internal Strain in the Thermally Cured Epoxy Resin Film.* Journal of the Japan Society of Colour Material, **1977**, 50, 376-380.
- [21] **Sato K.** *The internal stress of coating films.* Progress in Organic Coatings, **1980**, 8, 143-160.
- [22] **Shimbo M, Ochi M, Inamura T, Inoue M.** *Internal stress of epoxide resin modified with spiro ortho-ester type resin.* Journal of Materials Science, 1985, 20, 2965-2972.
- [23] **Cognard J.** *Science et technologie du collage.* Presses polytechniques et universitaires romandes, **2000**.
- [24] **Fayolle B, VERDU J.** *Vieillissement physique des matériaux polymères.* Techniques de l'Ingénieur, **2005**, AM3150.
- [25] **MARIO O.** *Etude du vieillissement des assemblages structuraux : Influence de l'environnement sur le dimensionnement.* Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, **2007**.

- [26] **Lee Mckague Jr E, Reynolds JD, Halkias JE.** *Swelling and glass transition relations for epoxy matrix material in humid environments.* Journal of Applied Polymer Science, **1978**, 22, 1643-1654.
- [27] **Lee DG, Kwon JW, CHO DH.** *Hygrothermal effects on the strength of adhesively bonded joints.* Journal of Adhesion Science and Technology, **1998**, 12, 1254-1275.
- [28] **XIAO GZ, SHANAHAN MER.** *Swelling of DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal ageing.* Polymer, **1998**, 39, 3253-3260.
- [29] **VERDU J.** *Action de l'eau sur les plastiques.* Techniques de l'ingénieur, **2000**, AM3165.
- [30] **Rabearison N, Jochum Ch, Grandidier JC.** *A FEM coupling model for properties prediction during the curing of an epoxy matrix.* Computational Materials Science, **2009**, 45, 715-724.
- [31] **Adolf DB, Martin JE.** *Calculating of stresses in crosslinking polymers.* Journal of Composite Materials, **1996**, 30, 13-34.
- [32] **Stansbury JF, Trujillo-Lemon M, Lu H, Ding X, Lin Y, Ge J.** *Conversion-dependent shrinkage stress and strain in dental resins and composites.* Dental Materials, **2005**, 21, 56-67.
- [33] **Vaessen DM, Ngantung FA, Palacio MLB, Francis LF, McCormick AV.** *Effect of Lamp Cycling on Conversion and Stress Development in Ultraviolet-Cured Acrylate Coatings.* Journal of Applied Polymer Science, **2002**, 84, 2787-2793.
- [34] **Stolov AA, Xie T, Penelle J, Hsu SL.** *An Analysis of Photopolymerization Kinetics and Stress Development in Multifunctional Acrylate Coatings.* Polymer Engineer & Science, **2001**, 41, 314-328.
- [35] **Francis LF, McCormick AV, Vaessen DM.** *Development and measurement of stress in polymer coatings.* Journal of Materials Science, **2002**, 37, 4717-4731.
- [36] **Hoffman RW.** *The Mechanical Properties of Thin Condensed Films.* Physics of thin films, **1966**, 3, 211-270.
- [37] **Wang HB, Yang YG, Yu HH, Sun WM, Zhang YH, Zhou HW.** *Assessment of Residual Stresses During Cure and Cooling of Epoxy Resins.* Polymer Engineering and Science, **1995**, 35, 1895-1898

- [39] **Zanni-Deffarges, Shanahan MER.** *Diffusion of water into an epoxy adhesive: comparison between bulk behaviour and adhesive joints.* International Journal of Adhesion and Adhesives, **1995**, 15, 137-142.
- [40] **Piens M, De Deurwaerder H.** *Effect of coating stress on adherence and on corrosion prevention.* Progress in Organic Coatings, **2001**, 43, 18-24.
- [41] **Kendall K.** *The adhesion and surface energy of elastic solid.* Journal of Physics D: Applied Physics, **1973**, 1782-1787.
- [42] **Corcoran EM.** *Determining Stresses in organic coatings using plate beam deflection.* Journal of Paint technology, **1969**, 41, 635-640.
- [43] **Boerman AE, Perera DY.** *Measurement of stress in multicoat systems.* Journal of Coatings Technology, **1998**, 70, 69-75.
- [44] **Kobayashi AS.** *Handbook on experimental mechanics.* Prentice-Hall, **1987**.
- [45] **Genzel Ch, Reimers W.** *Some new aspects in X-ray stress analysis of thin layers.* Surface and Coatings Technology, **1999**, 116, 404-409.
- [46] **Noyen IC, Cohen JB.** *Residual Stress, measurement by Diffraction and Interpretation.* Springer-Verlag, New-York, **1987**.
- [47] **Belahcene F.** *Détermination des contraintes résiduelles par méthode ultrasonore.* Techniques de l'ingénieur, **2003**, IN8-1.
- [48] **Murnaghan D.** *Finite deformation of an elastic solid.* John Willey, New-York, **1951**.
- [49] **Barralis J, Castex L, Maeder G.** *Précontraintes et traitements superficiels.* Techniques de l'ingénieur, **1999**, M1180.
- [50] **Treuting RG, Read WT.** *A mechanical determination of biaxial residual stress in sheet materials.* Journal of Applied Physics, **1951**, 22, 130-134.
- [51] **Hastenberg CHV, Wildervanck PC, Leenen AJH.** *The measurement of thermal stress distributions along the flow path in injection-molded flat plates.* Polymer Engineering & Science, **1992**, 32, 506-515.
- [52] **Jansen KMB.** *Residual Stresses in Quenched and Injection Moulded Products.* International Polymer Processing, **1994**, 9, 82-89.

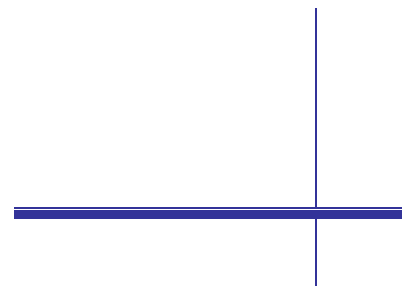
- [53] **Jansen KMB, Orij JJW, Meijer CZ, Van Dijk DJ.** Comparison of residual stress predictions measurements using excimer laser layer removal. *Polymer Engineering & Science*, **2004**, 39, 2030-2041.
- [54] **King D, Bell JP.** *Thermal Stress Development in thick Epoxy Coatings*. ACS Symposium Series, **1988**, 367, 221-236.
- [55] **Timoshenko SP, Goodier JN.** *Theory of elasticity*, 1st edition. Mc Graw-Hill Book Company, **1951**.
- [56] **Chu JL, Lee Sanbog.** *Thermal stresses in long coaxial cylinder of two materials: zero axial force*. *Mechanics of Materials*, **1995**, 20, 105-123.
- [57] **Chang BTA, Sue HJ, Wong D, Kehr A, Pham H, Siegmund A, Snider W, Jiang H, Browning B, Mallozzi M, Guo S.** *Integrity of 3LPE pipeline coatings: residual stresses and adhesion degradation*. 7th International Pipeline Conference **2008**, Calgary, Canada.
- [58] **Chang BTA, Jiang H, Sue HJ, Guo S, St Jean G, Pham H, Wong D, Kehr A, Lo KH.** *Disbondment mechanism of 3LPE pipeline coatings*. 17th International conference on Pipeline Protection, **2007**, Edinburgh.
- [59] **Chang BTA, Lo KH, Guo S.** *Residual stresses in 3LPP pipeline coatings*. Corrosion Nace International **2011**, paper 11025.
- [60] **Legghe E, Joliff Y, Belec L, Aragon E.** *Computational analysis of a three-layer pipeline coating: internal stresses generated during the manufacturing process*. *Computational Materials Science*, **2011**, 50, 1533-1542.
- [61] **Legghe E, Joliff Y, Belec L, Aragon E, Margailan A.** *Computational analysis of internal stresses generated during the manufacturing process of a monolayer or three-layer pipeline coating*. *Computational Materials Science*, **2010**, 48, 360-365.
- [62] **DENOIZE P.** *Revêtement externe 3 couches en polyéthylène ou en polypropylène extrudé pour canalisation acier*. Spécification GRTgaz, **2011**, SP-PC-RV06.
- [63] **Cardarelli F.** *Materials Handbook-a concise desktop reference*. 2nd ed Springer-Verlag, London, **2008**.
- [64] **Mark JE.** *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press, **1999**.
- [65] **Christensen RM.** *Theory of viscoelasticity: an introduction*. New-York, Academic Press, **1971**.

- [66] **Ferry JD.** *Viscoelastic properties of polymers.* John Wiley and Sons, **1980.**
- [67] **Van Gurp M, Palmen J.** *Time-Temperature Superposition for Polymeric Blends.* Rheology Bulletin, **1998**, 67, 5-8.
- [68] **Rongzhi L.** *Time-Temperature Superposition Method for Glass Transition Temperature of Plastic Materials.* Materials Science and Engineering: A, **2000**, 278, 36-45.
- [69] **Jensen RE, Palmese GR, McKnight SH.** *Viscoelastic properties of alkoxy silane-epoxy interpenetrating networks.* International Journal of Adhesion & adhesives, **2006**, 26, 103-115.
- [70] **Astruc A.** *Microstructure et perméabilité de revêtements anticorrosion : influence des contraintes hygrothermiques et rôle des interphases.* Thèse de l'Université du Sud Toulon Var, **2007.**
- [71] **Nitta KH, Ishiburo T.** *Ultimate tensile behavior of linear polyethylene solids.* Journal of Polymer Science, Part B – Polymer Physics, **2002**, 40, 2018-2026.

Chapitre II



**Contraintes générées depuis
la mise en œuvre jusqu'à la
mise en service**



SOMMAIRE

I. Simulation numérique du refroidissement du tube revêtu	178
I.1. Conditions du calcul.....	178
I.2. Résultats du calcul	181
I.2.1. Validation des Champs de température	181
I.2.2. Validation des champs de déplacements.....	183
I.2.3. Validation des champs de contraintes	185
II. Optimisation des épaisseurs du revêtement	192
II.1. Influence de l'épaisseur du FBE	193
II.2. Influence de l'épaisseur du PE	194
III. Simulation numérique de la relaxation des contraintes.....	196
III.1. Contexte industriel.....	196
III.2. Données d'entrées	197
III.3. Conditions du calcul	200
III.4. Résultats.....	201
IV. Conclusion.....	205
Références bibliographiques	207

Ce chapitre est dédié à la quantification des contraintes générées par le procédé de mise en œuvre des revêtements tricouches, ainsi que par leurs évolutions au cours du temps. Le procédé de refroidissement de la canalisation revêtue est modélisé par éléments finis et les champs de température, de déplacement et de contraintes calculés au sein de l'assemblage sont analysés. Les interfaces ayant été identifiées précédemment comme des zones critiques vis à vis de la dégradation puis de l'endommagement du pipeline revêtu, une attention particulière est portée aux contraintes dans les zones interfaciales. L'influence de plusieurs lois de comportement propres aux différents matériaux est étudiée dans le but de déterminer le modèle numérique le plus simple et le plus approprié. Afin de déterminer si les caractéristiques géométriques du revêtement ont un impact significatif sur les niveaux de contraintes internes au sein de l'assemblage, l'influence des épaisseurs des différentes couches du revêtement est étudiée.

I. SIMULATION NUMERIQUE DU REFROIDISSEMENT DU TUBE REVETU

I.1. CONDITIONS DU CALCUL

Dans le procédé de mise en œuvre, l'application du revêtement tricouches s'effectue sur le tube en acier initialement préchauffé entre 180 et 240°C, suivant la température de transition vitreuse du FBE et ses caractéristiques rhéologiques (temps de gel). L'assemblage est ensuite immédiatement refroidi par une douche d'eau froide à température ambiante (20°C). La première étape du calcul porte sur cette phase de refroidissement similaire à un choc thermique sévère. Le calcul prend en compte uniquement la gamme de température comprise entre 130 et 20°C. En effet, les contraintes générées au-dessus de 130°C sont supposées être suffisamment faibles pour être négligées. Au-delà de 130°C, la température est largement supérieure à la température de transition vitreuse du primaire époxy (104°C) et le comportement mécanique du polyéthylène est assimilable à celui d'un liquide visqueux [1]. Dans les modèles numériques, la température initiale de l'assemblage est donc fixée à 130°C.

Le refroidissement à l'eau est modélisé par une convection uniforme appliquée sur la surface extérieure de la couche de polyéthylène, avec un coefficient de transfert de chaleur $h = 20000 \text{ W.m}^2.\text{K}^{-1}$ (Figure B.II-1). C'est une valeur de référence qui permet de décrire les échanges de chaleur avec des jets d'eau froide à température ambiante [2]. A ce stade, les échanges de chaleur de la surface interne en acier ou des extrémités de l'assemblage tricouches avec l'air ambiant sont négligés. En effet, ces échanges de chaleur peuvent être négligés par rapport aux échanges de chaleurs rapides générés par la douche froide à l'eau.

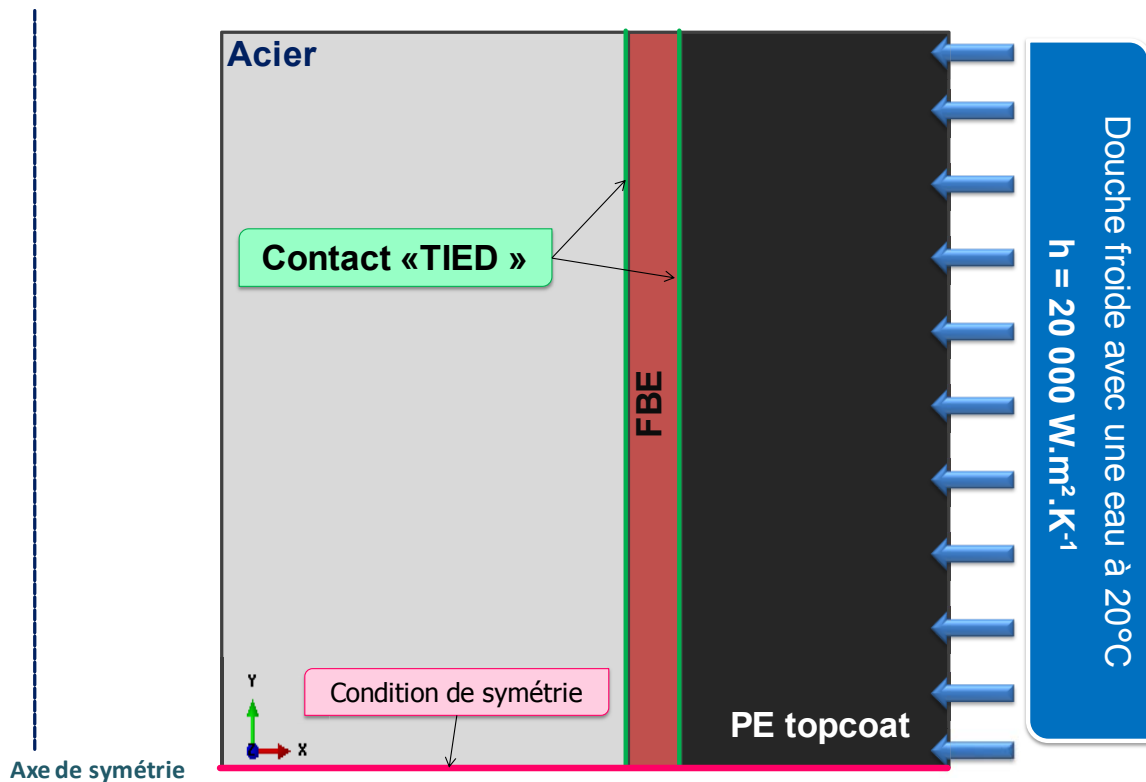


Figure B.II-1 : Chargement et conditions aux limites du calcul numérique simulant le processus de refroidissement (de 130°C à 55°C) à l'eau de l'assemblage tricouche

La jonction entre l'acier et le FBE, mais également entre le FBE et le PE, est assurée par un contact de type « TIED » (**Figure B.II-1**). Ce type de contact est basé sur la projection des nœuds de la surface « esclave » (surface dont le maillage est le plus raffiné) sur les segments de la surface « maître ». Le contact aux interfaces est parfait¹ et permanent tout au long du calcul. Par ailleurs, il a été validé sur un cas simplifié que ces conditions de connexion, qui permettent d'éviter la construction de maillage conformes ne perturbent pas les niveaux de contraintes dans les éléments situés à proximité de cette zone.

Un calcul thermomécanique couplé est effectué. A l'issue du processus industriel de refroidissement, la température de la couche en acier du tube revêtu présentant les caractéristiques géométriques choisies pour cette étude, varie entre 50 et 60°C selon les sites de production. La durée du calcul est donc déterminée par méthode inverse, de manière à ce que la température de la couche en acier soit de 55°C environ à la fin du calcul.

Après refroidissement à l'eau, les tubes revêtus sont stockés à l'air ambiant où les échanges de chaleur se poursuivent avec l'air jusqu'à atteindre la température ambiante. Ce processus de refroidissement est également modélisé par un calcul thermomécanique couplé. Une

¹ Le contact dit parfait (Tied) transmet réciproquement de part et d'autre du contact l'intégralité des chargements mécaniques et/ou thermiques. Aucune perte n'est donc présente lors du passage des surfaces de contact.

convection uniforme est alors appliquée sur toutes les surfaces exposées à l'air (**Figure B.II-2**). Dans ce cas, l'échange de chaleur est beaucoup plus lent que précédemment d'où l'application sur toutes les surfaces en contact avec l'air.

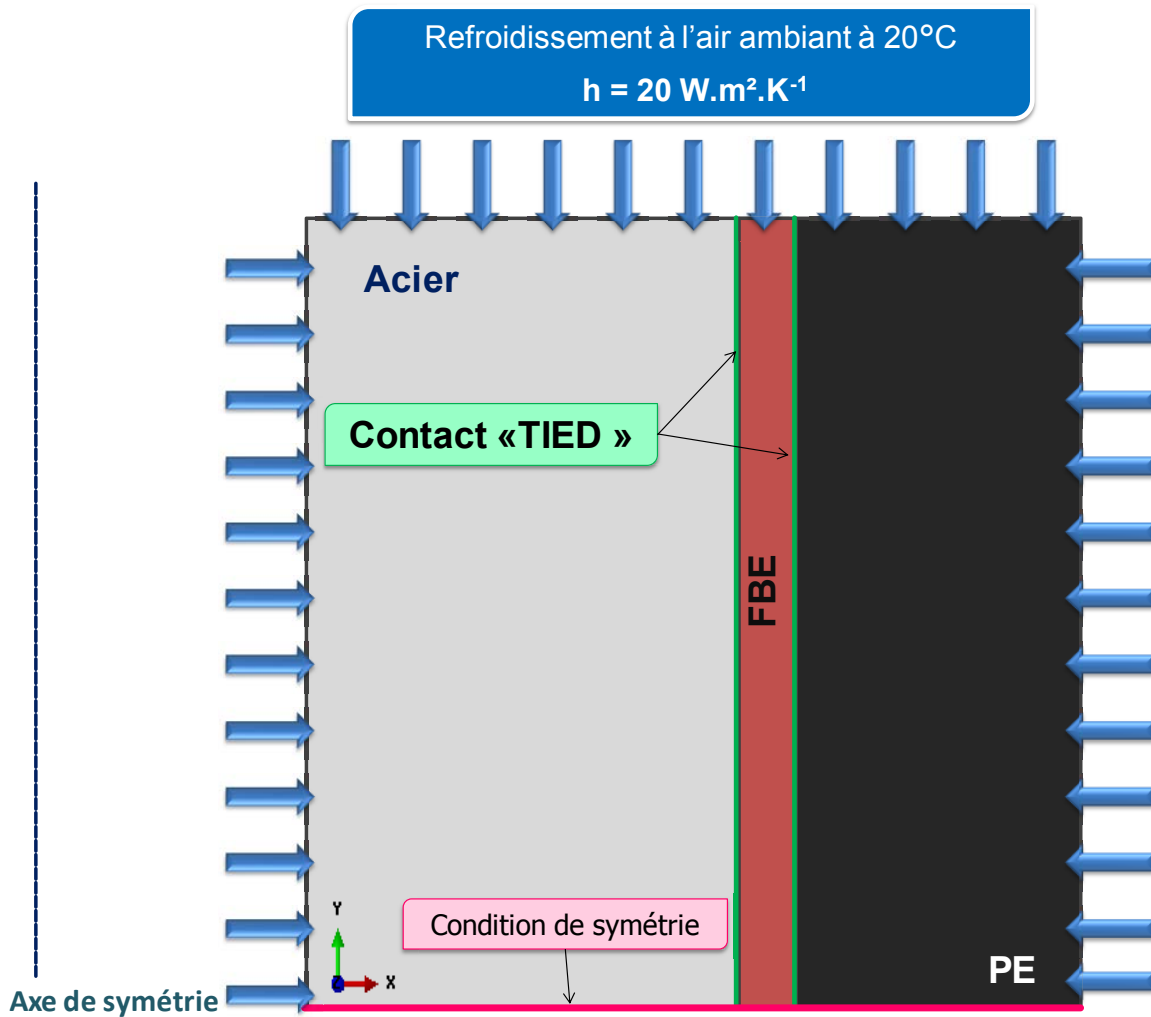


Figure B.II-2 : Chargement et conditions aux limites du calcul numérique simulant le processus de refroidissement (de 55°C à 20°C) à l'air de l'assemblage tricouches

Un coefficient de transfert de chaleur $h = 20 \text{ W.m}^2.\text{K}^{-1}$ est choisi pour décrire les échanges de chaleur avec l'air ambiant. Selon les sources, cette valeur varie entre 1 et $50 \text{ W.m}^2.\text{K}^{-1}$ [3]. Comme précédemment, la durée du calcul est déterminée par méthode inverse, de manière à ce que la température de l'ensemble des couches de l'assemblage soit égale à la température ambiante ($\cong 20^\circ\text{C}$) en fin du calcul.

Les calculs numériques s'appuient sur les modèles de comportements thermomécaniques présentés dans la **Partie B, Chapitre I, II.2.2**, à savoir le modèle thermo-élastique, le modèle thermo-élasto-plastique et le modèle thermo-viscoélastique. Le **Tableau B.II-1** rappelle les données d'entrée implémentées dans chacun des modèles.

Matériaux	Paramètres communs aux trois modèles de comportement thermomécaniques						Plastique	Viscoélastique	
	λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	ρ (kg.m ⁻³)	E (GPa)	ν	α (K ⁻¹)	Cp (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	Seuil plastique (MPa)	J (MPa ⁻¹)	WLF
Acier	21	7800	210	0,30	12.10 ⁻⁶	650			
FBE	0,35	1400	f(T)	0,33	24.10 ⁻⁶	f(T)	46	f(t)	C ₁ & C ₂
PE	0,63	955	f(T)	0,42	175.10 ⁻⁶	f(T)	26	f(t)	

Tableau B.II-1 : Paramètres d'entrée des trois modèles thermomécaniques

Tous les modèles utilisent des éléments quadrangulaires à interpolation linéaire et réduction des points d'intégration (CAXRT). Le maillage est réalisé par la technique « Structured ». Il s'agit du maillage classique dont les caractéristiques sont précisées dans la **Partie B, Chapitre I, Tableau B.I-4**.

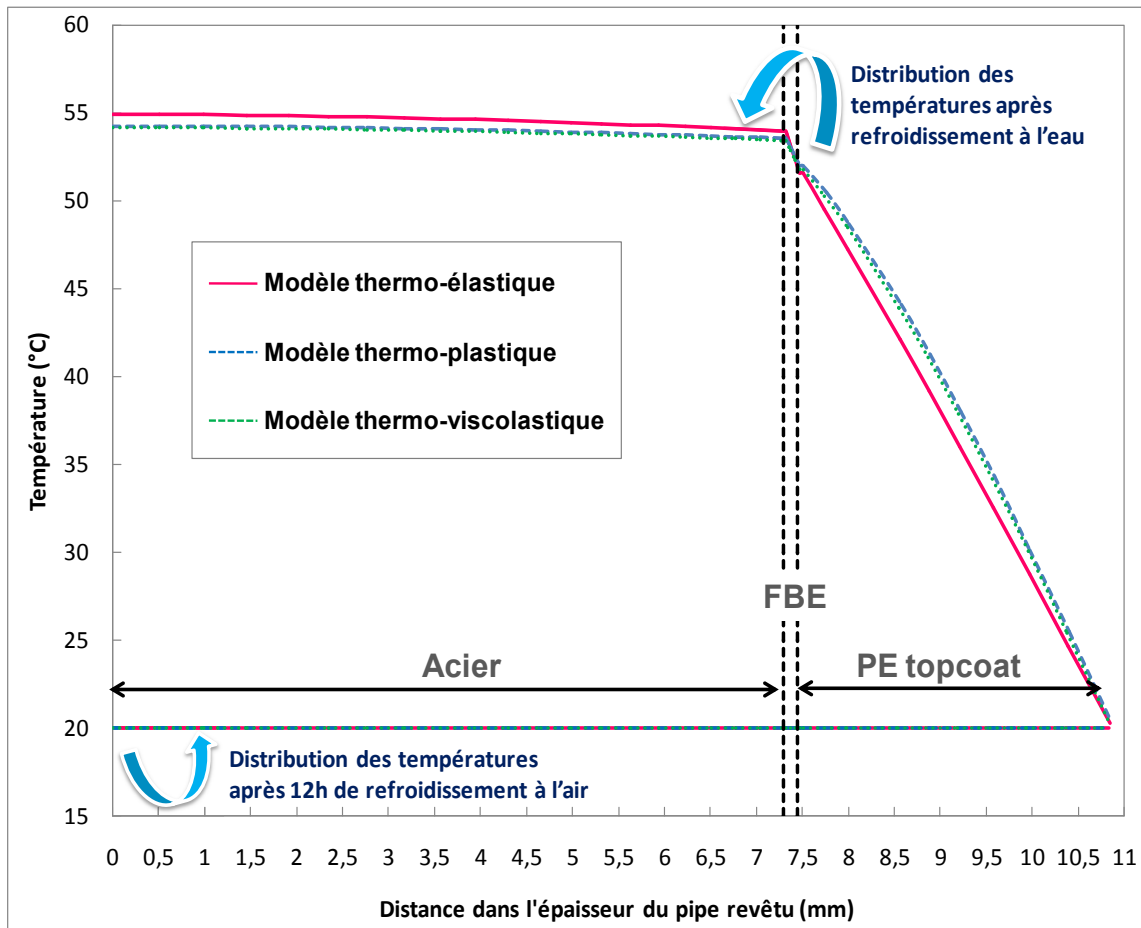
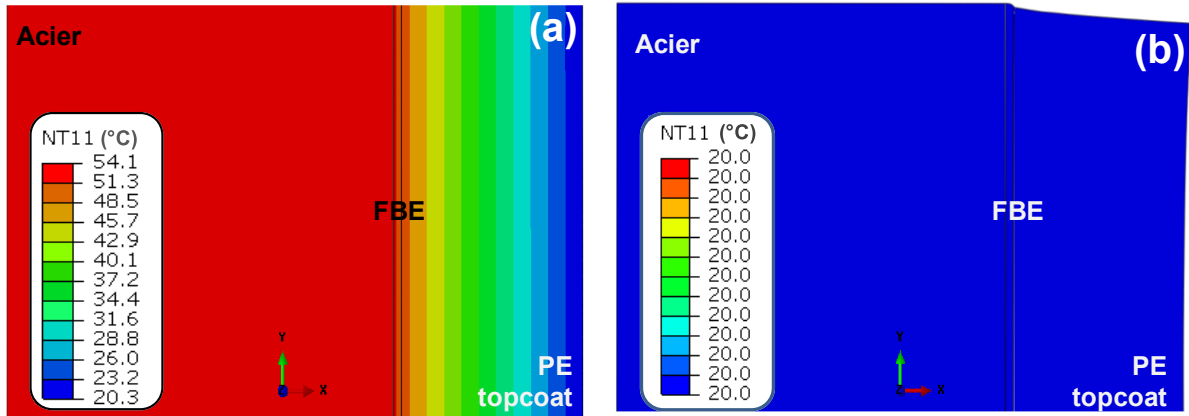
I.2. RESULTATS DU CALCUL

I.2.1. VALIDATION DES CHAMPS DE TEMPERATURE

La **Figure B.II-3** présente les distributions des températures dans l'assemblage tricouches à l'issue des processus de refroidissement à l'eau (**a**), puis à l'air ambiant (**b**) obtenues avec le modèle thermo-viscoélastique. Des cartographies analogues ont été obtenues avec les modèles thermo-élastique et thermo-élasto-plastique.

Après refroidissement à l'eau, un fort gradient thermique est présent entre la surface interne en acier de l'assemblage tricouches et la surface externe en polyéthylène en contact direct avec la source d'eau froide [4]. La température de la surface externe en polyéthylène est de 20°C, tandis que la surface intérieure en contact avec la couche de FBE est à 52°C, soit une différence de température de 32°C. La température de l'acier est quasiment homogène et égale à 54°C environ. Le fort gradient thermique dans l'épaisse couche de polyéthylène s'explique par ses propriétés isolantes [5], alors que la température quasiment uniforme de l'épaisse couche en acier s'explique par sa bonne conductivité thermique [6]. Le même gradient de température est calculé sur toute la longueur du tube revêtu.

La **Figure B.II-4** met en évidence que les trois modèles de comportement thermomécaniques conduisent à des distributions de températures similaires dans l'épaisseur du tube revêtu.



Les temps de refroidissement estimés par les modèles numériques sont du même ordre de grandeur que les durées de refroidissement observées sur site industriel de production de tubes revêtus. Pour un tube standard (tube retenu dans cette étude), il a été constaté qu'après environ 5 minutes de refroidissement à l'eau, la température de l'acier était de

55°C environ. Une durée de 6 minutes est nécessaire pour que les modèles numériques atteignent la température de 55°C en intérieur, puis la simulation du refroidissement par convection naturelle à l'air indique qu'il faut environ 12 heures pour obtenir une température uniforme de l'ordre de 20°C dans l'assemblage.

Les trois modèles thermomécaniques aboutissent à des champs de températures en cohérence avec le retour industriel, ce qui valide la pertinence de l'outil numérique pour simuler les échanges thermiques au sein du pipeline revêtu.

I.2.2. VALIDATION DES CHAMPS DE DEPLACEMENTS

La **Figure B.II-5** compare les champs de déplacement calculés dans la direction radiale (axe X) et dans la direction longitudinale (axe Y) avec les trois modèles de comportement thermomécaniques. Les déplacements déterminés par les trois modèles thermomécaniques sont du même ordre de grandeur. Dans la suite, nous discuterons principalement des résultats obtenus à partir du modèle thermo-viscoélastique.

Une contraction radiale des couches du revêtement sur le cylindre en acier est calculée par les modèles numériques (**Figure B.II-5 a, b, c**). Cette contraction s'exerce sur toute la longueur du tube avec une intensité maximale calculée sur la surface externe en polyéthylène (surface en contact direct avec les jets d'eau froide). La contraction radiale est favorable à l'adhérence du revêtement sur le tube en acier, ce qui était prévisible compte tenu des différences de coefficients de dilatation thermique entre les matériaux constituant l'assemblage ($\alpha_{PE} = 175.10^{-6} \text{ K}^{-1}$; $\alpha_{FBE} = 24.10^{-6} \text{ K}^{-1}$; $\alpha_{acier} = 12.10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par Chang et al. [7]. Ils ont aussi mis en évidence que les contraintes radiales générées par la mise en œuvre ne faisaient que comprimer le revêtement sur la canalisation en acier et avaient donc plutôt tendance à s'opposer aux décollements.

Dans la direction longitudinale, un retrait d'environ 1,2 mm de la couche en polyéthylène est calculé aux extrémités du tube revêtu. Ce résultat est en bon accord avec les retours d'expérience, où un retrait du revêtement de quelques centimètres a été observé à l'extrémité de tubes revêtus de 20 m de longueur [8]. Nos calculs sont effectués sur des tubes de 2 m de longueur. Par extrapolation linéaire, pour un tube de 20 m, un retrait d'environ 1,2 cm est déterminé par le calcul numérique.

Le **Tableau B.II-2** récapitule les contractions radiales et longitudinales calculées avec les trois modèles thermomécaniques, à l'issue des deux étapes de refroidissement. Le revêtement tricouches continue de se contracter dans la direction radiale sur la canalisation en acier durant la phase de refroidissement à l'air. La contraction radiale du polyéthylène passe de -0,45 mm après refroidissement à l'eau à -0,60 mm après refroidissement à l'air. De même, le

retrait longitudinal du revêtement est encore plus marqué après l'étape de refroidissement à l'air. A l'extrémité du tube, le retrait longitudinal du polyéthylène passe de 1,2 mm après refroidissement à l'eau à 1,6 mm après refroidissement à l'air.

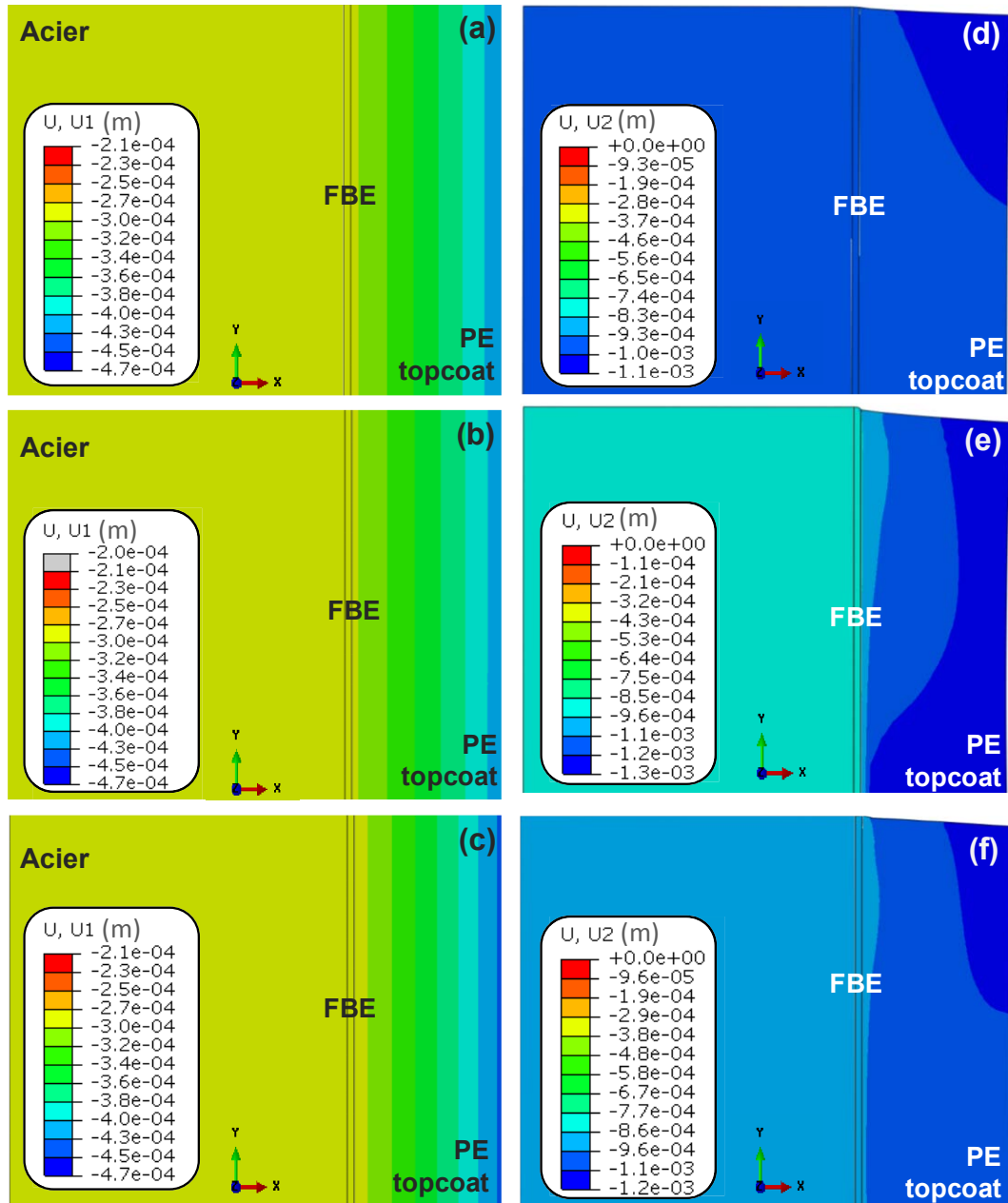


Figure B.II-5 : Cartographies des champs de déplacement à l'issue du refroidissement à l'eau, au centre du tube revêtu dans la direction radiale (a, b, c) et à l'extrémité dans la direction longitudinale (d, e, f) calculés avec les modèles thermo-élastique (a, d), thermo-élasto-plastique (b, e) et thermo-viscoélastique (c, f)

Contraction radiale (U1) à l'issue des étapes de refroidissement (mm)			
Modèle	Elastique	Plastique	Viscoélastique
Refroidissement à l'eau	-0,43	-0,47	-0,45
Refroidissement à l'air	-0,59	-0,61	-0,60

Contraction longitudinale (U2) à l'issue des étapes de refroidissement (mm)			
Modèle	Elastique	Plastique	Viscoélastique
Refroidissement à l'eau	-1,1	-1,3	-1,2
Refroidissement à l'air	-1,5	-1,7	-1,6

Tableau B.II-2 : Contractions radiales et longitudinales dans la couche en polyéthylène, à l'extrémité du tube revêtu, et après chaque étape de refroidissement

Les trois modèles thermomécaniques conduisent à des ordres de grandeurs des déplacements similaires. Comme attendu, une contraction radiale du revêtement sur le tube en acier favorable à l'adhérence du revêtement sur le substrat métallique est calculée. Les retraits calculés dans la direction longitudinale sont comparables à ceux observés expérimentalement. Il apparaît donc que les trois modèles numériques développés sont également pertinents pour décrire les déplacements générés par le refroidissement du tube revêtu, suite à l'application du revêtement tricouches.

I.2.3. VALIDATION DES CHAMPS DE CONTRAINTES

Durant le processus de refroidissement de l'assemblage, des contraintes de cisaillement sont principalement développées aux interfaces. Les contraintes mises en jeu lors de la mise en œuvre sont des contraintes de cisaillement, d'où le choix du critère de Tresca pour la suite de l'étude. Ce critère également nommé « critère du plus grand cisaillement » admet que la contrainte de rupture survient dès lors que la plus grande contrainte de cisaillement (τ_{\max}) dépasse la valeur limite (τ_e) déterminée par l'essai mécanique de torsion. Son expression est donnée par l'Equation B.II-1.

$$\tau_{\max} = \frac{\sigma_{\max} - \sigma_{\min}}{2} \leq \tau_e \quad \text{Equation B.II-1}$$

La Figure B.II-6 présente l'état de contraintes aux bords et au centre du tube revêtu à l'issue du refroidissement à l'eau de l'assemblage, calculé par les trois modèles de comportement thermomécaniques. On observe que selon le modèle de comportement thermomécanique choisi pour décrire le comportement des matériaux dans le calcul numérique, les niveaux de contraintes atteints dans l'assemblage diffèrent fortement.

Le modèle thermo-élastique montre que les contraintes maximales sont concentrées à l'extrémité du tube revêtu ainsi qu'aux interfaces acier/FBE et FBE/PE (Figure B.II-6 a). Un niveau de contraintes maximum de 102 MPa est atteint aux bords de l'assemblage. Ce niveau de contraintes est irréaliste, étant donné que la résistance à la traction du polyéthylène haute densité se situe autour de 35-40 MPa [9] et la résistance au cisaillement d'un polyéthylène linéaire est de l'ordre de 25-30 MPa [10]. Par ailleurs, les essais de simple

recouvrement réalisés sur les assemblages acier/FBE ont mis en évidence que la résistance à la rupture du primaire **A** non vieilli était égale en moyenne à 28 MPa. Même si les localisations des zones de concentration de contraintes sont cohérentes avec les cas de décollement observés sur site, les contraintes calculées aux bords sont donc largement surestimées. Un effet de bord est clairement obtenu. Cet effet est bien connu et décrit dans la littérature [11, 12]. Il n'en reste pas moins que la singularité de contrainte aux extrémités du tube existe réellement, mais le modèle thermo-élastique ne permet pas de quantifier les valeurs réelles (au sens physique) des contraintes existantes dans cette région. En revanche, à 10 mm environ du bord (**Figure B.II-6 b**), les niveaux de contraintes calculés varient entre 3 et 30 MPa, ce qui semble déjà plus réaliste, compte tenu des valeurs de résistance mécanique du PE ou du FBE, et les niveaux de contraintes maximum sont atteints dans la couche de PE.

Avec le modèle thermo-élasto-plastique, l'effet de bord numérique est limité par la prise en compte du seuil de plasticité des matériaux. La zone de concentration de contraintes est située aux extrémités de l'assemblage et localisée dans la couche de FBE dont le seuil de plasticité de 46 MPa est supérieur à celui du PE égal à 26 MPa (**Figure B.II-6 c**). Une contrainte maximale de 54 MPa γ est calculée. Ce niveau de contrainte est quasiment deux fois inférieur à celui obtenu par le modèle thermo-élastique. Néanmoins, il semble toujours irréaliste. A 10 mm environ du bord, les contraintes sont inférieures à 35 MPa et les niveaux de contraintes maximum sont aussi atteints dans la couche de PE (**Figure B.II-6 d**).

Le modèle thermo-viscoélastique apparaît comme le plus approprié pour simuler le refroidissement du tube revêtu. Désormais, la relaxation des couches de PE et de FBE est prise en compte. Le modèle montre qu'une zone de concentration de contraintes est située entre 5 et 10 mm du bord du tube revêtu, dans la couche de polyéthylène et près de l'interface FBE/PE (**Figure B.II-6 e**). Cette localisation est cohérente avec les cas de décollements spontanés du revêtement observés après des durées de stockage prolongées aux extrémités des tubes à l'interface adhésif/FBE. Un niveau de contrainte de 22 MPa est calculé dans cette zone spécifique. Ce niveau de contraintes paraît réaliste car il est largement inférieur à la résistance à la traction du PE et légèrement inférieur à sa résistance au cisaillement. De plus, les retours d'expérience montrent que les cas de décollement spontané restent rares. Juste après leur mise en œuvre, les revêtements tricouches adhèrent bien sur le tube en acier et ce, même aux extrémités de l'assemblage. Les contraintes générées par la mise en œuvre ne sont donc pas critiques vis à vis de la tenue mécanique initiale du tube revêtu. A l'extrémité du tube revêtu, une contrainte de 14 MPa est calculée dans la couche de FBE. Cette valeur est deux fois plus faible que la contrainte de cisaillement mesurée par simple recouvrement.

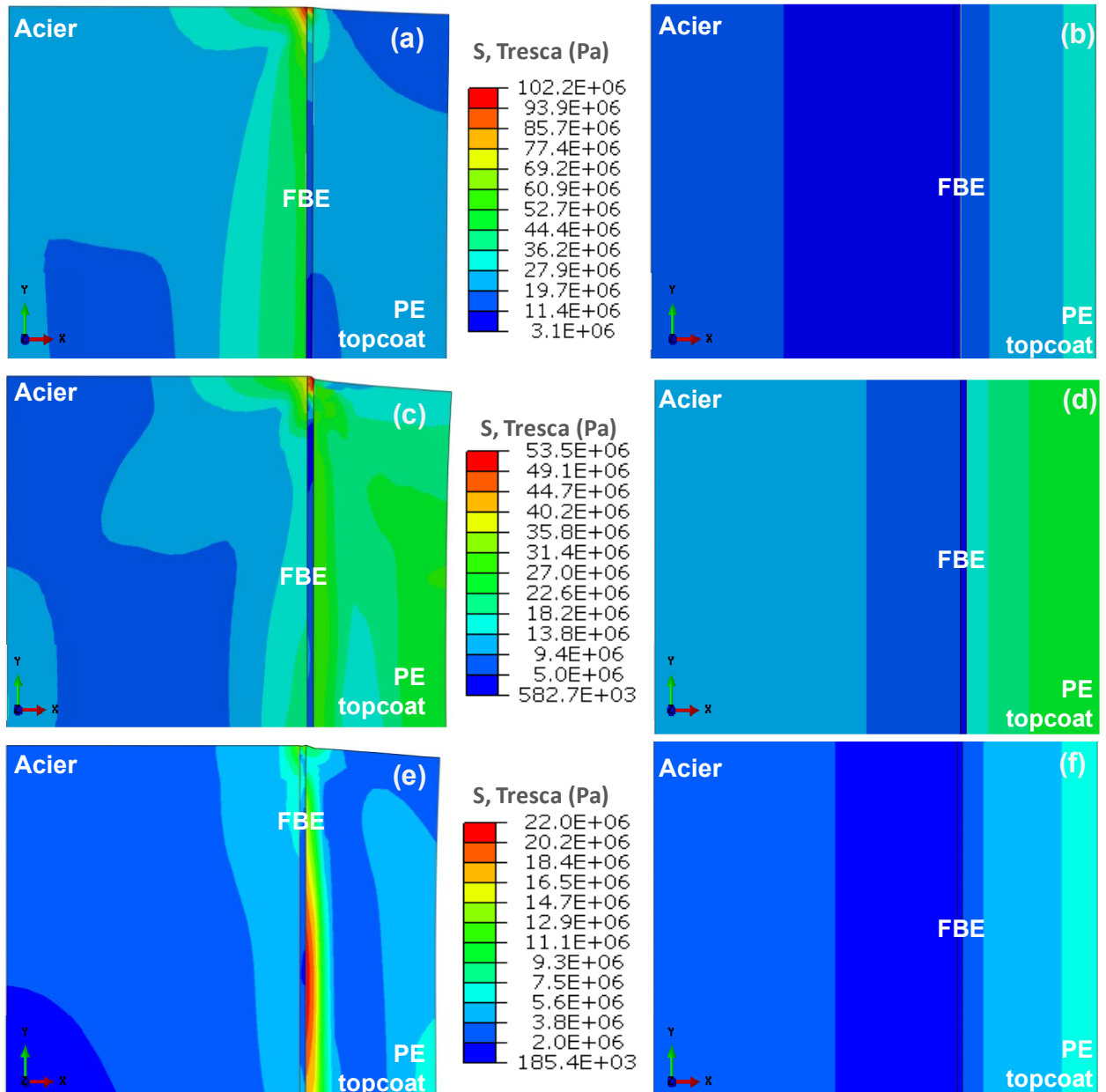


Figure B.II-6 : Cartographies des champs de contraintes à l'issue du refroidissement à l'eau à l'extrémité (a, c, e) et au centre (b, d, f) du tube revêtu, calculés avec les modèles thermo-élastique (a, b), thermo-élasto-plastique (c, d) et thermo-viscoélastique (e, f)

La prise en compte de la viscoélasticité du revêtement paraît incontournable pour quantifier les contraintes internes « réelles », notamment aux extrémités du pipeline revêtu. Le modèle thermo-viscoélastique apparaît donc comme le modèle le plus pertinent. Toutefois, les modèles thermo-élastique et thermo-élasto-plastique restent intéressants pour obtenir rapidement un ordre de grandeur sur les niveaux de contraintes aux interfaces en particulier loin des effets de bords. En effet, ces derniers modèles nécessitent des temps de calculs jusqu'à 4 fois inférieurs à ceux du modèle thermo-viscoélastique. Par ailleurs, ils nécessitent également moins de données d'entrées relatives aux matériaux parfois difficiles à obtenir expérimentalement.

La **Figure B.II-7** met clairement en évidence que, quel que soit le modèle numérique employé, les contraintes maximales sont situées près des interfaces Acier/FBE ou FBE/PE.

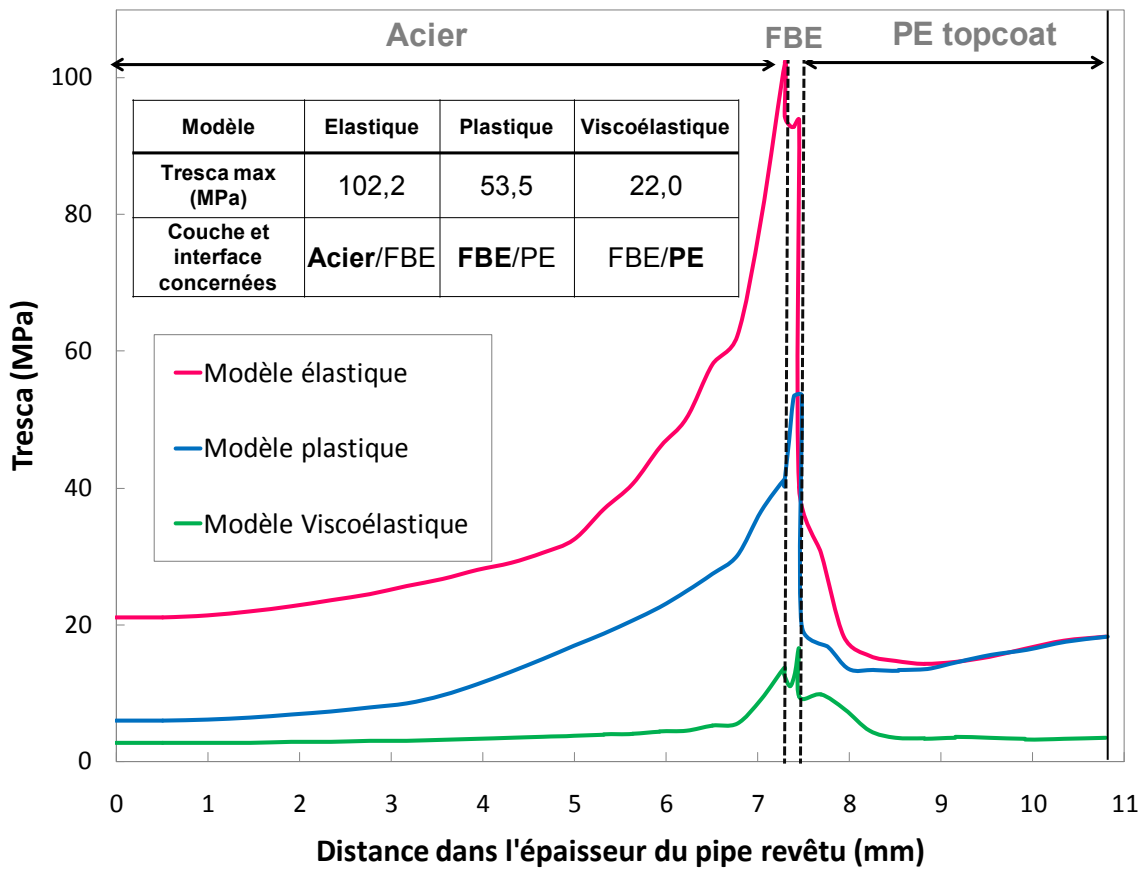


Figure B.II-7 : Evolution du critère de Tresca dans l'épaisseur du pipe revêtu à l'issue du refroidissement à l'eau et aux extrémités de l'assemblage

Il est bien connu par ailleurs que dans les systèmes multicouches, les zones de concentration de contraintes sont situées aux bords des assemblages et près des interfaces. Les interfaces sont donc bien les zones critiques vis à vis de la tenue mécanique de l'assemblage. La suite de cette étude se focalisera par conséquent sur l'évolution des contraintes aux interfaces.

Ainsi, les **Figure B.II-8** et **Figure B.II-9** présentent les évolutions des contraintes de Tresca le long des interfaces acier/FBE et FBE/PE, à l'issue du refroidissement à l'eau de l'assemblage. Les contraintes les plus élevées sont atteintes aux bords du tube revêtu et une longueur de 50 mm environ est impactée à l'interface acier/FBE, tandis qu'une longueur de 200 mm environ est perturbée à l'interface FBE/PE, comme le montrent les résultats du modèle thermo-élasto-plastique. Loin des effets de bords, les niveaux de contraintes interfaciales estimés par les modèles thermo-élastique et thermo-élasto-plastique sont équivalents, et égaux à 4 MPa à l'interface acier/FBE d'une part et à 17 MPa à l'interface FBE/PE d'autre part. Le modèle thermo-viscoélastique calcule des niveaux de contraintes plus faibles de l'ordre de 2 MPa à l'interface acier/FBE et de 4 MPa à l'interface FBE/PE.

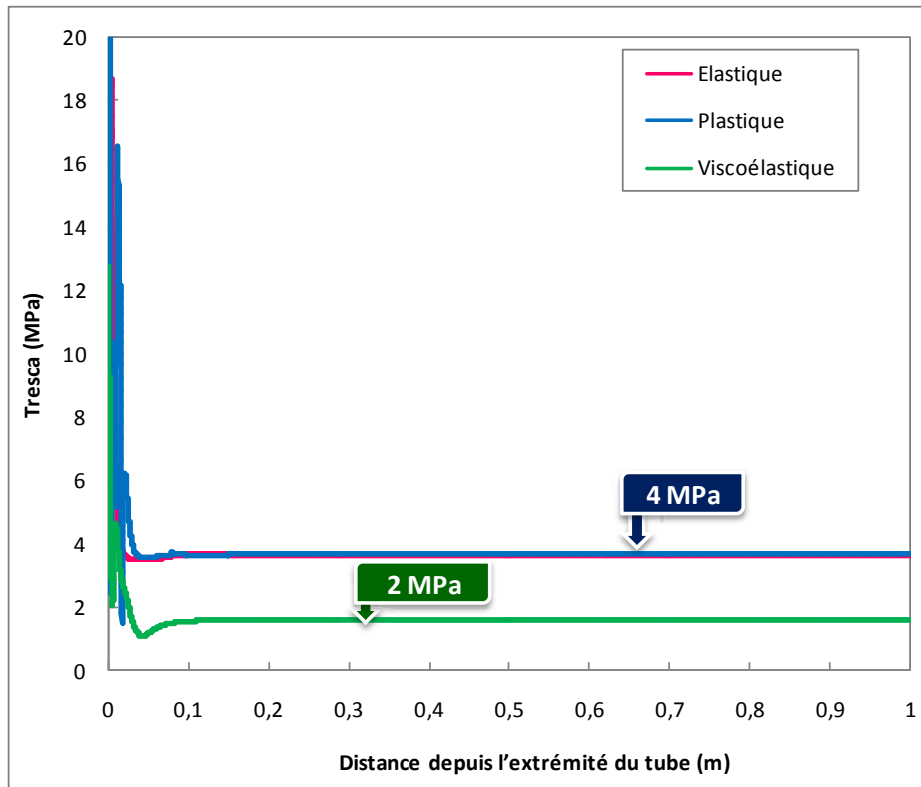


Figure B.II-8 : Evolutions des contraintes internes le long de l'interface acier/FBE après refroidissement à l'eau de l'assemblage tricouches ; les contraintes sont calculées à partir des modèles thermo-élastique, thermo-élasto-plastique et thermo-viscoélastique

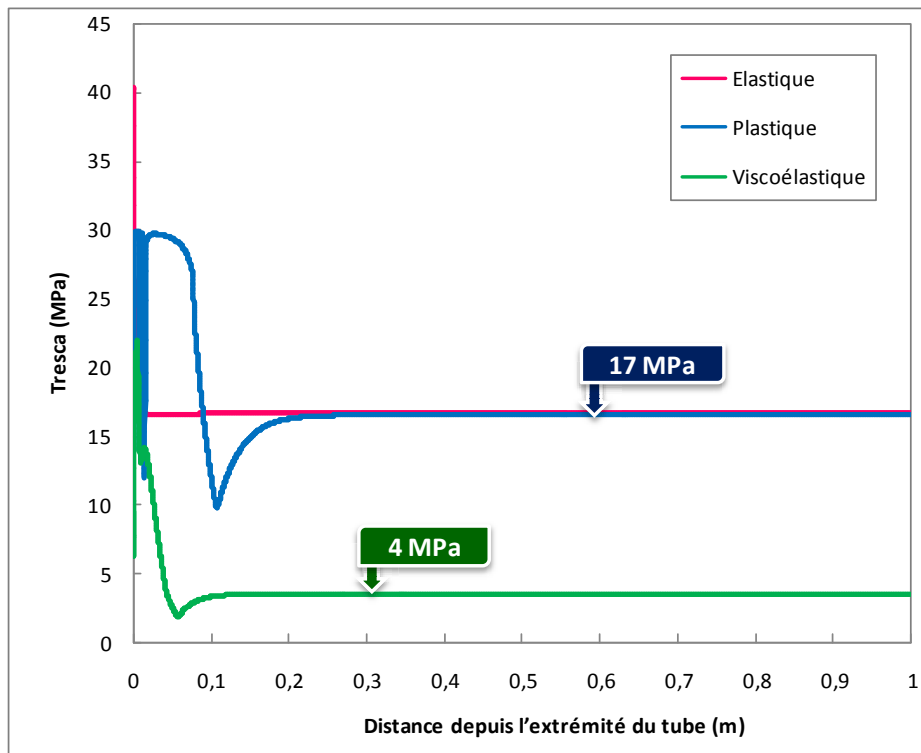


Figure B.II-9 : Evolutions des contraintes internes le long de l'interface FBE/PE après refroidissement à l'eau de l'assemblage tricouches ; les contraintes sont calculées à partir des modèles thermo-élastique, thermo-élasto-plastique et thermo-viscoélastique

La **Figure B.II-10** présente les cartographies de contraintes à l'issue de la deuxième étape de refroidissement de l'assemblage à l'air ambiant.

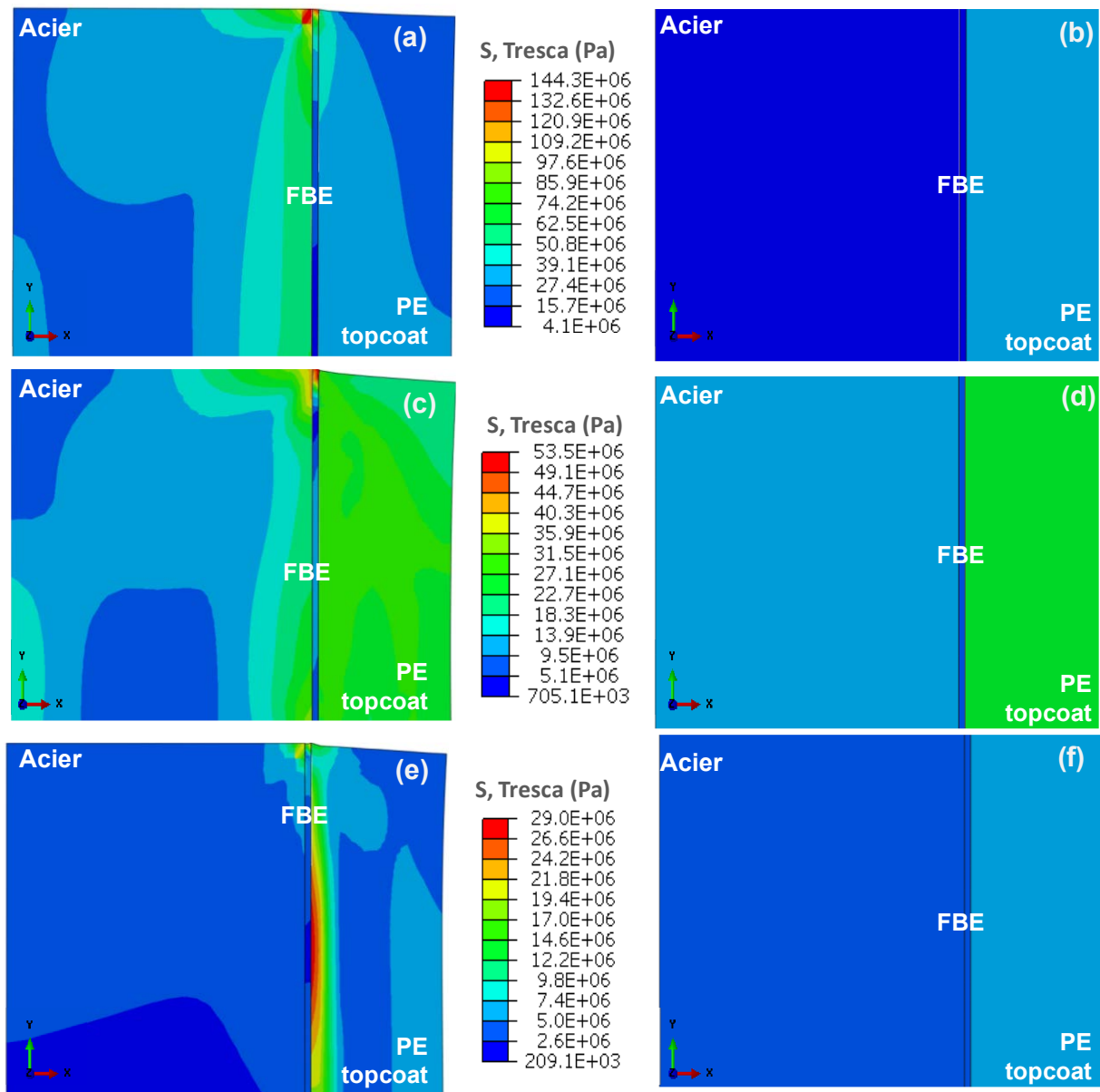


Figure B.II-10 : Cartographies des champs de contraintes à l'issue du refroidissement à l'air à l'extrémité (a, c, e) et au centre (b, d, f) du tube revêtu calculés avec les modèles thermo-élastique (a, b), thermo-élasto-plastique (c, d) et thermo-viscoélastique (e, f)

Aux bords du tube revêtu, la distribution des contraintes (**Figure B.II-10 a, c, e**) est similaire à celle calculée après refroidissement à l'eau (**Figure B.II-6 a, c, e**). Des contraintes internes continuent à être emmagasinées dans l'assemblage durant cette deuxième étape de refroidissement. Les contraintes maximales passent de 102 MPa après refroidissement à l'eau, à 144 MPa après refroidissement à l'air avec le modèle thermo-élastique (soit une augmentation de 40%), tandis qu'elles augmentent de 22 à 29 MPa avec le modèle thermo-viscoélastique (soit une augmentation de 30%). Avec le modèle thermo-élasto-plastique,

aussi bien après le refroidissement à l'eau qu'après le refroidissement à l'air, la contrainte maximale calculée dans l'assemblage est limitée par le seuil de plasticité du FBE.

Loin des effets de bords, quel que soit le modèle numérique utilisé, une distribution homogène et uniforme des contraintes est calculée dans chaque couche de l'assemblage après le refroidissement à l'air (**Figure B.II-10 b, d, f**). Le gradient de contraintes calculé dans l'épaisseur de chaque couche de l'assemblage à l'issue du refroidissement à l'eau (**Figure B.II-6 b, d, f**) s'est donc uniformisé au cours du refroidissement à l'air. Ce gradient de contraintes était en effet généré par le fort gradient de température occasionné par la douche froide à l'eau appliquée sur la surface externe de l'assemblage chaud (**Figure B.II-3 a**).

La **Figure B.II-11** compare les niveaux de contraintes interfaciales calculés avec le modèle thermo-viscoélastique après le refroidissement à l'eau suivi du refroidissement à l'air.

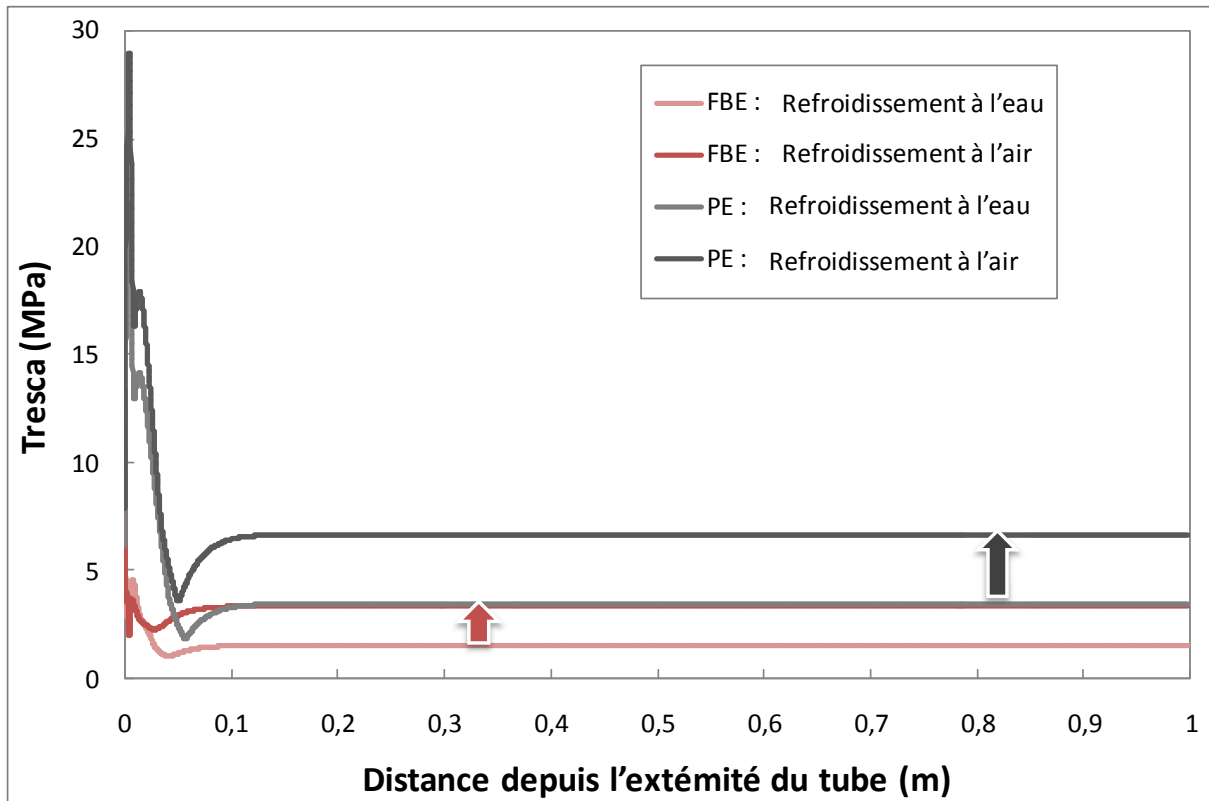


Figure B.II-11 : Comparaison de l'évolution des contraintes aux interfaces acier/FBE (FBE) et PE/FBE (PE) à l'issue des étapes de refroidissement à l'eau puis à l'air ambiant avec le modèle thermo-viscoélastique

Après refroidissement à l'air, même loin des effets de bords, les contraintes interfaciales restent toujours plus élevées qu'après refroidissement à l'eau. Les contraintes résiduelles accumulées durant cette deuxième étape de refroidissement lent représentent presque le double des contraintes résiduelles générées par le refroidissement à l'eau (**Tableau B.II-3**).

Après refroidissement à l'eau, une contrainte résiduelle de 3,5 MPa est calculée dans la couche de PE, près de l'interface FBE/PE avec le modèle thermo-viscoélastique. Cette contrainte augmente fortement après refroidissement à l'air et atteint 6,7 MPa.

Critère de Tresca à l'interface PE/FBE (PE) à 0,2 m du bord			
Tresca (MPa)	Elastique	Plastique	Viscoélastique
Après refroidissement à l'eau	16,6	16,5	3,5
Après refroidissement à l'air	32,0	26,1	6,7
% d'augmentation	92	58	91
Critère de Tresca à l'interface FBE/Acier (FBE) à 0,2 m du bord			
Tresca (MPa)	Elastique	Plastique	Viscoélastique
Après refroidissement à l'eau	3,6	3,6	1,6
Après refroidissement à l'air	5,7	5,7	3,4
% d'augmentation	58	58	112

Tableau B.II-3 : Niveaux de contraintes calculés loin des effets de bords avec les trois modèles de comportement thermomécaniques aux interfaces acier/FBE et FBE/PE

A l'interface acier/FBE, identifiée comme la zone la plus critique sur des pipelines en service, les contraintes calculées sont de l'ordre de 3-6 MPa à l'issue des deux étapes de refroidissement. C'est l'interface où les liaisons sont les plus faibles initialement et les plus sensibles à l'eau. Legghe [13] a mis en évidence par des essais d'adhérence par arrachement qu'après quelques heures d'immersion d'un assemblage acier/FBE dans de l'eau déminéralisée à +60°C, l'adhérence résiduelle était inférieure à 10 MPa. Ainsi, nos calculs montrent que les effets combinés des contraintes internes et de l'eau peuvent s'avérer critiques vis à vis de la durabilité de l'assemblage.

II. OPTIMISATION DES EPAISSEURS DU REVETEMENT

L'objectif de cette étude est d'estimer l'impact de l'épaisseur du revêtement sur les contraintes internes accumulées au sein du tube revêtu à l'issue de sa mise en œuvre industrielle. Le processus de refroidissement à l'eau de l'assemblage tricouches est donc simulé. Une attention particulière est portée sur l'influence des épaisseurs du PE ou du FBE sur les contraintes maximales calculées dans le tube revêtu, mais également sur les contraintes résiduelles loin des effets de bords. Pour des raisons de temps de calcul, cette étude est réalisée avec le modèle thermo-élastique.

II.1. INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DU FBE

Les spécifications actuelles de GRTgaz exigent que les revêtements tricouches soient mis en œuvre avec une épaisseur de FBE supérieure ou égale à 125 μm [14]. Il y a quelques années, les tubes étaient plutôt mis en œuvre avec des épaisseurs de FBE variant entre 60 et 80 μm . Nous avons donc fait varier l'épaisseur du FBE entre 10 et 500 μm , tous les autres paramètres de l'étude restant constants.

La **Figure B.II-12** montre que la contrainte maximale dans le tube revêtu est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche de FBE. Cette contrainte diminue de 148 à 104 MPa pour une épaisseur de FBE variant de 10 à 125 μm . Pour des épaisseurs de FBE supérieures ou égales à 125 μm , la contrainte maximale calculée dans l'assemblage reste quasiment constante et de l'ordre de 100 MPa.

Loin des effets de bords, l'épaisseur du FBE n'a presque pas d'influence sur les contraintes interfaciales. En effet, lorsque l'épaisseur du FBE varie entre 10 et 500 μm , les contraintes calculées dans la couche de FBE près de l'interface acier/FBE sont de l'ordre de 3 à 4 MPa, tandis que les contraintes calculées dans la couche de PE près de l'interface PE/FBE sont de l'ordre de 15 à 17 MPa.

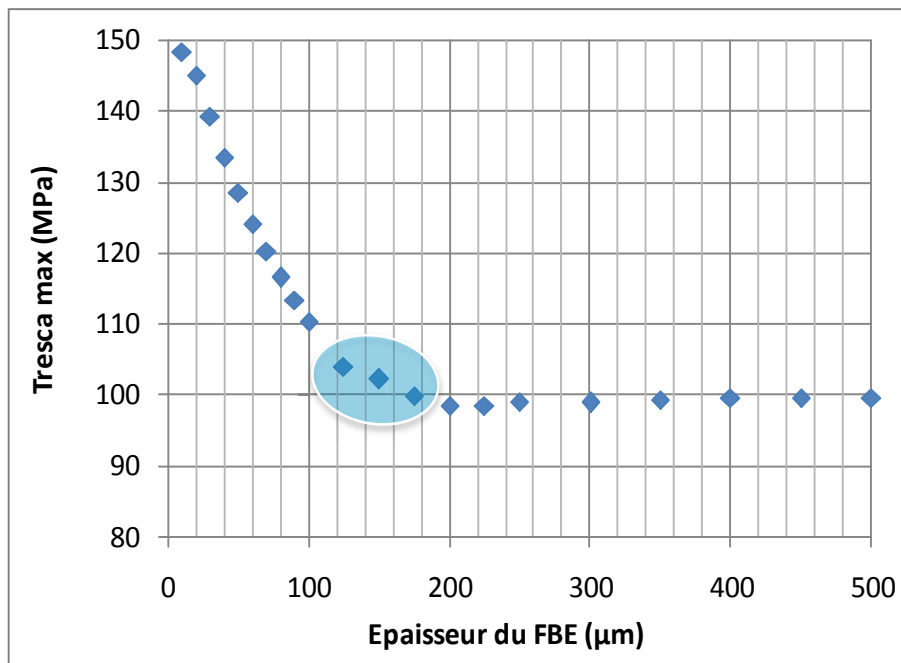


Figure B.II-12 : Influence de l'épaisseur du FBE sur la contrainte maximale calculée avec le modèle thermo-élastique à l'issue de l'étape de refroidissement à l'eau de l'assemblage tricouches

De manière à minimiser les concentrations de contraintes aux extrémités de l'assemblage, une épaisseur de FBE supérieure à 125 μm est préconisée. Cette valeur seuil est en bon

accord avec les recommandations actuelles de GRTgaz qui exigent également l'application d'une épaisseur minimale de 125 μm de primaire d'adhérence [14].

II.2. INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DU PE

L'épaisseur de la couche de polyéthylène dépend des caractéristiques géométriques du tube en acier. Elle est fonction notamment du diamètre et de l'épaisseur du tube acier. L'épaisseur minimale de PE est calculée à partir de l'**Equation B.II-2** [14]. e_{PE} et e_{acier} représentent les épaisseurs respectives de la couche de PE et du tube en acier et D est le diamètre extérieur du tube en acier. Ainsi, pour un tube en acier dont le diamètre extérieur est de 610 mm et dont l'épaisseur est de 7,3 mm comme c'est le cas dans cette étude, une épaisseur minimale de PE de 3,1 mm est recommandée par GRTgaz.

$$e_{PE} = 1,6 \times 0,0022 \times D + 0,022 \times e_{acier} \quad \text{Equation B.II-2}$$

Classiquement, les épaisseurs de PE appliquées varient entre 2 et 5 mm. Dans l'étude numérique, l'épaisseur du PE varie entre 0,6 et 5,8 mm, tous les autres paramètres de l'étude restant constants. La **Figure B.II-13** montre que la contrainte maximale calculée dans le tube revêtu augmente quasiment linéairement avec l'épaisseur de la couche de PE. Cette évolution quasi linéaire peut être due au choix d'un comportement linéaire pour décrire le PE. Lorsque l'épaisseur de la couche de PE varie entre 0,6 et 5,8 mm, la contrainte maximale aux bords du tube augmente de 50 à 120 MPa. Ces valeurs largement surestimées montrent la nécessité d'utiliser une loi thermo-viscoélastique pour étudier cette zone particulière.

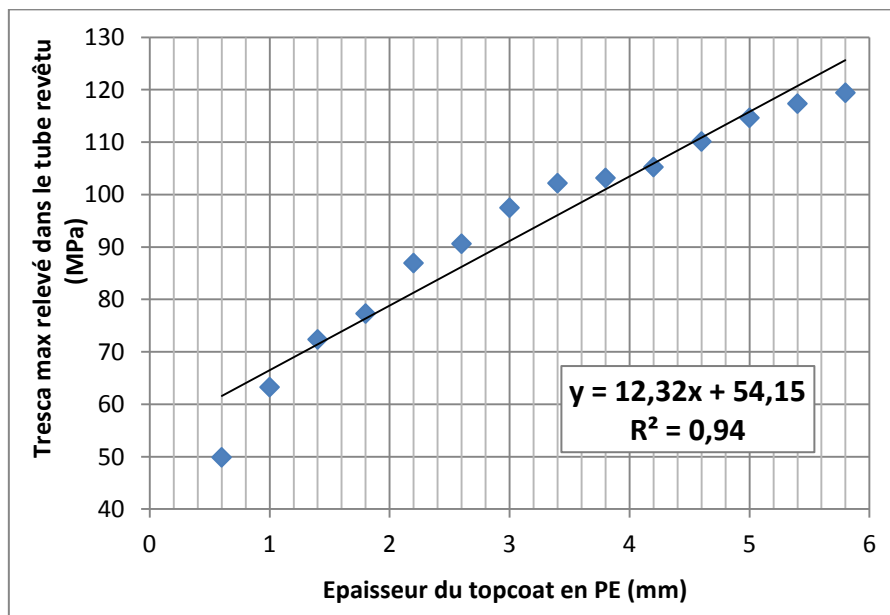


Figure B.II-13 : Influence de l'épaisseur du PE sur la contrainte maximale calculée dans le tube revêtu à l'issue de l'étape de refroidissement à l'eau de l'assemblage (modèle thermo-élastique)

La **Figure B.II-14** montre l'influence de l'épaisseur du topcoat en polyéthylène sur les contraintes résiduelles calculées près des interfaces.

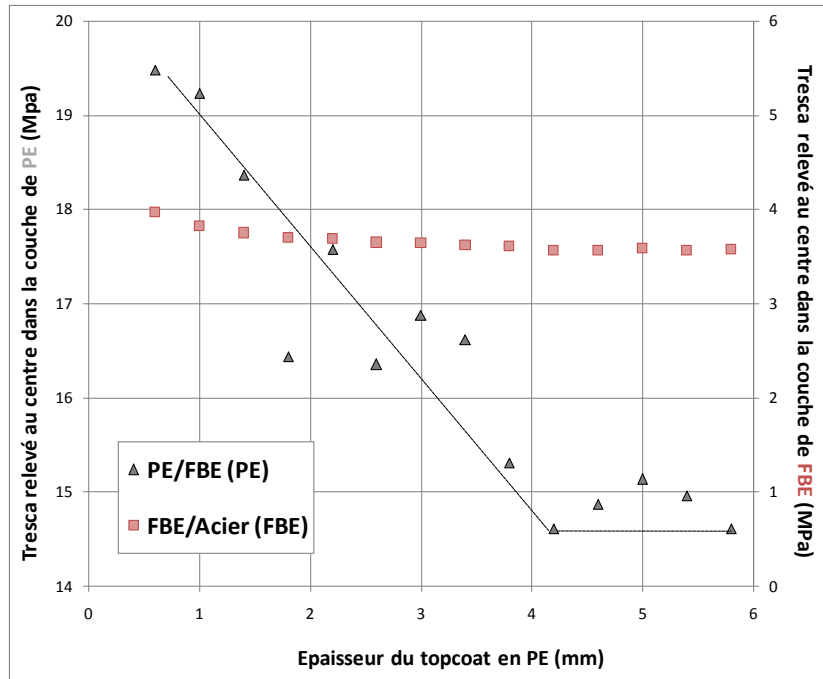


Figure B.II-14 : Influence de l'épaisseur du topcoat en polyéthylène sur les contraintes résiduelles calculées avec le modèle thermo-élastique loin des effets de bord et près des interfaces PE/FBE ou Acier/FBE

Loin des effets de bords, les contraintes calculées dans la couche de FBE près de l'interface acier/FBE sont quasiment indépendantes de l'épaisseur du PE et sont de l'ordre de 4 MPa. Les contraintes calculées dans la couche de PE près de l'interface PE/FBE sont inversement proportionnelles à l'épaisseur du topcoat. Ainsi, lorsque l'épaisseur de PE augmente de 0,6 à 4,2 mm, les contraintes diminuent de 20 à 15 MPa, et pour des épaisseurs de PE supérieures ou égales à 4,2 mm, les contraintes résiduelles restent quasiment constantes.

Dans nos modèles numériques, la couche d'adhésif en polyéthylène greffée a été intégrée au topcoat en polyéthylène, car leurs propriétés physiques sont proches. Son épaisseur varie classiquement entre 200 et 300 μm . Une épaisseur de polyéthylène supérieure à 3,9 mm est préconisée. Cette valeur est proche de l'épaisseur minimale de polyéthylène recommandée par GRTgaz qui est de 3,1 mm (cf. **Equation B.II-2**).

Le **Tableau B.II-4** compare les caractéristiques géométriques d'un tube revêtu couramment mis en œuvre pour le réseau de transport GRTgaz [14], à celles d'un tube revêtu optimisé par le calcul numérique, de manière à minimiser les contraintes internes dans l'assemblage tricouches. Les caractéristiques géométriques du tube revêtu optimisé sont similaires à celles du pipeline standard choisi pour cette étude.

Caractéristiques géométriques		Tube revêtu typique du réseau de transport GRTgaz	Tube optimisé avec le modèle numérique thermo-élastique
Acier	Diamètre (mm)	602,7	
	Épaisseur (mm)	7,3	
Épaisseur du FBE (μm)		≥ 125	≥ 125
Épaisseur de l'adhésif (μm)		200 - 300	
Épaisseur du PE (mm)		$\geq 3,1$	$\geq 3,9$

Tableau B.II-4 : Bilan de l'optimisation des caractéristiques géométriques du tube revêtu

Une épaisseur de revêtement est proposée de manière à minimiser les contraintes internes au sein de l'assemblage tricouches à l'issue de sa mise en œuvre industrielle. Des épaisseurs supérieures à 125 μm sont recommandées pour la couche de FBE, tandis que des épaisseurs supérieures à 3,9 mm sont proposées pour la couche de PE. Ces recommandations sont en bon accord avec les exigences actuelles de GRTgaz.

Au regard des résultats présentés sur les **Figure B.II-12** et **Figure B.II-13**, la couche de PE a une plus forte influence sur les contraintes internes au sein du tube revêtu en comparaison à la couche de FBE, ce qui est cohérent avec les valeurs de coefficient de dilatation thermique du PE et du FBE qui sont respectivement de $175 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $24 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. En effet, les contraintes d'origine thermique sont proportionnelles au différentiel de coefficient de dilatation thermique entre le revêtement et le substrat (cf. **Equation B.I-4**). Ce résultat est aussi cohérent avec les travaux de Xu et al. [15]. Ils ont en effet montré que dans un assemblage tricouches, les forces motrices qui pilotaient les phénomènes de décollement du revêtement étaient plus sensibles à l'épaisseur du topcoat, qu'à l'épaisseur de la couche intermédiaire entre le substrat et le topcoat. Par ailleurs, l'énergie élastique stockée lors de la déformation d'un adhésif est proportionnelle à son épaisseur (cf. **Partie B, Chapitre I, Equation B.I-7**). L'épaisse couche de polyéthylène est donc plus susceptible d'initier les phénomènes de décollement, car son taux de restitution d'énergie élastique est plus important.

III. SIMULATION NUMERIQUE DE LA RELAXATION DES CONTRAINTES

III.1. CONTEXTE INDUSTRIEL

Juste après leur mise en œuvre, les tubes revêtus sont stockés à l'air ambiant, le temps d'être acheminés vers des sites de pose de pipelines. Cette période de stockage varie classiquement entre 6 mois et un an, mais elle peut s'étendre sur des durées plus longues. Au cours de cette période, le PE ou le FBE sont encore capables de relaxer tout ou une partie

des contraintes accumulées lors de la mise en œuvre de la structure. L'objectif de cette partie est d'estimer les contraintes résiduelles dans l'assemblage à l'issue d'une année de stockage à température ambiante (20°C).

III.2. DONNEES D'ENTREES

Pour pouvoir évaluer la capacité du PE ou du FBE à relaxer les contraintes, des essais de relaxation sont effectués. Lors d'un essai de relaxation en quasi-statique, à partir d'un instant initial $t = t_0$, une déformation instantanée ϵ_0 est appliquée à l'éprouvette et cette sollicitation est maintenue constante durant l'essai (**Figure B.II-15 a**).

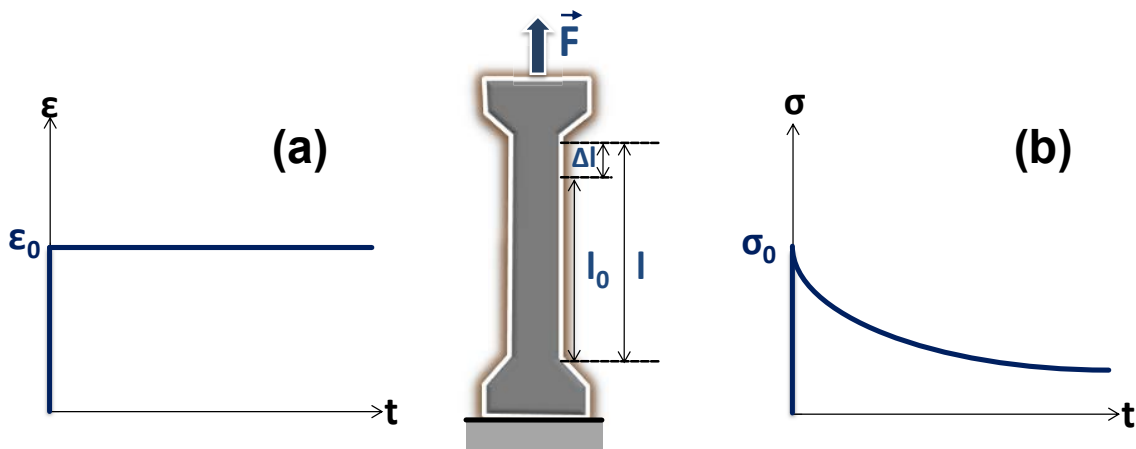


Figure B.II-15 : Principe de l'essai de relaxation des contraintes

La contrainte résultante $\sigma(t, \epsilon_0)$ est suivie en fonction du temps (**Figure B.II-15 b**). Lorsqu'on impose une déformation à un matériau viscoélastique, le matériau retourne progressivement dans un état plus stable et la contrainte met un certain temps à atteindre sa valeur finale.

Des essais de traction uniaxiale ont été réalisés à température ambiante sur une machine de traction MTS DY25 ADAMEL LHOMARGY. Les essais sont effectués sur des éprouvettes haltères H2 (norme ISO 527-3:1995). Les films de FBE ont été mis en œuvre au laboratoire par poudrage électrostatique de la peinture poudre sur une plaque en acier préchauffée à 220°C. Le PE est issu d'une découpe suite à une mise en œuvre industrielle de revêtement tricouches. Des taux de déformation respectifs de 2 et 4% sont appliqués aux FBE et au PE, puis l'évolution de la contrainte au cours du temps est enregistrée (**Figure B.II-16**).

Ces essais de relaxation sur éprouvette haltère sont simulés par le calcul numérique, de manière à déterminer les données d'entrée rendant compte de la relaxation la plus proche des matériaux réels. Seule la zone utile de l'éprouvette haltère, dont les dimensions sont de 42 x 2,5 mm² est modélisée. Un calcul 2D utilisant des éléments quadrangulaires à

interpolation linéaire et réduction des points d'intégration (CPS4R) est effectué. Le maillage est réalisé par la technique « Structured ». La discrétisation de la géométrie a été réalisée manuellement sur chacun des segments par le choix du nombre de nœuds (42 nœuds dans la longueur et 5 nœuds dans la largeur de la zone utile). La déformation initiale de l'éprouvette est appliquée au moyen d'une première étape avec un calcul en statique, où un déplacement est imposé à la zone utile. Le déplacement initial imposé à l'éprouvette est déterminé par méthode inverse, de manière à ce que la contrainte initiale générée par la mise en charge corresponde à la contrainte initiale mesurée lors de l'essai de relaxation. L'évolution de la contrainte au cours du temps est ensuite modélisée par une seconde étape avec un calcul de type « visco » dont la durée a été arbitrairement fixée à 10000 s.

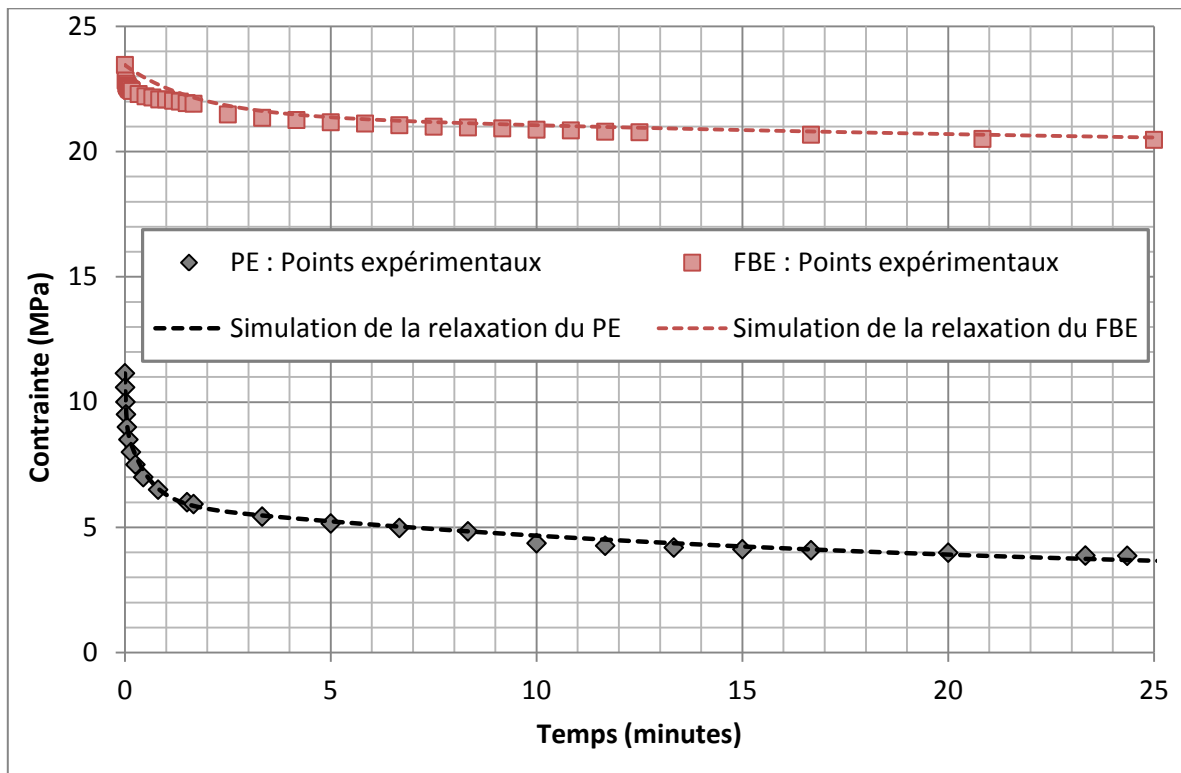


Figure B.II-16 : Evolutions de la contrainte du PE et du FBE au cours du temps lors d'essais expérimentaux, ainsi qu'avec le modèle numérique

Les seules données d'entrée matériaux utilisées pour réaliser ces calculs concernent l'élasticité et la viscoélasticité des matériaux. Les données d'élasticité du PE et du FBE sont spécifiées dans le **Tableau B.II-5**. Il s'agit des modules d'Young et des coefficients de Poisson des matériaux à température ambiante.

Matériaux	E (GPa)	ν
FBE	2,90	0,33
PE	1,03	0,42

Tableau B.II-5: Données d'entrée concernant l'élasticité du PE et du FBE

La viscoélasticité des matériaux peut être simulée sur ABAQUS, soit en introduisant des paramètres normés à partir des données brutes issues de nos essais de relaxation, soit par une série de Prony en déterminant les paramètres de la série. Nous avons choisi cette seconde méthode. La viscoélasticité linéaire des matériaux est souvent exprimée à l'aide du modèle généralisé de Maxwell. Ce modèle considère que la relaxation des contraintes ne se produit pas en un seul temps caractéristique, mais par une distribution de temps caractéristiques. En effet, au sein d'un polymère, il existe une distribution de longueur de chaînes des segments moléculaires qui induit une distribution des temps de relaxation du matériau. Le module de relaxation peut être exprimé comme la somme de différents ressorts et amortisseurs mis en parallèle (**Figure B.II-17**). Le développement de la fonction relaxation en somme d'exponentielles est appelé série de Prony.

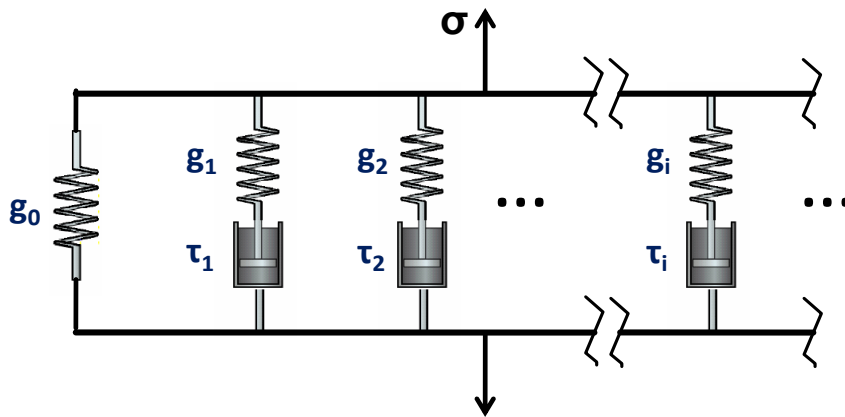


Figure B.II-17 : Représentation schématique du modèle de Maxwell généralisé

Aux petites déformations, la série de Prony associée aux modules de relaxation $g_R(t)$, peut être décrite par l'**Equation B.II-3**. Nous nous plaçons dans l'hypothèse de petites déformations, car à l'issue des étapes de refroidissement du revêtement tricouches, les taux de déformation calculés dans les directions radiale et longitudinale étaient respectivement inférieurs à 6% et à 0,1 % (cf. **Figure B.II-5**).

$$g_R(t) = 1 - \sum_{i=1}^N g_i \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}} \right)$$

Equation B.II-3

Une bonne régression des courbes de relaxation du PE et du FBE est obtenue avec une série de Prony d'ordre 3. Les paramètres ayant conduit à la meilleure adéquation entre nos points expérimentaux et les résultats du calcul numérique (**Figure B.II-16**) sont présentés dans le **Tableau B.II-6**. Ces paramètres ont été déterminés par la méthode des moindres carrés et la somme des moindres carrés est respectivement inférieure à 0,05 et à 0,02 pour le PE et le FBE.

Matériaux	Paramètres de la série de prony d'ordre 3	1	2	3
PE	g_i	0,3	0,26	0,22
	τ_i (s)	30	1000	1,5
FBE	g_i	0,06	0,064	0,094
	τ_i (s)	1500	10000	100

Tableau B.II-6 : Paramètres numériques de la série de Prony d'ordre 3 simulant la relaxation réelle du PE et du FBE à température ambiante

III.3. CONDITIONS DU CALCUL

Un calcul de type « visco » en 2D utilisant des éléments quadrangulaires à interpolation linéaire et réduction des points d'intégration (CAX4R) est effectué. Le maillage est réalisé par la technique « Structured ». Il s'agit du maillage classique présenté dans le **Chapitre I, Tableau B.I-4**. Les conditions du calcul sont présentées sur la **Figure B.II-18**.

Aucune charge particulière n'est appliquée sur l'assemblage. Par contre, l'état de contrainte généré à l'issue du refroidissement à l'air est importé dans l'étape initiale de ce calcul. Nous négligeons les faibles déformations générées par la mise en œuvre du revêtement tricouches pour nous focaliser sur les contraintes résiduelles dans l'assemblage. Trois calculs distincts ont été effectués à partir des états de contraintes calculés par les modèles thermo-élastique, thermo-élasto-plastique et thermo-viscoélastique (**Figure B.II-10**).

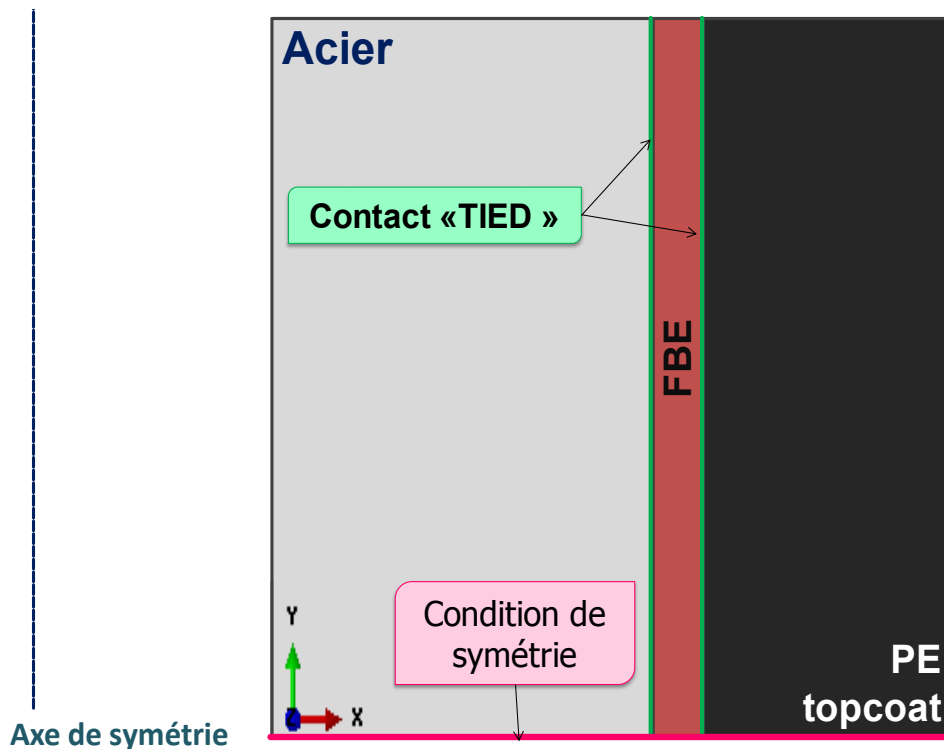


Figure B.II-18: Conditions du calcul de relaxation du tube revêtu

Comme c'était déjà le cas avec la simulation numérique de l'essai de relaxation sur des éprouvettes haltères, seules les données d'élasticité et de viscoélasticité des matériaux à température ambiante sont introduites dans les modèles numériques. Le **Tableau B.II-7** présente les modules de Young et les coefficients de Poisson utilisés pour ces calculs.

Matériaux	E (GPa)	ν
Acier	210	0,3
FBE	2,90	0,33
PE	1,03	0,42

Tableau B.II-7 : Données d'entrée concernant l'élasticité de l'acier, du FBE et du PE

Les paramètres de viscoélasticité du PE et du FBE injectés dans les modèles sont ceux définis dans le **Tableau B.II-6**.

III.4. RESULTATS

La **Figure B.II-19** présente les cartographies de contraintes obtenues à l'issue d'une année de stockage du tube revêtu à température ambiante.

Après refroidissement à l'air, les contraintes maximales calculées dans le tube revêtu par les modèles thermo-élastique, thermo-élasto-plastique et thermo-viscoélastique étaient respectivement égales à 144 MPa, 54 MPa et 29 MPa (**Figure B.II-10 a, c, e**). Après une année de stockage à température ambiante, ces contraintes maximales ne sont plus que de 46 MPa, 29 MPa et 11 MPa (**Figure B.II-19 a, b, c**). Une forte relaxation de contraintes est donc calculée.

Loin des effets des bords, les contraintes résiduelles calculées à partir des cartographies thermo-élastique (**Figure B.II-10 b**) et thermo-élasto-plastique (**Figure B.II-10 d**) sont inférieures à 10 MPa (**Figure B.II-19 d et e**). Les contraintes résiduelles calculées à partir des cartographies thermo-viscoélastique (**Figure B.II-10 f**) sont quant à elles inférieures à 4 MPa (**Figure B.II-19 f**).

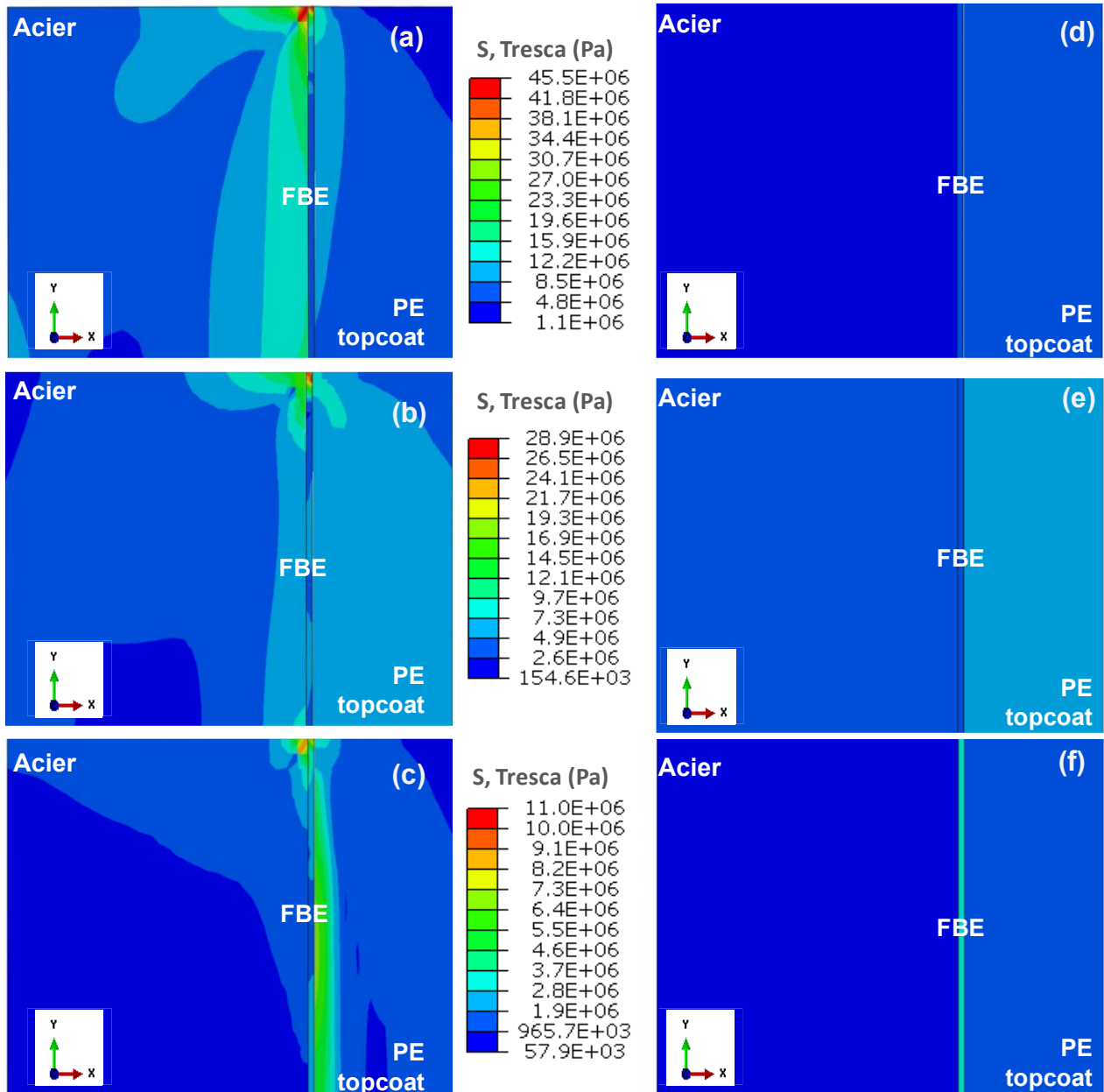


Figure B.II-19 : Cartographies des champs de contraintes à l'issue d'une année de stockage à l'extrémité (a, b, c) et au centre (d, e, f) du tube revêtu calculés en important initialement l'état final de contraintes généré par les deux processus de refroidissement ayant conduit à une température de l'assemblage de 20°C à partir des modèles thermo-élastique (a, d), thermo-élasto-plastique (b, e) et thermo-viscoélastiques (c, f)

Les Figure B.II-20 et Figure B.II-21 tracent les évolutions des contraintes résiduelles aux interfaces Acier/FBE et PE/FBE au cours des premières heures de relaxation. Très rapidement, une partie des contraintes générées par la mise en œuvre du revêtement tricouches est relaxée. Au bout de deux heures, les contraintes de l'assemblage tricouches ont quasiment atteint un état d'équilibre.

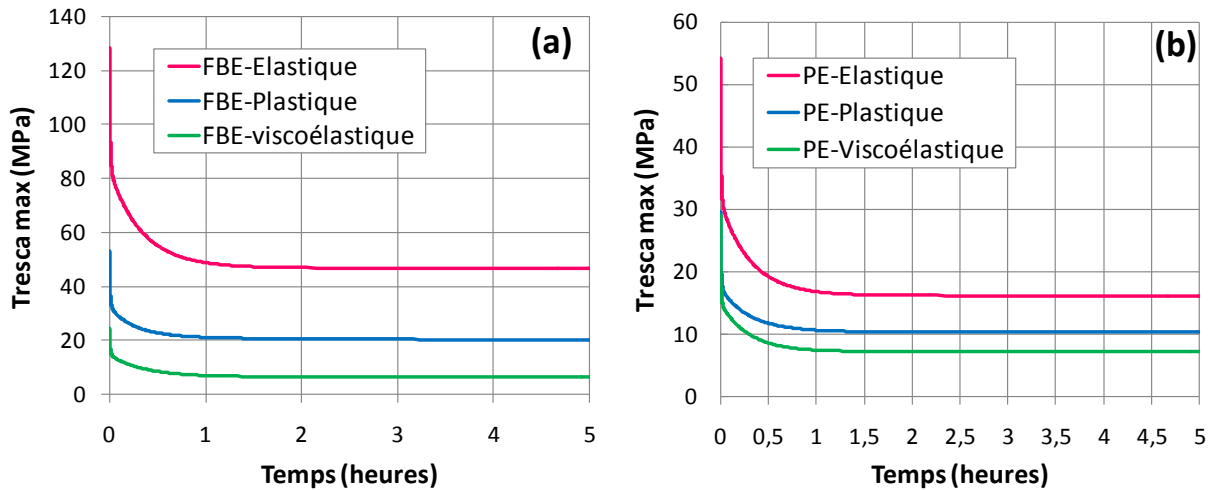


Figure B.II-20 : Evolution des contraintes résiduelles au cours du temps à l'extrémité du tube revêtu dans la couche de FBE près de l'interface Acier/FBE (a) ou dans la couche de PE près de l'interface PE/FBE (b)

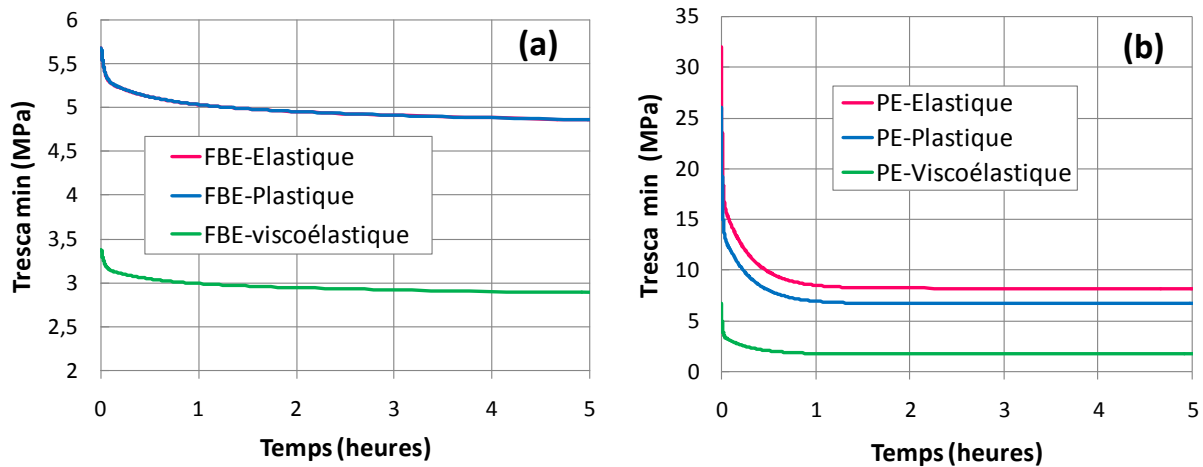


Figure B.II-21 : Evolution des contraintes résiduelles au cours du temps au centre du tube revêtu dans la couche de FBE près de l'interface Acier/FBE (a) ou dans la couche de PE près de l'interface PE/FBE (b)

Le **Tableau B.II-8** compare les niveaux de contraintes après une année de stockage du tube revêtu à température ambiante, aux contraintes générées par les deux étapes de refroidissement de l'assemblage, suite à la mise en œuvre du revêtement tricouches.

Au regard des contraintes maximales calculées dans le tube revêtu à l'issue des étapes de refroidissement, les contraintes maximales calculées en extrémité du tube sont fortement relaxées après un an de stockage avec un pourcentage de relaxation variant entre 55 et 75%. Loin des effets de bord, comme le laissaient déjà entrevoir les essais de relaxation effectués sur le PE et le FBE (**Figure B.II-16**), le pourcentage de relaxation de la couche de PE (75 %) est largement supérieur à celui de la couche de FBE (15 %).

Après une année de stockage, les contraintes résiduelles calculées dans la couche de PE près de l'interface PE/FBE (6-8 MPa) à partir d'un état de contraintes initial issu des cartographies

thermo-élastique ou thermo-élasto-plastique sont toujours supérieures à celles calculées dans la couche de FBE, près de l'interface acier/FBE (5 MPa). En revanche, les contraintes résiduelles calculées aux interfaces acier/FBE (3 MPa) à partir de la cartographie thermo-viscoélastique, deviennent légèrement supérieures à celles de l'interface PE/FBE (2 MPa).

A l'issue des étapes de refroidissement, l'interface PE/FBE était l'interface la plus critique. Au cours du temps, du fait de la forte relaxation de la couche de PE en comparaison à la relaxation de la couche de FBE, l'interface critique devient progressivement l'interface acier/FBE.

Modèle	Cycle de vie du pipeline	PE / FBE (PE)		FBE / Acier (FBE)	
		Critère de Tresca (MPa)			
		τ_{\min}	τ_{\max}	τ_{\min}	τ_{\max}
Elastique	Mise en œuvre : Refroidissement	32,0	54,2	5,7	128,6
	Stockage : 1an	8,2	16,1	4,8	45,5
	% de relaxation	74	70	16	65
Plastique	Mise en œuvre : Refroidissement	26,1	29,6	5,7	53,5
	Stockage : 1an	6,7	9,3	4,8	23,7
	% de relaxation	74	69	16	56
Viscoélastique	Mise en œuvre : Refroidissement	6,7	29,0	3,4	24,4
	Stockage : 1an	1,7	7,1	2,9	11,0
	% de relaxation	75	76	15	55

Tableau B.II-8 : Comparaison des niveaux de contraintes à l'issue du processus de refroidissement à l'air et après une année de stockage du pipeline revêtu à température ambiante; Evaluation du taux de relaxation aux interfaces

Cette étude a donc mise en évidence que l'assemblage tricouches était à même de relaxer une partie des contraintes emmagasinées lors de la mise en œuvre du revêtement. Le polyéthylène étant capable de relaxer beaucoup plus de contraintes que le primaire époxy, une forte relaxation de contraintes ($\cong 75\%$) est calculée dans la couche de polyéthylène de l'assemblage, ainsi qu'à l'interface PE/FBE. La relaxation des contraintes dans la couche de FBE est plus modérée ($\cong 15\%$). Aussi, au cours du temps, l'interface critique devient progressivement l'interface acier/FBE, alors qu'à l'issue du refroidissement du tube revêtu, l'interface critique était l'interface PE/FBE. Un état d'équilibre est atteint dans les quelques heures suivant la mise en œuvre du tube revêtu.

IV. CONCLUSION

Ce travail démontre l'intérêt du calcul numérique pour quantifier les contraintes internes dans l'assemblage tricouches. Les trois modèles numériques basés sur des lois mécaniques distinctes (élastique, élasto-plastique et viscoélastique) aboutissent tous à des champs de températures et des champs de déplacement en cohérence avec les observations expérimentales effectuées sur sites industriels. La pertinence de l'outil numérique pour simuler les échanges thermiques réels ainsi que les déplacements au sein du pipeline revêtu est donc validée.

L'utilisation d'un modèle thermo-viscoélastique prenant en compte la dissipation d'énergie depuis la mise en œuvre jusqu'à la mise en service des matériaux polymères conduit à des valeurs réalistes des contraintes internes. En effet, les résistances au cisaillement du PE et du FBE sont de l'ordre de 25-30 MPa. Après refroidissement de l'assemblage à température ambiante, une zone de concentration de contraintes est calculée près des bords du tube revêtu avec une intensité maximale de contraintes égale à 29 MPa. Loin des effets de bords, les contraintes résiduelles sont inférieures à 10 MPa.

Les modèles thermo-élastique ou thermo-élasto-plastique permettent de valider rapidement l'influence de différents paramètres du procédé d'application. L'influence des épaisseurs des couches du revêtement a ainsi pu être étudiée avec le modèle thermo-élastique. Des épaisseurs de FBE et de PE minimisant les contraintes internes après refroidissement à l'eau du tube revêtu sont proposées. Pour la géométrie de tube en acier étudiée, les épaisseurs de revêtement optimisées par le calcul numérique ($e_{\text{FBE}} \geq 125 \mu\text{m}$ et $e_{\text{PE}} \geq 3,9 \text{ mm}$) sont assez similaires à celles actuellement recommandées par GRTgaz et mises en œuvre pour les besoins du réseau de pipelines ($e_{\text{FBE}} \geq 125 \mu\text{m}$ et $e_{\text{PE}} \geq 3,1 \text{ mm}$).

Nous avons mis en évidence qu'au cours du temps l'assemblage tricouches était capable de relaxer une partie des contraintes emmagasinées lors de sa mise en œuvre. Un fort pourcentage de relaxation de la couche de PE est calculé (75%), tandis qu'un pourcentage modéré de relaxation est calculé pour la couche de FBE (15%). Le calcul numérique montre qu'après quelques heures de stockage, les tubes revêtus ont quasiment atteint un état de contraintes minimales.

Après refroidissement de l'assemblage tricouches, l'interface la plus critique est l'interface FBE/PE, ce qui est cohérent avec les quelques cas de décollements observés à l'interface FBE/adhésif PE. Au cours du temps, du fait de la forte capacité de relaxation du PE, l'interface critique devient progressivement l'interface acier/FBE. Des contraintes résiduelles subsistent au sein de l'assemblage et pourraient contribuer aux phénomènes de décollement observés sur des pipelines en service, notamment suite à une diffusion d'eau à

cette interface. Le chapitre III s'attachera donc à quantifier les niveaux de contraintes dans un pipeline revêtu en service ainsi que leurs évolutions dans des environnements humides.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **Ramani K, Zhao W.** *The evolution of residual stresses in thermoplastic bonding to metals.* International Journal of Adhesion and Adhesives, **1997**, 17, 353-357.
- [2] **Absi J, Glandus JC.** *Improved method for severe thermal shocks testing of ceramics by water quenching.* Journal of the European Ceramic Society, **2004**, 24, 2835-2838.
- [3] **Lienhard IV JH, Lienhard V JH.** *A heat transfer text book 3rd edition.* Phlogiston Press, **2008**.
- [4] **Becker BR, Fricke Brian A.** *Heat transfer coefficients for forced-air cooling and freezing of selected foods.* International Journal of Refrigeration, **2004**, 27, 540-551.
- [5] **Cardarelli F.** *Materials Handbook –A concise desktop reference 2nd edition.* Springer-Verlag, London, 2008.
- [6] **Peet MJ, Hasan HS, Bhadeshia HKDH.** *Prediction of thermal conductivity of steel.* International Journal of heat and Mass transfer, **2011**, 54, 2602-2608.
- [7] **Chang BTA, Sue HJ, Wong D, Kehr A, Pham H, Siegmund A, Snider W, Jiang H, Browning B, Mallozzi M, Guo S.** *Integrity of 3LPE pipeline coatings: residual stresses and adhesion degradation.* 7th International Pipeline Conference **2008**, Calgary, Canada.
- [8] **Melot D, Paugam G, Roche M.** *Disbondments of pipelines coatings and their consequences on corrosion risks.* 17th International Conference on Pipeline Protection, BHRgroup **2007**; Edinburgh, Scotland, United Kingdom.
- [9] **Khonakdar HA, Morshedian J, Wagenknecht U, Jafari SH.** *An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene.* Polymer, **2003**, 44, 4301-4309.
- [10] **Ladizesky NH, Ward IM.** *Shear Strength of highly drawn linear polyethylene sheets.* Journal of Materials Science, **1988**, 23, 72-82.
- [11] **Cognard JY.** *Numerical analysis of edge effects in adhesively-bonded assemblies application to the determination of the adhesive behavior.* Computers and Structures, **2008**, 86, 1704-1717.
- [12] **Wu Z.** *Stress concentration analyses of bi-material bonded joints without in-plane stress singularities.* International Journal of Mechanical Sciences **2008**, 50, 641-648.

[13] **Legghe E, Aragon E, Belec L, Margailan A, Melot D.** *Correlation between water diffusion and adhesion loss: Study of an epoxy primer on steel.* Progress in Organic coatings, **2009**, 66, 276-280.

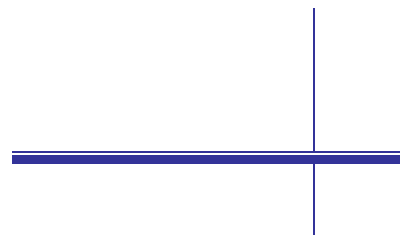
[14] **DENOIZE P.** *Revêtement externe 3 couches en polyéthylène ou en polypropylène extrudé pour canalisation acier.* Spécification GRTgaz, **2011**, SP-PC-RV06.

[15] **Xu R, Fan XL, Zhang WX, Song, Y, Wang TJ.** *Effects of geometrical and material parameters of top and bond coats on the interfacial fracture in thermal barrier coating system.* Materials and Design, **2013**, 47, 566-574.



Chapitre III

Contraintes dans un pipeline en service et impact du vieillissement humide



SOMMAIRE

I. Mise en service d'un pipeline : effets de la pression interne et des températures de service.....	211
I.1. Généralités.....	211
I.2. Conditions du calcul.....	212
I.3. Résultats du calcul	213
I.3.1. Champs de température	213
I.3.1. Champs de contraintes.....	215
II. Retour d'expérience : calcul des contraintes internes dans un revêtement tricouches prélevé sur un pipeline en service.....	222
II.1. Démarche adoptée	222
II.2. Conditions du calcul.....	223
II.3. Résultats : évaluation du champs de contraintes	225
III. Vieillissement humide d'un pipeline en service	225
III.1. Cinétiques de diffusion	226
III.1.1. Diffusion fickienne : approche analytique	226
III.1.2. Diffusion de langmuir : approche analytique.....	229
III.2. Diffusion de l'eau à travers le revêtement tricouches.....	232
III.2.1. Conditions du calcul	232
III.2.2. Données d'entrée	233
III.2.3. Résultats : évolution de la prise en eau au cours du temps	234
III.3. Impact de l'eau sur les contraintes résiduelles au sein d'un pipeline en service	241
III.3.1. Conditions du calcul	241
III.3.2. Données d'entrée	243
III.3.3. Résultats du calcul.....	245
IV. Conclusion.....	248
Références bibliographiques	249

Ce chapitre propose de quantifier les contraintes résiduelles dans un pipeline revêtu en service, ainsi que leurs évolutions au cours du temps dans un environnement humide. En effet, les pipelines sont enterrés dans des sols et assurent le transport de fluides plus ou moins chauds et sous pression. L'influence de la pression interne et des températures de service sur les contraintes résiduelles au sein de l'assemblage tricouches seront donc étudiées. Un retour d'expérience permettra aussi de quantifier les contraintes internes au sein du revêtement tricouches d'un pipeline en service. Enfin, dans des environnements humides, l'eau diffuse à travers le revêtement tricouches et modifie les contraintes internes au sein de l'assemblage. Les temps de diffusion à travers le revêtement tricouches seront estimés et l'impact de l'eau sur les contraintes résiduelles au sein de l'assemblage sera également quantifié.

I. MISE EN SERVICE D'UN PIPELINE : EFFETS DE LA PRESSION INTERNE ET DES TEMPERATURES DE SERVICE

I.1. GENERALITES

Des milliers de kilomètres de canalisations en acier sont enterrées pour assurer le transport du gaz naturel sous pression. Les réseaux de transport sont composés de tronçons de conduites et d'ouvrages connexes remplissant des fonctions précises afin d'acheminer dans des conditions optimales les fluides distribués. Les stations d'injection constituent les points d'entrée du réseau de transport. Les stations de compression sont réparties régulièrement le long des réseaux de transport pour maintenir la pression et la vitesse du gaz dans les canalisations. Les postes de livraison assurent la livraison du gaz naturel chez les industriels ou dans les réseaux aval de distribution. Ces postes assurent généralement des fonctions de détente, de réchauffage, de filtrage ou de mesurage du gaz.

La structure métallique est dimensionnée de manière à assurer le bon fonctionnement du pipeline sous pression. L'épaisseur, le diamètre et la nuance d'acier sont déterminés en fonction de la pression maximale de service (PMS) à laquelle la canalisation sera soumise. La PMS est calculée à partir de l'**Equation B.III-1 [1]** :

$$PMS = FC \times R_e \times \frac{2 \cdot e_{acier}}{\phi_{acier}} \quad \text{Equation B.III-1}$$

où R_e est la limite d'élasticité de la nuance d'acier utilisée, e_{acier} et ϕ_{acier} représentent respectivement l'épaisseur et le diamètre nominal intérieur du tube en acier, tandis que FC est un coefficient de sécurité, qui dépend de la catégorie d'emplacement du tube. La

catégorie d'emplacement **A** correspond par exemple à une canalisation placée en milieu rural sans équipement sensible à proximité.

Dans ce travail de thèse, la géométrie d'une des canalisations les plus courantes du réseau de transport GRTgaz est modélisée. Il s'agit d'un tube en acier de 7,3 mm d'épaisseur et de 602,7 mm de diamètre intérieur. GDF SUEZ recommande alors l'utilisation de nuances d'acier présentant une limite d'élasticité de 383 MPa. Ces canalisations sont prévues pour un fonctionnement à 72% de la limite d'élasticité de l'acier dans des catégories d'emplacement **A** où le coefficient de sécurité est égal à 0,73. Dans cette configuration, d'après l'**Equation B.III-1**, la pression maximale de service est donc de 6,77 MPa.

Par ailleurs, sur le réseau de transport GRTgaz, les canalisations en acier revêtues par du polyéthylène tricouches assurent le transport du gaz naturel à des températures supérieures à -20°C et qui n'excèdent pas +60°C. Aussi, nous nous intéresserons à l'influence de la température du gaz circulant à l'intérieur de la canalisation, mais également à celle de la température du sol dans lequel les canalisations sont enterrées, sur les contraintes interfaciales au sein du pipeline revêtu. Dès lors, 3 cas seront étudiés : les deux extrêmes où la température du gaz est de -20°C ou de +60°C, avec une température du sol égale à +20°C, et un des cas les plus courants, où le gaz et le sol sont à la même température moyenne de +15°C (**Tableau B.III-1**).

	Cas (a)	Cas (b)	Cas (c)
T _{sol} (°C)	20	15	20
T _{gaz} (°C)	-20	15	60

Tableau B.III-1 : Présentation des 3 cas de températures étudiés

L'objectif est la mise en évidence des effets combinés de la pression interne du gaz et des températures du gaz et du sol sur l'état de contraintes au sein de l'assemblage tricouches.

I.2. CONDITIONS DU CALCUL

Un calcul thermomécanique couplé en 2D^{1/2} utilisant des éléments quadrangulaires à interpolation linéaire et réduction des points d'intégration (CAX4RT) est effectué. Le maillage est réalisé par la technique « Structured ». Il s'agit du maillage classique, dont les caractéristiques sont décrites dans la **Partie B, Chapitre I, Tableau B.I-4**. Les conditions du calcul sont détaillées sur la **Figure B.III-1**.

Une pression interne de 6,77 MPa est appliquée sur la surface interne du tube en acier. C'est la pression maximale de service à laquelle cette géométrie de pipeline peut être soumise.

Deux conditions aux limites de température sont imposées sur la surface interne de la structure métallique en contact avec le gaz et sur la surface externe de l'assemblage en contact direct avec le sol. Les valeurs de température qui seront étudiées sont précisées dans le **Tableau B.III-1**. La jonction entre l'acier et le FBE, mais également entre le FBE et le PE est toujours assurée par un contact de type « TIED ».

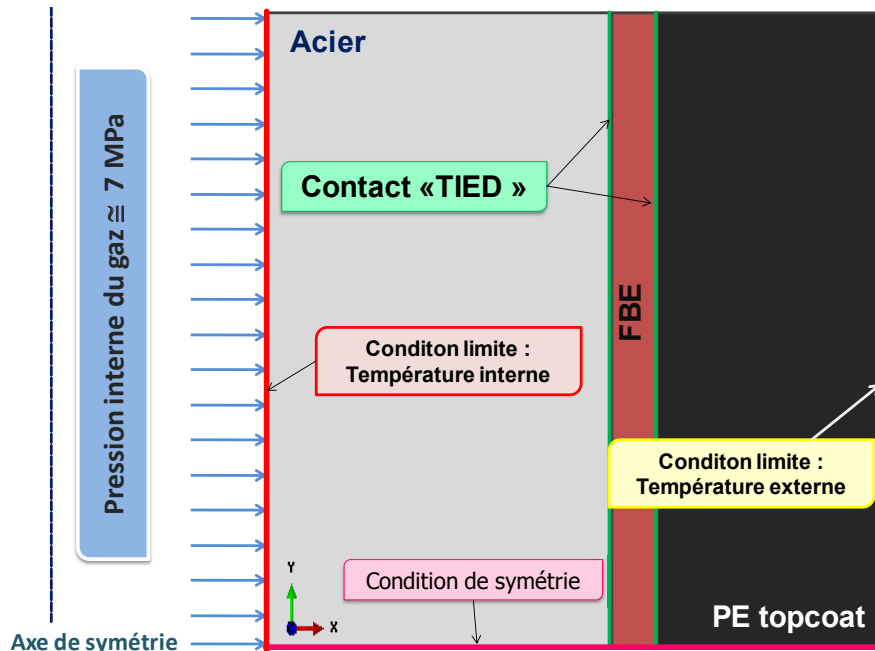


Figure B.III-1 : Chargement et conditions aux limites de la mise en service de l'assemblage tricouches

Au regard des résultats précédents, le modèle thermo-viscoélastique est le plus pertinent. Cette étude s'appuie donc sur ce modèle numérique, dont les données d'entrée sont précisées dans les **Tableaux B.I-2, B.I-3 et B.II-5**.

L'état de contrainte généré à l'issue d'une année de stockage à l'air ambiant à +20°C est importé (cf. **Figures B.II-19 c & f**) dans le modèle pour définir l'état initial des contraintes. Les très faibles déformations induites par les processus de relaxation durant la période de stockage sont négligées dans ce calcul. Les taux de déformation calculés dans les directions radiale et longitudinale sont inférieurs à 0,05 %,

I.3. RESULTATS DU CALCUL

I.3.1. CHAMPS DE TEMPERATURE

La **Figure B.III-2** présente la distribution des températures dans l'assemblage tricouches après sa mise en service, dans les trois configurations de températures choisies (**Tableau B.III-1**).

Comme les couches de PE et de FBE sont de bons isolants thermiques [2] et que l'acier est un bon conducteur thermique [3], lorsque les températures du gaz et du sol diffèrent, un fort gradient thermique s'établit entre la surface interne en acier en contact direct avec le gaz et la surface externe en polyéthylène en contact direct avec le sol (Figure B.III-2 a et c). En revanche, lorsque les températures du gaz et du sol sont identiques, une température uniforme est logiquement calculée dans l'assemblage (Figure B.III-2 b).

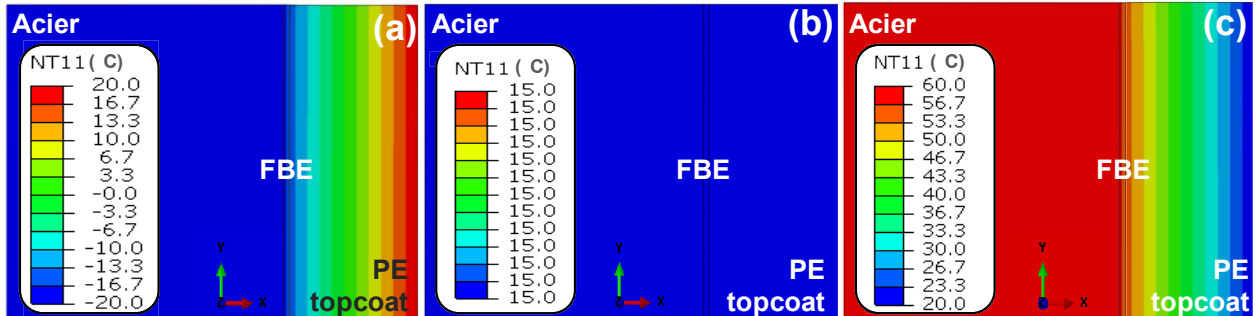


Figure B.III-2 : Cartographies des températures dans le pipeline revêtu après mise en service pour les 3 distributions de températures étudiées - Résultats obtenus avec le modèle thermo-viscoélastique

La Figure B.III-3 trace les évolutions de température dans l'épaisseur du pipeline revêtu dans les trois cas étudiés.

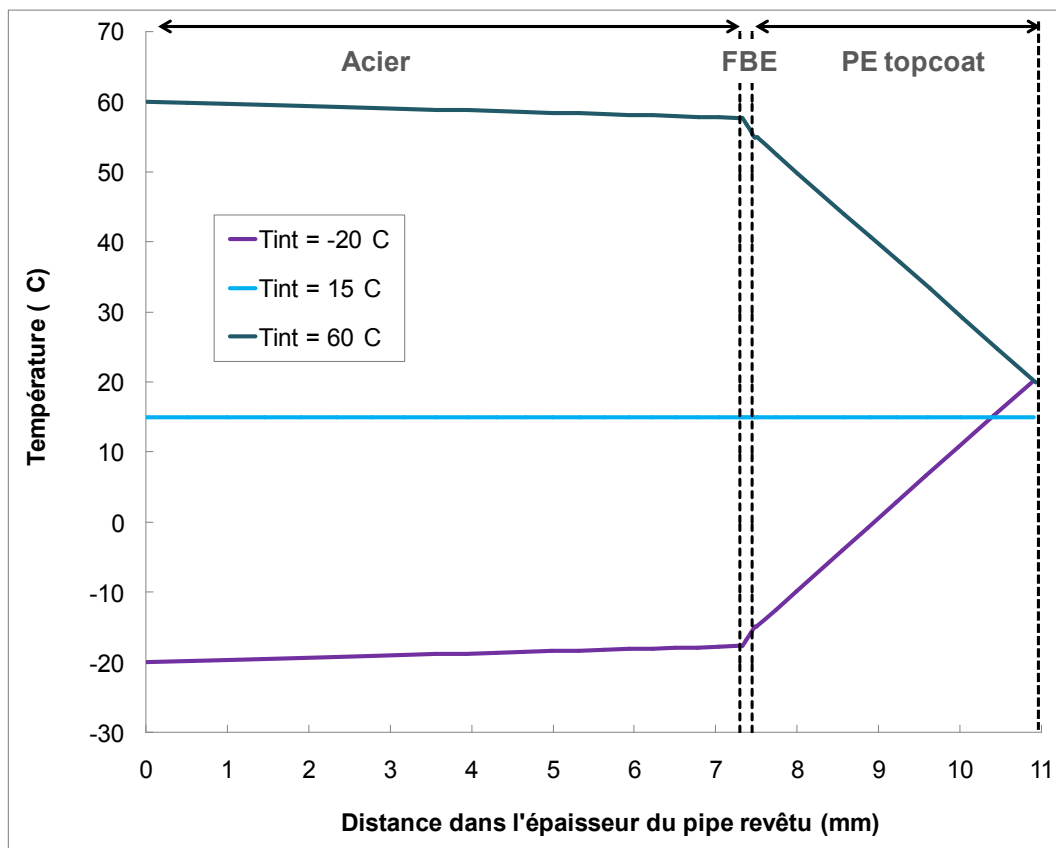


Figure B.III-3 : Distribution des températures dans l'épaisseur du pipeline revêtu après mise en service avec une température interne du gaz égale à -20°C (cas a), +15°C (cas b) ou +60°C (cas c)

Dans le cas **(a)** où la température interne du gaz est de -20°C et la température du sol est de +20°C, la température de la structure métallique dont la surface interne est en contact direct avec le gaz varie légèrement entre -20 et -18°C. Le tube en acier est pratiquement à la même température que le fluide qui circule à l'intérieur. La température de la fine couche isolante de FBE varie entre -18 et -16°C, et le gradient thermique de l'épaisse couche isolante de polyéthylène est encore plus marqué avec une température qui varie entre -16°C (sur la surface interne en contact avec le FBE) et +20°C (sur la surface externe en contact direct avec le sol). Dans le cas **(b)**, où les températures du gaz et du sol sont égales à +15°C, la température est aussi la même dans toute l'épaisseur du pipeline revêtu. De manière analogue au cas **(a)**, dans le cas **(c)** où la température interne du gaz est de +60°C et la température du sol est de +20°C, la température de la structure métallique varie légèrement entre +60 et +58°C. La température de la couche de FBE varie entre +58 et +55°C, et un fort gradient thermique entre +55 et +20°C est observé dans l'épaisse couche de polyéthylène. Le même gradient de température est calculé sur toute la longueur du pipeline.

I.3.1. CHAMPS DE CONTRAINTES

Le réseau de pipelines est constitué de canalisations mises bout à bout et assemblées par soudage. A cet effet, les extrémités des tubes revêtus sont chanfreinées. On parle couramment de « cutback ». Les opérations mécaniques d'enlèvement du revêtement à l'extrémité du tube ainsi que l'échauffement généré par la soudure doivent certainement modifier l'état de contraintes aux bords de l'assemblage tricouches mais ces phénomènes n'ont pas été pris en compte dans ce travail de Thèse. Aussi, nous nous focaliserons sur les contraintes loin des extrémités du tube revêtu.

La **Figure B.III-4** présente les cartographies des contraintes calculées à partir du critère de Von Mises, ainsi que la distribution des contraintes dans la direction circonférentielle, dans laquelle la pression interne du gaz est exercée. Comme nous pouvions nous y attendre, la pression interne est principalement supportée par la structure métallique.

Le critère de Von Mises est un critère énergétique qui permet de se positionner par rapport à la limite élastique d'un matériau. On parle aussi de critère de « l'énergie de distorsion élastique ». En contraintes planes, son expression est donnée par l'**Equation B.III-2**.

$$\sigma_{Mises} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{(\sigma_I - \sigma_{II})^2 + (\sigma_{II} - \sigma_{III})^2 + (\sigma_I - \sigma_{III})^2} \quad \text{Equation B.III-2}$$

Si on veut rester dans le domaine élastique, l'énergie ne doit pas dépasser une valeur limite. En prenant comme référence la traction uni-axiale, la valeur critique doit être inférieure à la limite d'élasticité R_e du matériau (**Equation B.III-3**).

$$\sigma_{Mises} \leq R_e \quad \text{Equation B.III-3}$$

Pour la géométrie étudiée, des nuances d'acier dont la limite d'élasticité est de 383 MPa sont utilisées. En service, la contrainte maximale calculée dans la structure métallique selon le critère de Mises est égale à 290 MPa, 287 MPa ou 286 MPa, lorsque les températures internes du gaz sont respectivement fixées à -20°C , $+15^{\circ}\text{C}$ ou $+60^{\circ}\text{C}$ (Figure B.III-4 a, b, c). Dans tous les cas, la contrainte maximale calculée selon le critère de Mises représente environ 75% de la limite d'élasticité de l'acier (383 MPa).

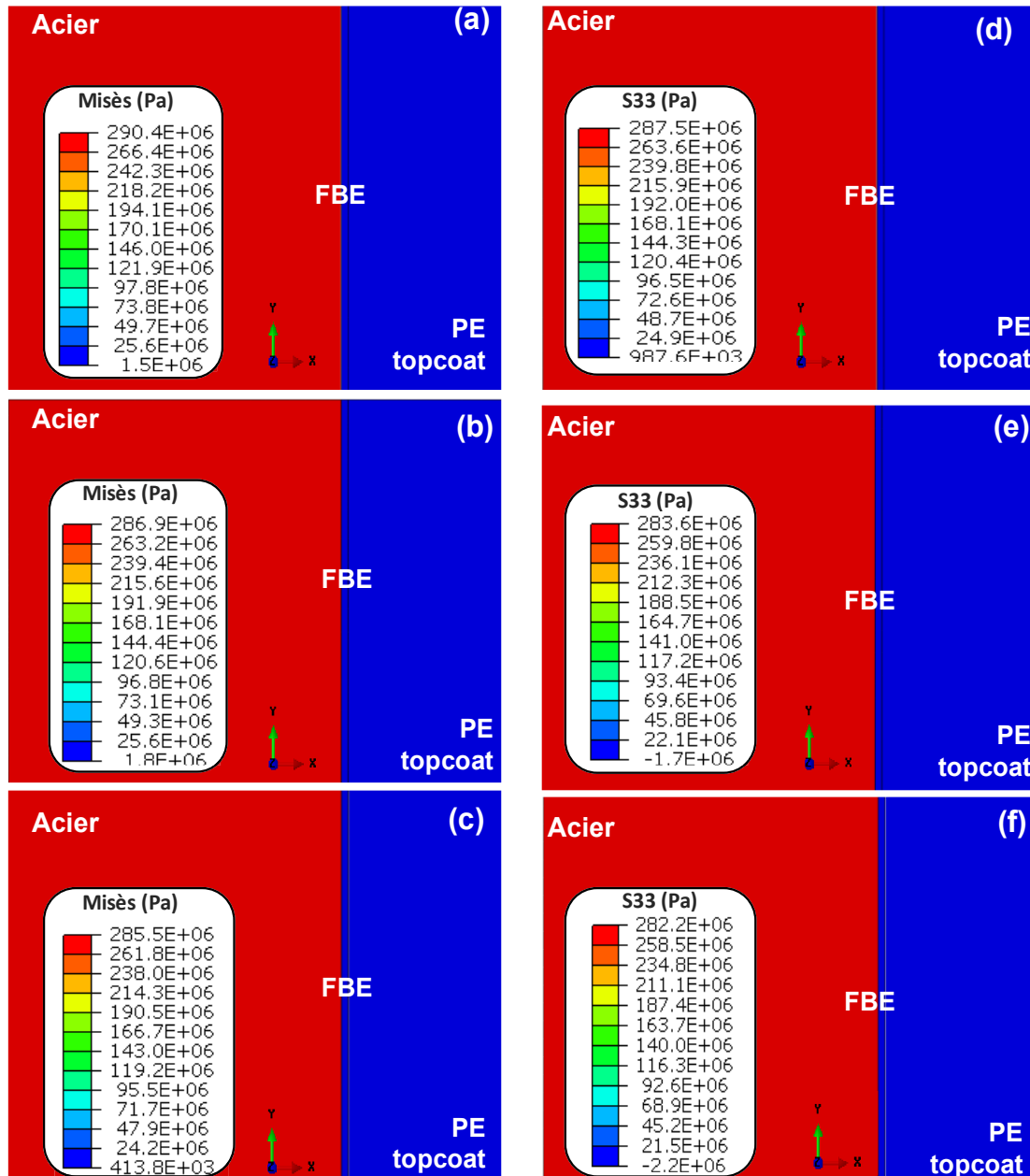


Figure B.III-4 : Cartographies des champs de contraintes loin des bords du pipeline revêtu selon le critère de Mises (a, b, c) ou dans la direction circonférentielle (d, e, f) calculés dans le cas (a) où la température du gaz est de -20°C (a, d), dans le cas (b) où la température du gaz est de $+15^{\circ}\text{C}$ (b, e) et dans le cas (c) où la température du gaz est de $+60^{\circ}\text{C}$ (c, f)

Par ailleurs, dans la catégorie d'emplacement **A**, à la pression maximale de service, la structure métallique est dimensionnée pour une sollicitation maximale de la canalisation en acier à 72% de sa limite d'élasticité. Ce dimensionnement est en bon accord avec les résultats numériques qui calculent une sollicitation maximale de la structure métallique à 75% de sa limite d'élasticité.

La **Figure B.III-5** présente les cartographies des contraintes loin des bords du pipeline revêtu dans les directions radiale (S11) et longitudinale (S22) pour les trois distributions de température étudiées.

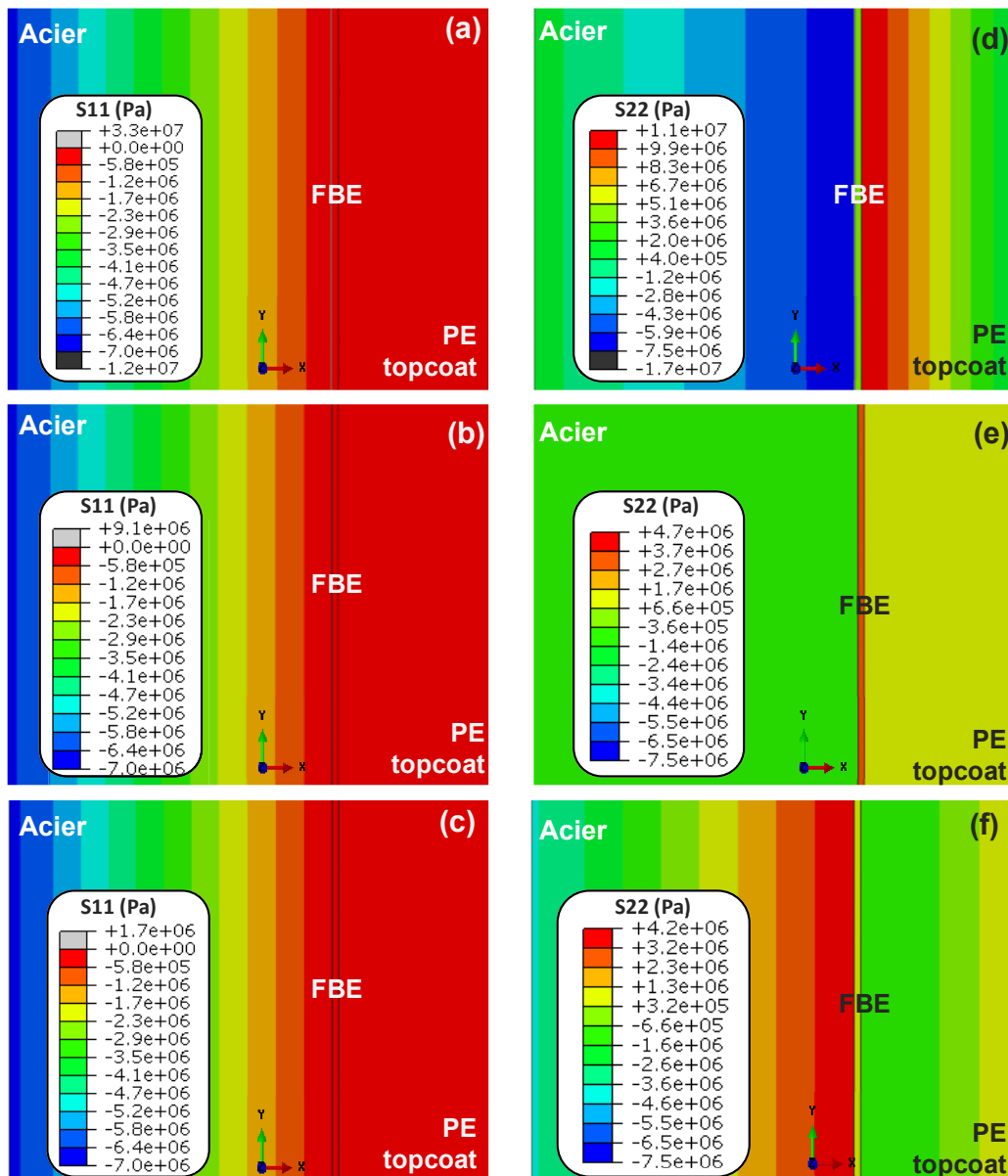


Figure B.III-5 : Cartographies des champs de contraintes loin des bords du pipeline revêtu dans la direction radiale (a, b, c) et longitudinale (d, e, f) calculés dans le cas (a) où la température du gaz est de -20°C (a, d), dans le cas (b) où la température du gaz est de $+15^{\circ}\text{C}$ (b, e) et dans le cas (c) où la température du gaz est de $+60^{\circ}\text{C}$ (c, f)

Dans la direction radiale, loin des effets de bords, la pression exercée par le gaz sur la surface interne de la structure métallique induit des contraintes de compression dans l'assemblage tricouches, qui varient linéairement entre -6,5 MPa sur la surface interne de l'acier en contact avec le gaz, à -0,2 MPa sur la surface interne de l'acier en contact avec le FBE. Dans le revêtement, les contraintes radiales sont presque constantes.

Dans la direction longitudinale, lorsque la température interne du gaz est de -20°C ou de +15°C, l'acier est en compression, tandis que le revêtement est en traction (**Figure B.III-5 d et e**). A l'inverse, lorsque la température interne du gaz est de +60°C, l'acier est en traction, tandis que le revêtement est en compression (**Figure B.III-5 f**). Dans tous les cas, la pression interne exercée par le gaz sur la paroi métallique favorise le cisaillement aux interfaces et notamment à l'interface acier/FBE.

Etant donné que les interfaces sont principalement sollicitées en cisaillement, il est pertinent de s'appuyer sur le critère de Tresca pour étudier les contraintes interfaciales, comme cela a déjà été effectué dans les études précédentes portant sur le refroidissement de l'assemblage suite à l'application du revêtement tricouches ou sur la relaxation des contraintes dans le tube revêtu au cours du temps. Aussi, les **Figure B.III-6** et **Figure B.III-7** tracent les évolutions des contraintes calculées selon le critère de Tresca et relevées dans la couche de FBE près de l'interface acier/FBE ou dans la couche de PE près de l'interface PE/FBE.

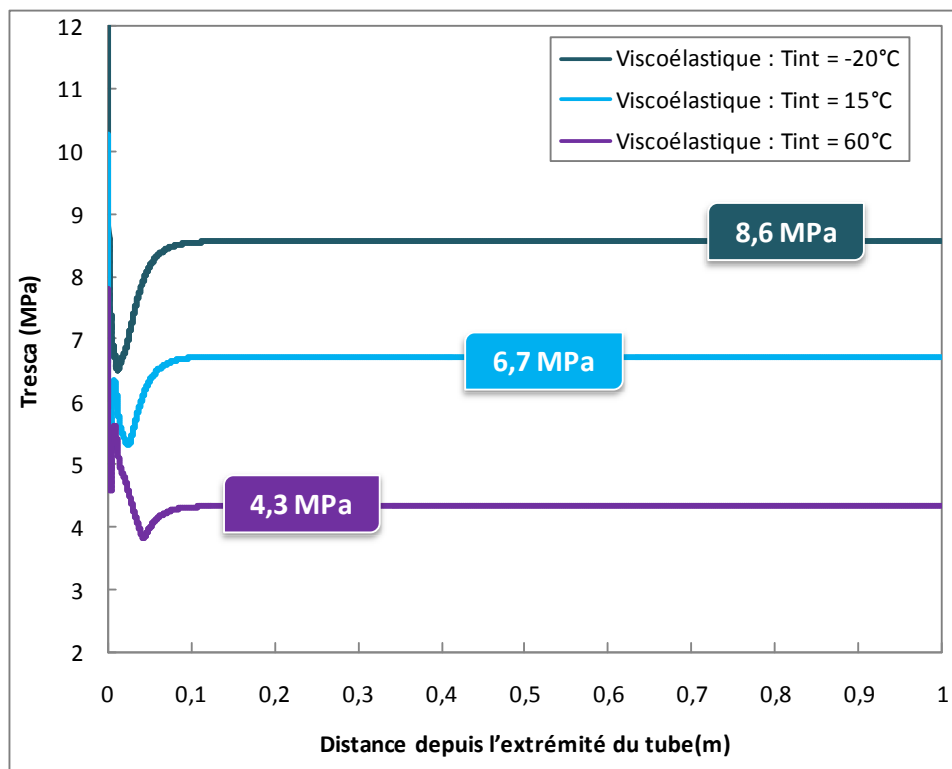


Figure B.III-6 : Evolutions des contraintes relevées dans la couche de FBE le long de l'interface acier/FBE sur un pipeline revêtu en service avec une température interne du gaz égale à -20°C, +15°C ou +60°C

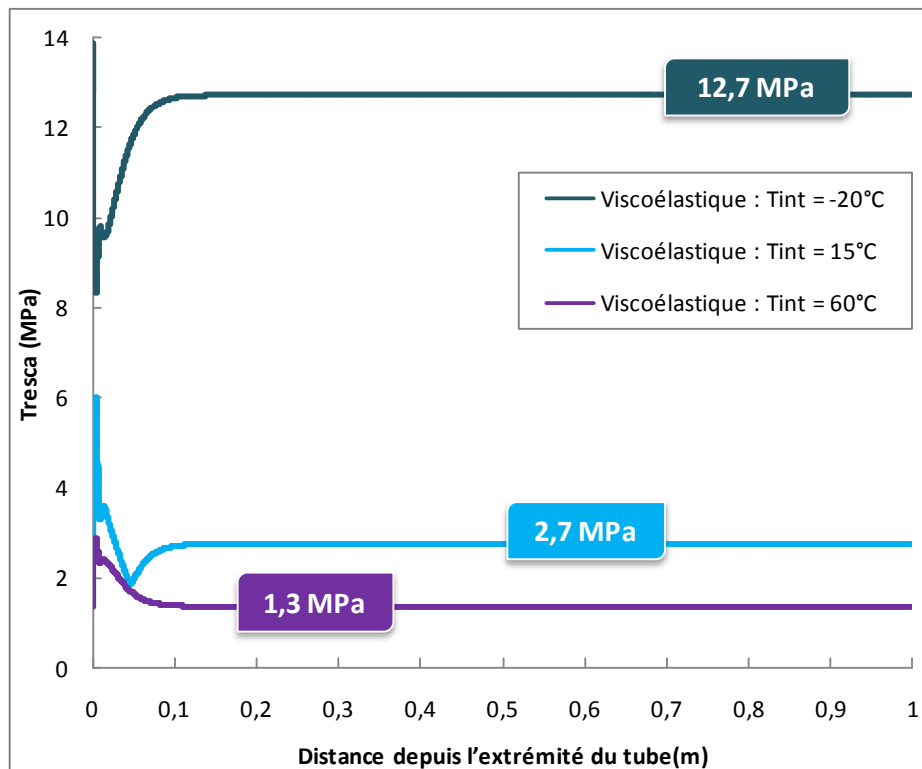


Figure B.III-7 : Evolutions des contraintes relevées dans la couche de PE le long de l'interface PE/FBE sur un pipeline revêtu en service avec une température interne du gaz égale à -20°C, +15°C ou +60°C

Dans les trois cas étudiés, la pression interne exercée sur la paroi en acier est la même. Par contre, les conditions limites de température diffèrent. Les résultats numériques montrent que la distribution de températures la plus critique vis à vis du niveau de contraintes interfaciales correspond à celle où la température interne du gaz est de -20°C et la température du sol est de +20°C. Dans ce cas, les contraintes sont respectivement de 8,6 MPa et 12,7 MPa aux interfaces acier/FBE et PE/FBE. Des niveaux de contraintes interfaciales plus faibles sont logiquement obtenus lorsque la température du tube métallique augmente, diminuant ainsi les écarts de dilatation entre les différentes couches de la structure.

Les contraintes aux interfaces acier/FBE et PE/FBE sont alors de 6,7 MPa et de 2,7 MPa lorsque la température interne est fixée à +15°C. Elles diminuent encore et atteignent respectivement 4,3 MPa et 1,3 MPa, lorsque la température interne de l'acier est fixée à +60°C. Par ailleurs, lorsque la température de l'acier est à +60°C, la température de la couche de FBE varie entre +58 et +55°C, et celle de la couche de PE varie +55 et +20°C. Or, autour de 55°C, le module du FBE est de 2,6 GPa alors qu'il est de 2,9 GPa à température ambiante. De plus, le module du PE varie de 1 et 0,7 GPa entre 20 et 55°C. Il y a donc aussi certainement un effet de la chute des modules des polymères avec la température.

Lorsque la température du gaz est supérieure ou égale à 15°C, les contraintes à l'interface acier/FBE sont toujours supérieures aux contraintes résiduelles à l'interface PE/FBE. En

revanche, lorsque le gaz est injecté dans le pipeline à faible température et notamment à -20°C , les niveaux de contraintes deviennent plus élevés à l'interface PE/FBE.

La **Figure B.III-8** compare les niveaux de contraintes calculées avec le modèle thermo-viscoélastique dans la couche de FBE, près de l'interface acier/FBE à l'issue de différentes étapes du cycle de vie d'une canalisation revêtue. La mise en œuvre du revêtement tricouches est simulée par le refroidissement de l'assemblage à l'eau (étape 1) puis à l'air (étape 2). Le stockage du tube revêtu pendant un an à l'air ambiant tient compte des phénomènes de relaxation de contraintes du revêtement (étape 3). La mise en service est simulée avec une pression exercée sur la paroi interne de la structure métallique et une température interne de l'acier fixée à -20°C , $+15^{\circ}\text{C}$ ou $+60^{\circ}\text{C}$ (étape 4 a, b ou c). L'étude se focalise toujours sur les niveaux de contraintes loin des extrémités du tube.

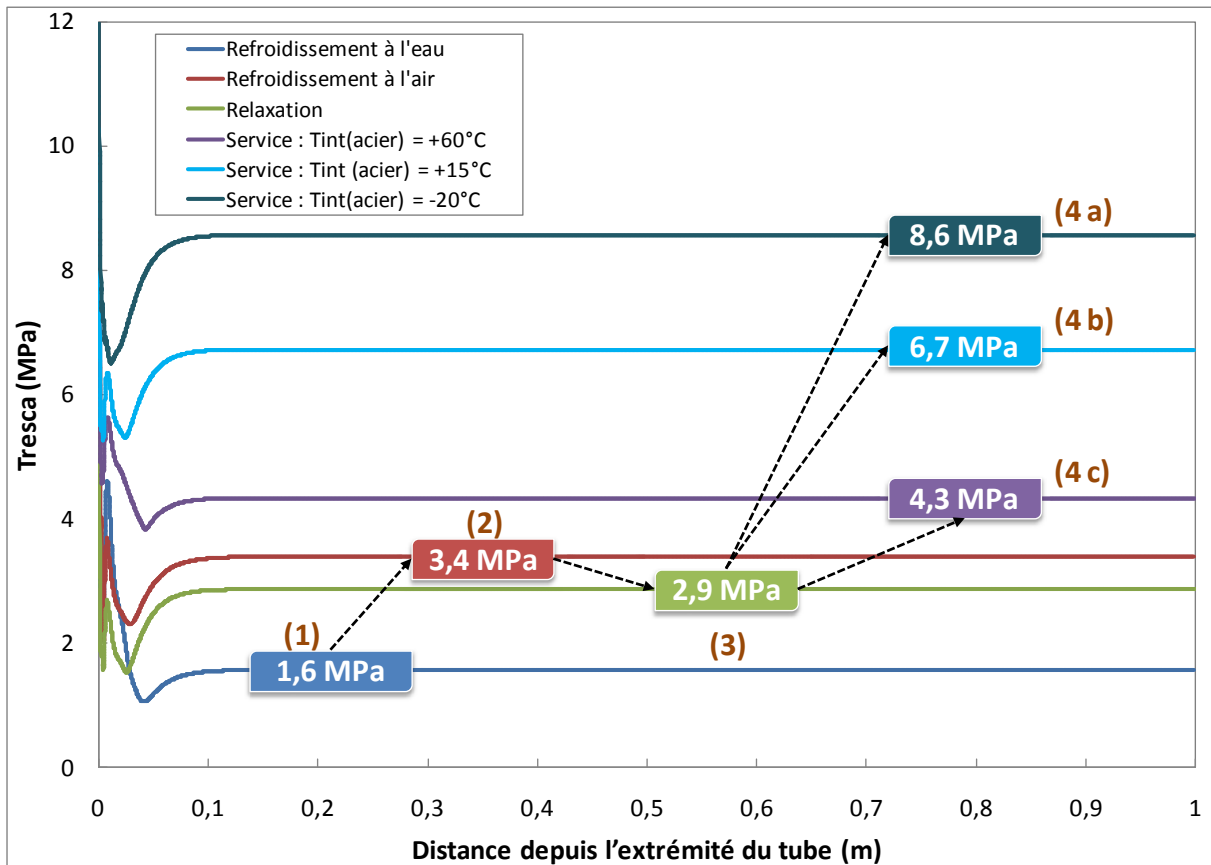


Figure B.III-8 : Evolutions des contraintes calculées selon le critère de Tresca à l'interface acier/FBE au cours de différentes étapes du cycle de vie du tube revêtu

Conformément aux résultats précédents, suite à la mise en œuvre du revêtement tricouches à chaud, les contraintes résiduelles à l'interface acier/FBE augmentent de 1,6 MPa à 3,4 MPa après les étapes successives de refroidissement à l'eau puis à l'air. Durant une année de stockage, la faible relaxation du FBE induit aussi une faible diminution des contraintes interfaciales qui atteignent 2,9 MPa. En service, la pression interne exercée par le gaz et la distribution de température induite par le différentiel de température entre le gaz circulant

à l'intérieur du tube et le sol dans lequel la canalisation est enterrée, favorisent la sollicitation en cisaillement de l'interface acier/FBE. Les contraintes résiduelles augmentent alors et deviennent supérieures ou égales à 4,3 MPa en fonction de la température interne du gaz.

De même, la **Figure B.III-9** compare les niveaux de contraintes calculées avec le modèle thermo-viscoélastique dans la couche de PE, près de l'interface PE/FBE à l'issue de différentes étapes du cycle de vie du tube revêtu.

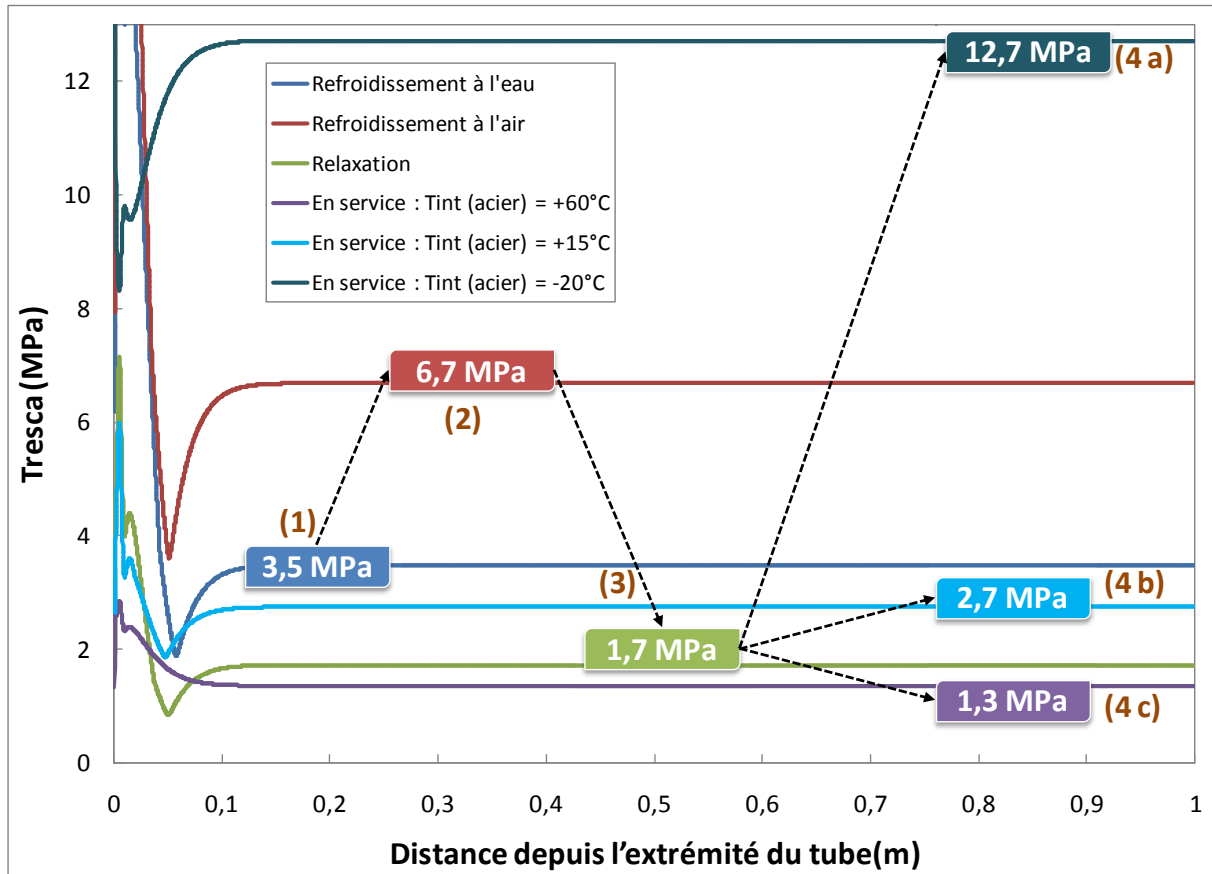


Figure B.III-9 : Evolutions des contraintes calculées selon le critère de Tresca à l'interface PE/FBE au cours de différentes étapes du cycle de vie du tube revêtu

Tout comme à l'interface acier/FBE, les contraintes résiduelles à l'interface PE/FBE augmentent fortement de 3,5 MPa à 6,7 MPa durant les étapes de refroidissement à l'eau puis à l'air. La forte capacité de relaxation du polyéthylène permet de relaxer environ 75% des contraintes dans la couche de PE et, en conséquence, les contraintes résiduelles ne sont plus que de 1,7 MPa après une année de stockage. Suivant les températures auxquelles est soumis le pipeline en service, les contraintes résiduelles à l'interface PE/FBE peuvent être inférieures ou supérieures aux contraintes résiduelles à l'issue d'une année de stockage. Dans tous les cas, elles sont supérieures ou égales à 1,3 MPa.

Lorsque la température interne de l'acier est de +60°C, les phénomènes de relaxation du PE sont prépondérants et les contraintes résiduelles atteignent 1,3 MPa. Par contre, lorsque la température du gaz injecté est inférieure ou égale à +15°C, les phénomènes de cisaillement à l'interface PE/FBE, générés par la pression du gaz sur la structure métallique et la distribution de température, deviennent prépondérants et les contraintes résiduelles sont alors supérieures à celles calculées après une année de stockage. Elles sont respectivement égales à 2,7 MPa ou 12,7 MPa suivant que la température du gaz soit de +15°C ou de -20°C. En service, lorsque la température du gaz est de -20°C, les contraintes résiduelles deviennent supérieures aux contraintes internes générées par la mise en œuvre du tube revêtu. Ces contraintes résiduelles restent néanmoins largement inférieures à la résistance à la traction du PE (35-40 MPa) [4] ou à la résistance au cisaillement du PE (25-30 MPa) [5].

Cette étude a montré que la pression et les températures en service favorisent la sollicitation en cisaillement des interfaces de l'assemblage tricouches. En service, les contraintes interfaciales sont donc généralement supérieures aux contraintes résiduelles après stockage du tube revêtu à l'ambiante (sauf à l'interface PE/FBE, dans le cas où la température du gaz est de +60°C). Lorsque le gaz est injecté à faible température (-20°C), ce qui est notamment le cas à la sortie des stations de compression, les contraintes les plus élevées se situent à l'interface PE/FBE. En revanche, lorsque le gaz est injecté à plus haute température (+15°C ou +60°C), comme c'est le cas sur la majeure partie du réseau de transport, les contraintes les plus élevées se situent à l'interface acier/FBE qui est donc l'interface la plus critique.

II. RETOUR D'EXPERIENCE : CALCUL DES CONTRAINTES INTERNES DANS UN REVETEMENT TRICOUCHES PRELEVE SUR UN PIPELINE EN SERVICE

II.1. DEMARCHE ADOPTEE

Un échantillon rectangulaire de revêtement tricouches a été découpé dans la direction longitudinale d'un pipeline en service depuis 6 ans, et dont le revêtement n'était plus adhérent sur l'acier. Initialement, l'échantillon prélevé est plan. Le prélèvement est conservé à température ambiante, et on observe que l'échantillon se courbe progressivement. Cette déformation est associée à la présence des contraintes internes stockées dans le revêtement. De plus, la courbure générée est révélatrice de la présence d'un gradient de contraintes dans l'épaisseur du revêtement. La **Figure B.III-10** présente la géométrie déformée de l'échantillon 24 heures après prélèvement.

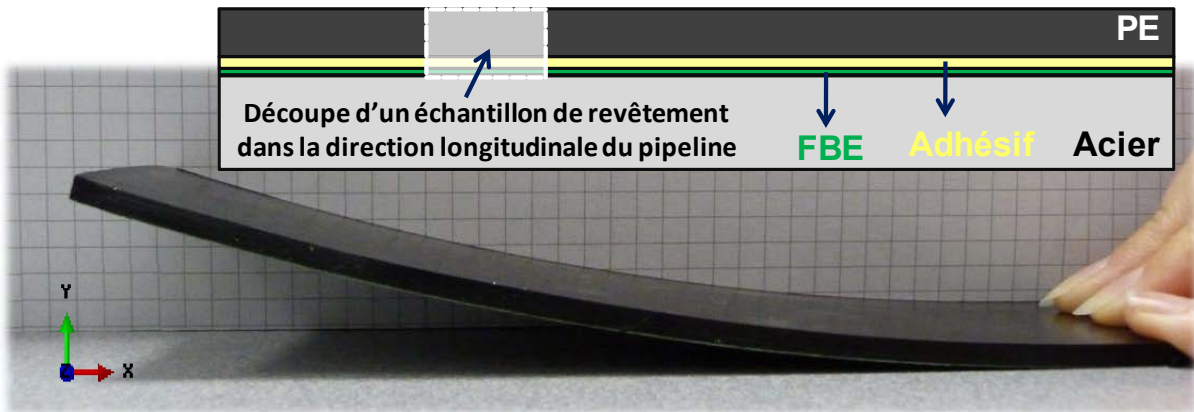


Figure B.III-10 : Visualisation de la déformation induite par les contraintes internes stockées dans le revêtement tricouches appliqué sur un tube en acier en service après décollement

Afin de quantifier ces contraintes internes, la géométrie du revêtement déformé est reproduite dans le code ABAQUSTM. L'idée est de modéliser la mise à plat du prélèvement déformé et de quantifier les contraintes associées à cette opération. En s'appuyant sur un modèle élastique linéaire, les résultats du calcul donneront un ordre de grandeur des niveaux de contraintes initialement présents dans le revêtement du pipeline en service. Les contraintes ainsi calculées pourront être comparées aux contraintes résiduelles calculées par nos modèles numériques aux interfaces d'un pipeline revêtu en service.

II.2. CONDITIONS DU CALCUL

La géométrie modélisée est présentée sur la **Figure B.III-11**. Les dimensions dessinées sont exprimées en mm. Les propriétés du polyéthylène à température ambiante sont attribuées à l'échantillon avec un coefficient de Poisson de 0,42 et un module d'Young de 1,03 GPa.

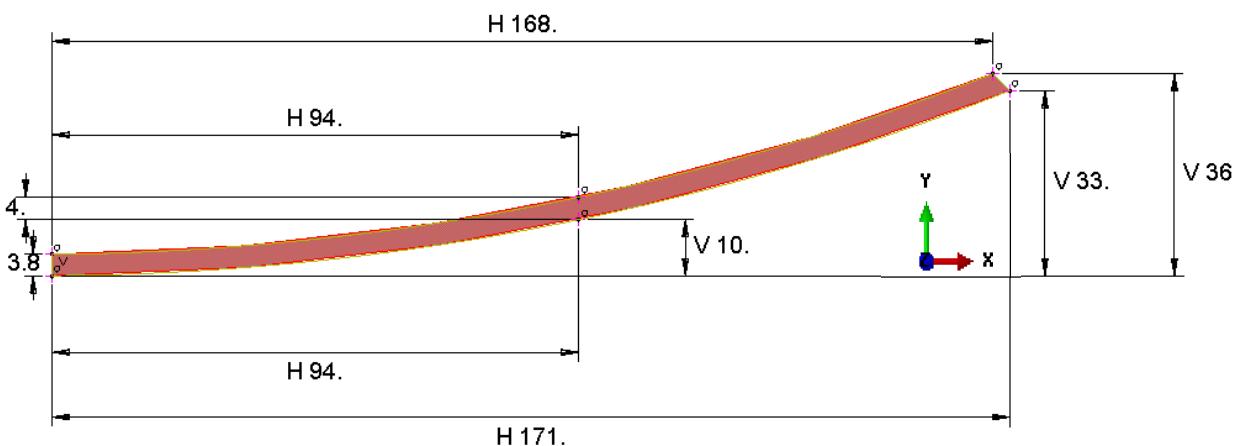


Figure B.III-11 : Géométrie modélisée sur ABAQUSTM représentant l'échantillon déformé après prélèvement (unités : mm)

L'opération de mise à plat est inspirée des modélisations de mise en forme de pièces comme l'emboutissage, avec l'utilisation d'outils de mise en forme supposés indéformables (éléments rigides). Dès lors, 2 autres pièces sont également dessinées : la première sert de surface d'appui à l'échantillon, la deuxième permettra d'exercer un déplacement sur les extrémités du revêtement courbé, de manière à plaquer l'échantillon sur la surface d'appui. La jonction entre les deux surfaces et l'échantillon est assurée par des contacts de type « surface to surface contact », avec l'hypothèse d'un glissement parfait entre les surfaces outils et le revêtement (**Figure B.III-12**).

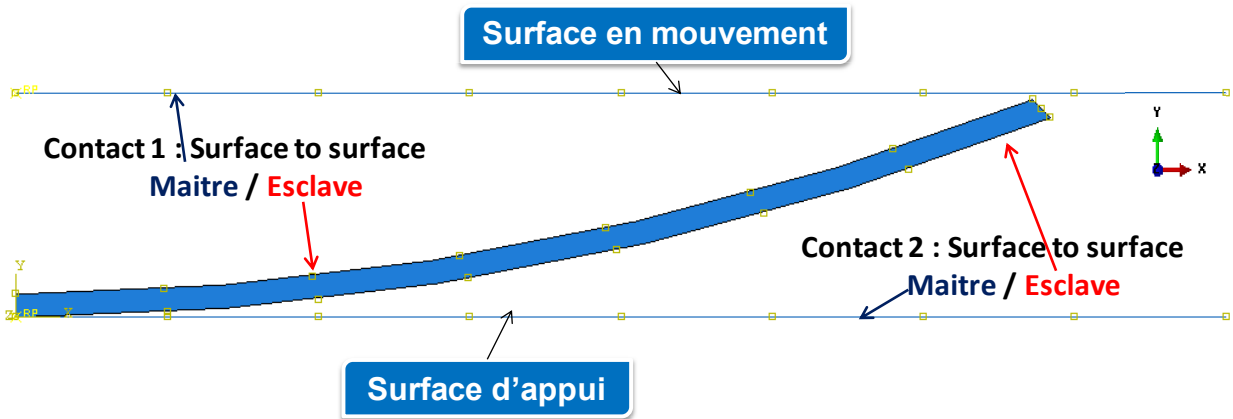


Figure B.III-12 : Contacts entre l'échantillon et la surface d'appui ou la surface en mouvement

La **Figure B.III-13** présente les conditions aux limites imposées à l'échantillon et à la surface en mouvement. Un maintien isostatique est imposé au point d'appui entre l'échantillon et la surface d'appui. Lorsqu'une des extrémités du revêtement déformé est maintenue sur une surface plane, l'autre extrémité est localisée à 33 mm de la surface d'appui. Un déplacement de -33 mm est donc imposé à la surface en mouvement, de manière à remettre le revêtement à plat à l'issue du calcul.

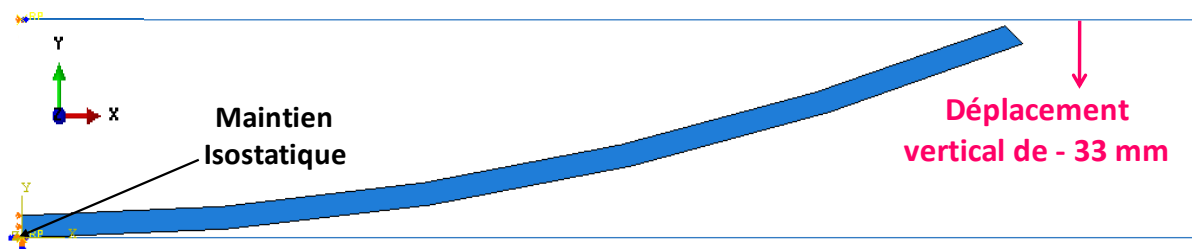


Figure B.III-13 : Conditions aux limites entre l'échantillon et la surface d'appui ou la surface en mouvement

Un calcul 2D en statique utilisant des éléments quadrangulaires à interpolation quadratique (CPS8) est effectué. Le maillage est réalisé par la technique « Structured ». La discrétisation de la géométrie a été réalisée manuellement sur chacun des segments par le choix du nombre de nœuds, 200 nœuds dans la longueur du prélèvement et 5 nœuds dans l'épaisseur du revêtement, soit un nombre total de 1000 éléments.

II.3. RESULTATS : EVALUATION DU CHAMPS DE CONTRAINTES

La Figure B.III-14 présente les cartographies des contraintes calculées dans les directions radiale, longitudinale, ainsi qu'à partir du critère de Tresca. Les résultats montrent que des contraintes maximales de l'ordre de 4-5 MPa peuvent être responsables de la déformation observée sur l'échantillon.

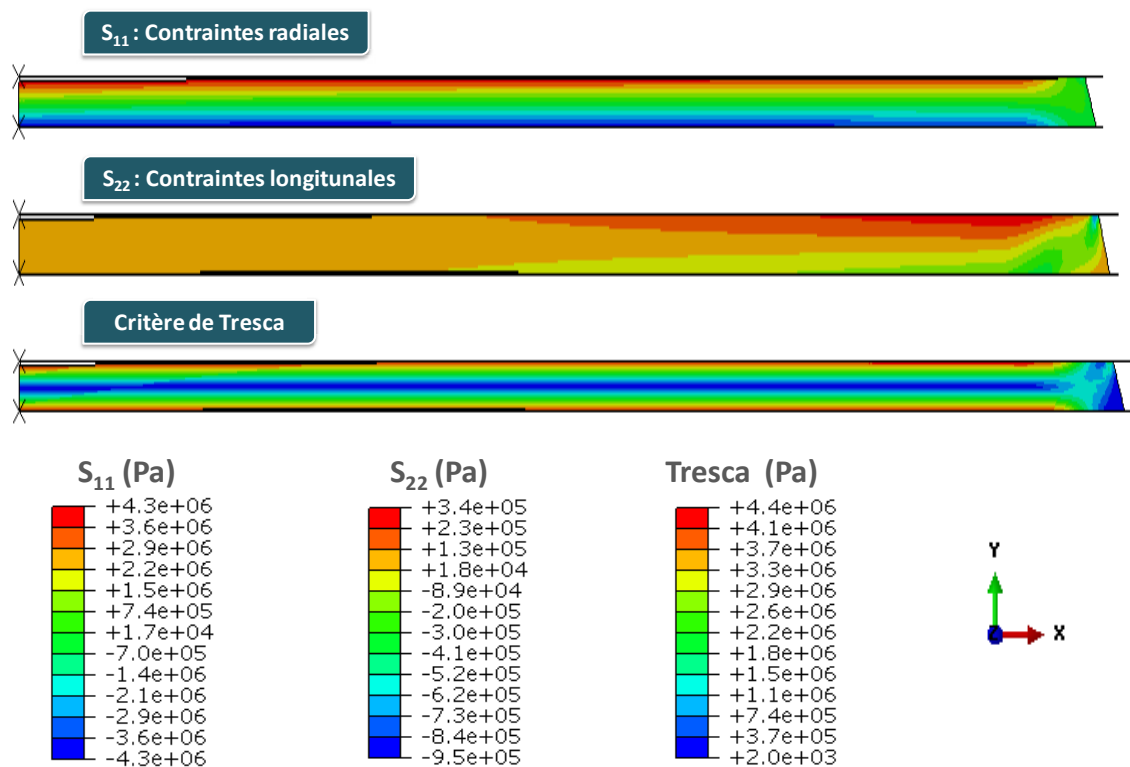


Figure B.III-14 : Cartographies des contraintes dans les directions radiales, longitudinales ou calculées d'après le critère de Tresca, après remise à plat du prélèvement

Ce retour d'expérience permet d'estimer que les contraintes résiduelles dans le revêtement étaient de l'ordre de 4 à 5 MPa sur le système considéré. Ces valeurs sont cohérentes avec les niveaux de contraintes résiduelles estimés précédemment, entre 4 et 9 MPa à l'interface acier/FBE en fonction de la température ou de la pression de service. Ce retour d'expérience permet donc de valider les méthodes et le choix des lois de comportement utilisées dans nos modèles.

III. VIEILLISSEMENT HUMIDE D'UN PIPELINE EN SERVICE

Cette étude numérique permettra dans un premier temps de visualiser l'avancée du front de diffusion de l'eau dans le revêtement tricouches et de calculer les temps d'arrivée de l'eau liquide à l'interface acier/FBE. Ces temps pourront être comparés aux temps calculés à partir

des modèles analytiques. Dans un second temps, l'impact de la présence d'eau sur les contraintes résiduelles d'un pipeline revêtu en service sera évalué.

III.1. CINETIQUES DE DIFFUSION

La diffusion de l'eau est un phénomène largement étudié dans la littérature pour des matériaux très variés. Les modèles de diffusion de Fick [7, 8] et de Langmuir [9, 10] sont présentés ci-dessous. Le modèle de Fick décrit bien la prise en eau du PE [6], tandis que le modèle de Langmuir rend mieux compte de la cinétique de diffusion de l'eau dans les FBE. Ces deux modèles nous permettront de déterminer les coefficients de diffusion du PE et du FBE, à partir d'essais gravimétriques de prise en eau sur des plaques de PE et des films libres d'époxy.

III.1.1. DIFFUSION FICKIENNE : APPROCHE ANALYTIQUE

Par analogie aux phénomènes de transfert de chaleur par conduction et de transfert de masse, Fick a établi ses lois. Lorsqu'un matériau est dit isotrope, le gradient de concentration de l'espèce diffusante induit un flux qui lui est proportionnel. C'est ce qu'exprime la première loi de Fick (**Equation B.III-4**). F représente le flux de matière absorbé, D est le coefficient de diffusion du matériau et C la concentration en soluté absorbée.

$$\vec{F} = -D \cdot \vec{\text{grad}} C \quad \text{Equation B.III-4}$$

La seconde loi de Fick correspond au bilan de conservation de matière au cours de la diffusion. Elle se traduit par l'**Equation B.III-5**.

$$\frac{dC}{dt} = \text{div}F \quad \text{Equation B.III-5}$$

Lorsque la diffusion est unidirectionnelle et que D est indépendant de la concentration, les deux lois de Fick s'expriment de façon simple (**Equation B.III-6** et **Equation B.III-7**).

$$F = -D \frac{dC}{dx} \quad \text{Equation B.III-6}$$

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2} \quad \text{Equation B.III-7}$$

Un problème de diffusion est donné par la géométrie du milieu et un ensemble de conditions aux limites. Crank [7] a présenté un bon nombre de solutions mathématiques de ces équations pour des géométries et des conditions aux limites différentes. La géométrie la

plus utilisée est la plaque mince (**Figure B.III-15**). Cette géométrie sera retenue pour la suite de ce travail.

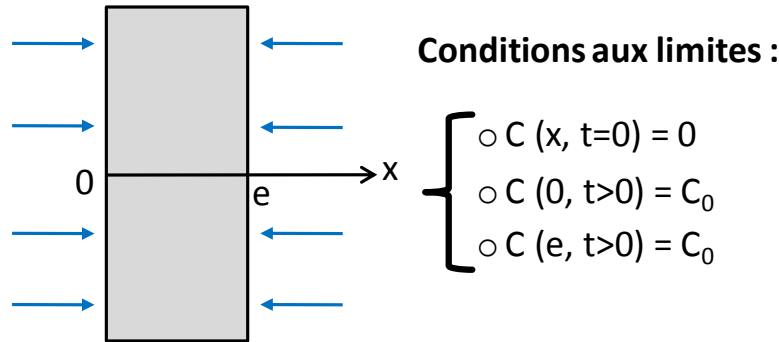


Figure B.III-15 : Conditions aux limites utilisées pour la résolution des équations de Fick

Ainsi, si nous considérons une plaque plane mince d'épaisseur e , au sein de laquelle est dissoute une espèce diffusante, initialement à la concentration uniforme C_0 et dont les surfaces sont gardées à la concentration uniforme C_1 , alors, l'évolution spatiale et temporelle de la concentration de soluté est donnée par l'**Equation B.III-8**. D est le coefficient de diffusion, x la distance à partir du plan central de la plaque, t le temps d'immersion dans le fluide et e l'épaisseur de la plaque.

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp\left\{-D \frac{(2n+1)^2}{e^2} \pi^2 t\right\} \cos \frac{(2n+1)\pi x}{e} \quad \text{Equation B.III-8}$$

En considérant que m_t représente la quantité de matière absorbée au temps t , et m_∞ la masse à saturation après un temps infini, l'équation précédente s'écrit sous la forme de l'**Equation B.III-9**.

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left\{-D(2n+1)^2 \frac{\pi^2 t}{e^2}\right\} \quad \text{Equation B.III-9}$$

Cette **Equation B.III-9** est généralement à la base des modèles de cinétique de diffusion. Il est parfois utile de travailler avec des expressions simplifiées, notamment aux temps courts de vieillissement, ou au contraire, aux temps plus longs.

Deux cas de figure peuvent se présenter et sont illustrés sur la **Figure B.III-16**. Aux temps courts, le pourcentage d'eau absorbée dans la plaque croît linéairement avec la racine carrée du temps. La pente de la courbe permet alors de calculer le coefficient de diffusion. Aux temps longs, le pourcentage d'eau absorbée dans le polymère tend progressivement vers une valeur de saturation.

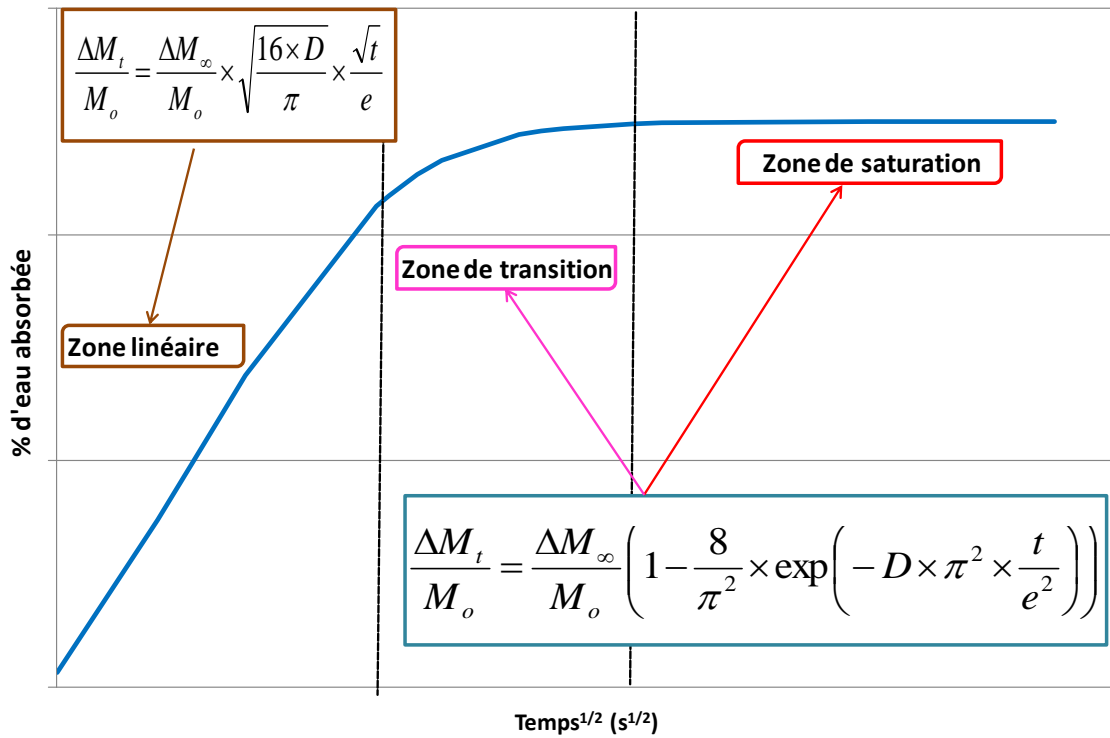


Figure B.III-16 : Modèle analytique de Fick, écriture simplifiée

Un travail antérieur réalisé par Legghe [6] a permis de suivre la prise en eau de plaques de polyéthylène prélevées sur une mise en œuvre industrielle de revêtement tricouches. Les courbes obtenues, ainsi que les modélisations analytiques de Fick réalisées sont rappelées sur la Figure B.III-17.

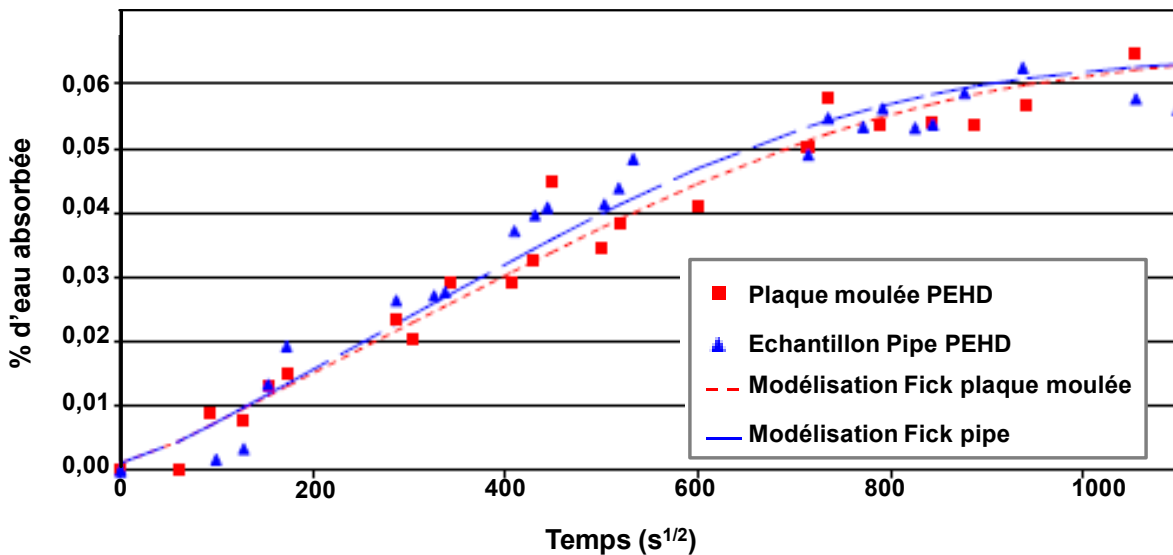


Figure B.III-17 : Evolution de la prise en eau du PE durant immersion dans de l'eau désionisée à + 60°C et modélisation analytique de Fick [6]

Le **Tableau B.III-2** précise le pourcentage d'eau à saturation et le coefficient de diffusion du PE déterminé par le modèle de Fick. Ces résultats seront utilisés comme données d'entrée pour la simulation numérique de la diffusion de l'eau à travers la couche de PE.

Matériau	Eau absorbée à saturation(%)	Coefficient de diffusion (m ² .s ⁻¹)
PEHD	0,06	5.10 ⁻¹²

Tableau B.III-2 : Pourcentage d'eau à saturation et coefficient de diffusion du PE

III.1.2. DIFFUSION DE LANGMUIR : APPROCHE ANALYTIQUE

Le second modèle analytique présent dans la littérature a été proposé par Carter et Kibler [10]. Ils supposent que l'eau absorbée dans un polymère est constituée de deux phases. En premier lieu, une phase liée composée de N molécules. Parmi ces molécules liées, certaines ont une probabilité par unité de temps β de se libérer et de devenir mobiles. D'autre part, une phase mobile est composée de n molécules. Les molécules d'eau mobiles diffusent avec un coefficient D indépendant de la concentration et des contraintes. Elles sont absorbées avec une probabilité par unité de temps γ , devenant liées à certains sites particuliers non définis.

La quantité d'eau absorbée atteint l'équilibre (m_∞) lorsque le nombre de molécules mobiles par unité de volume (n_∞) et le nombre de molécules liées par unité de volume (N_∞) tendent vers des valeurs décrites par l'**Equation B.III-10**.

$$\gamma \times n = \beta \times N \quad \text{Equation B.III-10}$$

La solubilité de l'eau à un temps t infini peut donc être exprimée en pourcentage de la masse de polymère sec par l'**Equation B.III-11**, où M_{eau} représente la masse molaire de l'eau, N_A est le nombre d'Avogadro et ρ_{po} est la masse volumique du polymère sec.

$$m_\infty = 100 \times \frac{M_{\text{eau}}}{N_A \times \rho_{po}} \times [n_\infty + N_\infty] \quad \text{Equation B.III-11}$$

Par ailleurs, dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle, l'échange de molécules d'eau à la position z et au temps t peut être décrit par les **Equation B.III-12** et **Equation B.III-13**. Ces équations différentielles représentent un cas particulier des équations de transport de Boltzmann.

$$D \times \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} = \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial N}{\partial t} \quad \text{Equation B.III-12}$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \gamma \times n - \beta \times N$$

Equation B.III-13

Carter et Kibler [10] définissent la constante κ , qui est proportionnelle au coefficient de diffusion de l'eau dans le matériau et inversement proportionnelle au carré de l'épaisseur du matériau (Equation B.III-14). L'unité de la constante κ est homogène à celle d'une fréquence, tout comme les constantes α et β .

$$\kappa = \frac{\pi^2 \times D}{e^2}$$

Equation B.III-14

En considérant les conditions aux limites présentées sur la Figure B.III-18 et en supposant que $2.\gamma$ et $2.\beta$ sont largement inférieurs à κ , on obtient une solution approchée décrite par l'Equation B.III-15.

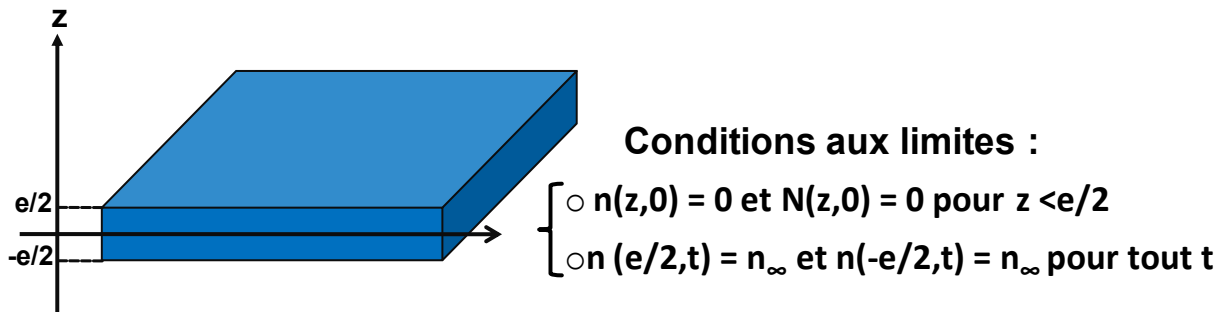


Figure B.III-18 : Conditions aux limites utilisées pour la résolution des équations de Langmuir

$$m_t = m_\infty \left\{ \frac{\beta}{\gamma + \beta} \times e^{-\gamma t} \times \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \times \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-k(2n+1)^2 t}}{(2n+1)^2} \right] + \frac{\beta}{\gamma + \beta} (e^{-\beta t} - e^{-\gamma t}) + (1 - e^{-\beta t}) \right\}$$

Equation B.III-15

Tout comme dans la modélisation de Fick, des expressions simplifiées du modèle seront utilisées. Comme le montre la Figure B.III-19, trois cas de figure sont possibles.

La détermination des paramètres de la modélisation de Langmuir nécessite la réalisation d'essais de gravimétrie, qui donnent notamment accès à la masse à saturation (m_∞) ainsi qu'à la masse au pseudo-palier de saturation (m_1) d'une plaque mince de polymère immergée dans de l'eau. Le rapport m_∞/m_1 est égal au rapport des probabilités $\beta/(\beta+\gamma)$ (cf. zone de saturation de la Figure B.III-19). Aux temps courts, le pourcentage d'eau absorbée dans la plaque croît linéairement avec la racine carrée du temps. Aussi, la pente de la courbe permet de calculer la constante k connaissant le rapport $\beta/(\beta+\gamma)$ (cf. zone linéaire de la Figure B.III-19). Connaissant l'épaisseur de la plaque mince, le coefficient de diffusion est calculé à partir de l'Equation B.III-14. Les points expérimentaux de la zone de transition

permettent de déterminer la constante β . En effet, en traçant le $\ln(1-m_t/m_\infty)$ en fonction du temps, la pente nous donne directement accès à β (cf. zone de transition de la **Figure B.III-19**). Dans la zone de saturation, la relation entre la masse au pseudo-palier de saturation et la masse à saturation nous permet alors d'en déduire la constante α .

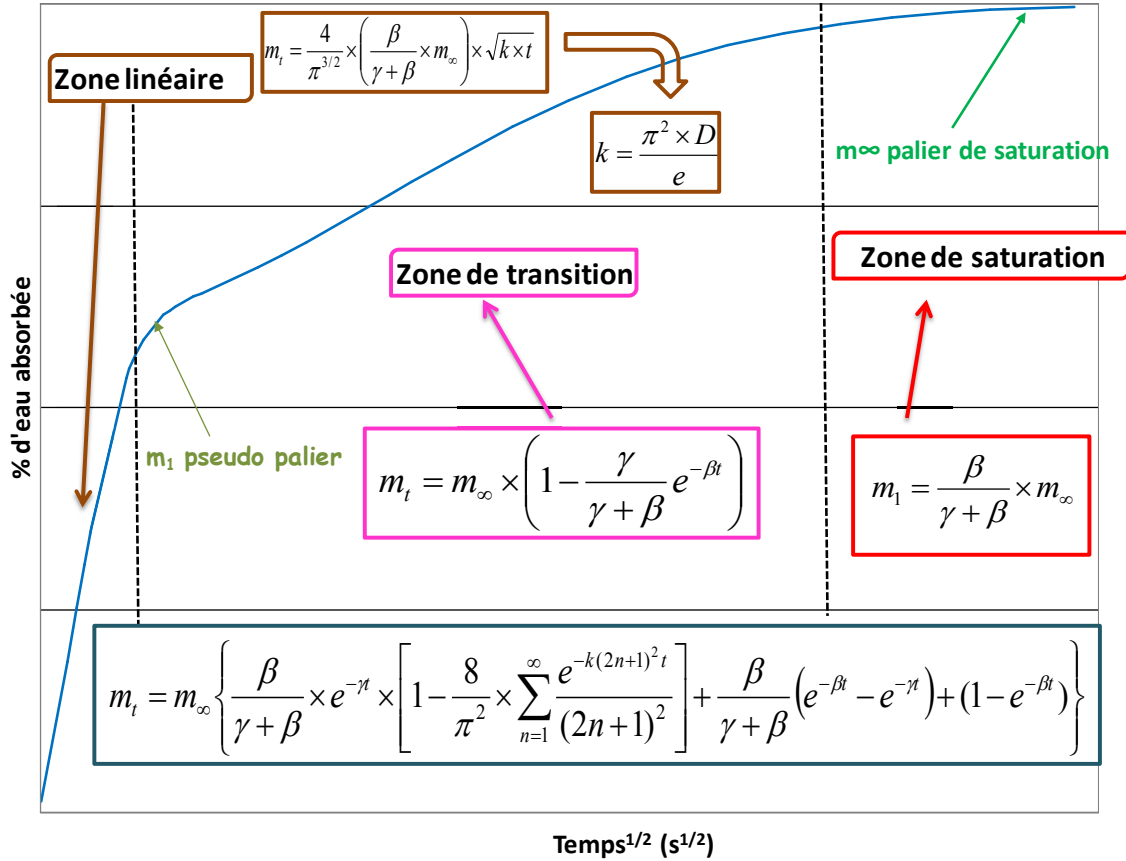


Figure B.III-19 : Modèle analytique de Langmuir, écriture simplifiée

Le suivi gravimétrique est effectué sur des films libres de FBE, obtenus par pulvérisation électrostatique de la peinture poudre sur une plaque en acier préchauffée à 220°C, sur laquelle un agent démoulant est appliqué au préalable. Les détails sur les conditions opératoires sont précisés en **Annexe IX**. La courbe de prise en eau du primaire **A**, ainsi que la courbe calculée analytiquement à partir du modèle de type Langmuir sont reportées sur la **Figure B.III-20**.

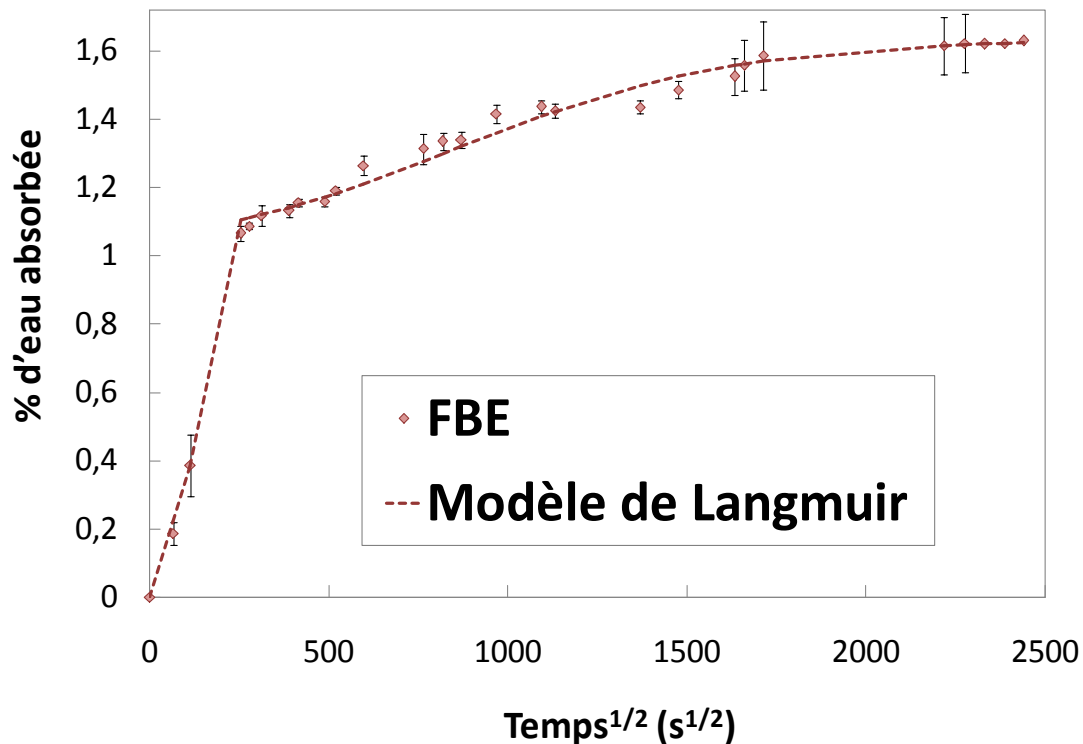


Figure B.III-20 : Evolution de la prise en eau du primaire époxy A durant immersion dans de l'eau déminéralisée à + 60°C et modélisation analytique de Langmuir

Le **Tableau B.III-3** précise le pourcentage d'eau à saturation et le coefficient de diffusion du FBE ainsi déterminés par le modèle de type Langmuir. Ces résultats seront utilisés comme données d'entrée pour la simulation numérique de la diffusion d'eau à travers la couche de FBE.

Matériau	Eau absorbée (%)	Coefficient de diffusion (m ² .s ⁻¹)
FBE	1,63	5.10 ⁻¹³

Tableau B.III-3 : Pourcentage d'eau à saturation et coefficient de diffusion du primaire époxy A

III.2. DIFFUSION DE L'EAU A TRAVERS LE REVETEMENT TRICOUCHES

III.2.1. CONDITIONS DU CALCUL

L'objectif de cette étude est d'estimer les temps d'arrivée de l'eau à l'interface acier/FBE. Un calcul de diffusion massique en 2D^{1/2} utilisant des éléments quadrangulaires à interpolation linéaire (DCAX4) est effectué. La géométrie modélisée est présentée sur la **Figure B.III-21**. La jonction entre l'acier et le FBE, mais également entre le FBE et le PE est toujours assurée par un contact de type « TIED ».

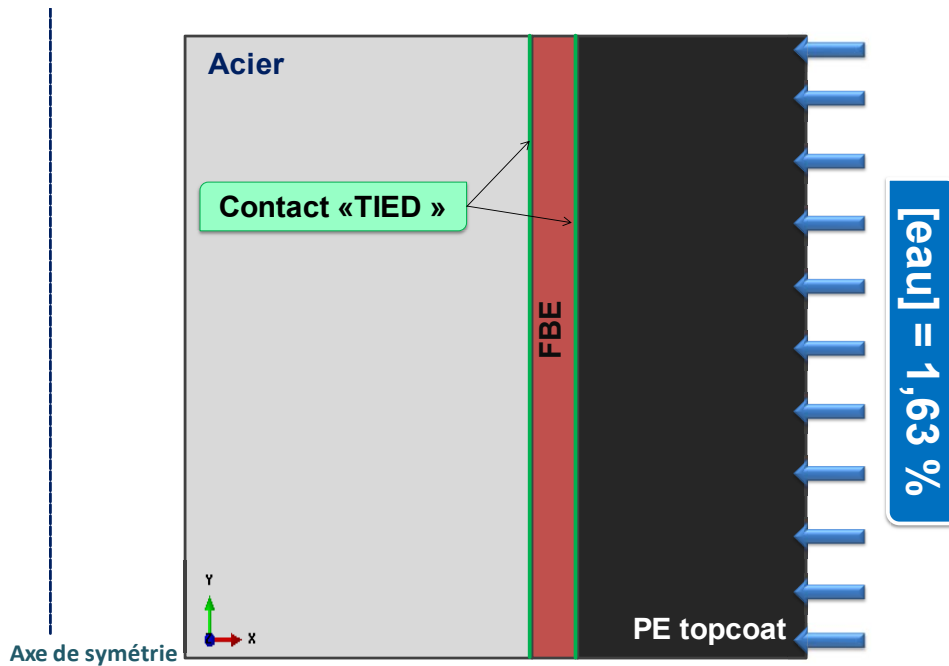


Figure B.III-21 : Contacts et conditions aux limites de la simulation numérique de la diffusion de l'eau à travers un pipeline revêtu

Pour modéliser la diffusion de l'eau dans le revêtement, une concentration constante en eau est imposée comme condition aux limites sur la surface extérieure de la couche en polyéthylène. Cette concentration (exprimée en %) correspond au pourcentage maximum d'eau que le revêtement tricouches pourrait absorber. La couche la plus sensible au vieillissement humide est la couche de FBE, avec 1,63% d'eau absorbée à saturation, en comparaison au PE qui n'absorbe que très peu d'eau ($\cong 0,06\%$). L'hypothèse que l'assemblage tricouches est exempt d'eau avant la modélisation est faite avec une concentration initiale en eau fixée à 0% dans l'assemblage. Le maillage est réalisé par la technique « Structured ». Il s'agit du maillage classiquement présenté dans la **Partie B, Chapitre I, Tableau B.I-3**.

III.2.2. DONNEES D'ENTREE

Dans un calcul de diffusion, seules les données sur la diffusivité et la solubilité des matériaux sont requises pour simuler la prise en eau du revêtement (**Tableau B.III-4**).

Matériaux	D (m ² /s)	Solubilité (kg/m ³)
Acier	10 ⁻³⁰	10 ⁻³⁰
FBE	5.10 ⁻¹³	1
PE	5.10 ⁻¹²	0,036

Tableau B.III-4 : Données d'entrée du modèle numérique simulant la diffusion de l'eau à travers un pipeline revêtu

Des valeurs arbitraires très faibles de coefficient de diffusion et de solubilité ont été attribuées à la couche en acier. Les coefficients de diffusion du FBE et du PE ont été déterminés à partir des modèles analytiques de Fick et de Langmuir. Les solubilités attribuées aux couches de PE et de FBE ont été déterminées par méthode inverse, de manière à ce que, à la fin du calcul, le pourcentage d'eau à saturation dans chacune des couches du revêtement corresponde au pourcentage d'eau à saturation mesuré par les essais de gravimétrie, soit 0,06% pour la couche de PE et 1,63% pour la couche de FBE.

III.2.3. RESULTATS : EVOLUTION DE LA PRISE EN EAU AU COURS DU TEMPS

La simulation numérique de la pénétration de l'eau au sein de l'assemblage tricouches immergé dans un environnement humide, composante primaire du processus de vieillissement accéléré de celui-ci est effectuée à partir des données sur les coefficients de diffusion et les masses à saturation du PE et du FBE obtenues par les essais de gravimétrie. La **Figure B.III-22** présente des exemples de cartographies de la distribution de l'eau au sein du revêtement tricouches au cours du temps. On y observe que l'eau pénètre progressivement dans l'assemblage à travers la couche de polyéthylène. Le PE absorbe peu d'eau à saturation ($\cong 0,06\%$). La surface de PE directement immergée dans l'eau est donc rapidement saturée.

Après 2 jours d'immersion, les premières molécules d'eau atteignent l'interface acier/FBE. Même si le coefficient de diffusion de l'eau dans le PE est 10 fois plus important que celui du FBE, comme le FBE absorbe une quantité d'eau presque 30 fois supérieure à celle du PE, après 6 jours d'immersion consécutifs, la quantité d'eau emmagasinée dans la couche de FBE devient plus importante que celle présente dans la couche de PE.

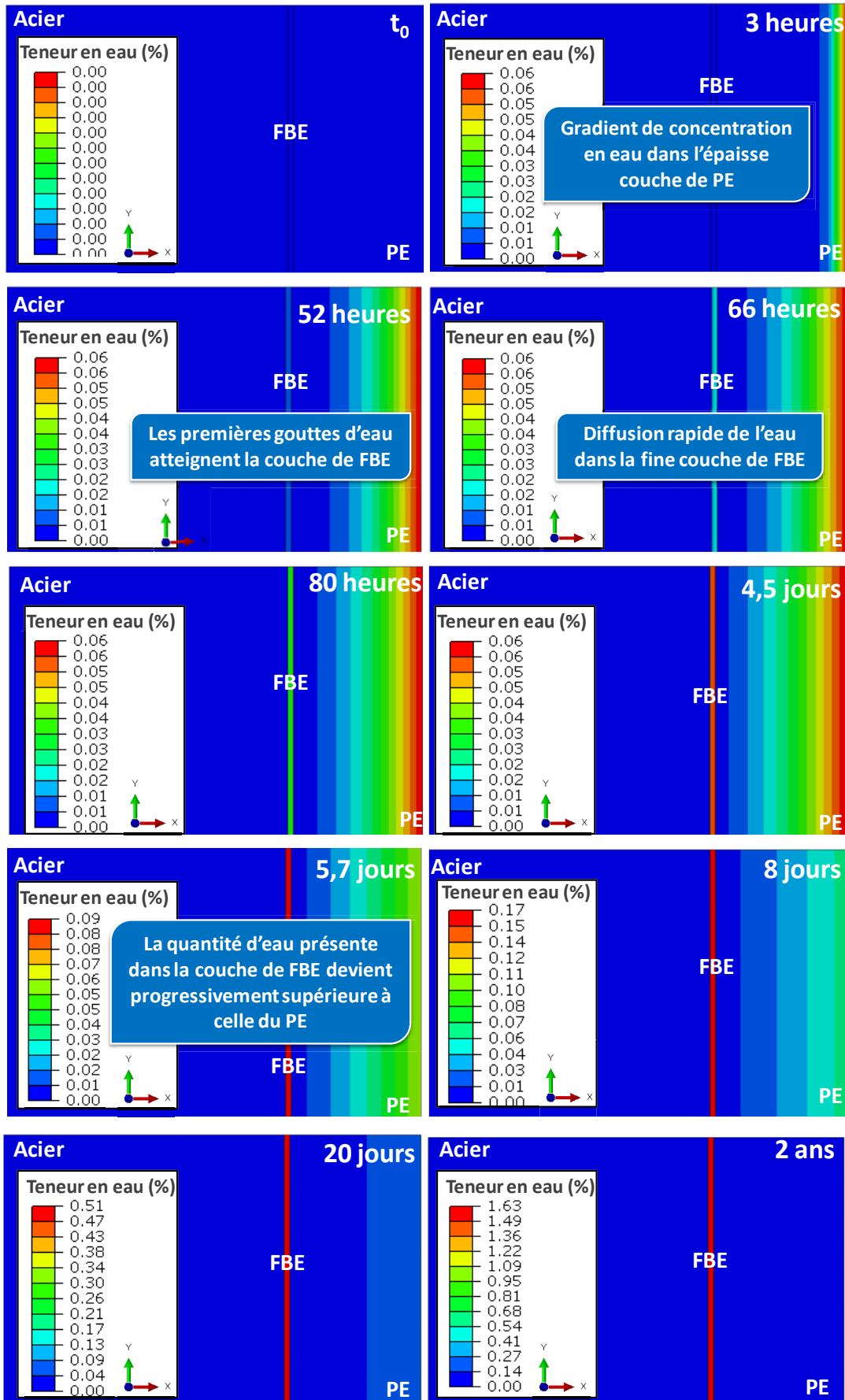


Figure B.III-22 : Evolution du front de diffusion de l'eau dans l'assemblage tricouches au cours du temps

Des temps caractéristiques de diffusion de l'eau à travers le revêtement peuvent être calculés à partir de l'écriture simplifiée du modèle analytique de Fick (**Figure B.III-16**). Aux temps courts, l'expression simplifiée de la prise en eau d'un film libre en fonction du temps est donnée par l'**Equation B.III-16**.

$$\frac{\Delta M_t}{M_o} = \frac{\Delta M_\infty}{M_o} \times \sqrt{\frac{16 \times D}{\pi}} \times \frac{\sqrt{t}}{e} \quad \text{Equation B.III-16}$$

A saturation, $\Delta M_t = \Delta M_\infty$, Une expression approchée du temps de saturation (t_{sat}) d'un film libre est donnée par l'**Equation B.III-17**.

$$t_{sat} = \frac{\pi \cdot e^2}{16 \cdot D} \quad \text{Equation B.III-17}$$

Le temps caractéristique de diffusion de l'eau à travers un revêtement supporté ($t_{dif-sup}$) d'épaisseur $h=e/2$ peut être calculé à partir de l'**Equation B.III-17**. Son expression est donnée par l'**Equation B.III-18**.

$$t_{dif-sup} = \frac{\pi \cdot e^2}{4 \cdot D} \quad \text{Equation B.III-18}$$

Les temps caractéristiques de diffusion de l'eau à travers le PE et le FBE ont été calculés à partir de l'**Equation B.III-18** et les valeurs sont données dans le **Tableau B.III-5**.

	e (m)	D (m ² /s)	temps de caractéristiques de diffusion: $\pi e^2/(4D)$		
			temps (s)	temps (heures)	temps (jours)
PE	0,0034	5E-12	1,8.10 ⁶	504	21
FBE	0,00015	5E-13	3,5.10 ⁴	10	0,4

Tableau B.III-5 : Temps caractéristiques de diffusion de l'eau dans les couches de PE et de FBE; calculs effectués à partir de l'expression analytique simplifiée de Fick

La **Figure B.III-22** montre que dès que les premières molécules d'eau atteignent l'interface PE/FBE, l'eau diffuse rapidement à travers la fine couche de FBE, ce qui est cohérent avec les temps caractéristiques de diffusion de quelques heures calculés par le modèle analytique simplifié de Fick (**Tableau B.III-5**). Les temps caractéristiques de diffusion de l'eau à travers la couche de PE calculés à partir du modèle analytique de Fick sont plus longs (21 jours) du fait de son épaisseur et de son coefficient de diffusion (cf. **Equation B.III-18**). Le modèle numérique montre un fort gradient de concentration en eau entre la surface externe de la couche de PE immergée dans l'eau et sa surface interne en contact avec le FBE, avec une

concentration en eau maximale sur la surface extérieure du PE immergée dans l'eau (**Figure B.III-22**). L'épaisse couche de polyéthylène n'empêche pas la diffusion de l'eau, néanmoins elle ralentit la propagation de l'eau à travers l'assemblage tricouches. Un comportement analogue était calculé lors de la simulation numérique du refroidissement à l'eau de l'assemblage, suite à l'application à haute température du revêtement tricouches. De par ses propriétés isolantes, un fort gradient thermique était calculé dans l'épaisse couche de PE, qui ralentissait finalement le processus global de refroidissement de l'assemblage.

La **Figure B.III-23** trace les évolutions de teneur en eau dans les couches de PE et de FBE d'un pipeline revêtu et exposé à un environnement humide durant cinquante ans. Au cours du vieillissement humide, les quantités d'eau absorbées dans chacune des couches du revêtement augmentent progressivement pour atteindre leurs masses à saturation.

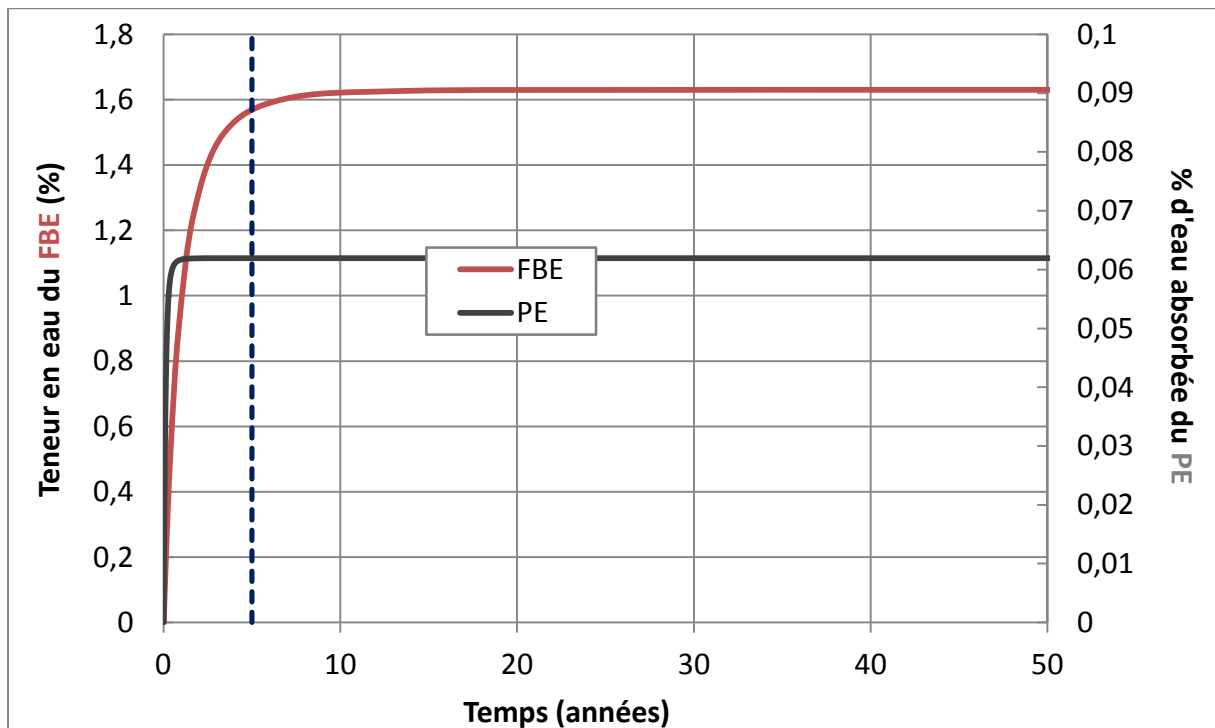


Figure B.III-23: Résultat numérique concernant l'évolution de la teneur en eau des différentes couches du revêtement tricouches appliqué sur un pipe en acier et exposé à un environnement humide.

Près de l'interface PE/FBE, le modèle numérique prévoit que la couche de PE aura absorbée 80% de sa teneur en eau à saturation, après 70 jours environ d'immersion continue unidirectionnelle de la canalisation revêtue dans de l'eau. Une durée de deux ans est nécessaire pour que la couche de FBE absorbe 80% de sa teneur en eau à saturation près de l'interface acier/FBE. Après des durées respectives de 145 jours et de 7 ans d'immersion, près des interfaces de l'assemblage, les couches de PE et de FBE contiendraient 98% de leurs teneurs en eau à saturation.

Il n'est pas possible expérimentalement de suivre les prises en masses respectives au cours du temps de chacune des couches du revêtement d'un tube revêtu, dont la surface externe en PE serait immergée dans de l'eau. Nous ne disposons donc pas d'éléments expérimentaux permettant d'apprécier la crédibilité des temps de diffusion de l'eau dans l'assemblage tricouches calculés par le modèle numérique. En revanche, le suivi de la prise en masse d'une plaque mince immergée dans de l'eau, tel que cela est effectué dans les essais de gravimétrie peut aussi être simulé sur AbaqusTM. La comparaison entre les courbes expérimentales et numériques de prise en eau de plaques minces de PE ou de FBE permettra de mieux estimer l'écart entre les temps de diffusions réels et les temps de diffusion obtenus par le calcul numérique.

Ainsi, les essais de gravimétrie effectués sur des plaques minces de PE et de FBE ont été simulés à l'aide du logiciel AbaqusTM. Un calcul de diffusion massique en 2D utilisant des éléments quadrangulaires à interpolation linéaire (DC2D4) est effectué. La géométrie modélisée est présentée sur la **Figure B.III-24**. Les épaisseurs des plaques de FBE de PE sont respectivement égales à environ 500 μm et 6 mm, tandis que leurs largeurs sont de l'ordre de 50 et 30 mm.

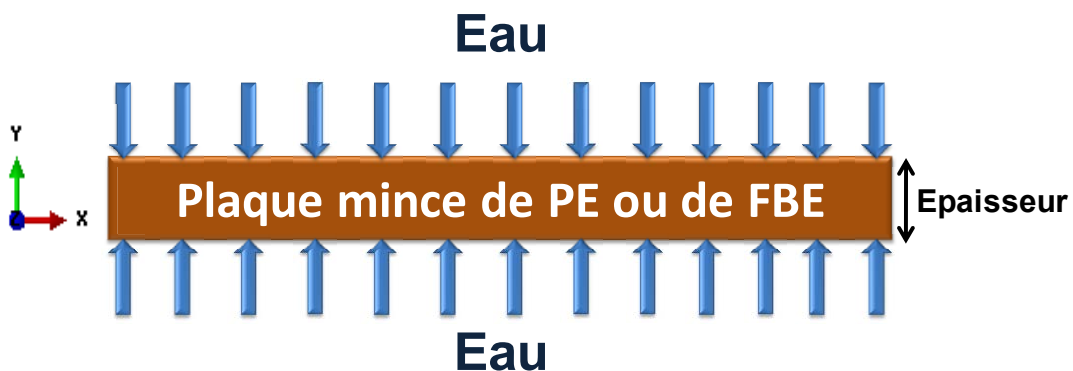


Figure B.III-24 : Géométrie modélisée pour la simulation numérique de la diffusion unidirectionnelle de l'eau dans une plaque mince de PE ou de FBE

Le maillage est réalisé par la technique « Structured ». La discrétisation de la géométrie a été réalisée manuellement sur chacun des segments par le choix du nombre de nœuds, avec 5 nœuds dans l'épaisseur et 500 nœuds sur les cotés. La concentration initiale en eau est fixée à 0%. Une concentration constante en eau est imposée comme condition aux limites sur les côtés de la plaque, de manière à ce que la masse à saturation calculée par le modèle numérique corresponde à la masse à saturation mesurée expérimentalement. Les données d'entrée concernant la diffusivité et la solubilité du PE ou du FBE sont les mêmes que celles utilisées pour la simulation numérique de la diffusion de l'eau à travers l'assemblage tricouches et sont précisées dans le **Tableau B.III-4**.

Les **Figure B.III-25** et **Figure B.III-26** comparent les courbes expérimentales de prise en eau de plaques minces de PE ou de FBE aux courbes numériques obtenues à l'aide du logiciel Abaqus™.

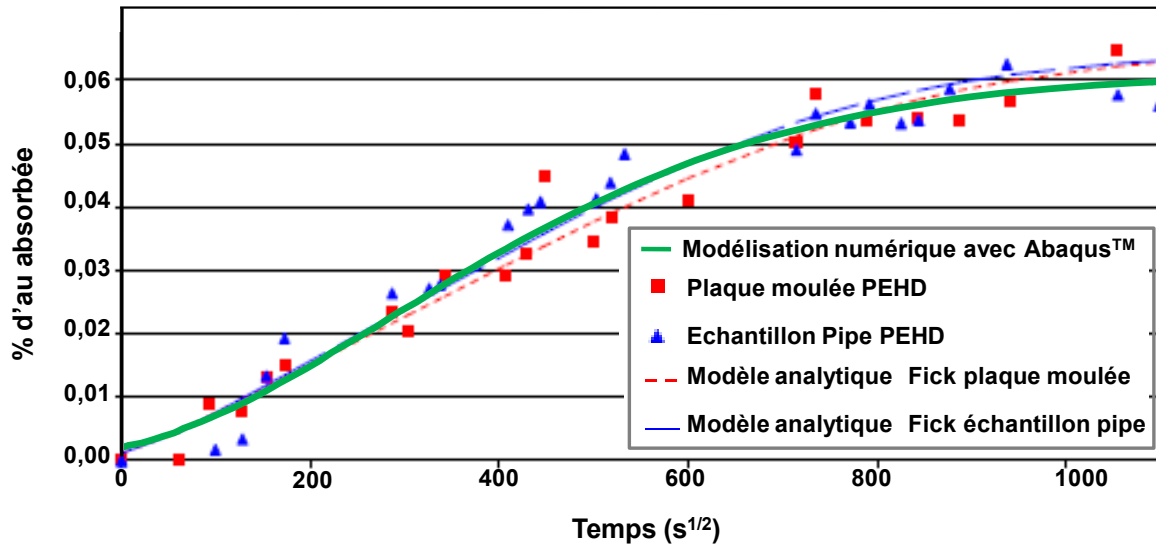


Figure B.III-25 : Comparaison entre la courbe expérimentale de prise en eau de plaques minces de polyéthylène durant immersion dans de l'eau désionisée à + 60°C [6] aux courbes calculées à partir du modèle analytique de Fick [6] et du modèle numérique sous ABAQUS™

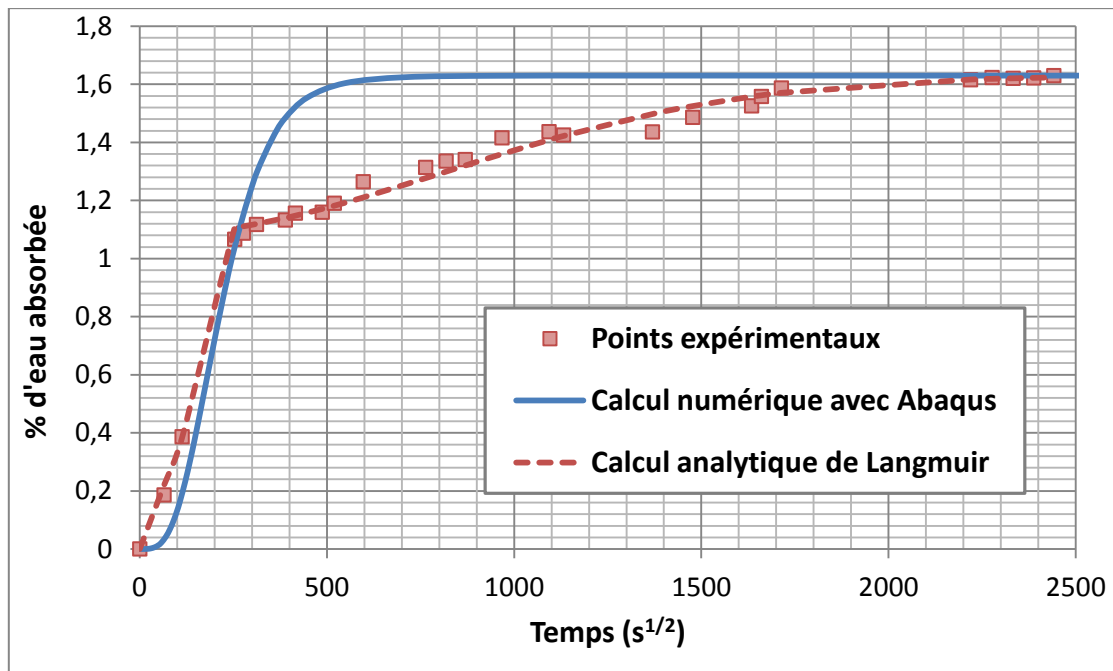


Figure B.III-26 : Comparaison entre la courbe expérimentale de prise en eau de plaques minces du primaire époxy A durant immersion dans de l'eau déminéralisée à + 60°C aux courbes calculées à partir du modèle analytique de Langmuir et du modèle numérique sous ABAQUS™

Le modèle numérique s'appuie sur un comportement fickien de l'eau dans le revêtement, la cinétique de diffusion de l'eau dans PE est donc bien décrite. Par contre, les cinétiques de diffusion de l'eau dans le FBE sont surestimées.

La **Figure B.III-26** montre que pour un pourcentage d'eau inférieur à 1,1%, les cinétiques de diffusion expérimentale et numérique de l'eau dans la plaque mince de FBE sont comparables. Par contre, au-delà de ce pseudo-palier de saturation, le comportement du FBE s'éloigne du comportement fickien et la cinétique réelle d'absorption d'eau est plus lente. Après environ 3 jours d'immersion ($\cong 500 \text{ s}^{1/2}$) en eau déminéralisée, la prise en eau réelle du FBE est de 1,2%, tandis qu'un pourcentage en eau de 1,6% est calculé par AbaqusTM, soit une surestimation de la prise en eau réelle d'un facteur 1,3. Après environ 6 jours d'immersion ($\cong 730 \text{ s}^{1/2}$), 80% de la teneur en eau à saturation du FBE ($\cong 1,3\%$) sont effectivement atteints. Après cette même durée, le modèle numérique prévoit déjà une saturation quasi complète de la plaque FBE.

Comme le modèle numérique rend bien compte de la prise en eau réelle d'un film libre de PE, la cinétique de diffusion de l'eau calculée par le modèle numérique à travers la couche de PE d'un revêtement tricouches appliqué peut être considérée, en première approximation, comme proche de la réalité. Les premières molécules d'eau arriveraient donc à l'interface PE/FBE après environ 66 heures ($\cong 3$ jours) d'immersion de l'assemblage tricouches (cf. **Figure B.III-22**). Les différences de cinétique de diffusion entre le modèle numérique et la courbe expérimentale de prise en eau d'un film libre de FBE peuvent aussi être extrapolées à l'étude numérique de prise en eau du FBE d'un revêtement tricouches appliqué. Ainsi, dès que les premières molécules eau arriveraient à l'interface PE/FBE, l'eau diffuserait en quelques heures à travers la fine couche de FBE pour atteindre l'interface acier/FBE (cf. **Figure B.III-22**), et pour des pourcentages en eau inférieurs à 1%, les cinétiques de diffusion calculées seraient représentatives de la réalité (cf. **Figure B.III-26**).

Cependant, il est important de noter qu'il existe des différences en termes de cinétique de diffusion entre un film libre et un revêtement appliqué. La diffusion sur films libres peut être modifiée par rapport à celle des revêtements supportés, en raison notamment de la présence de contraintes internes dans le revêtement. Un matériau en compression voit sa diffusion ralentir, alors qu'un matériau en traction la voit accélérer [11-13]. Or, nous avons montré que selon la température de service, le revêtement pouvait être en traction ou en compression (cf. **Figure B.III-5 d, e, f**). Les cinétiques de diffusion de l'eau à travers le revêtement seront donc probablement modifiées. Il a aussi été mis en évidence que la cinétique de diffusion de l'eau dans un joint collé était plus rapide que dans l'adhésif massique [14]. Ces différences peuvent être attribuées à la proximité du métal qui contraint le retrait de l'époxy durant l'étape de réticulation. Près de l'interface, le coefficient de dilatation de l'époxy serait donc modifié et conduirait à des structures moins denses, d'où des cinétiques de diffusion plus rapides. Par ailleurs, selon le sens de l'extrusion du PE

(extrusion longitudinale ou transversale), les chaînes du polyéthylène peuvent s'orienter et modifier la cinétique de diffusion de l'eau dans cette couche. Le modèle numérique donne alors uniquement des ordres de grandeur sur les cinétiques de diffusion de l'eau à travers le revêtement de l'assemblage tricouches.

Après par exemple 5 jours d'immersion de l'assemblage tricouches, près de l'interface acier/FBE, la prise en eau calculée dans la couche de FBE est de 0,01%. Par ailleurs Legghe et al. [15] ont corrélé les phénomènes de perte d'adhérence d'assemblages acier/FBE aux temps d'arrivée de l'eau à l'interface. Il est mis en évidence, que pour des épaisseurs de FBE inférieures à 250 μm , les temps où une perte d'adhérence est mesurée, correspondent aux temps d'arrivée de l'eau à l'interface acier/FBE. Pour des épaisseurs de FBE de 150 μm , l'adhérence initiale mesurée par des essais d'adhérence par arrachement est supérieure à 10 MPa, et cette adhérence est maintenue durant les 16 premières heures d'immersion dans de l'eau désionisée à +60°C. L'adhérence diminue ensuite de manière drastique et atteint 8 MPa après 18h d'immersion, puis 4 MPa après 20h d'immersion. Après 22 heures d'immersion, l'adhérence résiduelle du FBE appliquée sur des substrats en acier polis miroir est nulle, tandis que la rugosité des substrats sablés permet de maintenir une adhérence résiduelle de 2 MPa. Donc, l'arrivée de l'eau à l'interface acier/FBE même en faible proportion combinée aux contraintes internes au sein du pipeline revêtu, constituent des facteurs critiques pour la durabilité de l'assemblage tricouches.

Cette étude a donc permis de déterminer les données d'entrée concernant la solubilité des couches de FBE et de PE, qui simulent les prises en eau distinctes des différentes couches du revêtement. La couche de PE qui absorbe très peu d'eau (0,06%) n'empêche pas la diffusion de l'eau, mais ralentit la propagation de l'eau à travers le revêtement tricouches. D'après le modèle numérique, les premières molécules d'eau atteignent l'interface PE/FBE après trois jours d'immersion consécutifs. Par la suite, seulement quelques heures sont suffisantes pour que l'eau diffuse à travers la fine couche de FBE et atteigne l'interface acier/FBE. L'arrivée de l'eau à cette interface est particulièrement critique vis à vis de la durabilité de l'assemblage tricouches car les pertes d'adhérence du revêtement sont directement corrélées aux temps d'arrivées de l'eau à l'interface acier/FBE [6, 15].

III.3. IMPACT DE L'EAU SUR LES CONTRAINTES RESIDUELLES AU SEIN D'UN PIPELINE EN SERVICE

III.3.1. CONDITIONS DU CALCUL

L'objectif de cette étude est de quantifier l'impact de la prise en eau sur les contraintes résiduelles au sein d'un pipeline revêtu en fonctionnement. Le couplage diffusion/mécanique n'est pas présent dans le code AbaqusTM. Toutefois, il est possible de

faire l'analogie entre la thermique et la diffusion. En effet, il existe une similitude entre les équations de la chaleur (**Equation B.III-19**) et les équations de la diffusion (**Equation B.III-20**) qui va permettre de modéliser une concentration en eau dans le revêtement à une température donnée et où λ est la conductivité thermique du matériau, ρ sa masse volumique, C_p sa capacité thermique massique et D_T sa diffusivité thermique.

$$\frac{\lambda}{\rho \cdot C_p} \times \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{avec} \quad \frac{\lambda}{\rho \cdot C_p} = D_T$$

Equation B.III-19 : Equation de la Chaleur 1D

$$D \times \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t}$$

Equation B.III-20 : Loi de Fick 1D

Dès lors, un calcul thermomécanique couplé en $2D^{1/2}$ utilisant des éléments quadrangulaires à interpolation linéaire et réduction des points d'intégration (CAX4RT) est réalisé. La géométrie modélisée est la même que celle présentée dans le **Chapitre I, Figure B.I-8**. Le maillage est réalisé par la technique « Structured ». Il s'agit du maillage classique présenté dans la **Partie B, Chapitre I, Tableau B.I-3**. Le chargement, les contacts et les conditions aux limites appliquées sont décrits sur la **Figure B.III-27**.

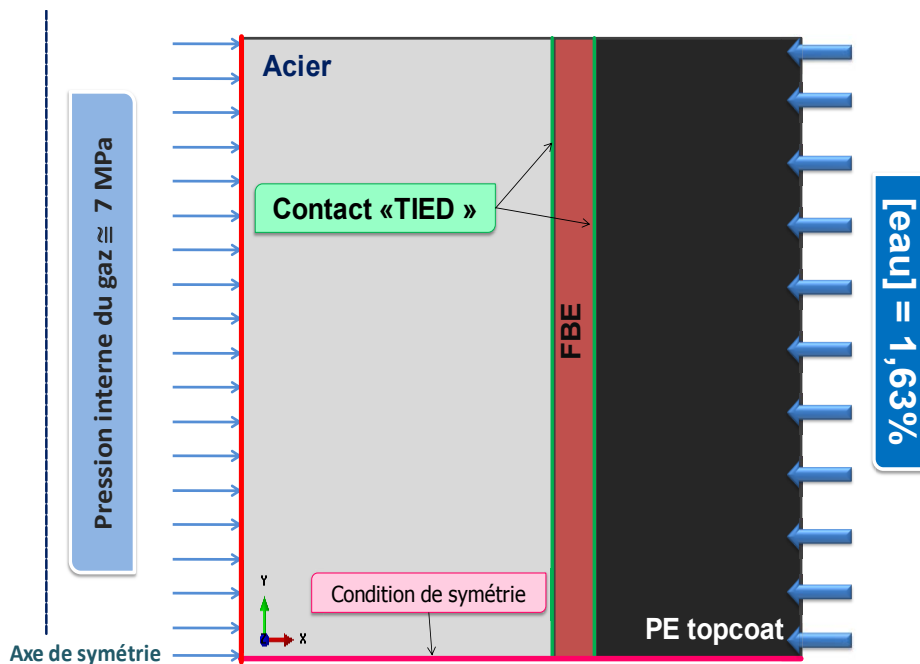


Figure B.III-27 : Chargement et conditions aux limites du processus de diffusion de l'eau à travers le revêtement tricouches d'un pipeline en fonctionnement

Les jonctions entre l'acier et le FBE, mais également entre le FBE et le PE sont toujours assurées par un contact de type « TIED ». Une pression interne de 6,77 MPa est maintenue sur la surface interne du tube en acier. La concentration initiale en eau de l'assemblage est

fixée à 0%. Pour simuler la diffusion de l'eau à travers l'assemblage, une concentration en eau de 1,63% est imposée sur la surface extérieure de la couche de polyéthylène.

Trois calculs sont effectués. Dans l'étape initiale du calcul, les états de contraintes générés après mise en service du pipeline sont importés et définissent l'état initial du calcul (**Figure B.III-4** et **Figure B.III-5**). Les très faibles déformations induites par la pression et les températures de service sont négligées dans ce cas. La durée du calcul est fixée à 50 ans, durée de vie minimale attendue pour ces types d'assemblages en fonctionnement.

III.3.2. DONNEES D'ENTREE

La couche de polyéthylène absorbant très peu d'eau, nous supposerons donc que son module d'Young reste constant avec la prise en eau.

Les évolutions des modules d'Young des FBE au cours du vieillissement humide ont été mesurées par des essais statiques de mini-traction à l'aide du DMA Q800 de TA Instruments, avec l'outil tension (**Figure B.III-28**). Des films libres de FBE ont été immergés dans de l'eau déminéralisée à +60°C. Ils ont été prélevés après différents temps de vieillissement et pesés, de manière à déterminer la prise en eau du film. Ils ont ensuite été caractérisés par des essais de mini-traction, de manière à déterminer le module d'Young du film vieilli.

Un protocole expérimental a été mis au point. Les essais sont effectués en taux de déformation (DMA strain rate), avec le mode « Tension Film ». Les échantillons ont une longueur de 25 mm environ, une largeur de $3 \pm 0,5$ mm et une épaisseur de 220 ± 30 μm . Une force initiale de 0,001 N et un déplacement initial de 50 μm sont imposés à l'échantillon. Les essais sont effectués à température ambiante à une vitesse de 20 $\mu\text{m}/\text{min}$, jusqu'à la rupture du matériau. 6 essais sont réalisés à chaque prélèvement.

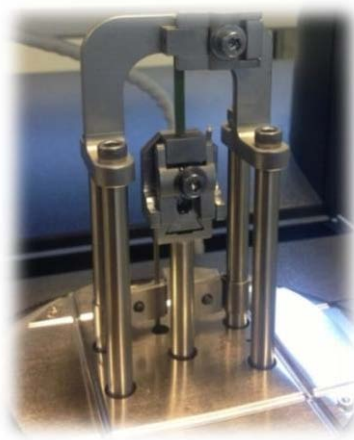


Figure B.III-28 : Photo d'un échantillon de FBE mis en position dans l'outil de tension pour la réalisation d'un essai de mini-traction

La **Figure B.III-29** montre l'évolution du module d'Young du FBE **A** au cours du vieillissement. Les écarts-types mesurés sont importants, néanmoins on observe que le module d'Young du FBE tend à diminuer avec la prise en eau. A saturation, le FBE a perdu environ 20% de ses propriétés mécaniques initiales.

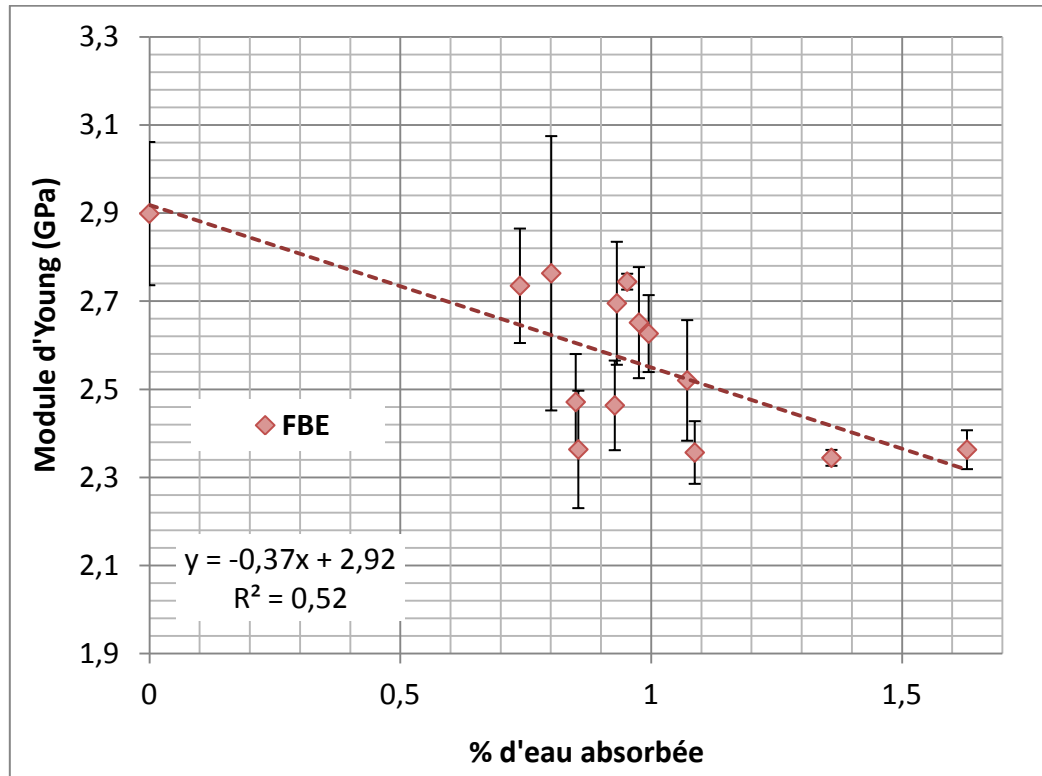


Figure B.III-29 : Evolution du module d'Young du primaire époxy A en fonction de sa prise en eau

L'utilisation d'un modèle de calcul thermique impose de renseigner les paramètres permettant de résoudre l'équation de la chaleur (cf. **Equation B.III-19**) : la conductivité thermique (λ), la capacité thermique massique (C_p) et la masse volumique (ρ). L'ensemble de ces paramètres a été renseigné afin de traduire numériquement la valeur de coefficient de diffusion de prise en eau (D). Les paramètres de diffusivité et de solubilité sont les mêmes que ceux du **Tableau B.III-4**. Les autres paramètres implémentés dans les modèles numériques sont présentés dans le **Tableau B.III-6**.

Matériaux	D (m ² /s)	E (GPa)	ν	α (K ⁻¹)	Concentration (%)
Acier	10 ⁻³⁰	210	0,3	0	10 ⁻³⁰
FBE	5.10 ⁻¹³	f(% d'eau)	0,33	0,001	1
PE	5.10 ⁻¹²	0,64	0,42	10 ⁻¹⁰	0,036

Tableau B.III-6 : Paramètres d'entrée utilisés pour la résolution numérique du couplage diffusion-mécanique

Dans le couplage diffusion-mécanique, α représente désormais le gonflement des matériaux. Les valeurs de gonflement sont fixées de manière arbitraire, étant donné que les faibles prises en eau du PE ou de FBE n'induisent pas des variations significatives du volume des échantillons permettant la mesure expérimentale d'un taux de gonflement.

III.3.3. RESULTATS DU CALCUL

Tout comme dans l'étude de l'influence de la pression et des températures de service, l'étude se focalisera sur les contraintes interfaciales loin des extrémités du pipe revêtu pour s'affranchir des phénomènes d'effet de bord non présents dans le cas réel.

La **Figure B.III-30** présente l'évolution des contraintes aux interfaces acier/FBE et PE/FBE, après mise en service du pipeline, avec une température interne du gaz de 60°C, ainsi qu'après vieillissement humide de ce même pipeline en service durant 50 ans.

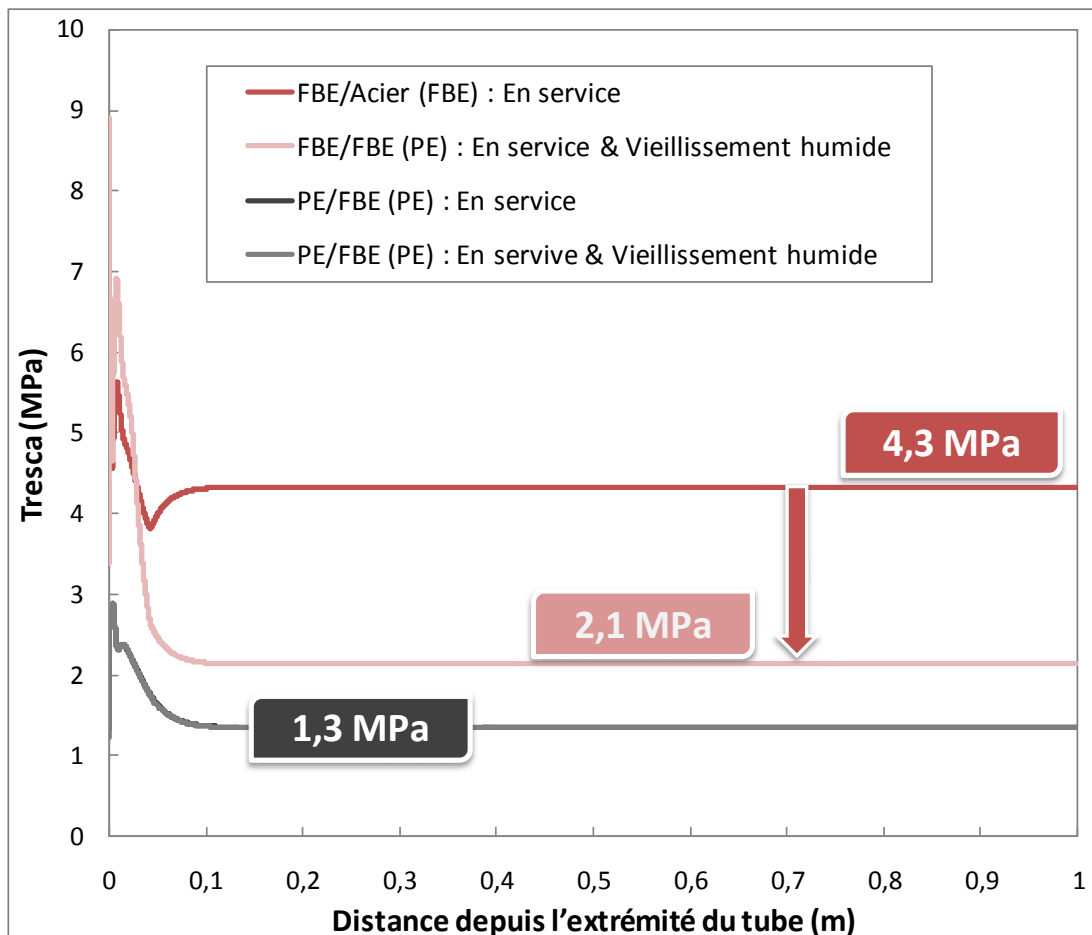


Figure B.III-30 : Contraintes résiduelles aux interfaces acier/FBE et PE/FBE après mise en service de l'assemblage tricouches avec une température interne du gaz de 60°C, puis vieillissement humide du pipeline revêtu durant 50 ans.

Au cours du vieillissement humide, les contraintes résiduelles relevées dans la couche de PE près de l'interface PE/FBE ne sont presque pas modifiées, ce qui est cohérent avec la très faible prise en eau de la couche de PE. En revanche, les contraintes résiduelles relevées près de l'interface acier/FBE dans la couche de FBE diminuent au cours du vieillissement humide de 4,3 à 2,1 MPa.

Au cours du vieillissement humide, la couche d'époxy est progressivement plastifiée par l'eau, d'où la diminution de son module d'élasticité au cours du vieillissement (**Figure B.III-29**). La plastification du revêtement entraîne alors une augmentation de la mobilité des chaînes polymères, et induit une relaxation partielle des contraintes interfaciales au cours du temps.

Les **Figure B.III-31** et **Figure B.III-32** font un bilan de l'évolution des contraintes calculées aux interfaces acier/FBE et PE/FBE d'un pipe revêtu à partir du modèle thermo-viscoélastique. Les niveaux de contraintes résiduelles sont comparés à l'issue d'étapes clés du cycle de vie d'un pipeline, à savoir la mise en œuvre du revêtement tricouches, avec notamment la simulation numérique des étapes de refroidissement à l'eau puis à l'air, les périodes de stockage avec la simulation de l'évolution des contraintes internes au cours du temps, la mise en service du pipeline et enfin le vieillissement humide de l'assemblage.

Dans la plupart des cas, les contraintes résiduelles les plus importantes près de l'interface PE/FBE sont calculées durant les étapes de refroidissement de l'assemblage, suite à la mise en œuvre du revêtement tricouches et sont de l'ordre de 7 MPa (**Figure B.III-31**). La forte capacité de relaxation du polyéthylène permet une relaxation d'environ 75% au cours du temps des contraintes internes qui deviennent inférieures à 2 MPa après une année de stockage de l'assemblage à l'air ambiant. En service, la pression exercée par le gaz sur la surface interne du tube métallique, combinée au différentiel de température entre le sol et le gaz, favorisent les phénomènes de cisaillement à l'interface. Les contraintes résiduelles peuvent alors varier entre 1 et 13 MPa. Par ailleurs, dans une moindre mesure, la relaxation des contraintes du PE se poursuit. La sollicitation en cisaillement de l'interface PE/FBE est d'autant plus forte que la température interne du gaz circulant à l'intérieur de la canalisation est faible. Enfin, la couche de PE absorbe une très faible quantité d'eau ($\cong 0,06\%$), aussi l'eau n'a quasiment pas d'impact sur les contraintes résiduelles dans cette couche. Par contre, le PE laisse diffuser l'eau, qui atteint la couche de FBE plus hydrophile, et dont l'état de contraintes internes est alors modifié au cours du vieillissement humide.

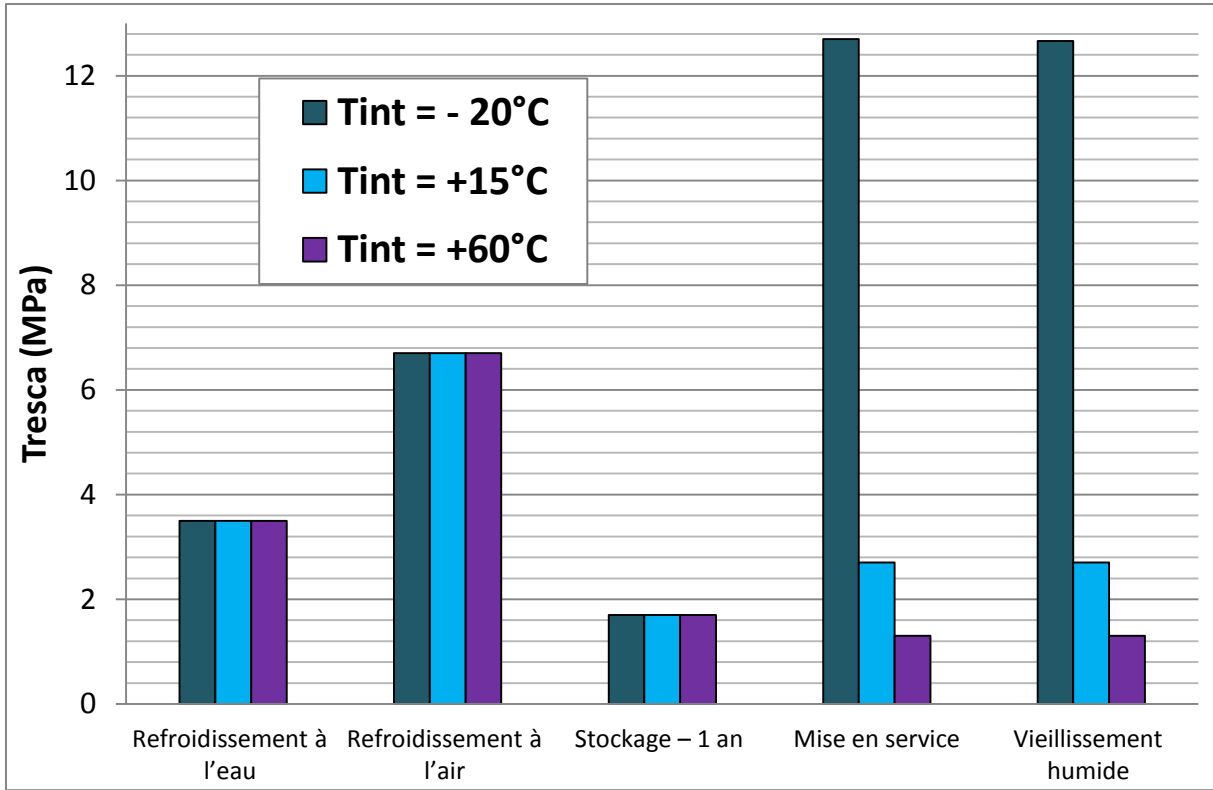


Figure B.III-31 : Evolutions des contraintes résiduelles à l'interface PE/FBE durant le cycle de vie d'un pipeline revêtu par le revêtement tricouches; calculs effectués avec un modèle thermo-viscoélastique

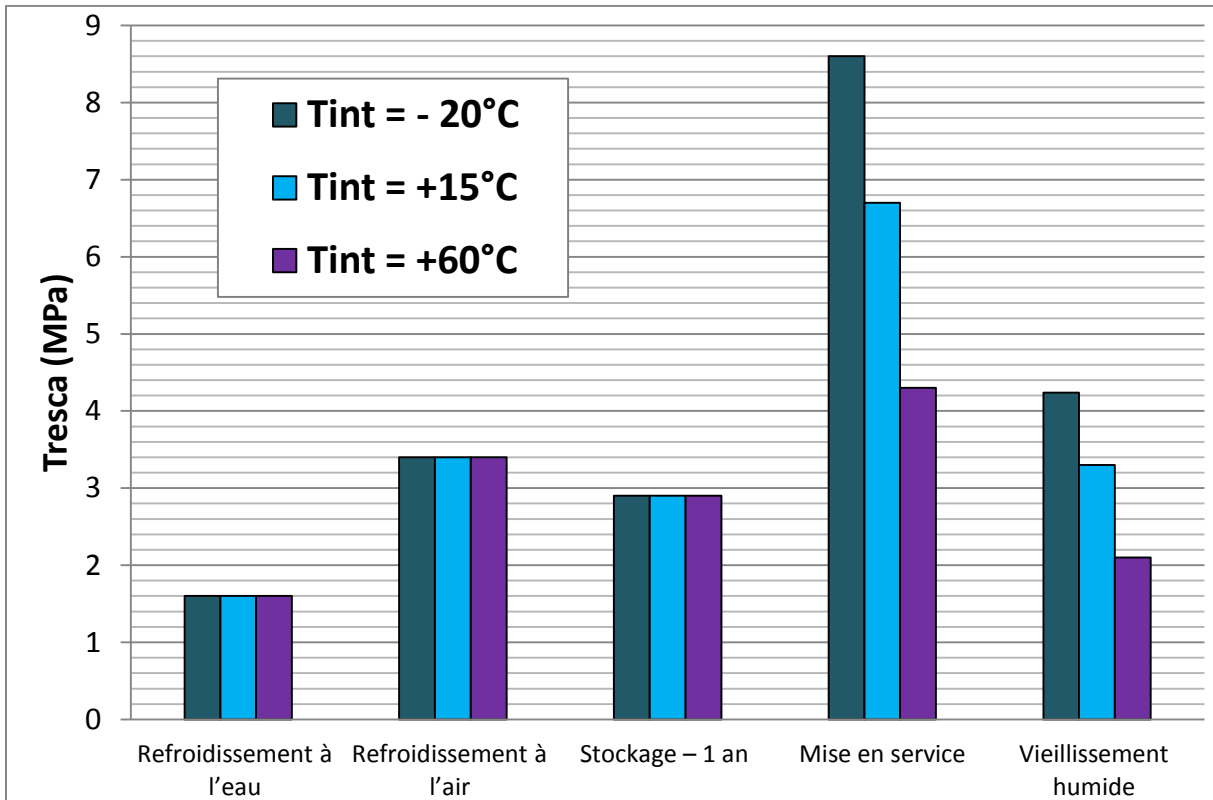


Figure B.III-32 : Evolutions des contraintes résiduelles à l'interface acier/FBE durant le cycle de vie d'un pipe revêtu par le revêtement tricouches; calculs effectués avec un modèle thermo-viscoélastique

Les calculs montrent que les niveaux de contraintes les plus critiques à l'interface acier/FBE sont atteints en service et varient entre 4 et 9 MPa, suivant les conditions de température auxquelles sont exposées le pipeline (**Figure B.III-32**). La diffusion de l'eau à travers le FBE induit une relaxation d'environ 50% et les contraintes résiduelles près de l'interface acier/FBE varient alors entre 2 et 5 MPa.

IV. CONCLUSION

Cette étude a permis de mettre en évidence que des contraintes internes étaient bien présentes dans la canalisation revêtue et les niveaux de contraintes ont pu être quantifiés au cours de différentes étapes clés du cycle de vie d'un pipeline.

A l'interface acier/FBE, identifiée comme le lieu privilégié du décollement potentiel du revêtement tricouches, les calculs montrent que c'est bien durant le fonctionnement du pipeline que les niveaux de contraintes internes les plus critiques y sont atteints. Ils sont de l'ordre de 4 à 9 MPa suivant les conditions de pression et de température auxquelles l'assemblage est soumis. Par ailleurs, un prélèvement de revêtement tricouches sur un pipeline en service dont le revêtement n'était plus adhérent a permis de valider que des niveaux de contraintes de 4-5 MPa étaient représentatifs des niveaux réels de contraintes au sein du revêtement.

Dans un environnement sec, les contraintes internes seules ne peuvent pas expliquer les phénomènes de décollement observés sur des pipelines en service. En effet les contraintes calculées aux interfaces acier/FBE et PE/FBE sont respectivement inférieures à 9 et 13 MPa, alors que les résistances en cisaillement initiales du PE ou du FBE sont de l'ordre de 25-30 MPa. En revanche en environnement humide, la dégradation progressive des liaisons interfaciales acier/FBE combinée aux contraintes résiduelles au sein de l'assemblage sont potentiellement responsables des cas de décollement prématuré du revêtement tricouches constatés sur des pipelines en service.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **Shashi Menon E.** *Pipeline Planning and Construction Field Manual*. Elsevier, Oxford, **2011**.
- [2] **Cardarelli F.** *Materials Handbook –A concise desktop reference 2nd edition*. Springer-Verlag, London, 2008.
- [3] **Peet MJ, Hasan HS, Bhadeshia HKDH.** *Prediction of thermal conductivity of steel*. International Journal of heat and Mass transfer, **2011**, 54, 2602-2608.
- [4] **Khonakdar HA, Morshedian J, Wagenknecht U, Jafari SH.** *An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene*. Polymer, **2003**, 44, 4301-4309.
- [5] **Ladizesky NH, Ward IM.** *Shear Strength of highly drawn linear polyethylene sheets*. Journal of Materials Science, **1988**, 23, 72-82.
- [6] **Legghe E.** *Etude des paramètres et des mécanismes conditionnant l'adhérence entre un primaire epoxy et un substrat acier : cas des revêtements tricouches de pipelines*. Thèse de l'Université du Sud Toulon Var, **2009**.
- [7] **Crank J.** *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, **1983**.
- [8] **Bunsell AR, Bonniau P.** *A Comparative Study of Water Absorption Theories Applied to Glass Epoxy Composites*. Journal of Composite Materials, **1981**, 15, 272-293.
- [9] **Apicella A, Nicolais L, Astarita G, Drioli E.** *Hygrothermal History Dependence of Moisture Sorption Kinetics in Epoxy Resins*. Polymer Engineering and Science, **1981**, 21, 2755-2762.
- [10] **Carter HG, Kibler KG.** *Langmuir-type model for anomalous moisture diffusion in composite resins*. Journal of Composite Materials, **1978**, 12, 118-131.
- [11] **Fahmy AA, Hurt JC.** *Stress Dependence of Water Diffusion in Epoxy Resin*. Polymer Composites, **1980**, 2, 77-80.
- [12] **Yaniv G, Ishai O.** *Coupling Between Stresses and Moisture Diffusion in Polymeric Adhesives*. Polymer Engineering and Science, **1987**, 10, 731-739.
- [13] **Shimbo M, Ochi M, Shigeta Y.** *Shrinkage and internal stress during curing of epoxide resins*. Journal of Applied Polymer Science, **1981**, 26, 2265-2277.

[14] **Zanni-Deffarges, Shanahan MER.** *Diffusion of water into an epoxy adhesive: comparison between bulk behaviour and adhesive joints.* International Journal of Adhesion and Adhesives, **1995**, 15, 137-142.

[15] **Legghe E, Aragon E, Belec L, Margailan A, Melot D.** *Correlation between water diffusion and adhesion loss: Study of an epoxy primer on steel.* Progress in Organic coatings, **2009**, 66, 276-280.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail de Thèse a démontré l'intérêt des préparations et traitements de surface pour l'amélioration de l'adhérence des assemblages acier/époxy.

En effet, les préparations de surface permettent d'obtenir un degré de propreté et rugosité. Ces deux éléments optimisent les forces de liaison et donc l'adhérence du revêtement qui résiste alors mieux dans des environnements agressifs. Les fortes pertes d'adhérence observées au cours du vieillissement hydro-thermique de joints effectués sur substrats polis miroir vont dans le sens d'une interface formée majoritairement de liaisons secondaires sensibles à la présence d'eau. La rugosité permet alors de ralentir les effets du vieillissement humide et donc de prolonger la durée de vie du système. Il a été mis en évidence que les fortes rugosités étaient particulièrement bénéfiques pour les adhérences sèches des assemblages. Par contre, au-delà d'une certaine rugosité, l'augmentation de la rugosité ne s'accompagne pas d'une amélioration significative de l'adhérence humide. La perte d'adhérence humide est de l'ordre de 20 à 35% suivant la rugosité du substrat. Ces résultats suggèrent que le FBE ne mouille pas parfaitement la surface des substrats les plus rugueux. Des bulles d'air seraient alors piégées et constitueraient ainsi des sites sensibles au vieillissement humide aux temps longs de vieillissement. Les profils de surface du substrat en acier pourraient être optimisés, de manière à améliorer la mouillabilité des primaires époxy.

Pour améliorer l'adhérence des revêtements de protection et la tenue à la corrosion des structures métalliques, certains applicateurs des systèmes tricouches ont recours au traitement de chromatisation. Ce travail confirme que l'utilisation de ce traitement améliore considérablement la durabilité des pipelines revêtus. Néanmoins, compte tenu de sa toxicité et de l'évolution de la réglementation, son utilisation sera interdite dans un futur proche. Le traitement chimique de la surface métallique par application d'un promoteur d'adhérence de type organosilane (l'aminopropyltriéthoxysilane) a donc été étudié. Cette étude a démontré que le traitement aminosilane est un candidat potentiel en vue du remplacement du traitement de chromatisation. Dans de bonnes conditions d'application, de bons niveaux d'adhérences sont mesurés sur des assemblages non vieillis (>20 MPa) et ces performances sont maintenues en environnement humide. L'aminosilane doit être appliqué en fine couche, et peut être réticulé à haute température (200°C) à partir d'un bain alcalin proche du pH naturel de l'aminosilane (10,6).

Les hautes températures auxquelles sont mises en œuvre les revêtements tricouches des pipelines semblaient a priori être le facteur le plus critique vis à vis de l'efficacité des aminosilanes, car ces agents de couplages sont sensibles à la chaleur. En effet, à hautes températures, les groupements organo-fonctionnels amines sont oxydés en groupements non réactifs vis à vis des primaires époxy. Nous avons effectivement constaté qu'à hautes températures (100 ou 200°C), une partie des groupements amines étaient oxydés en groupements amides. Néanmoins, si la durée de mise en contact du silane avec le primaire époxy est courte, des fonctions amines restent disponibles pour réagir avec les groupements

oxiranes du primaire époxy et renforcer l'interphase silane/époxy. Dans le procédé industriel actuel de mise en œuvre des revêtements tricouches, l'application de l'aminosilane pourrait être réalisée par trempage, comme c'est le cas aujourd'hui avec les traitements de chromatisation, avant le préchauffage du tube en acier. L'aminosilane serait ensuite préchauffé autour de 200°C, puis mis en contact avec le primaire époxy sur des durées inférieures à une minute. Dans ces conditions, l'étude de la cinétique de conversion des groupements amines en groupements amides a permis de constater que moins de 10% des groupements amines étaient oxydés en groupement amides. Une fraction majoritaire de groupements amines ($\cong 90\%$) resterait donc disponible pour réagir avec le primaire époxy. Par ailleurs, notre étude a montré qu'une pré-réticulation des silanes à 200°C conduit aux meilleures adhérences sèches et humides. L'étude fine des propriétés de surface des silanes a mis en évidence que la nano-rugosité supérieure des films de silanes réticulés à 200°C permettrait un meilleur ancrage mécanique du primaire époxy dans le silane.

Contrairement à ce que laissait penser la littérature, le pH du bain de silane qui pilote l'orientation de l'aminosilane en surface, n'est pas le facteur déterminant pour optimiser la durabilité des assemblages. Le traitement aminosilane basique augmente la proportion de liaisons covalentes entre le silane basique et le primaire époxy par rapport au silane acide dont la réactivité vis à vis de l'époxy est fortement limitée par la présence d'acide formique utilisé comme agent acidifiant. Ce dernier réagit en effet avec les fonctions amines de l'aminosilane pour former un sel de formiate d'ammonium qui réduit fortement la disponibilité des groupements amines. Par ailleurs, sous l'effet de la chaleur, ce sel se déshydrate en groupements amides non réactifs vis à vis de l'époxy. Il est important de noter que le traitement chimique de l'acier avec le silane acide réticulé à 200°C induit aussi une augmentation significative de la durabilité des assemblages. Par conséquent, la formation de liaisons covalentes à l'interphase silane/époxy n'est pas indispensable pour améliorer la durabilité des assemblages. Nous restreignons l'utilisation du traitement aminosilane à des primaires époxy dont l'agent de réticulation n'est pas le durcisseur DICY. Nous supposons que le mauvais comportement des assemblages acier/silane/époxy-DICY est lié à une ségrégation du durcisseur DICY à l'interface silane/FBE qui pourrait sensibiliser cette interface. Des études complémentaires seraient nécessaires pour valider cette hypothèse.

Ce travail de thèse a aussi démontré l'intérêt du calcul numérique par éléments finis pour quantifier les contraintes internes dans l'assemblage tricouches.

La bonne corrélation entre les observations sur sites industriels et les résultats du calcul numérique en termes de champs de températures ou de déplacement ont permis de valider la pertinence des trois modèles numériques développés pour simuler les échanges thermiques réels ainsi que les déplacements au sein du pipeline revêtu. Il a été montré que la prise en compte de la viscoélasticité du revêtement est indispensable à la quantification des contraintes internes « réelles », notamment aux extrémités du tube revêtu. Le modèle

numérique le plus pertinent est donc le modèle thermo-viscoélastique. Toutefois, loin des effets de bords, les modèles thermo-élastique et thermo-élasto-plastique restent intéressants pour obtenir rapidement un ordre de grandeur des niveaux de contraintes aux interfaces. Ces modèles requièrent moins d'informations sur les propriétés physiques des matériaux, qui sont aussi plus accessibles dans la littérature ou plus simples à mesurer expérimentalement.

Après refroidissement de l'assemblage à température ambiante suite à la mise en œuvre à hautes températures du revêtement tricouches, le modèle thermo-viscoélastique calcule qu'une zone de concentration de contraintes est localisée près des bords du tube revêtu avec une intensité maximale de contraintes égale à 29 MPa. Loin des effets de bords, les contraintes résiduelles sont inférieures à 10 MPa. Au regard des résistances au cisaillement initiales du PE et du FBE qui sont de l'ordre de 25-30 MPa, ces niveaux de contraintes semblent réalistes. En s'appuyant sur le modèle thermo-élastique, les épaisseurs des couches du revêtement ont été optimisées, de manière à minimiser les contraintes internes accumulées durant le refroidissement à l'eau de l'assemblage. Des épaisseurs supérieures à 125 μm et à 3,9 mm sont respectivement proposées pour les couches de FBE et de PE. Ces épaisseurs sont en bon accord avec les recommandations actuelles de GRTgaz pour une canalisation en acier standard de 610 mm de diamètre externe.

Nous avons également mis en évidence qu'au cours du temps, l'assemblage tricouches était capable de relaxer une partie des contraintes emmagasinées lors de sa mise en œuvre. Un fort pourcentage de relaxation de la couche de PE est calculé (75%), tandis qu'un pourcentage modéré de relaxation est calculé pour la couche de FBE (15%). Le calcul numérique montre qu'après seulement quelques heures de stockage, les tubes revêtus ont quasiment atteint un état de contraintes minimales. Après refroidissement de l'assemblage tricouches, l'interface la plus critique est l'interface FBE/PE, ce qui est cohérent avec les quelques cas de décollements observés à l'interface FBE/adhésif PE. Au cours du temps, du fait de la forte capacité de relaxation du PE, l'interface critique devient progressivement l'interface acier/FBE.

En service, il a été mis en évidence que la pression interne du fluide circulant à l'intérieur de la canalisation revêtue et le différentiel de température entre le sol et la température du fluide favorisent les phénomènes de cisaillement aux interfaces de l'assemblage. A l'interface acier/FBE, identifiée comme le lieu privilégié de décollement du revêtement tricouches, les calculs montrent que durant le fonctionnement du pipeline revêtu, les niveaux de contraintes les plus critiques sont atteints et sont de l'ordre de 4-9 MPa. Par ailleurs, un prélèvement de revêtement tricouches sur un pipeline en service dont le revêtement n'était plus adhérent a permis de valider que des niveaux de contraintes de 4-5 MPa étaient représentatifs des niveaux réels des contraintes au sein du revêtement. Dans un environnement sec, le paramètre « contraintes internes » ne peut donc expliquer à lui seul

les dégradations prématurées observées sur des pipelines en service. En effet, les contraintes calculées aux interfaces acier/FBE et PE/FBE sont respectivement inférieures à 9 et 13 MPa, ce qui est largement inférieur aux résistances en cisaillement initiales du PE ou du FBE, qui sont de l'ordre de 25-30 MPa. D'autres explications pourraient être à rechercher dans les effets de la protection cathodique associée à la protection passive par les revêtements polymères et qui n'ont pas été pris en compte dans cette étude.

Enfin, dans un environnement humide, le modèle numérique prévoit que seulement quelques jours sont nécessaires pour que les premières molécules d'eau traversent la couche de PE et atteignent l'interface PE/FBE. Par la suite, quelques heures sont suffisantes pour que l'eau diffuse à travers la fine couche de FBE et atteigne l'interface acier/FBE. Or, il a été mis en évidence¹ que les pertes d'adhérence du revêtement étaient directement corrélées aux temps d'arrivées de l'eau à l'interface acier/FBE, avec des d'adhérences résiduelles de 2-10 MPa sur substrats rugueux. Par ailleurs, le calcul numérique prévoit que l'arrivée de l'eau induit une relaxation partielle des contraintes à l'interface acier/FBE. Des contraintes résiduelles de l'ordre de 2-5 MPa subsisteraient donc à l'interface critique acier/FBE. La combinaison de ces contraintes internes et de la dégradation progressive des liaisons interfaciales acier/FBE augmenteraient significativement, avec le temps, les risques de rupture de cette liaison au sein de l'assemblage.

Ce travail ouvre plusieurs perspectives d'étude. Avec le primaire **D** dont le durcisseur est une DICY, il a été mis évidence que même sur des assemblages non vieillis, les ruptures sont majoritairement adhésives aussi bien sur des substrats préparés selon le protocole dépoussiérage poussé, que sur des substrats traités par l'aminosilane. Les performances adhésives des assemblages acier/silane/époxy-DICY étant d'autant plus médiocres en environnement humide. Le paramètre clé pilotant l'adhérence des assemblages semble donc être l'interface acier/FBE, qui serait particulièrement fragile avec les époxy DICY, même avant vieillissement. Il serait intéressant de consolider ces hypothèses par des analyses poussées des interfaces (interphase) acier/FBE DICY ou acier/silane/FBE DICY. Pour mieux discriminer l'influence du durcisseur, cette étude serait d'autant plus pertinente avec des matrices époxy formulées sans charges.

Par ailleurs, il serait intéressant de mettre au point un essai de vieillissement accéléré permettant la qualification de la performance en adhérence sur le long terme d'un système de revêtement complet. Un tel dispositif permettrait notamment de valider les temps de diffusion de l'eau estimés par le calcul numérique. D'autre part, le traitement aminosilane, dont les paramètres d'application ont été optimisés dans cette étude pourrait être appliqué

¹ Legghe E, Aragon E, Belec L, Margailan A, Melot D. *Correlation between water diffusion and adhesion loss: Study of an epoxy primer on steel*. Progress in Organic coatings, **2009**, 66, 276-280.

sur une production industrielle de revêtement tricouches, puis une étude comparative entre les performances de ce nouveau système et ceux de systèmes déjà qualifiés serait menée, dans le but de valider le bénéfice de ce traitement de surface mis en évidence sur des assemblages simplifiés acier/FBE. La durabilité de tous les systèmes de revêtements complets pourrait aussi être comparée sur la base des résultats d'adhérence obtenus avec l'outil de vieillissement accéléré à développer.

Ensuite, en milieu humide, la protection cathodique associée à la protection passive par les revêtements polymères pourrait également avoir des effets sur la durabilité de l'assemblage qu'il serait intéressant d'étudier^{2,3}. Sur un pipeline en fonctionnement, il serait aussi intéressant d'évaluer l'impact d'une inversion même brève de la polarisation cathodique en polarisation anodique.

Enfin, l'aspect numérique concernant la diffusion de l'eau dans le revêtement et son impact sur les contraintes internes au sein de l'assemblage pourrait être affiné. Le couplage diffusion mécanique pourrait être encore plus précis avec le développement d'une subroutine⁴ intégrant par exemple le modèle de Langmuir dans la modélisation par éléments finis, ou permettant de combiner température, diffusion et prise en eau.

² Nakache M, Aragon E, Belec L, Perrin FX, Roux G, Le Gac PY. *Degradation of rubber to metals bonds during its cathodic delamination, validation of an artificial ageing test*. Progress in Organic Coatings, **2011**, 72, 279-286.

³ Touzain S, Le Thu Q, Bonnet G. *Evaluation of thick organic coatings degradation in seawater using cathodic protection and thermally accelerated tests*. Progress in Organic Coatings, **2005**, 52, 311-319.

⁴ Leger R, Roy A, Grandidier JC. *Non-classical water diffusion in an industrial adhesive*. International Journal of Adhesion and Adhesives, **2010**, 30, 744-753.

ANNEXES

SOMMAIRE

Annexe I : Essai de simple recouvrement.....	259
1. Mode opératoire	259
2. Reproductibilité.....	261
3. Conditions de vieillissement.....	262
Annexe II : Angles de contact et énergies de surface.....	263
Annexe III : Microscopie électronique à balayage	263
Annexe IV : Analyses infrarouges	264
1. Identification de la nature du prépolymère époxy, du durcisseur et des charges	264
2. Evolution des groupements chimiques du primaire A (durcisseur phénolique) au cours de la réticulation	264
3. Evolution des groupements chimiques du primaire D (durcisseur DICY) au cours de la réticulation	266
4. Etude des dépôt de silane sur substrat en acier poli-miroir	269
Annexe V : Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse.....	269
Annexe VI : Analyse thermogravimétrique	270
Annexe VII : Calorimétrie différentielle à balayage	271
1. Détermination des Tg conventionnelles en DSC	271
2. Suivi des Tg au cours du vieillissement humide en MDSC.....	271
Annexe VIII : Rhéologie des FBE	273
Annexe IX : Suivi gravimétrique	274
Annexe X : Spectroscopie RMN	275
Annexe XI : Microscopie à force atomique	276
Annexe XII : Diffusion dynamique de la lumière	277
Annexe XIII : Spectrométrie XPS.....	277
Références bibliographiques.....	278

ANNEXE I : ESSAI DE SIMPLE RECOUVREMENT

1. MODE OPERATOIRE

Plusieurs facteurs peuvent conduire à des modifications du comportement mécanique de l'assemblage. Le rôle de la géométrie du joint est important, notamment l'épaisseur du substrat (et sa limite d'élasticité) [1,2], la longueur de recouvrement [2] ou encore l'épaisseur du joint [3-5]. Par ailleurs, la vitesse de traction a un impact sur les niveaux de contraintes à rupture et les faciès de rupture [2]. Une maîtrise de ces paramètres est donc nécessaire. Aussi, la réalisation des éprouvettes s'appuie sur les recommandations de la norme européenne NF EN 1465 (ISO 4587:2003) portant sur la détermination de la résistance au cisaillement d'assemblage rigide-rigide, collés à recouvrement simple.

Toutes les éprouvettes de simple recouvrement sont réalisées avec des substrats en acier E24 de dimensions $100 \times 25 \times 1,5 \text{ mm}^3$. Un outil permettant de mettre en œuvre des joints d'une épaisseur de 500 μm environ a été élaboré. Des feuillards en acier d'épaisseur connue ont permis d'ajuster l'épaisseur des joints à $100 \pm 15 \mu\text{m}$.

Le dispositif de collage et les étapes de réalisation des éprouvettes sont présentés sur la **Figure A-1**. La mise en œuvre simultanée de 6 éprouvettes est possible. Environ 150 mg de peinture poudre sont déposés dans la zone de recouvrement d'un des substrats en acier, puis le second substrat est déposé délicatement pour former l'assemblage. L'outil permet d'appliquer une pression localisée sur la section de cisaillement. Le dispositif est ensuite introduit dans une étuve préchauffée à 220°C durant 90 minutes, de manière à assurer la réticulation de la peinture poudre. Nos conditions d'application sont donc différentes de celles du procédé industriel, où le primaire époxyde est pulvérisé sur un substrat en acier préchauffé en rotation.

L'uniformité de réticulation du FBE dans la section de cisaillement est vérifiée par analyse calorimétrique différentielle, selon les recommandations de la norme NF A 49710. L'échantillon est soumis à trois cycles thermiques consécutifs, dont deux cycles de chauffe, où la température de transition vitreuse (T_g) est mesurée. La peinture époxy poudre est considérée comme correctement réticulée si la différence de T_g (ΔT_g) entre le 1^{er} et le 3^{ème} cycle est inférieure ou égale à 4°C.

Des prélèvements sont effectués sur différentes zones du joint. Le **Tableau A-1** présente les résultats de ces essais avec le primaire A. Quelle que soit la zone analysée, le ΔT_g mesuré est inférieur ou égal à 4°C. Les conditions opératoires choisies permettent donc une réticulation du primaire époxyde similaire à celle engendrée par le procédé industriel.

L'originalité de ce protocole expérimental réside dans la réalisation de joints uniquement par une réticulation inter-plaques de la peinture poudre et non par l'usage classique d'une colle. En effet, le collage des différents éléments de l'assemblage aurait exigé l'emploi d'un adhésif commercial ayant une résistance au cisaillement largement supérieure à la force adhésive du primaire époxyde sur l'acier ainsi qu'à la force cohésive du primaire époxyde, de manière à s'assurer que la résistance au cisaillement mesurée lors de l'essai soit uniquement due aux propriétés intrinsèques du primaire ou alors à la fragilité de l'interface acier/époxy.

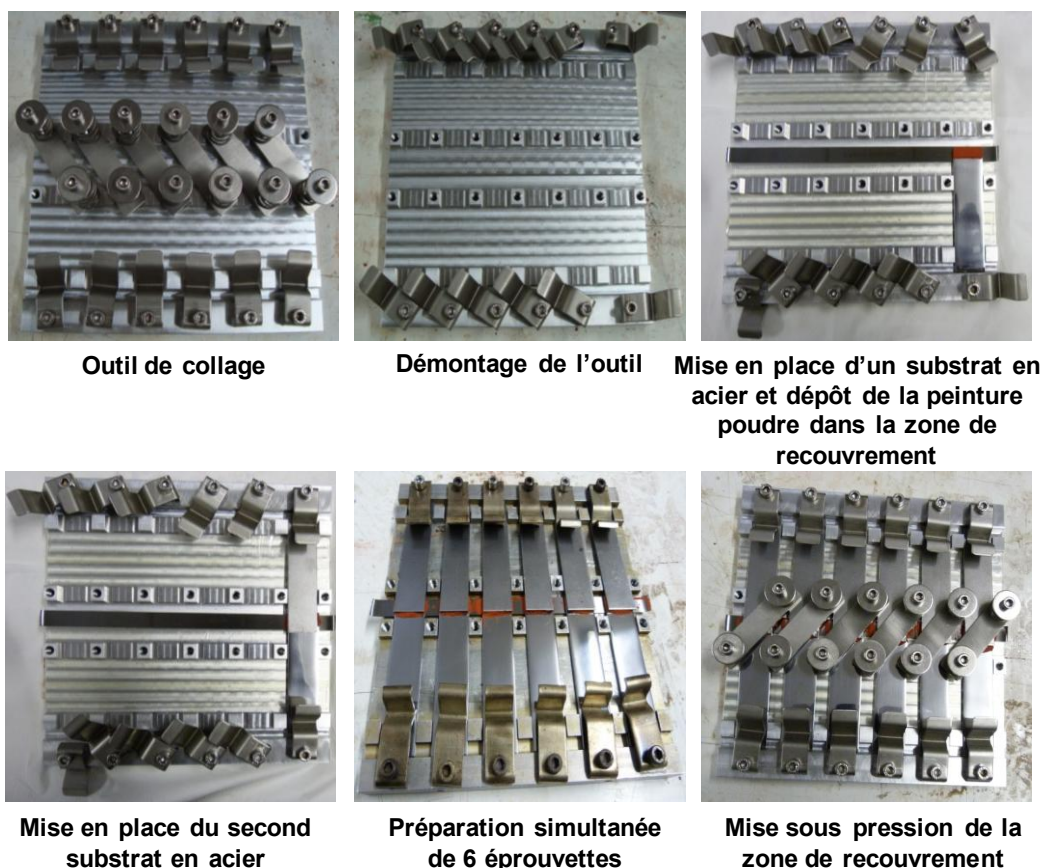


Figure A-1 : Etapes de mise en œuvre des éprouvettes de simple recouvrement

Zone analysée du joint	T _{g1} (°C)	T _{g2} (°C)	ΔT _g (°C)	
	1	104	105	1
	2	102	106	4
	3	103	106	3
	4	106	106	0
	5	104	105	1

Tableau A-1 : Vérification de l'uniformité de réticulation du primaire époxyde A par analyse calorimétrique différentielle

Au cours du cycle de chauffe, la peinture poudre fond puis réticule, ce qui engendre des bavures sur les bords de la zone à cisailer. Ces bavures sont éliminées grâce à une polisseuse rotative, de manière à ce que la surface de recouvrement soit la même pour tous les échantillons réalisés (**Figure A-2**).

Les essais de simple recouvrement sont réalisés sur une machine de traction MTS DY25 ADAMEL LHOMARGY à l'aide d'un capteur de force de 20 kN régulièrement étalonné et d'une précision de 0,5%. L'éprouvette est placée symétriquement dans les mors de la machine de traction, muni d'un dispositif auto-centreur de fixation de l'éprouvette (**Figure A-2**). Un des mors est maintenu fixe tandis que le second est déplacé à vitesse constante de 1 mm/min par le biais de la traverse. L'effort et le déplacement de la traverse sont enregistrés grâce au logiciel TestWorks qui pilote la machine de traction.

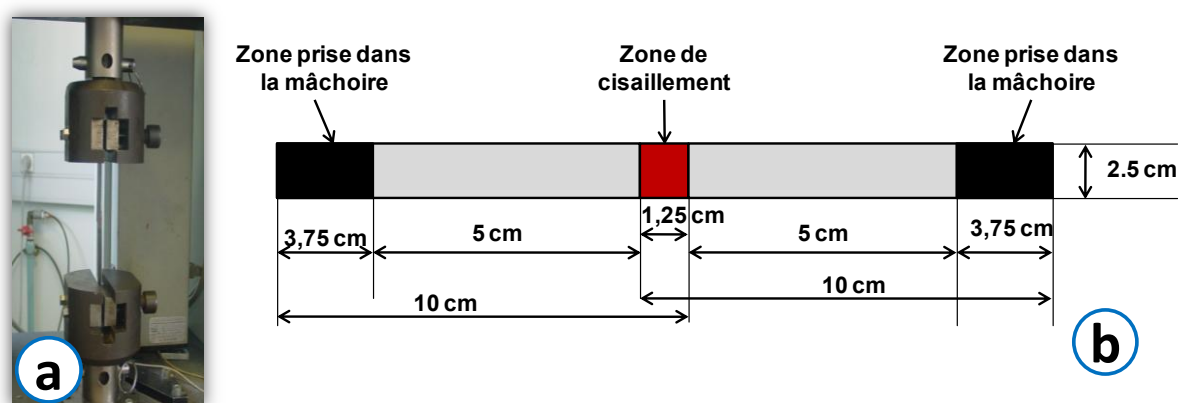


Figure A-2 : Photo d'un essai de simple recouvrement (a) ; caractéristiques géométriques de l'éprouvette de simple recouvrement (b)

2. REPRODUCTIBILITE

La **Figure A-3** présente quelques courbes typiques obtenues lors de la réalisation d'un essai de simple recouvrement sur des joints non vieillis. La reproductibilité de l'essai a été validée sur 30 éprouvettes. La dispersion des résultats est faible ($\leq 10\%$).

Les valeurs moyennes de contrainte à rupture présentées dans l'étude sont issues d'essais sur une population de 3 éprouvettes préparées dans les mêmes conditions.

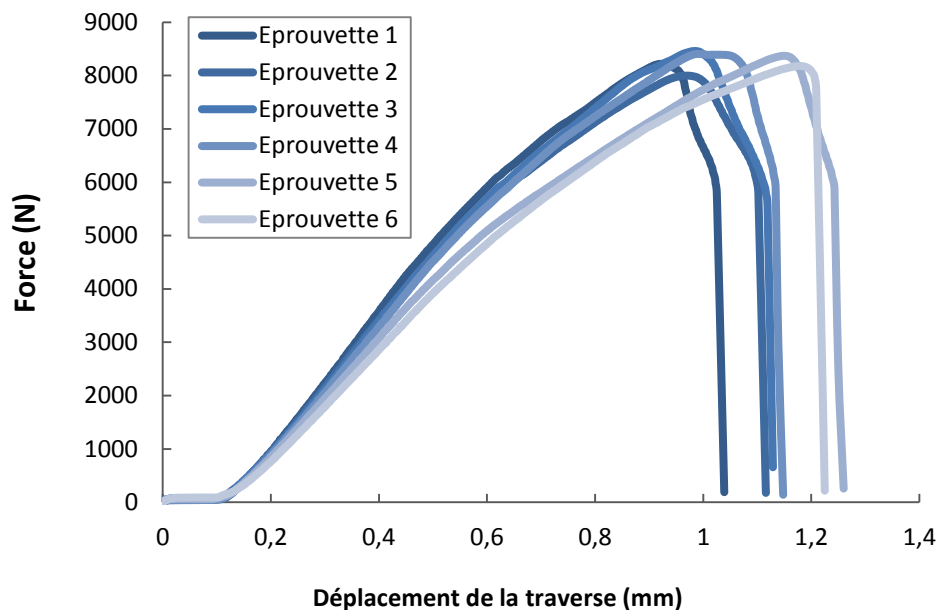


Figure A-3 : Exemple de courbes force-déplacement obtenues durant des essais de traction-cisaillement sur des joints à simple recouvrement non vieillis

3. CONDITIONS DE VIEILLISSEMENT

Pour évaluer la durabilité des assemblages, les échantillons de simple recouvrement sont testés à l'état initial ainsi qu'après immersion dans de l'eau déminéralisée à +60°C jusqu'à une durée maximale de 42 jours.

Une peinture anticorrosion est appliquée au préalable sur les substrats en acier, hors zone de recouvrement, de manière à éviter la formation de produits de corrosion associés à l'attaque du métal par l'eau. L'eau contenue dans la cellule de vieillissement est renouvelée chaque semaine par une eau préchauffée à +60°C.

La **Figure A-4** présente l'évolution typique des courbes force-déplacement au cours du vieillissement humide. Les forces à rupture diminuent progressivement du fait de la plastification de la matrice époxy par l'eau. La diminution de l'allongement à rupture montre également une fragilisation du joint époxy et/ou des liaisons interfaciales époxy-acier.

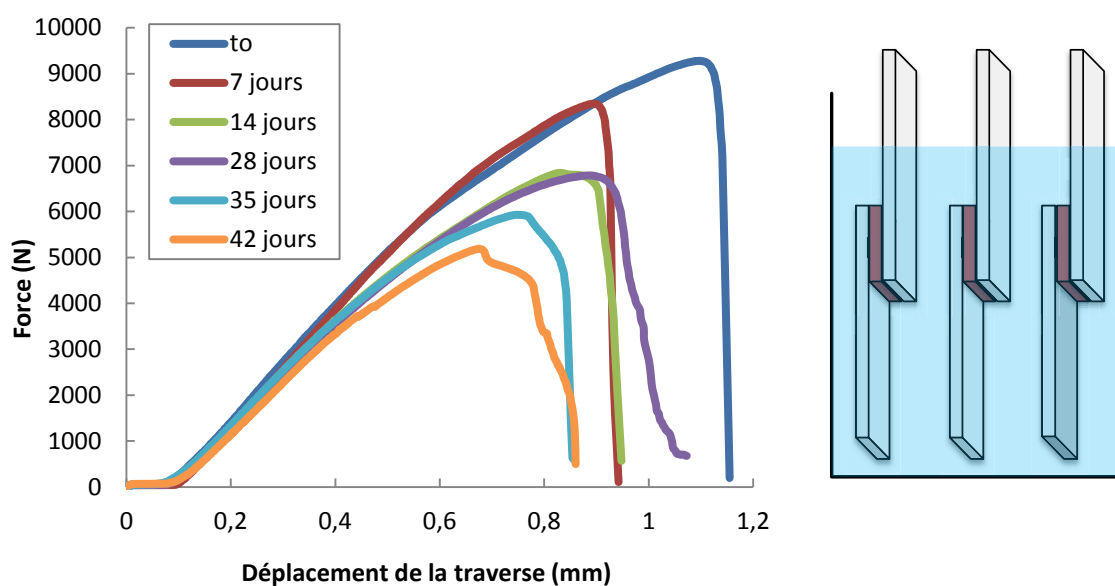


Figure A-4 : Evolution typique des courbes force-déplacement au cours du vieillissement (à gauche) ; Représentation schématique d'éprouvettes immergées (à droite)

ANNEXE II : ANGLES DE CONTACT ET ENERGIES DE SURFACE

Les mesures d'angles de contact sont effectuées à l'aide du GBX-DIGIDROP. Le calcul des énergies de surfaces par la méthode d'Owens et Wendt exige d'effectuer des mesures d'angles de contact avec quatre liquides distincts sur les surfaces concernées. Deux liquides polaires (eau et glycérol) et deux liquides apolaires (hexadécane et diiodométhane) ont été sélectionnés. Sur chaque surface étudiée, 10 gouttes de liquides sont déposés de manière à déterminer un angle de contact moyen. Le logiciel Visiodrop donne alors directement accès aux composantes polaires et dispersives ainsi qu'à l'énergie libre de surface.

ANNEXE III : MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ. Elle utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon : émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X et parfois celle de photons proches du visible. Chacune de ces interactions est significative de la

topographie et/ou de la composition de la surface. Pour cette étude, le MEB Supra 40 VP Colonne GEMINI est employé. Il est équipé d'un analyseur EDX Oxford X-max 20 mm².

ANNEXE IV : ANALYSES INFRAROUGES

1. IDENTIFICATION DE LA NATURE DU PREPOLYMERE EPOXY, DU DURCISSEUR ET DES CHARGES

Deux types d'échantillons sont analysés. Les peintures poudres initiales ainsi que leurs résidus inorganiques après traitement thermique dans une étuve sous air à 800°C. 2 mg de poudre sont mélangés à 200 mg de KBr. Une pastille est réalisée grâce à une presse hydraulique. Une pression de 200 Bars est générée pendant plusieurs minutes.

Les analyses sont effectuées par spectroscopie IR en mode transmission sur un spectromètre à transformée de Fourier Nexus 470 Thermo-Nicolet. 16 balayages sont enregistrés à une résolution de 4 cm⁻¹.

2. EVOLUTION DES GROUPEMENTS CHIMIQUES DU PRIMAIRE A (DURCISSEUR PHENOLIQUE) AU COURS DE LA RETICULATION

Le suivi de l'évolution de l'évolution des groupements chimiques du primaire A au cours de la réticulation est effectué par analyses infrarouges. Les mesures sont effectuées en mode transmission sur le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Nexus 470 Thermo-Nicolet. Les spectres sont enregistrés dans la région de 400 à 4000 cm⁻¹. Pour chaque mesure, 16 balayages sont réalisés avec une résolution de 4 cm⁻¹.

Environ 2 mg de FBE ont été mélangés à 200 mg de bromure de potassium (KBr). Une pression de 200 bar a été appliquée durant plusieurs minutes sur le mélange à l'aide d'une presse hydraulique, de manière à générer une pastille. La pastille est introduite dans le spectromètre, à l'intérieur d'un dispositif, qui permet de réguler sa température. La pastille est chauffée de l'ambiante à 220°C, à une vitesse de 5°C/min. Des spectres IR sont enregistrés toutes les minutes.

Une forte diminution de l'intensité de la bande d'absorption associées aux groupements oxiranes est aussi mesurée (915 cm⁻¹), caractéristique de la consommation des oxiranes au cours de la réticulation.

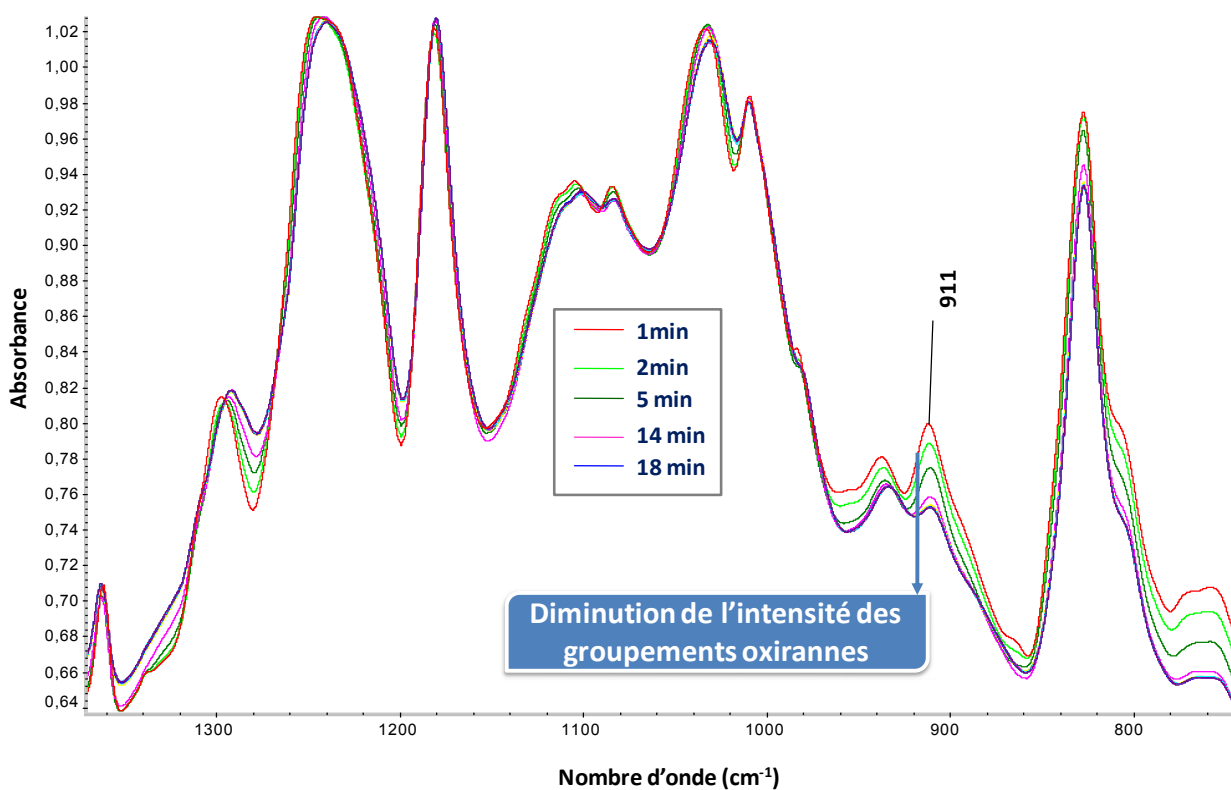


Figure A-5 : Evolution des bandes caractéristiques des espèces oxiranes du prépolymère époxy au cours de la réticulation

Dans la région de 3200 and 3600 cm⁻¹, une forte diminution de l'intensité des groupements hydroxyles est mesurée, caractéristique de la consommation des groupements hydroxyles des phénols ou des groupements méthylol des résol.

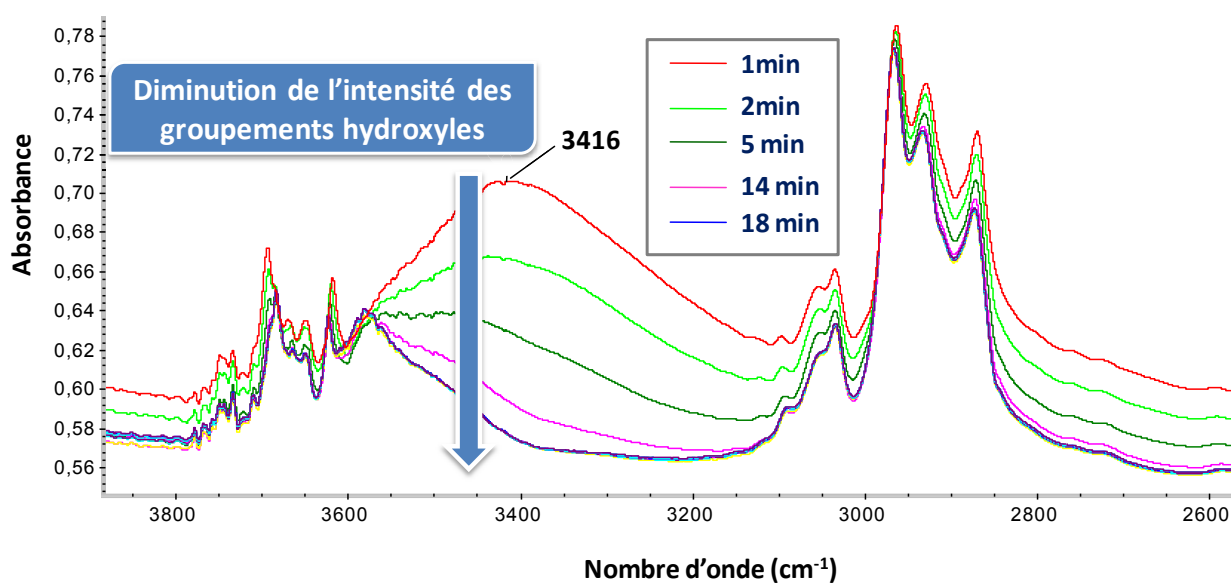


Figure A-6 : Evolution des spectres IR du primaire A dans la région de 2600-3800 cm⁻¹

3. EVOLUTION DES GROUPEMENTS CHIMIQUES DU PRIMAIRE D (DURCISSEUR DICY) AU COURS DE LA RETICULATION

Le suivi de l'évolution de l'évolution des groupements chimiques du primaire D au cours de la réticulation est aussi effectuée par analyses infrarouges, dans les mêmes conditions opératoires que celles du primaire .

Les bandes d'absorption caractéristiques de l'époxy et de la DICY sont identifiées sur les **Figure A-7** et **Figure A-8**. L'intensité des espèces cyano (2200 cm^{-1}) et $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ (2160 cm^{-1}) de la DICY ainsi que celles des groupements oxiranes (915 cm^{-1}) du prépolymère époxy diminuent au cours du cycle de chauffe. Au cours de la réticulation, la DICY et l'oxiranne sont consommés. Les bandes de la DICY se décalent de 2200 à 2188 cm^{-1} , du fait de la formation de groupements alkyles DICY [7, 8].

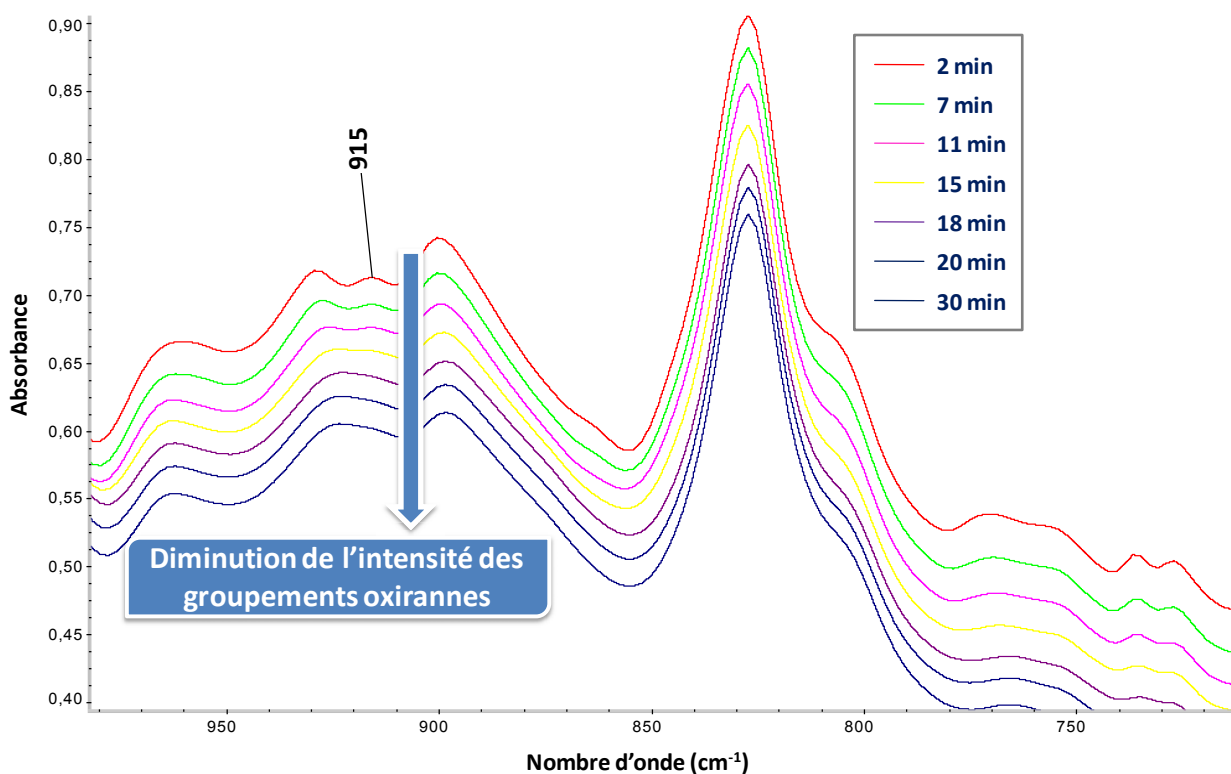


Figure A-7 : Evolution des bandes caractéristiques des espèces oxiranes du prépolymère époxy

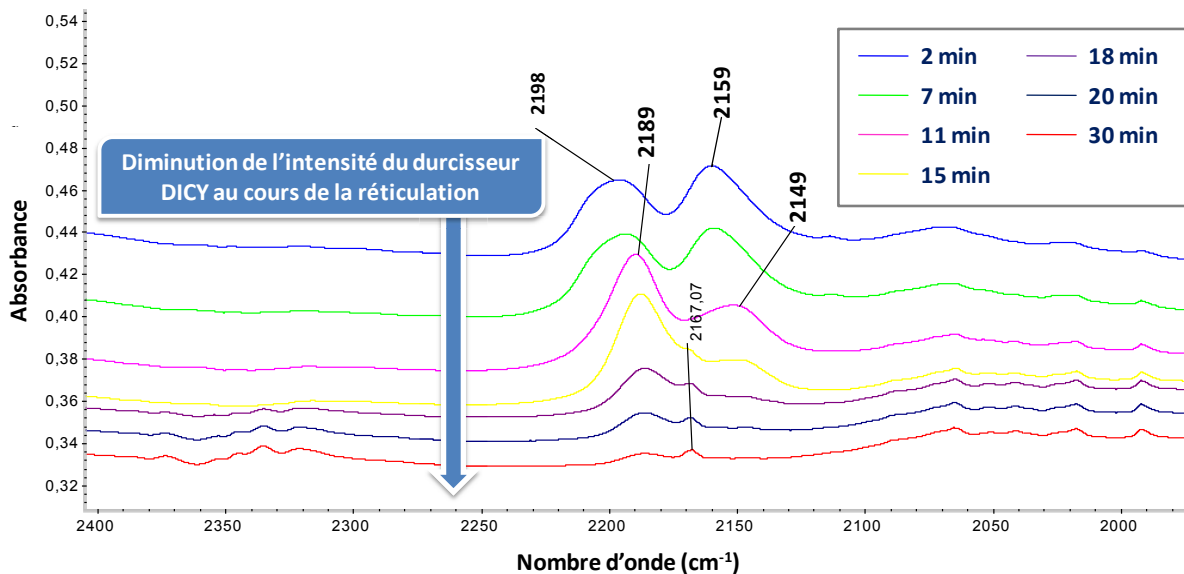


Figure A-8 : Evolution des bandes caractéristiques de la DICY dans la région de 2000 et 2400 cm^{-1}

La **Figure A-9** présente quelques spectres IR dans la région de 1500-1800 cm^{-1} . La bande à 1580 cm^{-1} est attribuée au groupement imido d'une des formes tautomères de la DICY [7]. Cette bande diminue également au cours de la réticulation. La forte concentration en carbonyles dans la région de 1700-1800 cm^{-1} indique qu'il y a une forte concentration en espèces 2-oxazolidinone (1750 cm^{-1}) ou en esters (1730-1740 cm^{-1}) [7, 8].

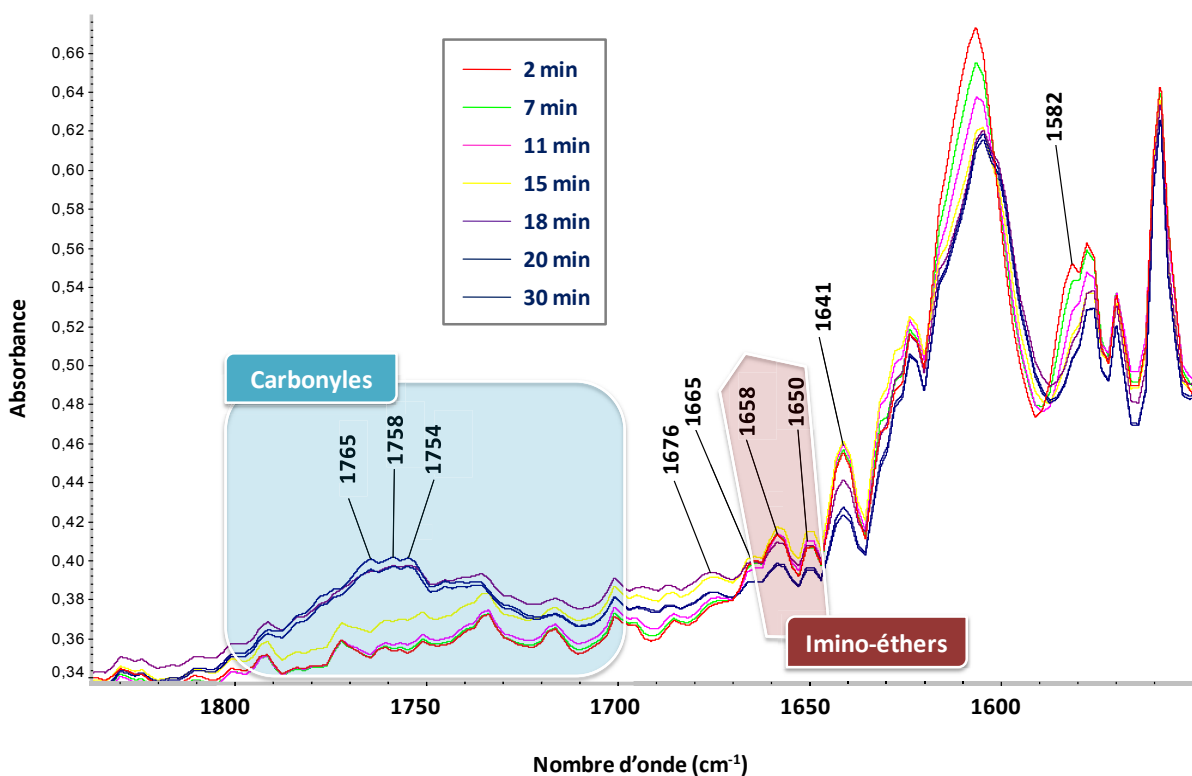


Figure A-9 : Evolution des spectres IR du primaire D dans la région de 1500-1800 cm^{-1}

Les bandes identifiées dans la région de $1690-1700\text{ cm}^{-1}$ sont caractéristiques des groupements carbonyles de l'urée ou de l'urée de guanyle [8]. Leur faible intensité, indique que ces espèces sont en faible proportion dans la résine réticulée. L'intensité des bandes à 1650 et à 1658 cm^{-1} augmente puis diminue, alors de l'intensité de la bande à 1675 cm^{-1} ne cesse de croître au cours de la réticulation. Cette bande est attribuée aux groupements imino-éthers issus de la formation des nœuds de réticulation de type IV des systèmes époxy/DICY [7-9]. Cette bande peut-aussi être attribuée à la formation de l'espèce cyclique 2-iminooxazolidine [10].

La **Figure A-10** montre une forte diminution des groupements hydroxyles (3000 cm^{-1}), ce qui suggère que les groupements cyano de la DICY réagissent avec les groupements hydroxyles. Les mécanismes de réticulation de type IV sont donc largement impliqués dans les processus de réticulation du primaire D.

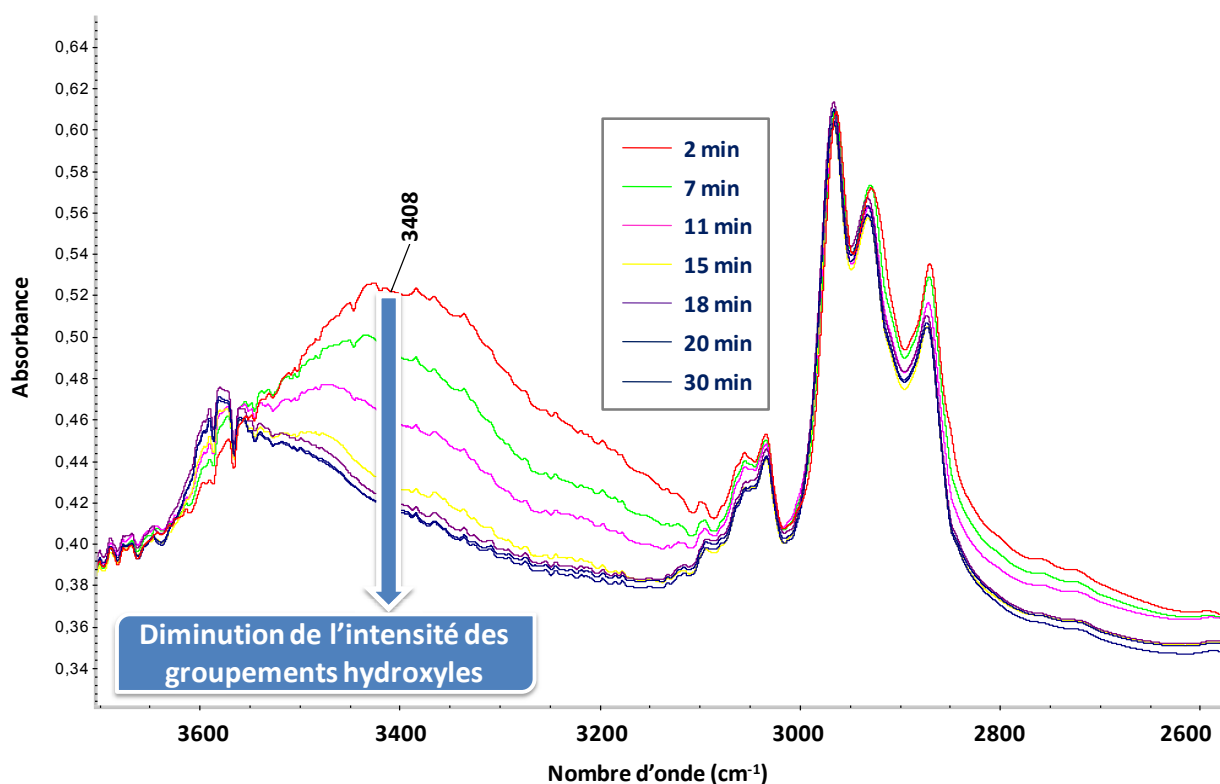


Figure A-10 : Evolution des spectres IR du primaire D dans la région de $2600-3600\text{ cm}^{-1}$

Possart et al. [7] ont mis en évidence que les groupements imino-éthers sont sensibles à la dégradation hydrolytique au cours du vieillissement humide (**Schéma A-1**). C'est certainement une des raisons de la sensibilité particulière au vieillissement humide des primaires DICY dont la réticulation s'effectue majoritairement par des mécanismes de type IV.

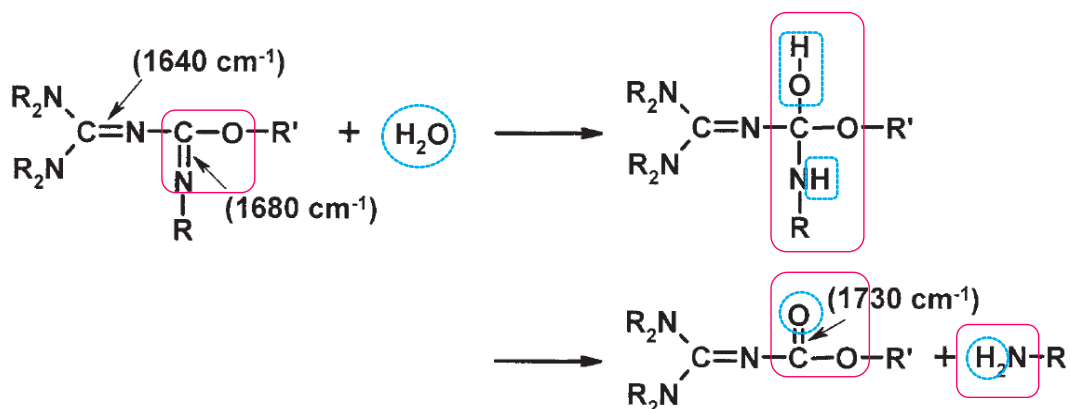


Schéma A-1 : Hydrolyse des nœuds de réticulation imino-éthers au cours du vieillissement humide [7]

4. ÉTUDE DES DEPOT DE SILANE SUR SUBSTRAT EN ACIER POLI-MIROIR

Ces études sont réalisées en mode réflexion externe sur le microscope infrarouge Nexus 470 Thermo-Nicolet couplé au microscope infrarouge Continuum à un angle d'incidence de 45°. Chaque spectre IR résulte de la soustraction avec un spectre de référence réalisé sur un substrat en acier poli miroir non recouvert de silane.

Pour l'étude de la répartition du Sil-Al-200, 32 balayages sont enregistrés à une résolution de 4 cm⁻¹. Pour l'étude de l'évolution des groupements chimiques des silanes acide et basique avec la température, 128 balayages sont enregistrés à une résolution de 4 cm⁻¹.

ANNEXE V : CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLÉE A UN SPECTROMETRE DE MASSE

La pyrolyse GC-MS permet de fragmenter les primaires, puis d'identifier les fragments volatils. Les analyses chromatographiques sont réalisées sur un appareillage Shimadzu comprenant en série un pyrolyseur à filament CDS 1000, un chromatographe de type HP 6890 série GC et un spectromètre de masse HP 6890 série MSD.

Des échantillons de poudres ($m \approx 0,2$ mg) sont vaporisés dans le pyrolyseur à une température de 600°C, puis injectés dans le chromatographe. Les composés sont entraînés dans la colonne par un gaz vecteur Helium à un flux de 49,7 mL/min. Selon l'affinité avec la phase stationnaire (diméthylsiloxane apolaire), les composés sont séparés avant d'être détectés en sortie de colonne. La colonne mesure 30 m de longueur et a un diamètre de 0,25 mm. Les composés arrivent alors dans le spectromètre de masse, où ils sont ionisés par bombardement électronique. Les ions fragments formés sont séparés en fonction de leur

rapport masse/charge (m/z). Leur identification est effectuée par comparaison du spectre de masse à une bibliothèque interne de spectres de références.

ANNEXE VI : ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

L'Analyse DSC-TGA (Differential Scanning Calorimetry – ThermoGravimetric Analysis) mesure simultanément les flux de chaleur et les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps sous une atmosphère contrôlée (balayage d'air ou d'azote). Les informations obtenues permettent de distinguer les événements endothermiques et exothermiques associés à une perte de masse (décomposition, déshydratation) de celles sans variation de masse (fusion, cristallisation). Les essais sont réalisés grâce à la machine Q600 de TA Instrument.

Une masse de 5 à 10 mg de peinture poudre est introduite dans un creuset en alumine. Un creuset en alumine vide sert de creuset de référence. Les échantillons sont soumis à une rampe en température de l'ambiante à 800°C (ou 1000°C sous azote). Une vitesse de 20°C/min est imposée sous un flux d'air (ou d'azote) de 100 mL/min. Deux essais sont réalisés pour chaque poudre analysée.

Les thermogrammes sont analysés à l'aide du logiciel Universal Analysis. La **Figure A-11** présente un exemple typique des thermogrammes obtenus lors de l'analyse DSC-TGA du primaire B. Des thermogrammes similaires sont obtenus avec tous les FBE étudiés.

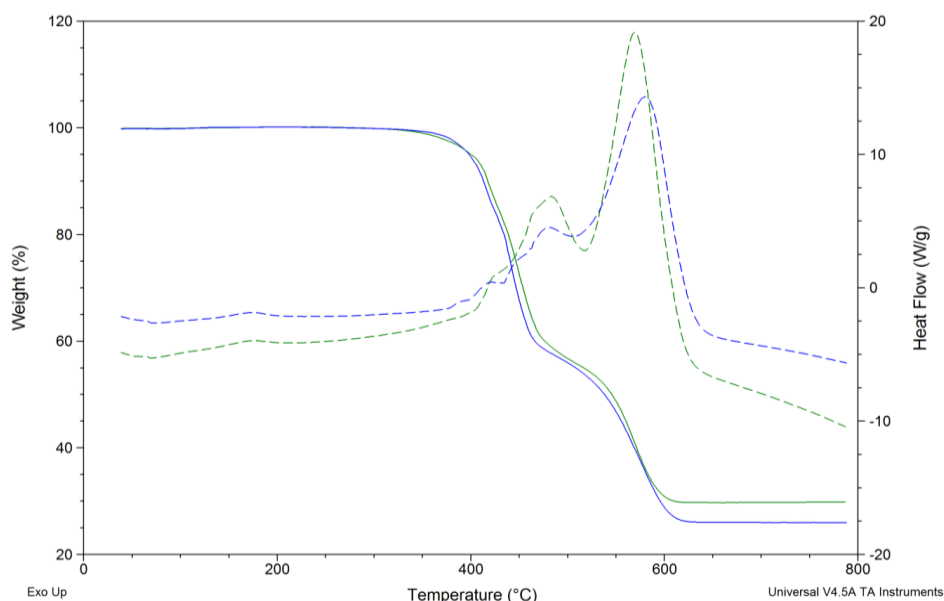


Figure A-11 : Exemple de thermogrammes obtenus après analyses thermogravimétriques du primaire B sous air ; 2 essais effectués

ANNEXE VII : CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique d'analyse thermique qui mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon (à caractériser) et une référence. Les programmes thermiques de DSC classique (Differential Scanning Calorimetry) sont en général linéaires ou isothermes. En MDSC (Modulated Differential Scanning Calorimetry), ces mêmes types de programmes sont convolués par de faibles perturbations sinusoïdales comprises dans des gammes de temps plus courtes. Via la modulation du signal, des informations complémentaires à la DSC sont accessibles : le flux de chaleur total est déconvolué en flux de chaleur dit « reversing » et « non reversing ». Le flux « reversing » donne accès à des informations sur la fusion ou la transition vitreuse, tandis le flux « non reversing » renseigne par exemple sur les phénomènes de cristallisation, de relaxation de contraintes ou d'évaporation.

1. DETERMINATION DES TG CONVENTIONNELLES EN DSC

Ces mesures ont été effectuées à l'aide de la machine Q10 de chez TA Instruments. Des creusets standards en aluminium sont utilisés. La masse de poudre analysée varie entre 5 et 10 mg. Deux passages consécutifs sont effectués à une vitesse de chauffe de 10°C/min entre 40 et 300°C. L'échantillon est rapidement refroidi jusqu'à 40°C à une vitesse de 20°C/min entre ces deux passages. Le premier passage permet de déterminer l'enthalpie de réticulation de la résine tandis que le second passage donne la température de transition vitreuse maximale du film réticulé.

2. SUIVI DES TG AU COURS DU VIEILLISSEMENT HUMIDE EN MDSC

Les mesures de T_g sont réalisées à l'aide de la machine Q100 de chez TA Instruments. Les films libres de FBE de masse variant entre 15 et 20 mg sont pesés à l'aide d'une balance de précision de 0,1 mg et introduits dans des creusets hermétiques à grands volumes. L'essai s'effectue sous atmosphère inerte d'azote. Une modulation de 0,5°C toutes les 100 secondes est appliquée. Les échantillons sont chauffés de 50°C à 180°C à une vitesse de 2°C/min.

Les thermogrammes sont analysés à l'aide du logiciel Universal Analysis. Les résultats obtenus au cours du vieillissement humide des primaires A, B et C sont présentés respectivement sur les **Figure A-12**, **Figure A-13** et **Figure A-14**.

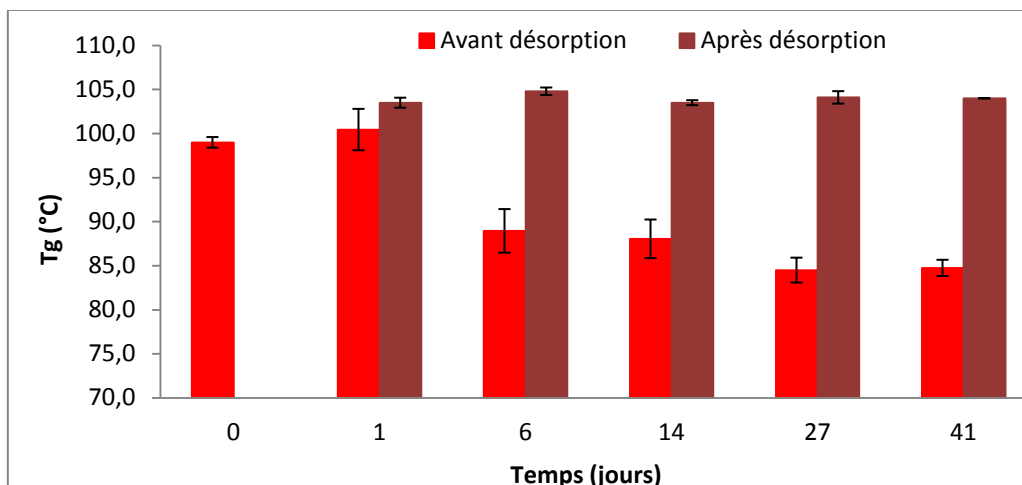


Figure A-12 : Evolution des T_g du primaire A au cours du vieillissement humide à +60°C et après désorption

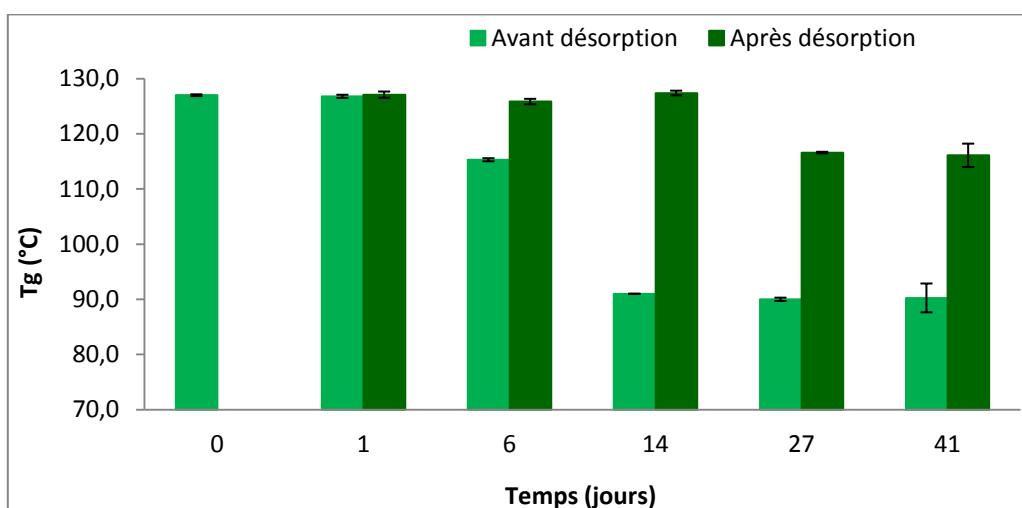


Figure A-13 : Evolution des T_g du primaire B au cours du vieillissement humide à +60°C et après désorption

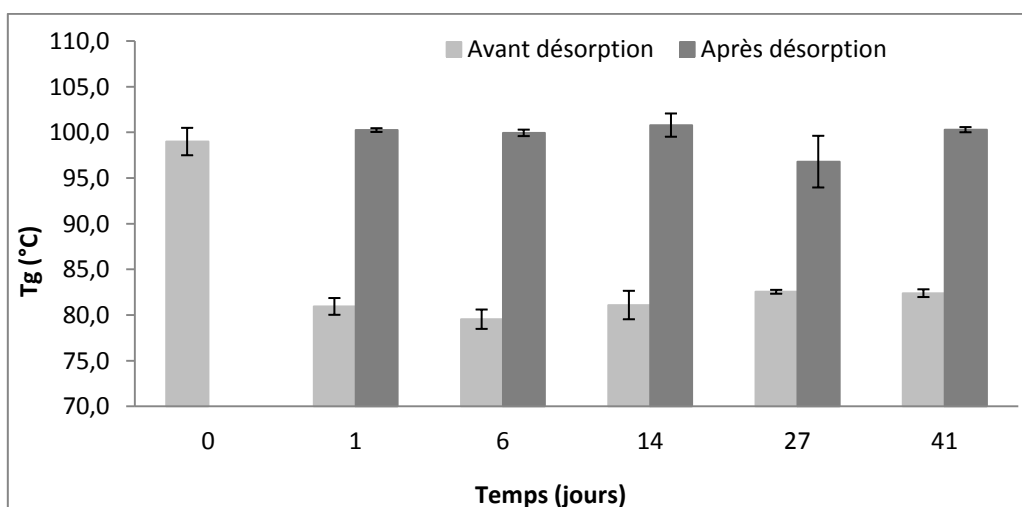


Figure A-14 : Evolution des T_g du primaire C au cours du vieillissement humide à +60°C et après désorption

ANNEXE VIII : RHEOLOGIE DES FBE

Les mesures de viscosité des FBE sont effectuées à l'aide du rhéomètre rotatif Bohlin Instruments en géométrie plan-plan. La peinture poudre est déposée sur le disque fixe préchauffé à 100°C, 125°C ou 150°C (**Figure A-15**). Un cisaillement de 50 Pa est appliqué à une fréquence de 5 Hz.

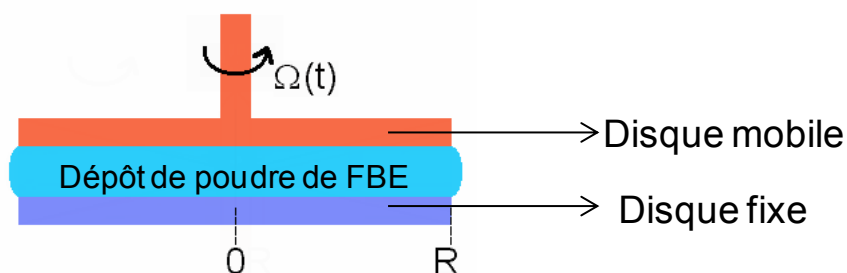


Figure A-15 : Principe de fonctionnement du rhéomètre plan-plan

La mesure nous donne accès notamment à la viscosité complexe et aux modules de conservation (G') ou de perte (G''). Un exemple de courbes typiques obtenues est présenté sur la **Figure A-16**. Les temps de gel correspondent au point d'intersection entre les courbes de G' et G'' . En traçant le logarithme népérien du temps de gel en fonction de l'inverse de la température, on s'aperçoit que les cinétiques de réticulation des FBE sont comparables (**Figure A-17**). La viscosité n'est pas un paramètre discriminant qui permettrait de comprendre les différences de performances mesurées entre les FBE.

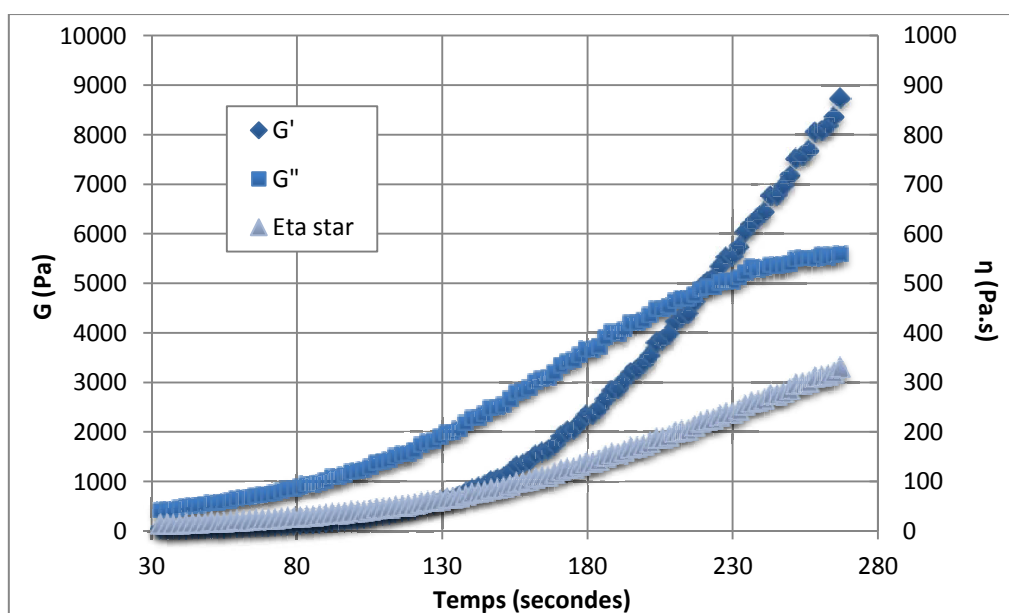


Figure A-16 : Caractéristiques rhéologiques du primaire D. Le même type d'évolution est obtenu avec tous les primaires

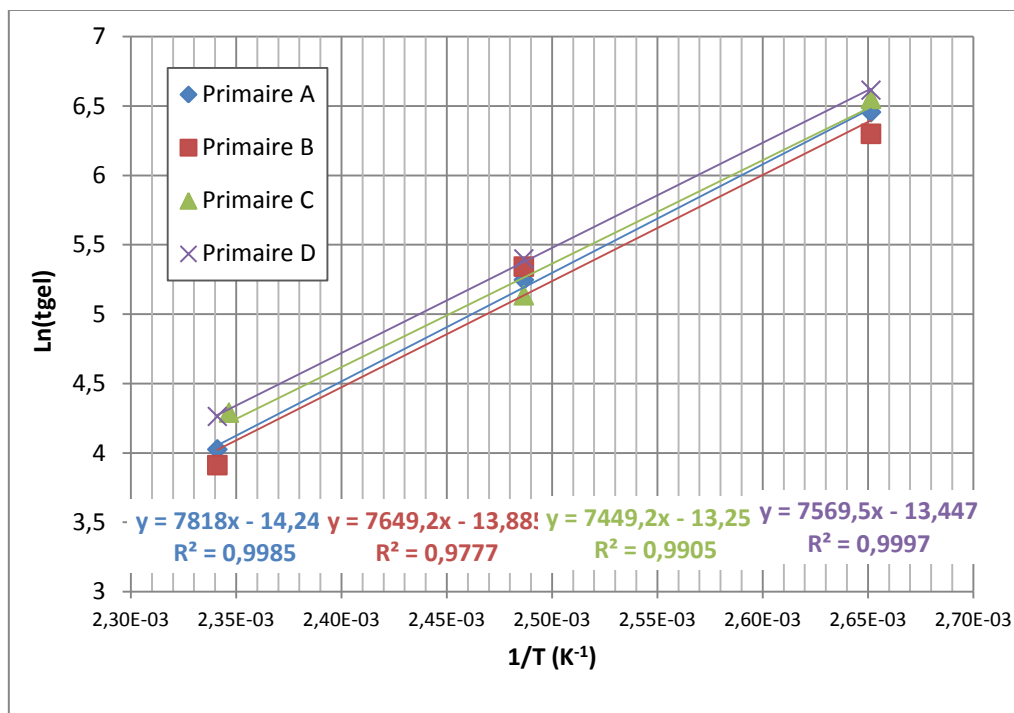


Figure A-17 : Détermination des énergies d'activation des FBE - Loi d'Arrhénius

ANNEXE IX : SUIVI GRAVIMETRIQUE

Les mesures de prise en eau des FBE sont effectuées sur des films libres de dimensions $50 \times 50 \text{ mm}^2$ et d'épaisseur de $500 \pm 50 \mu\text{m}$. Les échantillons sont immergés dans de l'eau déminéralisée à $+60^\circ\text{C}$.

Les films sont extraits de leur milieu de vieillissement à des intervalles réguliers, puis ils sont séchés par un léger tamponnage afin d'éliminer l'eau résiduelle de la surface des films. Les primaires sont pesés à l'aide d'une balance de précision de 0,1 mg.

Pour chaque FBE, une prise en eau moyenne est calculée à partir de la mesure de la prise en masse de 5 films distincts.

L'évolution de la prise en eau des quatre primaires étudiés au cours du vieillissement humide à $+60^\circ\text{C}$ est présentée sur la **Figure A-18**.

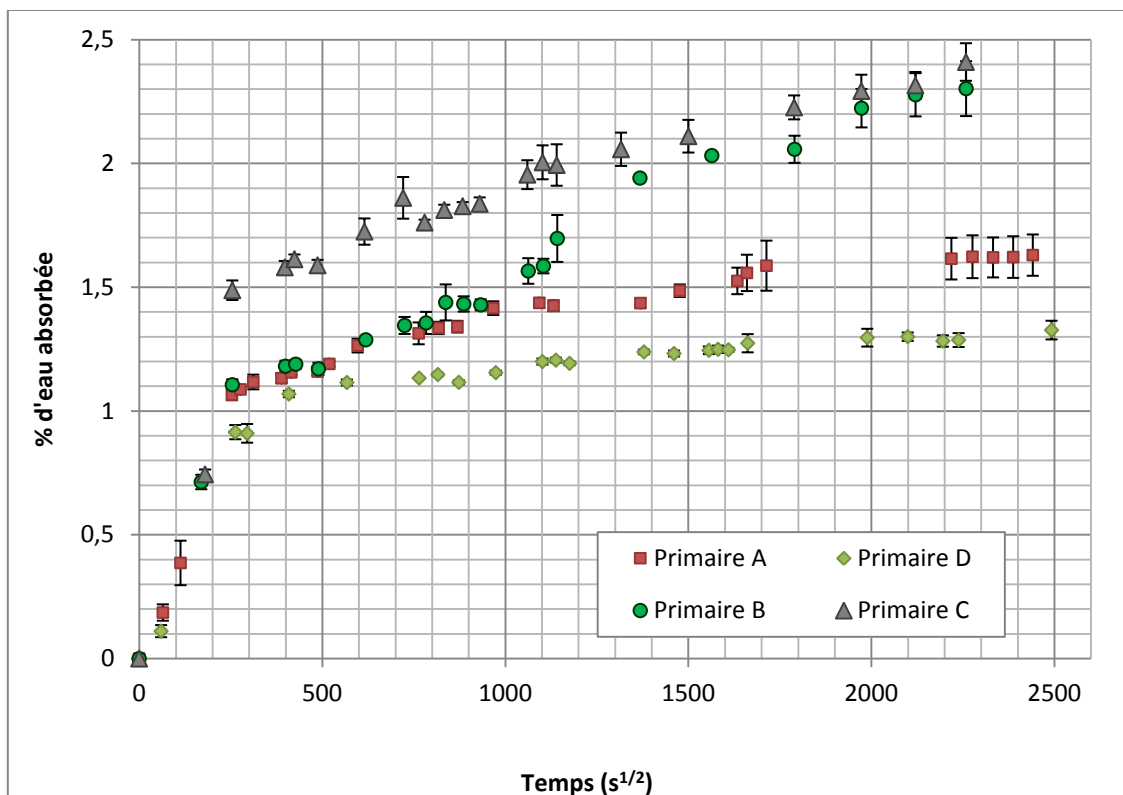


Figure A-18 : Evolution de la prise en eau des FBE au cours du vieillissement humide à +60°C

ANNEXE X : SPECTROSCOPIE RMN

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire concerne l'absorption par certains noyaux de radiations électromagnétiques dans le domaine des radiofréquences. Elle permet la caractérisation de la nature chimique et structurale de l'échantillon sondé.

Les spectres RMN ^1H , ^{13}C et $\text{COSY}^1\text{H}^{13}\text{C}$ sont réalisés avec le spectromètre Bruker Avance 400 (400 MHz). Les organosilanes ont été dissous dans de l'eau deutérée. La durée d'acquisition des spectres RMN ^1H est d'une minute, elle est de 2 heures pour les spectres RMN ^{13}C et de 14 heures pour les spectres RMN $\text{COSY}^1\text{H}^{13}\text{C}$. Les spectres obtenus sont traités avec le logiciel MestRe-C et la calibration est effectuée sur le déplacement chimique du solvant eau deutérée (4,75 ppm).

Les spectres RMN ^{29}Si ont été réalisés au Spectropole de Marseille sur un spectromètre Bruker Avance DPX-400. Les silanes ont aussi été dissous dans de l'eau deutérée, la durée d'acquisition est de 23 heures.

ANNEXE XI : MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE

La microscopie à force atomique est basée sur la mesure d'interactions entre les atomes de la surface d'un échantillon et une sonde. La sonde est composée d'un levier au bout duquel se trouve une pointe très fine. L'échantillon est positionné sur une platine piézoélectrique de déplacement (balayage XYZ). La déflexion du levier est suivie grâce à un faisceau laser centré sur sa partie supérieure. Après réflexion sur un miroir, le faisceau arrive sur un photodétecteur, où sa position dépend de la déflexion du levier (**Figure A-19**).

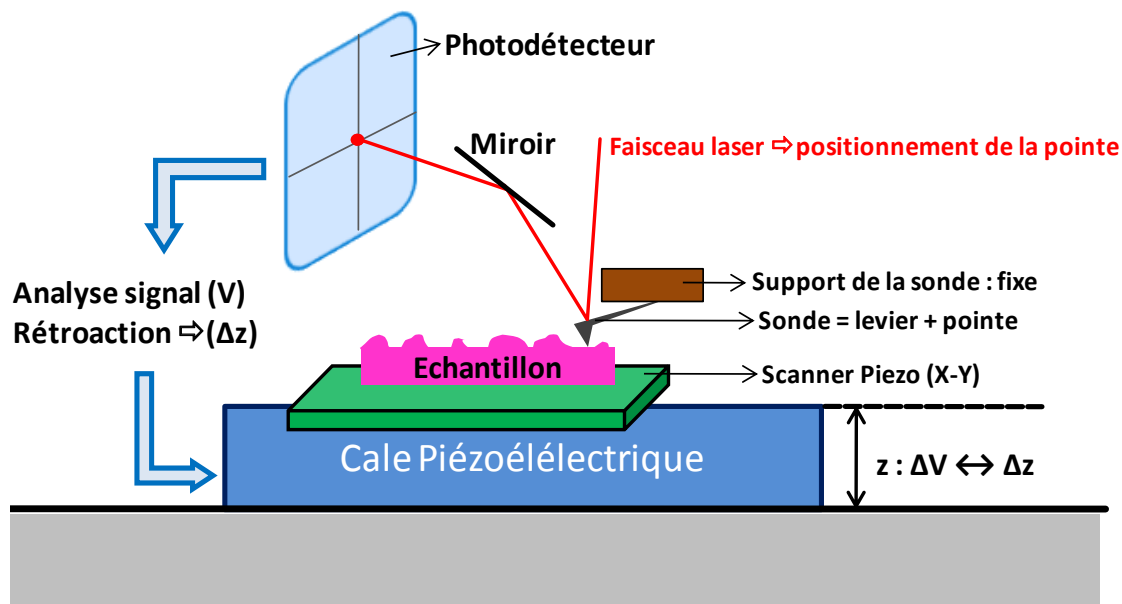


Figure A-19 : Principe de fonctionnement général de l'AFM

Les mesures ont été effectuées avec un Nanoscope Veeco Multimode de Bruker AXS associé à un scanner de type 8610 JVLR. Pour minimiser les déformations en surface et les déplacements de matières, les mesures ont été réalisées en mode « contact intermittent » (tapping mode) avec des sondes Bruker de type RTESP. Le levier oscille à une fréquence proche de sa fréquence de résonance et à une amplitude libre lorsqu'il n'est pas en contact avec la surface. La pointe oscillante est amenée en contact intermittent avec la surface, où son amplitude d'oscillation est réduite par rapport à son amplitude libre, et sa phase modifiée.

Afin de maintenir l'amplitude d'oscillation de la pointe constante, un système d'asservissement ajuste la distance pointe-surface permettant ainsi d'obtenir des informations sur la topographie de l'échantillon. Les déphasages sont mesurés et cartographiés simultanément à l'image en hauteur. Le déphasage correspond à la différence entre la fréquence d'oscillation du levier en contact avec l'échantillon et la fréquence imposée au levier hors contact. Si le déphasage est nul, cela traduit une réponse purement élastique du matériau. Si le déphasage est de 90° , alors la réponse est purement dissipative,

du fait de phénomènes visqueux ou d'adhésion. L'analyse d'images est effectuée sur le logiciel NanoScope Analysis de Bruker.

ANNEXE XII : DIFFUSION DYNAMIQUE DE LA LUMIERE

La diffusion de la lumière (DLS : Dynamic Light Scattering) est une technique d'analyse spectroscopique permettant d'accéder à la taille de particules en suspension ou de chaîne de polymère en solution. Les solutions initiales de silane sont diluées dans de l'eau déminéralisée (2,5 % en volume) puis analysées à température ambiante à l'aide du Zeta sizer 3000 de Malvern Instruments. Les tailles moyennes de particules résultent de cinq mesures acquises sur une durée de 80 secondes par mesure.

ANNEXE XIII : SPECTROMETRIE XPS

La spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) permet d'obtenir la composition chimique en surface d'un matériau. Les analyses sont réalisées chez Biophy Research avec un spectromètre électron XPS Scienta 200 équipé d'une source $AlK\alpha$ monochromatisée (1486,6 eV). Les spectres à haute résolution sont acquis à une puissance de 225 Watt, tandis que les spectres à basse résolution sont enregistrés à une puissance de 150 Watt. Les analyses ont été effectuées en incidence normale (0°). La profondeur analysée est inférieure à 10 nm et varie entre 2 et 8 nm. Toutes les énergies de liaison sont rapportées à la composante C-C/C=C/C-H (contamination atmosphérique) fixée à 285,0 eV.

Les spectres de haute résolution sont enregistrés en mode «slot», ce qui induit l'analyse d'une aire égale à $300 \times 700 \mu\text{m}^2$ environ. La déconvolution des spectres est réalisée à l'aide du logiciel Vision Processing. Les courbes sont déconvoluées en s'appuyant sur le critère de la largeur du pic à mi-hauteur qui doit être comprise entre 1,2 et 1,5 eV. Par ailleurs, cette largeur à mi-hauteur doit être la même pour tous les pics analysés.

Le profil élémentaire est réalisé par érosion ionique. L'énergie des ions Ar^+ utilisés pour réaliser ce profil est de 0,5 keV ; la taille du cratère d'abrasion est égal à $3 \times 3 \text{ mm}^2$, tandis que la vitesse d'abrasion est de 2,6 nm/min. Cette vitesse est estimée en étalonnant l'appareil sur des films de SiO_2 . L'analyse est réalisée au centre du cratère (surface analysée : $700 \times 300 \mu\text{m}^2$).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **Da Silva LFM, Carbas RJC., Critchlowb GW, Figueiredo MAV, Brownc K.** *Effect of material, geometry, surface treatment and environment on the shear strength of single lap joints.* International Journal of Adhesion & Adhesives, **2009**, 29, 621-632.
- [2] **Cognard J.** *Science et technologie du collage.* Presses polytechniques et universitaires romandes, **2000**.
- [3] **Cognard JY, Créac'hcadec R, Sohier L, Leguillon D.** *Influence of adhesive thickness on the behaviour of bonded assemblies under shear loadings using a modified TAST fixture.* International Journal of Adhesion & Adhesives, **2010**, 30, 257-266.
- [4] **Bryant RW, Dukez WA.** *The effect of adhesive thickness on joint strength.* Journal of Adhesion, **1969**, 1, 48-53.
- [5] **Giraud JM.** *Quelle épaisseur de colle choisir pour un assemblage collé ?* Matériaux et Techniques, **1990**, 255-259.
- [6] **Da Silva LFM, Critchlow GW, Figueiredo MAV.** *Parametric Study of Adhesively Bonded Single Lap Joints by the Taguchi method.* Journal of Adhesion Science and Technology, **2008**, 22,1477-1494.
- [7] **Fata D, Possart W.** *Aging behavior of a Hot-Cured Epoxy System.* Journal of Applied Polymer Science, **2006**, 99, 2726-2736.
- [8] **Gundjian M, K.Cole KV.** *Effect of Copper on the Curing and Structure of a DICy-Containing Epoxy Composite System.* Journal of Applied Polymer Science, **2000**,75, 1458-1473.
- [9] **Saunders TF, Levy MF, Serino JF.** *Mechanism of the tertiary amine - catalyzed dicyandiamide cure of epoxy resins.* Journal of Polymer Science: Part A-1, **1967**, 5, 1609-1617.
- [10] **Zahir SA.** *The mechanism of the cure of epoxide resins by cyanamide and dicyandiamide.* Advances in Organic Coating Science and Technology, **1983**, 4, 83-102.

Amélioration de l'adhésion de revêtements épais sur acier : étude expérimentale et numérique

La corrosion des canalisations métalliques pour le transport de gaz ou d'hydrocarbures est un problème critique qui peut avoir des répercussions financières et environnementales très importantes. Les revêtements polyoléfinés tricouches sont largement utilisés pour préserver l'intégrité des structures. Ils sont constitués d'une sous couche mince époxy, d'une couche mince d'adhésif et d'une couche épaisse le plus souvent en polyéthylène. Ce système de revêtement bénéficie de très bonnes qualités d'adhérence. Néanmoins, des cas de décollements de ces revêtements à l'interface époxy/acier ont été constatés sur des pipelines en service depuis quelques années seulement, alors que la durée minimale de vie escomptée des tubes dans le sol est de quelques dizaines d'années. Ces décollements pourraient être dus à une dégradation progressive des liaisons interfaciales entre le primaire époxy et la surface métallique, associée à la présence de contraintes interfaciales importantes entre les différentes couches de l'assemblage. Cette étude vise alors d'une part à proposer des solutions permettant d'aboutir à la meilleure performance en vieillissement de la liaison adhésive, et d'autre part à quantifier les niveaux de contraintes au sein de la canalisation en acier revêtue depuis sa mise en œuvre, jusqu'à sa mise en service.

Les liaisons interfaciales dépendant nécessairement de la préparation de surface de l'acier, des procédés de nettoyage ont été testés afin d'évaluer leur influence sur l'adhérence initiale et la durabilité des assemblages. Les préparations de surface permettent d'obtenir un degré de propreté et une rugosité. Ces deux éléments maximisent les forces de liaison et donc l'adhérence du revêtement. Le revêtement résiste alors mieux dans des environnements agressifs. Tous les procédés de nettoyage testés ont conduit à des niveaux de propreté équivalents du substrat en acier. Les essais effectués sur substrats polis miroir ont mis en évidence qu'une rugosité est nécessaire pour améliorer la durabilité des assemblages. La rugosité permet d'obtenir des adhérences supérieures à celles sur substrats polis miroir, de ralentir les effets du vieillissement humide et donc de prolonger la durée de vie du système. Il a été mis en évidence que les fortes rugosités étaient particulièrement bénéfiques pour les adhérences sèches. Par contre, au-delà d'une certaine rugosité, l'augmentation de la rugosité ne s'accompagne pas d'une amélioration significative de l'adhérence humide. Une étude sur l'apport des traitements de surface a aussi été menée. L'addition d'un traitement de surface a peu d'impact sur les adhérences initiales des assemblages, en comparaison avec une préparation de surface classique. Par contre les traitements de surfaces améliorent considérablement les adhérences humides, et donc la durabilité des assemblages. Notre travail prouve que le traitement aminosilane est un candidat potentiel en vue du remplacement du traitement toxique de chromatisation, référence en matière de traitements de surface dans l'industrie des pipelines et dont l'utilisation sera interdite dans un futur proche compte tenu de l'évolution de la réglementation. Dans de bonnes conditions d'application et associé avec des primaires époxy appropriés, les adhérences sèches et humides obtenues avec les silanes sont comparables (voire supérieures) à celles de la chromatisation.

Par ailleurs, la modélisation par éléments finis du système tricouches a permis de préciser les niveaux de contraintes aux interfaces résultant de la mise en œuvre et de prévoir leur évolution au cours du temps et du vieillissement humide. Après refroidissement de l'assemblage tricouches suite à la mise en œuvre du revêtement, l'interface la plus critique est l'interface adhésif/époxy, ce qui est cohérent avec les quelques cas de décollements observés durant les phases de stockage des tubes. Au cours du temps, du fait de la forte capacité de relaxation du polyéthylène (75%) en comparaison à la capacité de relaxation de l'époxy (15%), l'interface critique devient progressivement l'interface acier/époxy. En service, il est mis en évidence que la pression interne du fluide circulant à l'intérieur de la canalisation revêtue et le différentiel de température entre le sol dans lequel les pipelines sont enterrés et la température du fluide favorisent les phénomènes de cisaillement aux interfaces de l'assemblage. A l'interface acier/époxy identifiée comme le lieu privilégié de décollement du revêtement tricouches, les calculs montrent que les niveaux de contraintes les plus critiques sont atteints durant le fonctionnement du pipeline revêtu et sont de l'ordre de 4-9 MPa. Enfin, dans un environnement humide, le modèle numérique prévoit que seulement quelques jours sont nécessaires pour que les premières molécules d'eau traversent la couche de polyéthylène, ensuite quelques heures sont suffisantes pour que l'eau diffuse à travers la couche d'époxy et atteigne l'interface critique acier/époxy. L'arrivée de l'eau induit une relaxation partielle des contraintes à l'interface acier/FBE et des contraintes résiduelles de l'ordre de 2-5 MPa subsistent. La combinaison de ces contraintes internes à la dégradation progressive des liaisons interfaciales acier/époxy sont potentiellement responsables des cas de décollement prématuré du revêtement tricouches.

Mot clés : Adhérence, Vieillissement humide, Epoxy (FBE), Agent de couplage silane, Contraintes internes, Calcul par éléments finis (MEF)

Improving adhesion of thick coatings on steel: experimental and numerical study

External Corrosion can weaken underground steel pipelines and render them unsafe for transporting oil or gas. Premature damage of this network could lead to dramatic financial and environmental consequences. Three layers polyolefin coatings composed by a fusion bonded epoxy, a modified polyolefin adhesive and a thick polyolefin topcoat, are the most widely systems used to preserve the structure integrity. This protective coating system presents excellent adhesion. Nevertheless, in some specific cases, loss of adhesion has been observed at steel/epoxy interface on operating pipelines on shorter period than their expected lifetime of about fifty years. This disbonding can be assigned to the progressive degradation of interfacial bonds between the epoxy primer and the metallic surface combined to substantial interfacial stresses between the different layers of the assembly. This study thus aims both to provide solutions to achieve the best ageing performance of the adhesive bond, and secondly to quantify the stress levels in a coated steel pipe since coating manufacturing to pipeline commissioning.

Given that interfacial bonds depend necessarily on steel surface preparation, cleaning methods were compared to appraise their influence on assemblies dry and wet adhesion. Surface preparations allow to achieve a level of cleanness and to create a surface roughness. These two elements maximize binding forces and therefore the adhesion of the coating. The coating is thus more resistant to aggressive environments. All cleaning process have led to equivalent level of cleanness of steel substrate. Experiments carried out on mirror polished steel substrates highlighted that a surface roughness is necessary to improve joints durability. Roughness allows to obtain higher adhesion compared to mirror polished steel substrates, slows the effects of humid ageing and thus contributes to extend the durability of the system. It has been demonstrated that a high roughness is particularly beneficial for dry adhesion. By cons, beyond a certain roughness, increasing the surface roughness does not lead to significant improvement of wet adhesion. The benefits of surface treatments were also investigated. The addition of a surface treatment has little impact on dry adhesion in comparison with a conventional surface preparation. However, surface treatments substantially enhance the adhesion strength in wet stage, and therefore increase the durability of the assemblies. We also demonstrate that aminosilane surface treatments are competitive alternatives to traditional chromate conversion, which is the surface treatment of reference in pipeline industry, and whose use will be prohibited in a near future considering changes in legislation. Under good conditions of application and associated with appropriate fusion bonded epoxy, dry and wet adhesion obtained with silane surface treatments are comparable (or even higher) than those obtained with chromate surface treatments.

Furthermore, finite element modeling has allowed to specify interfacial stresses levels inside the assembly resulting from coating's manufacturing process and to predict their evolution over time and during wet ageing. Soon after coating implementation, the multilayer system is sharply cooled down with cold water and the numerical model predicts that adhesive/epoxy is the most critical interface, which is consistent with the few cases of spontaneous disbondment observed periods of coated pipe storage. Over time, due to the strong ability of relaxation of polyethylene ($\cong 75\%$) compared to the lower capacity of relaxation of epoxy ($\cong 15\%$), the critical interface progressively becomes steel/epoxy interface. In operation, it is shown that internal pressure of the fluid flowing inside the coated pipe combined to temperature differences between the fluid and the soil in which pipelines are buried promote shear solicitation of assembly interfaces. Results of calculations show that it is in operation that the most critical stresses levels are reached at steel/epoxy interface and are in the order of 4-9 MPa. Finally, in humid environment, the numerical model computes that only a few days are needed for the first molecules of water to diffuse through the thick polyethylene layer, then a few hours are good enough for allowing water to diffuse through the thin epoxy layer and reach steel/epoxy interface. The presence of water induces a partial stresses relaxation at steel/epoxy interface. Internal stresses do remain at the critical steel/ epoxy interface and are in the order of 2-5 MPa stress. Residual stresses combined to progressive deterioration of steel/epoxy interfacial bonds would significantly increase the risk of coating detachment from steel pipe in time.

Keywords : Adhesion, humid ageing, Fusion bonded epoxy, Silane coupling agent, Internal stress, Finite element computation